



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

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

B

Tập 61 - Số 11 - Tháng 11 năm 2019

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

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

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

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

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

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

EDITORIAL OFFICE

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

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

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

PUBLICATION LICENCE

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

Nghiên cứu cơ chế phản ứng nhiệt phân của gốc tự do furyl bằng phương pháp tính toán lượng tử

Nguyễn Thùy Dung Thi¹, Mai Văn Thanh Tâm^{2,3}, Huỳnh Kim Lâm^{1*}

¹Khoa Công nghệ sinh học, Trường Đại học Quốc tế, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Viện Khoa học và Công nghệ Tính toán TP Hồ Chí Minh

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 18/7/2019; ngày chuyển phản biện 22/7/2019; ngày nhận phản biện 22/9/2019; ngày chấp nhận đăng 1/10/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 để xây dựng cơ chế phản ứng nhiệt phân các gốc tự do của furan - thành phần quan trọng trong quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học thế hệ hai từ lignocellulose/lignoxenuloza. Cơ chế phản ứng được làm rõ như sau: (i) Sự chuyển hóa giữa 2-furyl $\rightleftharpoons$ 3-furyl không thuận lợi do rào cản năng lượng lớn ($63,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ở 0 K); (ii) 2-furyl có thể bị nhiệt phân thành 3 kênh sản phẩm với thứ tự thuận lợi về mặt nhiệt động là C_2H_2 & $\cdot\text{HC}=\text{C}=\text{O}$ (P1) > CO & $\text{c-C}_3\text{H}_3\cdot$ (P2) > CO & $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\cdot$ (P3); (iii) 3-furyl chỉ nhiệt phân theo duy nhất một kênh sản phẩm P3. Các giá trị tính toán của các thông số nhiệt động học (ví dụ như nhiệt tạo thành, entropy, nhiệt dung riêng) trong khoảng nhiệt độ từ 298 đến 2.000 K cho thấy sự tương đồng với các số liệu đã được công bố rời rạc trước đó. Do đó, các kết quả tính toán về cơ chế và nhiệt động học có thể được sử dụng cho các nghiên cứu sâu hơn về mô hình hóa và mô phỏng động học các hệ phản ứng liên quan đến gốc tự do furyl cũng như công nghệ chuyển hóa lignocellulose/lignoxenuloza.

Từ khóa: gốc tự do furyl, lignocellulose, năng lượng sinh học, nhiệt phân.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Các gốc tự do furyl là hợp chất trung gian quan trọng được tìm thấy trong quá trình nhiệt phân các hợp chất lignocellulose/lignoxenuloza, là loại hợp chất có tiềm năng sản xuất các sản phẩm nhiên liệu sinh học thế hệ hai [1-3]. Tuy có các ưu điểm thân thiện với môi trường như có thể thay thế nhiên liệu hóa thạch, cắt giảm lượng khí CO_2 gây ra hiệu ứng nhà kính [4, 5], nhưng cho đến nay các sản phẩm nhiên liệu sinh học từ lignocellulosic vẫn chưa được thương mại hóa do quá trình sản xuất vẫn chưa được tối ưu hóa với nhiều trở ngại về mặt kỹ thuật sản xuất và chế biến. Vì thế, để giải quyết các vấn đề đó, việc xây dựng và mô phỏng cơ chế phản ứng chi tiết quá trình nhiệt phân của lignocellulose là cần thiết và quan trọng trong việc ứng dụng các loại hợp chất lignocellulose/lignoxenuloza tiềm năng này.

Nghiên cứu này tập trung tìm hiểu cơ chế phản ứng nhiệt phân của các gốc tự do furyl thông qua việc xây dựng bề mặt thế năng của phản ứng bằng phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 với các lý do sau: *thứ nhất*, đây là quá trình trung gian trong quá trình nhiệt phân các lignocellulose, là tiền đề để mở rộng các nghiên cứu xây dựng cơ chế phản ứng cho toàn bộ quá trình nhiệt phân các phân tử lignocellulose; *thứ hai*, các gốc tự do furyl góp phần

vào việc hình thành các hydrocarbon/hidrocarbon thơm đa vòng (PAH) là tác nhân gây nên ung thư phổi [6, 7]. Hiện nay, các nghiên cứu về phản ứng nhiệt phân đồng thời của 2 gốc tự do 2-furyl và 3-furyl vẫn chưa được làm rõ, dù cả hai chất này được tìm thấy có khả năng xuất hiện tỷ lệ mol như nhau trong quá trình nhiệt phân các chất có chứa vòng furan [8]. Tuy Poskrebyshev [9] đã công bố cơ chế nhiệt phân của gốc tự do 2-furyl dựa trên các phương pháp tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ (density functional theory), cơ chế nhiệt phân 3-furyl vẫn chưa được đề cập, và các thông số nhiệt động học tại các nhiệt độ khác nhau của các chất tham gia phản ứng cũng chưa được công bố. Vì vậy, trong nghiên cứu này ngoài việc tập trung vào phản ứng nhiệt phân của cả hai loại gốc tự do của furyl đồng thời trên cùng một bề mặt thế năng, chúng tôi còn tính toán các thông số ở nhiệt động học nhiệt tạo thành ($\Delta_f H$), entropy ($S(T)$), nhiệt dung riêng ($C_p(T)$) ở khoảng nhiệt độ rộng từ 298 đến 2.000 K để phục vụ cho việc mô phỏng và mô hình hóa động học tại các điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau cho các phản ứng liên quan sau này, đặc biệt là trong công nghệ chế biến các lignocellulose. Đây sẽ là một bước đệm cần thiết cho sự phát triển việc tối ưu hóa công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học thế hệ hai với hiệu quả cao và an toàn cho sức khỏe con người.

*Tác giả liên hệ: Email: hklam@hcmiu.edu.vn

A theoretical study on reaction mechanism of thermal decomposition of furyl radicals

Thi D.T. Nguyen¹, Tam V.-T. Mai^{2,3}, Lam K. Huynh^{1*}

¹School of Biotechnology, International University,
Vietnam National University, Ho Chi Minh city

²Institute for Computational Science and Technology, Ho Chi Minh city

³Faculty of Chemistry, University of Science,
Vietnam National University, Ho Chi Minh city

Received 18 July 2019; accepted 1 October 2019

Abstract:

This study presents the reaction mechanism of furyl decomposition, which plays an important role in the production of the second-generation biofuels from lignocellulosic feedstock. The reaction mechanism was explored using the highly accurate *ab initio* composite method CBS-QB3. It was found that (i) the conversion of 2-furyl $\rightleftharpoons$ 3-furyl was unfavorable due to its high energy barrier (63.9 kcal·mol⁻¹ at 0 K); (ii) 2-furyl could be decomposed in to three product channels in the increasing thermodynamically favorable order as C₂H₂ & •HC=C=O (P1) > CO & c-C₃H₃• (P2) > CO & HC≡C-CH₂• (P3); and (iii) 3-furyl only decomposed to P3 products. The calculated thermodynamic properties (such as heat of formation, entropy, heat capacity) for the temperature range of 298-2,000 K were in good agreement with the limited and scattered literature data; therefore, the calculated data could be used for further study in modelling and simulation of furyl-related system as well as the lignocellulosic bioconversion technology.

Keywords: biofuel, furyl radical, lignocellulose, thermal decomposition.

Classification number: 1.4

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Các tính toán cấu trúc điện tử dùng trong nghiên cứu này được thực hiện bằng gói phần mềm Gaussian 09 [10]. Với độ lệch tiêu chuẩn so với kết quả thực nghiệm là 1,0 kcal·mol⁻¹ [11], phương pháp tính toán tổ hợp CBS-QB3 được sử dụng để xây dựng cơ chế phản ứng (hay bề mặt thế năng) cho các phản ứng phân hủy gốc tự do furyl. Đối với các kênh phản ứng phức tạp, các tính toán đường phản ứng nội (Intrinsic reaction path - IRC) [12, 13] được thực hiện để xác nhận trạng thái chuyển tiếp mong muốn bằng cách

tính toán đường phản ứng cực tiểu (minimum energy path - MEP) từ trạng thái chuyển tiếp qua sản phẩm và chất phản ứng. Cấu trúc sử dụng để xây dựng cơ chế phản ứng là cấu trúc có mức năng lượng thấp nhất cũng như được xác nhận bản chất bằng phân tích các tần số dao động tính toán (ví dụ như không có tần số âm cho chất phản ứng, sản phẩm và chất trung gian trong khi chỉ có một tần số âm cho trạng thái chuyển tiếp). Ngoài ra, các tính toán được đảm bảo cho các kết quả tin cậy qua 2 yếu tố sau: (i) các tính toán không bị spin contamination thể hiện qua việc thông số kỳ vọng spin $\langle S^2 \rangle$ không lệch quá 10% so với giá trị lý tưởng là 0,75 cho các gốc tự do trong bài [11] và (ii) giá trị T1 diagnostic [14] trong tính toán ở phương pháp CCSD(T) không vượt quá giá trị cho phép (cụ thể là 0,020 cho các chất có độ bội spin (spin multiplicity) là 1 (singlet) và 0,044 cho các chất có độ bội spin là 2 (doublet) [15]. Đối với các tính toán thông số $\langle S^2 \rangle$ vượt ngoài giá trị chuẩn sẽ được tính toán lại bằng phương pháp (RO)CBS-QB3 [16], là phương pháp cải tiến từ CBS-QB3, trong đó vấn đề spin contaminant được loại bỏ trong tính toán.

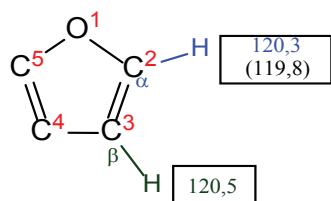
Dựa trên các dữ liệu cấu trúc điện tử đã tính toán ở bước trên, các thông số nhiệt động của chất tham gia, chất trung gian, sản phẩm và trạng thái chuyển tiếp có mặt trong phản ứng cũng được tính toán ở khoảng nhiệt độ rộng từ 298 đến 2.000 K thông qua phần mềm Multi-Species Multi-Channel (MSMC) [17]. Cụ thể là nhiệt tạo thành ($\Delta_f H$) được tính bằng phương pháp nguyên tử hóa [18-20] theo phương pháp được Curtiss và cộng sự [19] đề nghị, còn các thông số entropy ($S(T)$) và nhiệt dung riêng ($C_p(T)$) được tính toán sử dụng phương pháp cơ học thống kê [21]. Hơn nữa, các dao động xoay quanh liên kết đơn với tần số nhỏ tương ứng với hiệu ứng chắn nội phân tử (hindered internal rotation - HIR) cũng được phân tích và tính toán hiệu chỉnh để thu được các thông số nhiệt động học chính xác, cụ thể về quy trình tính toán được trình bày trong nghiên cứu của Mai và cộng sự [22].

Kết quả và bàn luận

Sự hình thành của 2-furyl và 3-furyl

Gốc tự do 2-furyl và 3-furyl được tạo thành từ phản ứng tách hydro ở vị trí C_α và C_β của vòng furan, thành phần không thể thiếu trong các phản ứng phân hủy các hợp chất lignocellulose (hình 1). Do đó, năng lượng liên kết hóa học (Bond dissociation energies - BDE_{298K}) của hai liên kết C-H đã đề cập ở trên được tính toán để đánh giá khả năng hình thành 2-furyl và 3-furyl trong điều kiện phản ứng đồng phân ly. Kết quả cho thấy, giá trị BDE_{298K} của C_α-H và C_β-H gần bằng nhau, lần lượt là 120,3 kcal·mol⁻¹ và 120,5 kcal·mol⁻¹. Điều này phần nào lý giải cho việc 2-furyl và 3-furyl có tỷ lệ mol như nhau trong quá trình nhiệt phân vòng furan [8]. Với lý do đó, cả hai gốc tự do này đóng vai trò như nhau trong cơ chế nhiệt phân của hợp chất có mặt vòng furan. Vì vậy,

phản ứng nhiệt phân của cả hai chất 2-furyl và 3-furyl được nghiên cứu đồng thời để có được độ chính xác và mô phỏng giống thực tế. Ngoài ra, giá trị tính toán BDE_{298K} của liên kết C-H bằng phương pháp CBS-QB3 gần với giá trị thực nghiệm (độ chênh lệch nhỏ hơn $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ so với giá trị thực nghiệm được báo cáo bởi Vogelhubes và cộng sự [23]) cho thấy phương pháp CBS-QB3 là đáng tin cậy trong việc tính toán hệ phản ứng furyl này.



Hình 1. Cấu trúc phân tử và năng lượng liên kết C-H (Bond dissociation energies, đơn vị: $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) tại 298 K (được đóng khung) của furan, tính toán bằng phương pháp CBS-QB3, kèm chỉ số thực nghiệm (trong ngoặc) được công bố bởi Vogelhubes và cộng sự [23].

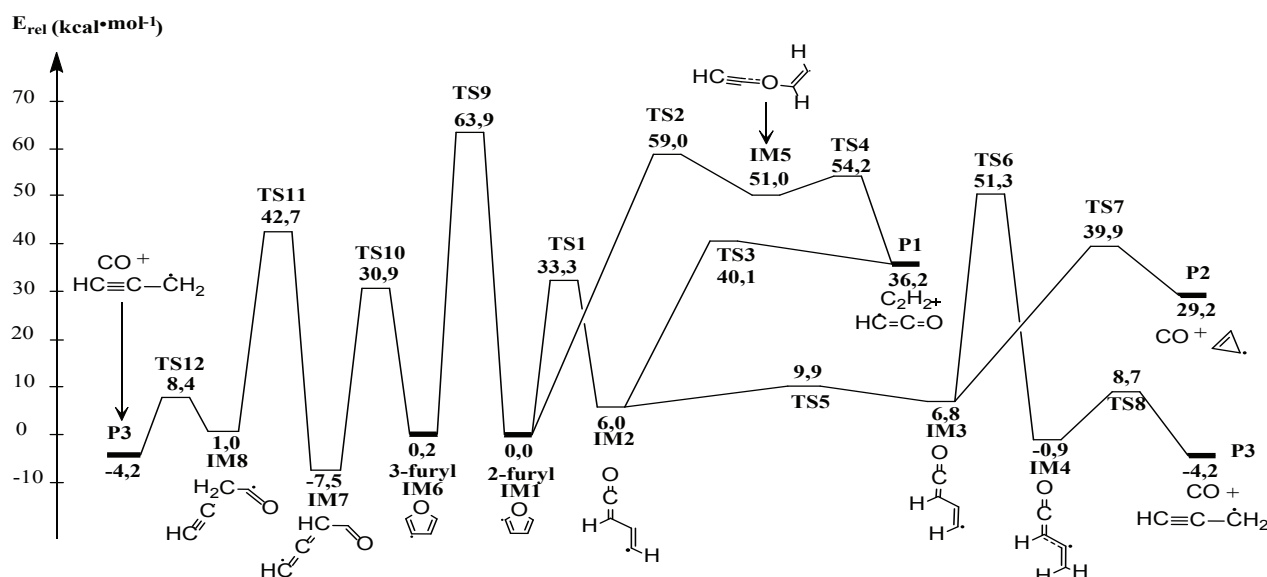
Quá trình nhiệt phân của các gốc tự do furyl

Để tìm hiểu cơ chế phản ứng, bề mặt thế năng chi tiết của phản ứng nhiệt phân các gốc tự do 2-furyl và 3-furyl đã được xây dựng chi tiết với phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 (hình 2). Kết quả thu được cho thấy, phản ứng có thể xảy ra theo 5 hướng từ 2 chất phản ứng ban đầu (2-furyl và 3-furyl) với 6 chất trung gian (intermediate - IM) qua 12 trạng thái chuyển tiếp (transition state - TS) và cho ra 3 kênh sản phẩm chính bao gồm **P1** ($\text{C}_2\text{H}_2 + \cdot\text{HC}=\text{C}=\text{O}$), **P2** ($\text{CO} + \text{c-C}_3\text{H}_3\cdot$) và **P3** ($\text{CO} +$

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\cdot$).

Như đã đề cập ở trên, 2-furyl và 3-furyl là 2 sản phẩm đồng phân từ các phản ứng phân ly liên kết C-H từ vòng furan, do đó, sự chuyển hóa qua lại của 2 gốc tự do này cũng cần được quan tâm và lưu ý. Quan sát bề mặt thế năng (hình 2), phản ứng đồng phân hóa 2-furyl $\rightleftharpoons$ 3-furyl thông qua trạng thái chuyển tiếp **TS9** với năng lượng rào cản cao nhất so với các năng lượng rào cản khác trong hệ ($63,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), do đó phản ứng đồng phân này không đóng vai trò quan trọng trong cơ chế phân hủy. Như vậy, 2 gốc tự do này sẽ có xu hướng dễ phân ly thành các phân tử nhỏ hơn và không chuyển hóa qua lại cho nhau. Mỗi gốc tự do sẽ có cơ chế phân hủy khác nhau dựa trên sự khác biệt về cấu trúc, cụ thể sẽ được trình bày dưới đây.

Đối với 2-furyl, quá trình phân hủy sẽ bắt đầu bằng phản ứng mở vòng tại liên kết O1-C5 chuyển hóa thành **IM2** hoặc tại liên kết C3-C4 và chuyển hóa thành **IM5**. Đối với trường hợp 2-furyl $\rightarrow$ **IM5**, sau khi hình thành, do **IM5** kém bền sẽ nhanh chóng phân hủy thành **P1**: C_2H_2 và $\cdot\text{HC}=\text{C}=\text{O}$ thông qua **TS4** với năng lượng rào cản rất thấp ($3,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cơ chế nhiệt phân của 2-furyl sau khi chuyển hóa thành **IM2** có phần phức tạp hơn. **IM2** có thể trực tiếp phân tách thành kênh sản phẩm **P1** với năng lượng rào cản tương đối cao $34,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ hoặc có thể chuyển thành các kênh sản phẩm **P2** và **P3** sau khi **IM2** đồng phân hóa thành **IM3**. Với năng lượng rào cản thấp ($3,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), phản ứng đồng phân hóa giữa **IM2** và **IM3** dự đoán sẽ là phản ứng thuận nghịch. **IM3** sau đó sẽ trực tiếp tạo ra **P2**: CO và $\text{c-C}_3\text{H}_3$ (2-cyclopropen-1-yl) qua phản ứng gãy mạch C2-C3 với năng lượng rào cản $33,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sự hình thành kênh sản phẩm **P3**: $\text{CO} + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\cdot$ có phần khó khăn hơn, thông qua sự chuyển



Hình 2. Cơ chế phản ứng (hay bề mặt thế năng) của quá trình nhiệt phân gốc tự do furyl ở 0 K, bao gồm hiệu chỉnh năng lượng điểm 0 (ZPE correction), được tính toán bằng phương pháp CBS-QB3. Các số liệu được biểu diễn trên hình là năng lượng tương đối (ký hiệu: E_{rel} , đơn vị: $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) của các chất so với gốc tự do 2-furyl.

dịch electron độc thân từ C4 sang C3 tạo thành **IM4** với năng lượng rào cản khá cao 44,5 kcal·mol⁻¹, sau đó là **IM4** phân hủy và tạo ra **P3**. Dựa trên kết quả thu được, trường hợp đứt mạch O1-C5 và chuyển hóa thành **IM2** sẽ được ưu tiên hơn về mặt nhiệt động học so với trường hợp còn lại với các lý do sau: sự chuyển hóa từ 2-furyl → **IM2** qua **TS1** có năng lượng rào cản (33,3 kcal·mol⁻¹) thấp hơn so với phản ứng 2-furyl → **IM5** qua **TS2** (59,0 kcal·mol⁻¹), ngoài ra, năng lượng tương đối của **IM2** cũng thấp hơn so với **IM5** (lần lượt là 6,0 kcal·mol⁻¹ và 51,0 kcal·mol⁻¹) cho thấy **IM2** có cấu trúc bền hơn **IM5** về mặt năng lượng.

Mặt khác, phản ứng nhiệt phân từ 3-furyl có phần đơn giản hơn rất nhiều so với 2-furyl. Kết quả từ bề mặt thế năng cho thấy, 3-furyl chỉ nhiệt phân thành duy nhất một sản phẩm là **P3** thông qua sự chuyển hóa thành các chất trung gian **IM7** và **IM8** với năng lượng rào cản lần lượt là 30,7 kcal·mol⁻¹ và 50,3 kcal·mol⁻¹, và kết thúc bằng sự cắt mạch C2-C3 của **IM8**.

Nhìn chung, trong số 3 kênh sản phẩm được tìm thấy, kênh tạo ra **P3** là quá trình duy nhất tỏa nhiệt xét về mặt nhiệt động học, trong khi các kênh hình thành **P1** và **P2** đều là quá trình thu nhiệt. Tuy nhiên, nếu xét đến các khía cạnh về năng lượng rào cản, kênh **P3** là kênh sản phẩm khó hình thành do đường đi phức tạp, thông qua nhiều trung gian và năng lượng rào cản tương đối cao trong quá trình, trên 50 kcal·mol⁻¹. Ngoài ra, trong các kênh sản phẩm tìm được, **P2** và **P3** có sự tạo thành của carbon monoxide CO thích hợp để dùng làm nguyên liệu điều chế khí tổng hợp (syngas), phục vụ cho sản xuất năng lượng. Để có kết luận khái quát và chi tiết hơn, nghiên cứu về động học cũng như mô hình hóa chi tiết cho hệ phản ứng này cần được tiến hành để có những kết luận cụ thể ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau.

Đánh giá phương pháp CBS-QB3

Để đánh giá độ tin cậy của phương pháp CBS-QB3, các phân tích về T1 diagnostic và spin contaminant đã được thực hiện cho toàn bộ các chất có liên quan trong hệ phản ứng. Kết quả cho thấy, đa số các TS đều có T1 diagnostics < 0,044, ngoại trừ **TS1** (T1 = 0,046) và **TS2** (T1 = 0,0485). Tuy nhiên, giá trị T1 của **TS1** chỉ lớn hơn giá trị giới hạn khoảng 4,5% nên trong khuôn khổ nào đó có thể chấp nhận được; và **TS2** có rào cản năng lượng khá lớn (~ 59,0 kcal·mol⁻¹) nên **TS2** được dự đoán sẽ không ảnh hưởng nhiều đến quá trình nhiệt phân 2-furyl → **P1**. Do đó, việc đạt được giá trị chính xác của **TS2** trong trường hợp này ít có ý nghĩa trong quá trình nhiệt phân 2-furyl. Ngoài ra, khi phân tích có 4 chất (**IM7**, **TS1**, **TS2** và **TS8**) được cho rằng có spin contaminant do giá trị $\langle S^2 \rangle$ lệch quá 10% so với giá trị chuẩn. Sau khi tính toán lại cấu trúc điện tử bằng phương pháp ROCBS-QB3, so sánh kết quả tính toán được, độ lệch năng lượng của 2 phương pháp CBS-QB3 và ROCBS-QB3 của cả 4 chất trên trong khoảng 1 kcal·mol⁻¹ (lần lượt là 0,77; 1,11; 0,75; 0,11 kcal·mol⁻¹ cho các chất **IM7**, **TS1**,

TS2 và **TS8**). Do đó, có thể kết luận rằng kết hợp phương pháp ROCBS-QB3 (cho 4 chất nêu trên) và CBS-QB3 (cho các chất còn lại) sử dụng trong nghiên cứu này là đáng tin cậy.

Các thông số nhiệt động học

Các thông số nhiệt động học của các chất tham gia phản ứng (cụ thể là các chất phản ứng, sản phẩm, hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp) đóng vai trò quan trọng trong việc mô tả cơ chế của phản ứng hóa học qua các phương pháp mô phỏng và mô hình hóa dựa trên các tính toán về động lực học như hằng số tốc độ phản ứng, hằng số cân bằng, phân bố sản phẩm ở các điều kiện phản ứng khác nhau. Hiện nay, dữ liệu nhiệt động học của hệ phản ứng này chưa được công bố đầy đủ (ví dụ, cho khoảng nhiệt độ 298-2.000 K) cho tất cả các chất tham gia phản ứng, đặc biệt là các chất trung gian và các trạng thái chuyển tiếp. Do đó, ở nghiên cứu này, các thông số nhiệt động học như nhiệt tạo thành ($\Delta_f H$), entropy ($S(T)$) và nhiệt dung riêng ($C_p(T)$) của các phân tử có mặt trong quá trình nhiệt phân gốc tự do furyl được tính toán ở các khoảng nhiệt độ rộng từ 298 đến 2.000 K (bảng 1). Đồng thời, các thông số nhiệt động học của một vài chất phổ biến có sẵn trên Webbook NIST [24], cơ sở dữ liệu nhiệt động học của Burcat và Ruscic [25] và các công bố khoa học trước đó [8, 9] cũng được liệt kê trong bảng 1 nhằm đối chiếu với các giá trị đã được tính toán ở phương pháp CBS-QB3 trong nghiên cứu này. Các giá trị MAD (Mean absolute deviation - độ lệch tuyệt đối trung bình) và RMSD (Root mean square deviation - độ lệch bình phương trung bình) giữa các giá trị được tính toán trong nghiên cứu này và các dữ liệu có sẵn được dùng để đánh giá độ tương đồng và độ tin cậy của phương pháp đã dùng trong nghiên cứu. Khi so sánh thông số $\Delta_f H(298K)$ với các kết quả đã được công bố của Poskrebyshv [9] với cùng phương pháp nguyên tử hóa, giá trị MAD và RMSD thu được lần lượt là 0,6 và 0,8 kcal·mol⁻¹ cho thấy, có độ tương đồng giữa hai kết quả nghiên cứu (bảng 1). Đồng thời, giá trị $\Delta_f H(298K)$ tính bằng phương pháp nguyên tử hóa của chúng tôi cũng có kết quả gần với giá trị $\Delta_f H(298K)$ mà nhóm nghiên cứu của Poskrebyshv tính toán với độ lệch 0,3 kcal·mol⁻¹ (phân tử 2-furyl) và 0,1 kcal·mol⁻¹ (phân tử 3-furyl). Độ chênh lệch lớn nhất giữa các giá trị $C_p(T)$ được tính toán trong nghiên cứu này với các giá trị từ dữ liệu cơ sở NIST [24], Burcat và Ruscic [25], Tian và cộng sự [8] lần lượt là 0,8; 1,9; 0,1 cal·mol⁻¹·K⁻¹. Hơn nữa, đa số các số MAD và RMSD đều nằm trong khoảng 1 kcal·mol⁻¹. Các kết quả so sánh nêu trên cho thấy, các thông số nhiệt động học được tính toán trong nghiên cứu này khá trùng khớp với các thông số có sẵn và đã được công bố trước đây. Điều này chứng tỏ các thông số đã được tính toán có độ tin cậy cao và phù hợp để đưa vào sử dụng cho các tính toán khác, đặc biệt là dùng cho các tính toán động học chi tiết (như phân bố sản phẩm, hằng số tốc độ phản ứng...).

Bảng 1. Các thông số nhiệt động học các chất có mặt trong quá trình nhiệt phân gốc tự do furyl với các dữ liệu có sẵn. Đơn vị: kcal·mol⁻¹ cho $\Delta_f H(298\text{ K})$ và cal·mol⁻¹·K⁻¹ cho $S(298\text{ K})$ và $C_p(T)$.

Chất	Dữ liệu	$\Delta_f H(298\text{ K})$	$S(298\text{ K})$	$C_p(T)$								
				298 K	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1.000 K	1.500 K	2.000 K
2-furyl	Nghiên cứu này ^d	60,6	66,6	66,7	15,2	15,3	20,0	23,9	27,0	31,3	34,1	38,2
	Tian ^c	59,0	66,5	-	15,1	-	20,1	23,9	27,0	31,3	34,2	38,2
	Poskrebyshv ^f	61,8* 60,4**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-furyl	Nghiên cứu này ^d	60,8	66,4	66,5	15,0	15,1	19,9	23,8	26,9	31,2	34,1	38,2
	Tian ^c	59,2	66,3	-	15,0	-	19,9	23,8	26,9	31,2	34,1	38,1
	Poskrebyshv ^f	62,2* 60,7**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₂	Nghiên cứu này ^d	56,1	48,0	48,0	10,3	10,3	11,8	12,9	13,7	15,0	16,0	17,8
	Burcat ^a	54,5	48,0	48,1	10,5	10,6	12,0	13,1	13,9	15,2	16,2	18,1
	ATcT ^b	54,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NIST ^e	54,2	48,0	48,0	10,5	10,6	12,1	13,1	13,9	15,2	16,3	18,3
	Poskrebyshv ^f	56,3	47,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
•HC=C=O (P1)	Nghiên cứu này ^d	42,8	58,9	59,0	11,9	11,9	13,0	13,9	14,6	15,7	16,6	17,9
	Burcat ^a	42,6	58,9	59,0	11,9	12,0	13,3	14,2	14,9	16,1	16,9	18,3
	Poskrebyshv ^f	42,4* 41,0**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c-C ₃ H ₃ (P2)	Nghiên cứu này ^d	118,4	60,5	60,6	12,2	12,3	15,3	17,7	19,6	22,3	24,3	27,4
	Burcat ^a	116,6	55,6	55,7	12,1	12,1	14,5	17,4	19,5	22,2	24,2	27,2
	ATcT ^b	116,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Poskrebyshv ^f	118,6*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HC≡C-CH ₂ • (P3)	Nghiên cứu này ^d	85,4	60,9	61,0	14,9	15,0	17,3	19,0	20,4	22,7	24,4	27,3
	Burcat ^a	84,0	61,3	61,4	15,5	15,6	17,8	19,6	20,9	23,1	24,8	27,5
CO	Nghiên cứu này ^d	-26,7	47,3	47,4	7,0	7,0	7,0	7,1	7,2	7,6	7,9	8,3
	Burcat ^a	-26,4	47,2	47,3	7,0	7,0	7,0	7,1	7,3	7,6	7,9	8,4
	ATcT ^b	-26,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NIST ^e	-26,4	47,2	47,3	7,0	7,0	7,0	7,1	7,3	7,6	7,9	8,4
	Poskrebyshv ^f	-26,9*	47,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IM2	Nghiên cứu này ^d	67,8	73,5	20,8	20,8	24,4	27,1	29,2	32,4	34,6	38,0	39,8
IM3	Nghiên cứu này ^d	68,6	73,9	21,1	21,1	24,6	27,2	29,2	32,2	34,4	37,8	39,6
IM4	Nghiên cứu này ^d	60,7	78,0	20,0	20,0	23,4	26,1	28,2	31,6	34,0	37,7	39,5
IM5	Nghiên cứu này ^d	112,9	76,3	22,4	22,5	25,8	28,2	29,9	32,6	34,6	37,8	39,5
IM7	Nghiên cứu này ^d	54,2	72,9	20,4	20,5	24,2	27,0	29,3	32,7	35,1	38,7	40,4
IM8	Nghiên cứu này ^d	62,9	79,0	19,8	19,9	23,0	25,6	27,7	31,1	33,5	37,3	39,3
TS1	Nghiên cứu này ^d	94,3	69,0	17,6	17,7	21,7	24,8	27,2	30,6	33,0	36,6	38,5
TS2	Nghiên cứu này ^d	120,0	69,6	18,3	18,4	22,4	25,3	27,6	30,8	33,1	36,6	38,5
TS3	Nghiên cứu này ^d	102,1	78,2	21,7	21,7	24,9	27,1	28,8	31,4	33,4	36,6	38,4
TS4	Nghiên cứu này ^d	116,2	74,8	20,2	20,3	23,6	26,1	28,0	30,9	33,1	36,5	38,4
TS5	Nghiên cứu này ^d	71,5	73,4	19,1	19,2	22,5	25,2	27,3	30,5	32,9	36,5	38,4
TS6	Nghiên cứu này ^d	113,1	74,8	20,4	20,5	23,7	26,2	28,3	31,4	33,7	37,2	38,9
TS7	Nghiên cứu này ^d	101,4	72,8	19,3	19,4	22,8	25,6	27,7	30,9	33,2	36,7	38,6
TS8	Nghiên cứu này ^d	70,7	77,8	20,6	20,7	23,7	26,0	27,9	30,9	33,1	36,6	38,5
TS9	Nghiên cứu này ^d	124,6	67,9	15,9	16,0	20,3	23,9	26,7	30,7	33,4	37,1	38,8
TS10	Nghiên cứu này ^d	91,7	68,0	16,3	16,3	20,5	23,9	26,5	30,3	32,8	36,6	38,5
TS11	Nghiên cứu này ^d	104,1	72,9	18,8	18,9	22,5	25,3	27,6	31,0	33,5	37,0	38,8
TS12	Nghiên cứu này ^d	70,3	78,4	20,3	20,4	23,4	25,8	27,7	30,7	32,9	36,5	38,4

^aGiá trị từ dữ liệu cơ sở Burcat, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (thời gian truy cập: tháng 6/2017) [25].

^bGiá trị từ Active Thermochemical Tables (ATcT) phiên bản 1.122 của Thermochemical Network, <http://atct.anl.gov> (thời gian truy cập: tháng 6/2017).

^cGiá trị từ NIST chemistry webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (thời gian truy cập: tháng 6/2017) [24].

^dGiá trị được tính bằng phương pháp CBS-QB3 trong nghiên cứu này.

^eTian (2011) [8].

^f: các giá trị được tính từ phương pháp nguyên tử hóa, **: giá trị tính bằng phương pháp isodesmic.

Kết luận

Cơ chế phản ứng nhiệt phân của các gốc tự do 2-furyl và 3-furyl được nghiên cứu chi tiết sử dụng phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 với các điểm chính sau:

(i) Sự chuyển hóa giữa 2-furyl $\rightleftharpoons$ 3-furyl xảy ra không thuận lợi do năng lượng rào cản lớn, các gốc tự do có xu hướng phân hủy thành các chất nhỏ hơn.

(ii) Gốc tự do 2-furyl bị nhiệt phân theo 3 kênh sản phẩm với thứ tự ưu tiên về mặt nhiệt động học là C_2H_2 & $\bullet HC=C=O$ (P1) > CO & $c\text{-}C_3H_3\bullet$ (P2), CO & $HC\equiv C-CH_2\bullet$ (P3).

(iii) Gốc tự do 3-furyl bị nhiệt phân theo một kênh sản phẩm duy nhất P3.

Ngoài ra, bề mặt thế năng và các thông số nhiệt động học đã được tính toán trong nghiên cứu này có thể sử dụng để tính toán động học chi tiết để đánh giá ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ lên cơ chế phản ứng (cụ thể là thành phần sản phẩm, hằng số tốc độ...) cũng như góp phần xây dựng cơ chế động học chi tiết phản ứng để mô phỏng thực các hệ phản ứng đóng góp cho việc nâng cao công nghệ chuyển hóa lignocellulose/lignoxenuloza.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.06-2017.61. Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Wang, X. Liu, B. Hu, G. Lu & Y. Wang (2014), "Efficient catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable liquid biofuels via furan derivatives", *RSC Advances*, **4**, pp.31101-31107.
- [2] D. Liu, C. Togbe, L.S. Tran, D. Felsmann, P. Osswald, P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, P.A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Hoinghaus (2014), "Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part I: Furan", *Combustion and Flame*, **161**, pp.748-765.
- [3] L.S. Tran, C. Togbe, D. Liu, D. Felsmann, P. Osswald, P.A. Glaude, R. Fournet, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Hoinghaus (2014), "Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part II: 2-Methylfuran", *Combustion and Flame*, **161**, pp.766-779.
- [4] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai (2010), "Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, pp.578-597.
- [5] M. Hoel & S. Kverndokk (1996), "Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming", *Resource and Energy Economics*, **18**, pp.115-136.
- [6] T. Nielsen, H.E. Jørgensen, J.C. Larsen, M. Poulsen (1996), "City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects", *Science of the Total Environment*, **189-190**, pp.41-49.
- [7] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi, S.M. Senkan (1996), "Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames", *Combustion Science and Technology*, **116-117**, pp.211-287.
- [8] Z. Tian, T. Yuan, R. Fournet, P.A. Glaude, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, K. Zhang, F. Qi (2011), "An experimental and kinetic investigation of premixed furan/oxygen/argon flames", *Combustion and Flame*, **158**, pp.756-773.

[9] G.A. Poskrebshev (2016), "Mechanism of thermal decomposition of 2-furyl radical", *Chemical Physics*, **465-466**, pp.52-64.

[10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.B.G. Scalmani, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, H.N.O. Kitao, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox (2009), *Gaussian 09*, D.01, R. (ed.), Wallingford CT: Gaussian, Inc.

[11] J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson (1999), "A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies", *Journal of Chemical Physics*, **110**, pp.2822-2827.

[12] C. Gonzalez & H.B. Schlegel (1989), "An improved algorithm for reaction path following", *Journal of Chemical Physics*, **90**, pp.2154-2161.

[13] C. Gonzalez & H.B. Schlegel (1990), "Reaction path following in mass-weighted internal coordinates", *Journal of Physical Chemistry*, **94**, pp.5523-5527.

[14] T.J. Lee & P.R. Taylor (2009), "A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods", *International Journal of Quantum Chemistry*, **36**, pp.199-207.

[15] J.C. Rienstra-Kiracofe, W.D. Allen, H.F. Schaefer (2000), "The $C_2H_5 + O_2$ reaction mechanism: high-level ab initio characterizations", *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, pp.9823-9840.

[16] G.P. Wood, L. Radom, G.A. Petersson, E.C. Barnes, M.J. Frisch, J.A. Montgomery Jr. (2006), "A restricted-open-shell complete-basis-set model chemistry", *Journal of Chemical Physics*, **125**, Doi: 10.1063/1.2335438.

[17] M.V. Duong, H.T. Nguyen, N. Truong, T.N.M. Le, L.K. Huynh (2015), "Multi-species multi-channel (MSMC): an ab initio-based parallel thermodynamic and kinetic code for complex chemical systems", *International Journal of Chemical Kinetics*, **47**, pp.564-575.

[18] A. Nicolaides, A. Rauk, M.N. Glukhovtsev, L. Radom (1996), "Heats of formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) total energies", *Journal of Physical Chemistry*, **100**, pp.17460-17464.

[19] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople (1997), "Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation", *Journal of Chemical Physics*, **106**, pp.1063-1079.

[20] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople (1998), "Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms", *Journal of Chemical Physics*, **109**, pp.7764-7776.

[21] K. Stowe (2007), *An introduction to thermodynamics and statistical mechanics*, Cambridge University Press.

[22] T.V.T. Mai, M.V. Duong, X.T. Le, L.K. Huynh, A. Ratkiewicz (2014), "Direct ab initio dynamics calculations of thermal rate constants for the $CH_4 + O_2 = CH_3 + HO_2$ reaction", *Structural Chemistry*, **25**, pp.1495-1503.

[23] K.M. Vogelhuber, S.W. Wren, L. Sheps, W.C. Lineberger (2011), "The C-H bond dissociation energy of furan: photoelectron spectroscopy of the furanide anion", *Journal of Chemical Physics*, **134**, Doi: 10.1063/1.3548873.

[24] NIST (2016), *NIST chemistry webbook*, Doi: 10.18434/T4D303.

[25] A. Burcat & B. Ruscic (2005), *Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables)*, Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States).

Khảo sát sự đa dạng di truyền vùng D-loop hệ gen ty thể ở ba nhóm tộc người: Hà Nhì, Phù Lá, Si La

Nguyễn Văn Phòng^{1,2}, Nguyễn Thy Ngọc^{1,3}, Nguyễn Doãn Tình¹,
Nguyễn Thùy Dương^{1,2}, Nông Văn Hải^{1,2*}

¹Viện Nghiên cứu Hệ gen, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 25/3/2019; ngày chuyển phản biện 28/3/2019; ngày nhận phản biện 24/4/2019; ngày chấp nhận đăng 29/4/2019

Tóm tắt:

Nghiên cứu này tập trung xác định các đa hình nucleotide thuộc vùng điều khiển D-loop, hệ gen ty thể của các cá thể thuộc ba tộc người cùng nhóm ngữ hệ Tạng Miến, sinh sống ở địa bàn hai tỉnh Điện Biên, Lai Châu là Hà Nhì, Phù Lá và Si La. Bằng phương pháp giải trình tự gen Sanger đã xác định được 91 điểm đa hình khác biệt so với trình tự hệ gen ty thể tham chiếu chuẩn rCRS mã số NC_012920.1. Phân tích thống kê bằng kiểm định Fisher exact (2 phía) cho thấy có 14 đa hình có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) giữa các tộc người, trong đó có 4 đa hình chỉ xuất hiện ở tộc người Phù Lá gồm T16086C, C16167T, A16203G và A16318G. Các phân tích sâu hơn về khoảng cách di truyền cho thấy khoảng cách di truyền trung bình giữa các cá thể thuộc các tộc người Hà Nhì, Phù Lá, Si La lần lượt là 0,01; 0,01 và 0,008. Khoảng cách di truyền giữa các nhóm cá thể thuộc tộc người Hà Nhì - Phù Lá, Hà Nhì - Si La và Phù Lá - Si La lần lượt là 0,011; 0,0105 và 0,0106. Những số liệu này sẽ là cơ sở dữ liệu góp phần vào nghiên cứu đa dạng di truyền và nguồn gốc lịch sử của các tộc người Việt Nam.

Từ khóa: D-loop, đa dạng di truyền, Hà Nhì, hệ gen ty thể, Phù Lá, Si La.

Chỉ số phân loại: 1.6

Mở đầu

Trong 54 tộc người anh em Việt Nam, có những tộc người có nguồn gốc bản địa đã làm ăn sinh sống từ hàng ngàn năm trước, lại có những tộc người có nguồn gốc từ các nước láng giềng di cư đến giao lưu buôn bán và trở thành cộng đồng các tộc người người Việt. Hiện nay, có nhiều luồng ý kiến khác nhau về nguồn gốc của các tộc người thiểu số Việt Nam, đặc biệt là đồng bào các tộc người ở vùng núi Tây Bắc. Với ưu điểm cho kết quả nhanh, chính xác, đáng tin cậy, phương pháp nghiên cứu đa hình vùng siêu biến (D-loop), thuộc hệ gen ty thể đã được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu về nguồn gốc phát sinh chủng loại ở người [1]. Nhiều công trình nghiên cứu đã khảo sát đa hình vùng D-loop thuộc hệ gen ty thể trên các tộc người khác nhau của Việt Nam như: Kinh, Mường [2], Gia rai, Ê đê [3], Tày [4], Mảng [5], tuy nhiên hiện chưa có công trình nào nghiên cứu về hệ gen ty thể của các tộc người Hà Nhì, Phù Lá và Si La ở Việt Nam cũng như trên thế giới. Theo thống kê của Ban chỉ đạo Tổng điều tra dân số và nhà ở trung ương năm 2009, ở Việt Nam tộc người Hà Nhì có dân số khoảng 21.725 người, cư trú tập trung ở các tỉnh Lai Châu, Lào Cai và rải rác trên các tỉnh/thành phố khác. Ngoài ra, người Hà Nhì còn sinh

sống ở phía nam Trung Quốc (khoảng 570.000 người) và Lào. Tộc người Phù Lá có dân số 10.944 người, sinh sống tập trung tại các tỉnh Lào Cai, Yên Bái, Hà Giang và Lai Châu của Việt Nam và rải rác khoảng 4.200 người ở các tỉnh biên giới phía nam Trung Quốc. Tộc người Si La có khoảng 709 người, sinh sống khá tách biệt tại huyện Mường Tè, tỉnh Lai Châu và một nhóm khoảng 1.800 người sinh sống tại Lào [6]. Đây là ba tộc người thiểu số cùng sinh sống trên địa bàn các tỉnh miền núi Tây Bắc, cùng thuộc nhóm ngữ hệ Tạng - Miến, và có nhiều nét tương đồng trong văn hóa, phong tục tập quán. Trong công trình này, chúng tôi sử dụng phương pháp giải trình tự Sanger nhằm xác định các đa hình thuộc vùng D-loop hệ gen ty thể của 99 người thuộc ba tộc người thiểu số Hà Nhì (33 cá thể), Phù Lá (35 cá thể) và Si La (31 cá thể) để so sánh mức độ tương đồng về vật chất di truyền của các tộc người này.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu

Mẫu máu toàn phần thu để tách ADN được lấy từ ba quần thể người tộc người Hà Nhì, Phù Lá, Si La ở địa bàn hai tỉnh Hà Giang và Lai Châu. Các cá thể được lựa chọn

*Tác giả liên hệ. Email: vhnong@igr.ac.vn

Study of genetic polymorphisms in D-loop region of the mitochondrial genomes from three ethnic groups: Ha Nhi, Phu La, Si La

Van Phong Nguyen^{1,2}, Thy Ngoc Nguyen^{1,3},
Doan Tinh Nguyen¹, Thuy Duong Nguyen^{1,2},
Van Hai Nong^{1,2*}

¹Institute of Genome Research,
Vietnam Academy of Science and Technology
²Graduate University of Science and Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology
³University of Science and Technology of Hanoi,
Vietnam Academy of Science and Technology

Received 25 March 2019; accepted 29 April 2019

Abstract:

Our study aimed to identify the genetic polymorphism in the D-loop region of human mitochondrial genome of three ethnic minority groups namely Ha Nhi, Phu La and Si La. These ethnic minority groups belonging to the Sino-Tibetan language family live in Northwestern Vietnam provinces: Dien Bien and Lai Chau. Using the Sanger sequencing, we identified 91 variants in the mtDNA of individuals from three ethnic groups compared to the reference mtDNA rCRS NC_012920.1. Statistical analysis was performed using the Fisher exact test (2 sides). The result showed that 14 genetic variants were significantly different among three ethnic groups ($p < 0.05$). Among them, four genetic polymorphisms were detected only in the Phu La group, including T16086C, C16167T, A16203G, and A16318G. Further analysis indicated that the mean genetic distances between individuals in each ethnic group Ha Nhi, Phu La, and Si La were 0.01, 0.01, and 0.008, respectively. The genetic distances between ethnic groups were 0.011 (Ha Nhi - Phu La), 0.0105 (Ha Nhi - Si La), and 0.0106 (Phu La - Si La). These results contribute further data to the study of genetic variations and historical origins of the Vietnamese ethnic groups.

Keywords: D-loop, genetic polymorphism, Ha Nhi, mitochondrial genome, Phu La, Si La.

Classification number: 1.6

đều là người Việt Nam, khỏe mạnh, không cùng huyết thống và có bốn ông bà nội ngoại cùng thuộc một tộc người. Mọi cá thể tham gia vào nghiên cứu đều đã được thông báo cụ thể về mục đích của nghiên cứu cũng như tiến trình lấy mẫu và đồng ý tham gia cung cấp mẫu máu cho nghiên cứu này. Đề tài đã được Hội đồng đạo đức trong nghiên cứu y sinh học của Viện Nghiên cứu Hệ gen thông qua và đồng ý cho phép tiến hành theo Quyết định số 4-2015/NCHG-HĐĐĐ.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tách chiết và khuếch đại gen: ADN tổng số được tách chiết từ mẫu máu toàn phần sử dụng bộ Kit GeneJET Whole Blood Genomic ADN Purification (Thermo Fisher Scientific Inc., Vilnius, Lithuania). Phản ứng khuếch đại các đoạn gen HV-I và HV-II thuộc vùng D-loop của hệ gen ty thể có tổng thể tích 25 μ l bao gồm: 1X đệm PCR; 2,5mM dNTP; 1 μ M từng loại mỗi tương ứng; 1 unit Taq polymerase (Fermentas); 20 ng ADN tổng số. Chu trình nhiệt phản ứng khuếch đại đoạn gen: 95°C/3 phút; 40 chu kỳ của (95°C/30 giây, 56 hoặc 58°C/20 giây, 72°C/30 giây); 72°C/5 phút; giữ 4°C.

Bảng 1. Trình tự các cặp mồi sử dụng để khuếch đại các đoạn gen HV-I và HV-II.

Tên mồi	Trình tự đoạn mồi	Nhiệt độ gắn mồi (T _m)	Kích thước sản phẩm PCR
HV-I-F	5'-CCACCATTAGCACCCAAAGC-3'	58°C	693 bp
HV-I-R	5'-CAGCGTCTCGCAATGCTATC-3'		
HV-II-F	5'-GCCTAAATAGCCACACGTTTC-3'	56°C	689 bp
HV-II-R	5'-TTTATGGGGTGATGTGAGCC-3'		

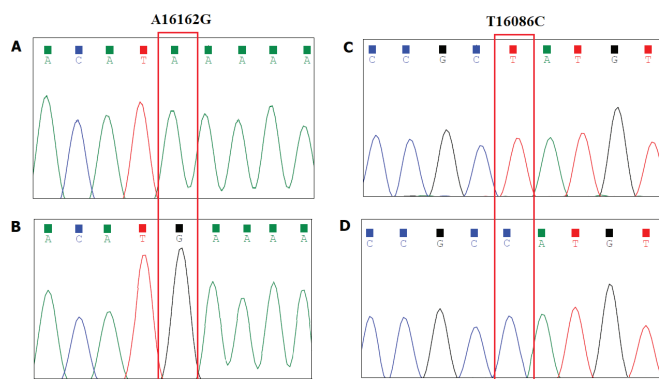
Phương pháp tinh sạch và giải trình tự: sản phẩm khuếch đại gen được tinh sạch bằng GeneJET PCR Purification Kit (Thermo Scientific) theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Trình tự vùng D-loop hệ gen ty thể của các cá thể được xác định bằng phương pháp giải trình tự Sanger bằng Kit BigDye Terminator v3.1 (Applied Biosystems) trên máy giải trình tự ABI PRISM 3500 Genetic Analyzer. Các trình tự thu được được so sánh với trình tự ty thể tham chiếu chuẩn rCRS mã số NC_012920.1 bằng phần mềm Chromas và BioEdit.

Phương pháp phân tích thống kê: các đa hình phát hiện được trên vùng D-loop hệ gen ty thể được so sánh giữa các tộc người với nhau từng đôi một bằng kiểm định Fisher exact (2 phía) để kiểm tra xem có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các tộc người hay không. Mức ý nghĩa được lấy với $p < 0,05$. Khoảng cách di truyền trung bình giữa các cá thể trong một tộc người và giữa các tộc người với nhau được tính bằng phần mềm MEGA X dựa trên trình tự vùng D-loop hệ gen ty thể.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Xác định đa hình thuộc vùng D-loop của các cá thể thuộc ba tộc người Hà Nhì, Phù Lá, Si La

Sản phẩm phản ứng nhân gen PCR được điện di kiểm tra trên gel agarose 1% để kiểm tra kích thước. Kết quả điện di cho thấy 2 băng đặc hiệu với kích thước lần lượt 693 bp và 689 bp phù hợp với kích thước tính toán theo lý thuyết.



Hình 1. Kết quả giải trình tự xác định đa hình thuộc vùng D-loop (A. Trình tự allele 16162A của cá thể HaNhi320 thuộc tộc người Hà Nhì; B. Trình tự allele 16162G của cá thể SiLa441 thuộc tộc người Si La; C. Trình tự allele 16086T của cá thể HaNhi330 thuộc tộc người Hà Nhì; D. Trình tự allele 16086C của cá thể PhuLa604 thuộc tộc người Phù Lá).

Sản phẩm khuếch đại gen PCR sau đó được tinh sạch và giải trình tự. Kết quả đọc trình tự cho thấy tín hiệu rõ ràng, đẹp, không bị nhiễu (hình 1). Sau khi so sánh trình tự thu được với trình tự tham chiếu rCRS, chúng tôi đã phát hiện tổng cộng 91 đa hình (có trình tự khác với trình tự tham chiếu) thuộc vùng D-loop hệ gen ty thể. Số lượng điểm đa hình trên từng nhóm tộc người được liệt kê ở bảng 2.

Bảng 2. Số lượng các đa hình trung bình phát hiện được trong từng nhóm tộc người nghiên cứu.

	Tộc người		
	Hà Nhì	Phù Lá	Si La
Cỡ mẫu (người)	33	35	31
Số đa hình phát hiện	8,3±1,6	8,5±1,6	9,2±1,4
Vùng HV-I	3,9±1	4±1,4	3,8±1,3
Vùng HV-II	4,4±1,7	4,5±1,2	5,4±1,4

Sau khi có thông tin về các đa hình xuất hiện trong nghiên cứu này, chúng tôi loại bỏ các đa hình có tần số quá thấp và tiếp tục phân tích những đa hình có tần số allele hiếm (minor allele frequency - MAF) ở ít nhất một nhóm trong ba nhóm cá thể lớn hơn hoặc bằng 0,1 (10%). Kết quả còn lại 33 đa hình, trong đó có 9 đa hình thuộc vùng HV-I và 24 đa hình thuộc vùng HV-II. Thông tin và tần số xuất hiện của các đa hình được lựa chọn phân tích trên từng nhóm cá thể thuộc tộc người Hà Nhì, Phù Lá, Si La được liệt

kê trong bảng 3. Đáng chú ý, có hai điểm đa hình có tần số xuất hiện là 100% ở cả 3 tộc người trong nghiên cứu này là A73G và A263G. Ngoài ra, có 4 điểm đa hình chỉ xuất hiện ở tộc người Phù Lá mà không thấy xuất hiện trên các cá thể thuộc hai tộc người còn lại là 16086C, 16140C, 16203G và 16318G.

Bảng 3. Tần suất các đa hình trình tự vùng siêu biến D-loop thuộc hệ gen ty thể ở ba nhóm cá thể thuộc các tộc người Hà Nhì, Phù Lá và Si La.

Đa hình	Vùng ADN	Tộc người (N, %)*		
		Hà Nhì	Phù Lá	Si La
A73G	HV-I	33 (100)	35 (100)	31 (100)
C150T	HV-I	6 (18,18)	7 (20)	9 (29,03)
T152C	HV-I	7 (21,21)	8 (22,86)	1 (3,23)
T199C	HV-I	4 (12,12)	5 (14,29)	7 (22,58)
T204C	HV-I	1 (3,03)	4 (11,43)	0 (0)
G207A	HV-I	4 (12,12)	4 (11,43)	3 (9,68)
A263G	HV-I	33 (100)	35 (100)	31 (100)
T310C	HV-I	21 (63,64)	31 (88,57)	24 (77,42)
T489C	HV-I	20 (60,61)	11 (31,43)	11 (35,48)
T16086C	HV-II	0 (0)	13 (37,14)	0 (0)
T16093C	HV-II	6 (18,18)	2 (5,71)	2 (6,45)
C16108T	HV-II	4 (12,12)	1 (2,86)	17 (54,84)
G16129A	HV-II	10 (30,3)	6 (17,14)	21 (67,74)
A16162G	HV-II	4 (12,12)	1 (2,86)	17 (54,84)
C16167T	HV-II	0 (0)	10 (28,57)	0 (0)
T16172C	HV-II	8 (24,24)	2 (5,71)	20 (64,52)
A16182C	HV-II	4 (12,12)	0 (0)	7 (22,58)
A16183C	HV-II	6 (18,18)	5 (14,29)	7 (22,58)
T16189C	HV-II	9 (27,27)	9 (25,71)	10 (32,26)
A16203G	HV-II	0 (0)	10 (28,57)	0 (0)
T16217C	HV-II	3 (9,09)	2 (5,71)	3 (9,68)
C16223T	HV-II	24 (72,73)	17 (48,57)	11 (35,48)
C16261T	HV-II	2 (6,06)	0 (0)	3 (9,68)
C16290T	HV-II	6 (18,18)	6 (17,14)	0 (0)
T16297C	HV-II	0 (0)	4 (11,43)	3 (9,68)
T16298C	HV-II	9 (27,27)	4 (11,43)	0 (0)
T16304C	HV-II	5 (15,15)	13 (37,14)	17 (54,84)
T16311C	HV-II	9 (27,27)	4 (11,43)	0 (0)
A16318G	HV-II	0 (0)	10 (28,57)	0 (0)
C16327T	HV-II	6 (18,18)	2 (5,71)	0 (0)
T16362C	HV-II	9 (27,27)	13 (37,14)	7 (22,58)
T16519C	HV-II	20 (60,61)	21 (60)	23 (74,19)

*(N,%): dữ liệu đa hình được biểu diễn dưới dạng: (số cá thể mang đa hình, tỷ lệ phần trăm).

Các đa hình thuộc bảng 3 được phân tích thống kê sử dụng kiểm định Fisher exact từng đôi một giữa các nhóm tộc người để xem có sự phân bố khác nhau giữa các nhóm hay không. Kết quả cho thấy, trong 33 đa hình có 14 đa hình có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các nhóm: gồm 4 đa hình khi so sánh giữa nhóm cá thể tộc người Hà Nhì và nhóm thuộc tộc người Phù Lá, 10 đa hình khi so sánh giữa nhóm thuộc tộc người Hà Nhì và nhóm thuộc tộc người Si La, 10 đa hình khi so sánh giữa 2 nhóm thuộc tộc người Phù Lá và Si La (bảng 4).

Bảng 4. Các đa hình có phân bố khác nhau ở các tộc người trong nghiên cứu.

Đa hình	Hà Nhì - Phù Lá ^(*)	Hà Nhì - Si La ^(*)	Phù Lá - Si La ^(*)
T152C	-	0,03	0,02
T16086C	<0,001	-	<0,001
C16108T	-	<0,001	<0,001
G16129A	-	0,003	<0,001
A16162G	-	<0,001	<0,001
C16167T	0,001	-	0,001
T16172C	0,033	0,002	<0,001
A16182C	-	-	0,003
A16203G	0,001	-	0,001
C16290T	-	0,025	0,026
T16298C	-	0,002	-
T16304C	-	0,001	-
A16318G	-	0,002	-
C16327T	-	0,025	-

^(*)Giá trị p được tính bằng kiểm định Fisher exact (2 phía) bằng phần mềm SPSS version 23.

Trình tự ADN vùng D-loop (từ vị trí nucleotide số 1 đến 576 và từ nucleotide số 16024 đến 16569) của các cá thể được sử dụng để tính toán khoảng cách di truyền giữa các cá thể trong cùng một tộc người và giữa các cá thể thuộc các tộc người khác nhau bằng phần mềm MEGA X. Kết quả cho thấy nhóm các cá thể thuộc tộc người Si La có khoảng cách di truyền trung bình giữa các cá thể thấp nhất (khoảng 0,008) so với các nhóm thuộc tộc người Hà Nhì và Si La (khoảng 0,01). Khi so sánh giữa các nhóm tộc người, chúng tôi nhận thấy khoảng cách giữa các cá thể thuộc các nhóm tộc người không khác nhau nhiều (khoảng cách trung bình $d \sim 0,01$) (bảng 5).

Bảng 5. Thông tin về khoảng cách di truyền trung bình của các tộc người tham gia trong nghiên cứu.

Khoảng cách di truyền giữa các cá thể trong một tộc người	
Hà Nhì	0,0107
Phù Lá	0,0101
Si La	0,0081

Khoảng cách di truyền giữa các tộc người			
	Hà Nhì	Phù Lá	Si La
Hà Nhì			
Phù Lá	0,011		
Si La	0,0105	0,0106	

Thảo luận

Hệ gen ty thể có đặc điểm được di truyền chủ yếu theo dòng mẹ, không hoặc rất ít xảy ra trao đổi chéo và có tỷ lệ đột biến phát sinh đa hình tương đối cao. Do đó, đa hình thuộc hệ gen ty thể là một công cụ rất hiệu quả trong các nghiên cứu về lịch sử phát sinh và di cư của các chủng tộc loài người [7-9]. Hai đa hình A73G và A263G xuất hiện với tần số 100% ở nghiên cứu này cũng đã xuất hiện với tần số 100% ở các nghiên cứu về hệ gen ty thể ở các tộc người Việt Nam khác như: tộc người Kinh và tộc người Mường [2], Thái, Tày, Mông [10], Mảng [5]. Đây cũng là các đa hình tương đối phổ biến ở các tộc người láng giềng như người Makrani ở Pakistan [11], hay người Quảng Tây ở Trung Quốc [12].

Các kết quả tính toán khoảng cách di truyền cho thấy hệ gen ty thể tương đối đồng nhất giữa các cá thể trong một tộc người và giữa ba tộc người Hà Nhì, Phù Lá, Si La. Đây là các tộc người đã sinh sống lâu đời (hơn 300 năm) cùng trên địa bàn các tỉnh miền núi Tây Bắc [13], vì vậy kết quả trên hoàn toàn có thể hiểu được. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này chúng tôi đã phát hiện 14 đa hình có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các nhóm cá thể thuộc ba tộc người. Điều này cho thấy rằng, mặc dù sinh sống trên cùng địa bàn, cùng thuộc một nhóm ngữ hệ Tạng - Miến và văn hóa, phong tục có nhiều điểm tương đồng, nhưng các tộc người này, vẫn có những điểm độc đáo về mặt vật chất di truyền. Đặc biệt là ở nghiên cứu này, chúng tôi phát hiện thấy 4 đa hình chỉ xuất hiện ở nhóm thuộc tộc người Phù Lá mà không xuất hiện ở hai nhóm tộc người còn lại là: T16086C, C16167T, A16203G và A16318G. Các đa hình này đã được ghi nhận xuất hiện với tần số đa dạng ở các quần thể người khỏe mạnh tại Iran [14], quần thể người Tây Tạng (Tibetan) ở chân núi Himalaya [15] và người Ma rốc [16]. Các đa hình này cũng không thấy xuất hiện hoặc xuất hiện với tần số rất thấp ở các tộc người khác sinh sống trên cùng địa bàn như tộc người Kinh, tộc người Mảng [5], hay tộc người Lô Lô, tộc người La Hù (dữ liệu chưa công bố). Vì vậy, các đa hình trên có thể coi là các đa hình đặc trưng cho hệ gen ty thể của tộc người Phù Lá. Các kết quả ban đầu này sẽ là cơ sở dữ liệu để chúng tôi tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về lịch sử di truyền và nguồn gốc tiến hóa của các tộc người Việt Nam.

Kết luận

Nghiên cứu này đã xác định được các đa hình thuộc vùng D-loop hệ gen ty thể của nhóm các cá thể thuộc ba tộc người cùng thuộc ngữ hệ Tạng - Miến là Hà Nhì, Phù Lá và Si La. Mặc dù với cỡ mẫu còn hạn chế, nghiên cứu này bước đầu đã xác định được đa hình nucleotide ty thể giữa các cá thể thuộc ba tộc người này tương đối giống nhau và không có sự khác biệt lớn. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra 14 điểm đa hình thuộc vùng D-loop có sự phân bố khác nhau có ý nghĩa thống kê giữa các nhóm cá thể thuộc các tộc người khác nhau, trong đó có 4 điểm đa hình chỉ xuất hiện ở nhóm cá thể thuộc tộc người Phù Lá mà không xuất hiện ở hai nhóm tộc người còn lại cũng như các tộc người lân cận sinh sống trên cùng địa bàn. Đây là nghiên cứu tiền đề để chúng tôi tiếp tục phân tích sâu hơn về đa dạng hệ gen ty thể cũng như toàn bộ hệ gen của các tộc người Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được hoàn thành với sự tài trợ từ đề tài cấp nhà nước mã số ĐTĐL.CN-05/15, do Bộ Khoa học và Công nghệ quản lý. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ cùng những người đã tham gia cung cấp mẫu cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Kawabe, R. Worawut, S. Taura, T. Shimogiri, T. Nishida, S. Okamoto (2014), "Genetic Diversity of mtDNA D-loop Polymorphisms in Laotian Native Fowl Populations", *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, **27**(1), pp.19-23.
- [2] Trần Thị Thúy Hằng, Trần Văn Khánh (2017), "Đa hình thái đơn nucleotid vùng gen ty thể HV1 và HV2 trên người tộc người Kinh và tộc người Mường của Việt Nam", *Tạp chí Nghiên cứu Y học*, **106**(1), tr.33-40.
- [3] D.M. Hung, N.H. Ha, P.N. Khoi, V.P. Nhung, V.V. Phong, N.T. Duong, N.V. Hai, N.D. Ton (2016), "Genetic variation of mitochondrial sequence-hv2 in Vietnamese populations", *Journal of Biology*, **38**(2), pp.243-249.
- [4] Nguyễn Đăng Tôn, Nguyễn Thị Tú Linh, Vũ Hải Chi, Trần Thị Ngọc Diệp, Địch Thị Kim Hương, Bùi Thị Tuyết, Nguyễn Hải Hà, Huỳnh Thị Thu Huệ, Lê Thị Thu Hiền, Trần Thị Phương Liên, Phan Văn Chi, Nông Văn Hải (2008), "Đa hình đơn bội ADN ty thể của các cá thể người Việt Nam", *Tạp chí Công nghệ sinh học*, **6**(4), tr.579-590.
- [5] Nguyễn Thy Ngọc, Nguyễn Bảo Trang, Nguyễn Quang Huy, Nguyễn Đăng Tôn, Nguyễn Thùy Dương (2018), "Đa hình vùng D-loop hệ gen ty thể của các cá thể tộc người Kinh và Mảng cùng trong nhóm ngữ hệ Nam Á", *Tạp chí Công nghệ sinh học*, **16**(2), tr.231-240.
- [6] Ban chỉ đạo Tổng điều tra dân số và nhà ở trung ương (2009), *Tổng điều tra dân số và nhà ở Việt Nam - Kết quả toàn bộ*.
- [7] P. Endicott, S.Y. Ho, M. Metspalu, C. Stringer (2009), "Evaluating the mitochondrial timescale of human evolution", *Trends in Ecology and Evolution*, **24**(9), pp.515-521.
- [8] A. Achilli, U.A. Perego, C.M. Bravi, M.D. Coble, Q.P. Kong, S.R. Woodward, A. Salas, A. Torroni, H.J. Bandelt (2008), "The phylogeny of the four pan-American MtDNA haplogroups: implications for evolutionary and disease studies", *PLoS One*, **3**(3), p.e1764.
- [9] N.J. Fagundes, R. Kanitz, R. Eckert, A.C. Valls, M.R. Bogo, F.M. Salzano, D.G. Smith, W.A. Silva, M.A. Zago, A.K. Ribeiro-dos-Santos (2008), "Mitochondrial population genomics supports a single pre-Clovis origin with a coastal route for the peopling of the Americas", *American Journal of Human Genetics*, **82**(3), pp.583-592.
- [10] Huỳnh Thị Thu Huệ, Hoàng Thị Thu Yến, Nguyễn Đăng Tôn, Lê Thị Thu Hiền, Nguyễn Đình Cường, Phan Văn Chi, Nông Văn Hải (2005), "Phân tích trình tự vùng điều khiển (D-loop) trên genome ty thể của 5 cá thể người Việt Nam", *Tạp chí Công nghệ sinh học*, **3**(1), tr.5-22.
- [11] M.H. Siddiqi, T. Akhtar, A. Rakha, G. Abbas, A. Ali, N. Haider, S. Hayat, S. Masooma, J. Ahmad, M.A. Tariq (2015), "Genetic characterization of the Makrani people of Pakistan from mitochondrial DNA control-region data", *Leg. Med. (Tokyo)*, **17**(2), pp.134-139.
- [12] X. Yang, X. Wang, H. Yao, J. Deng, Q. Jiang, Y. Guo, G. Lan, D.J. Liao, H. Jiang (2012), "Mitochondrial DNA polymorphisms are associated with the longevity in the Guangxi Bama population of China", *Molecular Biology Reports*, **39**(9), pp.9123-9131.
- [13] Nguyễn Văn Huy, Lê Duy Đại, Nguyễn Quý Thao, Vũ Xuân Thảo (2014), *Đại gia đình các tộc người Việt Nam*, Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam (tái bản lần thứ 7), tr.52-114.
- [14] K. Mousavizadeh, P. Rajabi, M. Alaei, S. Dadgar, M. Houshmand (2015), "Usage of mitochondrial D-loop variation to predict risk for Huntington disease", *Mitochondrial DNA*, **26**(4), pp.579-582.
- [15] S. Bhandari, X. Zhang, C. Cui, Bianba, S. Liao, Y. Peng, H. Zhang, K. Xiang, H. Shi, Ouzhuluobu, et al. (2015), "Genetic evidence of a recent Tibetan ancestry to Sherpas in the Himalayan region", *Scientific Reports*, **5**, p.16249.
- [16] H. Charoute, R. Kefi, S. Bounaceur, H. Benrahma, A. Reguig, M. Kandil, H. Rouba, A. Bakhchane, S. Abdelhak, A. Barakat (2018), "Novel variants of mitochondrial DNA associated with Type 2 diabetes mellitus in Moroccan population", *Mitochondrial DNA Part A: DNA Mapping, Sequencing, and Analysis* **2018**, **29**(1), pp.9-13.

Nghiên cứu diễn biến mưa lớn trên lưu vực sông Đà - Thao trong tương lai dưới tác động của biến đổi khí hậu

Hồ Việt Cường^{1*}, Trịnh Quang Toàn², Đỗ Hoài Nam¹, Nguyễn Thị Ngọc Nhân¹

¹Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam (VAWR)

²Đại học Tổng hợp California, Hoa Kỳ

Ngày nhận bài 10/9/2019; ngày chuyển phản biện 13/9/2019; ngày nhận phản biện 15/10/2019; ngày chấp nhận đăng 1/11/2019

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu và dự tính về diễn biến mưa lớn trên lưu vực sông Đà - Thao trong giai đoạn 2021-2100, dựa trên cơ sở tính toán mô phỏng lượng mưa với kịch bản nồng độ khí nhà kính RCP4.5 bằng mô hình chi tiết hóa động lực WEHY-HCM. Kết quả cho thấy, các đặc trưng mưa lớn thời đoạn ngắn được dự tính gia tăng đáng kể ở cả phần lưu vực trên lãnh thổ Việt Nam và Trung Quốc. Xu thế biến động mưa lớn chưa thể hiện rõ ràng quy luật tương ứng với các giai đoạn khí hậu trong tương lai, nhưng nhìn chung, càng về cuối thế kỷ này thì mức độ biến động càng lớn. Cường độ và tần suất các trận mưa có thời đoạn (1-3 ngày) dự tính tăng lên đáng kể ở khu vực Sơn La và Lào Cai, trong khi đó ở khu vực Lai Châu và Yên Bái, cực đoan lượng mưa có xu thế giảm so với giai đoạn cơ sở 1991-2010. Các kết quả của nghiên cứu này được cho là tài liệu tham khảo tốt ở cấp độ lưu vực sông, hỗ trợ quá trình ra quyết định về thích ứng với biến đổi khí hậu (BĐKH) và giảm nhẹ rủi ro thiên tai cho hạ du.

Từ khóa: BĐKH, lưu vực sông Đà - Thao, mô hình WEHY-HCM, mưa lớn.

Chỉ số phân loại: 1.7

Đặt vấn đề

Rất nhiều nghiên cứu gần đây đã cho thấy các hiện tượng thời tiết cực đoan, đặc biệt là mưa lớn trong thời đoạn ngắn, đang có xu hướng gia tăng cả về tần suất và cường độ ở phạm vi toàn cầu [1]. Trong điều kiện BĐKH, xu hướng đó được dự báo sẽ tăng mạnh hơn và Việt Nam được đánh giá là một trong những quốc gia chịu ảnh hưởng nặng nề do tác động của BĐKH [2]. Nhằm dự báo những thay đổi của hệ thống khí hậu, Ủy ban liên chính phủ về BĐKH (IPCC) đã công bố nhiều kịch bản phát thải khí nhà kính tương ứng với các kịch bản phát triển toàn cầu. Theo chu kỳ khoảng 5 năm tính từ năm 1990, IPCC lại công bố kịch bản BĐKH cho các khu vực trên thế giới. Công bố cập nhật nhất vào năm 2013, IPCC đã thay thế các kịch bản kinh tế - xã hội trước đây bằng các kịch bản nồng độ khí nhà kính RCP (Representative Concentration Pathway). Với nồng độ khí nhà kính càng cao thì dự tính mức tăng nhiệt độ bề mặt trái đất càng lớn.

Trên cơ sở các kịch bản phát thải, các mô hình khí hậu, điển hình là các mô hình hoàn lưu chung khí quyển (GCMs) đã được sử dụng để mô phỏng các trạng thái khí hậu trong tương lai. Tuy nhiên, do miền tính toán lớn nên các mô hình

GCMs thường có độ phân giải thấp, với khoảng cách ô lưới tính toán thường từ 1,25 độ đến 2,5 độ. Kết quả mô phỏng bởi các mô hình GCMs thường không đủ chi tiết để có thể mô tả các yếu tố khí hậu ở phạm vi vùng miền đối với một quốc gia nhỏ như Việt Nam [3]. Do đó, phương pháp chi tiết hóa động lực sử dụng các mô hình khí hậu khu vực (RCMs) nhằm chi tiết hoá các kịch bản BĐKH toàn cầu ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu về BĐKH [4, 5].

Với sự phát triển của khoa học máy tính, phương pháp chi tiết hóa động lực hiện đang được sử dụng để thực hiện mô phỏng khí hậu ở quy mô lưu vực với độ phân giải cao. Mô hình WEHY-HCM là một ví dụ điển hình cho phép thực hiện mô phỏng khí hậu chi tiết và đã được áp dụng thành công ở Mỹ và một số quốc gia khác [6-8]. Sử dụng mô hình WEHY-HCM, bài báo trình bày kết quả đánh giá biến động về mưa lớn trong tương lai theo không gian và thời gian ở lưu vực sông Đà - Thao dựa trên kịch bản nồng độ khí nhà kính ở mức trung bình (RCP4.5). Trong đó, khái niệm mưa lớn được định nghĩa là cực trị mưa liên tục trong thời đoạn ngắn (1, 3, 5 ngày max); đây được cho là nhân tố chính gây nên các thảm họa liên quan đến lũ, lũ quét, sạt lở đất và ngập lụt hạ du [9, 10].

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

Assessment of extreme rainfalls and flood events over Da - Thao river basin under climate change impact

Viet Cuong Ho^{1*}, Quang Toan Trinh², Hoai Nam Do¹,
Thi Ngoc Nhan Nguyen¹

¹Vietnam Academy for Water Resources

²University of California

Received 10 September 2019; accepted 1 November 2019

Abstract:

This paper presents the projection of changes in extreme rainfalls in the Da - Thao river basin during the period 2021-2100 based on the dynamical downscaling model (WEHY-HCM) using the greenhouse gas concentration scenario RCP4.5. The results show that short-term extreme rainfalls are forecasted to increase in both sub-basins in Vietnam and China. The trend of extreme rainfalls is not clearly detected corresponding to future climate periods; however, the greater changes are projected toward the end of the century in general. The intensity and frequency of extreme rainfalls with the period of 1 to 3 day(s) are projected to increase significantly in Son La and Lao Cai areas, while in Lai Chau and Yen Bai areas, those extreme rainfalls tend to decrease as compared to the baseline period 1991-2010. Therefore, the results of this study are considered to be a good reference at the river basin level to support decision-making processes on climate change adaptation and disaster risk reduction for downstream areas.

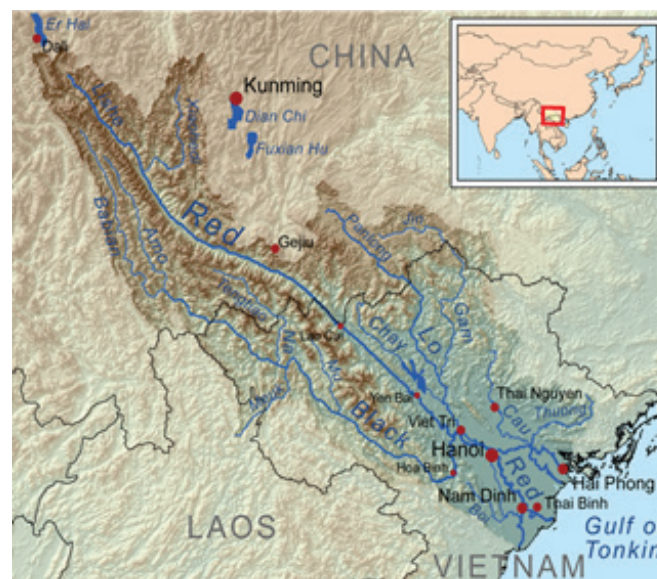
Keywords: climate change, Da - Thao river basin, extreme rainfall, WEHY-HCM model.

Classification number: 1.7

Số liệu và phương pháp nghiên cứu

Khu vực nghiên cứu

Nghiên cứu áp dụng cho lưu vực sông Đà - Thao (25°1'49"B 100°48'56"E đến 20°14'43"B 106°35'20"E). Lưu vực sông Đà - Thao thuộc một trong 5 hệ thống sông xuyên quốc gia lớn nhất ở khu vực Đông Nam Á gồm hai phần: phần thượng nguồn phía Trung Quốc và phần hạ du phía lãnh thổ Việt Nam (hình 1).



Hình 1. Bản đồ lưu vực sông Đà - Thao.

Về đặc điểm khí hậu, khu vực nghiên cứu chịu ảnh hưởng mạnh mẽ của khí hậu nhiệt đới gió mùa. Lượng mưa trung bình hàng năm phân bố không đều cả về không gian và thời gian. Về phân bố không gian, lượng mưa trung bình hàng năm biến động từ 700-2.100 mm ở vùng thượng lưu (Trung Quốc) đến 1.200-4.800 mm ở khu vực hạ lưu (Việt Nam). Về phân bố mưa trong năm, mùa mưa bắt đầu từ tháng 5 đến tháng 10, chiếm 85 đến 90% tổng lượng mưa hàng năm và mùa khô từ tháng 11 đến tháng 4 chỉ chiếm 10 đến 15% tổng lượng mưa hàng năm.

Mô hình WEHY-HCM

Nghiên cứu này sử dụng mô hình WEHY-HCM, đây là mô hình kết hợp khí tượng thủy văn môi trường lưu vực dựa trên các quá trình vật lý để mô phỏng chi tiết hóa các yếu tố khí tượng trên lưu vực nghiên cứu [6]. Đầu vào của mô hình chi tiết hóa động lực là các bộ dữ liệu khí tượng toàn cầu trong quá khứ và tương lai (GCMs). Có nhiều loại dữ liệu mô hình GCMs khác nhau trên thế giới, trong nghiên cứu này, dữ liệu ERA-20C được lựa chọn do chất lượng dữ liệu đảm bảo và có độ phân giải (~125 km) tương đối tốt so với các dữ liệu khác, với bước thời gian là 3 giờ. Ngoài ra, các số liệu về điều kiện địa hình (DEM), số liệu về thảm

phủ (dữ liệu đất, cây trồng) cũng được hiệu chỉnh và đưa vào mô hình tính.

Sau khi đã có dữ liệu điều kiện biên và điều kiện ban đầu, mô hình WEHY-HCM được thiết lập nhằm chi tiết hóa động lực các yếu tố khí tượng từ độ phân giải thô đến độ phân giải cao (khoảng cách ô lưới 9 km). Việc thiết lập mô hình khí tượng trong hệ mô hình WEHY-HCM tương tự như thiết lập mô hình WRF. Tuy nhiên khác với mô hình WRF, hệ mô hình khí tượng thủy văn trong WEHY-HCM có sự tương tác mật thiết với nhau. Có tương tác một chiều (one way) thẳng đứng từ khí tượng đến thủy văn, hay tương tác hai chiều (fully coupled). Trong nghiên cứu này, bộ mô hình WEHY-HCM sẽ được thiết lập với mối liên hệ một chiều từ khí tượng đến thủy văn. Trong nghiên cứu trước [11], mô hình WRF đã mô phỏng khôi phục số liệu mưa cho khu vực nghiên cứu từ năm 1900-2014. Các bước kiểm định so sánh giữa số liệu mô phỏng và số liệu thực đo cũng đã được thực hiện nhằm tìm ra bộ thông số tốt nhất cho mô hình chi tiết hóa động lực trước khi đưa vào chạy mô phỏng cho tương lai [12]. Kịch bản sử dụng trong nghiên cứu này là RCP4.5 (tương ứng với nồng độ phát thải khí nhà kính ở mức trung bình) và chạy mô phỏng cho giai đoạn 2021 đến 2100.

Lượng mưa được chi tiết hóa theo giờ cho từng điểm lưới của mô hình, sau đó được chuyển thành mưa ngày để tính các đặc trưng cực trị mưa lớn thời đoạn ngắn.

Đặc trưng mưa lớn

Trong nghiên cứu này, mưa lớn được biểu diễn bằng các đặc trưng mưa lớn thời đoạn ngắn như được liệt kê ở bảng 1, đó là các đặc trưng được khuyến nghị bởi nhóm chuyên gia về BĐKH [13]. Các đặc trưng mưa lớn sẽ được tính cho các giai đoạn khí hậu 20 năm ở giai đoạn cơ sở (1991-2010), tương lai (2021-2040, 2041-2060, 2061-2080 và 2081-2100).

Bảng 1. Các đặc trưng mưa lớn.

Đặc trưng mưa lớn	Định nghĩa	Đơn vị
X1	Lượng mưa trong 1 ngày lớn nhất	mm
X3	Lượng mưa liên tục trong 3 ngày lớn nhất	mm
X5	Lượng mưa liên tục trong 5 ngày lớn nhất	mm

Phân tích tần suất mưa

Phân tích tần suất mưa rất hữu ích trong việc giảm thiểu rủi ro lũ, ngập lụt và thiết kế các công trình kiểm soát lũ. Phần lớn quy mô các công trình kiểm soát lũ được xác định dựa vào tần suất mưa, với giả thiết không biến động theo thời gian. Vì vậy, các đường tần suất được thiết lập dựa vào dữ liệu quan trắc mưa trong quá khứ sẽ không đảm bảo trong điều kiện BĐKH bởi hầu hết các trận mưa, lũ cực đoan xảy

ra trong vài thập kỷ gần đây đã vượt các mốc lịch sử [14]. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp được trình bày trong các nghiên cứu [15, 16] để xác định tần suất mưa. Phương pháp này sử dụng hàm phân bố xác suất Gumbel, hay còn gọi là phân bố xác suất cực trị loại I (EV1 - Extreme Value type I), với các tham số được xác định theo phương pháp mô-men [16] như được thể hiện trong phương trình (1).

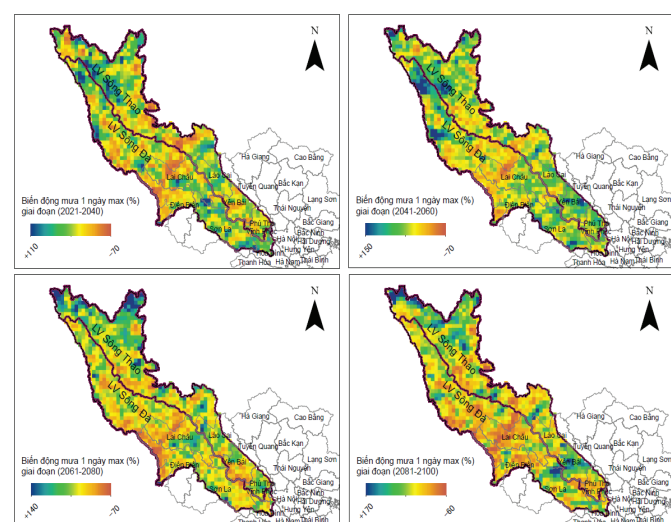
$$Q(Tr) = \zeta - \alpha \ln(-\ln(1 - \frac{1}{Tr})) \quad (1)$$

Trong đó: α và ζ là tham số tỷ lệ và vị trí của các phân phối Gumbel; Tr là tần suất chu kỳ.

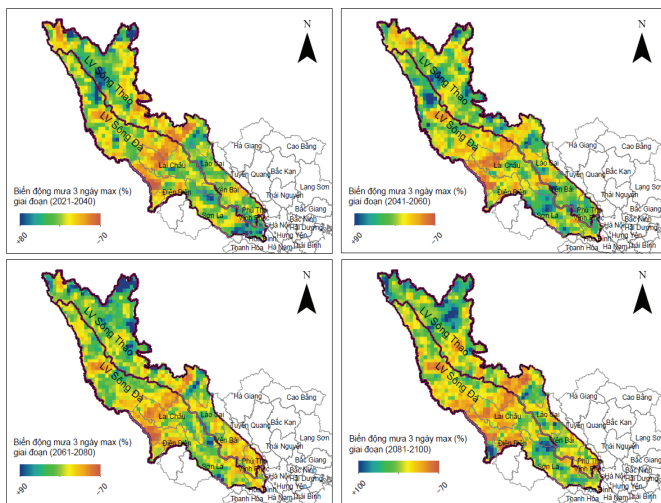
Kết quả và thảo luận

Đánh giá biến động mưa lớn theo không gian

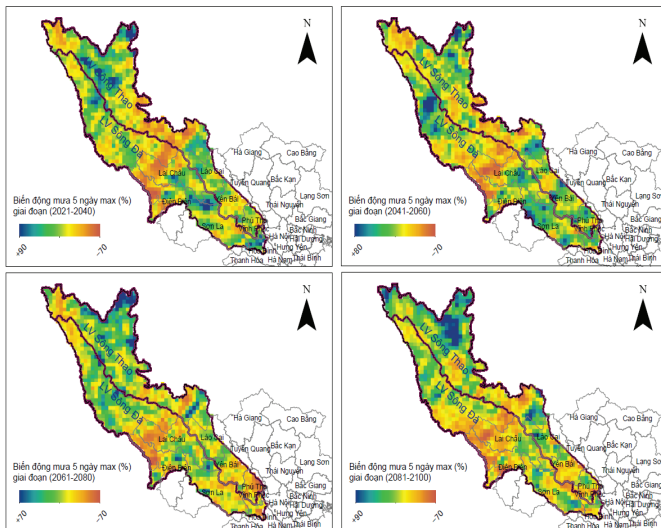
Mặc dù các mô hình khí hậu độ phân giải cao đã cho thấy những tiến bộ về kết quả mô phỏng so với thực tế, nhưng vẫn tồn tại sai số do sự chưa hoàn thiện của các sơ đồ tham số hóa vật lý, điều kiện biên và độ phân giải của mô hình [17]. Mô hình thường cho dự báo tốt tại các khu vực địa hình thấp và dự báo thiên nhỏ ở các khu vực núi cao. Vì vậy, thực hành phổ biến đánh giá tác động của BĐKH là lấy kết quả mô phỏng cho giai đoạn tương lai so sánh với kết quả mô phỏng cho giai đoạn cơ sở. Như vậy, sai số của mô hình được hiểu sẽ tự triệt tiêu lẫn nhau. Các hình 2, 3, 4 minh họa dự tính biến động mưa lớn theo không gian trên toàn lưu vực sông Đà - Thao trong tương lai so với giai đoạn khí hậu cơ sở (1991-2010), đó là giai đoạn đã xảy ra nhiều trận mưa, lũ lớn trong vòng 50 năm trở lại đây.



Hình 2. Dự tính biến động mưa 1 ngày max (X1) ở các giai đoạn khí hậu tương lai (kịch bản RCP4.5) so với giai đoạn cơ sở 1991-2010.



Hình 3. Dự tính biến động mưa 3 ngày max (X3) ở các giai đoạn khí hậu trong tương lai (kịch bản RCP4.5) so với giai đoạn cơ sở 1991-2010.



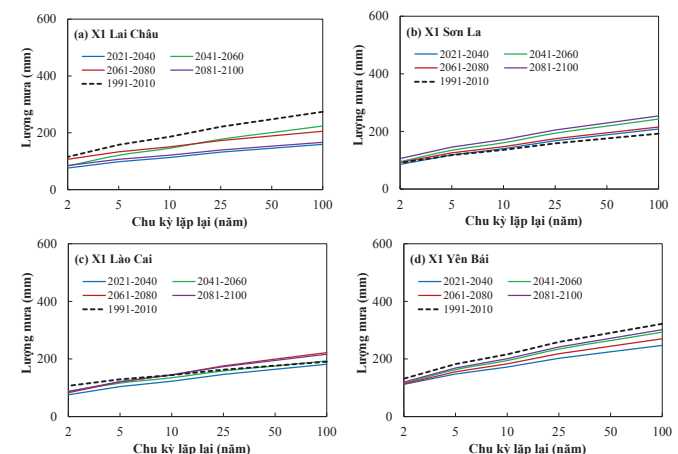
Hình 4. Dự tính biến động mưa 5 ngày max (X5) ở các giai đoạn khí hậu trong tương lai (kịch bản RCP4.5) so với giai đoạn cơ sở 1991-2010.

Kết quả mô phỏng và phân tích cho thấy, dự tính biến động mưa lớn trong tương lai có sự khác biệt khá lớn về không gian trong các giai đoạn khí hậu khác nhau. Các đặc trưng mưa lớn thời đoạn ngắn được dự tính gia tăng đáng kể ở phần lưu vực trên lãnh thổ Việt Nam, đặc biệt trong giai đoạn khí hậu 2021-2060. Các tâm mưa lớn ở khu vực Sơn La và Lào Cai dự tính có nơi tăng từ 70 đến 100% so với giai đoạn khí hậu cơ sở. Trong khi đó, mưa lớn có xu thế giảm (có nơi tới -50%) ở khu vực Lai Châu và Yên Bái trong nửa cuối thế kỷ (hình 3 và 4). Tương tự, đặc trưng mưa lớn dự tính cho phần lưu vực bên lãnh thổ Trung Quốc cũng gia tăng khá mạnh và làm tăng rủi ro lũ và ngập lụt cho khu vực hạ du.

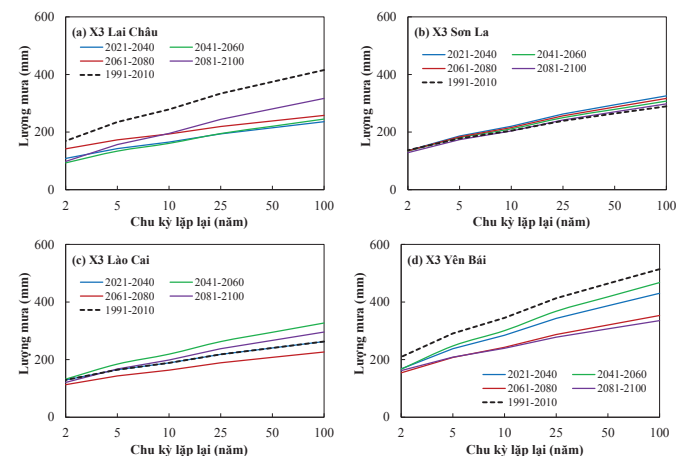
Đánh giá biến động về tần suất mưa lớn

Các hình 5, 6 minh họa dự tính về tần suất mưa lớn ở các thời kỳ khí hậu trong tương lai tại một số vị trí trạm quan trắc ở lưu vực sông Đà - Thao (phần lãnh thổ Việt Nam) so với giai đoạn khí hậu cơ sở. Tương ứng với xu thế về tâm mưa lớn, tần suất mưa lớn thời đoạn ngắn được dự báo tăng nhẹ ở các trạm Sơn La và Lào Cai, nhưng lại có xu thế giảm rõ rệt ở các trạm Lai Châu và Yên Bái. Lượng mưa gia tăng chủ yếu được dự báo cho thời đoạn 1 đến 3 ngày, trung bình khoảng 10% được dự tính cho khu vực Sơn La. Trong khi đó trên toàn lưu vực, lượng mưa thời đoạn 5 ngày liên tục đều được dự tính có xu hướng giảm, giảm nhiều nhất là ở Lai Châu, trung bình khoảng 30% và 20% ở khu vực Yên Bái.

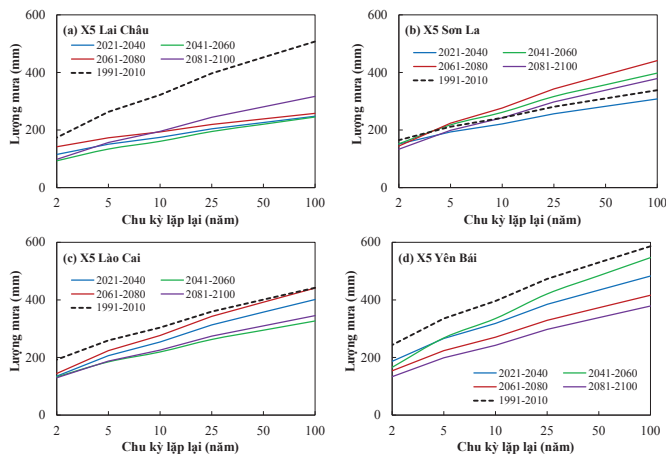
Xu thế biến động mưa lớn thời đoạn ngắn cũng không thể hiện rõ quy luật tương ứng với các giai đoạn khí hậu trong tương lai, nhưng nhìn chung, càng về cuối thế kỷ thì mức độ biến động càng lớn.



Hình 5. Tần suất mưa 1 ngày max (X1) tại Lai Châu, Sơn La, Lào Cai và Yên Bái trong tương lai so với giai đoạn cơ sở 1991-2010.



Hình 6. Tần suất mưa 3 ngày max (X3) tại Lai Châu, Sơn La, Lào Cai và Yên Bái trong tương lai so với giai đoạn cơ sở 1991-2010.



Hình 7. Tần suất mưa 5 ngày max (X5) tại Lai Châu, Sơn La, Lào Cai và Yên Bái trong tương lai so với giai đoạn cơ sở 1991-2010.

Kết luận

Đặc điểm nổi bật nhất của mô hình chi tiết hóa động lực đó là khả năng mô phỏng tốt các hiện tượng thời tiết cực đoan xảy ra ở quy mô nhỏ do những cải tiến về cấu trúc và độ phân giải của mô hình. Trên cơ sở đó, nghiên cứu đã đánh giá được biến động về không gian và thời gian của các đặc trưng mưa lớn thời đoạn ngắn cho lưu vực sông Đà - Thao. Trong đó, mưa lớn được dự tính sẽ gia tăng ở nhiều nơi trên lưu vực, dẫn đến tăng rủi ro lũ lụt cho khu vực hạ du. Ngược lại, cũng có một số nơi mưa lớn được dự tính sẽ giảm. Tuy vẫn còn tồn tại sự không chắc chắn trong kết quả đánh giá do sai số mô hình và tính bất định của kịch bản dự báo, các kết quả của nghiên cứu này được cho là tài liệu tham khảo tốt ở cấp độ lưu vực sông, hỗ trợ quá trình ra quyết định về thích ứng với BĐKH và giảm nhẹ rủi ro thiên tai cho hạ du.

LỜI CẢM ƠN

Nội dung bài báo là một phần kết quả nghiên cứu của Tiểu dự án 30/FIRST/1a/KLORCE “Tiếp thu công nghệ tính toán mưa, lũ lớn cho các lưu vực sông liên quốc gia trong điều kiện hạn chế hoặc không có dữ liệu đo đạc - Áp dụng thử nghiệm cho lưu vực sông Đà - Thao (bao gồm cả phần lưu vực thuộc lãnh thổ Trung Quốc)”, do Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về động lực học sông biển và CHRL - Hoa Kỳ thực hiện năm 2018-2019. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] H. Endo, A. Kitoh, T. Ose, R. Mizuta, S. Kusunoki (2013), “Erratum: future changes and uncertainties in Asian precipitation simulated by multiphysics and multi-sea surface temperature ensemble experiments with high - resolution Meteorological Research Institute atmospheric general circulation models (MRI-AGCMs)”, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **117**, Doi:10.1029/2012JD017874.

[2] IPCC (2014), *Climate Change 2014 Synthesis Report: Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.

[3] D.H. Nam, K. Udo, A. Mano (2013), “Assessment of future flood intensification in Central Vietnam using a super-high-resolution climate model output”, *J. Water Clim. Chang.*, **4**(4), pp.373-389.

[4] Phan Văn Tân, Ngô Đức Thành (2013), “BĐKH ở Việt Nam: Một số kết quả nghiên cứu, thách thức và cơ hội trong hội nhập quốc tế”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội: Các Khoa học Trái đất và Môi trường*, **29**(2), tr.42-55.

[5] T. Ngo-Duc, C. Kieu, T. Phan-Van, M. Thatcher (2014), “Climate projection for Vietnam based on regional climate models”, *Climate Research*, **60**, pp.199-213.

[6] M.L. Kavvas, S. Kure, Z.Q. Chen, N. Ohara, S. Jang (2012), “WEHY-HCM for modeling interactive atmospheric - hydrologic processes at watershed scale. I: model description”, *J. Hydrol. Eng.*, **18**(10), pp.1262-1271.

[7] Z.Q. Chen, M.L. Kavvas, K. Fukami, J. Yoshitani, T. Matsuura (2004), “Watershed environmental hydrology (WEHY) model: model application”, *J. Hydrol. Eng.*, **9**(6), pp.480-490.

[8] C. Ho, A. Nguyen, A. Ercan, M.L. Kavvas, V. Nguyen, T. Nguyen (2018), “Assessment of atmospheric conditions over the Hong - Thai Binh river watershed by means of dynamically downscaled ERA-20C reanalysis data”, *Journal of Water and Climate Change*, Doi: org/10.2166/wcc.2018.291.

[9] D.H. Nam, K. Udo, A. Mano (2013), “Downscaling super-high-resolution climate model output for extreme rainfall projection”, *J. Japan Soc. Civ. Eng. Ser. B1 (Hydraulic Eng.)*, **69**, pp.121-126.

[10] A.B.G. Klein Tank, F.W. Zwiers (2009), *Guidelines on analysis of extremes in a changing climate in support of informed decisions for adaptation*, World Meteorological Organization.

[11] Hồ Việt Cường, Trịnh Quang Toàn, Đỗ Hoài Nam, Phan Cao Dương (2019), “Đánh giá biến động cực trị mưa trên lưu vực sông Đà - Thao bằng việc sử dụng bộ mô hình khí tượng thủy văn kết hợp WEHY-HCM”, *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn* (đã chấp nhận đăng bài).

[12] Hồ Việt Cường, Trịnh Quang Toàn và nnk, *Tiểu dự án 30/FIRST/1a/ KLORCE “Tiếp thu công nghệ tính toán mưa, lũ lớn cho các lưu vực sông liên quốc gia trong điều kiện hạn chế hoặc không có dữ liệu đo đạc - Áp dụng thử nghiệm cho lưu vực sông Đà - Thao (bao gồm cả phần lưu vực thuộc lãnh thổ Trung Quốc)”*, Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về động lực học sông biển, năm 2018-2019.

[13] T.R. Karl, N. Nicholls, A. Ghazi (1999), “CLIVAR/GCOS/WMO workshop on indices and indicators for climate extremes: Workshop summary”, *Climatic Change*, **42**, pp.3-7.

[14] Y. Hirabayashi, et al. (2013), “Global flood risk under climate change”, *Nat. Clim. Chang.*, **3**, pp.816-822.

[15] L. Alfieri, P. Burek, L. Feyen, G. Forzieri (2015), “Global warming increases the frequency of river floods in Europe”, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **19**, pp.2247-2260.

[16] J.R.M. Hosking (1990), “L-Moments: analysis and estimation of distributions using linear combinations of order statistics”, *Journal of the Royal Statistical Society Series B*, **52**(1), pp.105-124.

[17] H. Endo, A. Kitoh, T. Ose, R. Mizuta, and S. Kusunoki (2012), “Future changes and uncertainties in Asian precipitation simulated by multiphysics and multi-sea surface temperature ensemble experiments with high-resolution Meteorological Research Institute atmospheric general circulation models (MRI-AGCMs)”, *Journal of Geophysical Research*, **117**, doi: 10.1029/2012JD017874.

Kem tản nhiệt với độ dẫn nhiệt cao nền silicon chứa thành phần graphene

Mai Thị Phụng^{1,2}, Nguyễn Tuấn Hồng³, Bùi Hùng Thắng^{1,3*},
Phạm Văn Trình¹, Nguyễn Việt Tuyên⁴, Nguyễn Năng Định², Phan Ngọc Minh^{1,3,5}

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Trung tâm Phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁴Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁵Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 31/5/2019; ngày chuyển phản biện 3/6/2019; ngày nhận phản biện 1/7/2019; ngày chấp nhận đăng 18/7/2019

Tóm tắt:

Kem tản nhiệt nền silicon là vật liệu giao diện nhiệt điển hình được sử dụng để nâng cao hiệu quả trao đổi nhiệt ở lớp tiếp giáp giữa nguồn nhiệt và bộ tản nhiệt của linh kiện điện tử. Để tăng hệ số dẫn nhiệt của kem nền silicon, các chất đệm có độ dẫn nhiệt cao được thêm vào và phân tán đồng đều trong nền kem, chẳng hạn như nhôm oxit, kẽm oxit, graphit, bột nhôm... Graphene là vật liệu có nhiều tính chất cơ lý ưu việt, trong đó có hệ số dẫn nhiệt cao ($k \sim 5000$ W/m.K), do vậy vật liệu này có tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực tản nhiệt cho các linh kiện và thiết bị công suất lớn nói chung, trong kem tản nhiệt nói riêng. Bài báo này trình bày một số kết quả thu được trong việc chế tạo và khảo sát tính chất của kem tản nhiệt nền silicon chứa thành phần graphene. Để tăng khả năng phân tán của graphene trong nền kem silicon, graphene được biến tính gắn nhóm chức -COOH và sử dụng thiết bị nghiền bi năng lượng cao 8000D Mixer/Mill trong quá trình phân tán. Kết quả khảo sát cho thấy, độ dẫn nhiệt của kem tăng lên theo hàm lượng của graphene, ứng với 1% thể tích của graphene thì độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt tăng lên đến 230%. Như vậy, vật liệu graphene đã giúp cải thiện tính dẫn nhiệt của kem tản nhiệt nền silicon, có tiềm năng ứng dụng lớn trong việc nâng cao hiệu quả tản nhiệt cho các linh kiện điện tử và các thiết bị công suất lớn.

Từ khóa: graphene, hệ số dẫn nhiệt, kem tản nhiệt, silicon.

Chỉ số phân loại: 1.8

Đặt vấn đề

Gần đây, sự phát triển của công nghệ vi điện tử, nano điện tử cho phép các linh kiện điện tử và quang tử tăng mạnh cả về mật độ linh kiện, công suất và tốc độ hoạt động [1]. Tuy nhiên, các linh kiện điện tử công suất cao như diode phát quang công suất cao High Brightness LED (HB-LED) hay vi xử lý máy tính (CPU) khi hoạt động trong một thời gian dài sẽ tiêu tốn năng lượng và giải phóng nhiệt lượng lớn, làm ảnh hưởng đến tuổi thọ của thiết bị [2]. Do vậy việc cải tiến, nâng cao hiệu quả tản nhiệt sẽ giúp kéo dài tuổi thọ, tăng hiệu suất và công suất phát quang, nâng cao tốc độ và hiệu quả hoạt động của linh kiện và thiết bị điện tử công suất [3, 4].

Do giữa bề mặt của nguồn nhiệt và bộ tản nhiệt không bằng phẳng, có độ nhám tạo thành các khe không khí với độ dẫn nhiệt thấp ($0,026$ W/m.K), nên việc sử dụng kem tản nhiệt để nâng cao hiệu quả trao đổi nhiệt tại lớp tiếp giáp là rất cần thiết [5]. Kem tản nhiệt có cấu tạo từ hai thành phần chính là nền polyme và chất đệm, trong đó silicon là một hợp chất polyme thường được sử dụng làm chất nền do sự ổn định nhiệt độ, đặc tính ướt, năng lượng bề mặt thấp để có thể trải đều trên bề mặt lớp tiếp giáp giữa

linh kiện điện tử và hệ thống tản nhiệt [6-7]. Thành phần dẫn nhiệt chính trong kem tản nhiệt silicon là chất đệm, chúng là các hạt kích thước μm với độ dẫn nhiệt cao được phân tán đồng đều trong nền silicon như hạt cacbon, nhôm oxit, kẽm oxit, graphit... [8-12]. Để nâng cao hơn nữa hệ số dẫn nhiệt của kem thì một số vật liệu nano đã được nghiên cứu sử dụng làm chất đệm như hạt cầu nano cacbon, ống nano cacbon... [13, 15].

Graphene là vật liệu nano cacbon hai chiều, tạo thành từ các lớp nguyên tử cacbon được sắp xếp theo mạng lục giác với liên kết sp^2 [16]. Graphene đã thu hút được sự quan tâm sâu sắc trong nhiều lĩnh vực do các tính chất vật lý và hóa học đặc biệt của chúng. Nghiên cứu của Baladin và cộng sự chỉ ra rằng, độ dẫn nhiệt trong mặt phẳng của graphene đơn lớp lên tới 5200 W/m.K [17] (so với độ dẫn nhiệt của CNTs là 2000 W/m.K và Ag là 410 W/m.K) [18, 19]. Tính dẫn nhiệt ưu việt của graphene [20, 21] đã mở ra tiềm năng ứng dụng lớn trong tản nhiệt cho các thiết bị công suất cao [22-24].

Trên thế giới đã có nghiên cứu về ứng dụng graphene trong kem tản nhiệt silicon, tuy nhiên nghiên cứu này sử dụng graphene

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

High thermal conductive silicone grease containing graphene

Thi Phuong Mai^{1,2}, Tuan Hong Nguyen³,
Hung Thang Bui^{1,3*}, Van Trinh Pham¹,
Viet Tuyen Nguyen⁴, Nang Dinh Nguyen³, Ngoc Minh Phan^{1,3,5}

¹Materials Science Institute,

Vietnam Academy of Science and Technology

²University of Technology, Vietnam National University, Hanoi

³High Technology Development Center,

Vietnam Academy of Science and Technology

⁴University of Sciences, Vietnam National University, Hanoi

⁵Graduate of Science and Technology,

Vietnam Academy of Science and Technology

Received 31 May 2019; accepted 18 July 2019

Abstract:

Silicone grease is a typical thermal interface material, which is used to improve the heat exchange efficiency in the junction between the heat source and the heat sink of electronic components. To increase the thermal conductivity of silicone grease, high thermal conductive additives (aluminum oxide, zinc oxide, graphite, aluminum powder...) are added and evenly dispersed in the based grease. Graphene is known as the material owning many excellent properties such as low density, high hardness, and high thermal conductivity. It suggests an approach to the application of graphene as an additive to enhance thermal conductivity of silicone grease. In this paper, we present some obtained results in the fabrication of high thermal conductive grease containing graphene. The 8000D Mixer/Mill (High-Energy Ball Mill) equipment was used to mix carboxylated graphene nanoplatelets (GNPs) and silicone. The thermal conductivity of the obtained grease was examined by Transient Hot Bridge THB-100 equipment. The results exhibited that GNPs was efficient for the thermal conductivity enhancement of silicone grease, and it provided a thermal conductivity enhancement upto 230% with 1.00 vol.% of GNPs. The obtained results confirmed the advantages of graphene as an additive in grease for the heat dissipation of high power electronic devices.

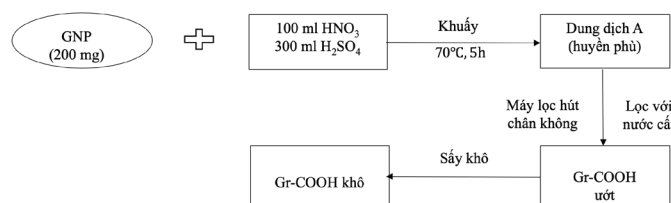
Keywords: graphene, silicone, thermal conductivity coefficient, thermal grease.

Classification number: 1.8

để phân tán trực tiếp vào dầu silicon bằng thiết bị khuấy trộn cơ học [25]. Việc sử dụng thiết bị nghiền bi năng lượng cao để phân tán graphene vào nền kem silicon vẫn chưa được nghiên cứu. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả thu được trong chế tạo và khảo sát tính chất kem tản nhiệt chứa thành phần graphene nanoplatelets bằng cách sử dụng phương pháp biến tính chức năng hóa nhóm -COOH và sử dụng thiết bị nghiền bi năng lượng cao 8000D Mixer/Mill để nâng cao hiệu quả phân tán của graphene trong nền kem tản nhiệt silicon.

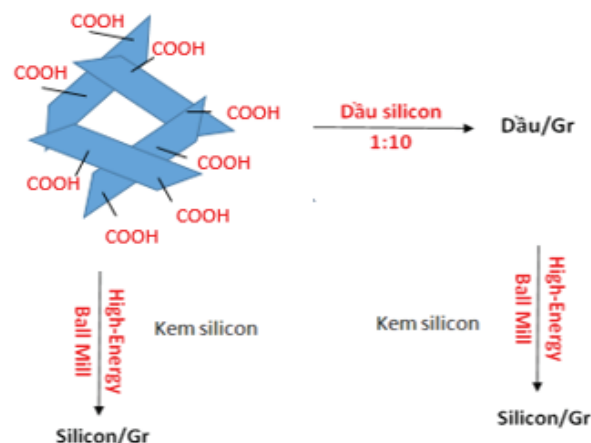
Nội dung nghiên cứu

Vật liệu graphene nanoplatelets (GNP) được mua từ Hãng ACS Material với độ sạch là 99,5%, độ dày 2-10 nm, đường kính khoảng 5 μm , khối lượng riêng 2,3 g/cm^3 , diện tích bề mặt 20-40 m^2/g . Bề mặt của graphene được biến tính gắn nhóm chức carboxyl để nâng cao hiệu quả phân tán trong nền kem tản nhiệt silicon [26]. Các hóa chất được sử dụng để thực hiện quy trình biến tính bao gồm HNO_3 (Merck), H_2SO_4 (Merck). Dầu silicon sử dụng trong nghiên cứu là polydimethylsiloxane của Hãng Momentive với độ nhớt 350 cst và nhiệt độ bay hơi khoảng 300°C. Quá trình graphene biến tính gắn nhóm chức được thực hiện theo quy trình như hình 1.



Hình 1. Quy trình biến tính graphene với nhóm chức Gr-COOH.

Sau khi gắn nhóm chức thành công, nhóm nghiên cứu chế tạo kem tản nhiệt theo hai quy trình như hình 2 và so sánh kết quả giữa hai quy trình này để tìm được quy trình phù hợp trong việc chế tạo kem.



Hình 2. Quy trình tổng hợp kem tản nhiệt nền silicon chứa thành phần graphene.

• Quy trình 1:

- Bước 1: khuấy trộn vật liệu Gr-COOH với kem nền silicon bằng phương pháp cơ học thông thường để thu được hỗn hợp.

- Bước 2: nghiền hỗn hợp thu được ở bước 1 bằng thiết bị 8000D Mixer/Mill (High-Energy Ball Mill) trong thời gian từ 0,5-3 giờ để thu được kem tản nhiệt nền silicon chứa thành phần graphene.

• Quy trình 2:

- Bước 1: pha trộn vật liệu Gr-COOH vào dầu silicon với tỷ lệ 1:10 thu được hỗn hợp dầu/Gr.

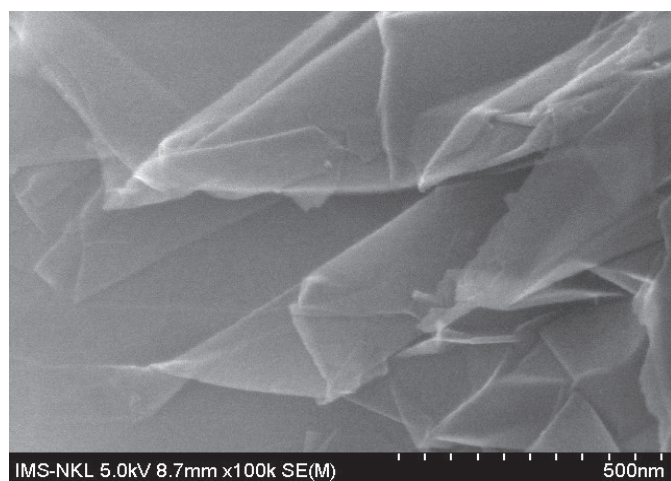
- Bước 2: khuấy trộn hỗn hợp dầu/Gr với kem nền silicon.

- Bước 3: nghiền hỗn hợp thu được ở bước 2 bằng thiết bị 8000D Mixer /Mill (High-Energy Ball Mill) trong thời gian từ 0,5-3 giờ để thu được kem tản nhiệt nền silicon chứa thành phần graphene.

Kính hiển vi điện tử quét phân giải siêu cao (FESEM) được sử dụng để kiểm tra hình thái học bề mặt và sự phân tán của graphene trong nền kem tản nhiệt. Thành phần hóa học trong kem tản nhiệt được kiểm tra bởi thiết bị quang phổ chuyển đổi hồng ngoại FTIR. Phổ tán xạ Raman được sử dụng để kiểm tra những biến đổi cấu trúc vật liệu graphene sau khi biến tính gắn nhóm chức -COOH. Độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt được xác định bằng thiết bị Transient Hot Bridge THB-100.

Kết quả

Hình 3 là ảnh FESEM của các hạt graphene nanoplatelets, độ dày của graphene trong phạm vi từ 2-10 nm, đường kính trung bình khoảng 5 μm với độ sạch cao và độ tinh khiết 99%.

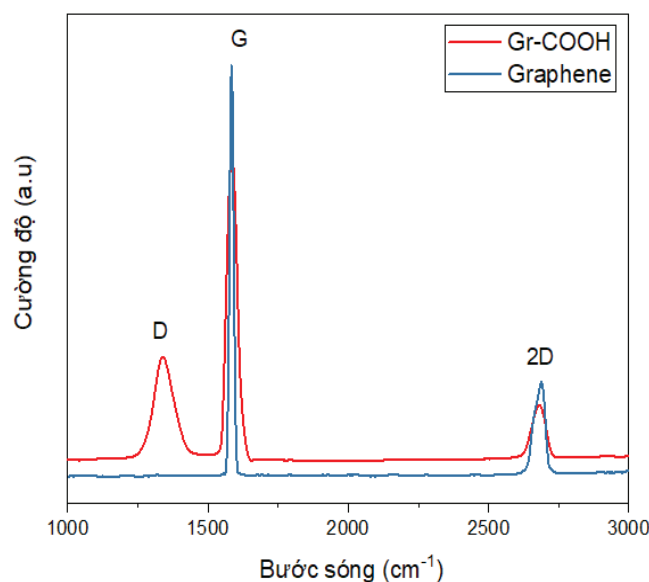


Hình 3. Ảnh FESEM của graphene nanoplatelets.

Hình 4 là phổ tán xạ Raman của vật liệu trước và sau khi biến tính gắn nhóm chức -COOH. Với vật liệu graphene kết quả cho thấy, các đặc điểm nổi bật nhất của graphene ở bước sóng 1584 cm^{-1} là dải G (graphit) và dải 2D ở bước sóng 2682 cm^{-1} [26]. Đỉnh

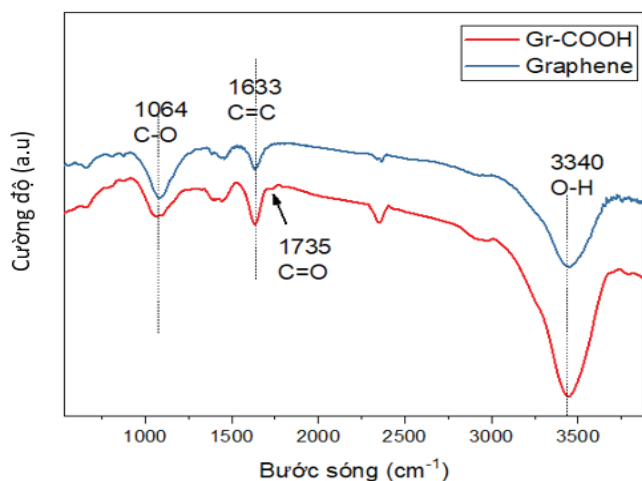
G sinh ra từ mạng graphene đặc trưng cho tính trật tự của cấu trúc trong đó các nguyên tử cacbon sắp xếp theo trật tự dạng vòng sáu cạnh. Đỉnh 2D là dải đặc trưng của graphene, nó được hình thành từ dao động của các nguyên tử cacbon ở trạng thái sp^2 [26]. Như vậy, với graphene chưa biến tính kết quả cho thấy graphene không xuất hiện dải D, thể hiện rằng graphene có độ tinh khiết cao.

Kết quả Raman của Gr-COOH xuất hiện dải D tại bước sóng 1340 cm^{-1} thể hiện khiếm khuyết của vật liệu graphene. Điều này cho thấy sự tấn công của axit vào mạng graphene, do đó tạo điều kiện cho sự neo đậu của các nhóm -COOH trên graphene. Tỷ lệ cường độ dải D so với dải G (I_D/I_G) thể hiện độ sai hỏng của graphene [27]. Sự gia tăng tỷ lệ cường độ đỉnh I_D/I_G cho thấy sự biến đổi từ liên kết sp^2 (C=C) thành liên kết sp^3 (C-C) trên bề mặt graphene sau khi xử lý biến tính trong hỗn hợp dung dịch axit HNO_3 và H_2SO_4 [28].

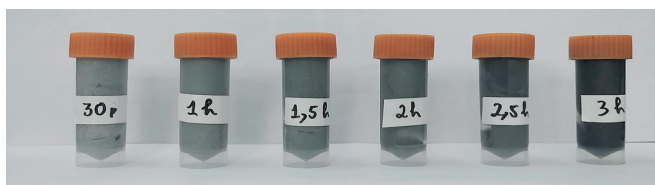


Hình 4. Phổ Raman của GNP và Gr-COOH.

Hình 5 là kết quả đo phổ hồng ngoại biến đổi FTIR của vật liệu graphene và Gr-COOH. Kết quả cho thấy tồn tại các đỉnh đặc trưng ở bước sóng 3340 cm^{-1} , đây là đỉnh đặc trưng cho sự dao động kéo dài của liên kết O-H trong H_2O [29]. Các đỉnh dao động trong vùng 3340 cm^{-1} có xu hướng mở rộng về phía tần số thấp sau khi biến tính là do ảnh hưởng của các liên kết O-H trong nhóm -COOH. Kết quả cho thấy, sự xuất hiện thêm đỉnh ở bước sóng 1633 cm^{-1} được cho là sự rung động trong mặt phẳng (C=C) của than chì và đỉnh 1064 cm^{-1} hiển thị sự rung động của liên kết C-O. Kết quả phổ hồng ngoại của Gr-COOH cho thấy xuất hiện thêm đỉnh 1708 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết C=O trong nhóm -COOH [29]. Các đỉnh đặc trưng trên phổ FTIR đã cho thấy sự tồn tại của nhóm carboxyl trên bề mặt graphene sau khi được xử lý gắn nhóm chức bằng hỗn hợp axit HNO_3 và H_2SO_4 .



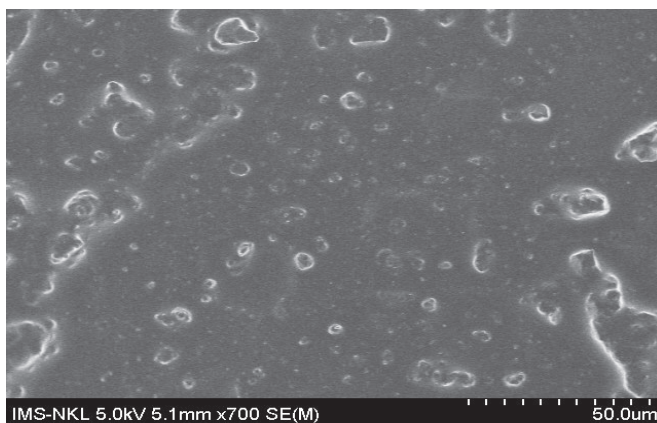
Hình 5. Phổ FTIR của graphene và Gr-COOH.



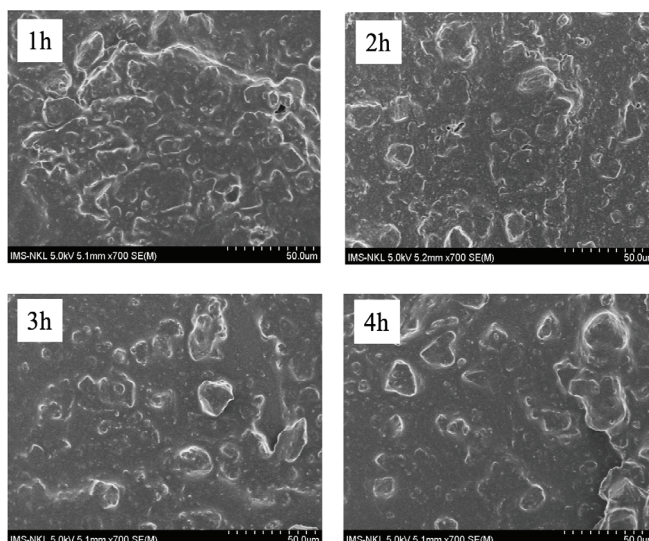
Hình 6. Hình ảnh mẫu kem được chế tạo với thời gian nghiền khác nhau.

Hình 6 là ảnh chụp của kem tản nhiệt silicon chứa 1 vol.% với thời gian nghiền khác nhau theo quy trình 1. Có thể nhận thấy, về mặt trực quan khi tăng thời gian nghiền từ 30 phút lên đến 3 giờ thì màu sắc của kem tản nhiệt sẫm dần, điều này cho thấy hiệu quả phân tán tăng theo thời gian nghiền và đạt được giá trị tối ưu sau thời gian nghiền đủ lớn. Vì vậy, phương pháp SEM đã được sử dụng để khảo sát sự phân tán của graphene trong nền kem để xác định thời gian nghiền tối ưu.

Hình 7 là ảnh SEM của kem tản nhiệt silicon được sử dụng trong nghiên cứu, kết quả cho thấy kem chứa một số chất độn có kích thước lớn và nhỏ phân bố trong kem. Sự tồn tại của chất độn kích thước khác nhau có tác dụng hình thành cấu trúc xen kẽ dày đặc trong kem silicon, thuận lợi cho việc dẫn nhiệt trong nền kem.



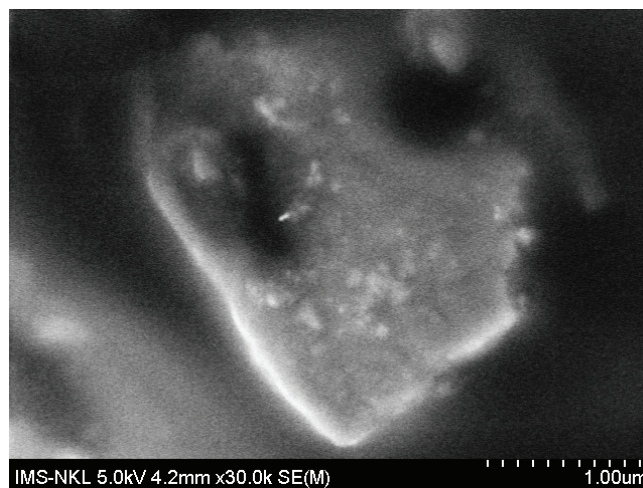
Hình 7. Ảnh FESEM của kem nền silicon.



Hình 8. Ảnh FESEM của kem tản nhiệt chứa Gr-COOH theo thời gian nghiền.

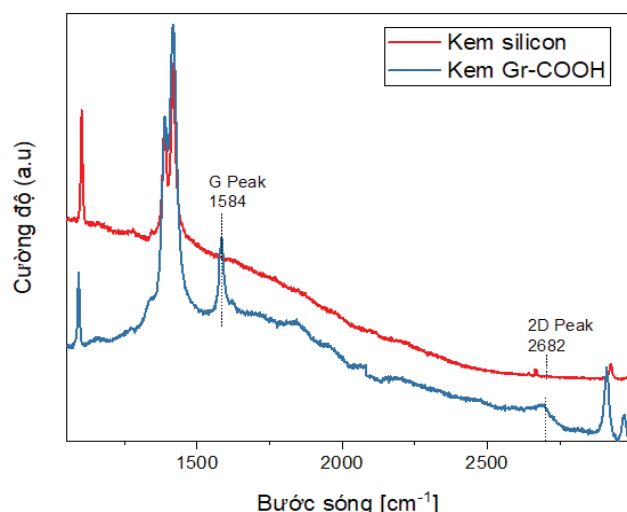
Hình 8 là ảnh SEM của kem tản nhiệt chứa Gr-COOH ở độ phân giải cao theo thời gian nghiền từ 1 giờ đến 4 giờ theo quy trình 1. Kết quả cho thấy với thời gian nghiền 1 giờ thì vẫn còn hiện tượng tụ đám của graphene trong nền kem tản nhiệt. Khi tăng thời gian nghiền lên thì hiện tượng tụ đám giảm xuống và graphene đạt hiệu quả phân tán tốt ở thời gian nghiền ít nhất 3 giờ. So sánh giữa kết quả nghiền trong thời gian 3 giờ và 4 giờ thì thấy có sự tương đồng nhau về sự phân tán, vì vậy có thể kết luận thời gian nghiền tối ưu để phân tán graphene trong nền kem tản nhiệt silicon là 3 giờ.

Hình 9 là ảnh SEM của kem tản nhiệt chứa Gr-COOH ở độ phân giải cao, thể hiện graphene phân tán đồng đều trong kem và nền silicon phủ đều lên các tấm graphene. Như vậy, graphene có khả năng tương thích tốt và phân tán tốt trong kem silicon, do đó làm tăng khả năng dẫn nhiệt của kem.



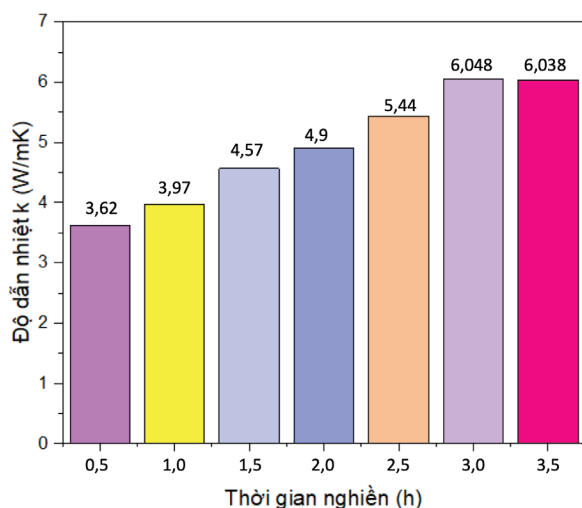
Hình 9. Ảnh FESEM của kem tản nhiệt chứa Gr-COOH ở độ phân giải cao.

Hình 10 là phổ Raman của kem nhiệt chứa 1 vol.% Gr-COOH. Trên kết quả Raman của kem xuất hiện đỉnh đặc trưng của graphene, đỉnh G ở bước sóng 1584 cm^{-1} và đỉnh đặc trưng cho liên kết sp^2 2D ở bước sóng 2682 cm^{-1} . Như vậy, các đỉnh đặc trưng graphene xuất hiện trong phổ Raman của kem tản nhiệt đã khẳng định rằng graphene có sự tương thích, phân tán tốt và không biến đổi về mặt hóa học khi pha trộn vào nền kem tản nhiệt silicon.



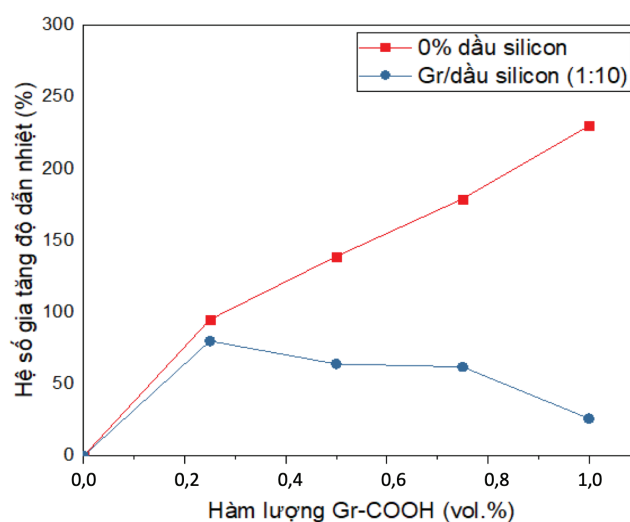
Hình 10. Phổ Raman của kem tản nhiệt.

Hình 11 là kết quả khảo sát độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt chứa 1% graphene theo thời gian nghiền khác nhau từ 30 phút đến 3,5 giờ. Kết quả khảo sát độ dẫn nhiệt của kem với thời gian nghiền khác nhau cho thấy độ dẫn nhiệt tăng khi thời gian nghiền mẫu tăng. Với thời gian nghiền 3 giờ độ dẫn đạt giá trị cao nhất là $6,048\text{ W/mK}$. Điều này cho thấy sự ảnh hưởng của hiệu quả phân tán graphene đến độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt là rất lớn. Khi tăng thời gian nghiền hơn 3 giờ thì độ dẫn nhiệt không có sự thay đổi nhiều và đạt tới giá trị bão hòa, điều này là phù hợp và một lần nữa khẳng định thời gian nghiền tối ưu là 3 giờ.



Hình 11. Kết quả độ dẫn nhiệt với thời gian nghiền khác nhau.

Để đánh giá sự ảnh hưởng của dầu silicon trong quy trình chế tạo, chúng tôi tiến hành khảo sát độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt nền silicon chứa thành phần graphene theo hai quy trình chế tạo đã nêu ở trên (hình 12). Kết quả đo độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt graphene ứng với quy trình 1 cho thấy, với hàm lượng thể tích của graphene là 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1% thì độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt tăng lên lần lượt là 95%, 139%, 179%, 230%. Kết quả đo độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt graphene ứng với quy trình 2 cho thấy, khi hàm lượng thể tích của graphene là 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1% thì độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt tăng lên lần lượt là 80%, 64,28%, 62%, 26%. Những kết quả này đã cho thấy sự khác biệt về độ dẫn nhiệt giữa hai quy trình: với quy trình 1 thì độ dẫn nhiệt của kem tăng theo hàm lượng graphene, trong khi theo quy trình 2 thì độ dẫn nhiệt của kem lại giảm dần khi hàm lượng của graphene vượt quá 0,25%. Điều này được giải thích do quy trình 2 nhóm nghiên cứu sử dụng dầu silicone để hỗ trợ sự phân tán của graphene trong nền kem tản nhiệt. Tuy nhiên, việc đưa thêm dầu silicon vào nền kem sẽ càng làm loãng kem tản nhiệt, làm giảm tỷ lệ của chất đệm có độ dẫn nhiệt cao và tăng tỷ lệ của dầu silicon có độ dẫn nhiệt thấp, dẫn đến độ dẫn nhiệt tổng thể của kem giảm.



Hình 12. Kết quả độ dẫn nhiệt của kem chứa Gr-COOH.

Với phương pháp khuấy trộn cơ học mà Wei Yu và cộng sự đã thực hiện kết quả cho thấy độ dẫn nhiệt của kem tăng lên đến 668% với nồng độ graphene cao 4,25%. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi tuy thực hiện với nồng độ graphene thấp là 1% nhưng độ dẫn nhiệt đã được cải thiện đáng kể, tăng lên 230%, tức là gấp 3,3 lần so với kem nền silicon ban đầu. Trong khi đó ở hàm lượng graphene 1% tương ứng thì kết quả mà nhóm Wei Yu đạt được có độ dẫn nhiệt chỉ tăng lên khoảng 160%. Như vậy có thể thấy, phương pháp nghiền bi năng lượng cao cho hiệu quả phân tán graphene rất tốt và giúp nâng cao đáng kể hệ số dẫn nhiệt cho kem tản nhiệt chứa thành phần graphene.

Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công kem tản nhiệt nền silicon gia cường vật liệu Gr-COOH. Kết quả phân tích Raman, FTIR cho

thấy sự tồn tại của nhóm carboxyl trên bề mặt graphene sau khi được xử lý gắn nhóm chức hóa học bằng hỗn hợp axit HNO_3 và H_2SO_4 . Các ảnh FESEM đã chứng minh rằng, vật liệu graphene sau khi gắn nhóm chức -COOH đã phân tán tốt trong kem bằng cách sử dụng thiết bị nghiền bi năng lượng cao. Kết quả khảo sát thời gian nghiền cho thấy thời gian nghiền tối ưu là 3 giờ để đạt được sự phân tán tốt của graphene trong nền kem tản nhiệt. Độ dẫn nhiệt được khảo sát bởi thiết bị Transient Hot Bridge THB-100 đã cho thấy độ dẫn nhiệt của kem tăng theo hàm lượng của Gr-COOH, ứng với tỷ lệ 1% thể tích Gr-COOH cho sự gia tăng độ dẫn nhiệt của kem silicon lên đến 230%. Các kết quả thu được đã khẳng định graphene là phụ gia ưu việt cho kem tản nhiệt silicon và có tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực tản nhiệt cho các thiết bị điện tử công suất cao.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện với sự tài trợ kinh phí từ tiêu dự án mã số 16/FIRST/1.a/IMS thuộc Dự án “Đẩy mạnh đổi mới sáng tạo thông qua nghiên cứu, khoa học và công nghệ” - FIRST.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Lundstrom (2002), “Is nanoelectronics the future of microelectronics?”, *Proceedings of the International Symposium on Low Power Electronics and Design*, pp.172-177.
- [2] M. Iyengar, K.J.L. Geisler, and B. Sammakia (2014), *Cooling of Microelectronic and Nanoelectronic Equipment*, 3, World Scientific Publishing Company.
- [3] R. Viswanath, M. Group, and I. Corp (2000), “Thermal Performance Challenges from Silicon to Systems”, *Intel Technol. J.* **Q3**, pp.1-16.
- [4] F. Sarvar, D. Whalley, and P. Conway (2006), “Thermal Interface Materials - A Review of the State of the Art”, *2006 1st Electron. Syst. Technol. Conf.*, 2, pp.1292-1302.
- [5] C.P. Feng, et al. (2019), “Superior thermal interface materials for thermal management”, *Compos. Commun.*, **12**, pp.80-85.
- [6] D.D. Chung (2001), “Materials for thermal conduction”, *Appl. Therm. Eng.*, **21(16)**, pp.1593-1605.
- [7] J. Hansson, T.M.J. Nilsson, L. Ye, and J. Liu (2018), “Novel nanostructured thermal interface materials: a review”, *Int. Mater. Rev.*, **63(1)**, pp.22-45.
- [8] C.-K. Leong and D.D.L. Chung (2003), “Carbon black dispersions as thermal pastes that surpass solder in providing high thermal contact conductance”, *Carbon N.Y.*, **41(13)**, pp.2459-2469.
- [9] W. Zhou, S. Qi, C. Tu, H. Zhao, C. Wang, and J. Kou (2007), “Effect of the particle size of Al_2O_3 on the properties of filled heat-conductive silicone rubber”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104(2)**, pp.1312-1318.
- [10] L.C. Sim, S.R. Ramanan, H. Ismail, K.N. Seetharamu, and T.J. Goh (2005), “Thermal characterization of Al_2O_3 and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes”, *Thermochim. Acta*, **430(1-2)**, pp.155-165.
- [11] W.-Y. Zhou, S.-H. Qi, H.-Z. Zhao, and N.-L. Liu (2007), “Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle”, *Polym. Compos.*, **28(1)**, pp.23-28.
- [12] S. Seki, R. Endoh, and M. Takeda (2018), “Evaluation of thermal resistance of various thermal grease”, *2018 International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC)*, pp.576-578.
- [13] S. Shaikh, K. Lafdi, and E. Silverman (2007), “The effect of a CNT interface on the thermal resistance of contacting surfaces”, *Carbon N.Y.*, **45(4)**, pp.695-703.
- [14] H. Chen, H. Wei, M. Chen, F. Meng, H. Li, and Q. Li (2013), “Enhancing the effectiveness of silicone thermal grease by the addition of functionalized carbon nanotubes”, *Appl. Surf. Sci.*, **283**, pp.525-531.
- [15] T. Tomimura, S. Nomura, and M. Okuyama (2007), “Simple Measuring Method of Thermal Conductivity of Silicone Grease and Effect of Carbon Nanomaterials on Its Thermal Conductivity”, *ASME/JSME 2007 Thermal Engineering Heat Transfer Summer Conference*, 3, pp.449-453.
- [16] K.S. Novoselov (2004), “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, **306(5696)**, pp.666-669.
- [17] A.A. Baladin, et al. (2008), “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”, *Nano Lett.*, **8(3)**, pp.902-907.
- [18] H.T. Bui, V.C. Nguyen, V.T. Pham, T.T.T. Ngo, and N.M. Phan (2011), “Thermal dissipation media for high power electronic devices using a carbon nanotube-based composite”, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **2(2)**, p.025002.
- [19] J.R. Gaier, Y. YoderVandenberg, S. Berkebile, H. Stueben, and F. Balagadde (2003), “The electrical and thermal conductivity of woven pristine and intercalated graphite fiber-polymer composites”, *Carbon N.Y.*, **41(12)**, pp.2187-2193.
- [20] K.I. Bolotin, et al. (2008), “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”, *Solid State Commun.*, **146(9-10)**, pp.351-355.
- [21] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone (2008), “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science*, **321(5887)**, pp.385-388.
- [22] A. Mura, F. Curà, and F. Adamo (2018), “Evaluation of graphene grease compound as lubricant for spline couplings”, *Tribol. Int.*, **117**, pp.162-167.
- [23] S.-Y. Lee, P. Singh, and R.L. Mahajan (2019), “Role of oxygen functional groups for improved performance of graphene-silicone composites as a thermal interface material”, *Carbon N.Y.*, **145**, pp.131-139.
- [24] W. Yu, H. Xie, L. Yin, J. Zhao, L. Xia, and L. Chen (2015), “Exceptionally high thermal conductivity of thermal grease: Synergistic effects of graphene and alumina”, *Int. J. Therm. Sci.*, **91**, pp.76-82.
- [25] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Z. Zhu, J. Zhao, and Z. Zhang (2014), “Graphene based silicone thermal greases”, *Phys. Lett. A*, **378(3)**, pp.207-211.
- [26] B.H. Thang, P.V. Trinh, N.T. Huong, P.H. Khoi, P.N. Minh (2014), “Heat dissipation for the Intel Core i5 processor using multiwalled carbon-nanotube-based ethylene glycol”, *J. Korean Phys. Soc.*, **65**, pp.312-316.
- [27] Pham Van Trinh, Nguyen Ngoc Anh, Nguyen Tuan Hong, Phan Ngoc Hong, Phan Ngoc Minh, Bui Hung Thang (2018), “Experimental study on the thermal conductivity of ethylene glycol-based nanofluid containing Gr-CNT hybrid material”, *Journal of Molecular Liquids*, **269**, pp.344-353.
- [28] J. Jang, J. Bae, S. Yoon (2003), “A study on the effect of surface treatment of carbon nanotubes for liquid crystalline epoxide-carbon nanotube composites”, *J. Mater. Chem.*, **13**, pp.676-681.
- [29] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du (2003), “Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, pp.3712- 3718.

Nghiên cứu phương pháp chụp ảnh cắt lớp điện toán thể hệ thứ tư khảo sát tháp công nghiệp kích thước lớn

Đặng Nguyễn Thế Duy*, Nguyễn Thanh Châu,
Trần Thanh Minh, Nguyễn Văn Chuẩn, Nguyễn Ngọc Nhật Anh

Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp,
Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam

Ngày nhận bài 1/7/2019; ngày chuyển phản biện 4/7/2019; ngày nhận phản biện 5/8/2019; ngày chấp nhận đăng 19/8/2019

Tóm tắt:

Ngay sau khi thể hệ thứ nhất được phát minh vào cuối thập niên 60 của thế kỷ XX, công nghệ chụp cắt lớp điện toán (CT) đã phát triển một cách nhanh chóng chỉ trong khoảng thời gian hơn 10 năm sau đó. Thể hệ thứ 3 thương mại xuất hiện vào năm 1975, giúp giải quyết các vấn đề về thời gian đo đạc của hai thể hệ trước đó. Năm 1976, thể hệ thứ tư ra đời để giải quyết tiếp các vấn đề về kích thước mẫu, ảnh tròn giả và độ ổn định chung của thiết bị. Ngày nay, bên cạnh CT trong y tế, phạm vi ứng dụng của CT ngày càng được mở rộng, với nhu cầu thực tiễn gia tăng nhanh chóng. CT được xem như là một công cụ kiểm tra không phá hủy hiện đại, áp dụng trên các đối tượng có kích thước từ vài mm cho đến vài mét trong rất nhiều lĩnh vực kinh tế - xã hội, trong đó có việc kiểm tra khảo sát thiết bị, tháp lọc hóa dầu đang vận hành. Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp (CANTI) là một trong số ít đơn vị tại Việt Nam đã và đang nghiên cứu, thiết kế và chế tạo thiết bị CT công nghiệp. Bài báo trình bày về kết quả nghiên cứu, chế tạo phần cứng cơ khí thiết bị CT thể hệ thứ tư khảo sát tháp công nghiệp kích thước lớn, các thuật toán tái tạo ảnh và quan trọng nhất là hình học dựng ảnh thể hệ thứ tư. Một số kết quả thử nghiệm trên mẫu thử trong phòng thí nghiệm cũng được trình bày ở bài báo này.

Từ khóa: ART, chụp cắt lớp điện toán, CT, CT thể hệ thứ tư.

Chỉ số phân loại: 2.3

Mở đầu

Chụp cắt lớp điện toán CT là một công cụ chẩn đoán hiệu quả trong y tế từ nhiều năm qua. Với các tính năng ưu việt, CT đã được ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác. Từ thời điểm được phát minh vào những năm cuối thập niên 60 của thế kỷ trước, cho đến nay đã có 7 thể hệ CT thương mại được sử dụng trong y tế, công nghiệp, nghiên cứu khoa học và được phân ra thành 3 nhóm theo độ phân giải bao gồm: nanoCT, microCT và macroCT. Thiết bị nanoCT hiện nay có thể đạt đến độ phân giải dưới 100 nm với kích thước mẫu cỡ vài mm. Công nghệ microCT có độ phân giải không gian từ vài μm đến 100 μm với kích thước mẫu không quá 100 mm. MacroCT bao gồm cả CT y tế với độ phân giải không gian từ 0,1 mm đến vài mm. Một số thiết bị CT công nghiệp sử dụng máy gia tốc tuyến tính có thể chụp được các mẫu van cỡ lớn với khối lượng lên tới 7 tấn [1], khoảng cách từ máy phát đến đầu dò lên đến vài mét [2]. Đa số thiết bị CT nêu trên sử dụng máy phát tia X và được vận hành trong nhà. Một số rất ít thiết bị CT công nghiệp có thể di chuyển để ứng dụng trên các đối tượng ngoài công trường. Khả năng của các thiết bị dạng này tuy hạn chế, hình ảnh đạt được có độ phân giải không gian không cao, thời

gian chụp lâu nhưng vẫn có nhiều tiềm năng ứng dụng để giải quyết các bài toán trong quá trình vận hành các thiết bị công nghiệp, đặc biệt trong công nghiệp lọc hóa dầu.

Tháp công nghiệp luôn có hình trụ tròn, cao, thành tháp bằng thép dày, xung quanh tháp có nhiều kết cấu như sàn công tác, các ống dẫn, van... Do đó thiết bị CT khảo sát tháp cần có cấu trúc cơ khí tinh gọn, tránh vướng víu các cấu kiện bên ngoài tháp khi vận hành. Hình 1B mô tả cấu hình CT thể hệ thứ tư khảo sát tháp công nghiệp được đề xuất trong chương trình hợp tác kỹ thuật về chụp cắt lớp điện toán công nghiệp của Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA) [3]. Cấu hình này cần rất nhiều đầu dò phóng xạ bố trí cố định trên một đường tròn quanh tháp. Một nguồn phóng xạ hoạt độ cao, không được che chắn sẽ chạy quanh một đường tròn có đường kính nhỏ hơn đường tròn đầu dò. Cấu hình này có ưu điểm về kích thước và nguyên lý vận hành. Kích thước cơ khí của cấu hình nhỏ hơn rất nhiều so với cấu hình thể hệ thứ ba (hình 1A) với cùng kích thước mẫu. Tuy nhiên nhược điểm của cấu hình là hình ảnh sẽ có độ phân giải thấp, liều bức xạ khi vận hành rất cao do nguồn phóng xạ hoàn toàn không được che chắn.

*Tác giả liên hệ: Email: theduy@canti.vn

A research into the fourth generation computed tomography method for investigation of large-sized industrial towers

Nguyen The Duy Dang*, Thanh Chau Nguyen,
Thanh Minh Tran, Van Chuan Nguyen,
Ngoc Nhat Anh Nguyen

Centre for Applications of Nuclear Technique in Industry,
Vietnam Atomic Energy Institute

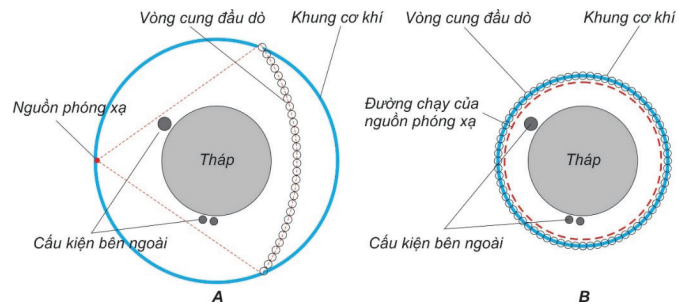
Received 1 July 2019; accepted 19 August 2019

Abstract:

Right after the invention of first generation scanner in the late 1960s of the 20th century, the computed tomography (CT) technology had developed rapidly within 10 years later. The third generation scanner was introduced into the market in 1975 to solve the problem of measurement time of previous generations. In 1976, the first scanner of the fourth generation was available to solve the problem of object size, ring artifacts as well as the general stability of the third generation. Nowadays along with medical imaging, CT has been widely used in many fields with an increasing demand. CT is considered as the modern non-destructive testing tool that can be applied on object sizes ranging from millimeters to meters in many socio-economic fields, including the inspection of currently running equipment and petrochemical towers. In Vietnam, Center for Applications of Nuclear Technique in Industry (CANTI) is one of very few organizations that has carried out the research, design and construction of industrial CT scanners. This paper presents the results on the research and manufacture of the hardware of the fourth generation CT scanner for inspecting large-sized industrial towers, the image reconstruction algorithms, and the most important, the geometric matrix for image reconstruction. Test results on the laboratorial specimen is also presented in this paper.

Keywords: ART, computed tomography, CT, fourth generation CT.

Classification number: 2.3



Hình 1. Cấu hình CT thế hệ thứ ba (A) và cấu hình thế hệ thứ tư khảo sát tháp công nghiệp (B).

Tại Việt Nam, nhu cầu sử dụng các kỹ thuật tiên tiến và hiệu quả để kiểm tra tình trạng hoạt động của tháp lọc hóa dầu trong khi vận hành ngày càng tăng cao. Một số bài toán cụ thể như kiểm tra tình trạng gạch/bê tông chịu lửa trong hệ thống tái sinh xúc tác, kiểm tra tình trạng vùng vật liệu đệm, tầng phá sương trong tháp chưng cất chỉ có thể giải quyết bằng kỹ thuật bức xạ như soi gamma hoặc chụp cắt lớp điện toán. Đứng trước nhu cầu đó, nhóm nghiên cứu về hình ảnh hạt nhân tại CANTI đã nghiên cứu và phát triển thành công phương pháp chụp cắt lớp khảo sát tháp công nghiệp có kích thước đến 2 m. Phương pháp chụp dựa trên cấu hình cơ khí thế hệ thứ tư nhưng với số lượng đầu dò hạn chế (8 đầu dò NaI(Tl) có kích thước tinh thể 50x50 mm). Thành công của nghiên cứu là tiền đề cho CANTI hoàn thiện thiết bị nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng, góp phần khai thác và vận hành hiệu quả, an toàn các nhà máy công nghiệp.

Cơ sở lý thuyết và phương pháp thực hiện

Nguyên lý chụp cắt lớp điện toán

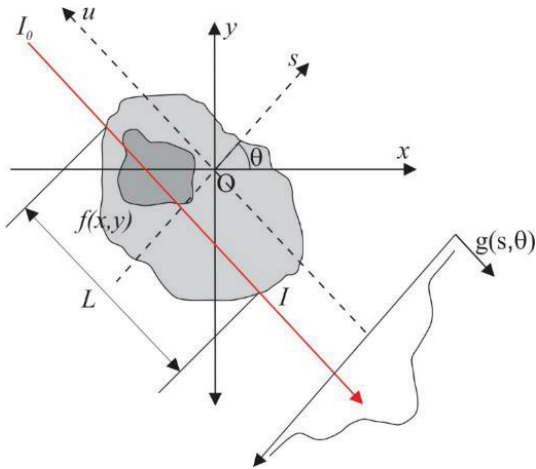
Phương pháp chụp ảnh cắt lớp CT xác định được phân bố mật độ vật chất trong mẫu vật dựa trên tính toán từ tập số liệu hình chiếu (số liệu các phép đo phóng xạ). Đặc trưng của phương pháp là ở cách bố trí thu thập dữ liệu trên lát cắt vật thể. Một số lượng lớn các phép đo được ghi nhận trên một lát cắt, trong đó mỗi phép đo liên quan đến vị trí của nguồn kết hợp với vị trí của đầu dò.

Xét trường hợp một chùm bức xạ có cường độ ban đầu I_0 đi qua mẫu vật như biểu diễn ở hình 2. Cường độ chùm bức xạ I sau khi đi qua mẫu vật như sau:

$$I = I_0 \cdot \exp \left[- \int_L f(x, y) du \right] \quad (1)$$

Giá trị chiếu $g(s, \theta)$ là tích phân đường (line integral) qua mẫu vật và được xác định theo phương trình (2). Tích phân này được gọi là tổng tia (ray sum):

$$g(s, \theta) = \left[\int_L f(x, y) du \right] = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2)$$



Hình 2. Phép lấy hình chiếu vật thể tại góc θ sử dụng chùm tia song song.

Ta có thể thấy, mặt phẳng uOs là mặt phẳng xOy xoay một góc xoay θ . Trong không gian 2 chiều, mối liên hệ giữa mặt phẳng gốc và mặt phẳng đã xoay một góc θ như sau:

$$\begin{aligned} s &= x \cdot \cos\theta + y \cdot \sin\theta & x &= s \cdot \cos\theta - u \cdot \sin\theta \\ y &= s \cdot \sin\theta + u \cdot \cos\theta & u &= -x \cdot \sin\theta + y \cdot \cos\theta \end{aligned} \quad (3)$$

Thế (3) vào (2), ta được:

$$g(s, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \delta(x \cdot \cos\theta + y \cdot \sin\theta - s) \cdot dx dy \quad (4)$$

$$g(s, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} f(s \cdot \cos\theta - u \cdot \sin\theta, s \cdot \sin\theta + u \cdot \cos\theta) \cdot du \quad (5)$$

Kết hợp toàn bộ các tập hình chiếu trên tất cả các góc khác nhau sẽ thu được một tập số liệu 2 chiều $G(s, \theta)$, hay còn gọi là sinogram (do ảnh 2 chiều của bộ số liệu có những vệt hình sóng sin). Sự biến đổi tập hợp $f(x, y)$ sang sinogram $G(s, \theta)$ được gọi là biến đổi Radon. Biến đổi Radon ở một góc θ xác định được trình bày như sau:

$$g(s, \theta) = R\{f(x, y)\} = \int_{-\infty}^{\infty} f(s \cdot \cos\theta - u \cdot \sin\theta, s \cdot \sin\theta + u \cdot \cos\theta) \cdot du \quad (6)$$

Biến đổi Radon ngược (iRadon) là quá trình ngược của biến đổi Radon, tức là quá trình tái dựng lại hình ảnh từ dữ liệu hình chiếu đo được bằng cách sử dụng các thuật toán khác nhau.

$$f(x, y) = R^{-1}\{G(s, \theta)\} \quad (7)$$

Các thuật toán phổ biến được áp dụng trong kỹ thuật chụp cắt lớp điện toán bao gồm các thuật toán tái tạo đại số (ART), chiếu ngược có lọc (FBP), tối đa hóa kỳ vọng (EM), trong đó thuật toán FBP được sử dụng phổ biến nhất.

Hình học dựng ảnh thể hệ thứ tư

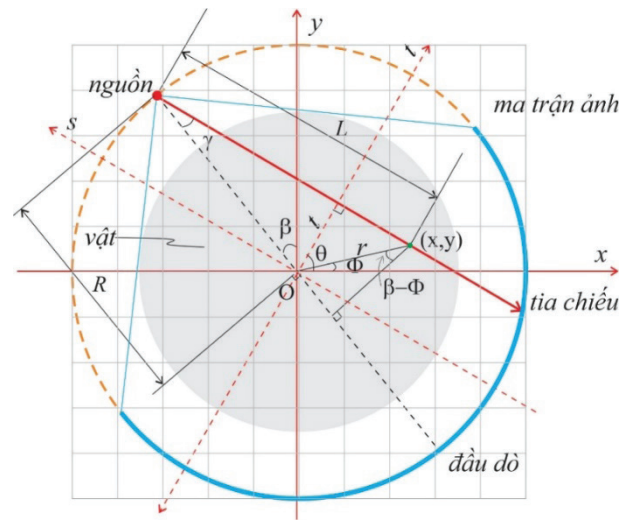
Dựng ảnh chụp cắt lớp điện toán là một quá trình tính toán giá trị của từng điểm ảnh dựa trên số liệu hình chiếu đo đặc thông qua các thuật toán. Các giá trị được tính cần một địa chỉ đúng trên ma trận ảnh để góp phần hiển thị thành

hình ảnh. Trong cấu hình CT thể hệ thứ tư, bất kỳ tia chiếu nào đều có thể xác định được bởi 2 tham số γ và β , trong đó γ là góc được tạo bởi tia đang tính với tia đi qua tâm, và β là góc tạo bởi tia đi qua tâm nên trên và trục y như mô tả trong hình 3. γ được gọi là góc dò và xác định vị trí của một tia trong chùm tia hình quạt.

Một tia chiếu $g(\gamma, \beta)$ trong chùm tia chiếu hình quạt là một tia chiếu $g(s, \theta)$ trong chùm tia song song nếu các điều kiện sau được thỏa mãn:

$$\begin{aligned} \theta &= \beta + \gamma \\ s &= R \sin\gamma \end{aligned} \quad (8)$$

Với R là khoảng cách giữa nguồn phát và tia đi qua tâm hệ đo, L là khoảng cách từ nguồn phát đến điểm ảnh (x, y) .



Hình 3. Hình học cấu hình thể hệ thứ tư.

Biến đổi Radon trong trường hợp chùm tia hình quạt như sau:

$$g(\gamma, \beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\gamma, L) \cdot dL \cdot d\gamma = \ln \left(\frac{I_0}{I_\beta(\gamma)} \right) \quad (9)$$

Quá trình dựng ảnh cần sử dụng một ma trận hình ảnh hệ thống. Hình 3 mô tả hình học cấu hình thể hệ thứ tư được sử dụng để xác định vị trí điểm ảnh cần tái tạo. Với cấu hình quạt thể hệ thứ tư, phương pháp xác định vị trí điểm ảnh qua tia chiếu được tính như sau:

$$x = L \cdot \sin(\gamma + \beta) - R \cdot \sin\beta \quad (10)$$

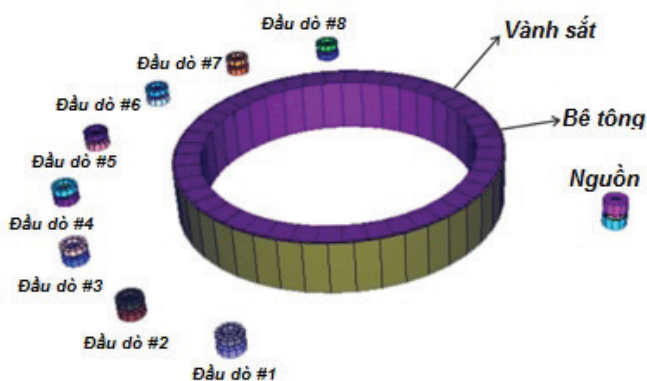
$$y = -L \cdot \cos(\gamma + \beta) + R \cdot \cos\beta \quad (11)$$

$$\text{Với: } L(x, y, \beta) = \sqrt{[R + x \cdot \sin\beta - y \cdot \cos\beta]^2 + [x \cdot \cos\beta + y \cdot \sin\beta]^2} \quad (12)$$

$$\gamma = \tan^{-1} \left[\frac{x \cdot \cos\beta + y \cdot \sin\beta}{R + x \cdot \sin\beta - y \cdot \cos\beta} \right] \quad (13)$$

Mô phỏng cấu hình thể hệ thứ tư bằng phần mềm mô phỏng các quá trình hạt nhân

Việc kiểm chứng hình học dựng ảnh được thực hiện thông qua số liệu mô phỏng trước khi tiến hành thiết kế chi tiết và chế tạo phần cứng cơ khí. Hình 4 mô tả cấu hình đo đặc số liệu hình chiếu thể hệ thứ tư bằng chương trình mô phỏng các quá trình hạt nhân (MCNP). Cấu hình bao gồm 01 nguồn phóng xạ Co-60 được chuẩn trực chỉ với góc mở 95° và khe mở chuẩn trực 20 mm cố định, 8 đầu dò nhấp nháy NaI(Tl) có kích thước tinh thể 50×50 mm được che chắn bởi chì có độ dày thay đổi từ 20-70 mm với một khe mở có độ mở vô tận, chiều cao khe mở thay đổi từ 2-20 mm. Nguồn và đầu dò được bố trí trên cùng một khung tròn có đường kính 2500 mm. Mẫu vật hình tròn có đường kính ngoài 1500 mm với hai lớp vật liệu: bê tông nhẹ có mật độ $1,2 \text{ g/cm}^3$ dày 100 mm bên trong và thành thép có mật độ $7,8 \text{ g/cm}^3$ dày 10 mm bên ngoài. Kết quả mô phỏng đã lựa chọn được kích thước khe mở đầu dò tối ưu: dày tối thiểu 20 mm và cao 20 mm. Bộ số liệu hình chiếu mô phỏng đã được thu thập với 128 hình chiếu, mỗi hình chiếu có 128 tia chiếu như mô tả ở hình 5A. Hình 5B là ảnh cắt lớp tái dựng từ bộ số liệu hình chiếu mô phỏng bằng thuật toán FBP với hình học dựng ảnh đã mô tả theo (10), (11), (12) và (13).



Hình 4. Cấu hình đo đặc thể hệ thứ tư mô phỏng bằng MCNP.

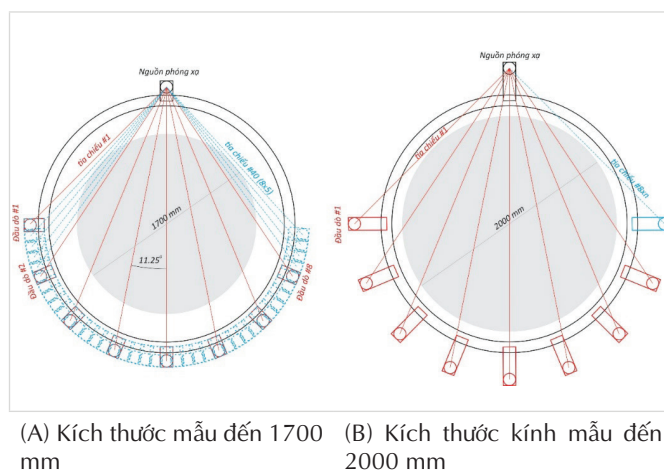


Hình 5. Bộ số liệu hình chiếu (Sinogram) từ kết quả mô phỏng MCNP (A) và hình ảnh tái dựng bằng thuật toán FBP và hình học dựng ảnh thể hệ thứ tư (B).

Kết quả và thảo luận

Thiết kế và chế tạo phần cứng thiết bị CT thể hệ thứ tư

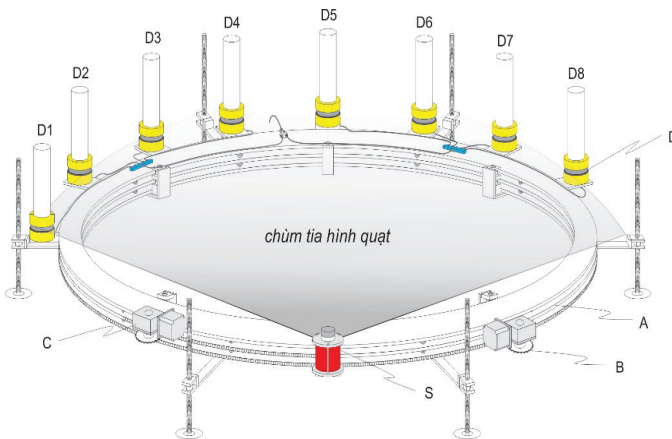
Căn cứ kết quả mô phỏng và hình ảnh từ số liệu mô phỏng được tái dựng, cấu hình phần cứng thiết bị CT thể hệ thứ tư đã được thiết kế như mô tả trong các hình 6 và 7. Ở mỗi góc chiếu, căn cứ vào số lượng tia chiếu cần thiết trên mỗi hình chiếu, 8 đầu dò cần phải xoay thêm một số lần trong khi nguồn phóng xạ vẫn đứng yên. Hình 6A minh họa trường hợp các đầu dò xoay thêm 4 lần để mỗi hình chiếu có 40 tia chiếu. Sau khi đo đặc xong 8 tia chiếu đầu tiên (các đường liền nét màu đỏ), 8 đầu dò sẽ cùng quay lần lượt thêm 4 lần, mỗi lần $4,5^\circ$ để đo các tia chiếu trung gian (các đường nét đứt màu xanh). Với yêu cầu kích thước của khung xoay cơ khí là nhỏ nhất, nguồn và đầu dò được bố trí như mô tả ở hình 6A khi mẫu vật có kích thước đến 1700 mm. Đối với mẫu có kích thước từ 1700 đến 2000 mm, nguồn và đầu dò sẽ được bố trí như hình 6B.



Hình 6. Thiết kế nguyên lý phần cứng thiết bị CT cấu hình thể hệ thứ 4.

Khung quay cơ khí A trong hình 7 là một khung hình vành khăn có 3 lớp: lớp dưới cùng cố định làm sàn tựa cho các con lăn quay hai lớp trên, lớp này có một vòng ray xích chạy quanh đường kính ngoài; lớp thứ hai là lớp làm sàn tựa để quay lớp trên cùng, lớp thứ hai này cũng có một vòng ray xích chạy quanh đường kính ngoài. Nguồn phóng xạ được lắp cố định vào lớp thứ hai. 8 đầu dò được lắp cố định vào lớp trên cùng. Động cơ B và hộp số được lắp cố định vào lớp thứ hai, bánh răng gắn vào trục hộp số chạy trên ray xích của lớp dưới cùng. Động cơ C và hộp số được lắp cố định vào lớp trên cùng, bánh răng gắn vào trục quay của hộp số chạy trên ray xích của lớp thứ hai. Hộp số giảm tốc có cấu tạo kiểu trục vít - bánh vít, do đó lớp khung thứ hai và thứ ba không thể tự xoay hoặc tự trượt nếu động cơ không quay. Khi cần thay đổi hình chiếu, động cơ B sẽ quay kéo lớp thứ hai và lớp trên cùng xoay (nguồn và đầu dò cùng xoay). Khi

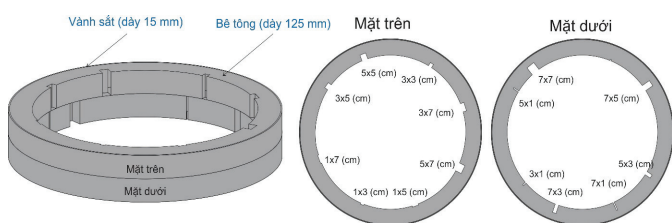
cần tăng số tia chiếu, động cơ C sẽ quay kéo lớp trên cùng quay (nguồn đứng yên, đầu dò xoay). Khung quay cơ khí hình vành khăn được gia công từ nhiều mảnh ghép nhỏ để dễ vận chuyển và dễ lắp đặt vào các thiết bị công nghiệp có định trong nhà máy.



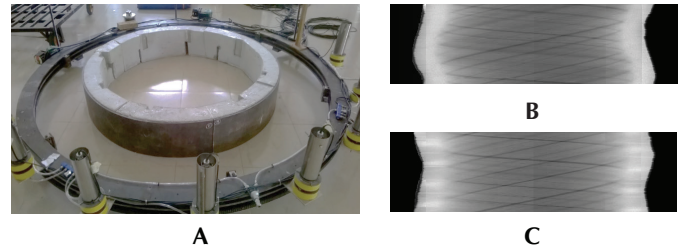
Hình 7. A: khung quay cơ khí 3 lớp, B: động cơ và hộp số điều khiển xoay thay đổi hình chiếu, C: động cơ và hộp số điều khiển xoay thay đổi tia chiếu, D: khối chì che chắn đầu dò, S: chuẩn trực chứa nguồn phóng xạ.

Thử nghiệm thiết bị trên mẫu vật trong phòng thí nghiệm

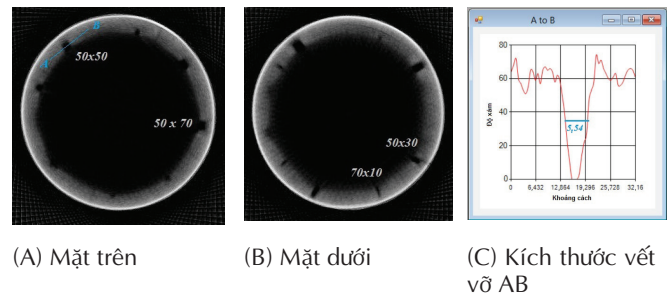
Mẫu thiết bị chụp CT thế hệ thứ tư đã được gia công chế tạo theo các thông số từ tính toán mô phỏng và thiết kế kỹ thuật như đã trình bày ở các phần trên. Phần mềm tái dựng hình ảnh cắt lớp đã được xây dựng dựa trên thuật toán FBP và hình học dựng ảnh thế hệ thứ tư. Thiết bị đã được thử nghiệm trên một mẫu vật mô phỏng tháp công nghiệp để kiểm chứng và đánh giá phương pháp chụp ảnh CT thế hệ thứ tư khảo sát các vật thể có kích thước lớn. Hình 8 mô tả cấu trúc của mẫu mô phỏng một đoạn tháp công nghiệp có đường kính 1500 mm, thành bằng thép dày 15 mm và một lớp bê tông dày 125 mm có nhiều vết nứt vỡ bên trong. Hình 9A chụp thiết bị cùng mẫu vật, hình 9B là bộ số liệu hình chiếu mặt trên của mẫu vật, hình 9C là bộ số liệu hình chiếu mặt dưới của mẫu vật. Hình 10 là hình ảnh tái dựng từ các bộ số liệu hình chiếu thu được bằng thuật toán FBP.



Hình 8. Cấu trúc mẫu tháp có gạch/bê tông chịu lửa bên trong.



Hình 9. Thiết bị CT và mẫu (A), bộ số liệu hình chiếu 128 hình chiếu x 512 tia chiếu mặt trên của mẫu (B) và bộ số liệu hình chiếu 128 hình chiếu x 512 tia chiếu mặt dưới của mẫu (C).



Hình 10. Hình cắt lớp tái dựng từ các bộ số liệu hình chiếu bằng thuật toán FBP.

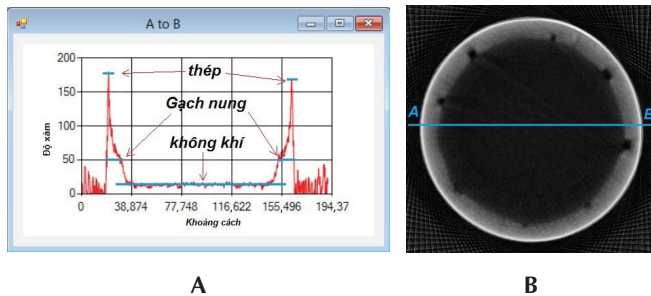
Đánh giá một cách định tính có thể thấy rằng hình ảnh CT tái dựng có chất lượng tốt và ít nhiễu. Vị trí và kích thước của các vết nứt vỡ được thể hiện rõ. Bằng công cụ phần mềm tái tạo ảnh, kích thước ngang của một số vết nứt vỡ được xác định và trình bày ở bảng 1. Kết quả cho thấy sai số xác định càng lớn khi kích thước vết vỡ càng nhỏ, lên đến 54% ở kích thước 10 mm. Trong trường hợp này, nguyên nhân chính là do kích thước của điểm ảnh. Với bộ số liệu 512 tia chiếu, kích thước của 1 điểm ảnh vào khoảng 7,5x7,5 mm. Do đó vết nứt có chiều ngang 10 mm sẽ được hiển thị ít nhất bằng 2 pixel, tương đương 15 mm. Để giảm sai số này về mức 10%, số tia chiếu cần thiết sẽ vào khoảng 800, tương đương 100 lần dịch chuyển trung gian của đầu dò.

Bảng 1. Kích thước ngang các vết nứt vỡ thực tế và đo đạc qua hình ảnh tái dựng.

Kích thước vết vỡ thực tế (sâu x ngang) (mm)	Kích thước ngang trên hình ảnh (mm)	Sai số tương đối (%)
Mặt trên: 30x70	76,8	9,7
Mặt trên: 50x50	55,4	10,8
Mặt dưới: 50x30	33,9	13,0
Mặt dưới: 70x10	15,4	54,0

Hình 11A là giản đồ giá trị điểm ảnh của đoạn thẳng AB trên hình ảnh cắt lớp (hình 11B) cho thấy 3 vùng mật độ khác nhau rất rõ: thép (giá trị độ xám: 170-175), bê tông (giá trị độ xám: 50) và không khí (giá trị độ xám: 15). Bảng 2 là các giá trị về mật độ, hệ số hấp thụ khối (μ/p), hệ số hấp thụ tuyến tính (cm^{-1}) [4], giá trị độ xám trên hình ảnh của thép,

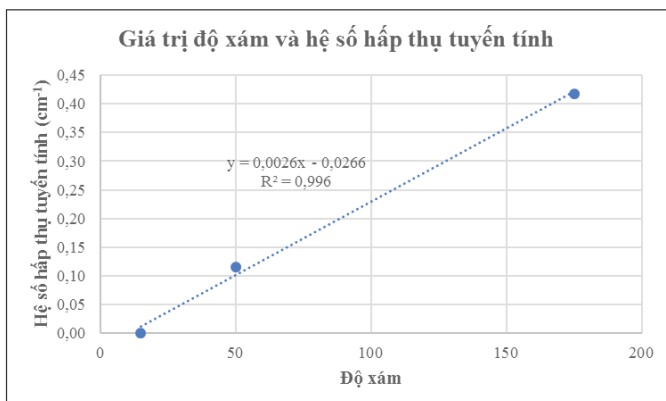
bê tông và không khí. Hình 12 thể hiện sự tương quan tuyến tính của các giá trị tái tạo ở thang độ xám và hệ số hấp thụ tuyến tính của vật liệu đối với giá trị trung bình của năng lượng các tia gamma phát ra nguồn Co-60.



Hình 11. Giải đồ giá trị điểm ảnh (A) ở thang độ xám của đoạn thẳng AB trên ảnh tái dựng bằng thuật toán FBP (B).

Bảng 2. Mật độ, hệ số hấp thụ khối, hệ số hấp thụ tuyến tính, giá trị độ xám của các vật liệu.

	Mật độ (g/cm ³)	Hệ số hấp thụ khối (cm ² /g) với gamma 1,25 MeV	Hệ số hấp thụ tuyến tính (1/cm) với gamma 1,25 MeV	Giá trị độ xám trên ảnh tái tạo
Thép	7,8	0,054	$4,17 \times 10^{-1}$	175
Bê tông	2,2	0,058	$1,16 \times 10^{-1}$	50
Không khí	0,001225	0,057	$6,97 \times 10^{-5}$	15



Hình 12. Sự tương quan tuyến tính giữa giá trị độ xám tái tạo và hệ số hấp thụ tuyến tính của các vật liệu.

Kết luận

Phương pháp chụp CT thể hệ thứ tư khảo sát tháp công nghiệp kích thước lớn đã được nghiên cứu và xây dựng thành công. Mẫu thiết bị CT thể hệ thứ tư đã được chế tạo với cấu hình đo đặc 1 nguồn phóng xạ và 8 đầu dò nhấp nháy NaI(Tl) bố trí trên một khung tròn đồng tâm với khung xoay cơ khí. Phần mềm tái dựng ảnh cắt lớp với các thuật toán thông dụng đã được lập trình thành công dựa trên hình học dựng ảnh thể hệ thứ tư. Các kết quả thử nghiệm cho thấy hình ảnh tái dựng từ bộ số liệu hình chiếu thể hệ thứ tư đúng với hình dạng và kích thước của mẫu. Hình ảnh có độ phân giải mật độ tốt, độ phân giải không gian đủ để khảo sát các đối tượng trong công nghiệp. Kích thước khung cơ khí cho phép khảo sát được các tháp lọc hóa dầu có đường kính lên đến 2 m với nhiều thành phần vật liệu như thép, bê tông... Giải pháp xoay đầu dò trung gian để tăng số tia thật sự hữu ích với điều kiện số đầu dò hạn chế, từ đó thiết bị cần ít máy đo hạt nhân hơn, giá thành thiết bị từ đó cũng giảm đáng kể. Người sử dụng có thể chủ động thiết lập thay đổi số tia chiếu dựa vào điều kiện thực tế trên công trường, từ đó có thể tiết kiệm được thời gian đo đặc hay tăng cường chất lượng ảnh trong một số trường hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. de Chiffire, S. Carmignato, J.P. Kruth, R. Chmitt, A. Weckermann (2014), "Industrial application of computer tomography", *CIRP Annals*, **63**(2), pp.655-667.
- [2] Daniel Schnebark (2004), *CT scan of NASA Booster Nozzle*, Lawrence Livermore National Laboratory, USA.
- [3] International Atomic Energy Agency (2008), *Industrial Process Gamma Tomography*, IAEA TecDoc 1589.
- [4] <https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients>, *NIST X-ray Attenuation Databases*.

Sản xuất bio-oil từ rơm và bã mía trên hệ thống nhiệt phân nhanh công suất 5 kg nguyên liệu/giờ

Nguyễn Hữu Lương*, Dương Thanh Long, Đặng Ngọc Lương,
Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ, Huỳnh Minh Thuận, Lê Dương Hải

Viện Dầu khí Việt Nam

Ngày nhận bài 16/4/2019; ngày chuyển phản biện 18/4/2019; ngày nhận phản biện 22/5/2019; ngày chấp nhận đăng 31/5/2019

Tóm tắt:

Việt Nam có nguồn sinh khối dồi dào và ổn định. Công nghệ nhiệt phân nhanh được xem là một trong những công nghệ có khả năng chuyển hóa hiệu quả sinh khối thành sản phẩm lỏng (bio-oil). Quá trình nhiệt phân nhanh rơm và bã mía đã được thực hiện trên hệ thống pilot nhiệt phân nhanh công suất 5 kg/giờ. Ảnh hưởng của các thông số nhiệt độ, lưu lượng khí và kích thước nguyên liệu đến hiệu suất tạo bio-oil được khảo sát. Điều kiện nhiệt phân nhanh tối ưu cho hai loại nguyên liệu khảo sát đã được xác định: nhiệt độ 500°C, lưu lượng khí 66 lít/phút và kích thước nguyên liệu 0,5-1,0 mm. Hiệu suất bio-oil thu được cao nhất từ các nguyên liệu rơm và bã mía trong khoảng giá trị khảo sát lần lượt là 55,1 và 69,3% khối lượng (%kl). Chất lượng sản phẩm bio-oil thu được đáp ứng tiêu chuẩn nhiên liệu sinh học sản xuất từ quá trình nhiệt phân dùng làm nhiên liệu đốt lò của Hoa Kỳ theo tiêu chuẩn ASTM D7544-12. Tùy theo quy mô công suất triển khai, sản phẩm bio-oil có thể được sử dụng hiệu quả theo định hướng làm nhiên liệu thay thế hay nguyên liệu cho sản xuất hóa dầu.

Từ khóa: bã mía, bio-oil, nhiệt phân nhanh, rơm, sinh khối.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Từ năm 2011, Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí (PVPro) thuộc Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) đã xây dựng thành công hệ thống nhiệt phân nhanh sinh khối ở quy mô phòng thí nghiệm với công suất đến 200 g nguyên liệu/giờ [1]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, có thể sản xuất nhiên liệu lỏng bio-oil thông qua quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối theo công nghệ tầng sôi từ các nguồn phụ phế phẩm nông nghiệp của Việt Nam, bao gồm rơm rạ, vỏ trấu, bã mía và lõi ngô. Hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng bio-oil tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu, điều kiện thực hiện quá trình nhiệt phân và đều đạt trên 50%kl. Ngoài ra, sản phẩm bio-oil thu được đồng nhất, không bị tách pha và đáp ứng tiêu chuẩn nhiên liệu sinh học sản xuất từ quá trình nhiệt phân dùng làm nhiên liệu đốt lò của Hoa Kỳ theo tiêu chuẩn ASTM D7544-12 [2]. Mục đích của công trình này là tiến hành phản ứng nhiệt phân nhanh hai vật liệu phế thải nông nghiệp là rơm và bã mía ở quy mô pilot nhỏ với công suất 5 kg/ngày.

Thực nghiệm

Hai loại nguyên liệu sinh khối khảo sát trong nghiên cứu này được thu gom từ các khu vực huyện Bình Chánh, thành phố Hồ Chí Minh (rơm) và tỉnh Đồng Nai (bã mía). Thành phần của các nguyên liệu được phân tích tại Phòng thí nghiệm nhiên liệu sinh học của VPI. Quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối được thực hiện trên hệ thống pilot tự xây dựng tại VPI với công suất 5 kg nguyên liệu/giờ. Hệ thống công nghệ bao gồm 1 thiết bị nhập liệu trực vít

hai tầng, 1 thiết bị phản ứng tầng sôi, 2 thiết bị cyclone tách char và cát (nếu có), 2 thiết bị ngưng tụ thu hồi phần lớn bio-oil, và 1 hệ thống lắng tĩnh điện hai giai đoạn để thu hồi phần lỏng từ aerosol. Các đặc điểm công nghệ của hệ thống gồm: vùng phản ứng tầng sôi cho phép cung cấp và truyền nhiệt đồng đều đến nguyên liệu ở 500°C, thời gian lưu pha hơi khoảng 0,5-2 giây; các hạt chất rắn tạo ra sau phản ứng như than (char), tro sẽ được loại bỏ khi qua các cyclone với hiệu suất phân tách đạt 99%; khí không ngưng được tuần hoàn trở lại hệ phản ứng; sản phẩm bio-oil thu được ở bộ phận làm lạnh từ 400-500°C xuống nhiệt độ phòng (20-30°C) và tận thu tối đa sản phẩm qua hệ thống lắng tĩnh điện. Ba thông số công nghệ có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất thu bio-oil được khảo sát bao gồm: nhiệt độ, lưu lượng khí và kích thước nguyên liệu. Các nguyên liệu sinh khối được phơi hoặc sấy khô để đạt hàm lượng ẩm <2% trước khi thực hiện quá trình nhiệt phân nhanh. Nguyên liệu hỗn hợp (50% rơm và 50% bã mía) cũng được khảo sát để đánh giá khả năng sử dụng hỗn hợp nguyên liệu.

Kết quả và bàn luận

Xác định các thông số công nghệ phù hợp của quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối

Ảnh hưởng của nhiệt độ: theo kết quả phân tích nhiệt TGA từ các nghiên cứu đã thực hiện, sự phân hủy chất của các loại sinh khối rơm và bã mía diễn ra mạnh nhất trong khoảng nhiệt độ 470-520°C và trên khoảng nhiệt độ này, sự thay đổi khối lượng vật chất của sinh khối xảy ra không đáng kể [1]. Vì vậy, ảnh hưởng của

*Tác giả liên hệ: Email: luongnh.pvpro@vpi.pvn.vn

Bio-oil production from rice straw and sugarcane bagasse using a fast pyrolysis system with the capacity of 5 kg/h

Huu Luong Nguyen*, Thanh Long Duong,
Ngoc Luong Dang, Huynh Hung My Nguyen,
Minh Thuan Huynh, Duong Hai Le

Vietnam Petroleum Institute

Received 16 April 2019; accepted 31 May 2019

Abstract:

Vietnam has abundant and stable sources of biomass. Fast pyrolysis is an effective technology that converts biomass into a liquid product, known as bio-oil. In this study, the fast pyrolysis of rice straw and sugarcane bagasse was performed by a fast pyrolysis pilot system at the capacity of 5 kg/h. Influences of various parameters, including pyrolysis temperature, nitrogen flowrate, and biomass particle size, on bio-oil yield were investigated. As results, the optimal conditions for the fast pyrolysis of both types of biomass were determined as follows: 500°C, 66 l/min, and 0.5-1.0 mm, respectively. The highest yields of bio-oil obtained from rice straw and sugarcane bagasse were 55.1 and 69.3 wt%, respectively. The bio-oil product met the US standards for biofuels obtained from fast pyrolysis and used as fuel oils (ASTM D7544-12). Bio-oil could be used wisely as an alternative type of fuel or feedstock for petrochemical production.

Keywords: biomass, bio-oil, fast pyrolysis, rice straw, sugarcane bagasse.

Classification number: 2.4

hiệu suất sản phẩm chính (bio-oil) của hai loại nguyên liệu trong khoảng giá trị này (470-520°C) được khảo sát và thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất bio-oil.

Nguyên liệu	Hiệu suất bio-oil (%kl) ứng với nhiệt độ			
	470°C	490°C	500°C	520°C
Rơm	45,9	48,6	51,4	50,1
Bã mía	66,5	68,5	69,1	66,1

Có thể thấy rằng, trong khoảng nhiệt độ khảo sát, hiệu suất bio-oil tăng khi nhiệt độ tăng và đạt đến một giá trị lớn nhất, sau đó, có khuynh hướng giảm xuống. Như chúng ta đã biết, trong quá trình nhiệt phân nhanh thì nhiệt độ ảnh hưởng đến hai phản ứng

chính là phân hủy sinh khối thành hợp chất dạng hơi có thể ngưng tụ (primary pyrolysis) và quá trình cracking sản phẩm hơi để tạo sản phẩm khí (secondary cracking). Khi nhiệt độ thấp thì phản ứng phân hủy chiếm ưu thế, tuy nhiên, quá trình phân hủy này cũng xảy ra kém nếu phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp. Khi nhiệt độ phản ứng tăng thì phản ứng phân hủy cũng xảy ra nhanh hơn, do đó, hiệu suất lỏng thu được cao hơn. Đồng thời, quá trình cracking hơi cũng diễn ra. Do đó, khi nhiệt độ tăng đến mức độ nào đó thì quá trình cracking hơi chiếm ưu thế và sản phẩm thu được nhiều khí, vì vậy, ảnh hưởng đến hiệu suất lỏng thu được. Kết quả thu được trên hệ thống pilot công suất 5 kg/giờ của nghiên cứu này cũng phù hợp với kết quả thử nghiệm của các nhóm nghiên cứu khác trên thế giới [1-4].

Kết quả trên cũng cho thấy, hiệu suất bio-oil thu được cao nhất với các nguyên liệu rơm và bã mía tại nhiệt độ tối ưu (500°C) lần lượt là 51,4%kl và 69,1%kl. Như vậy, hiệu suất bio-oil thu được từ bã mía cao hơn so với thu được từ rơm. Điều này là do ảnh hưởng của bản chất chất nguyên liệu, bao gồm hàm lượng thành phần cơ bản của nguyên liệu (cellulose, hemicellulose và lignin) và một số thành phần khác như tro, Na, K [4]. Thông thường, với hàm lượng tro cao thì hiệu suất bio-oil giảm bởi vì các thành phần chứa Na, K được xem là xúc tác cho quá trình cracking thứ cấp hơi sản phẩm [1].

Ảnh hưởng của tốc độ dòng khí (N_2): dòng khí trơ (N_2) được đưa vào thiết bị phản ứng để tạo nên tầng sôi trong thiết bị và đảm bảo thời gian lưu phù hợp của hơi nhiệt phân trong thiết bị phản ứng. Do đó, lưu lượng của dòng khí là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình nhiệt phân nhanh. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí đến hiệu suất bio-oil được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí đến hiệu suất bio-oil.

Nguyên liệu	Hiệu suất bio-oil (%kl) ứng với lưu lượng			
	58 lít/phút	62 lít/phút	66 lít/phút	70 lít/phút
Rơm	48,6	51,4	55,1	50,9
Bã mía	67,5	69,1	69,3	67,1

Có thể thấy rằng, hiệu suất bio-oil thu được tăng theo lưu lượng dòng khí từ 58 đến 66 lít/phút và giảm khi lưu lượng tăng từ 66 đến 70 lít/phút. Tại giá trị lưu lượng 66 lít/phút đã diễn sự thay đổi rõ rệt về hiệu suất bio-oil, song song với đó là sự thay đổi hiệu suất char và khí. Như đã biết, lưu lượng khí tỷ lệ nghịch với thời gian lưu pha hơi. Do đó, khi lưu lượng khí càng nhỏ thì thời gian lưu của pha hơi càng lớn, và khi đó, thời gian tiếp xúc của sản phẩm hơi bio-oil tại nhiệt độ cao càng lâu thì các phản ứng phụ hoặc phản ứng cracking thứ cấp càng tăng, dẫn đến sự hình thành các sản phẩm phụ từ các phản ứng như polymer hóa, phản ứng ngưng tụ diễn ra nhanh. Kết quả là hiệu suất bio-oil giảm, trong khi hiệu suất char và khí tăng [4, 5].

Khi tiếp tục tăng lưu lượng dòng khí thì chuyển động bong bóng (bubbling motion) trở nên mãnh liệt và sự đảo trộn giữa nguyên liệu và cát nóng tăng làm gia tăng tốc độ truyền nhiệt giữa chúng, kết quả là sản phẩm hơi tăng. Ngoài ra, thời gian lưu pha

hơi ngắn dẫn đến làm giảm các phản ứng phụ cracking tar. Tuy nhiên, sau khi đạt tới lưu lượng đề thu được lượng lỏng cực đại thì bong bóng tăng sôi trở nên lớn hơn, kéo theo quá trình đảo trộn nguyên liệu và cát nóng cũng như hiệu quả truyền nhiệt giảm nên hiệu suất bio-oil giảm [6]. Bên cạnh đó, khi vận tốc khí lớn, những hạt char mịn có thể bị thổi ra rất nhanh từ thiết bị phản ứng nên hiệu suất char tăng [7]. Xu hướng thay đổi hiệu suất bio-oil theo lưu lượng dòng khí khi thử nghiệm trên hệ thống nhiệt phân nhanh công suất 5 kg/giờ cũng tương tự như các kết quả đã công bố trước đây [2-4] và kết quả ở quy mô công suất 200 g/giờ [1].

Ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu: kích thước nguyên liệu thường ảnh hưởng đến hiệu quả truyền nhiệt trong quá trình nhiệt phân nhanh. Ở đây, nhóm tác giả khảo sát ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu khác nhau (0,18-0,5 mm, 0,5-1 mm, 1-2 mm) đến hiệu suất lỏng và tính chất của bio-oil thu được. Kích thước hạt càng lớn thì hiệu quả truyền nhiệt càng thấp, dẫn đến giảm hiệu suất phân hủy lignin và các phản ứng diễn ra không hoàn toàn, kết quả là hiệu suất lỏng giảm và hiệu suất char tăng lên. Tuy nhiên, với kích thước hạt quá nhỏ thì cũng gây ra hiện tượng quá nhiệt, làm cho phản ứng cracking thứ cấp tăng lên và khi đó hiệu suất lỏng cũng giảm và hiệu suất khí tăng lên. Kết quả thử nghiệm với hai loại nguyên liệu khảo sát (bảng 3) cho thấy, kích thước hạt có ảnh hưởng không nhiều đến hiệu suất lỏng trong khoảng kích thước nguyên liệu khảo sát. Nhìn chung, kích thước hạt ở vùng 0,5-1,0 mm cho kết quả hiệu suất lỏng cao nhất đối với các nguyên liệu. Đây được xem là kích thước phù hợp cho quá trình nhiệt phân nhanh hai loại sinh khối khảo sát.

Bảng 3. Ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu đến hiệu suất bio-oil.

Nguyên liệu	Hiệu suất bio-oil (%kl) ứng với kích thước nguyên liệu		
	0,18-0,5 mm	0,5-1,0 mm	1,0-2,0 mm
Rơm	52,5	55,1	53,9
Bã mía	69,3	69,3	69,1

Kết quả phân tích cũng cho thấy kích thước hạt có ảnh hưởng đến hiệu suất các hydrocarbon trong khí (bao gồm methane, ethylene), CO, CO₂, hàm lượng nước và các tính chất vật lý (độ nhớt, nhiệt trị, pH). Về cơ bản, kích thước nguyên liệu tăng thì hàm lượng nước và pH tăng. Ngược lại, độ nhớt, nhiệt trị, hàm lượng rắn và tỷ trọng có xu hướng giảm nhẹ. Hiệu suất các sản phẩm thu được từ quá trình nhiệt phân nhanh hai nguồn nguyên liệu sinh khối khác nhau được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Hiệu suất sản phẩm từ hai nguồn nguyên liệu sinh khối.

STT	Hiệu suất	Hiệu suất sản phẩm (%kl) từ nguyên liệu	
		Rơm	Bã mía
1	Bio-oil	55,1	69,3
1.1	Pha hữu cơ	29,2	48,9
1.2	Nước	25,9	20,4
2	Khí	14,4	15,6
3	Char	30,5	15,1

Kết quả cho thấy hiệu suất bio-oil đều cao hơn 55%kl, trong đó, pha hữu cơ trên 29%kl.

Thành phần và chất lượng sản phẩm bio-oil

Các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm bio-oil thu được từ hệ thống nhiệt phân sinh khối 5 kg/giờ được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5. So sánh chỉ tiêu chất lượng bio-oil với tiêu chuẩn ASTM D7544-12.

STT	Chỉ tiêu	ASTM D7544-12	Rơm	Bã mía	Phương pháp thử
1	Nhiệt trị tổng, MJ/kg	≥15	17,2	19,7	ASTM D240
2	Hàm lượng nước, %kl	≤30	25,1	19,2	ASTM E203
3	Hàm lượng rắn, %kl	≤2,5	1,19	0,68	ASTM D7579
4	Độ nhớt ở 40°C, cSt	≤125	35	110	ASTM D445
5	Tỷ trọng tại 20°C	1,1-1,3	1,21	1,22	ASTM D4052
6	Hàm lượng lưu huỳnh, %kl	≤0,05	Không có	Không có	ASTM D4294
7	Hàm lượng tro, %kl	≤0,25	0,22	0,11	ASTM D482
8	pH	Báo cáo	2,9	3,1	ASTM E70
9	Nhiệt độ chớp cháy, °C	≥45	-	-	ASTM D93
10	Điểm chảy, °C	≤-9	-24	-26	ASTM D97

Kết quả cho thấy, các chỉ tiêu của dầu bio-oil từ nguồn nguyên liệu sinh khối đều đáp ứng tiêu chuẩn ASTM D7544-12. Một điểm quan trọng cần đề cập đến là hàm lượng tro trong sản phẩm bio-oil thu được từ hệ thống nhiệt phân nhanh với quy mô 5 kg nguyên liệu/giờ nhỏ hơn nhiều so với hàm lượng tro trong bio-oil thu được từ hệ thống ở quy mô 200 g/giờ. Tro là các hợp chất vô cơ còn lại khi đốt cháy bio-oil trong môi trường không khí. Thông thường thì các hợp chất vô cơ sẽ nằm lại trong sản phẩm char trong quá trình nhiệt phân nhanh. Ở quy mô 200 g/giờ thì hàm lượng tro thu được từ nguyên liệu rơm là 0,9%kl [1]. Trong quá trình triển khai nâng công suất lên 5 kg nguyên liệu/giờ, hệ thống cyclone và lọc đã được cải thiện [8]. Do đó, hàm lượng chất rắn và tro của sản phẩm bio-oil đã được giảm đáng kể (<0,3%kl).

Các kết quả phân tích thành phần hóa học các mẫu bio-oil thu được từ hai loại nguyên liệu được trình bày ở bảng 6.

Bảng 6. Nồng độ (%) các nhóm hợp chất có trong bio-oil.

STT	Nhóm	Bio-oil	
		Rơm	Bã mía
1	Acids	12,0	15,3
2	Alcohols	2,1	2,2
3	Aldehydes	3,4	1,8
4	Aromatics	1,4	2,9
5	Esters	3,0	2,0
6	Ketones	2,2	2,1
7	Oxygenates khác	42,5	34,2
8	Furans	10,2	14,0
9	Guaiacols	4,3	3,1
10	Phenols	8,1	12,1
11	Sugars	5,2	6,2
12	Hợp chất nitơ	0,5	0,2
13	Khác	5,0	3,9

Có thể thấy rằng, các hợp chất oxygenate chiếm tỷ lệ lớn trong bio-oil (34,2-42,5%), tiếp theo là các nhóm acid (12-15,3%), furan (10,2-14,0%) và phenol (8,1-12,1%). Mặt khác, thành phần hydrocarbon (chủ yếu là aromatic) lại chiếm tỷ lệ rất nhỏ (<3%). Tương tự, các nhóm chức aldehyde và ketone cũng chiếm tỷ lệ nhỏ trong bio-oil. Nồng độ nhóm chứa acid chiếm tỷ lệ cao, do đó, ảnh hưởng đến pH của dầu bio-oil thu được. Các hợp chất chứa oxy có trong bio-oil là nguyên nhân gây mất ổn định về chất lượng trong quá trình tồn trữ và sử dụng bio-oil theo mục đích làm nhiên liệu thay thế. Vì vậy, nhiều nghiên cứu với mục đích giảm hàm lượng oxy có trong bio-oil đã được thực hiện [9, 10]. Tuy nhiên, với mục đích sử dụng phi nhiên liệu, các hợp chất này có thể được chiết tách để làm nguyên liệu cho sản xuất hóa dầu.

Đánh giá khả năng nhiệt phân nhanh nguyên liệu hỗn hợp

Để xây dựng nhà máy sản xuất nhiên liệu sinh học từ sinh khối thì cần lượng lớn nguyên liệu. Vì vậy, nhóm tác giả đã tiến hành thử nghiệm nguyên liệu hỗn hợp để xem xét sự ảnh hưởng của nó đến hiệu suất và chất lượng sản phẩm thu được. Để thực hiện, nhóm tác giả tiến hành sử dụng nguồn nguyên liệu bao gồm 50%kl rơm và 50%kl bã mía. Nguyên liệu được nghiền đến kích thước 0,5-1,0 mm, sau đó được hòa trộn và đưa vào phễu chứa nguyên liệu. Kết quả cho thấy, hiệu suất bio-oil và thành phần pha hữu cơ trong bio-oil đạt khá cao, tương ứng với 60,9%kl và 38,4%kl. Có thể thấy rằng, các giá trị này nằm trong khoảng giữa hiệu suất bio-oil thu được từ quá trình nhiệt phân nhanh từng nguyên liệu đơn lẻ. Như vậy, nhìn chung, không có sự tương tác cộng hưởng giữa các thành phần của hỗn hợp nguyên liệu trong quá trình nhiệt phân sinh khối, và do đó, có thể thực hiện việc phối trộn các nguyên liệu sinh khối khác nhau. Điều này có ý nghĩa thực tiễn vì trong thực tế, khi thực hiện quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối ở quy mô công suất lớn, lượng nguyên liệu sinh khối yêu cầu luôn ở mức cao và việc sử dụng hỗn hợp các loại sinh khối là cần thiết.

Kết quả xác định các tính chất lý - hóa và so sánh với tiêu chuẩn ASTM D7544-12 (bảng 7) cho thấy, sản phẩm bio-oil thỏa mãn hoàn toàn các chỉ tiêu chất lượng của tiêu chuẩn này.

Bảng 7. So sánh chỉ tiêu chất lượng bio-oil với tiêu chuẩn ASTM D7544-12.

STT	Chỉ tiêu	ASTM D7544-12	Rơm + Bã mía	Phương pháp thử
1	Nhiệt trị tổng, MJ/kg	≥15	18,6	ASTM D240
2	Hàm lượng nước, %kl	≤30	22,5	ASTM E203
3	Hàm lượng rắn, %kl	≤2,5	1,01	ASTM D7579
4	Độ nhớt ở 40°C, cSt	≤125	60	ASTM D445
5	Tỷ trọng tại 20°C	1,1-1,3	1,20	ASTM D4052
6	Hàm lượng lưu huỳnh, %kl	≤0,05	Không có	ASTM D4294
7	Hàm lượng tro, %kl	≤0,25	0,15	ASTM D482
8	pH	Báo cáo	3,0	ASTM E70
9	Nhiệt độ chớp cháy, °C	≥45	-	ASTM D93
10	Điểm cháy, °C	≤-9	-24	ASTM D97

Với kết quả trên có thể thấy rằng, tính chất nguyên liệu ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất và chất lượng sản phẩm bio-oil thu được. Như vậy, có thể sử dụng hỗn hợp nguyên liệu cho

quá trình nhiệt phân nhanh tại điều kiện tối ưu chung đã thu được cho các loại nguyên liệu khảo sát. Điều này có ý nghĩa quan trọng khi triển khai quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối ở quy mô công nghiệp trong nhà máy lọc dầu sinh học (biorefinery). Trong điều kiện thực tế, việc đảm bảo đủ lượng nguyên liệu sinh khối để đáp ứng được công suất vận hành của nhà máy lọc dầu sinh học thường được thực hiện thông qua việc sử dụng hỗn hợp các loại sinh khối khác nhau.

Tính toán sơ bộ chi phí sản xuất và giá thành sản phẩm bio-oil từ quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối ở quy mô công suất 5 kg/giờ

Trong nghiên cứu này, quá trình nhiệt phân nhanh được vận hành ở quy mô pilot nhỏ với công suất 5 kg nguyên liệu/giờ (tương đương khoảng 40 tấn/năm) và trong khoảng thời gian giới hạn khảo sát nên chưa đủ dữ liệu về chi phí tiêu hao năng lượng cho quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối. Cấu hình thiết kế của hệ thống pilot nhiệt phân nhanh phát triển trong nghiên cứu này được tham khảo và có cấu hình tương tự như các hệ thống nhiệt phân nhanh của tác giả Bridgwater (Anh). Vì vậy, thông tin liên quan đến chi phí sản xuất bio-oil, bao gồm tiêu hao năng lượng và các nguyên liệu khác (khí trợ, cát), được tham khảo từ số liệu của tác giả Bridgwater [2], theo đó, được ước tính ở mức 10% chi phí sản xuất bio-oil.

Việc tính toán sơ bộ giá thành sản phẩm bio-oil được ước tính bao gồm chi phí nguyên liệu, chi phí khấu hao thiết bị và chi phí sản xuất được thực hiện cho hai trường hợp: (1) Áp dụng cho nguyên liệu rơm rạ với hiệu suất thu bio-oil đạt 50%kl (làm tròn); và (2) Áp dụng cho nguyên liệu bã mía với hiệu suất thu bio-oil đạt 70%kl (làm tròn). Để ước tính hiệu quả kinh tế, chi phí sản xuất bio-oil được so sánh với giá bán của hai loại nhiên liệu truyền thống là diesel và FO tại thời điểm tháng 10/2018. Đây là hai loại nhiên liệu được sử dụng phổ biến trong hoạt động nông nghiệp.

Hệ thống pilot quy mô công suất 5 kg/giờ được phát triển định hướng ứng dụng tại chỗ cho trạm hoặc cụm sản xuất nông nghiệp gồm khoảng 20 hộ gia đình nông thôn. Vì vậy, việc đảm bảo nguyên liệu sinh khối tương đối thuận lợi do số lượng thu gom nhỏ, chủ yếu là tại chỗ, không phát sinh chi phí tồn trữ và vận chuyển nguyên liệu. Trong thực tế, có thể xem chi phí nguyên liệu (sinh khối) để sản xuất bio-oil trong trường hợp này là không đáng kể. Chi phí sản xuất bio-oil ở quy mô pilot 5 kg/giờ được trình bày ở bảng 8.

Bảng 8. Chi phí sản xuất 1 kg bio-oil từ rơm và bã mía ở quy mô pilot 5 kg/giờ.

	Chi phí (VNĐ/kg)	
	Rơm	Bã mía
Nguyên liệu sinh khối	-	-
Thiết bị (khấu hao) ^a	16.100	11.550
Năng lượng, cát và khí mang ^b	1.610	1.155
Tổng cộng	17.710	12.705

^aChi phí thiết bị được tính trên cơ sở khấu hao hệ thống pilot trị giá 3,5 tỷ VNĐ trong 10 năm; ^bChi phí năng lượng, cát và khí mang tạo tầng sôi được ước tính khoảng 10% chi phí sản xuất bio-oil theo tham khảo từ tác giả Bridgwater [2].

Với giá bán trên thị trường của sản phẩm dầu diesel khoảng 19.000 VNĐ/kg và dầu FO khoảng 16.000 VNĐ/kg (thời điểm tháng 10/2018) có thể thấy rằng, chi phí sản xuất bio-oil từ hệ thống pilot công suất 5 kg/giờ khoảng 12.700-17.700 VNĐ/kg là có thể chấp nhận được với mục đích làm nhiên liệu thay thế cho nhiên liệu diesel hoặc FO truyền thống để sử dụng cho hoạt động nông nghiệp phục vụ nhu cầu tại chỗ. Ngoài ra, sản phẩm phụ rắn từ quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối (char) cũng có thể được xem xét sử dụng như là một nguồn phân bón hữu cơ dùng cho hoạt động nông nghiệp tại địa phương. Như vậy, bên cạnh yếu tố về hiệu quả kinh tế, khi xét đến các yếu tố về môi trường và lợi ích của việc tận dụng các nguồn phụ phẩm sinh khối tại chỗ thì việc sử dụng bio-oil như là một nguồn nhiên liệu thay thế cho nhiên liệu hóa thạch để sử dụng cho các máy móc nông nghiệp là một phương án đáng được quan tâm.

Đánh giá định hướng sử dụng bio-oil làm nhiên liệu thay thế và sản xuất hóa chất

Khi sử dụng bio-oil làm nhiên liệu thay thế nhiên liệu diesel hoặc FO truyền thống, chi phí sản xuất bio-oil tùy thuộc vào sự sẵn có về lượng và loại sinh khối, dẫn tới ảnh hưởng đến hiệu quả kinh tế của việc thay thế nhiên liệu. Trong thực tế, khi áp dụng quá trình nhiệt phân nhanh ở quy mô công suất nhỏ theo định hướng sử dụng nguồn nguyên liệu sinh khối tại chỗ để sản xuất nhiên liệu thay thế phục vụ nhu cầu tại chỗ, nhu cầu về nguyên liệu dễ dàng được đáp ứng, đồng thời có thể xem chi phí nguyên liệu bằng không. Trong trường hợp này, bên cạnh yếu tố mang ý nghĩa tích cực về môi trường, việc sử dụng nhiên liệu thay thế từ bio-oil có thể mang lại hiệu quả kinh tế trong một số trường hợp (ví dụ như khi sử dụng nguyên liệu là bã mía). Tuy nhiên, khi áp dụng quá trình nhiệt phân nhanh ở quy mô công suất lớn (ví dụ như trong nhà máy lọc dầu sinh học) cần quan tâm đến việc thu gom nguyên liệu, đồng thời phải tính đến chi phí nguyên liệu trong giá thành sản xuất bio-oil [2]. Trong trường hợp này, việc sử dụng bio-oil làm nhiên liệu thay thế có thể chưa thật sự mang lại hiệu quả kinh tế. Vì vậy, nên xem xét phương án sử dụng bio-oil để sản xuất hóa chất và các sản phẩm mang lại giá trị gia tăng cao.

Với định hướng sản xuất hoặc sử dụng bio-oil làm nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu, có thể xem xét tích hợp loại xúc tác phù hợp vào quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối để thu được bio-oil giàu aromatic hoặc giàu dẫn xuất phenol để làm nguyên liệu cho sản xuất hóa dầu. Kết quả nghiên cứu sơ bộ của PVPro (VPI) cho thấy khi tích hợp xúc tác trên cơ sở zeolite ZSM-5 vào quá trình nhiệt phân nhanh thì sản phẩm bio-oil thu được giàu aromatic, trong khi nếu sử dụng xúc tác $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì sản phẩm bio-oil thu được giàu dẫn xuất phenol [11]. Mặt khác, sản phẩm bio-oil chứa thành phần furfural có thể được chiết tách để làm nguyên liệu cơ sở cho quá trình tổng hợp hóa dầu. Bên cạnh đó, việc phân tách sản phẩm bio-oil thành các phân đoạn monomer phù hợp và tích hợp chúng vào quá trình polymer hóa truyền thống để sản xuất sản phẩm nhựa có khả năng phân hủy sinh học thân thiện môi trường cũng cần được quan tâm. Đây là định hướng đầy tiềm năng và phù

hợp với chính sách thúc đẩy sử dụng các loại vật liệu thân thiện với môi trường, có khả năng phân hủy sinh học của Chính phủ.

Kết luận

Quá trình nhiệt phân nhanh các loại sinh khối, bao gồm rơm, bã mía và hỗn hợp 50% rơm và 50% bã mía, đã được thực hiện trên hệ thống pilot nhiệt phân nhanh công suất 5 kg/giờ. Ảnh hưởng của các thông số nhiệt độ, lưu lượng khí và kích thước nguyên liệu đến hiệu suất tạo bio-oil được khảo sát, trong đó, thông số kích thước nguyên liệu có ảnh hưởng không nhiều đến hiệu suất tạo bio-oil. Điều kiện nhiệt phân nhanh tối ưu cho hai loại nguyên liệu khảo sát đã được xác định: nhiệt độ 500°C, lưu lượng khí 66 lít/phút và kích thước nguyên liệu 0,5-1,0 mm. Hiệu suất bio-oil thu được cao nhất từ các nguyên liệu rơm và bã mía trong khoảng giá trị khảo sát lần lượt là 55,1 và 69,3%kl. Chất lượng sản phẩm bio-oil thu được đáp ứng tiêu chuẩn nhiên liệu sinh học sản xuất từ quá trình nhiệt phân dùng làm nhiên liệu đốt lò của Hoa Kỳ theo tiêu chuẩn ASTM D7544-12. Với định hướng sử dụng bio-oil làm nhiên liệu thay thế, quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối nên được thực hiện ở quy mô nhỏ theo mô hình thu gom nguyên liệu sinh khối và sản xuất bio-oil để phục vụ nhu cầu tại chỗ cho các hoạt động nông nghiệp tại địa phương.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.M. Huynh, L.T. Duong, N.H. Le, B.M.Q. Phan, H.C.T. Phan, M.M.D. Vo, L.D. Nguyen (2011), "Biomass - the second generation feedstock for bioethanol production", *Petrovietnam Journal*, **6**, pp.67-73.
- [2] A.V. Bridgwater (2012), "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass and Bioenergy*, **38**, pp.68-94.
- [3] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke (2000), "Fast pyrolysis processes for biomass", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, pp.1-73.
- [4] A.S. Kagol (2011), *The Development and Optimisation of a Fast Pyrolysis Process for Bio-oil Production*, Aston University.
- [5] J.-l. Zheng, W.-m. Yi, and N.-n. Wang (2008), "Bio-oil production from cotton stalk", *Energy Conversion and Management*, **49**(6), pp.1724-1730.
- [6] W.C. Yang (2003), *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Taylor & Francis.
- [7] T.B. Reed, J.P. Diebold, R. Desrosiers (1980), *Perspectives in heat transfer requirements and mechanisms for fast pyrolysis*, Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis, Copper Mountain, pp.7-19.
- [8] T. Chen, et al. (2011), "Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor", *Bioresource Technology*, **102**(10), pp.6178-6185.
- [9] G.W. Huber, J.A. Dumesic (2006), "An Overview of Aqueous-Phase Catalytic Processes for Production of Hydrogen and Alkanes in a Biorefiner", *Catalysis Today*, **111**, pp.119-132.
- [10] T.M. Huynh, U. Armbruster, A. Martin (2016), *Deoxygenation of Liquefied Biomass, Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp.403-430.
- [11] T.S. Nguyen, T.L. Duong, T.T.T. Pham, D.T. Nguyen, P.N. Le, H.L. Nguyen, T.M. Huynh (2017), "Online catalytic deoxygenation of vapour from fast pyrolysis of Vietnamese sugarcane bagasse over sodium-based catalysts", *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, **127**, pp.436-443.

Ảnh hưởng của dung môi lên sự hình thành cấu trúc của vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite

Nguyễn Thị Tuyết Nhung*, Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Thị Diễm Hương

Trường Đại học Cần Thơ

Ngày nhận bài 25/6/2019; ngày chuyển phản biện 28/6/2019; ngày nhận phản biện 29/7/2019; ngày chấp nhận đăng 31/7/2019

Tóm tắt:

Hai vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite (ZIF) được tổng hợp từ cùng hỗn hợp hai linker imidazole nhưng có cấu trúc hoàn toàn khác nhau do tác dụng của hệ dung môi sử dụng trong quá trình tổng hợp. $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{0,33}(2\text{-mIm})_{1,67}$ (ZIF-HL1) và $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{1,14}(2\text{-mIm})_{0,86}$ (ZIF-HL2), trong đó 5-nbIm = 5-benzimidazolate và 2-mIm = 2-methylimidazolate, được tạo thành từ phản ứng nhiệt dung môi của kẽm nitrate với hỗn hợp hai linker 5-nbIm và 2-mIm trong dung môi *N,N*-dimethylformamide (DMF) đối với ZIF-HL1 và DMF/acetonitrile (ACN)/nước (4:3:1, v/v) đối với ZIF-HL2. Cấu trúc của hai vật liệu ZIF được xác định bằng phân tích nhiễu xạ tia X và độ xốp của chúng cũng được phân tích. Kết quả cho thấy, cả hai vật liệu đều có độ kết tinh tốt, độ bền nhiệt và độ xốp cao.

Từ khóa: đường hấp phụ đẳng nhiệt, imidazole, nhiễu xạ tia X, vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite.

Chỉ số phân loại: 2.5

Mở đầu

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) được tạo thành từ những cluster kim loại và các linker hữu cơ đa chức (thường là các hợp chất cacboxylic) nối với nhau qua những liên kết mạnh, từ đó hình thành nên một loại vật liệu cấu trúc lỗ xốp mới với hàng ngàn cấu trúc không gian khác nhau [1]. Điểm nổi bật của loại vật liệu này là cấu trúc vật liệu có thể được thiết kế theo mong muốn qua việc thiết kế cấu trúc các linker hữu cơ, cluster kim loại và/hoặc sử dụng các hệ dung môi khác nhau [2]. Gần đây, một nhóm họ vật liệu con của MOF được phát triển với tên gọi là vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite (ZIFs) [3, 4]. Vật liệu này được hình thành do sự liên kết các cluster kim loại (M) tứ diện như Zn, Co... bởi các nguyên tử N trên vòng imidazole ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3$; = Im) hình thành nên khung sườn trung hòa. Vật liệu ZIF có độ bền nhiệt, độ bền hóa học cao và độ xốp lớn. Qua phân tích cấu trúc cho thấy rất nhiều vật liệu ZIF tạo thành có cấu hình không gian của vật liệu zeolite. Một trong những nguyên nhân là do góc liên kết M-Im-M trong ZIF gần bằng với góc liên kết Si-O-Si (145°) trong zeolite [5]. Nhưng do chiều dài liên kết M-Im-M trong ZIF lớn hơn nên vật liệu ZIF có cấu trúc lỗ xốp cao hơn zeolite [6, 7]. Ngoài ra, do đặc điểm thành phần cấu tạo, cấu trúc vật liệu zeolite không thể thiết kế theo mong muốn. Trái lại, cấu trúc vật liệu ZIF có thể điều chỉnh theo mong muốn qua sử dụng các loại linker imidazole khác nhau, hỗn hợp gồm hai loại linker imidazole [8, 9] và sử dụng các tiền chất phức [10]. Các phương pháp này đã chứng minh được tính hiệu quả trong việc tạo ra cấu trúc ZIF mới. Tuy nhiên cần tiêu tốn thời gian và hóa chất để tạo ra các dẫn xuất imidazole. Từ đó, chúng tôi chú ý đến một phương pháp đơn giản hơn, dựa trên các hệ dung môi khác nhau. Tính chất cốt lõi của phương pháp này là tạo ra sự tương tác mới

giữa các linker imidazole và dung môi, dẫn đến sự hình thành cấu trúc ZIF mới [11]. Phương pháp sử dụng hệ dung môi khác nhau để tạo nên các vật liệu ZIF với cấu trúc khác nhau được chúng tôi sử dụng trong nghiên cứu này. Cấu trúc của vật liệu tạo thành, độ bền nhiệt và độ xốp của vật liệu cũng được trình bày.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Thiết bị và hóa chất

Thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu gồm cân phân tích Mettler Toledo, tủ sấy UM-400, bể rung siêu âm Power Sonic 410, kính hiển vi điện tử NHV-CAM, thiết bị nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker), thiết bị hoạt hóa Masterprep, thiết bị đo phổ hồng ngoại Vertex 70, mẫu được ép viên với KBr, số sóng được đo trong vùng $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng, thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA Q500, thiết bị đo diện tích bề mặt NOVA 3200e. Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, methanol, *N,N*-dimethylformamide (DMF) và acetonitrile (ACN) có xuất xứ Trung Quốc; 2-methylimidazole (2-mIm) được mua từ Hãng Merck và 5-nitrobenzimidazole (5-nbIm) được mua từ Hãng Sigma-Aldrich.

Quy trình tổng hợp

Quy trình tổng hợp ZIF-HL1: hỗn hợp của $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,024 g, 0,080 mmol) với hai linker 2-mIm (0,011 g, 0,14 mmol) và 5-nbIm (0,015 g, 0,090 mmol) được hòa tan trong 4 ml dung môi DMF. Dung dịch phản ứng được cho vào lọ 8 ml chịu nhiệt, được đậy nắp kín và cho vào tủ sấy ở 130°C . Sau 2 ngày, các tinh thể hình lập phương trong suốt được tách khỏi dung dịch phản ứng, đem rửa nhiều lần với DMF ($5 \times 3\text{ ml}$) trong 1 ngày trước khi phân

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

The effect of solvent system on the resulting structures of zeolitic imidazolate frameworks

Thi Tuyen Nhung Nguyen*, Ngoc Khanh Anh Nguyen,
Thi Diem Huong Nguyen

Can Tho University

Received 25 June 2019; accepted 31 July 2019

Abstract:

Two zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) were synthesised from the same mixture of two imidazolate linkers resulting in two different topologies thanks to the use of different solvent systems. $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{0.33}(\text{2-mIm})_{1.67}$ (ZIF-HL1) and $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{1.14}(\text{2-mIm})_{0.86}$ (ZIF-HL2), where 5-nbIm = 5-benzimidazolate and 2-mIm = 2-methylimidazolate, were prepared by the reaction of zinc nitrate hexahydrate with the mixture of 5-nbIm and 2-mIm in *N,N*-dimethylformamide (DMF) for ZIF-HL1 and DMF/acetonitrile (ACN)/water (4:3:1, v/v) for ZIF-HL2. Their structures were determined by single-crystal X-ray diffraction, and their thermal behaviour and permanent porosity were also analysed. Accordingly, both structures exhibited high crystallization, thermal stability, and high porosity.

Keywords: linker imidazole, sorption isotherm, X-ray diffraction, zeolitic imidazole frameworks.

Classification number: 2.5

tích nhiễu xạ tia X. Trước khi đem phân tích, mẫu được tiến hành hoạt hóa để đuổi hết các dung môi nằm bên trong lỗ xốp. Theo đó, ZIF-HL1 vừa mới tổng hợp được rửa 5 lần với DMF trong 1 ngày (3 ml mỗi lần rửa), trao đổi 9 lần với MeOH trong 3 ngày (5 ml mỗi lần thay dung môi mới) và sau đó hoạt hóa ở 80°C trong chân không (1 mTorr) trong 24h. Hiệu suất của phản ứng 46% dựa trên muối kẽm nitrate.

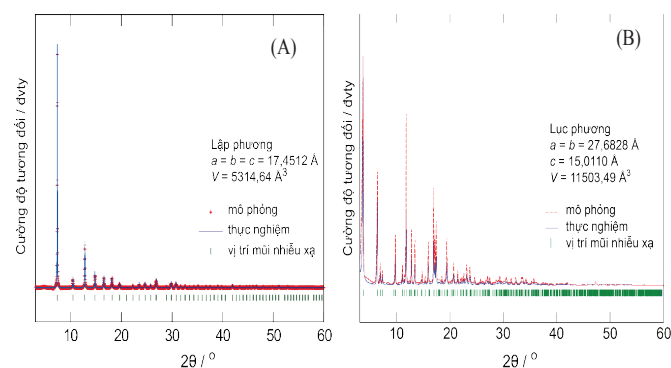
Quy trình tổng hợp ZIF-HL2: hỗn hợp của $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,068 g, 0,229 mmol) với hai linker 2-mIm (0,019 g, 0,229 mmol) và 5-nbIm (0,056 g, 0,343 mmol) được hòa tan trong 2 ml dung môi DMF, 1,5 ml dung môi ACN, 0,5 ml nước cất. Dung dịch phản ứng được cho vào lọ 8 ml chịu nhiệt, thêm vào lọ 20 μl triethylamine, sau đó đậy nắp kín và cho vào tủ sấy ở 120°C. Sau 2 ngày, các tinh thể hình lăng trụ trong suốt được tách khỏi dung dịch phản ứng, đem rửa nhiều lần với DMF (5×3 ml) trong 1 ngày trước khi phân tích nhiễu xạ tia X. Trước khi đem phân tích, mẫu

được tiến hành hoạt hóa để đuổi hết các dung môi nằm bên trong lỗ xốp. Theo đó, ZIF-HL2 vừa mới tổng hợp được rửa 5 lần với DMF trong 1 ngày (3 ml mỗi lần rửa), trao đổi 9 lần với MeOH trong 3 ngày (5 ml mỗi lần thay dung môi mới) và sau đó hoạt hóa ở 80°C trong chân không (1 mTorr) trong 24h. Hiệu suất của phản ứng 48% dựa trên muối kẽm nitrate.

Kết quả và thảo luận

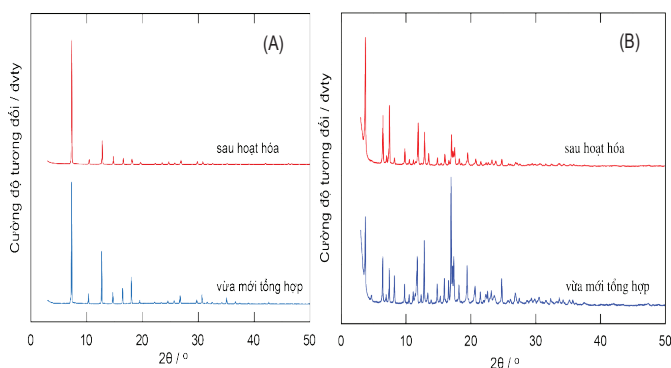
Phân tích cấu trúc của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2

ZIF-HL1 và ZIF-HL2 thu được từ phản ứng giữa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với hai linker 2-mIm và 5-nbIm bằng phương pháp nhiệt dung môi. Cụ thể, ZIF-HL1 được tổng hợp bằng cách hòa tan hỗn hợp gồm 2-mImH, 5-nbImH và $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong dung môi DMF ở 130°C trong 2 ngày. Khi thay đổi dung môi DMF thành hệ dung môi DMF/ACN/ H_2O (4:3:1, v/v) dẫn đến sự hình thành vật liệu ZIF mới, ZIF-HL2. Tinh thể ZIF-HL1 và -HL2 thu được được tách ra khỏi dung dịch phản ứng và rửa nhiều lần với DMF (5×3 ml) để loại bỏ các tác chất phản ứng còn dư. Độ kết tinh của tinh thể được kiểm tra qua phân tích nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD). Giảm độ PXRD của ZIF-HL2 được so sánh với ZIF-HL1 (hình 1) [12]. Kết quả cho thấy cả hai vật liệu có các mũi nhiễu xạ với cường độ cao và sắc nét, chứng tỏ tinh thể ZIF-HL1 và -HL2 thu được có độ kết tinh cao. Giảm độ PXRD của ZIF-HL2 được “index” dựa trên hệ lục phương với nhóm đối xứng $P6_3/mmc$ (số 194) (hình 1B) cho thấy sự phù hợp rất tốt giữa giảm độ mô phỏng và thực nghiệm. Từ đây, các thông số ô mạng cơ sở của ZIF-HL2 cũng được xác định, $a = b = 27,6828 \text{ \AA}$, $c = 15,0110 \text{ \AA}$ và $V_{\text{ô mạng}} = 11503,49 \text{ \AA}^3$. Kết quả kiểm tra từ thư viện Cambridge cho thấy ZIF-HL2 có topology quan trọng GME. Từ đây có kết luận ZIF-HL1 và -HL2 tuy được tổng hợp từ cùng một loại muối kẽm và hỗn hợp hai linker imidazole nhưng là hai vật liệu có cấu trúc hoàn toàn khác nhau. Ngoài ra, còn có một điểm đáng chú ý trong thành phần cấu tạo của GME-ZIF-HL2 là không chứa linker bắt buộc 2-nIm như đã công bố cho các GME-ZIF trước đó. Hiện nay, có khoảng bảy vật liệu ZIF mang topology GME và tất cả các vật liệu này đều được tạo thành từ hỗn hợp hai linker, trong đó có một linker bắt buộc phải có là 2-nIm. ZIF-HL2, $\text{Zn}(\text{2-mIm})(5\text{-nbIm})$ là GME-ZIF đầu tiên trong thành phần cấu tạo không chứa 2-nIm.



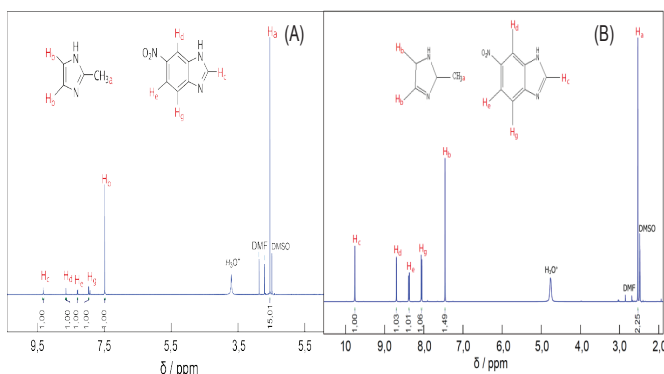
Hình 1. Giảm độ PXRD thực nghiệm và mô phỏng của ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B).

Trước khi tiến hành các phân tích tiếp theo, vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 cần được hoạt hóa để loại hết các dung môi nằm bên trong lỗ xốp của vật liệu. Theo đó, vật liệu ZIF được tách ra khỏi dung môi tổng hợp và ngâm trong dung môi MeOH có nhiệt độ sôi thấp hơn. Quá trình trao đổi dung môi này được thực hiện trong 3 ngày. Mỗi ngày dung môi được thay mới 3 lần. Sau 3 ngày, vật liệu được tiến hành hút chân không dưới hệ thống masterprep ở nhiệt độ 80°C. Sau 24h vật liệu hoạt hóa được lấy ra và kiểm tra cấu trúc bằng phân tích PXRD. Như được nhìn thấy ở hình 2, sự phù hợp giữa giản đồ PXRD sau khi hoạt hóa với giản đồ PXRD vừa mới tổng hợp chứng tỏ vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 sau khi hoạt hóa vẫn giữ nguyên cấu trúc.



Hình 2. Giản đồ PXRD của ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B) sau khi hoạt hóa được so sánh với giản đồ PXRD vừa tổng hợp.

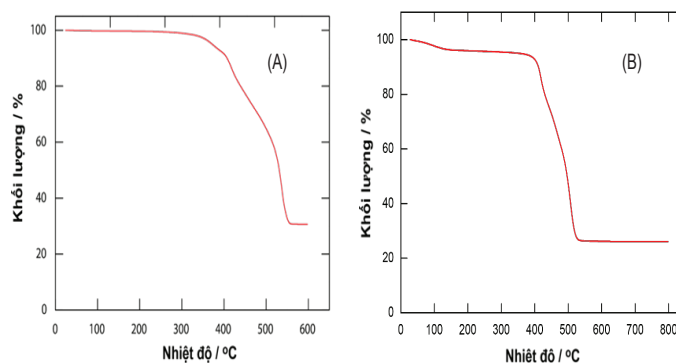
Để chứng minh sự hiện diện của hai linker 2-mIm và 5-nbIm trong cấu trúc, vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 được phân tích $^1\text{H-NMR}$. Tinh thể vật liệu ZIF sau đó được hòa tan trong hỗn hợp dung môi DMSO- d_6 và DCl 20% trong nước. DCl được sử dụng để đảm bảo cho sự hòa tan hoàn toàn của tinh thể ZIF-HL1 và -HL2. Hình 3 cho thấy có sự hiện diện của đồng thời hai linker 2-mIm và 5-nbIm trong cả hai cấu trúc vật liệu ZIF. Tích phân của các proton trong hai linker cũng được xác định. Qua đó tỷ lệ mol của hai linker 5-nbIm và 2-mIm trong cấu trúc vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 được xác định lần lượt là 1:5 và 4:3. Từ đây, công thức hóa học của vật liệu được xác định là $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{0,33}(\text{2-mIm})_{1,67}$ cho ZIF-HL1 và $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{1,14}(\text{2-mIm})_{0,86}$ cho ZIF-HL2.



Hình 3. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B).

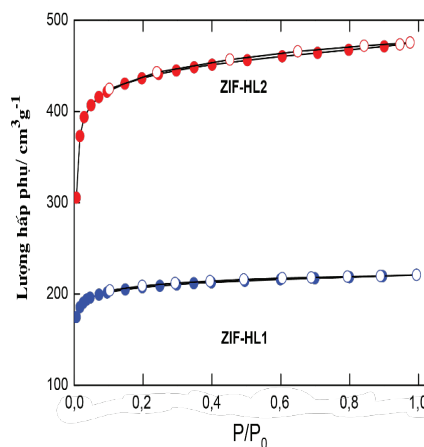
Độ bền nhiệt, độ xốp và độ bền hóa học của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2

Độ bền nhiệt của vật liệu ZIF được đánh giá qua phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 sau hoạt hóa cho kết quả độ bền nhiệt của ZIF-HL1 và -HL2 lần lượt là 350 và 400°C (hình 4). Từ hình 4 cho thấy, đường nằm ngang chứng tỏ không có sự giảm đáng kể khối lượng vật liệu ở nhiệt độ đến 350°C đối với ZIF-HL1 và gần 400°C đối với ZIF-HL2. Qua đó chỉ ra rằng độ bền nhiệt của ZIF-HL1 và -HL2 lần lượt là 350 và 400°C.



Hình 4. Giản đồ TGA của vật liệu ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B) đã hoạt hóa.

Tiếp đến, diện tích bề mặt của vật liệu sau khi hoạt hóa được xác định qua đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K (hình 5). Kết quả thu được cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ nitrogen của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng I theo phân loại của IUPAC, chứng tỏ cả hai vật liệu ZIF thu được là vật liệu xốp có kích thước lỗ xốp cỡ micro. Diện tích bề mặt của vật liệu theo mô hình BET (Brunauer-Emmett-Teller) cũng được xác định cho ZIF-HL1 và -HL2 lần lượt bằng 820 và 1750 m^2g^{-1} . Diện tích bề mặt lớn của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 đáp ứng được yêu cầu ứng dụng của vật liệu ZIF trong phân tách khí và các ứng dụng khác.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 ở 77K.

Kết luận

Với phương pháp sử dụng hệ dung môi có độ phân cực khác nhau, hai vật liệu ZIF mới (ZIF-HL1 và -HL2) được tạo thành có cùng thành phần cấu tạo nhưng cấu trúc hoàn toàn khác nhau. Cả hai vật liệu đều có độ bền nhiệt cao và độ xốp lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2013), “The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks”, *Science*, **341**(6149), pp.1230444.
- [2] H. Furukawa, J. Kim, N.W. Ockwig, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2008), “Control of Vertex Geometry, Structure Dimensionality, Functionality, and Pore Metrics in the Reticular Synthesis of Crystalline Metal-Organic Frameworks and Polyhedra”, *Journal of the American Chemical Society*, **130**(35), pp.11650-11661.
- [3] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2010), “Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks”, *Accounts of Chemical Research*, **43**(1), pp.58-67.
- [4] M. Eddaoudi, D.F. Sava, J.F. Eubank, K. Adil, and V. Guillerme (2015), “Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties”, *Chemical Society Reviews*, **44**(1), pp.228-249.
- [5] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2006), “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**(27), pp.10186-10191.
- [6] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2008), “High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture”, *Science*, **319**(5865), pp.939-943.
- [7] B. Wang, A.P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2008), “Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs”, *Nature*, **453**, pp.207-211.
- [8] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2009), “Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties”, *Journal of the American Chemical Society*, **131**(11), pp.3875-3877.
- [9] N.T.T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, H.T. Nguyen, K.E. Cordova, and O.M. Yaghi (2014), “Selective Capture of Carbon Dioxide under Humid Conditions by Hydrophobic Chabazite-Type Zeolitic Imidazolate Frameworks”, *Angewandte Chemie International Edition*, **53**(40), pp.10645-10648.
- [10] N.T.T. Nguyen, T.N.H. Lo, J. Kim, H.T.D. Nguyen, T.B. Le, K.E. Cordova, and H. Furukawa (2016), “Mixed-Metal Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Selective Capture of Wet Carbon Dioxide over Methane”, *Inorganic Chemistry*, **55**(12), pp.6201-6207.
- [11] H. Hayashi, A.P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2007), “Zeolite A imidazolate frameworks”, *Nature Materials*, **6**, pp.501-506.
- [12] Liêu Anh Hào, Nguyễn Thị Tuyết Nhung, Nguyễn Thị Diễm Hương, Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Duy Khánh (2017), “Tổng hợp vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite dựa trên hỗn hợp hai dẫn xuất imidazole và khả năng tương tác của vật liệu với CO₂”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **50**(A), tr.6-11.

Tổng quan tình hình nghiên cứu vật liệu cao phân tử khoáng

Nguyễn Văn Hiệu* và Nguyễn Bích Hà

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 26/8/2019; ngày chuyển phản biện 28/8/2019; ngày nhận phản biện 20/9/2019; ngày chấp nhận đăng 26/9/2019

Tóm tắt:

Trong bài tổng quan ngắn gọn này, các tác giả trình bày vắn tắt những kết quả điển hình về vật liệu cao phân tử khoáng được chế tạo từ tro bay của các nhà máy nhiệt điện đốt than, tro đốt rác thải của các nhà máy đốt rác phát điện và xỉ luyện kim do các nhà máy luyện kim thải ra. Các kết quả đó được trình bày trong 15 bài báo điển hình trong số hàng trăm bài báo đã được công bố trên nhiều tạp chí khoa học quốc tế trong 20 năm gần đây. Các kết quả chính của mỗi bài báo trong số 15 bài báo nêu trên bao gồm các thông tin sau đây: các chất liên kết rắn và các chất kích hoạt kiềm được sử dụng, nhiệt độ sấy và thời gian sấy các mẫu vật liệu, độ bền nén của mẫu vật liệu có độ bền nén cao nhất.

Trong phần “Kết luận và thảo luận”, các tác giả đề xuất hướng nghiên cứu công nghệ vật liệu cao phân tử khoáng ở nước ta.

Từ khóa: cao phân tử khoáng, chất kích hoạt kiềm, độ bền nén, tro bay, tro đốt rác, xỉ luyện kim.

Chỉ số phân loại: 2.5

Mở đầu

Vật liệu cao phân tử khoáng là một loại vật liệu xây dựng có các tính chất rất ưu việt so với bê tông sử dụng xi măng Portland. Vật liệu cao phân tử khoáng do nhà vật liệu học người Pháp Joseph Davidovits phát minh từ năm 1972. Ông vốn là một nhà hóa học cao phân tử. Sau một số vụ hỏa hoạn xảy ra tại Pháp trong khoảng thời gian 1970-1972, gây hậu quả nghiêm trọng mà nguyên nhân là sự bắt lửa của các vật liệu cao phân tử, Davidovits quyết định nghiên cứu vật liệu cao phân tử không bắt lửa và không cháy. Nhằm mục đích đó, năm 1972 Davidovits thành lập công ty nghiên cứu tư nhân Cordi SA, sau này trở thành Geopolymer Institute.

Những kết quả nghiên cứu của Davidovits và các cộng sự đã được cấp các patent sau đây:

- Davidovits J. (1972): FR 2,204,999 và FR 2,46,382; US Patent 3,950,470.

- Davidovits J. and Legrand J.-J. (1974): FR 2,324,427; US Patent 4,028,454 (1977); UK Patent 1,481,479 (1977); German Patent 25,00,151 (1979).

- Davidovits J. (1979): FR 2,464,277 và FR 2,489,290; US Patent 4,349,386.

- Davidovits J. and Sawyer J.L. (1985) US Patent 4,509,985.

Tóm tắt nội dung các patent nêu trên đã được trình bày trong báo cáo tổng quan [1].

Phát minh của Davidovits đã thúc đẩy sự nghiên cứu và sản xuất vật liệu cao phân tử khoáng tại các nước có nền công nghiệp phát

triển, thể hiện ở việc tổ chức hàng loạt các hội nghị khoa học quốc tế lớn. Tại Pháp, tháng 6/1988 Geopolyme Institute đã tổ chức tại University of Technology of Compiègne Hội nghị toàn châu Âu lần thứ nhất về Soft Mineralurgy, gọi tắt là Hội nghị Geopolymer 88, với sự tài trợ của European Economic Commission. 11 năm sau (6/1999), Geopolymer Institute tổ chức Hội nghị quốc tế lần thứ 2 - Geopolymer 99 tại Saint Quentin (Pháp). Hội nghị quốc tế lần thứ 3 Geopolymer 2002 được tổ chức tháng 10/2002 tại University of Melbourne (Úc). Geopolymer 2005 World Congress đã được tổ chức để chào mừng Lễ kỷ niệm lần thứ 26 ngày J. Davidovits thành lập Geopolymer Institute.

Những kết quả nghiên cứu và ứng dụng

Những kết quả nghiên cứu về công nghệ sản xuất vật liệu cao phân tử khoáng đã được triển khai ứng dụng vào việc xây dựng các công trình dân dụng, điển hình nhất là Brisbane West Wellcamp Airport (BWWA), Toowoomba, Queensland. Sân bay này được đưa vào sử dụng phục vụ các chuyến bay thương mại của hãng Qantas Link từ tháng 11/2014.

Ngoài việc được sử dụng để sản xuất bê tông, vật liệu cao phân tử khoáng còn được ứng dụng rộng rãi trong đời sống. Trong bài báo [2], Jaarsveld và các cộng sự đã trình bày tiềm năng ứng dụng sau đây của vật liệu cao phân tử khoáng:

1) Che phủ các đồng rác thải và các bãi chôn lấp cần thiết phải có một cấu trúc rắn chắc với độ bền cao để ngăn nước mưa, hoặc là làm một mái che chắc chắn và an toàn để sử dụng một diện tích nào đó vào mục đích xây dựng.

*Tác giả liên hệ: Email: nvhieu@iop.vast.ac.vn

Review of research on geopolymers

Van Hieu Nguyen* and Bich Ha Nguyen

*Institute of Materials Science,
Vietnam Academy of Science and Technology*

Received 26 August 2019; accepted 26 September 2019

Abstract:

In this short review, we present the most significant results of the research on geopolymer produced from fly ash of the coal-fired power station or fly ash of the municipal solid waste incinerator and ground granulated blast furnace slag. These significant research results were reported in 15 representative articles among hundreds of articles published in international academic journals during the last 20 years. The main results of each article comprised following contents: used solid binders and alkaline activating solutions, curing temperature and curing time, compressive strength of the sample with the highest compressive strength.

In the last section entitled “Conclusion and discussion”, we proposed the directions of the research on geopolymer in Vietnam.

Keywords: alkaline activator, blast-furnace slag, compressive strength, fly ash, geopolymer, waste incineration ash.

Classification number: 2.5

2) Tạo ra một lớp đệm có độ thấm thấu thấp cho các bãi chôn lấp để giảm thiểu sự thất thoát các chất gây ô nhiễm vào nguồn nước, hoặc tạo ra một lớp đệm cho các hồ nước sạch để ngăn cho nước không bị ngấm xuống dưới ở những nơi thiếu đất sét.

3) Xây dựng các tấm ngăn dựng đứng hoặc các cấu trúc điều khiển dòng nước ở những nơi cần đổi hướng dòng nước, cả ở gần mặt nước lẫn sâu trong lòng nước.

4) Xây dựng đập nước hoặc giữ ổn định các đập ngăn quặng thải. Việc xử lý quặng thải ngay tại chỗ để làm tăng thể năng đồng cứng giúp ích cho sự khai thác quặng ở những vùng nhạy cảm về môi trường, ở đó không thể khai thác mỏ không phải chỉ vì sự đe dọa sạt lở các đập ngăn quặng thải mà còn vì sự rò rỉ các kim loại độc hại vào hệ thống thoát nước thải.

5) Ở những chỗ cần có vật liệu với bề mặt trơn không bị tác động của các phản ứng hóa học, không thấm thấu, không có lỗ rỗng, rẻ tiền và có diện tích rộng để chất lọc quặng và thu gom các

chất đã được chất lọc thì cần sử dụng vật liệu cao phân tử khoáng.

6) Các bề mặt kết cấu như sàn nhà, nhà kho và đường băng trong sân bay.

7) Các tấm ngăn xen kẽ lẫn nhau trong các khối phế thải để giữ cho các khối này cố định và ngăn chặn không cho các lớp khác nhau chất thành đồng, lớp này trên lớp kia. Trong trường hợp này, vật liệu cao phân tử khoáng cần có độ thấm thấu thấp và có độ bền trung bình.

8) Vật liệu cao phân tử khoáng rất hữu dụng đối với hoạt động khai khoáng. Đóng rắn nhanh và sớm đạt được độ bền là hai tính chất ưu việt của vật liệu cao phân tử khoáng cần được phát huy trong hoạt động khai khoáng. Sự dư dật của các loại quặng thải ở mỏ cũng như nhiệt độ tương đối cao trong hầu hết các mỏ đòi hỏi phải áp dụng quá trình trở thành cao phân tử khoáng và rất đáng được nghiên cứu.

9) Những người không phải là chuyên gia cũng có thể thực hiện việc đúc sẵn các cấu kiện đơn giản bằng bê tông cao phân tử khoáng như làm hàng rào, làm các tấm lát vỉa hè hoặc làm các ống dẫn nước rẻ tiền. Nói chung, tính chất dễ đổ khuôn cùng với độ co ngót của kem cao phân tử khoáng so với xi măng Portland là rất thuận tiện để cho những người không chuyên nghiệp có thể dễ sử dụng.

10) Cố định các chất thải độc hại như arsenic, thủy ngân và chì. Có thể đây sẽ là một trong những lĩnh vực ưu tiên mà sự trở thành vật liệu cao phân tử khoáng có thể tác động lên hiện trạng. Tuy nhiên vấn đề này hiện nay chưa được quan tâm đúng mức và rất đáng được nghiên cứu.

11) Thực hiện việc đóng gói không tổn kém nhưng lại lâu bền các chất thải độc hại như amiăng và chất thải phóng xạ. So với việc sử dụng vật liệu cao phân tử khoáng thì việc sử dụng xi măng Portland quá tổn kém mà lại không bền.

12) Mọi vật liệu xây dựng thông thường như gạch, ngói và xi măng đều có thể được thay thế bằng vật liệu cao phân tử khoáng.

Cách đây tròn 20 năm, Shi và Day [3] đã công bố kết quả nghiên cứu chế tạo cao phân tử khoáng từ tro bay của hai nhà máy nhiệt điện ở Canada và Hoa Kỳ, và xi luyện kim của nhà máy luyện kim ở Canada. Các chất kích hoạt kiềm là NaOH và Na_2SiO_3 . Các tác giả đã chứng minh rằng, độ bền nén của vật liệu đạt giá trị cao nhất 50 MPa khi nồng độ NaOH là 10M.

Trong bài [4], Puertas và các cộng sự đã trình bày các kết quả nghiên cứu độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi luyện kim với những tỷ lệ tro bay/xi khác nhau trong những quy trình công nghệ có những tham số khác nhau. Cả tro bay lẫn xi luyện kim đều do các nhà máy ở Tây Ban Nha cung cấp. Chất kích hoạt kiềm được sử dụng là NaOH có nồng độ 2M và 10M. Các mẫu được sấy ở 25°C và 65°C trong 1 ngày, 7 ngày, 28 ngày và 90 ngày. Các tác giả đã chứng minh rằng vật liệu cao phân tử khoáng đạt giá trị 50 MPa khi được chế tạo với tỷ lệ 50% tro bay, 50% xi luyện kim, với nồng độ NaOH có giá trị 10M và được sấy ở 25°C trong 28 ngày. Độ bền nén tăng lên 65 MPa khi chỉ có

xi luyện kim, vật liệu được sấy ở 25°C hoặc 65°C trong 90 ngày.

Tác động của nồng độ Na_2O và các tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, tro bay/xi lên độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi luyện kim đã được García và các cộng sự nghiên cứu [5]. Cả tro bay lẫn xi luyện kim đều do các nhà máy ở Mexico cung cấp. Chất kích hoạt kiềm là NaOH. Các tác giả đã chế tạo thành công vật liệu cao phân tử khoáng đạt độ bền nén cao nhất 85 MPa khi sử dụng 4% Na_2O , tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bằng 1 và 100% xi luyện kim.

Ảnh hưởng của xi luyện kim khi bổ sung thêm xi luyện kim vào tro bay đến độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay đã được Li và Liu nghiên cứu [6]. Các nguyên liệu đã được các tác giả sử dụng là tro bay loại F, metakaoline, xi luyện kim và thủy tinh lỏng. Thủy tinh lỏng có thành phần chất rắn gồm 28% SiO_2 , 8,7% Na_2O , còn lại là nước. Cả tro bay lẫn xi luyện kim đều do các nhà máy của Trung Quốc cung cấp. Các tác giả đã thu được các kết quả sau đây: khi tỷ lệ xi luyện kim là 4% so với tro bay thì độ bền nén đạt giá trị cao nhất 70 MPa.

Ảnh hưởng của xi luyện kim khi bổ sung thêm xi luyện kim vào tro bay đến độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay cũng đã được Kumar và các cộng sự nghiên cứu [7]. Cả tro bay lẫn xi lò cao đều do các nhà máy ở Ấn Độ cung cấp. Chất kích hoạt kiềm là NaOH, nhiệt độ sấy là 27°C. Các tác giả đã thu được kết quả sau đây: khi tăng tỷ lệ xi luyện kim lên 50% so với tro bay thì độ bền nén đạt giá trị cao nhất 45 MPa.

Tác động của việc bị nung ở nhiệt độ cao đến độ bền của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi luyện kim đã được Guerrieri và Sanjayan nghiên cứu [8]. Chất kích hoạt kiềm là hỗn hợp của dung dịch Na_2SiO_3 với thành phần hóa học 29,4% SiO_2 , 14,7% Na_2O , 55,9% H_2O và dung dịch NaOH với nồng độ 8M. Sau khi sấy ở 27°C thì đem ra đo độ bền nén, giá trị đo được khi đó được gọi là độ bền nén ban đầu. Đem các mẫu đi nung với nhiệt độ 800°C trong 1 giờ rồi để cho nguội lại đến nhiệt độ phòng mới đem ra đo độ bền nén. Giá trị đo được khi đó là độ bền nóng tồn dư. Độ bền nén ban đầu cao nhất có giá trị 80 MPa. Độ bền nén tồn dư có giá trị cao nhất 20 MPa.

Sự phụ thuộc của các tính chất của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi luyện kim vào tỷ lệ giữa tro bay và xi cũng như vào phương pháp sấy đã được Koh và các cộng sự nghiên cứu [9]. Tro bay và xi luyện kim được các tác giả sử dụng có nguồn gốc từ các nhà máy của Hàn Quốc. Chất kích hoạt kiềm là một hỗn hợp của Na_2SiO_3 và NaOH. Với tỷ lệ tro bay và xi là 50/50 và với nhiệt độ sấy là 20°C, vật liệu cao phân tử khoáng có độ bền nén cao nhất 70 MPa. Cũng với tỷ lệ tro bay và xi là 50/50 nhưng với nhiệt độ sấy là 60°C thì vật liệu cao phân tử khoáng có độ bền nén cao nhất 75 MPa.

Tính chất cơ học và cấu trúc của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi luyện kim đã được Yang và các cộng sự nghiên cứu [10]. Nguồn cung cấp tro bay và xi luyện kim là 2 nhà máy ở Trung Quốc. Các chất kích hoạt kiềm được sử dụng là Na_2SiO_3 với tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bằng 2,44 và NaOH. Từ hai chất kích hoạt kiềm đó, các tác giả đã chế tạo hỗn hợp kích hoạt kiềm với ba

giá trị của tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bằng 1,2, 1,4 và 2,0. Nhiệt độ sấy bằng 50°C. Thời gian sấy là 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày. Mẫu vật liệu có tỷ lệ xi/tro bay bằng 80/20, tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bằng 1,4 và thời gian sấy 3 ngày có độ bền nén cao nhất 156 MPa.

Độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi luyện kim được sấy trong các điều kiện khác nhau ở nhiệt độ bình thường đã được Giasuddin và các cộng sự nghiên cứu [11]. Hai dung dịch kiềm được sử dụng là Na_2SiO_3 với thành phần 14,7% Na_2O , 29,4 SiO_2 , còn lại là nước, và NaOH. Các tác giả đã sấy các mẫu theo 3 cách: sấy bọc kín, sấy ngâm trong nước và sấy ngâm trong nước mặn chứa 15% muối. Thời gian sấy là 28 ngày. Mẫu vật liệu được sấy bọc kín đạt được độ bền nén cao nhất 90 MPa.

Ảnh hưởng của hai loại xi luyện kim lên độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi đã được Nath và Kumar nghiên cứu [12]. Hai loại xi là xi dạng hạt từ lò cao và xi dạng hạt từ lò luyện thép. Cả hai loại xi có thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể tương tự nhau. Cả tro bay và xi đều do các nhà máy của Ấn Độ cung cấp. Các mẫu được chế tạo từ các hỗn hợp khác nhau của hai loại xi và được sấy ở nhiệt độ bình thường trong 7 ngày và 28 ngày. Độ bền nén của các mẫu vật liệu sử dụng các loại xi khác nhau đều gần bằng nhau và phụ thuộc tỷ lệ giữa tro bay và xi. Mẫu đạt độ bền nén cao nhất 80 MPa là mẫu được sấy 28 ngày.

Độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi đã được Deb và các cộng sự nghiên cứu [13]. Dung dịch kích hoạt kiềm là một tổ hợp của Na_2SiO_3 và NaOH. Cốt liệu tinh là cát sông, còn cốt liệu thô là đá granit đã được nghiền vụn. Các mẫu được sấy ở nhiệt độ phòng sau 7 ngày, 28 ngày, 56 ngày và 90 ngày. Mẫu được sấy 90 ngày đạt độ bền nén cao nhất 54,3 MPa.

Trong bài [14], Deb và các cộng sự đã trình bày các kết quả nghiên cứu mới về tác động của việc gắn kết tro bay với xi lò cao và của hàm lượng chất kích hoạt kiềm đến độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng được sấy ở nhiệt độ phòng trong 7 ngày, 28 ngày, 56 ngày, 90 ngày và 180 ngày. Mẫu có độ bền nén cao nhất 70 MPa là mẫu có tỷ số trọng lượng $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ bằng 1,5 sử dụng 20% xi luyện kim và 80% tro bay, được sấy trong 180 ngày.

Độ bền nén của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro bay và xi luyện kim được sấy ở nhiệt độ bình thường đã được Gao và các cộng sự nghiên cứu [15]. Cả tro bay lẫn xi đều do các nhà máy ở Hà Lan cung cấp. Chất kích hoạt kiềm là một hỗn hợp của Na_2SiO_3 với hàm lượng 27,69% SiO_2 , 89% Na_2O , còn lại là nước, và NaOH. Trong tất cả các mẫu, tỷ số khối lượng giữa Na_2O và khối lượng tổng cộng của xi và tro bay là 5,6%. Tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ có 5 giá trị khác nhau 1,8, 1,6, 1,4, 1,2 và 1,0. Mẫu chứa 10% tro bay và 10% xi luyện kim, có tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bằng 1,8, được sấy ở nhiệt độ phòng đạt được độ bền nén cao nhất 82 MPa sau khi sấy 7 ngày và 109 MPa sau khi sấy 28 ngày.

Trong bài [16], Liu và các cộng sự đã trình bày các kết quả nghiên cứu về vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở tro của lò đốt rác thải sinh hoạt (IFA) và xi lò cao đã được nghiền thành hạt

(GGBS). IFA được thu gom từ nhà máy đốt rác phát điện ở Keppel Seghers Tuas, nhà máy đốt rác phát điện thứ 5 của Singapore có năng lực xử lý 800 tấn rác/ngày và phát điện với công suất 22 MW. Kết quả nghiên cứu chứng tỏ rằng, vật liệu cao phân tử khoáng được chế tạo từ IFA có độ bền nén rất thấp, vào khoảng 5 MPa, cho nên cần bổ sung thêm GGBS. Vật liệu cao phân tử khoáng được chế tạo từ GGBS có độ bền nén khá cao là 39 MPa. Để đánh giá sự giải thoát các kim loại nặng từ IFA, các tác giả đã khảo sát sự ngâm chiết các kim loại nặng từ IFA và nhận thấy rằng, nồng độ các kim loại nặng tiết ra từ IFA cao hơn nhiều so với giới hạn được quy định trong tiêu chuẩn của Liên minh châu Âu về các chất thải được phép chôn lấp. Do đó không được phép chôn lấp IFA mà bắt buộc phải chế tạo vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở cả IFA và GGBS.

Sau đó các tác giả đã khảo sát sự ngâm chiết tích tụ các kim loại nặng trong 64 ngày của vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở cả IFA lẫn GGBS và đối chiếu với giới hạn được quy định trong Quyết định về chất lượng đất (Decree on Soil Quality - DSQ) của Hà Lan. Các số liệu thu được khi khảo sát sự ngâm chiết tích tụ các kim loại nặng trong 64 ngày cho thấy, nồng độ các kim loại nặng ngâm chiết từ vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở cả IFA lẫn GGBS tăng lên khi thành phần của IFA tăng lên, song ngay cả khi thành phần IFA gấp đôi thành phần GGBS thì nồng độ các kim loại nặng được ngâm chiết ra vẫn nhỏ hơn nồng độ được quy định trong DSQ.

Nói tóm lại, sau khi đốt rác phát điện phải tiến hành sản xuất vật liệu cao phân tử khoáng trên cơ sở cả IFA lẫn GGBS với thành phần IFA không cao hơn thành phần GGBS nhiều lần. Vật liệu cao phân tử khoáng đó hoàn toàn có thể được sử dụng làm vật liệu xây dựng với độ bền nén thích hợp.

Kết luận và thảo luận

Những thành tựu nghiên cứu vật liệu cao phân tử khoáng trên thế giới rất cần được giới khoa học và công nghệ vật liệu nước ta tham khảo, ứng dụng và phát triển để giải quyết hiện trạng ô nhiễm môi trường gây ra bởi tro bay của các nhà máy nhiệt điện đốt than và rác thải đô thị trong các thành phố lớn.

Xét đề nghị của Bộ trưởng Bộ Xây dựng, ngày 12/4/2017, Phó Thủ tướng Trịnh Đình Dũng đã ký Quyết định số 452/QĐ-TTg phê duyệt Đề án đẩy mạnh xử lý, sử dụng tro, xỉ, thạch cao của các nhà máy nhiệt điện, nhà máy hóa chất, phân bón làm nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng và trong các công trình xây dựng.

Khởi đầu việc tổ chức thực hiện Quyết định 452/QĐ-TTg nêu trên, ngày 3/10/2017 Bộ Xây dựng và Bộ Công thương đã tổ chức tại thành phố Cần Thơ một cuộc hội thảo khoa học. Tại cuộc hội thảo này, ông Phạm Văn Bắc, Vụ trưởng Vụ Vật liệu xây dựng (Bộ Xây dựng) cho biết: nếu các nhà máy nhiệt điện được đầu tư theo quy hoạch và lượng tro, xỉ thải ra không được xử lý thì đến năm 2020 sẽ có 109 triệu tấn.

Với lượng tro, xỉ do các nhà máy nhiệt điện đốt than thải ra môi trường, việc phát triển công nghệ vật liệu cao phân tử khoáng để tái chế lượng tro, xỉ đó thành vật liệu cao phân tử khoáng là một

nhiệm vụ cấp bách của ngành khoa học và vật liệu nước ta.

Trong khoảng thời gian từ nay tới 2021, nhiều nhà máy đốt rác phát điện cũng sẽ bắt đầu được vận hành tại Hà Nội, thành phố Hồ Chí Minh, Đà Nẵng và một số thành phố lớn ở nước ta. Việc tổ chức tái chế tro đốt rác của các nhà máy đốt rác phát điện đó thành vật liệu cao phân tử khoáng cũng rất cần thiết được chuẩn bị ngay từ bây giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Văn Hiệu và Nguyễn Bích Hà (2018), “Tổng quan tình hình nghiên cứu và ứng dụng geopolimer trên thế giới”, *Báo cáo tổng kết Nhiệm vụ khoa học năm 2018*, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [2] J.G.S. van Jaarveld, J.S.J. van Deventer and L. Lorenzen (1997), “The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers”, *Mineral Engineering*, **10**, p.659.
- [3] C. Shi and R.L. Day (1999), “Early strength development and hydration of alkali-activated blast furnace slag/fly ash blends”, *Advances in Cement Research*, **11**, pp.189-196.
- [4] F. Puertas, et al. (2000), “Alkali-activated fly ash/slag cement strength behaviour and hydration products”, *Cement and Concrete Research*, **30**, pp.1625-1632.
- [5] J.I. Escalante García, et al. (2006), “Cementitious composites of pulverised fuel ash and blast furnace slag activated by sodium silicate: effect of Na₂O concentration and modulus”, *Advances in Applied Ceramics*, **105**, pp.201-208.
- [6] Z. Li and S. Liu (2007), “Influence of slag as additive on compressive strength of fly ash-based geopolimer”, *J. Mater. Civ. Eng.*, **19**, pp.470-474.
- [7] S. Kumar, et al. (2010), “Influence of granulated blast furnace slag on the reaction structure and properties of fly ash based geopolimer”, *J. Mater. Sci.*, **45**, pp.607-615.
- [8] M. Guerrieri and J.G. Sanjayan (2010), “Behavior of combined fly ash/slag-based geopolymers when exposed to high temperatures”, *Fire Mater.*, **34**, pp.163-175.
- [9] K. Koh, et al. (2011), “Effect of the combined using of fly ash and granulated blast furnace slag on properties of cementless alkali-activated mortar”, *Advanced Materials Research*, **287-290**, pp.916-921.
- [10] T. Yang, et al. (2012), “Mechanical property and structure of alkali-activated fly ash and slag blends”, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, **1**, pp.167-178.
- [11] H.M. Giasuddin, et al. (2013), “Strength of geopolimer cured in saline water in ambient conditions”, *Fuel*, **107**, pp.34-39.
- [12] S.K. Nath and S. Kumar (2013), “Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolimer”, *Construction and Building Materials*, **38**, pp.924-930.
- [13] P.S. Deb, et al. (2013), “Strength and permeation properties of slag blended fly ash based geopolimer concrete”, *Advanced Materials Research*, **651**, pp.168-173.
- [14] P.S. Deb, et al. (2014), “The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolimer concrete cured at ambient temperature”, *Materials and Design*, **62**, pp.32-39.
- [15] X. Gao, et al. (2015), “Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends”, *Construction and Building Materials*, **80**, pp.105-115.
- [16] Y. Liu, et al. (2016), “Alkali-activated ground granulated blast-furnace slag incorporating incinerator fly ash as a potential binder”, *Construction and Building Materials*, **112**, pp.1005-1012.

Xác định nồng độ Fe^{3+} trong nước sinh hoạt bằng phương pháp quét thế sóng vuông sử dụng điện cực platin

Huỳnh Minh Tiến, Nguyễn Duy Linh, Nguyễn Vĩnh Sơn Tùng, Đoàn Đức Chánh Tín*, Đặng Mậu Chiến

Viện Công nghệ Nano, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 25/3/2019; ngày chuyển phản biện 29/3/2019; ngày nhận phản biện 18/5/2019; ngày chấp nhận đăng 6/6/2019

Tóm tắt:

Sắt là một trong những nguyên tố phổ biến trong môi trường nước. Khi nồng độ ion Fe vượt quá giới hạn cho phép có thể gây hại đến môi trường nước và sức khỏe con người. Trong nghiên cứu này, phương pháp điện hóa quét thế sóng vuông (SWV) được ứng dụng để xác định nồng độ Fe^{3+} trong nước bằng điện cực platin. Trong khoảng thế làm việc từ 900 đến 100 mV, phương pháp SWV cho kết quả tốt nhất ở biên độ 60 mV, bước nhảy -2 mV và tần số 25 Hz. Bên cạnh đó, cường độ đỉnh dòng tăng tuyến tính trong khoảng nồng độ Fe^{3+} từ 0,3 đến 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ trong dung dịch nền HCl 0,1 M. Ngoài ra, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng phép đo thấp (0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) với hệ số tương quan cao ($R^2=0,9986$) đáp ứng tiêu chuẩn WHO về hàm lượng Fe^{3+} trong nước là 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Điện cực platin có thể được sử dụng để xác định hàm lượng Fe^{3+} trong nước sinh hoạt bằng phương pháp SWV.

Từ khóa: điện cực platin, ion sắt, phương pháp quét thế sóng vuông (SWV).

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Sắt (Fe) là một trong những nguyên tố phổ biến nhất trên trái đất, đứng thứ tư về hàm lượng trong vỏ trái đất (sau oxy, silic, nhôm). Trong môi trường nước, sắt thường được tìm thấy ở dạng ion Fe^{2+} và Fe^{3+} [1, 2]. Nồng độ sắt trong nước sinh hoạt trên 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ có thể gây nên vết ố trên quần áo khi giặt. Ngoài ra, cặn sắt bám lên thành ống dẫn lâu ngày làm thay đổi lưu lượng và gây tắc ống dẫn nước. Đối với con người, khi thiếu sắt sẽ trở nên mệt mỏi, giảm khả năng tập trung, rụng tóc, đau đầu. Ngược lại, khi cơ thể hấp thụ quá nhiều sắt sẽ gây hiện tượng viêm khớp, thiếu máu, hôn mê. Chính vì những lý do trên, Tổ chức Y tế thế giới (WHO) đề nghị nồng độ ion sắt trong nước ở mức 0,3-3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [3]. Tại Việt Nam, Quy chuẩn kỹ thuật Việt Nam về chất lượng nước sinh hoạt (QCVN 02:2009/BYT) đặt ra tiêu chuẩn với nước sử dụng cho mục đích sinh hoạt phải có nồng độ tổng Fe (II, III) không vượt quá 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Có nhiều phương pháp để xác định hàm lượng sắt trong nước như phương pháp sắc ký, phương pháp chuẩn độ, phương pháp trắc quang [4, 5]. Tuy nhiên, những phương pháp trên đòi hỏi thiết bị phân tích với chi phí cao, chỉ thích hợp trong quy mô phòng thí nghiệm. Những năm gần đây, phương pháp điện hóa được chú ý tập trung phát triển mạnh mẽ nhờ những ưu điểm như: chi phí thấp, thời gian phân tích nhanh, thiết bị phân tích nhỏ gọn, giới hạn phát hiện

thấp. Hơn nữa, phương pháp quét thế sóng vuông (SWV) trong lĩnh vực phân tích điện hóa ngày càng được hoàn thiện với khả năng phân tích các loại ion kim loại ở hàm lượng vết [6].

Nhiều thập kỷ qua, điện cực thủy ngân được xem là loại điện cực nhạy nhất trong phân tích các ion kim loại bằng phương pháp điện hóa [7]. Ngày nay, loại điện cực này bị hạn chế sử dụng vì lý do thủy ngân là chất cực độc. Từ đó, nghiên cứu các loại điện cực không thủy ngân (mercury-free electrode) được giới khoa học quan tâm. Có thể chia làm 2 nhóm như sau:

1) Các loại điện cực carbon: điện cực keo carbon (carbon paste electrode), điện cực carbon thủy tinh (glassy carbon electrode), điện cực nhiệt phân graphite mặt phẳng cạnh (edge plane pyrolytic graphite electrode) [8]. Ưu điểm của những loại điện cực này là giá thành rẻ, khoảng thế quét rộng. Tuy nhiên, nhược điểm là độ nhạy không cao, bị nhiễu tạp bởi nhiều đỉnh (peak) phụ vốn có từ vật liệu điện cực. Ngoài ra, lớp bề mặt điện cực dễ bị thụ động hóa, nên cần phải làm mới lại mỗi khi sử dụng.

2) Các loại điện cực kim loại quý, gồm điện cực bạc (Ag), điện cực vàng (Au), điện cực bạch kim (Pt), điện cực bismuth (Bi) [9, 10]. Ưu điểm của các loại điện cực này là độ nhạy cao, ít bị nhiễu tạp (độ chọn lọc cao). Tuy vậy nhược điểm là giá thành cao, khoảng thế quét hẹp.

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

Determination of iron(III) concentration in domestic water by square-wave voltammetry method using platinum electrodes

Minh Tien Huynh, Duy Linh Nguyen,
Vinh Son Tung Nguyen, Duc Chanh Tin Doan*,
Mau Chien Dang

Institute for Nanotechnology (INT), Vietnam National University -
Ho Chi Minh City (VNUHCM)

Received 25 March 2019; accepted 6 June 2019

Abstract:

Iron (Fe) is one of the most common elements in water resources. When the concentration of iron is higher than the permitted levels, it can damage the water environment and human's health. In this report, the square-wave voltammetry (SWV) method, using platinum electrodes, has been employed for detecting iron (III) in domestic water. The SWV method gave the best result based on the optimal parameters as follows: working potential from 100 to 900 mV, amplitude of 60 mV, potential step of -2 mV, and frequency of 25 Hz. The linear range was obtained from $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a correlation coefficient of 0.9986. The detection limit and the quantitation limit were $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. These results meet the requirements of the World Health Organization for Fe(III) concentration in drinking water ($0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The platinum electrodes can be applied for the detection of Fe(III) concentration in domestic water via the SWV method.

Keywords: iron ion, platinum electrode, square-wave voltammetry method.

Classification number: 2.7

Năm 2016, Xueping Hu và cộng sự phát triển điện cực Bi để phân tích ion Fe^{3+} bằng phương pháp điện hóa với giới hạn phát hiện rất thấp (2,3 nM). Tuy nhiên loại điện cực này không bền trong phân tích Fe^{3+} do Bi bị oxy hóa thành Bi^{3+} tại vùng thế khoảng 0,3 V (so với điện cực hydro tiêu chuẩn - Standard Hydrogen Electrode, SHE) [9]. Năm 2018, Yun Zhu và cộng sự phát triển điện cực Au để phân tích hàm lượng Fe^{3+} có trong nước sông. Kết quả thu được giới hạn phát hiện 1,2 nM với sự hỗ trợ của phức chất 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) [11].

Trong nghiên cứu này, điện cực Pt được sử dụng để phân tích ion Fe^{3+} trong nguồn nước sinh hoạt bằng phương pháp SWV. Điện cực Pt có ưu điểm là bền ở vùng thế dương, phù hợp với việc phân tích ion Fe^{3+} . Các thông số SWV bao gồm khoảng thế quét, tần số, biên độ xung, bước nhảy thế được tối ưu hóa để thu được kết quả tốt nhất.

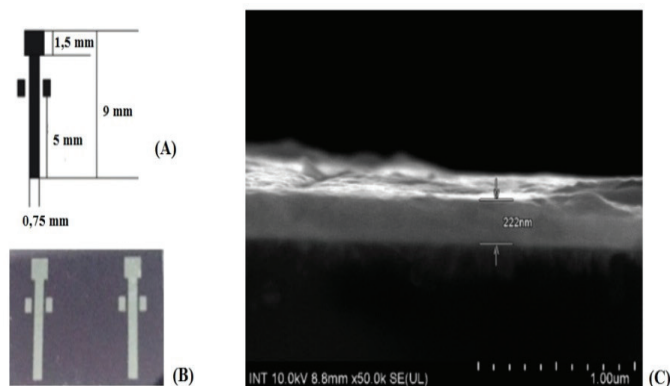
Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: sắt(III) nitrat nonahydrat $[(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})]$, 99%, Sigma-Aldrich], natri nitrat (NaNO_3 , 99%, Sigma-Aldrich), canxi chloride dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich), đồng(II) sulfat (CuSO_4 , 99%, Sigma-Aldrich), kẽm sulphat (ZnSO_4 , 99%, Sigma-Aldrich), axit chlorhydric (HCl , 37%, Prolabo), nước khử ion DI (18,2 MΩ, pureLAB).

Thiết bị sử dụng để khảo sát bao gồm:

- Chip điện cực Pt gồm 2 điện cực có dạng chữ T được chế tạo tại Viện Công nghệ Nano (INT), Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh bằng phương pháp quang khắc kết hợp với phún xạ và lift-off (hình 1A, B). Kích thước thiết kế của chip như hình 1A, độ dày trung bình mỗi điện cực là $222 \pm 5 \text{ nm}$ (hình 1C), bám dính tốt trên Si/SiO₂ nhờ vào lớp bám dính titan và điện trở bề mặt $8,1 \Omega$. Hai điện cực của chip Pt sử dụng làm điện cực làm việc (Working electrode - WE) và điện cực đối (Counter electrode - CE) trong tất cả các thí nghiệm đo điện hóa.



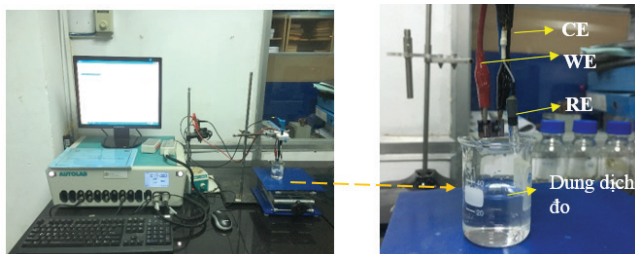
Hình 1. Kích thước thiết kế (A), ảnh thực tế (B) và bề dày (C) chip Pt sau khi được chế tạo tại INT.

- Điện cực tham khảo (RE) Ag/AgCl thương mại (BASi Corporate, Hoa Kỳ) (hình 2).



Hình 2. Điện cực tham khảo Ag/AgCl thương mại.

- Thiết bị đo điện hóa AutoLAB PGSTAT302N (Metrohm AG, Thụy Sĩ) được dùng để thực hiện các phép phân tích nhằm xác định nồng độ ion Fe^{3+} trong nước với hệ đo được lắp đặt như hình 3.



Hình 3. Thiết bị đo điện hóa AutoLAB PGSTAT302N (trái) và hệ đo điện hóa (phải).

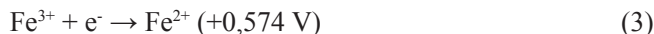
Chuẩn bị dung dịch đo

Chuẩn bị dung dịch gốc Fe^{3+} nồng độ $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ từ muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và nước khử ion (nước DI). Sau đó pha loãng dung dịch gốc thành những dung dịch khảo sát với nồng độ từ $0,3$ đến $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ và chuẩn bị dung dịch nền HCl với những nồng độ khác nhau $0,001 \text{ M}$; $0,005 \text{ M}$; $0,01 \text{ M}$; $0,1 \text{ M}$; $0,5 \text{ M}$; 1 M .

Thông số đo điện hóa

Khảo sát dung dịch nền: dung dịch nền được lựa chọn là dung dịch HCl do tính chất đồng anion với muối sắt. Bên cạnh đó, ion Cl^- có thể oxy hóa - khử nằm ngoài khoảng thế đo. Các dung dịch HCl có nồng độ $0,001 \text{ M}$; $0,005 \text{ M}$; $0,01 \text{ M}$; $0,1 \text{ M}$; $0,5 \text{ M}$; 1 M lần lượt được khảo sát trong dung dịch Fe^{3+} nồng độ $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Khoảng thế được lựa chọn cho thí nghiệm là 900 đến 100 mV , dựa trên thế bán phản ứng khử $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (có thể oxy hóa - khử tiêu chuẩn là $0,771 \text{ V}$ so với điện cực hydro tiêu chuẩn (SHE) [12], tương ứng với $0,574 \text{ V}$ so với điện cực Ag/AgCl (phương trình (3)). Ngoài ra khoảng thế này còn hạn chế các phản ứng không mong muốn của điện cực Pt với hydro hấp phụ (phương trình (1)), xảy ra ở khoảng $0,25 \text{ V}$ và $0,10 \text{ V}$ so với điện cực hydro thuận nghịch (RHE) ở pH bằng $-0,3$ [13]. Với khoảng thế khảo sát dương hơn $0,1 \text{ V}$ so với Ag/AgCl ($0,297 \text{ V}$ so với SHE), các phản ứng trên có thể tránh được. Bên cạnh đó, trong môi trường điện ly giàu ion Cl^- , điện cực Pt còn tham gia phản ứng tạo phức với ion này ở thế $0,2 \text{ V}$ so với điện cực calomel tiêu chuẩn (SCE) (ứng với $0,45 \text{ V}$ so với

Ag/AgCl) theo phương trình (2) [14]. Do đó, trong khoảng thế khảo sát có thể xuất hiện một hoặc một số đỉnh tương ứng với phản ứng của điện cực platin sử dụng điện cực Ag/AgCl [15].



Khảo sát biên độ xung, bước nhảy điện thế và tần số:

Trong phương pháp SWV, cường độ đỉnh dòng được xác định theo phương trình (4):

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\sqrt{\pi t_p}} \cdot \Psi(E_{\text{SW}}, \Delta E) \quad (4)$$

trong đó, i là cường độ dòng điện, n là đương lượng điện tử; A là diện tích điện cực; D_0 là hệ số khuếch tán; C_0 là nồng độ ban đầu của chất oxy hóa; t_p là thời gian bán xung, bằng $1/2$ chu kỳ xung (τ). Do chu kỳ xung rất ngắn nên tần số xung (f) thường được dùng thay thế cho chu kỳ, với $f = \tau^{-1}$. Hàm số Ψ là hàm không thứ nguyên đặc trưng cho độ cao của cường độ đỉnh dòng và hàm này phụ thuộc vào bước nhảy thế (ΔE) và biên độ xung (E_{SWV}). Hàm số đạt cực đại tại đỉnh dòng, tương ứng với phản ứng của chất điện hóa đạt cực đại [15].

Biên độ xung, bước nhảy điện thế và tần số xung được khảo sát trong dung dịch Fe^{3+} nồng độ $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ trong dung dịch điện ly HCl $0,1 \text{ M}$. Trong khi đó, các thông số như thời gian điện phân (5 giây) và khoảng thế từ 900 - 100 mV được giữ cố định. Biên độ xung (E_{SWV}) được khảo sát với các giá trị 10 - 90 mV . Tần số cùng với bước nhảy thế đặc trưng cho tốc độ quét thế trong phương pháp SWV. Tần số bằng nghịch đảo của chu kỳ τ , đặc trưng cho số xung trong một giây, nghĩa là tần số càng cao, thời gian xung càng ngắn và do đó tốc độ quét càng tăng. Theo phương trình (4), nếu tăng tần số xung, đồng nghĩa với giảm chu kỳ xung, cường độ đỉnh giảm đồ SWV sẽ tăng, từ đó làm tăng độ nhạy của phương pháp. Tuy nhiên, tần số quá lớn sẽ dẫn đến tốc độ quét quá nhanh, làm giảm độ ổn định của phương pháp. Bước nhảy thế (ΔE) được khảo sát với các giá trị $-0,5$ đến -5 mV . Tần số xung (f) được khảo sát với các giá trị 10 , 20 , 25 , 30 , 40 Hz . Mỗi giá trị tần số xung thay đổi được quét một lần (bảng 1).

Bảng 1. Thông số khảo sát SWV trong dung dịch ion Fe^{3+} .

Thông số	Giá trị khảo sát
E_{SWV} (mV)	10, 20, ..., 80, 90
ΔE (mV)	-0,5, -1, -2, -3, -4, -5
f (Hz)	10, 20, 25, 30, 40

Khảo sát theo nồng độ ion Fe^{3+} : các dung dịch Fe^{3+} được khảo sát có nồng độ từ 0,3 đến 5 $mg \cdot L^{-1}$ trong dung dịch nền HCl 0,1 M. Quá trình điện phân kéo dài 5 giây ở 900 mV; xung sóng vuông bắt đầu ở 900 mV, kết thúc ở 100 mV với những thông số (E_{SWV} , ΔE , f) đã được tối ưu. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy giá trị trung bình, từ đó tính toán giá trị độ lệch chuẩn.

Từ đó có thể rút ra phương trình đường chuẩn và tìm ra được giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) được tính theo công thức: $LOQ = F\sigma/b$, với b là hệ số góc của đường hồi quy tuyến tính, σ là độ lệch chuẩn của hệ số góc và F là hệ số có giá trị 3 và 10 lần lượt ứng với LOD và LOQ.

Khảo sát các ion gây nhiễu: các thí nghiệm với một số ion gây nhiễu trong dung dịch điện ly HCl 0,1 M bao gồm:

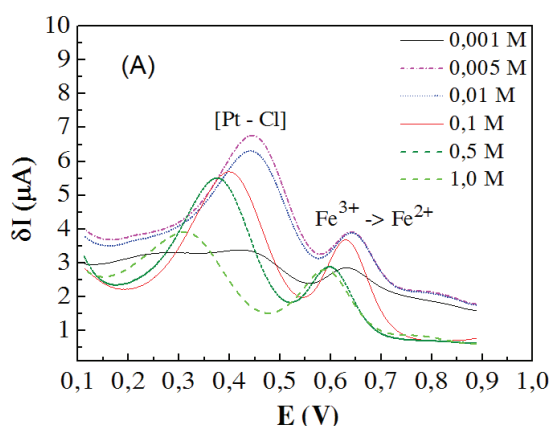
- Thí nghiệm 1: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+}
- Thí nghiệm 2: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 50 $mg \cdot L^{-1}$ Na^{+}
- Thí nghiệm 3: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 50 $mg \cdot L^{-1}$ Ca^{2+}
- Thí nghiệm 4: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 25 $mg \cdot L^{-1}$ Cu^{2+}
- Thí nghiệm 5: 5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{3+} và 25 $mg \cdot L^{-1}$ Zn^{2+}

Các thông số đo của phương pháp SWV trong các thí nghiệm trên là thông số đã được tối ưu.

Kết quả và thảo luận

Khảo sát theo dung dịch nền

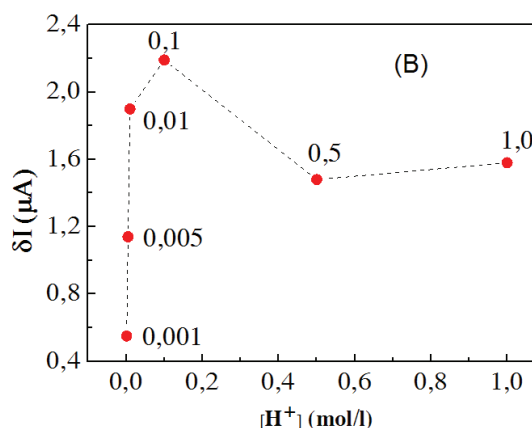
Dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ lần lượt được khảo sát trong dung dịch nền HCl tại những nồng độ khác nhau: 0,001; 0,005; 0,01; 0,1; 0,5 và 1 M (hình 4). Mỗi dung dịch được điện phân với giá trị thế 900 mV trong 5 giây trước khi thực hiện phép đo SWV. Sau 5 giây, sóng thế được áp vào điện cực làm việc với thế bắt đầu là 900 mV. Mỗi xung sóng vuông có biên độ 20 mV, thời gian bán xung 0,02 giây (tương ứng với một chu kỳ 0,04 giây hay tần số 25 Hz). Bước nhảy thế là -5 mV, ứng với tốc độ quét -125 mV/s.



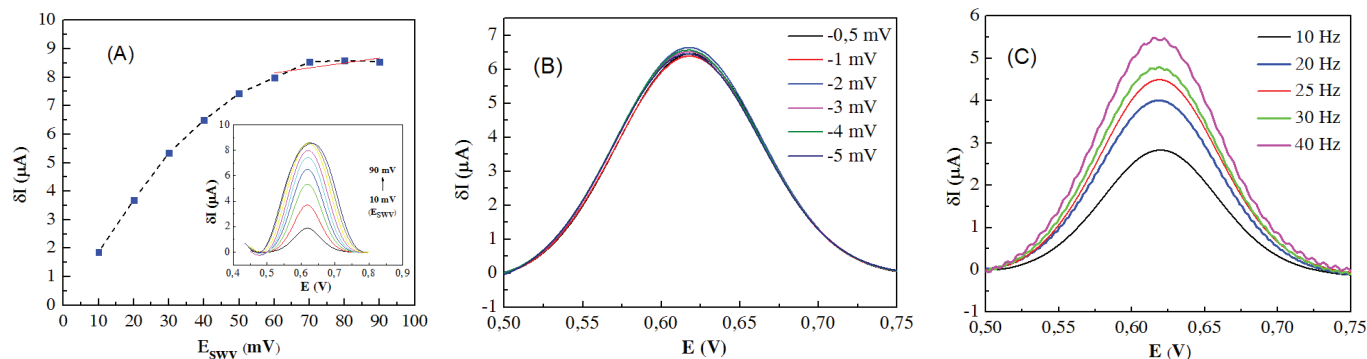
Hình 4A cho thấy giản đồ SWV trong dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ với nồng độ dung dịch nền HCl ($[H^{+}]$) khác nhau đều xuất hiện 2 đỉnh dòng. Đỉnh dòng thứ nhất ($I_{Fe(III)}$) tại thế khoảng +0,65 V đặc trưng cho phản ứng trao đổi ion $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$. Đỉnh dòng thứ hai (I_{Pt-Cl}) (đỉnh dòng không mong muốn) tại thế khoảng +0,45 V, đặc trưng cho phản ứng của điện cực Pt với ion Cl^{-} . Tuy nhiên, khi nồng độ dung dịch nền HCl thay đổi thì cường độ đỉnh dòng thay đổi và có sự dịch chuyển các cường độ đỉnh dòng về phía âm khi tăng dần nồng độ $[H^{+}]$. Nguyên nhân có thể là do sự tích điện lớp điện kép tại bề mặt điện cực tham khảo Ag/AgCl dẫn đến luôn có dòng tụ điện (dòng dư) gây ra hiện tượng chênh lệch đường giữa các đường cong cực phổ. Khi đó, thời gian dòng dư giải phóng hoàn toàn để đạt đến trạng thái toàn bộ ion Fe^{3+} đạt đủ năng lượng hoạt hóa và sự trao đổi electron trở nên chậm hơn, kết quả làm dịch chuyển hai đỉnh dòng $I_{Fe(III)}$ và I_{Pt-Cl} về phía âm hơn. Khi nồng độ H^{+} lớn hơn 0,1 M, phản ứng oxy hóa khử Fe^{3+} về Fe^{2+} xảy ra tương đối khó khăn (tại thế điện cực 0,6 V). Khi nồng độ H^{+} nhỏ hơn 0,1 M, phản ứng oxy hóa khử Fe^{3+} về Fe^{2+} xảy ra dễ dàng hơn (tại thế điện cực 0,65 V). Tuy nhiên, giá trị dòng tụ vẫn còn tương đối cao. Khi nồng độ H^{+} bằng 0,1 M, dòng tụ thấp và cường độ đỉnh dòng ($I_{Fe(III)}$) đạt giá trị cao nhất so với những nồng độ khác (hình 4B). Mặt khác, sự tăng dần đường cong cực phổ theo chiều âm mà không nằm ngang là do một lượng rất nhỏ ion Fe^{3+} ngẫu nhiên có đủ năng lượng hoạt hóa đi vào trao đổi electron với điện cực Pt và do có sự khử các tạp chất có thể có trong dung dịch (oxy hoặc Cu^{2+} ...). Từ các kết quả trên, dung dịch HCl 0,1 M được chọn làm dung dịch nền cho tất cả các thí nghiệm.

Khảo sát theo biên độ xung, bước nhảy thế và tần số xung

Biên độ xung (E_{SWV}), bước nhảy thế (ΔE) và tần số xung (f) được khảo sát trong dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ và dung dịch nền HCl 0,1 M (bảng 1) như hình 5.



Hình 4. Giản đồ SWV trong dung dịch Fe^{3+} 5 $mg \cdot L^{-1}$ với các dung dịch nền HCl khác nhau (A) và sự phụ thuộc giữa cường độ đỉnh dòng vào nồng độ $[H^{+}]$ trong dung dịch khảo sát (B).



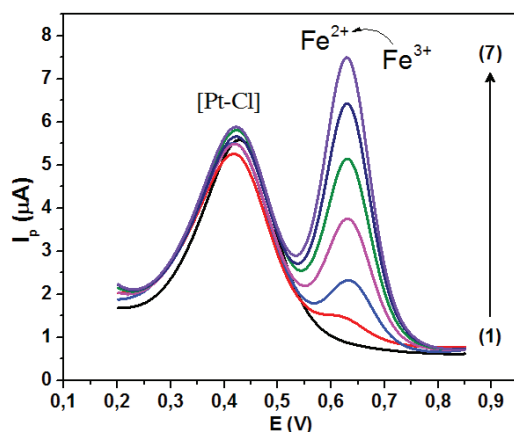
Hình 5. Giảm đồ SWV thể hiện sự thay đổi cường độ đỉnh dòng ($I_{Fe(III)}$) theo biên độ xung E_{swv} (A), bước nhảy thế ΔE (B) và tần số xung f (C) trong dung dịch Fe^{3+} 5 mg·L⁻¹ và dung dịch nền HCl 0,1 M.

Hình 5A cho thấy biên độ xung càng lớn thì cường độ đỉnh dòng càng tăng. Khi E_{swv} tăng từ 10 đến 40 mV thì $I_{Fe(III)}$ tăng nhanh (~ 5 μA). Tuy nhiên, khi biên độ tăng từ 40-60 mV thì $I_{Fe(III)}$ tăng chậm (~ 1,5 μA) và $I_{Fe(III)}$ gần như không thay đổi nhiều khi $E_{swv} \geq 60$ mV (~ 0,5 μA). $I_{Fe(III)}$ tại vị trí thế 0,63 V tăng dần theo chiều tăng của biên độ xung và thể hiện rõ nhất (đỉnh nhọn) tại 60 mV. Bên cạnh đó, cường độ đỉnh dòng không thay đổi khi thay đổi bước nhảy điện thế từ -0,5 đến -5 mV (hình 5B). Điều này cũng đã được J.G. Osteryoung và R.A. Osteryoung nhắc đến trong công bố của mình vào năm 1985 [15]. Tần số xung nghiệm đúng phương trình (4) trong khoảng tần số từ 10 đến 40 Hz. Tuy nhiên với những tần số từ 30 đến 40 Hz làm nhiễu tín hiệu. Giảm đồ thu được từ tần số 25 Hz có độ ổn định cao, tín hiệu ít nhiễu (hình 5C). Trong các thí nghiệm của các nhóm nghiên cứu khác, tần số xung được lựa chọn ở rất nhiều giá trị khác nhau từ 10 Hz đến vài trăm Hz, thậm chí lên đến 1000 Hz khi sử dụng điện cực đĩa xoay [15]. Giảm đồ ứng với tần số 25 Hz cho tín hiệu có độ nhiễu rất thấp, đường nền không cao, đỉnh dòng ứng với phản ứng của Fe^{3+} có cường độ cao.

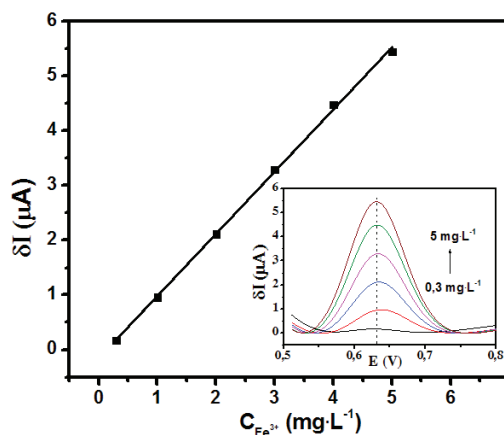
Khảo sát theo nồng độ dung dịch Fe^{3+}

Với các thông số biên độ xung, bước nhảy thế và tần số xung lần lượt ứng với các giá trị 60 mV, -2 mV và 25 Hz, quá trình quét và ghi nhận tín hiệu trong quy trình SWV có tổng cộng 400 xung với thời gian mỗi xung là 0,04 giây, thời gian cho quá trình này là 16 giây. Từ các thông số trên, dung dịch Fe^{3+} với nồng độ từ 0,3 mg·L⁻¹ đến 5 mg·L⁻¹ trong dung dịch nền 0,1 M HCl được khảo sát để tìm ra mối quan hệ giữa nồng độ sắt và cường độ dòng.

Hình 6 cho thấy khi nồng độ Fe^{3+} tăng dần từ 0,3-5 mg·L⁻¹ thì $I_{Fe(III)}$ tăng tuyến tính. Với các giá trị $I_{Fe(III)} - I_{blank}$, đường chuẩn thể hiện sự phụ thuộc cường độ đỉnh dòng theo nồng độ ion Fe^{3+} tương ứng được xây dựng, trong đó, I_{blank} là cường độ đỉnh dòng trong dung dịch Fe^{3+} 0 mg·L⁻¹ và nền mẫu HCl 0,1 M (mẫu blank).



Hình 6. Giảm đồ SWV của dung dịch Fe^{3+} tại các nồng độ khác nhau: (1) Nền mẫu; (2) 0,3 mg·L⁻¹; (3) 1 mg·L⁻¹; (4) 2 mg·L⁻¹; (5) 3 mg·L⁻¹; (6) 4 mg·L⁻¹; (7) 5 mg·L⁻¹.



Hình 7. Sự phụ thuộc cường độ đỉnh dòng (I_p) vào nồng độ Fe^{3+} trong dung dịch nền HCl 0,1 M.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ Fe^{3+} vào cường độ dòng (hình 7) có phương trình:

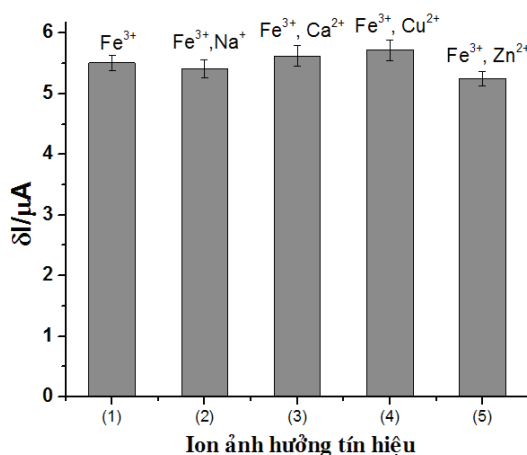
$$I_{Fe(III)} = 1,1214 \cdot C - 0,0987 \text{ với } R^2 = 0,9986 \quad (5)$$

Từ phương trình (5), giá trị LOD tính được là 0,1 mg·L⁻¹

và giá trị LOQ là $0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ với hệ số $R^2 = 0,9986$. Giá trị LOD này thấp hơn so với nghiên cứu của Lu và cộng sự vào năm 2013 với giới hạn phát hiện đạt được là $0,112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bằng phương pháp SWV [8]. Ngoài ra, bằng việc sử dụng điện cực Pt, Jin và cộng sự với phương pháp EM_2C_2 (Electrochemical Measurement of multivalent Cations concentration) đã tìm ra giới hạn phát hiện đối với lượng tổng ion Fe(II, III) trong nước $1,12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [16].

Ảnh hưởng của các ion khác

Kết quả khảo sát sự nhiễu tạp của các ion kim loại phổ biến trong nước bao gồm: Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} được biểu diễn trên hình 8. Kết quả tính toán cho thấy không có sự ảnh hưởng đáng kể đến tín hiệu dòng trong quá trình oxy hóa từ Fe^{3+} về Fe^{2+} (độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 5%). Độ lệch chuẩn tương đối với các ion Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} lần lượt là: 1,80%; 2,01%; 3,83%; 4,70%. Kết quả này chứng minh khả năng chọn lọc tốt của phương pháp SWV sử dụng điện cực Pt trong phân tích Fe^{3+} . Kết quả cũng tương đồng với các công bố trước đó, sử dụng điện cực Au và Bi [9, 10].



Hình 8. Ảnh hưởng của các ion nhiễu đến tín hiệu dòng Fe^{3+} .

Kết luận

Phương pháp quét thế sóng vuông đã thể hiện ưu điểm vượt trội trong việc định lượng với thời gian đo ngắn (16 giây cho quá trình quét và ghi nhận tín hiệu), độ ổn định cao (độ lệch chuẩn ở mỗi dung dịch thấp), tín hiệu ít bị nhiễu bởi các yếu tố bên ngoài. Giá trị độ lệch chuẩn ở mỗi dung dịch khá thấp cho thấy phương pháp có độ lặp lại cao.

Với phương pháp quét thế sóng vuông, điện cực platin màng mỏng có thể được sử dụng để xác định nồng độ Fe^{3+} trong nước với giới hạn phát hiện thấp $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ và giới hạn định lượng $0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ phù hợp với tiêu chuẩn của WHO về hàm lượng Fe^{3+} trong nước sinh hoạt tối đa là $0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Báo cáo này là nghiên cứu cơ bản, mở ra hướng đi mới trong việc định lượng Fe^{3+} , sự ảnh hưởng của nền mẫu thực địa rất phức tạp (bao gồm các hợp chất vô cơ và hữu cơ) cần được nghiên cứu chuyên sâu hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Bộ KH&CN đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu này thông qua đề tài cấp nhà nước mã số 15/2017/ĐTĐL.CN-XHTN thuộc Chương trình phát triển Vật lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.R. Taylor (1964), "Abundance of elements in the crust: A new table", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, pp.1273-1285.
- [2] F.M.M. Morel and N.M. Price (2003), "The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans", *Science*, **300**(5621), pp.944-947.
- [3] WHO (1996), *Guidelines for Drinking-Water Quality - Second Edition - Volume 2 - Health Criteria and Other Supporting Information*, **2**(1152404), p.15.
- [4] C.O. Moses, A.T. Herlihy, J.S. Herman, and A.L. Mills (1988), "Ion-chromatographic analysis of mixtures of ferrous and ferric iron", *Talanta*, **35**(1), pp.15-22.
- [5] Y. Du, M. Chen, Y. Zhang, F. Luo, C. He, M. Li, and X. Chen (2013), "Determination of iron(III) based on the fluorescence quenching of rhodamine B derivative", *Talanta*, **106**, pp.261-265.
- [6] M. Lu, N.V. Rees, A.S. Kabakaev, and R.G. Compton (2012), "Determination of Iron: Electrochemical Methods", *Electroanalysis*, **24**(8), pp.1693-1702.
- [7] C.M.G. van den Berg and Z.Q. Huang (1984), "Determination of iron in seawater using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode", *J. Electroanal. Chem.*, **177**(1-2), pp.269-280.
- [8] M. Lu and R.G. Compton (2013), "Voltammetric Determination of Iron(III) in Water", *Electroanalysis*, **25**(5), pp.1123-1129.
- [9] X. Hu, D. Pan, M. Lin, H. Han, and F. Li (2016), "Graphene oxide-assisted synthesis of bismuth nanosheets for catalytic stripping voltammetric determination of iron in coastal waters", *Microchim. Acta*, **183**(2), pp.855-861.
- [10] Y. Zhu, D. Pan, X. Hu, H. Han, M. Lin, and C. Wang (2017), "An electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/gold nanoparticles modified electrode for determination of iron in coastal waters", *Sensors Actuators, B Chem.*, **243**, pp.1-7.
- [11] Y. Zhu, X. Hu, D. Pan, H. Han, M. Lin, Y. Lu, C. Wang, and R. Zhu (2018), "Speciation determination of iron and its spatial and seasonal distribution in coastal river", *Sci. Rep.*, **8**(1), pp.1-9.
- [12] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (1985), "International Union of P and Applied C", *Standard potentials in aqueous solution*, **1**, pp.1-11.
- [13] R.S. Patil, V.A. Juvekar, and V.M. Naik (2011), "Oxidation of chloride ion on platinum electrode: Dynamics of electrode passivation and its effect on oxidation kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(23), pp.12946-12959.
- [14] N. Priyantha and S. Malavipathirana (1996), "Effect of chloride ions on the electrochemical behaviour of platinum surfaces", *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka*, **24**(3), pp.237-246.
- [15] J.G. Osteryoung and R.A. Osteryoung (1985), "Square Wave Voltammetry", *Anal. Chem.*, **57**(1), pp.101-110.
- [16] X. Jin and G.G. Botte (2009), "Electrochemical technique to measure Fe(II) and Fe(III) concentrations simultaneously", *J. Appl. Electrochem.*, **39**(10), pp.1709-1717.

Đặc trưng I-V và tính chất từ của các hạt nano $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ chế tạo bằng phương pháp sol-gel

Trần Thị Mai Phượng, Đào Thị Thủy Nguyệt*, Nguyễn Phúc Dương, Lương Ngọc Anh

Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu (ITIMS),

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 26/2/2019; ngày chuyển phản biện 1/3/2019; ngày nhận phản biện 1/4/2019; ngày chấp nhận đăng 5/4/2019

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên sự hình thành pha, một số tính chất từ và đặc trưng I-V của các hạt yttrium sắt ganet pha tạp Sn không hợp thức $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$). Các mẫu hạt $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Các điều kiện công nghệ như nhiệt độ ủ, thời gian ủ và tốc độ gia nhiệt được khảo sát nhằm tìm ra điều kiện tối ưu đối với hệ mẫu. Cấu trúc, kích thước tinh thể trung bình, hình dạng và kích thước hạt được phân tích dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất từ của mẫu được khảo sát ở vùng nhiệt độ từ 88 đến 560K trên hệ từ kế mẫu rung VSM. Kết quả cho thấy, mômen từ tăng dần, còn nhiệt độ Curie giảm dần khi nồng độ pha tạp tăng. Các đường đặc trưng I-V được đo bằng phương pháp hai mũi dò đối với các mẫu ép ở điều kiện có và không có xử lý với khí H_2 .

Từ khóa: đặc trưng I-V, nhiệt độ Curie, pha tạp Sn, sol-gel, yttrium sắt ganet.

Chỉ số phân loại: 2.9

Đặt vấn đề

$Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) được biết đến là vật liệu từ mềm, có điện trở cao 10^{12} đến $10^{14} \Omega$, được sử dụng trong các lĩnh vực siêu cao tần [1-4]. YIG có cấu trúc lập phương tâm khối tạo bởi các ion O^{2-} , Y^{3+} và Fe^{3+} , trong đó các ion Y^{3+} chiếm vị trí phân mạng 12 mặt (c), các ion Fe^{3+} chiếm vị trí hai phân mạng 8 mặt (a) và 4 mặt (d). Tương tác giữa các ion trong YIG là tương tác siêu trao đổi thông qua ion O^{2-} , trong đó, tương tác giữa hai phân mạng a và d là mạnh nhất, quyết định tính chất từ của vật liệu. Do ion Y^{3+} không có mômen từ nên mômen từ của YIG được xác định bằng hiệu mômen từ của hai phân mạng d và a . Mômen từ của một đơn vị công thức YIG được tính theo công thức $[5(3-2)\mu_B] = 5\mu_B$. Trong các ứng dụng cụ thể, một số ion được pha tạp vào vị trí của phân mạng d và a , nhằm nâng cao các tính chất của vật liệu. Ví dụ, sự có mặt của ion V^{5+} trong phân mạng d làm giảm tổn hao từ trễ [5], hay sự có mặt của các ion không từ trong phân mạng a làm tăng cường giá trị mômen từ của vật liệu [6-8]. YIG còn là vật liệu có tính hấp thụ quang phi tuyến, phù hợp với các ứng dụng quang giới hạn. Ngoài ra, vật liệu này còn được sử dụng trong các đầu ghi, đọc từ và các linh kiện [9]. Thêm vào đó, YIG còn thích hợp để chế tạo các cảm biến vi nhiệt [10]. Để làm giảm điện trở suất của vật liệu YIG về vùng làm việc của cảm biến, một số ion không từ đã được pha tạp không hợp thức vào một trong hai phân mạng của vật liệu YIG. Sự mất cân bằng về điện tích trong vật liệu YIG dẫn đến các điện tử di chuyển giữa các

ion, hình thành các polaron trong mạng tinh thể của vật liệu [8]. Các ion pha tạp vào vật liệu YIG là các ion có số oxy hóa khác 3 như Sn^{4+} , Si^{4+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} ... [7, 8, 11-14]. Gần đây, một số công trình đã nghiên cứu về sự ảnh hưởng của nguyên tố pha tạp Sn lên tính chất từ của vật liệu YIG [7, 8, 15]. Tuy nhiên, phạm vi nghiên cứu về sự ảnh hưởng này còn hạn chế.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên cấu trúc, tính chất từ và các đặc trưng I-V của hệ mẫu hạt nano perit ganet $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$) chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Thực nghiệm

Các mẫu hạt $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$) kích thước nanomet được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Hỗn hợp dung dịch các muối $Y(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ và $SnCl_4$ được trộn theo đúng tỷ lệ thành phần danh định. Một lượng axit citric (AC) được thêm vào dung dịch sao cho tỷ lệ AC: tổng ion kim loại là 1:1. Hỗn hợp được khuấy trộn với tốc độ 400 vòng/phút ở nhiệt độ $80^\circ C$ để tạo thành gel. Gel này được sấy khô ở $95^\circ C$ trong 24h để hình thành xerogel, sau đó được đốt ở $350^\circ C$ trong 2h. Sản phẩm bột thu được đem ủ nhiệt ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau từ 750 đến $1.000^\circ C$ trong 5h.

Các mẫu hạt được phân tích sự hình thành pha, hằng số mạng, kích thước tinh thể qua giản đồ nhiễu xạ tia X và quan sát hình thái học, kích thước hạt qua ảnh hiển vi điện

*Tác giả liên hệ: Email: nguyet.daothithuy@hust.edu.vn

I-V characteristics and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ nanoparticles prepared by the sol-gel method

Thi Mai Phuong Tran, Thi Thuy Nguyen Dao*,
Phuc Duong Nguyen, Ngoc Anh Luong

International Training Institute for Material Science,
Hanoi University of Science and Technology

Received 26 February 2019; accepted 5 April 2019

Abstract:

This paper presents the effect of fabrication conditions on phase formation, magnetic properties and I-V characteristics of Sn-doped yttrium iron garnet $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$). The particle samples of $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ were prepared by the sol-gel method, and the manufacture conditions such as temperature, heating rate and time of heat treatment were investigated in order to find out the optimal conditions. The phase formation, crystal structure, average crystal size, particle shape and size were determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). Magnetic properties of the samples were investigated in the temperature range of 88 to 560K on VSM. The obtained results showed that the magnetic moment of the samples increased with higher doping concentrations and the Curie temperature decreased. The I-V characteristics of the samples that were and were not treated in H_2 gas were measured by the two-probe method.

Keywords: Curie temperature, I-V characteristic, Sn doping, sol-gel, yttrium iron garnet.

Classification number: 2.9

tử quét (SEM). Tính chất từ của các mẫu được khảo sát trên hệ từ kế mẫu rung ở nhiệt độ từ 88 đến 560K. Các đường đặc trưng I-V của mẫu được khảo sát bằng hệ đo hai mũi dò trên các mẫu dạng màng dày, ép từ mẫu hạt nano với áp lực 2 tấn/cm² và xử lý ủ nhiệt ở 600°C trong môi trường 15% H_2 /85% Ar trong 2h.

Kết quả và thảo luận

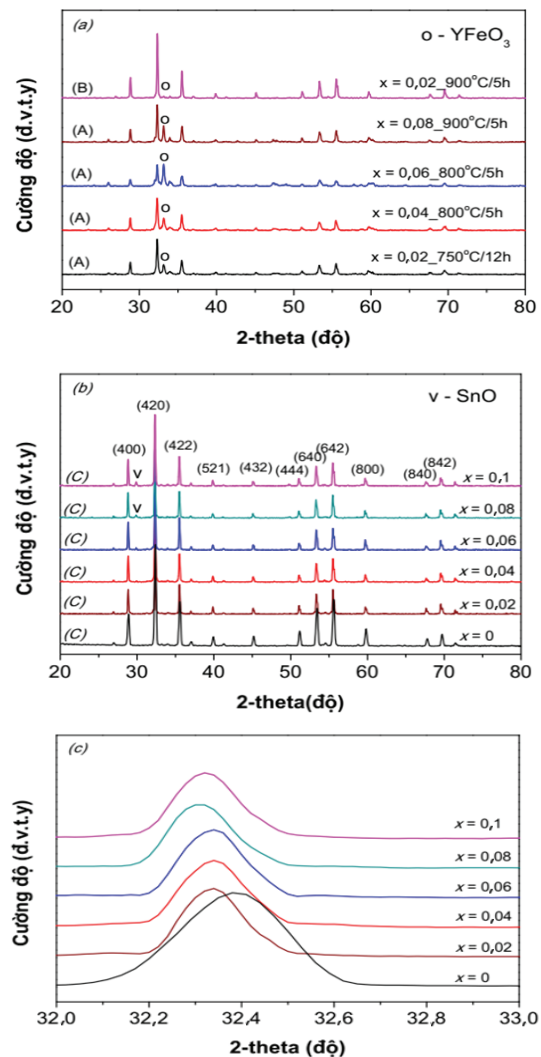
Cấu trúc và hình thái của các mẫu hạt

Các mẫu hạt $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$) được ủ nhiệt ở các nhiệt độ, thời gian và tốc độ gia nhiệt khác nhau như chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện khảo sát ủ nhiệt của hệ mẫu $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$.

Tên hệ	x	Nhiệt độ ủ	Thời gian ủ	Tốc độ gia nhiệt
A	0,02-0,1	750-900°C	5h và 12h	30°C/phút
B	0,02	900 °C	5h	5°C/phút
C	0-0,1	1.000 °C	5h	5°C/phút

Kết quả khảo sát cho thấy, hệ mẫu A (hình 1a) chưa đơn pha, hệ mẫu B vẫn còn một lượng nhỏ pha $YFeO_3$ hình thành. Các mẫu hệ C đơn pha từ nồng độ pha tạp $x=0.02$ đến $x=0.06$. Mẫu $x=0.08$ bắt đầu có sự xuất hiện của pha SnO, hàm lượng pha SnO ở mẫu $x=0.01$ khoảng 2% (hình 1b). Điều này chứng tỏ nhiệt độ và tốc độ gia nhiệt trong quá trình ủ đã ảnh hưởng đến sự hình thành pha và điều kiện ủ thích hợp cho hệ mẫu $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ là 1.000°C/5h, tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút.

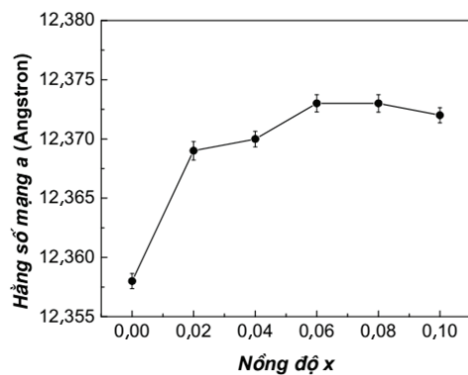


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu A và B (a), C (b) và hình phóng đại giản đồ nhiễu xạ tia X tại đỉnh (420) của hệ mẫu C (c).

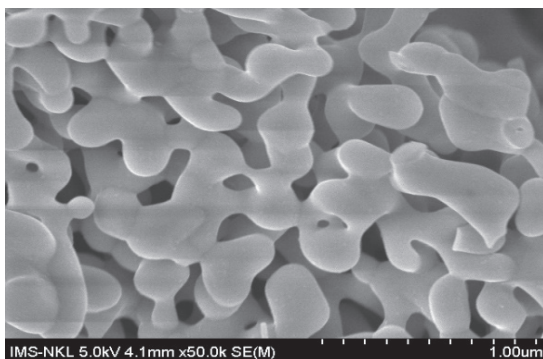
Kết quả phân tích cho thấy, hệ mẫu C có cấu trúc lập phương tâm khối, nhóm không gian $1a-3d$. So sánh đỉnh (420) của các mẫu pha tạp hệ C với mẫu YIG cho thấy, đỉnh nhiễu xạ (420) lệch dần về phía góc nhiễu xạ nhỏ (hình 1c). Điều này chứng tỏ rằng, hằng số mạng a tăng dần theo hàm lượng x pha tạp. Giá trị hằng số mạng a , kích thước tinh thể d_{XRD} được xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X kết hợp với sử dụng phương pháp phân tích Rietveld trên phần mềm FullProf [16-18] đã được chỉ ra trong bảng 2. Hình 2 biểu diễn sự thay đổi của giá trị hằng số mạng a theo nồng độ pha tạp. Sự thay đổi này được giải thích là do Sn^{4+} có bán kính ion ($r=0,69$ Å trong phân mạng octahedral) lớn hơn bán kính của ion Fe^{3+} ($r=0,645$ Å trong phân mạng octahedral) nên khi pha tạp vào YIG làm tăng giá trị hằng số mạng của mẫu pha tạp. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu pha tạp được xác định trong khoảng từ 35-81 nm.

Bảng 2. Các giá trị hằng số mạng a , kích thước tinh thể d_{XRD} xác định từ nhiễu xạ tia X, kích thước hạt D xác định từ ảnh SEM của hệ mẫu C.

x	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
a (Å)	12,357	12,369	12,370	12,373	12,373	12,372
Δa (Å)	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
d_{XRD} (nm)	35	67	81	68	70	63
D (nm)	-	147	123	104	134	134



Hình 2. Mối liên hệ giữa nồng độ pha tạp x và hằng số mạng a của hệ C.

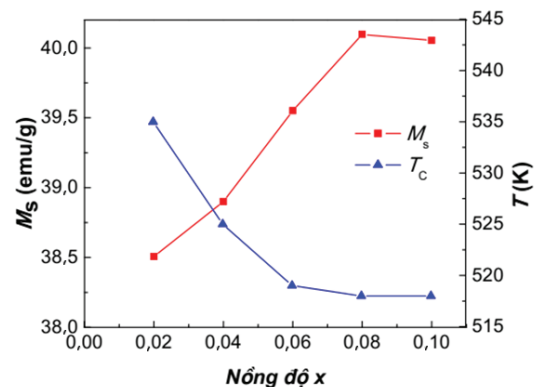


Hình 3. Ảnh SEM của mẫu $x=0,02$

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0,02$) trong hệ mẫu C. Theo đó, các hạt dạng hình cầu có xu hướng kết dính lại với nhau, kích thước hạt trung bình D của hệ mẫu C nằm trong khoảng 104-147 nm, như chỉ ra trong bảng 2. Như vậy, giá trị D lớn hơn d_{XRD} ở tất cả các mẫu, chứng tỏ các tinh thể bị kết dính do nhiệt độ ủ cao, mỗi hạt quan sát được trên ảnh SEM gồm 2 hoặc 3 vùng tinh thể đồng nhất như tính toán được từ giản đồ nhiễu xạ tia X.

Momen từ và nhiệt độ Curie của các mẫu hạt

Tính chất từ của các hạt hệ mẫu C được nghiên cứu trên các đường cong từ hóa trong vùng nhiệt độ từ 88 đến 560K ở từ trường cực đại 10 kOe. Các giá trị mômen từ bão hòa ở 0K $M_s(0)$ được xác định bằng cách khớp các giá trị ở vùng nhiệt độ thấp (88-200K) theo hàm Bloch $M_s(T)=M_s(0)*(1-B^{\alpha}T^{\alpha})$, trong đó B là hằng số Bloch và α là hệ số mũ. Sự thay đổi của mômen từ bão hòa $M_s(0)$ theo nồng độ pha tạp được thể hiện trên hình 4. Theo đó, $M_s(0)$ tăng dần theo x đến $x=0,08$, chứng tỏ các ion Sn^{4+} đã chiếm vị trí trong phân mạng a , làm giảm từ độ của phân mạng này, dẫn đến làm tăng từ độ của cả hệ. Ở mẫu $x=0,1$, giá trị M_s giảm thấp hơn so với mẫu $x=0,08$ do đóng góp của pha không từ SnO như đã quan sát thấy trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Các giá trị nhiệt độ Curie T_C thu được bằng cách lấy giá trị cực tiểu của đạo hàm giá trị M_s theo T ở vùng nhiệt độ cao. Sự thay đổi của T_C theo nồng độ x được chỉ ra trong hình 4. Kết quả cho thấy, T_C giảm dần khi nồng độ pha tạp tăng, chứng tỏ sự có mặt của ion phi từ Sn^{4+} trong phân mạng của tinh thể YIG làm giảm tương tác giữa các ion trong cùng phân mạng và giữa các phân mạng.

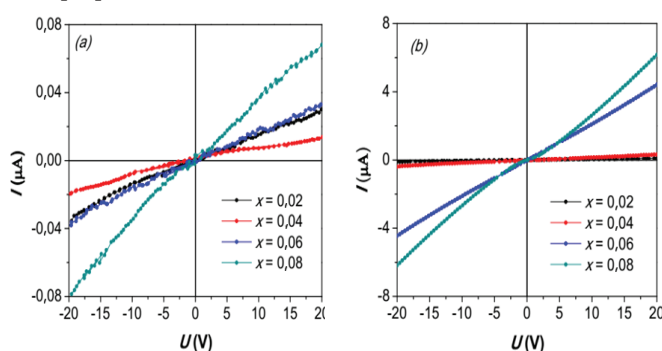


Hình 4. Sự biến đổi của giá trị mômen từ bão hòa ở 0K và nhiệt độ Curie theo nồng độ pha tạp x .

Đặc trưng I-V của các mẫu ép

Các đường đặc trưng I-V được khảo sát bằng phương pháp đo hai mũi dò của một số mẫu hệ C ($x=0,02$; 0,06; 0,08) trong điều kiện trước và sau khi xử lý ủ nhiệt ở 600°C trong môi trường 15% khí H_2 trong 2h được chỉ ra trên hình 5. Kết quả cho thấy, các mẫu pha tạp Sn đều có điện trở nhỏ hơn so với mẫu YIG chưa pha tạp. Các mẫu pha tạp có đáp ứng của dòng điện khi đặt vào điện áp 0-20 V trong khi mẫu YIG hoàn toàn không có tín hiệu của dòng điện trong phạm vi điện áp khảo sát

này. Các mẫu trước khi xử lý trong môi trường khí H_2 có độ dẫn điện thấp hơn, ở điện áp đặt vào 20 V với dòng điện đạt cực đại ở mẫu pha tạp lớn nhất $x=0,08$ là $0,06 \mu A$. Giá trị này ở mẫu sau xử lý H_2 đạt $6 \mu A$, lớn gấp 100 lần. Trước và sau khi xử lý trong H_2 , giá trị cường độ dòng điện đều tăng dần theo nồng độ pha tạp x nhưng đối với các mẫu sau xử lý, ở nồng độ pha tạp cao ($x=0,06; 0,08$), sự tăng của cường độ dòng điện mạnh hơn so với các mẫu pha tạp thấp. Các kết quả này cho thấy trong tinh thể các mẫu pha tạp Sn có tồn tại các polaron hình thành do điện tử nhảy liên tục từ các ion Fe^{2+} sang Fe^{3+} như mô hình của Jonker [19]: $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Fe^{2+} + DE$ với DE là năng lượng kích hoạt. Trong đó, các ion Fe^{2+} hình thành để đảm bảo cân bằng hóa trị khi có mặt các ion Sn^{4+} trong tinh thể YIG [20].



Hình 5. Một số đường đặc trưng I-V của hệ mẫu C ở nhiệt độ phòng trong môi trường không khí khi chưa xử lý H_2 (a) và khi đã xử lý H_2 (b).

Kết luận

Các mẫu hạt perit ganet $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$) đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Điều kiện tối ưu để xử lý nhiệt các mẫu pha tạp là nhiệt độ ủ $1.000^\circ C$ trong 5h, tốc độ gia nhiệt chậm, $5^\circ C/phút$. Các ion Sn^{4+} tham gia vào tinh thể YIG đến nồng độ $x=0,08$. Ở nồng độ $x=0,1$ cho thấy có sự hình thành pha phụ SnO . Giá trị mômen từ bão hòa tăng theo nồng độ pha tạp chứng tỏ các ion Sn^{4+} tham gia vào vị trí phân mạng a trong tinh thể YIG. Sự có mặt của Sn^{4+} không từ tính là nguyên nhân làm giảm nhiệt độ Curie do tương tác trong hai phân mạng của ion Fe^{3+} giảm đi. Các đường đặc trưng I-V cho thấy, sự tồn tại của hạt mạng điện trong mẫu pha tạp, hàm lượng pha tạp càng lớn thì điện trở của mẫu càng giảm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02-2016.05. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.A. Nikitov (1999), "Nonlinearity: magneto-optic-microwave interactions. Towards new devices", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **196-197**, pp.400-403.
- [2] Chen S. Tsai (2000), "Wideband tunable microwave devices using

ferromagnetic film gallium arsenide material structures", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **209**, pp.10-14.

- [3] D. Cruickshank (2003), "1-2 GHz dielectrics and ferrites: overview and perspectives", *Journal of the European Ceramic Society*, **23(14)**, pp.2721-2726.
- [4] P.K. Larsen, R. Metselaar (1975), "Defects and the electronic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **12**, pp.253-258.
- [5] T. Shinohara, S. Takeda, Y. Matsumoto, Y. Noro (1975), "Magnetic Properties of Polycrystalline Gadolinium Calcium Vanadium and Indium Substituted YIG", *IEEE Transactions on Magnetics*, **11(6)**, pp.1676-1679.
- [6] A.V. Anupama, Rajeev Kumar, Harish Kumar Choudhary, Balaram Sahoo (2018), "Synthesis of coral-shaped yttrium-aluminium-iron garnets by solution-combustion method", *Ceramics International*, **44(3)**, pp.3024-3031.
- [7] Carlos Torres, Pablo Hernández-Gómez, José María Muñoz, Carlos De Francisco, Oscar Alejos, Keizo hisatake, and Ikuya Matsubara (2003), "Effect of Sn addition on the magnetic aftereffects of yttrium iron garnets", *IEEE Transactions on Magnetics*, **39(5)**, pp.315-317.
- [8] Zhizhi Zhang, Fu Chen, Junnan Li, Zekun Feng, and Yan Nie (2015), "Effect of Sn doping on the room temperature magnetodielectric properties of yttrium iron garnet", *Journal of Applied Physics*, **118**, p.154102.
- [9] T. Aichele, A. Lorenz, R. Hergt, P. Görnert (2003), "Garnet layers prepared by liquid phase epitaxy for microwave and magneto-optical applications - a review", *Crystal Research and Technology*, **38(7-8)**, pp.575-587.
- [10] A. D'Amico, A. Grilli, A. Paoletti, P. Paroli, A. Tucciarone (1984), "Doped yttrium iron garnet for thermistor-bolometers", *Materials Research Bulletin*, **19**, pp.347-354.
- [11] B. Antonini, S. Geller, A. Paoletti, P. Paroli, A. Tucciarone (1981), "Site occupancy of ferrous ions in iron garnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **22**, pp.203-206.
- [12] J.F.B. Hawkes, R.W. Teale (1972), "Spontaneous and photoinduced linear dichroism in silicon doped yttrium iron garnet", *Journal of Physic C: Solid State Physics*, **5**, pp.481-492.
- [13] D.L. Wood, J.P. Remeika (1966), "Optical Transparency of RareEarth Iron Garnets", *Journal of Applied Physics*, **37(3)**, pp.1232-1233.
- [14] R. Pena-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B.V.M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padron-Hernandez (2016), "Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles", *Phys. Status Solidi A*, **213(9)**, pp.2485-2491.
- [15] F. Lucari, E. Terrenzio, G. Tomassetti (1981), "Magnetic linear dichroism in Sn doped YIG", *Journal of Applied Physics*, **52**, pp.2301-2303.
- [16] Juan Rodriguez-Carvajal (1993), "Recent advances in magnetic structure determination neutron powder diffraction", *Physica B*, **192**, pp.55-69.
- [17] Wantana Klysubun, Panidtha Sombunchoo, Weeraya Deenan and Chanapa Kongmark (2012), "Performance and status of beamline BL8 at SLRI, for X-ray absorption spectroscopy", *Journal of Synchrotron Radiation*, **19**, pp.930-936.
- [18] B. Ravela, M. Newville (2005), "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT", *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, pp.537-541.
- [19] G.H. Jonker (1959), "Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **9**, pp.165-175.
- [20] Q.M. Xu, N. Li, W.B. Liu, X.G. Lu, C.J. Gao, Y.A. Wang (2011), "Effects of Sn-substitution on the microstructure and magnetic properties of Bi-CVG ferrite with low temperature sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, pp.4617-4621.

Mối liên hệ giữa yếu tố độc lực của *H. pylori* và biểu hiện lâm sàng ở bệnh nhi: Những giá trị trong chỉ định điều trị

Đặng Thúy Hà^{1,2}, Phan Thị Ngọc Lan³, Trần Thị Thanh Huyền^{2,3},
Trần Thị Thu Hiền³, Phan Quốc Hoàn³, Nguyễn Thị Nhung⁴,
Nguyễn Thị Việt Hà¹, Vũ Văn Khiên⁵, Trần Thị Huyền Trang^{2,3}, Lê Hữu Song^{2*}

¹Bệnh viện Nhi Trung ương

²Trung tâm VGCARE, Bệnh viện Trung ương Quân đội 108

³Khoa Sinh học phân tử, Bệnh viện Trung ương Quân đội 108

⁴Khoa Chẩn đoán chức năng, Bệnh viện Trung ương Quân đội 108

⁵Viện Phẫu thuật tiêu hóa, Bệnh viện Trung ương Quân đội 108

Ngày nhận bài 20/9/2019; ngày chuyển phản biện 23/9/2019; ngày nhận phản biện 25/10/2019; ngày chấp nhận đăng 29/10/2019

Tóm tắt:

Helicobacter pylori được xếp vào nhóm I các tác nhân vi khuẩn có thể gây ung thư ở người. Trái ngược với những triệu chứng điển hình ở người lớn, các biểu hiện của nhiễm *H. pylori* ở trẻ em thường nhẹ, không đặc hiệu và khó kiểm soát, do đó ít được quan tâm. Trong những năm gần đây, do sự bùng nổ của các chủng *H. pylori* kháng thuốc ở trẻ em cùng với những bằng chứng cho thấy mối liên hệ mật thiết giữa nhiễm *H. pylori* thời thơ ấu (kể cả khi không có triệu chứng) với tình trạng ung thư dạ dày ở tuổi trưởng thành, việc phát hiện và điều trị *H. pylori* ở trẻ em nhận được nhiều sự quan tâm của giới chuyên môn. Việc ra quyết định điều trị *H. pylori* đối với trẻ em thực sự là một thách thức đối với các nhà lâm sàng bởi số loại kháng sinh sử dụng được cho bệnh nhi khá giới hạn, đặc biệt đối với bệnh nhi dưới 8 tuổi. Nghiên cứu này phân tích mối liên hệ giữa yếu tố độc lực của vi khuẩn và bệnh cảnh lâm sàng của bệnh nhi nhằm tìm ra yếu tố nguy cơ cần chỉ định điều trị. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các chủng CagA(+) làm tăng nguy cơ loét dạ dày lên 4 lần so với các chủng CagA(-). Tỷ lệ CagA(+) và tỷ lệ loét dạ dày của bệnh nhi tăng cao theo lứa tuổi (50% ở bệnh nhi dưới 5 tuổi và 79,2% ở bệnh nhi trên 11 tuổi). Đối với bệnh nhi dưới 5 tuổi dương tính với CagA(+)/vacA1m1m2 và có cha mẹ mang *H. pylori* cần được kiểm soát và theo dõi chặt chẽ vì có thể làm tăng nguy cơ loét dạ dày lên hơn 6 lần.

Từ khóa: CagA, *H. pylori*, trẻ dưới 5 tuổi, VacA.

Chỉ số phân loại: 3.2

Đặt vấn đề

H. pylori được xác định là tác nhân quan trọng hàng đầu gây ra hàng loạt bệnh lý dạ dày như viêm dạ dày mạn tính, loét dạ dày, viêm teo và ung thư dạ dày. Rất nhiều bằng chứng cho thấy, nhiễm *H. pylori* thường mắc phải trong thời thơ ấu và nếu không được điều trị loại bỏ, vi khuẩn *H. pylori* có thể theo chúng ta suốt cả cuộc đời. Sự không ngừng biến đổi của *H. pylori* giúp vi khuẩn thích nghi với những thay đổi của cơ thể vật chủ và các yếu tố môi trường, được xem là một yếu tố quan trọng làm cho vi khuẩn tồn tại dai dẳng trong vật chủ [1-3]. Với bộ gene dài khoảng 1,6 triệu bp mang hơn 1,5 ngàn khung đọc mã hóa cho gần 9.000 protein chức năng, *H. pylori* được xếp vào nhóm vi khuẩn có mức độ biến đổi đa hình kiểu gene cao. Mối liên hệ chặt chẽ giữa những biến đổi kiểu gene của *H. pylori* với yếu tố vật chủ và điều kiện môi trường hỗ trợ rất nhiều cho những phát hiện di cư của người tiền sử [4, 5]. Trong đa hình kiểu gene của *H. pylori* thì tính đa hình của các yếu tố độc

lực như CagA, VacA, BabA, SabA... được đề cập nhiều nhất trong các nghiên cứu bởi chúng không chỉ giúp *H. pylori* tạo ra các mức độ độc tính khác nhau mà còn đóng vai trò quan trọng giúp vi khuẩn thích nghi để tồn tại trong cơ thể vật chủ [6-8].

Điều trị loại trừ *H. pylori* không chỉ làm giảm nguy cơ lây nhiễm từ cá nhân sang cá nhân mà còn có thể ngăn chặn đáng kể sự phát triển của ung thư dạ dày [9]. Các đồng thuận quốc tế đều khuyến cáo sàng lọc nhiễm *H. pylori* sau 12 tuổi và đề nghị tất cả các trường hợp dương tính nên được điều trị diệt trừ ngay cả khi không có triệu chứng hoặc tình trạng liên quan [10, 11]. Tuy nhiên, việc chuyển đổi những khuyến nghị được nêu ra trong các đồng thuận này thành thực tế cũng đòi hỏi cần có sự xem xét để có thể phù hợp với điều kiện ở mỗi quốc gia, đặc biệt là ở những nước đang phát triển như Việt Nam. Các nghiên cứu dịch tễ học phân tử cho thấy, ở Việt Nam, bên cạnh các chủng có độc tố cao liên quan mật thiết với sự gia tăng nguy cơ ung thư dạ dày còn có tỷ lệ khá

*Tác giả liên hệ: Email: lehuusong@108-icid.com

The clues of the relationship between *H. pylori* virulence factors and clinical outcomes in children: Relevant clinical indications

Thuy Ha Dang^{1,2}, Thi Ngoc Lan Phan³,
Thi Thanh Huyen Tran^{2,3}, Thi Thu Hien Tran³,
Quoc Hoan Phan³, Thi Nhung Nguyen⁴,
Thi Viet Ha Nguyen¹, Van Khien Vu⁵,
Thi Huyen Trang Tran^{2,3}, Huu Song Le^{2*}

¹Vietnam National Hospital of Pediatrics

²Center for Medical Research Vietnam Germany,
108 Military Central Hospital

³Molecular Biology Department, 108 Military Central Hospital

⁴Department of Diagnostic Functions, 108 Military Central Hospital

⁵Institute of Digestive Surgery, 108 Military Central Hospital

Received 20 September 2019; accepted 29 October 2019

Abstract:

H. pylori has been defined as class I of human carcinogene. Being dissimilar to the typical symptoms of *H. pylori*-infected adults, the symptoms of *H. pylori* in children are likely mild and unspecific. Recently, the drug-resistant strains of *H. pylori* are constantly increasing, and the causality between childhood *H. pylori* and gastric cancer in adulthood has elevated; therefore, clinicians have paid more interest in *H. pylori* detection and treatment (including asymptomatic children). Since the antibiotic weapons for children (especially for children under 8) are very limited, the challenges in indications for *H. pylori* treatment in children are part of today's clinical practice. The aim of the current study is to identify successful treatment indications based on illuminating the link of virulence factors and outcomes. The results show that, the risk of ulcer among CagA(+) *H. pylori*-positive children is 4 times higher than those infected with CagA(-). The prevalence of CagA(+) and peptic ulcer among the children increases with age (50% in child patients under 5 and nearly 79.2% in child patients over 11 years). The child patients under the age of 5 carrying CagA(+)/vacA s1m1m2 and belonging to families with parents infected *H. pylori* have the 6-time higher risk of developing ulcer compared with other groups. Therefore, those patients might be considered to get early treatment.

Keywords: CagA, children under the age of 5, *H. pylori*, VacA.

Classification number: 3.2

cao (52%) các chủng không có độc tố (VacA s2m2) và gần như không gây tổn hại đến biểu mô dạ dày [12]. Hơn nữa, các báo cáo đánh giá vai trò của *H. pylori* trên khía cạnh khác ngoài dạ dày đã cho thấy vi khuẩn này có thể đóng vai trò có lợi cho sức khỏe [13]. Những kết quả nghiên cứu của Wu và cộng sự (2005) [14] đã ủng hộ giả thuyết rằng việc không nhiễm *H. pylori*, đặc biệt là trong thời thơ ấu, có thể làm tăng nguy cơ phát triển bệnh béo phì. Nghiên cứu của Halme và cộng sự (1996) [15] chỉ ra rằng, nhiễm *H. pylori* là hiếm, trong khi viêm dạ dày âm tính *H. pylori* tương đối phổ biến ở những bệnh nhân mắc bệnh Crohn, do đó sự thiếu vắng tình trạng nhiễm *H. pylori* dường như có liên quan đến bệnh Crohn hoạt động. Đề đạt được giá trị lâm sàng cao nhất, trước khi quyết định loại trừ *H. pylori* bằng các liệu pháp kháng sinh cần có đánh giá rõ ràng mức độ ảnh hưởng của *H. pylori*, tránh tình trạng lạm dụng kháng sinh. Các nghiên cứu gần đây [16-19] cho thấy, việc ra quyết định điều trị *H. pylori* không chỉ phụ thuộc vào kết quả dương tính *H. pylori*, đặc biệt đối với đối tượng trẻ em. Bên cạnh các yếu tố cần xem xét như tình trạng nhiễm, thể trạng bệnh nhân, mức độ tổn thương biểu mô dạ dày, yếu tố độc lực của *H. pylori*, đặc biệt là CagA và VacA là các yếu tố cần xem xét để có chỉ định điều trị phù hợp. Các nghiên cứu trên quần thể người Ireland [18, 19] đã chỉ ra rằng, việc xác định kiểu gene CagA và VacA có vai trò trong tiên lượng bệnh nhân kháng với Clarithromycin.

Hiện tượng sử dụng kháng sinh một cách thiếu kiểm soát là một trong những nguyên nhân gây ra sự bùng nổ của các chủng *H. pylori* kháng thuốc. Với gần 70% các chủng *H. pylori* phân lập tại Việt Nam kháng với Metronidazol và gần 40% chủng kháng Clarithromycin, Việt Nam được xếp vào nhóm có tỷ lệ *H. pylori* kháng kháng sinh cao trên thế giới [20]. Các báo cáo về tình trạng kháng kháng sinh của *H. pylori* tại Việt Nam hiện nay đều chủ yếu tập trung vào đối tượng người lớn, vẫn còn thiếu các báo cáo ghi nhận về tình trạng kháng kháng sinh của *H. pylori* trên trẻ em Việt Nam. Tuy nhiên, các ghi nhận lâm sàng hiện nay cho thấy, có khoảng hơn 50% trẻ nhiễm *H. pylori* khi vào viện có kháng với một trong các thuốc điều trị *H. pylori*. Mặc dù là nước có tỷ lệ nhiễm *H. pylori* cao, nhiều nghiên cứu về kiểu gene của *H. pylori* đã được thiết lập, nhưng Việt Nam vẫn chưa có khuyến cáo nào về chỉ định điều trị đối với từng chủng *H. pylori*. Hơn nữa, các nghiên cứu về kiểu gene *H. pylori* đều là những nghiên cứu được thực hiện trên người lớn, do đó việc đánh giá giá trị trong tiên lượng điều trị cũng gặp nhiều hạn chế vì khó kiểm soát lịch sử sử dụng kháng sinh. Để có đánh giá toàn diện hơn về vai trò tiên lượng điều trị của các kiểu gene *H. pylori*, chúng tôi thiết lập nghiên cứu đa hình yếu tố độc lực CagA, VacA trên trẻ em.

Đối tượng và phương pháp

Bệnh phẩm được thu thập từ các bệnh nhân nội trú và ngoại trú đến nội soi tại Khoa Nội soi tiêu hóa - Bệnh viện Nhi Trung ương từ 1/8/2018 đến 31/7/2019 với sự cho phép của Hội đồng đạo đức Bệnh viện Nhi Trung ương. Tất cả các mẫu bệnh phẩm mô bệnh học được bảo quản đúng quy trình và được thực hiện các xét nghiệm tại Khoa Giải phẫu bệnh - Bệnh viện Nhi Trung ương, Khoa Sinh học phân tử - Bệnh viện Trung ương Quân đội 108.

Đối tượng nghiên cứu

Bệnh nhân từ 3-15 tuổi đã được chẩn đoán viêm dạ dày, loét dạ dày, tá tràng *Có H. pylori* dương tính. Chẩn đoán viêm dạ dày, loét dạ dày, tá tràng dựa vào: nội soi tiêu hoá trên (có tổn thương viêm dạ dày đơn thuần hay kết hợp loét dạ dày, tá tràng); mô bệnh học (chẩn đoán viêm dạ dày theo tiêu chuẩn Sydney). Chẩn đoán nhiễm *H. pylori* khi bệnh nhân có ít nhất hai xét nghiệm (+): 1) CLO test (+); 2) Có thêm ít nhất một trong hai xét nghiệm mô bệnh học và PCR xác định *H. pylori* dương tính.

Trẻ và gia đình đồng ý tham gia nghiên cứu.

Tiêu chuẩn loại trừ:

- Bệnh nhân dùng kháng sinh hoặc Bismuth trong vòng 4 tuần; dùng thuốc kháng thụ thể H_2 hoặc PPI trong vòng 2 tuần trước đó.
- Bệnh nhân đang điều trị các bệnh lý: tim mạch, hô hấp, gan, thận, bệnh ác tính hoặc có bệnh rối loạn đông cầm máu trước đó.
- Bệnh nhân có tiền sử phẫu thuật thực quản, dạ dày, tá tràng.
- Bệnh nhân có chống chỉ định nội soi thực quản dạ dày, tá tràng.
- Bệnh nhân đã từng điều trị diệt trừ *H. pylori*.

Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu được thiết kế theo phương pháp tiền cứu, mô tả loạt ca bệnh.

Lấy mẫu bệnh phẩm khi làm nội soi: khi nội soi, phát hiện tổn thương viêm dạ dày, loét dạ dày - tá tràng, tiến hành lấy sinh thiết để làm mô bệnh học. Số lượng mảnh sinh thiết: 3 mảnh. Vị trí và số lượng mảnh sinh thiết: làm test nhanh urease: 2 mảnh ở hang vị và thân vị, sau đó chuyển làm mô bệnh học; mô bệnh học: 2 mảnh tại hang vị và thân vị; làm PCR xác định gen *CagA*, *VacA*: 1 mảnh ở hang vị.

Đánh giá mức độ tổn thương dạ dày: bằng nội soi dựa trên những tiêu chuẩn của hệ thống phân loại "Sydney system" và phân loại xuất huyết tiêu hoá theo Forrest.

Phân tích giải phẫu bệnh để đánh giá tình trạng viêm mạn, mức độ xâm nhiễm hoạt động, mức độ viêm teo niêm mạc dạ dày, mức độ di sản ruột, mức độ nhiễm *H. pylori*.

Xác định các kiểu gen *CagA*, *VacA* bằng PCR và giải trình tự:

Tách chiết DNA: từ mảnh sinh thiết bằng phương pháp Phenol/Chloroform.

Trình tự mẫu cho phản ứng PCR:

Tên	Trình tự [21]
Vacs1/s2 F	5'-ATGGAAATACAACAAACACAC-3'
Vacs1/s2 R	5'-CGTCTTGAATGCGCCAAAC-3'
Vacm F	5'-CAATCTGTCCAATCAAGCGAG-3'
Vacm R	5'-GCGTCAAAATAATTCCAAGG-3'
CagT F	5'-ACCCTAGTCGGTAATGGG-3'
CagT R	5'-GCTTTAGCTTCTGAYACYGC-3'

Xử lý và phân tích số liệu: các test thống kê y sinh học được sử dụng bao gồm: Student T-test, Chi-square và Fisher's exact test nhằm kiểm định sự khác biệt giữa các nhóm. Mỗi tương quan được tính toán thông qua tỷ suất chênh (OR) và khoảng tin cậy 95%CI. Mức ý nghĩa thống kê $\alpha=0,05$ được áp dụng, theo đó, nếu giá trị $p<0,05$ là có ý nghĩa thống kê.

Kết quả nghiên cứu

Nghiên cứu tiến hành trên 160 bệnh nhi đáp ứng đủ tiêu chuẩn lựa chọn, có 123 trẻ viêm loét dạ dày, tá tràng có kết quả CLO test (+). Trong đó có 114 trẻ xác định được yếu tố độc lực, bao gồm 44 trẻ được chẩn đoán viêm dạ dày và 70 trẻ viêm dạ dày có loét dạ dày, tá tràng. Bệnh nhân nhỏ tuổi nhất là 3 tuổi và lớn nhất là 15 tuổi.

Đặc điểm chung của nhóm nghiên cứu

Bảng 1. Đặc điểm chung của trẻ trong nghiên cứu.

Biến số nghiên cứu	Chung <i>n=114 (%)</i>	Viêm <i>n=44 (%)</i>	Loét <i>n=70 (%)</i>	P
Giới				
Nam	79 (69,3)	29 (65,9)	50 (71,4)	0,534 ^a
Nữ	35 (30,7)	15 (34,1)	20 (28,6)	
Tuổi (năm)				
3-5 tuổi	7 (6,1)	6 (13,6)	1 (1,4)	0,000 ^b
6-10 tuổi	83 (72,8)	35 (79,6)	48 (68,6)	
≥ 11 tuổi	24 (21,1)	3 (6,8)	21 (30,0)	0,001 ^c
X±SD	8,2±2,8	6,6±2,3	9,2±2,6	
Địa dư				
Thành thị	72 (63,2)	27 (61,4)	46 (65,7)	0,637 ^a
Nông thôn	41 (36,0)	17 (38,6)	24 (34,3)	
Thời gian bị bệnh (tháng)	5,6±5,4	4,1±3,7	6,5±6,0	0,012 ^c

^aChi-square test; ^bFisher's exact test; ^cStudent T-test.

Nhận xét: không có sự khác biệt phân bố giới giữa nhóm loét và nhóm viêm. Trẻ bị loét dạ dày, tá tràng có độ tuổi trung bình cao hơn so với nhóm trẻ viêm dạ dày (9,2±2,6 tuổi so với 6,6±2,3 tuổi, $p=0,001$). Tỷ lệ loét dạ dày, tá tràng đặc biệt tăng cao hơn so với nhóm viêm ở nhóm trẻ ≥ 11 tuổi (bảng 1).

Mối liên hệ tình trạng bệnh lý và tiền sử gia đình

Bảng 2. Tiền sử gia đình mắc bệnh lý dạ dày, tá tràng ở hai nhóm.

Tiền sử	Chung <i>n=114 (%)</i>	Viêm <i>n=44 (%)</i>	Loét <i>n=70 (%)</i>	P
Viêm dạ dày	63 (55,3)	23 (52,3)	40 (57,1)	0,611 ^a
Loét dạ dày - tá tràng	13 (11,4)	3 (6,8)	10 (14,3)	
Bố/mẹ bị nhiễm <i>H. pylori</i>	41 (36,0)	6 (13,6)	35 (50,0)	0,0001 ^a
Khoẻ mạnh	38 (33,3)	18 (40,9)	20 (28,6)	

^a Chi-square test; ^b Fisher's exact test.

Nhận xét: tỷ lệ trẻ loét dạ dày, tá tràng có bố/mẹ bị nhiễm *H. pylori* cao hơn gần 4 lần so với nhóm viêm, sự khác biệt có ý nghĩa thống kê với $p<0,0001$ (bảng 2).

Đặc điểm nội soi

Hình ảnh tổn thương thường gặp nhất là viêm dạng hạt và phù nề xung huyết. Không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về tỷ lệ các tổn thương theo phân loại Sydney giữa hai nhóm viêm và loét. Tổn thương trợt nông và chảy máu gặp ở nhóm loét dạ dày, tá tràng cao hơn nhóm viêm dạ dày. Định khu tổn thương chủ yếu ở dạ dày và tá tràng chiếm tỷ lệ 65,8%.

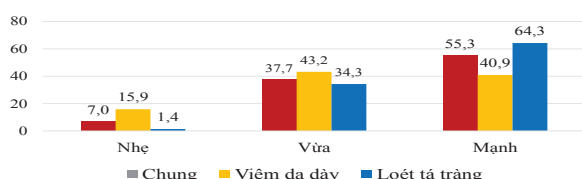
Bảng 3. Đặc điểm ổ loét ở nhóm bệnh nhân loét tá tràng.

Tổn thương trên nội soi	n	%
Tổn thương dạ dày, tá tràng (n=70)		
Viêm dạ dày + loét tá tràng	68	97,1
Loét dạ dày	2	2,9
Số ổ loét dạ dày, tá tràng (số bệnh nhân có ổ loét =70)		
1 ổ loét	37	52,9
2 ổ loét	31	44,3
≥3 ổ loét	2	2,8
Kích thước ổ loét (số ổ loét =103)		
0,5 -<1 cm	40	38,8
1 -<2 cm	63	61,2
X±SD (cm)	1,0±0,4	
Vị trí ổ loét ở tá tràng (số ổ loét =103)		
Mặt trước hành tá tràng	64	62,1
Mặt sau hành tá tràng	37	35,9
D1	2	2,0
Phân loại Forrest (số bệnh nhân có loét tá tràng =68)		
IIb	10	14,7
III	58	85,3

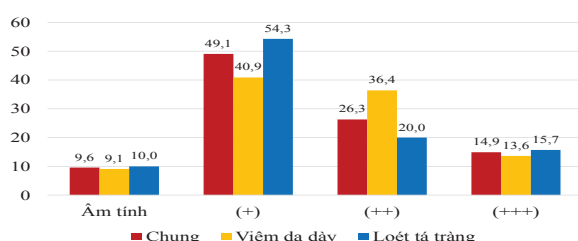
Nhận xét: 97,1% bệnh nhân có tổn thương viêm toàn bộ dạ dày và loét tá tràng. 47,1% bệnh nhân có từ 2 ổ loét trở lên. 70 trẻ loét tá tràng với 103 ổ loét phát hiện qua nội soi, tỷ lệ trẻ có ổ loét kích thước từ 1 đến 2 cm chiếm đa số (61,2%); kích thước trung bình ổ loét là 1,0±0,4 cm. 62,1% trẻ có ổ loét ở mặt trước tá tràng. Tỷ lệ trẻ có ổ loét ở mặt sau hành tá tràng và loét gây hẹp D1 thấp hơn, lần lượt là 35,9 và 2,0%. Tỷ lệ trẻ có tổn thương Forrest độ IIb và III lần lượt là 14,7 và 85,3%. Không gặp các trường hợp loét đang chảy máu hoặc mới chảy máu (bảng 3).

Đặc điểm mức độ tổn thương trên mô bệnh học

Hầu hết bệnh nhân có mức độ viêm trên mô bệnh học là mức độ vừa và mạnh (lần lượt là 37,7 và 55,3%). Không có sự khác biệt về tỷ lệ tổn thương viêm trên mô bệnh học mức độ mạnh ở nhóm viêm dạ dày mạn tính so với nhóm loét (64,3% và 40,9%, p>0,05) (hình 1).



Hình 1. Đặc điểm mức độ viêm mạn tính trên mô bệnh học.



Hình 2. Mật độ *H. pylori* trên mô bệnh học theo từng nhóm bệnh nhân.

Tỷ lệ bệnh nhân có mật độ *H. pylori* (+) chiếm tỷ lệ cao nhất (49,1%). Nhìn chung không có sự khác biệt mật độ *H. pylori* giữa nhóm loét và nhóm viêm (hình 2).

Đặc điểm độc lực của các chủng *H. pylori*

Đặc điểm của *CagA*:

Bảng 4. Phân bố tỷ lệ *H. pylori* mang gen *CagA*(+) theo tổn thương trên nội soi.

Đặc điểm	Chung n (%)	Loét dạ dày - tá tràng n (%)	Viêm dạ dày n (%)	p	OR (95% CI)
<i>CagA</i> (+)	81 (71,1)	58 (82,9)	23 (52,3)	<0,001 ^a	4,4 (1,7-10,9)
<i>CagA</i> (-)	33 (28,9)	12 (17,1)	21 (47,7)		
Tổng	114 (100)	70 (100)	44 (100)		

^aChi-square test.

Nhận xét: các chủng vi khuẩn *H. pylori* có mang gen *CagA*(+) chiếm tỷ lệ 71,1% (81/114) bệnh nhân bị viêm loét dạ dày, tá tràng. Tỷ lệ trẻ nhiễm *H. pylori* mang gen *CagA*(+) tăng dần theo nhóm tuổi. Không có sự khác biệt về phân bố *H. pylori* mang gen *CagA*(+) theo giới. Trẻ nhiễm vi khuẩn *H. pylori* có gen *CagA*(+) làm nguy cơ loét tá tràng tăng gấp 4,4 lần so với nhiễm vi khuẩn *CagA*(-) với khoảng tin cậy 95% là 1,7-10,9 (bảng 4).

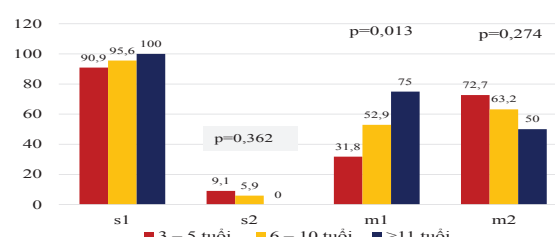
Bảng 5. Mối liên quan của gen *CagA* trong tổn thương mô bệnh học.

	<i>CagA</i> (+)	<i>CagA</i> (-)	p
Mức độ tổn thương			
Nhẹ	1 (1,2)	2 (6,1)	0,176 ^a
Vừa	34 (42,0)	17 (51,5)	
Nặng	46 (56,8)	14 (42,4)	
Mức độ hoạt động			
Nhẹ	12 (14,8)	11 (33,3)	0,007 ^a
Vừa	41 (50,6)	19 (57,6)	
Mạnh	28 (34,6)	3 (9,1)	
Mật độ <i>H. pylori</i>			
Không	5 (6,2)	6 (18,2)	0,270 ^b
+	41 (50,6)	14 (42,4)	
++	8 (24,2)	8 (24,2)	
+++	5 (15,2)	5 (15,2)	

^aChi-square test; ^bFisher's exact test.

Nhận xét: không có sự khác biệt về mức độ tổn thương cũng như mật độ *H. pylori* giữa nhóm bệnh nhân mang gen *CagA*(+) và nhóm mang gen *CagA*(-). Tuy nhiên, bệnh nhân nhiễm vi khuẩn *H. pylori* mang gen *CagA*(+) có mức độ hoạt động viêm mạnh cao hơn có ý nghĩa thống kê so với *CagA*(-) (34,6% so với 9,1%, p=0,007) (bảng 5).

Đặc điểm của *VacA*:



Hình 3. Phân bố kiểu gen *VacA* theo nhóm tuổi.

Nhận xét: 95,6% chủng đều mang kiểu s1, trong khi đó phân bố m1 và m2 tương đối đều. Tỷ lệ m1 tăng dần theo lứa tuổi, trong khi đó ghi nhận ngược lại đối với m2 (hình 3). Kiểu s1m2 của gen VacA chiếm ưu thế với tỷ lệ 59,1% ở nhóm trẻ 3-5 tuổi, sau đó giảm dần khi trẻ có độ tuổi cao hơn, ngược lại với kiểu s1m2 thì s1m1 có xu hướng tăng dần theo nhóm tuổi, sự khác biệt trong các nhóm tuổi kiểu s1m1 có ý nghĩa thống kê với $p=0,008$. Tương tự, kiểu s1m1m2 cũng tăng dần theo nhóm tuổi, sự khác biệt có ý nghĩa thống kê. Kiểu s2m2 chỉ ghi nhận gặp ở nhóm trẻ 3-5 tuổi và 6-10 tuổi, không ghi nhận trường hợp nào ở nhóm trẻ lớn ≥ 11 tuổi và tổ hợp gen s1m1m2 gặp 1 trường hợp do loét tá tràng ở nhóm 6-10 tuổi. Có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về tỷ lệ trẻ nhiễm *H. pylori* mang gene s1 giữa 2 nhóm viêm và loét (88,6 và 100%, $p=0,007$), tuy nhiên không có sự khác biệt về phân bố kiểu gene s2, m1, m2 giữa hai nhóm. Kiểu gene s1s2m1 xuất hiện ở 1 bệnh nhân loét tá tràng có xuất huyết tiêu hoá.

Bảng 6. Mối liên quan của gen VacA trong tổn thương mô bệnh học.

	s1m1 n (%)	s1m2 n (%)	s2m2 n (%)	s1m1m2 n (%)	s1s2m1 n (%)
Mức độ tổn thương					
Nhẹ	0 (0,0)	1 (2,0)	2 (40,0)	0 (0,0)	0 (0,0)
Vừa	15 (35,7)	29 (59,2)	3 (60,0)	4 (23,5)	0 (0,0)
Nặng	27 (64,3)	19 (38,8)	0 (0,0)	13 (76,5)	1 (100)
P	p=0,0001 ^b				
Mức độ hoạt động					
Nhẹ	6 (14,3)	11 (22,4)	4 (80,0)	2 (11,8)	0 (0,0)
Vừa	25 (59,5)	26 (53,1)	1 (20,0)	7 (41,2)	1 (100)
Mạnh	11 (26,2)	12 (24,5)	0 (0,0)	8 (47,0)	0 (0,0)
P	p=0,067 ^b				
Mật độ <i>H. pylori</i>					
0	4 (9,5)	4 (8,2)	0 (0,0)	3 (17,6)	0 (0,0)
+	21 (50,0)	21 (42,9)	4 (80,0)	8 (47,1)	1 (100)
++	13 (31,0)	13 (26,5)	0 (0,0)	4 (23,5)	0 (0,0)
+++	4 (9,5)	11 (22,4)	1 (20,0)	2 (11,8)	0 (0,0)
P	p=0,746 ^b				
Tổng	42 (100)	49 (100)	5 (100)	17 (100)	1 (100)

^bFisher's exact test.

Nhận xét: mặc dù không có sự khác biệt về mật độ *H. pylori* giữa các kiểu gene vac, nhưng mức độ tổn thương nặng cũng như mức độ hoạt động mạnh chủ yếu được ghi nhận ở các bệnh nhân mang kiểu gene s1m1/s1m2 (bảng 6).

Tác động tổng hợp CagA và VacA:

Bảng 7. Nguy cơ loét tá tràng khi có sự kết hợp gene CagA với các kiểu gen VacA.

Gene CagA	Kiểu gene VacA	p-value	OR	95%CI
CagA(+)		0,0005 ^a	4,4	1,7-10,9
CagA(+)	s1m1	0,32 ^a	2,2	0,6-3,7
	s1m2	0,003 ^a	6,5	1,5-27,9
	s2m2	-	-	-
	s1m1m2	0,65 ^b	2,0	0,09-43,6
	s1s2m1	-	-	-

^aChi-square test; ^bFisher's exact test.

Nhận xét: trẻ nhiễm chủng *H. pylori* mang gen *CagA*(+) có

nguy cơ loét dạ dày, tá tràng cao gấp 4,4 lần (95%CI là 1,7-10,9) so với nhóm nhiễm chủng *H. pylori* mang gene *CagA*(-); trẻ nhiễm chủng *H. pylori* mang gene s1m1 và *CagA*(+) thì nguy cơ loét dạ dày, tá tràng có xu hướng cao gấp 2,2 lần (95%CI là 0,6-3,7) so với nhóm nhiễm chủng *H. pylori* mang gene s1m1 và *CagA*(-); trẻ nhiễm chủng *H. pylori* mang gene s1m2 khi kết hợp với *CagA*(+) có nguy cơ loét dạ dày, tá tràng cao gấp 6,5 lần (95%CI là 1,5-27,9) so với nhóm *CagA*(-) (bảng 7).

Bàn luận

Trong các nghiên cứu về *H. pylori*, độ tuổi, giới và điều kiện sống là các yếu tố ảnh hưởng nhiều tới bệnh cảnh lâm sàng của bệnh nhân nhiễm *H. pylori*. Trong nghiên cứu trên 123 bệnh nhân nhi, tình trạng nhiễm *H. pylori* không được xác nhận có liên quan tới lứa tuổi và giới, tuy nhiên các bé sống ở thành phố có tỷ lệ nhiễm *H. pylori* cao hơn gần 2 lần so với các bé ở nông thôn. Hơn 60% các bé có *H. pylori* được sinh ra bởi có cha mẹ từng nhiễm *H. pylori*. Kết quả này của nhóm nghiên cứu tương tự như kết quả nghiên cứu trước đây [22, 23]. Hầu hết các nghiên cứu trước đều chưa đánh giá được nguy cơ tiến triển của các bệnh dạ dày ở trẻ nhỏ có mẹ dương tính với *H. pylori*. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ ra các bé này có nguy cơ loét cao hơn gần 4 lần so với nhóm có cha mẹ không bị nhiễm.

Các triệu chứng lâm sàng là một trong các yếu tố tiên lượng mức độ nghiêm trọng của bệnh lý dạ dày, tuy nhiên đối với nhóm bệnh nhi kết quả cho thấy các dấu hiệu không đủ rõ ràng để phân biệt tình trạng loét và viêm, do đó ít có giá trị trong tiên lượng. Tình trạng loét dạ dày ở trẻ em ít được ghi nhận ở các nghiên cứu về *H. pylori* trước đây [24-26], tuy nhiên trên nhóm bệnh nhân dương tính với *H. pylori* của chúng tôi, tỷ lệ bệnh nhi bị loét là khá cao. Sự khác biệt này có thể do quá trình sàng lọc đã tập trung nhiều vào các bệnh nhân có nhiều dấu hiệu lâm sàng điển hình để tiến hành nội soi. Đối tượng nghiên cứu của chúng tôi tập trung chủ yếu vào các bệnh nhi dương tính với *H. pylori*, tuy nhiên mật độ *H. pylori* cao (dương tính ++++) không phản ánh được mức độ trầm trọng của biểu hiện lâm sàng. Kết quả này cho thấy tình trạng nhiễm *H. pylori* cũng như mật độ của vi khuẩn không đủ bằng chứng thuyết phục giúp tiên lượng bệnh.

CagA là một trong các độc tố quan trọng nhất của *H. pylori*. Các mô hình động vật cho nhiễm *H. pylori* đã được phát triển để đánh giá vai trò của các độc tố vi khuẩn, trong đó nổi bật nhất là tầm quan trọng của CagA trong sinh bệnh học. Trong thử nghiệm với mô hình gerbils Mông Cổ, CagA(+) *H. pylori* có thể kích hoạt các bệnh lý tiền ung thư. 4 tuần sau thử thách thử nghiệm, gần như mọi động vật đều mắc chứng loạn sản dạ dày và đến 8 tuần, khoảng 2/3 đã phát triển ung thư tuyến [27]. Các nghiên cứu trước đây của nhóm nghiên cứu [12] chỉ ra rằng, hầu hết các chủng *H. pylori* phân lập từ người lớn đều dương tính với CagA (95%) và do đó không xác định được vai trò trong tiên lượng tình trạng loét của CagA. Kết quả trên các bệnh nhi cho thấy, mặc dù tần suất chủng dương tính với CagA thấp hơn báo cáo trước (71%), tuy nhiên việc nhiễm các chủng dương tính với CagA làm tăng nguy cơ loét lên hơn 4 lần. Các chủng dương tính với CagA cũng có mức độ hoạt

động viêm mạnh cao hơn gần 4 lần so với các chủng CagA(-). Kết quả cho thấy, CagA có thể là một ứng cử viên sáng giá cho tiên lượng bệnh đối với bệnh nhi nhiễm *H. pylori*, đồng thời các bệnh nhi dương tính với chủng *H. pylori* CagA(+) có thể cũng sẽ được xem như là đối tượng ưu tiên điều trị hơn là các chủng CagA(-). Một số báo cáo gần đây [28] cũng cho thấy mối liên hệ giữa kiểu gene CagA và tình trạng kháng metronidazole. Điều này mở ra triển vọng lựa chọn kháng sinh phù hợp cho bệnh nhân dựa vào kiểu gene CagA. Tuy nhiên, để có thể áp dụng vào thực tế cần có những nghiên cứu bổ sung trên quần thể người Việt Nam.

VacA là một protein độc tố nội màng tác động lên các con đường tín hiệu để hình thành không bào trong các tế bào nhân chuẩn của biểu mô dạ dày và cuối cùng làm chết tế bào. Cùng với CagA, VacA có vai trò quan trọng trong tiên lượng bệnh sinh của bệnh nhân nhiễm *H. pylori*. Nghiên cứu trước đây của chúng tôi [12] cho thấy, VacA có vai trò quan trọng trong phân biệt nhóm có nguy cơ loét so với nhóm viêm khi tất cả các chủng được phân lập từ hai nhóm này đều dương tính với CagA và VacAs1. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nhận thấy hầu hết các chủng đều dương tính với kiểu gene s1, các chủng dương tính với s1m1/s1m2 đều có mức độ tổn thương nặng và mức độ hoạt động mạnh hơn các chủng khác. Đáng chú ý, bệnh nhân dương tính với s1m1m2 có hiện tượng loét đa ổ với mức độ tổn thương nặng (76,5%). Đặc biệt, sự kết hợp giữa CagA, s1 và m1/m2 có thể làm tăng nguy cơ loét lên từ 4 đến 6 lần.

Kết luận

Đối với bệnh nhi, phổ lựa chọn kháng sinh bị giới hạn hơn so với người lớn, do đó việc chẩn đoán và ra quyết định điều trị cần phải được cân nhắc thận trọng hơn để vừa đạt được mục đích điều trị, vừa đảm bảo tính an toàn cho bệnh nhân. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy, đối với bệnh nhi có tiền sử gia đình nhiễm *H. pylori*, dương tính với *H. pylori* chủng CagA/s1m1/m2 nên được xếp vào nhóm ưu tiên điều trị do yếu tố nguy cơ loét tăng cao. Việc tham chiếu yếu tố độc lực đặc biệt có vai trò quan trọng trong tiên lượng lâm sàng đối với các bệnh nhi dưới 5 tuổi, bởi hầu hết các bệnh nhi này đều không có chỉ định điều trị *H. pylori*.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Linz, et al. (2014), "A mutation burst during the acute phase of *Helicobacter pylori* infection in humans and rhesus macaques", *Nat. Commun.*, **5**, Doi: 10.1038/ncomms5165.
- [2] A.T.B. Abadi (2017), "Strategies used by *Helicobacter pylori* to establish persistent infection", *World J. Gastroenterol.*, **23**(16), pp.2870-2882.
- [3] J.A. Bugaytsova, et al. (2017), "*Helicobacter pylori* adapts to chronic infection and gastric disease via pH-responsive BabA-mediated adherence", *Cell Host & Microbe*, **21**(3), pp.376-389.
- [4] Y. Yamaoka (2009), "*Helicobacter pylori* typing as a tool for tracking human migration", *Clin. Microbiol. Infect.*, **15**(9), pp.829-834.
- [5] R. Suzuki and Y. Yamaoka (2013), "Detection of prehistoric human migration by *Helicobacter pylori*", *Nihon Rinsho*, **71**(8), pp.1368-1373.
- [6] M. Oleastro and A. Menard (2013), "The role of *Helicobacter pylori* outer membrane proteins in adherence and pathogenesis", *Biology (Basel)*, **2**(3), pp.1110-1134.
- [7] F. Ailloud, et al. (2019), "Within-host evolution of *Helicobacter pylori* shaped by niche-specific adaptation, intragastric migrations and selective sweeps", *Nat. Commun.*, **10**(1), Doi: 10.1038/s41467-019-10050-1.

- [8] G.M. Buzas (2014), "Metabolic consequences of *Helicobacter pylori* infection and eradication", *World J. Gastroenterol.*, **20**(18), pp.5226-5234.
- [9] I.J. Choi, et al. (2018), "*Helicobacter pylori* therapy for the prevention of metachronous gastric cancer", *N. Engl. J. Med.*, **378**(12), pp.1085-1095.
- [10] Q. Chen and H. Lu (2016), "Kyoto global consensus report on *Helicobacter pylori* gastritis and its impact on Chinese clinical practice", *J. Dig. Dis.*, **17**(6), pp.353-356.
- [11] K. Sugano, et al. (2015), "Kyoto global consensus report on *Helicobacter pylori* gastritis", *Gut*, **64**(9), pp.1353-1367.
- [12] T.L. Nguyen, et al. (2010), "*Helicobacter pylori* infection and gastroduodenal diseases in Vietnam: a cross-sectional, hospital-based study", *BMC Gastroenterol.*, **10**, Doi: 10.1186/1471-230X-10-114.
- [13] D. Bravo, et al. (2018), "*Helicobacter pylori* in human health and disease: mechanisms for local gastric and systemic effects", *World J. Gastroenterol.*, **24**(28), pp.3071-3089.
- [14] M.S. Wu, et al. (2005), "A case-control study of association of *Helicobacter pylori* infection with morbid obesity in Taiwan", *Arch. Intern. Med.*, **165**(13), pp.1552-1555.
- [15] L. Halme, et al. (1996), "High frequency of *Helicobacter* negative gastritis in patients with Crohn's disease", *Gut*, **38**(3), pp.379-383.
- [16] M. Sugimoto and Y. Yamaoka (2009), "Virulence factor genotypes of *Helicobacter pylori* affect cure rates of eradication therapy", *Arch. Immunol. Ther. Exp. (Warsz)*, **57**(1), pp.45-56.
- [17] M. Sarem and R. Corti (2016), "Role of *Helicobacter pylori* coccoid forms in infection and recrudescence", *Gastroenterol. Hepatol.*, **39**(1), pp.28-35.
- [18] J.W. Seo, et al. (2019), "The analysis of virulence factors and antibiotic resistance between *Helicobacter pylori* strains isolated from gastric antrum and body", *BMC Gastroenterol.*, **19**(1), Doi: 10.1186/s12876-019-1062-5.
- [19] D.E. Brennan, et al. (2018), "Can bacterial virulence factors predict antibiotic resistant *Helicobacter pylori* infection?", *World J. Gastroenterol.*, **24**(9), pp.971-981.
- [20] S. Ansari and Y. Yamaoka (2018), "Current understanding and management of *Helicobacter pylori* infection: an updated appraisal", *F1000Research*, Doi: 10.12688/f1000research.14149.1
- [21] Y. Yamaoka, et al. (1998), "Variants of the 3' region of the CagA gene in *Helicobacter pylori* isolates from patients with different *H. pylori*-associated diseases", *J. Clin. Microbiol.*, **36**(8), pp.2258-2263.
- [22] A. Ceylan, et al. (2007), "Prevalence of *Helicobacter pylori* in children and their family members in a district in Turkey", *J. Health Popul. Nutr.*, **25**(4), pp.422-427.
- [23] Y.T. van Duynhoven and R. de Jonge (2001), "Transmission of *Helicobacter pylori*: a role for food?", *Bull. World Health Organ.*, **79**(5), pp.455-460.
- [24] C.H. Peng, C.H. Wei, and C.Y. Yeung (2018), "Biliary-enteric fistula, a rare complication of peptic ulcer disease in children", *J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr.*, **66**(3), Doi: 10.1097/MPG.0000000000001152.
- [25] E.J. Lee, Y.J. Lee, and J.H. Park (2019), "Usefulness of ultrasonography in the diagnosis of peptic ulcer disease in children", *Pediatr. Gastroenterol. Hepatol. Nutr.*, **22**(1), pp.57-62.
- [26] C.O. Ecevit, et al. (2012), "Peptic ulcer disease in children: an uncommon disorder with subtle symptomatology", *Turk. J. Gastroenterol.*, **23**(6), pp.666-669.
- [27] S. Backert and M.J. Blaser (2016), "The role of CagA in the gastric biology of *Helicobacter pylori*", *Cancer Res.*, **76**(14), pp.4028-4031.
- [28] M. Bachir, et al. (2018), "Primary antibiotic resistance and its relationship with CagA and VacA genes in *Helicobacter pylori* isolates from Algerian patients", *Braz. J. Microbiol.*, **49**(3), pp.544-551.

Xác định người lành mang gen bệnh loạn dưỡng cơ Duchenne bằng kỹ thuật microsatellite - DNA

Lê Thị Phương, Trần Huy Thịnh, Trần Văn Khánh*

Trường Đại học Y Hà Nội

Ngày nhận bài 17/7/2019; ngày chuyển phản biện 25/7/2019; ngày nhận phản biện 28/8/2019; ngày chấp nhận đăng 20/9/2019

Tóm tắt:

Loạn dưỡng cơ Duchenne (Duchenne muscular dystrophy - DMD) là một trong những bệnh lý di truyền lặn liên kết với nhiễm sắc thể (NST) giới tính X phổ biến nhất. Hiện nay chưa có phương pháp điều trị đặc hiệu, trẻ mắc bệnh có biểu hiện yếu cơ tiến triển, mất dần khả năng đi lại. Phát hiện người lành mang gen bệnh và tư vấn di truyền là giải pháp hiệu quả nhất giúp ngăn ngừa và giảm tỷ lệ mắc bệnh. Việc này có thể được thực hiện bằng các kỹ thuật trực tiếp như MLPA (Multiplex ligation-dependent probe amplification) và giải trình tự gen dựa vào đột biến chỉ điểm ở bệnh nhân. Tuy nhiên, những trường hợp khó khăn để phát hiện đột biến do cấu trúc gen lớn thì kỹ thuật gián tiếp như phân tích microsatellite - DNA có thể được áp dụng. Đề tài được thực hiện (2018-2019) với mục tiêu áp dụng kỹ thuật microsatellite phát hiện người lành mang gen bệnh DMD. Nghiên cứu xác định được 5/5 người mẹ và 16/33 thành viên nữ trong phả hệ của 5 gia đình bệnh nhân DMD là người lành mang gen bệnh.

Từ khóa: loạn dưỡng cơ Duchenne, microsatellite - DNA, người lành mang gen bệnh.

Chỉ số phân loại: 3.5

Đặt vấn đề

DMD là một bệnh lý rối loạn thần kinh cơ hay gặp nhất, chủ yếu ở trẻ trai với tần suất mắc bệnh cao, tỷ lệ mắc dao động từ 10,71 đến 27,78 trên 100.000 người [1, 2]. Biểu hiện lâm sàng mang tính chất tuần tiến, trẻ mất khả năng đi lại, tàn phế và chết trước tuổi trưởng thành. Bệnh di truyền lặn liên kết với NST giới tính X. Đột biến gen dystrophin dẫn đến sự mất toàn vẹn của protein dystrophin - một protein đóng vai trò quan trọng để bảo vệ cơ trong quá trình co cơ gây nên bệnh [3]. Có ba dạng đột biến gen dystrophin thường gặp: đột biến xóa đoạn gen dystrophin (60÷65%); đột biến điểm (25÷30%) và đột biến lặp đoạn (5÷10%) [4].

Những tiến bộ y học nhằm điều trị bệnh DMD trong hai thập kỷ gần đây đã giúp nâng cao chất lượng cuộc sống cũng như kéo dài thời gian sống của bệnh nhân. Liệu pháp điều trị gen đối với bệnh nhân DMD đem lại hy vọng to lớn cho người bệnh nhưng vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu và thử nghiệm [5, 6], vì vậy sàng lọc người mang gen bệnh và chẩn đoán trước sinh bệnh lý DMD vẫn đóng một vai trò quan trọng, là cơ sở khoa học cho công tác tư vấn di truyền, chẩn đoán trước sinh và chẩn đoán tiền lâm tở (Pre-implantation genetic diagnosis - PGD) [7], nhằm đưa ra lời khuyên di truyền cho sản phụ và gia đình, giảm tỷ lệ sinh con mắc

bệnh, tăng hiệu quả công tác phòng ngừa bệnh tật và nâng cao chất lượng chăm sóc sức khỏe cộng đồng.

Hiện nay, có nhiều kỹ thuật sinh học phân tử được áp dụng để phát hiện trực tiếp các đột biến gen dystrophin ở bệnh nhân DMD và người lành mang gen bệnh như kỹ thuật MLPA với độ chính xác cao, có thể phát hiện được đột biến mất đoạn trên cả 79 exon hay kỹ thuật giải trình tự gen có thể phát hiện được toàn bộ đột biến điểm [8]. Tuy nhiên, gen dystrophin có chiều dài rất lớn nên việc phát hiện được toàn bộ đột biến gen sẽ mất rất nhiều thời gian và kinh phí, ngoài ra, vẫn còn những bệnh nhân DMD/loạn dưỡng cơ Becker (BMD) chưa phát hiện thấy đột biến gen dystrophin [9]. Phân tích microsatellite - DNA là phương pháp gián tiếp (linkage analysis) có thể phát hiện được người lành mang gen dựa vào các đoạn trình tự ngắn lặp lại liên tiếp (Short tandem repeat - STR) để xác định allele đột biến với thời gian phân tích nhanh hơn và giá thành phân tích rẻ hơn. Ở Việt Nam, việc phát hiện người lành mang gen bệnh DMD bằng phương pháp gián tiếp thông qua phân tích microsatellite - DNA vẫn chưa được áp dụng rộng rãi. Xuất phát từ thực tế đó, nghiên cứu được tiến hành với mục tiêu áp dụng kỹ thuật microsatellite - DNA để xác định người lành mang gen bệnh DMD.

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

Identification of carriers of Duchenne muscular dystrophy by microsatellite - DNA technique

Thi Phuong Le, Huy Thinh Tran, Van Khanh Tran*

Hanoi Medical University

Received 17 July 2019; accepted 20 September 2019

Abstract:

Duchenne muscular dystrophy (DMD) is one of the most common genetic disorder associated with sex chromosome X. Currently, there is no effective treatment; children with the disease show progressive muscle weakness, gradually losing their ability to walk. Detecting the carriers and giving genetic counseling is the most effective solution to help reduce disease incidents and reduce morbidity. This can be done with direct techniques such as Multiplex ligation-dependent probe amplification (MLPA) and sequencing of genes based on the mutations of patients. However, in some cases that are difficult to detect mutations due to large gene structure, indirect techniques such as microsatellite - DNA analysis can be applied. The study used the microsatellite - DNA technique and identified 5/5 mothers and 16/33 female members in the pedigrees of 5 families which have DMD patients are carriers.

Keywords: carriers of DMD, duchenne muscular dystrophy, microsatellite - DNA.

Classification number: 3.5

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng

- 5 bệnh nhân DMD không có quan hệ huyết thống đã xác định được đột biến gen dystrophin.

- 38 thành viên nữ (mẹ, bà ngoại, chị em gái, chị em họ, bác gái, di...) có cùng huyết thống bên ngoại với bệnh nhân.

Các mẫu máu được thu thập và thực hiện nghiên cứu tại Trung tâm Nghiên cứu gen - protein, Trường Đại học Y Hà Nội (2018-2019).

Phương pháp

Phương pháp nghiên cứu: thiết kế nghiên cứu mô tả cắt ngang.

Các kỹ thuật sử dụng trong nghiên cứu:

- Tách chiết DNA: DNA được tách chiết từ bạch cầu máu ngoại

vì của bệnh nhân và người nhà bệnh nhân (mẹ, chị gái) bằng kit Promega Wizard® Genomic DNA Purification Kit, quy trình tiến hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

- Phân tích microsatellite - DNA: đây là kỹ thuật PCR sử dụng các cặp mồi có gắn huỳnh quang để khuếch đại những vùng trình tự lặp lại ngắn (Short tandem repeat - STR) và xác định kích thước của chúng thông qua điện di mao quản trên máy giải trình tự gen (automated DNA sequencer).

Để xác định được allele bệnh từ người mẹ truyền cho con trai, nghiên cứu khuếch đại 6 STR có tỷ lệ dị hợp tử cao trên quần thể người Việt Nam bao gồm: DSTR49, DSTR50, DXS1036, DXS1067, DXS890, DXS9907. Xác định kích thước các STR dị hợp tử của mẹ, đối chiếu với kích thước STR của bệnh nhân để tìm ra allele bệnh và allele lành. Đối chiếu kết quả của các thành viên nữ khác trong gia đình bệnh nhân để xác định tình trạng mang gen của từng thành viên.

Dựa vào kích thước và màu sắc chia 6 STR thành 2 set để thực hiện 2 phản ứng multiplex PCR: set 1 gồm các STR: DXS890, DXS9907 và DSTR49; set 2 gồm các STR: DSTR50, DXS1036 và DXS1067.

Thành phần của phản ứng PCR từng set: 10x đệm PCR; 2,5 mM dNTP; 0,2 µl mỗi mồi; 0,5 unit Taq polymerase; 20 ng DNA và H₂O, tổng thể tích 20 µl. Chu kỳ nhiệt phản ứng PCR: 94°C/30 giây; [94°C/30 giây, 59°C/30 giây, 72°C/30 giây] x 35 chu kỳ; 72°C/5 phút. Sản phẩm khuếch đại PCR được điện di trên hệ thống phân tích di truyền GenomeLab™ GeXP Genetic analysis system của Hãng Beckman Coulter. Kết quả được phân tích bằng phần mềm Fragments analysis trên máy Beckman coulter CEQ 8800.

- Xác định đột biến gen dystrophin: kỹ thuật giải trình tự gen để xác định đột biến xóa đoạn như quy trình đã mô tả trước đây [9]; kỹ thuật MLPA xác định đột biến gen trên bệnh nhân và người lành mang gen bệnh được thực hiện như quy trình đã mô tả trước đây [10].

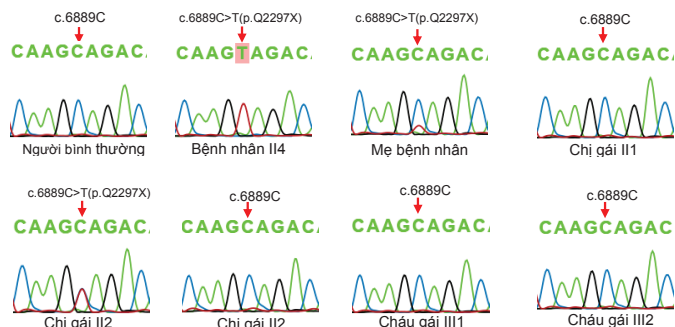
Đạo đức nghiên cứu: bệnh nhân và người nhà hoàn toàn tự nguyện tham gia vào nghiên cứu. Bệnh nhân hoàn toàn có quyền rút lui khỏi nghiên cứu khi không đồng ý tiếp tục tham gia vào nghiên cứu. Bệnh nhân và người nhà bệnh nhân sẽ được thông báo về kết quả xét nghiệm gen để giúp cho các bác sỹ tư vấn di truyền. Các thông tin cá nhân sẽ được đảm bảo bí mật.

Kết quả

Kết hợp kỹ thuật phân tích trực tiếp và kỹ thuật phân tích microsatellite - DNA để xác định người lành mang gen bệnh DMD

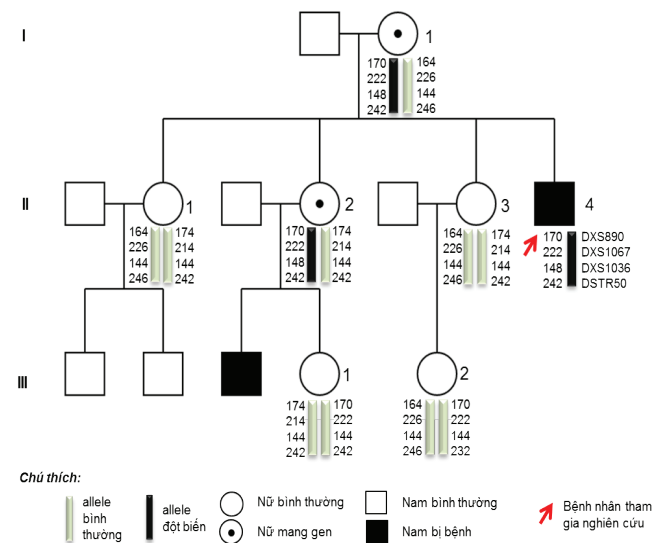
Phả hệ gia đình bệnh nhân mã số MD1:

Phả hệ gia đình bệnh nhân mã số MD1 có một con trai và một cháu trai con chị gái thứ 2 bị bệnh DMD, giải trình tự gen xác định được bệnh nhân bị đột biến c.6889C>T(p.Q2297X) trên exon 47 gen dystrophin, mẹ bệnh nhân và chị gái thứ 2 là người lành mang gen bệnh, các thành viên nữ còn lại không có đột biến (hình 1).



Hình 1. Hình ảnh kết quả giải trình tự gen của phả hệ MD1.

Khi khuếch đại 6 STR có tỷ lệ dị hợp tử cao trên quần thể người Việt Nam với các mẫu của phả hệ MD1 đã xác định được 4 STR dị hợp tử ở người mẹ lần lượt là: DXS890, DXS1067, DXS1036 và DSTR50. Đối chiếu kích thước các STR dị hợp tử ở người mẹ với con trai bị bệnh xác định được allele đột biến ở người mẹ có kích thước các STR trên lần lượt là 170, 222, 148, 242 và allele bình thường có kích thước lần lượt là 164, 226, 144, 246. Như vậy, người con gái nhận allele bệnh X^b (170-222-148-242) từ mẹ thì sẽ là người lành mang gen bệnh, còn con gái nhận allele bình thường X (164-226-144-246) sẽ là người hoàn toàn bình thường. Kết quả xác định được con gái thứ 2 mang gen bệnh, còn con gái đầu, con gái thứ 3 và 2 cháu gái của bệnh nhân là người bình thường (hình 2). Kết quả này hoàn toàn trùng khớp với kết quả của kỹ thuật giải trình tự gen.



Hình 2. Hình ảnh phả hệ gia đình bệnh nhân MD1.

Gia đình bệnh nhân mã số MD2:

Gia đình MD2 có hai người con trai bị bệnh. Kết quả MLPA cho thấy bệnh nhân bị đột biến mất đoạn exon 8-15 gen dystrophin. Mẹ và bà ngoại là người lành mang gen bệnh, hai di bệnh nhân là người bình thường. Tiến hành phân tích các STR tương tự với gia đình MD1 cũng cho kết quả tương đồng giữa 2 phương pháp MLPA và microsatellite - DNA. Như vậy, kết quả phát hiện người

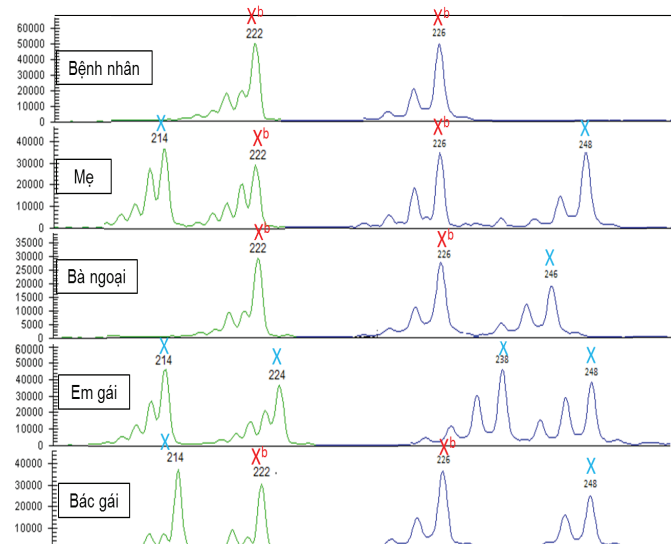
lành mang gen bệnh bằng kỹ thuật trực tiếp như giải trình tự gen và MLPA hoàn toàn trùng khớp với kết quả của kỹ thuật gián tiếp là phân tích microsatellite - DNA.

Xác định người lành mang gen bệnh DMD bằng kỹ thuật phân tích microsatellite - DNA

Áp dụng quy trình xác định người lành mang gen bệnh bằng kỹ thuật microsatellite - DNA cho các thành viên nữ trong 3 gia đình của các bệnh nhân DMD chưa xác định được đột biến chỉ điểm trên bệnh nhân.

Kết quả phân tích microsatellite - DNA gia đình bệnh nhân mã số MD4:

Phả hệ gia đình bệnh nhân MD4 có một con trai (III1) bị bệnh, bệnh nhân có một bác trai và một cậu đã mất vì bệnh DMD, như vậy mẹ bệnh nhân (II2) và bà ngoại bệnh nhân (I1) là những người dị hợp tử bắt buộc. Thực hiện phản ứng PCR khuếch đại 6 STR xác định được allele bệnh của phả hệ có kích thước các STR DXS890, DXS1067, DSTR49, DSTR50 tương ứng là 174, 222, 242, 226; trong phả hệ có mẹ, bà ngoại và bác gái bệnh nhân mang allele bệnh X^b (174-222-242-226) là người lành mang gen bệnh, còn em gái bệnh nhân nhận allele lành từ người mẹ X (170, 214, 232, 248) là người bình thường (hình 3).



Hình 3. Hình ảnh điện di STR: DXS1067 và DSTR49 của phả hệ MD4. X là allele lành, X^b là allele bệnh.

Thực hiện tương tự với các phả hệ còn lại thu được kết quả như bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phát hiện người lành mang gen bệnh DMD bằng kỹ thuật microsatellite - DNA.

Thành viên gia đình	Mang gen bệnh	Không mang gen bệnh	Tổng số
Mẹ bệnh nhân	5	0	5
Thành viên nữ khác	16	17	33
Tổng	21	17	38

Kết quả bảng 1 cho thấy, 5/5 người mẹ đã được phát hiện là người lành mang gen bệnh, 16/33 thành viên nữ khác (gồm bà ngoại, em gái, chị gái, dì, bác gái, chị họ, em gái họ của bệnh nhân) là người lành mang gen bệnh, 17/33 thành viên là người bình thường.

Bàn luận

Bệnh DMD và BMD gây nên bởi đột biến gen dystrophin di truyền lặn liên kết NST giới tính X. Mẹ là người lành mang gen bệnh sẽ có xác suất sinh ra 50% con trai bị bệnh và 50% số con gái sẽ là người lành mang gen bệnh giống mẹ. Đây là bệnh di truyền có tiên lượng nặng, biểu hiện lâm sàng mang tính chất tuần tiến, trẻ bị teo cơ, mất khả năng đi lại và chết trước tuổi trưởng thành do suy tim và rối loạn hô hấp. Hiện nay chưa có phương pháp điều trị bệnh hiệu quả nên việc phát hiện những người lành mang gen bệnh trong gia đình bệnh nhân và tư vấn di truyền vẫn là biện pháp hữu hiệu nhất được các nhà khoa học đặt lên hàng đầu nhằm giảm thiểu nguy cơ mắc bệnh và phát tán gen bệnh trong cộng đồng [11, 12].

Các xét nghiệm di truyền để xác định đột biến gen không dễ dàng thực hiện được do kích thước rất lớn của gen dystrophin, các dạng đột biến vô cùng đa dạng và phức tạp. Kỹ thuật MLPA cho phép khuếch đại cùng lúc 79 exon với độ chính xác cao nhưng cũng chỉ xác định được 70% bệnh nhân DMD/BMD bị xóa đoạn hoặc lặp đoạn, 30% bệnh nhân còn lại có đột biến nhỏ đòi hỏi phải sử dụng thêm một phương pháp khác như giải trình tự Sanger. Kỹ thuật giải trình tự gen thế hệ mới (next-generation sequencing - NGS) là kỹ thuật sinh học phân tử hiện đại nhất hiện nay cũng chỉ xác định được đột biến ở 92% tổng số bệnh nhân DMD/BMD [13, 14]. Những trường hợp không phát hiện thấy đột biến chỉ điểm trên bệnh nhân là rào cản lớn cho xác định người lành mang gen bệnh do cấu trúc của gen dystrophin quá lớn. Khi đó, kỹ thuật phân tích gián tiếp dựa vào kích thước các STR để việc xác định allele đột biến trở nên hiệu quả.

Nghiên cứu này đã tiến hành kỹ thuật phân tích microsatellite - DNA để xác định người lành mang gen bệnh thông qua việc khuếch đại 6 vùng trình tự lặp lại STR có tính đa hình cao trên quần thể người Việt Nam bao gồm: DSTR49, DSTR50, DXS1036, DXS1067, DXS890, DXS9907. Việc khuếch đại các STR này dựa trên nguyên tắc của phản ứng PCR với các môi được gắn huỳnh quang. Sản phẩm sau khi khuếch đại được điện di trên hệ thống điện di mao quản có độ phân giải cao, có thể nhận diện được các màu huỳnh quang của sản phẩm PCR, do đó có thể xác định được độ dài (kích thước) của từng STR. Dựa vào Quy luật phân ly độc lập của Mendel và Quy luật di truyền liên kết với NST giới tính X, nghiên cứu phân tích kích thước các STR dị hợp tử của mẹ, đối chiếu với kích thước các STR của bệnh nhân để tìm ra allele bệnh và allele lành. Khi đã xác định được allele bệnh, đối chiếu kết quả của từng thành viên nữ trong gia đình bệnh nhân sẽ xác định được tình trạng mang gen hay không mang gen của thành viên đó. Kết quả nghiên cứu xác định được 5/5 người mẹ là người lành mang gen bệnh, 16/33 thành viên nữ trong gia đình bệnh nhân là người lành mang gen bệnh. Kỹ thuật phân tích microsatellite - DNA hứa

hẹn là một phương pháp hữu hiệu để phát hiện người lành mang gen bệnh DMD ở Việt Nam.

Kết luận

Bằng kỹ thuật phân tích microsatellite - DNA, nghiên cứu đã phát hiện 5/5 người mẹ và 16/33 thành viên nữ trong phả hệ 5 gia đình là người lành mang gen bệnh DMD.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.K. Mah, L. Korngut, J. Dykeman, et al. (2014), "A systematic review and meta-analysis on the epidemiology of Duchenne and Becker muscular dystrophy", *Neuromuscul. Disord.*, **24**(6), pp.482-491.
- [2] C. Barakat-Haddad, S. Shin, H. Candundo, et al. (2017), "A systematic review of risk factors associated with muscular dystrophies", *NeuroToxicology*, **61**, pp.55-62.
- [3] J.M. Ervasti (2013), *Structure and Function of the Dystrophin-Glycoprotein Complex*, Landes Bioscience.
- [4] L. Imbornoni, E.T. Price, J. Andrews, et al. (2014), "Diagnostic and clinical characteristics of early-manifesting females with Duchenne or Becker muscular dystrophy", *Am. J. Med. Genet. A*, **164A**(11), pp.2769-2774.
- [5] D. Duan (2015), "Duchenne muscular dystrophy gene therapy in the canine model", *Hum. Gene Ther. Clin. Dev.*, **26**(1), pp.57-69.
- [6] J.G. Andrews, R.A. Wahl (2018), "Duchenne and Becker muscular dystrophy in adolescents: current perspectives", *Adolesc. Health Med. Ther.*, **9**, pp.53-63.
- [7] K.M. Flanigan, D. Dunn, A. von Niederhausen, et al. (2009), "Mutational spectrum of DMD mutations in dystrophinopathy patients: application of modern diagnostic techniques to a large cohort", *Hum. Mutat.*, **30**(12), pp.1657-1666.
- [8] K. Bushby, R. Finkel, D.J. Birnkrant, et al. (2010), "Diagnosis and management of Duchenne muscular dystrophy, part 1: diagnosis, and pharmacological and psychosocial management", *Lancet Neurol.*, **9**(1), pp.77-93.
- [9] Trần Văn Khánh, Trần Huy Thịnh, Đỗ Ngọc Hải (2016), "Xác định đột biến điểm trên bệnh nhân DMD bằng kỹ thuật giải trình tự gen", *Tạp chí Nghiên cứu Y học*, **99**(1), tr.1-7.
- [10] Trần Huy Thịnh, Trần Văn Khánh, Phạm Lê Anh Tuấn và cộng sự (2015), "Ứng dụng kỹ thuật MLPA xác định đột biến gen dystrophin gây bệnh DMD/Becker", *Tạp chí Nghiên cứu Y học*, **96**(4), tr.7.
- [11] L. Bogue, H. Peay, A. Martin, et al. (2016), "Knowledge of carrier status and barriers to testing among mothers of sons with Duchenne or Becker muscular dystrophy", *Neuromuscul. Disord.*, **26**(12), pp.860-864.
- [12] M.A. Anaya-Segura, H. Rangel-Villalobos, G. Martínez-Cortés, et al. (2016), "Serum levels of microRNA-206 and novel mini-STR assays for carrier detection in Duchenne muscular dystrophy", *Int. J. Mol. Sci.*, **17**(8), Doi:10.3390/ijms17081334.
- [13] M. Okubo, N. Minami, K. Goto, et al. (2016), "Genetic diagnosis of Duchenne/Becker muscular dystrophy using next-generation sequencing: validation analysis of DMD mutations", *J. Hum. Genet.*, **61**(6), pp.483-489.
- [14] X. Wei, Y. Dai, P. Yu, et al. (2014), "Targeted next-generation sequencing as a comprehensive test for patients with and female carriers of DMD/BMD: a multi-population diagnostic study", *Eur. J. Hum. Genet.*, **22**(1), pp.110-118.

Vật liệu hydrogel - Tính chất và tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh

Nguyễn Chí Thiện¹, Võ Văn Phước², Phạm Thị Đoàn Trinh^{2*}

¹Viện Nghiên cứu và Đào tạo Việt - Anh, Đại học Đà Nẵng

²Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

Ngày nhận bài 13/8/2019; ngày chuyển phản biện 16/8/2019; ngày nhận phản biện 17/9/2019; ngày chấp nhận đăng 7/10/2019

Tóm tắt:

Hydrogel là vật liệu có cấu trúc không gian ba chiều (3D) có khả năng tự hỗ trợ, trương nở trong nước, cho phép khuếch tán và gắn các phân tử cũng như tế bào. Gần đây, vật liệu này đã và đang thu hút sự chú ý với tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh như: trị liệu tế bào, chữa lành vết thương, tái tạo sụn, xương và giải phóng thuốc có kiểm soát. Điều này là do tính tương thích sinh học và sự tương đồng về tính chất vật lý của chúng với mô tự nhiên. Bài viết này nhằm đưa ra một cái nhìn tổng quan về hydrogel, cụ thể là lịch sử, tính chất của chúng cũng như một số ứng dụng của vật liệu này trong lĩnh vực y sinh.

Từ khóa: hydrogel, hydrogel thông minh, polyme sinh học, vật liệu sinh học.

Chỉ số phân loại: 3.5

Đặt vấn đề

Ngày nay, nhiều ngành khoa học ra đời bắt đầu từ sự liên kết của một số ngành khoa học riêng biệt và phát triển mạnh mẽ với những dấu ấn độc đáo, đem lại những ứng dụng mới mẻ phục vụ tối đa cho sự sống, sức khỏe con người. Trong các đối tượng nghiên cứu đáng quan tâm thì polyme y sinh dạng hydrogel là vật liệu thu hút được nhiều chú ý của các nhà khoa học.

Việc sử dụng các sản phẩm y tế từ vật liệu polyme y sinh dạng hydrogel trên thế giới nói chung và tại Việt Nam nói riêng có sự phát triển mạnh mẽ trong những năm gần đây. Đã có nhiều sản phẩm y tế sản xuất từ hydrogel được sử dụng và mang lại hiệu quả rất cao [1]. Tại Việt Nam, nhiều sản phẩm y tế xuất phát từ hydrogel như stent động mạch vành, khớp háng, hàng triệu stent các loại được sử dụng mỗi ngày, trong đó có không ít loại stent đặt trong cơ thể. Ngoài ra, còn có hàng trăm ngàn người mắc bệnh hiểm nghèo cần điều trị bằng phương pháp vận chuyển và truyền dẫn thuốc hiện đại sử dụng hydrogel.

Vì vậy, việc nghiên cứu và phát triển vật liệu hydrogel đang đặt ra rất nhiều thách thức cho khoa học thế giới và Việt Nam. Mục tiêu chính của bài viết này là xem xét một cách tổng quan vật liệu hydrogel trên cơ sở đặc tính vật lý và hóa học của chúng cũng như khả năng áp dụng vật liệu này trong thực tế, đặc biệt là trong ngành y sinh. Từ đó, đưa ra nhận xét về tiềm năng ứng dụng cùng với các thách thức của hydrogel tại thị trường Việt Nam.

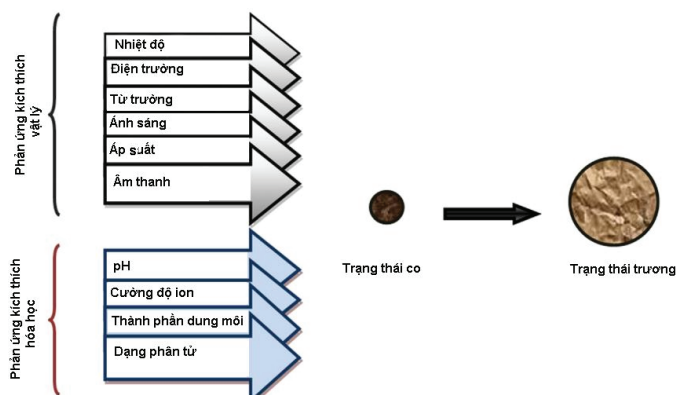
Tổng quan

Vật liệu hydrogel

Hydrogel được định nghĩa là các polyme ưa nước có cấu trúc

không gian ba chiều, có thể trương trong nước mà không tan (trong thời gian ngắn) [2], có khả năng hấp thụ lượng nước lớn gấp hàng nghìn lần khối lượng khô của chúng. Tính chất hấp thụ nước của hydrogel khiến chúng trở nên có ích trong những ứng dụng thực tế. Nhiều vật liệu dạng gel mới, với rất nhiều mục tiêu đã được phát triển và thử nghiệm trong các lĩnh vực kỹ thuật khác nhau (môi trường, điện tử, y sinh, sinh học...).

Hydrogel được phân loại thành gel đáp ứng hoặc không đáp ứng kích thích. Những hydrogel chỉ trương khi tiếp xúc môi trường nước được gọi là gel không đáp ứng. Trong khi đó, gel đáp ứng kích thích (hình 1) được coi là các hydrogel “thông minh” bởi chúng phản ứng lại những thay đổi đột ngột trong môi trường [2]. Các hệ thống hydrogel thông minh với các đáp ứng hóa học và cấu trúc khác nhau thể hiện khả năng đáp ứng với các kích thích bên ngoài bao gồm: nhiệt độ, pH, nồng độ ion, ánh sáng, từ trường,



Hình 1. Hydrogel trương nở ứng với thay đổi của môi trường.

*Tác giả liên hệ: Email: trinh.pham@dut.udn.vn

Hydrogel materials - properties and potential biomedical applications

Chi Thien Nguyen¹, Van Phuoc Vo²,
Thi Doan Trinh Pham^{2*}

¹The VNUK Institute for Research and Executive Education,
Danang University

²University of Science and Technology, Danang University

Received 13 August 2019; accepted 7 October 2019

Abstract:

Hydrogels are three-dimensional polymeric networks that are capable of self-supporting, swelling in water, allowing the diffusion and attachment of molecules and cells. Recently, hydrogels have been of great interest to many researchers due to their wide applications in biomedical fields including cellular therapeutics, wound healing, regeneration of cartilage/bone, and sustained drug releases. This is ascribed to the biocompatibility and similarity of hydrogels' properties to natural tissues. The review gives an overview of hydrogel materials in terms of history, properties as well as potential biomedical applications.

Keywords: biomaterial, biopolymer, hydrogel, smart hydrogel.

Classification number: 3.5

điện trường và hóa chất... Hydrogel thông minh thay đổi quá trình chuyển pha cấu trúc và khối lượng của chúng như là một phản ứng với các kích thích bên ngoài, dẫn đến tiềm năng to lớn cho các quan sát khoa học và cho các ứng dụng công nghệ tiên tiến khác nhau [3].

Hydrogel và các ứng dụng

Lịch sử: khái niệm hydrogel xuất hiện trong bài báo xuất bản năm 1894 của Lee, Kwon và Park [4], là một loại gel được làm bằng muối vô cơ [5]. Tuy nhiên, vật liệu mạng liên kết không gian đầu tiên mang đặc tính của một hydrogel điển hình là poly hydroxy ethyl methacrylate (pHEMA) được phát triển sau đó, vào năm 1960, với mục tiêu sử dụng trong các ứng dụng tiếp xúc vĩnh viễn với các mô bên trong bệnh nhân [6, 7]. Kể từ đó, số lượng nghiên cứu về hydrogel cho các ứng dụng y sinh bắt đầu tăng lên, đặc biệt là từ thập niên 70 [5]. Theo đề xuất của Buwalda và các cộng sự [6], lịch sử của hydrogel có thể được chia thành ba mảng lớn: i)

Thế hệ hydrogel đầu tiên bao gồm một loạt các quy trình liên kết ngang liên quan đến biến đổi hóa học của monomer hoặc polymer với một chất khơi mào; ii) Hydrogel thế hệ thứ hai có khả năng đáp ứng các kích thích cụ thể, chẳng hạn như sự thay đổi nhiệt độ, pH hoặc nồng độ của các phân tử cụ thể trong dung dịch [8]; iii) Thế hệ hydrogel thứ ba tập trung vào việc điều tra và phát triển các vật liệu phức tạp (ví dụ, tương tác PEG-PLA) [9, 10], các hydrogel được liên kết mạng không gian bởi các tương tác vật lý khác (ví dụ, cyclodextrin) [11, 12]. Với sự tiến bộ này trong khoa học, hydrogel nhanh chóng nhận được sự quan tâm ngày càng lớn. Kể từ khi công trình tiên phong của Dreifus và cộng sự vào năm 1960 [7] về hydrogel được công bố, vì đặc tính ưa nước và tiềm năng tương thích sinh học của chúng, hydrogel đã được các nhà khoa học vật liệu sinh học quan tâm trong nhiều năm [13-15].

Công trình quan trọng và có ảnh hưởng của Lim và Sun năm 1980 [16] đã chứng minh việc ứng dụng thành công các viên nang siêu nhỏ canxi alginate cho việc đóng gói tế bào. Sau đó, Yannas và cộng sự [17] đã kết hợp các polyme tự nhiên như collagen và sụn cá mập vào hydrogel để sử dụng làm xương nhân tạo. Hydrogel nguồn gốc từ polyme tự nhiên lần tổng hợp tiếp tục được quan tâm để đóng gói các tế bào và gắn dây nhất, chúng trở nên đặc biệt hấp dẫn đối với lĩnh vực mới của kỹ thuật mô tế bào, được xem như là mạng cấu trúc dùng để sửa chữa và tái tạo nhiều loại mô và các cơ quan của cơ thể [17].

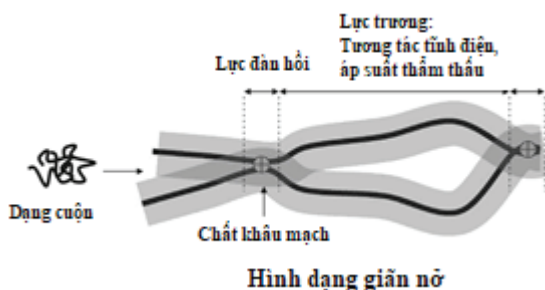
Tính chất của hydrogel: khả năng trương trong nước dưới những điều kiện sinh học khiến hydrogel trở thành vật liệu lý tưởng sử dụng trong vận chuyển thuốc, cố định protein, peptit cũng như các hợp chất sinh học khác. Do có hàm lượng nước cao nên các gel này giống tế bào sống tự nhiên hơn bất kỳ vật liệu sinh học tổng hợp nào khác [18]. Các mạng lưới này có cấu trúc khâu mạch không tan cho phép cố định các tác nhân hoạt động hay các phân tử sinh học một cách hiệu quả và cho phép giải phóng chúng theo một cách riêng, dẫn đến hydrogel có nhiều ứng dụng khác nhau.

- Tính chất cơ lý: đối với những ứng dụng không phân hủy sinh học, điều quan trọng là chất mang nền gel phải duy trì được tính bền vững cơ học và vật lý, bởi vậy độ bền cơ học của gel là chỉ tiêu quan trọng khi thiết kế một hệ điều trị. Độ bền của vật liệu có thể tăng cường nhờ bổ sung các tác nhân tạo lưới, comonomer cũng như tăng mức độ khâu mạch. Tuy nhiên, cần xác định một mức độ khâu mạch tối ưu, do mức độ khâu mạch quá cao thì sẽ dẫn đến tính giòn hoặc ít đàn hồi. Tính đàn hồi của gel cũng rất quan trọng để tạo ra độ mềm dẻo của các mạch tạo lưới, thuận lợi cho quá trình di chuyển của các tác nhân có hoạt tính sinh học. Bởi vậy, việc cân bằng giữa độ vững chắc hệ gel và độ mềm dẻo là cần thiết để sử dụng các vật liệu này một cách phù hợp [19].

- Tính chất tương hợp sinh học: một đặc điểm quan trọng của vật liệu tổng hợp như hydrogel là khả năng thiết kế tạo ra các tương hợp sinh học và không độc để trở thành một polyme y sinh khả dụng. Hầu hết các polyme được sử dụng cho ứng dụng y sinh đều phải trải qua những thử nghiệm về độc tế bào và độc tính in-vivo. Bởi vậy, việc đánh giá khả năng gây độc của tất cả các loại vật liệu sử dụng để tạo gel là một phần không thể thiếu nhằm xác

định tính phù hợp của gel cho những ứng dụng sinh học [20].

- Tính chất trương: khả năng trương của một hydrogel có thể được xác định là khoảng không gian bên trong mạng hydrogel có sẵn để chứa nước. Tuy nhiên, nền tảng cơ bản để xác định hydrogel trương bắt đầu với các lực tương tác polyme-nước. Về tổng thể, 3 lực: tương tác polyme-nước, tĩnh điện, và thẩm thấu có tác động làm mở rộng mạng hydrogel. Hydrogel trương, theo định nghĩa, là khả năng hòa tan hạn chế. Nhìn theo cách khác, độ hòa tan không giới hạn của một hydrogel được ngăn ngừa bằng các lực đàn hồi, có nguồn gốc từ các mạng liên kết chéo. Sự cân bằng của hai lực khác nhau này xác định độ cân bằng trương của hydrogel [20], như thể hiện trong hình 2.



Hình 2. Lực trương trong hydrogel.

Từ phòng thí nghiệm tới áp dụng thực tế: hydrogel, đặc biệt là hydrogel thông minh nhạy với môi trường có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong nông nghiệp, công nghệ sinh học và y tế.

- Tã dùng một lần: ứng dụng này dựa trên ái lực nhiệt động lực học của hydrogel đối với nước. Hydrogel được dùng trong tã siêu hấp phụ có đặc tính khô ngay sau khi hấp phụ một lượng đáng kể chất lỏng. Hầu hết sản phẩm tã thấm chứa các công thức khác nhau của natri polyacrylate [18-20]. Trong hai thập kỷ qua, nhờ có sản phẩm này nên đã giảm được khá nhiều bệnh da liễu liên quan đến việc tiếp xúc kéo dài với các mô ướt.

- Trong nông nghiệp: hydrogel siêu hấp thụ nước có thể dự trữ một lượng nước rất lớn trong một thời gian dài, do vậy nó làm giảm tỷ lệ chết và giảm công sức chăm sóc đối với thực vật. Hơn nữa, việc giữ một lượng nước lớn trong một thời gian dài còn có ý nghĩa quan trọng trong việc trồng cây ở những vùng khô hạn, vận chuyển cây đi xa, các hydrogel siêu hấp thụ nước còn có khả năng cải tạo đất trồng. Khi trương, hydrogel làm gãy một phần cấu trúc của đất sét nặng, do đó làm tăng quá trình lưu thông và thoát nước. Ngoài ra, hydrogel cũng có thể trương lên cực đại nhằm mục đích giữ nước hoặc thoát nước nhanh chóng [21].

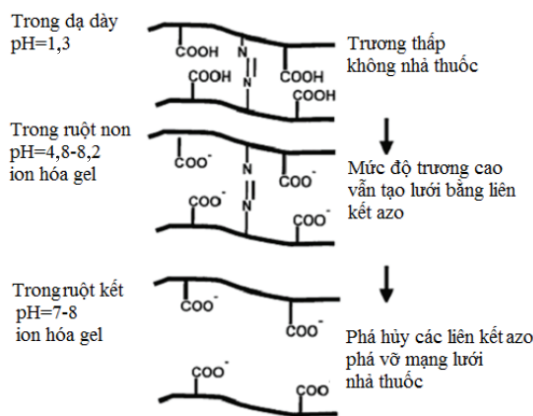
- Trong y tế: hydrogel được ứng dụng trong nhiều phương pháp điều trị quan trọng như dẫn thuốc qua miệng, đường tiêu hóa, dẫn thuốc chữa da và qua da. J.Y. Fang và cộng sự đã phát triển các hydrogel cationic với tính chất trương và nhả thuốc nhạy pH để vận chuyển kháng sinh trong môi trường axit của dạ dày [22]. Các nghiên cứu gần đây cũng đã quan sát được sự tăng tính hiệu dụng của propanol trong quá trình chuyển hoá qua gan lần đầu nhờ thêm một số hợp chất polyme dính nhầy vào các viên đặt tạo gel nhiệt

trên cơ sở poloxamer [23]. Các công thức hydrogel để vận chuyển thuốc chống ung thư dưới da cũng đã được đề xuất [24].

Ứng dụng của hydrogel thông minh

Hydrogel có thể biến đổi trạng thái nhờ thay đổi cấu trúc của gel đáp ứng với kích thích khác nhau của môi trường và còn được gọi là hydrogel thông minh [25, 26]. Nhiều kích thích vật lý và hóa học đã được áp dụng để gây ra các đáp ứng khác nhau của hệ hydrogel thông minh. Các kích thích vật lý bao gồm nhiệt độ, điện trường, thành phần dung môi, ánh sáng, áp suất, âm thanh và từ trường, trong khi các hệ kích thích hóa học và sinh hóa bao gồm pH, ion, nhận dạng phân tử... Các hydrogel thông minh cũng được sử dụng trong những ứng dụng khác nhau như làm cơ nhân tạo, van hóa học, cố định enzym vào tế bào, làm giàu dung dịch loãng trong quá trình tách sinh học [27, 28]. Hydrogel nhạy môi trường cũng là một vật liệu lý tưởng để phát triển các hệ vận chuyển thuốc tự điều chỉnh. Để phù hợp thì hydrogel nhạy môi trường cũng được phân loại theo kiểu kích thích.

Các hydrogel nhạy pH: kể từ khi những nghiên cứu đầu tiên về quá trình chuyển pha của các polyme nhạy pH được đưa ra, một số polyme nhạy pH đã được ứng dụng. Các hydrogel nhạy pH có thể được chia làm 2 loại chủ yếu sau: dạng cation và dạng anion. Các hydrogel dạng cation trương và nhả thuốc trong môi trường pH thấp của dạ dày. Có một quá trình tương tự của các hydrogel anion trong dạ dày và đó cũng là lý do tại sao quá trình nhả thuốc là tối thiểu. Khi hydrogel bắt đầu vận chuyển qua vùng đường ruột, mức độ trương tăng lên, do pH tăng, dẫn đến quá trình anion hóa của các nhóm cacboxyl. Nhưng sự tạo lưới của vòng thơm azo của các hydrogel có thể bị phá hủy chỉ bởi quá trình khử hóa azo được thực hiện bởi vi khuẩn của ruột kết như thể hiện trong hình 3 [29].



Hình 3. Sơ đồ giải thích quá trình dẫn thuốc tới ruột kết.

Hydrogel nhạy pH được sử dụng thường xuyên nhất để chế tạo các công thức kiểm soát việc giải phóng thuốc uống. Hydrogel nhạy cảm pH tham gia vào việc chế tạo các hệ thống giải phóng thuốc phân hủy sinh học [30, 31].

Các loại hydrogel này là tác nhân lý tưởng cho việc khoan vùng vị trí cung cấp các thuốc kháng sinh, chẳng hạn như amoxycillin và metronidazol trong dạ dày để điều trị helicobacter

pylori. Hydrogel nhạy pH được đặt bên trong viên nang hoặc chất mang silicone để điều chỉnh việc giải phóng thuốc khi hệ hydrogel bị ép. Hydrogel nhạy pH cũng được sử dụng làm cảm biến sinh học và các bộ chuyển mạch thăm thẫu [32].

Hệ nhạy nhiệt-pH: nhiều loại hydrogel nhạy nhiệt và pH đã được tập trung nghiên cứu. Richter và cộng sự [31] đã nghiên cứu ra hạt nano-gel thông minh cho các ứng dụng y học có cấu trúc core-shell bao gồm phân tử polyoxa nhạy nhiệt cao như phần lõi và polyme acrylic nhạy pH như phần vỏ, tổng hợp bằng cách thêm acrylic axit hoặc các phụ gia của nó tới dung dịch nhũ tương của các hạt nano polyoxa, sức khí nitơ, để oxy, thêm chất tạo lưới. Một hydrogel thông minh, đồng đáp ứng môi trường với mức độ hút ẩm và mức độ trương cao, nguồn đáp ứng là giá trị của nhiệt độ và pH của môi trường xung quanh đã được tổng hợp từ axit 2-acrylamit-2-metyl propanesulfonic và NIPAM. Microgel của dioxyt NIPAM-metacrylic axit/kẽm có tính nhạy với nhiệt độ và pH, với tính hấp thụ đặc biệt các protein, có thể sử dụng để tách loại các protein. Các hydrogel nhạy nhiệt và pH của NIPAM và AAc đã được nghiên cứu. Yang và cộng sự [32] đã chỉ ra rằng, một loại gel nhạy nhiệt và pH, hóa rắn ở nhiệt độ trên 33°C và giãn ra nhanh ở pH trên 6.0 để hấp thụ nước.

Hydrogel nhạy cảm điện: hydrogel cảm ứng điện (nhạy cảm với tín hiệu điện) là loại hydrogel có tác động đáp ứng khi dòng điện chạy qua (trong khi hydrogel nhạy cảm pH thường là các polyme tích điện). Đặc điểm của hydrogel cảm ứng điện là khi đặt vào một điện trường, hydrogel sẽ có biến đổi trạng thái co hoặc trương. Dưới ảnh hưởng của điện trường, các hydrogel cảm ứng điện thường nhả trương hoặc uốn cong tùy thuộc vào hình dạng của gel và vị trí tương đối so với các điện cực. Hiện tượng uốn xảy ra khi trục chính của gel nằm song song (nhưng không tiếp xúc) với các điện cực, trong khi hiện tượng nhả trương xảy ra khi hydrogel nằm vuông góc với điện cực [33, 34].

Polyacrylamit thủy phân từng phần hydrogel được đặt tiếp xúc trực tiếp với cực dương và cực âm điện cực, một hiệu điện thế được thiết lập. Ion H^+ di chuyển đến các khu vực của cực âm, điều này dẫn đến sự mất nước ở phía cực dương. Trong lúc đó, các điện tử bị hút tập trung giữa các bề mặt cực dương và các nhóm axit acrylic mang điện tích âm tạo ra một lực căng dọc theo trục gel. Hai hiện tượng này dẫn đến sự co của hydrogel trên phía cực dương [35, 36].

Hydrogel cảm ứng điện - trên cơ sở là các hydrogel nhạy cảm pH - có thể chuyển đổi năng lượng hóa học thành năng lượng cơ học đã được ứng dụng trong kiểm soát phân phối thuốc... Những hệ thống hydrogel cảm ứng điện có thể phục vụ như một động cơ hay cơ bắp nhân tạo trong nhiều ứng dụng. Khi đặt vào trong một điện cực dao động, hydrogel có thể nhanh chóng lặp lại chuyển động dao động của điện cực, hình ảnh chuyển động xoắn tương tự chuyển động của giun đất [35, 36].

Hydrogel nhạy cảm ánh sáng: vì sự kích thích của ánh sáng có thể được áp dụng ngay lập tức với số lượng xác định và có độ chính xác cao, điều này tạo cho hydrogel cảm ứng ánh sáng một số lợi thế so với những sản phẩm khác. Ngoài ra, khả năng tức thời

cung cấp các kích ứng biến đổi sol-gel làm cho polyme cảm ứng ánh sáng đáp ứng khả năng ứng dụng cho các thiết bị chuyển mạch quang học, bộ phận hiển thị và hệ thống phân phối thuốc nhỏ mắt [35, 36]. Hydrogel cảm ứng ánh sáng có thể được sử dụng trong phát triển cơ bắp nhân tạo đáp ứng ánh sáng hay trong việc chế tạo tại chỗ cho mô sụn kỹ thuật. Trong nghiên cứu mới nhất, hệ gel có thể trải qua quá trình polyme quang hóa sau khi thăm thẫu qua da, điều này mở ra khả năng ứng dụng cho các thiết bị nhả thuốc đúng vị trí mong muốn [34, 37]. Hydrogel nhạy sáng có thể được chia thành hydrogel nhạy ánh sáng UV và hydrogel nhạy ánh sáng nhìn thấy. Không giống như ánh sáng tia cực tím, ánh sáng nhìn thấy là có sẵn, không tốn kém, an toàn, sạch và dễ dàng thao tác [33, 36]. Hydrogel nhạy ánh sáng có thể được sử dụng trong việc chế tạo các cơ nhân tạo nhạy cảm với ánh sáng, bộ phận chuyển mạch và các bộ nhớ, hoặc được sử dụng để phát triển hệ chất mang nano nhạy sáng nhân khoa [22].

Hydrogel nhạy cảm enzym: đây là một loại hydrogel được sử dụng chủ yếu để nhằm đưa thuốc tới đại tràng. Sự hiện diện của các monome nhạy cảm pH và tác nhân liên kết chéo azo trong cấu trúc là nguyên nhân chính tạo ra khả năng của hydrogel nhạy cảm enzym đặc hiệu đại tràng [38]. Khi các hydrogel đi qua đường tiêu hóa, khả năng trương của hydrogel tăng với độ tăng của pH do sự hiện diện của polyme nhạy cảm pH. Khi đến đại tràng, các hydrogel đã đạt đến độ trương nhất định, cho phép các tác nhân liên kết chéo tiếp xúc với các enzym (azo reductasa) hoặc các thành phần môi trường. Theo đó, mạng lưới hydrogel dần dần bị phân rã bởi sự phân cắt các liên kết ngang và thuốc giữ trong mạng lưới được giải phóng [38]. Hydrogel nhạy cảm enzym đã trở nên ngày càng quan trọng trong các lĩnh vực y sinh học vì tiềm năng ứng dụng cho việc chế tạo mô và các hệ phân phối thuốc. Trong các ứng dụng này, các hydrogel nhạy cảm enzym và có khả năng phân hủy sinh học đã được điều chế bằng cách sử dụng các polyme phân hủy sinh học. Hydrogel nhạy cảm enzym là vật liệu đầy hứa hẹn cho việc chế tạo cảm biến enzym và các hệ phân phối thuốc nhạy cảm enzym. Loại vật liệu này cũng có thể bảo vệ các protein thuốc không bị phân rã bởi các enzym phân giải protein trong dạ dày, do tỷ lệ trương thấp tại môi trường pH thấp [38].

Hydrogel nhạy cảm đường: một trong những vấn đề khó khăn nhất trong việc kiểm soát việc giải phóng thuốc là sự phát triển hệ thống tự điều chỉnh việc cung cấp insulin. Việc cung cấp insulin rất khác với việc cung cấp các loại thuốc khác, vì insulin phải được cung cấp một lượng xác định vào đúng thời điểm cần thiết. Do đó, hệ thống cung cấp insulin tự điều chỉnh đòi hỏi khả năng đáp ứng với glucoza và một cơ chế tự động ngắt. Nhiều hệ thống hydrogel đã được phát triển để điều chỉnh việc cung cấp insulin, và tất cả các sản phẩm này có một thành phần đáp ứng với đường được thiết lập trong hệ thống [34, 35]. Nhiều hệ hydrogel thông minh đáp ứng việc cung cấp insulin đã được nghiên cứu. Các polyme cation nhạy pH có chứa insulin và enzym oxy hóa glucoza có thể trương lên để đáp ứng với mức đường trong máu và giải phóng insulin chứa trong hệ polyme theo cơ chế tự động chuyển hóa. Một cách tiếp cận khác là nghiên cứu dựa trên sự cạnh tranh trong các liên kết của insulin hoặc insulin và đường glucoza với một số

hữu hạn các đầu liên kết của concanavalin A (Con A). Lectins là các carbohydrat gắn kết với protein, tương tác với glycoprotein và glycolipit trên bề mặt tế bào và kích thích nhiều hiệu ứng khác nhau như ngưng kết tế bào, kết dính tế bào trên bề mặt, và các phản ứng tương tự hormon. Liên kết carbohydrat là đặc tính duy nhất chỉ có ở lectins rất hữu ích cho việc tạo ra các hệ nhạy cảm đường. Vì vậy, một số nhà nghiên cứu đã tập trung vào các thuộc tính gắn kết glucoza của Con A, một lectin sở hữu bốn vị trí liên kết [34, 35]. Ngoài hai cách tiếp cận nêu trên, hydrogel tổng hợp với một nhóm axit phenylboronic được xem như là một cách tiếp cận khác trong việc phát triển các hệ thống thông minh cung cấp đáp ứng kích thích [36]. Hydrogel được chế tạo để có thể biến đổi trạng thái pha sol-gel tùy thuộc vào nồng độ đường trong môi trường. Quá trình đảo trạng thái pha sol-gel đòi hỏi các liên kết chéo có khả năng đáp ứng với đường. Các hạt nano nhạy cảm đường để kiểm soát lượng insulin cung cấp đã được phát triển cùng với hydrogel nhạy cảm glucoza [36]. Một bộ điều khiển dòng chảy thủy lực nhạy cảm với glucose có thể được tạo ra khi sử dụng một hệ màng xốp có chứa một bộ lọc xốp ghép với hệ polyme polyanions đã cố định các enzym oxy hóa glucoza [34]. Hydrogel nhạy cảm gluco được sử dụng để chế tạo hệ nén ép hydrogel từ insulin. Việc này có thể xảy ra khi quá trình nghịch đảo pha sol-gel diễn ra tùy thuộc vào nồng độ đường trong môi trường.

Hydrogel nhạy cảm áp suất: việc nghiên cứu hydrogel nhạy cảm áp suất được dựa trên cơ sở các hydrogel trải qua trạng thái chuyển pha khi chịu tác động của áp suất, dẫn đến thay đổi về thể tích theo các tính toán nhiệt động học đối với các hydrogel không tinh diện về lý thuyết. Theo lý thuyết, hydrogel suy giảm về thể tích ở áp suất thấp và giãn nở ở áp suất cao [33].

Hydrogel nhạy nhiệt kép: các copolyme nhạy nhiệt kép bao gồm các copolyme khối tạo cấu trúc mixen, copolyme ngẫu nhiên và micro gel lõi - vỏ.

Gần đây, Sumaru và cộng sự [39] đã tổng hợp polyme chức năng đa đáp ứng bằng cách biến tính PNIPAM với spirobenzopyran. Chất mang màu này có 4 cấu dạng bền và tỷ lệ mỗi dạng phụ thuộc vào pH cũng như chiếu xạ ánh sáng. Các tác giả đã nghiên cứu hiệu ứng phối hợp của quá trình chiếu xạ và những thay đổi nhiệt độ, pH tới tính chất chuyển pha của dung dịch polyme trong nước. Họ thấy rằng, dung dịch copolyme có đáp ứng công logic đối với quá trình chiếu xạ và nhiệt độ tăng theo 3 kiểu khác nhau phụ thuộc vào pH của dung dịch. Tính chất này có thể là do tương tác giữa các mạch chính PNIPAM nhạy nhiệt và phần spirobenzopyran nhạy pH và quang. Các phép đo từ ngoại khả kiến đối với dung dịch copolyme trong nước ở những nhiệt độ khác nhau chứng tỏ môi trường điện môi của copolyme thay đổi liên tục theo nhiệt độ thậm chí là rất thấp [40]. Kết quả này minh chứng quá trình định hướng yếu cục bộ của các phân tử nước xung quanh polyme giảm dần trong giai đoạn đầu của quá trình dẫn đến sự tách pha do nhiệt.

Sershen và cộng sự [41, 42] đã tổng hợp các polyme composít vỏ nano nhạy nhiệt: các hạt nano với lõi điện môi được bọc một lớp vỏ kim loại. Để chuyển ánh sáng thành nhiệt, lớp vỏ nano vàng

được gắn vào polyme nhạy nhiệt PNIPAM-co-AAM. Copolyme này không thể hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến và hồng ngoại gần. Bởi vậy, sự hấp thụ của composít được quyết định bởi vỏ nano, có thể thiết kế để tăng tối đa quá trình hấp thụ trong vùng phổ của nguồn sáng. Các phân tử thuốc cũng có thể được giữ trong hydrogel composít trương, sau đó được cấy ghép vào cơ thể người. Bằng cách chiếu xạ hydrogel đã cấy ghép, thuốc sẽ giải phóng, cho phép composít polyme vỏ nano này được sử dụng trong các hệ vận chuyển thuốc được điều chỉnh bằng quang và nhiệt.

Một loại microgel lai tạo khác có tính chất đáp ứng quang trong vùng phổ hồng ngoại gần đã được tổng hợp từ PNIPAM-co-AAM và các thanh nano vàng được thiết kế để hấp thụ bức xạ vùng hồng ngoại gần. Khi chiếu xạ ở 810 nm, các hạt lai tạo này co lại khoảng 53%. Các microgel nhạy nhiệt quang này cũng có tiềm năng ứng dụng trong các hệ vận chuyển thuốc [25, 36].

Cảm biến sinh học (biosensor)

Các loại hydrogel thông minh được đề cập ở trên có thể được sử dụng để chế tạo cảm biến sinh học. Theo định nghĩa do Hiệp hội quốc tế hóa học và ứng dụng (IUPAC) đề xuất, cảm biến sinh học là linh kiện cung cấp thông tin phân tích định lượng hoặc bán định lượng, trong đó sử dụng bộ phận có nguồn gốc sinh học để tiếp nhận thông tin từ đối tượng cần phân tích. Trong thời gian gần đây, các nghiên cứu về cảm biến sinh học đã phát triển nhanh bởi vì cảm biến sinh học dễ sử dụng, giá thành thấp, độ nhạy và độ chọn lọc cao, có triển vọng được sử dụng để phát hiện nhanh một số loại dịch bệnh.

Thiết kế của mỗi cảm biến sinh học thường gồm 3 bộ phận: bộ phận có nguồn gốc sinh học dùng để phát hiện đối tượng sinh học cần phân tích, bộ phận dùng để truyền tín hiệu đã được phát hiện, bộ phận thứ ba là đầu dò sử dụng một hệ hiển thị. Trong đó, bộ phận nhận diện thành phần sinh học thường được cố định trên một vật liệu nền có thể là kim loại, polymer, thủy tinh, giấy hoặc composít [43].

Cảm biến sinh học được phân loại dựa trên các cơ sở khác nhau:

- Theo kỹ thuật chế tạo: gồm cảm biến sinh học trên cơ sở cộng hưởng plasmon bề mặt, cảm biến sinh học trên cơ sở tranzito hiệu ứng trường hoặc cảm biến sinh học sử dụng các hạt nano bạc [44].

- Theo đối tượng cần được phân tích, gồm 4 loại: axit nucleic/DNA, enzym, kháng thể/kháng nguyên và tế bào [45].

- Theo phương pháp chuyển đổi tín hiệu, gồm 4 loại: sinh học điện hóa, sinh học quang, sinh học nhiệt và sinh học áp điện. Trong đó, cảm biến sinh học điện hóa có cảm biến sinh học điện thế (đo điện thế của điện cực), cảm biến sinh học độ dẫn điện (đo sự thay đổi độ dẫn điện); cảm biến sinh học quang dựa trên sự hấp thụ quang, huỳnh quang, phát quang, cộng hưởng plasmon bề mặt; cảm biến sinh học nhiệt hoạt động trên cơ sở đo sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình phát hiện; cảm biến sinh học áp điện hoạt động trên cơ sở xác định sự thay đổi khối lượng do có sự tương tác sinh học phân tử [46].

Tình hình nghiên cứu hydrogel ở Việt Nam - thực trạng, cơ hội và thách thức

Tại Việt Nam, vật liệu hydrogel đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học. Các cơ sở nghiên cứu trong nước đã công bố nhiều kết quả nghiên cứu cũng như các sản phẩm liên quan đến hydrogel. Một số thành tựu đáng chú ý như nghiên cứu hydrogel siêu hấp thụ nước dùng cho nông nghiệp tạo từ tinh bột sắn biến tính hoặc từ phế thải nông nghiệp (mùn cưa, bã mía) của Viện Hóa học - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, chất mang tải thuốc nano của Nguyễn Xuân Phúc, Trần Đại Lâm, Hà Phương Thư... [1].

Trong hàng thập kỷ qua, giới khoa học Việt Nam đã nghiên cứu về “cảm biến sinh học” và đạt được nhiều kết quả xuất sắc. Trong đó, cảm biến sinh học cấu trúc nano được nghiên cứu nhiều, xuất phát từ nghiên cứu cơ bản định hướng ứng dụng y học nano bắt đầu từ năm 2012 và đã đạt được nhiều kết quả tốt đẹp, được tác giả N. Bích Hà trình bày trong bài tổng quan “Những tiến bộ trong nghiên cứu về vật liệu nano y sinh tại Việt Nam” [47]. Tuy nhiên, theo hiểu biết của tác giả thì hiện nay chưa có công trình nào được công bố tại Việt Nam về nghiên cứu sử dụng hydrogel thông minh để chế tạo cảm biến sinh học.

Có thể nhận thấy, lĩnh vực nghiên cứu vật liệu hydrogel dùng trong y sinh tại Việt Nam vẫn còn rất non trẻ. Đây là một thách thức đối với nền khoa học nước nhà nhưng cũng là cơ hội tốt cho các nhà nghiên cứu trong nước phát huy các khả năng của mình để hòa vào sân chơi lớn quốc tế. Đặc biệt, trong những năm gần đây, lực lượng các nhà khoa học được đào tạo tại nước ngoài với kho tri thức phong phú đã góp phần bổ sung nguồn nhân lực nghiên cứu loại vật liệu này đóng góp cho lĩnh vực y tế nước nhà. Thông qua thực trạng và tình hình nghiên cứu, ứng dụng vật liệu hydrogel tại Việt Nam, đặc biệt trong lĩnh vực y sinh, tác giả có các đề xuất sau:

- Lãnh đạo Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn cần có chủ trương đầu tư nghiên cứu hydrogel trong nông nghiệp, cụ thể là nghiên cứu và sản xuất hydrogel có trộn thêm phân bón dùng cho cây trồng ở những địa phương thường bị khô hạn.

- Các nhà khoa học trong nước nên mở rộng nghiên cứu sử dụng hydrogel thông minh để chế tạo “cảm biến sinh học”. Đây sẽ là một đóng góp có ý nghĩa cho khoa học Việt Nam. Bên cạnh đó, cần nghiên cứu và triển khai sản xuất tải dùng một lần, có thể phân hủy để sử dụng trong y tế và cho trẻ sơ sinh.

Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi cung cấp một cái nhìn tổng quan về lịch sử phát triển các nghiên cứu hydrogel từ các mạng đơn giản đến các vật liệu thông minh. Những vật liệu này đã có một vai trò vững chắc trong sản xuất kính áp tròng, sản phẩm vệ sinh và băng bó vết thương, tuy nhiên các sản phẩm hydrogel thương mại sử dụng trong lĩnh vực y sinh vẫn còn hạn chế. Hiện đã có một số thiết bị phân phối thuốc dựa trên hydrogel được thiết kế, nghiên cứu, một số trường hợp đã được cấp bằng sáng chế, nhưng chi phí sản xuất hydrogel còn cao, làm hạn chế tính thương mại của sản phẩm.

Những lý thuyết hóa học mới về polymer và sự gia tăng hiểu

biết về các quá trình sinh học dẫn đến việc thiết kế các vật liệu linh hoạt và các phương pháp biến tính cấu trúc hydrogel ngày càng phát triển. Với khả năng nhúng các tác nhân dược phẩm vào mạng lưới liên kết ngang ưa nước, hydrogel trở thành vật liệu đầy hứa hẹn trong lĩnh vực dẫn thuốc và giải phóng thuốc cũng như kỹ thuật kiểm soát mô. Mặc dù mang các đặc tính có lợi, hydrogel vẫn còn nhiều thách thức phải vượt qua để có thể được áp dụng lâm sàng. Một điều đáng lưu ý là đa số các sản phẩm vật tư, thiết bị y tế nêu trên đều được nhập khẩu từ nước ngoài.

Có thể thấy rằng, lĩnh vực nghiên cứu vật liệu polyme y sinh dạng hydrogel tại Việt Nam vẫn còn rất mới. Hy vọng trong tương lai sẽ có sự phát triển hơn nữa việc nghiên cứu ứng dụng hydrogel, đặc biệt trong phân phối thuốc và kỹ thuật mô.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ khoa học công nghệ Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng thông qua đề tài mã số T2018-02-14. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Cửu Khoa (2012), Vật liệu nanopolymer trong y dược, vật liệu mới, Chuyên đề Báo cáo phân tích xu hướng công nghệ, Trung tâm Thông tin khoa học và công nghệ, Sở Khoa học và Công nghệ Tp Hồ Chí Minh.
- [2] J. Byeongmoon, A. Gutowska (2002), “Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications”, *Trends. Biotech.*, **20**, p.305.
- [3] K. Pal, A.K. Banthia, D.K. Majumdar (2009), “Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications - a mini review”, *Designed Monomers and Polymers*, **12**, p.197-220.
- [4] S.C. Lee, I.K. Kwon, K. Park (2013), “Hydrogels for delivery of bioactive agents: a historical perspective”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65**, p.17-20.
- [5] V. Compan, A. Andrio, A. Lopez-Aleman, E. Riancho, M.F. Refojo (2008), “Biological oxygen apparent transmissibility of hydrogel contact lenses with and without organosilicon moieties”, *Biomaterials*, **25**(2), pp.359-365.
- [6] S.J. Buwalda, K.W. Boere, P.J. Dijkstra, J. Feijen, T. Vermonden, W.E. Hennink (2014), “Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials”, *Journal of Controlled Release*, **190**, pp.254-273.
- [7] M. Dreifus, O. Wichterle, D. Lim (1960), “Intra-cameral lenses made of hydrocolloidal acrylates”, *Ceskoslovenska Oftalmologie*, **16**, p.154.
- [8] Liat Oss-Ronen, Dror Seliktar (2010), “Photopolymerizable hydrogels made from polymer-conjugated albumin for affinity-based drug delivery”, *Advanced Engineering Materials*, **12**(1-2), pp.B45-B52.
- [9] Jinni Lu and Patrick H. Toy (2009), “Organic polymer supports for synthesis and for reagent and catalyst immobilization”, *Chem. Rev.*, **109**, pp.815-838.
- [10] John A. Gladysz, Verona Tesevic (2008), “Temperature controlled catalyst recycling: new protocols based upon temperature dependent solubilities of fluorinated compounds and solid/liquid phase separations”, *Top. Organomet. Chem.*, **23**, pp.67-89.
- [11] W.E. Hennink and C.F. Van Nostrum (2012), “Novel crosslinking methods to design hydrogels”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **64**, pp.223-236.
- [12] A.M. Mathur, K.F. Hammonds, J. Klier, A.B.J. Scranton (1998), “Equilibrium swelling of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels: effect of swelling medium and synthesis conditions”, *Control. Release*, **54**,

pp.177-184.

[13] S. Nagahara, T. Matsuda (1995), "Catalytic properties of enzymes modified with temperature-responsive polymer chains", *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, pp.611-620.

[14] W.S. Dai, T.A.J. Barbari (2000), "Hollow fibre supported hydrogels with mesh size asymmetry", *Membrane Sci.*, **171**, pp.79-86.

[15] J.J. Sperinde, L.G. Griffith (2003), "Control and prediction of gelation kinetics in enzymatically crosslinked poly(ethylene glycol) hydrogels", *Macromolecules*, **33**, pp.5476-5480.

[16] F. Lim, A.M. Sun (1980), "Microencapsulated islets as bioartificial endocrine pancreas", *Science*, **210(4472)**, pp.908-910.

[17] I.V. Yannas, E. Lee, D.P. Orgill, E.M. Skrabut, G.F. Murphy (1989), "Synthesis and characterization of a model extracellular matrix that induces partial regeneration of adult mammalian skin", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **86**, pp.933-937.

[18] C.C. Lin, A.T. Metters (2006), "Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modelling", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58(12-13)**, pp.1379-1408.

[19] Xavier Banquy, Fernando Suarez, Anteneh Argaw (2009), "Effect of mechanical properties of hydrogel nanoparticles on macrophage cell uptake", *Soft Matter*, **5**, pp.3984-3991.

[20] Snežana S. Ilic-Stojanovic (2012), "Influence of monomer and crosslinker molar ratio on the swelling behaviour of thermosensitive hydrogels", *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, **18(1)**, pp.1-9.

[21] G. Umachitra, Bhaarithidurai (2012), "Disposable baby diaper a threat to the health and environment", *J. Environ. Sci. Eng.*, **54**, pp.447-452.

[22] J.Y. Fang, et al. (2002), "Transdermal iontophoresis of sodium nonivamide acetate: V. Combined effect of physical enhancement methods", *International Journal of Pharmaceutics*, **235(1-2)**, pp.95-105.

[23] Jennifer G. Christie and Uday B. Kompella (2008), "Ophthalmic light sensitive nanocarrier systems", *Drug Discov Today*, **13(3)**, Suppl. 4, pp.124-134.

[24] L.H. Sperling (2006), *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th Edition.

[25] G. Lamberi, S. Cascone (2012), "Controlled release of drugs from hydrogel based matrices systems: experiments and modeling", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **26(4)**, pp.321-330.

[26] Nahla S. Barakat, Ibrahim M. Elbagory, and Alanood S. Almurshedi (2008), "Controlled release carbamebine granule and tablet comprising lipophilic and hydrophilic matrix component", *AAPS PharmSciTech*, **9(4)**, pp.1054-1062.

[27] Anish Kumar Gupta, Abdul Wadood Siddiqui (2012), "Environmental responsive hydrogels: a novel approach in drug delivery system", *Journal of Drug Delivery & Therapeutics*, **2(1)**, pp.1-8.

[28] Sachin Talekar, Sandeep Chavare (2012), "Optimization of immobilization of α -amylase in alginate gel and its comparative biochemical studies with free α -amylase", *Recent Research in Science and Technology*, **4(2)**, pp.1-5.

[29] Fariba Ganji, Samira Vasheghani-Farahani (2010), "Theoretical description of hydrogel swelling: a review", *Iranian Polymer Journal*, **19(5)**,

pp.375-398.

[30] V. Balamuralidhara, T.M. Pramod Kumar, N. Srujana, et al. (2011), "pH sensitive drug delivery system", *American Journal of Drug Discovery and Development*, **1(1)**, pp.24-48.

[31] Andreas Richter, Georgi Paschew, Stephan Klatt, Jens Lienig, Karl-Friedrich Arndt, Hans-Jürgen P. Adler (2008), "Review on hydrogel-based pH sensors and microsensors", *Sensors*, **8**, pp.561-581.

[32] Zhiqiang Yang, Yuehua Zhang, Peter Markland, Victor C. Yang (2002), "Poly(glutamic acid) poly(ethylene glycol) hydrogels prepared by photoinduced polymerization: synthesis, characterization, and preliminary release studies of protein drugs", *J. Biomed. Mater. Res.*, **62**, pp.14-21.

[33] Sudaxshina Murdan (2003), "Electro-responsive drug delivery from hydrogels", *Journal of Controlled Release*, **92**, pp.1-17.

[34] Ruta Masteikova, Zuzana Chalupova, Zdenka Sklusalova (2003), "Stimuli-sensitive hydrogels in controlled and sustained drug delivery", *Medicina*, **39(2)**, pp.19-24.

[35] Kinam Park, Yong Qiu (2001), "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **53**, pp.321-339.

[36] Priya Bawa, Vinees Pillay, Yahya E Choonara, Lisa C. du Toit (2009), "Stimuli-responsive polymers and their applications in drug delivery", *Biomedical Materials*, **4**, pp.1-15.

[37] Brooke L. Beier (2010), "Preliminary characterization of a glucose-sensitive hydrogel", *Annual International Conference of the IEEE EMBS*, 32nd.

[38] Takashi Miyata, Tadashi Urugami, Katsuhiko Nakamae (2002), "Biomolecule sensitive hydrogels", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **54**, pp.79-98.

[39] K. Sumaru, M. Kameda, T. Kanamori (2004), "Characteristic phase transition of aqueous solution of poly(N-isopropylacrylamide) functionalized with spirobenzopyran", *Macromolecules*, **37**, pp.4949-4955.

[40] M. Kameda, K. Sumaru, T. Kanamori, T. Shinbo (2004), "Probing the dielectric environment surrounding poly(N-isopropyl acrylamide) in aqueous solution with covalently attached spirobenzopyran", *Langmuir*, **20**, pp.9315-9319.

[41] S.R. Sershen, S.L. Westcott, N.J. Halas, J.L. West (2000), "Temperature-sensitive polymer-nanoshell composites for photothermally modulated drug delivery", *J. Biomed. Mater. Res.*, **51**, pp.293-298.

[42] S.R. Sershen, S.L. Westcott, J.L. West, N.J. Halas (2001), "An optomechanical nanoshell-polymer composite", *Appl. Phys. B*, **73**, pp.379-381.

[43] J. Tavakoli, Y. Tang (2017), "Hydrogel based sensors for biomedical applications: an updated review", *Polymers*, **9(8)**, p.364.

[44] S.K. Shukla, P.P. Govenda, A. Tiwari (2016), "Advances in biomembranes and lipid self", *Assembly*, **24**, p.143.

[45] Parkley and S.V. Mohan (2019), *Microbial Electrochemical Technology*, Elsevier Inc., Amsterdam.

[46] S.N. Sawant (2017), *Biopolymer Composite and Electronics*, Elsevier Inc. Amsterdam.

[47] N. Bich Ha (2018), "Advances in research on biomedical nanomaterials in Vietnam", *Op. Acc. J. Bio. Eng. & Bio. Sci.*, **2(3)**, Doi: 10.32474/OAJBEB.2018.02.000139.

Đánh giá các dòng lúa (*Oryza sativa*) triển vọng phục vụ cho chương trình sản phẩm lúa gạo quốc gia

Tạ Hồng Lĩnh¹, Trịnh Khắc Quang¹, Trần Văn Quang², Chu Đức Hà^{3*},
Trần Đức Trung¹, Bùi Quang Đăng¹

¹Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam (VAAS)

²Học viện Nông nghiệp Việt Nam

³Viện Di truyền Nông nghiệp, VAAS

Ngày nhận bài 2/8/2019; ngày chuyển phản biện 6/8/2019; ngày nhận phản biện 13/9/2019; ngày chấp nhận đăng 24/9/2019

Tóm tắt:

Phát triển lúa gạo năng suất và chất lượng cao trở thành sản phẩm quốc gia được xem là một trong những chiến lược quan trọng của ngành nông nghiệp. Trong nghiên cứu này, tổng số 17 dòng lúa triển vọng đã được theo dõi và đánh giá trong điều kiện vụ xuân (10 dòng) và vụ mùa (7 dòng) tại Đồng bằng sông Hồng. Kết quả cho thấy, hầu hết các dòng triển vọng đều có đặc điểm nông sinh học tốt. Trong vụ xuân, đã xác định được dòng G8 có năng suất thực thu cao nhất, đạt 7,20 tấn/ha. Trong vụ mùa, đã xác định được dòng 4SS có năng suất thực thu cao nhất, đạt khoảng 5,27 tấn/ha. Cả hai dòng triển vọng này đều có khả năng chống chịu sâu bệnh hại chính ở mức khá, tương đương giống Bắc thơm số 7 (BT7) và Khang dân 18 (KD18). Bên cạnh đó, chất lượng gạo và cảm quan cơm của hai dòng này cũng ở mức khá, tương đương BT7. Kết quả của nghiên cứu này tạo tiền đề cho các bước khảo nghiệm tiếp theo nhằm đề xuất và đưa hai dòng triển vọng G8 và 4SS vào cơ cấu giống lúa cho các tỉnh phía Bắc.

Từ khóa: chất lượng, khảo nghiệm, lúa, năng suất, *Oryza sativa*.

Chỉ số phân loại: 4.1

Mở đầu

Xây dựng và phát triển sản phẩm lúa gạo (*Oryza sativa*) Việt Nam có giá trị hàng hóa cao là một trong những nhiệm vụ cần đạt được tới năm 2020 [1]. Cụ thể, các chương trình chọn giống phải tập trung vào công tác lai tạo và tuyển chọn những dòng/giống lúa năng suất và chất lượng cao, từ đó bổ sung cho cơ cấu giống chủ lực trong cả nước [2]. Rất nhiều dòng/giống lúa triển vọng được tạo ra từ phương pháp truyền thống (lai hữu tính, đột biến) và hiện đại (chọn lọc cá thể sử dụng chỉ thị phân tử, chỉnh sửa hệ gen) đã được công nhận và tiến tới mở rộng trong sản xuất [3].

Một trong những hướng chọn tạo là đưa ra các dòng/giống lúa ngắn ngày, năng suất cao, có khả năng thâm canh [4]. Hơn nữa, các giống lúa trồng đại trà tại địa phương được ghi nhận có xu hướng giảm khả năng chống chịu sâu bệnh, sụt giảm năng suất và chất lượng sau một thời gian dài thâm canh [2]. Vì vậy, đưa vào cơ cấu giống những dòng/giống lúa năng suất, chất lượng được xem là giải pháp hữu hiệu góp phần nâng cao hiệu quả của nghề trồng lúa.

Trong nghiên cứu này, các dòng lúa triển vọng được chọn tạo bằng phương pháp lai truyền thống đã được tiến hành đánh giá khả năng thích ứng thâm canh tại vùng Đồng bằng sông Hồng trong vụ xuân và vụ mùa 2018, từ đó tạo tiền đề cho việc đăng ký khảo nghiệm tại các tỉnh phía Bắc. Những đặc điểm nông sinh học

chính, các yếu tố cấu thành năng suất, năng suất thực thu và khả năng chống chịu sâu bệnh hại của các dòng triển vọng đã được theo dõi trên đồng ruộng. Bên cạnh đó, chất lượng gạo và cơm của các dòng cũng được phân tích.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu nghiên cứu

Nghiên cứu đã sử dụng 10 dòng lúa triển vọng cho công tác đánh giá trong vụ xuân 2018 và 7 dòng lúa triển vọng cho vụ mùa 2018 (bảng 1). Giống KD18 và BT7 được sử dụng làm đối chứng trong nghiên cứu.

Bảng 1. Ký hiệu của các dòng lúa triển vọng.

TT	Ký hiệu dòng	Nguồn gốc	TT	Ký hiệu dòng	Nguồn gốc
1	G1	D11-4	11	1SS	E15S/R2
2	G2	G3-1	12	2SS	E15S/R2
3	G3	G39-1	13	3SS	E15S/R2
4	G4	D11	14	4SS	E15S/R2
5	G5	G57-2	15	5SS	E15S/R29
6	G6	G56-5	16	6SS	E15S/R29
7	G7	KD16 kháng rầy	17	7SS	E15/R16
8	G8	D11			
9	G9	D11-4			
10	G10	M22-2			

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

Evaluation of the promising rice (*Oryza sativa*) lines for the national rice production strategy

Hong Linh Ta¹, Khắc Quang Trinh¹, Văn Quang Tran²,
Duc Ha Chu^{3*}, Duc Trung Tran¹, Quang Dang Bui¹

¹Vietnam Academy of Agricultural Sciences (VAAS)

²Vietnam National University of Agriculture

³Agricultural Genetics Institute, VAAS

Received 2 August 2019; accepted 24 September 2019

Abstract:

Development of high quality and high yielding rice varieties with in the frame of the Program for national product of rice is one of the important components in the strategy for restructuring agriculture sector. In this study, 17 promising rice lines were evaluated during the Spring season (10 lines) and the Summer season (7 lines) of 2018 in the Red River Delta. The results indicated that most of the evaluated lines exhibited the prominent agronomical traits. In the Spring season, G8 line was identified to show the highest yield, 7.20 tons/ha. In the Summer season, 4SS line had the highest yield, at approximately 5.27 tons/ha. Both lines showed good resistance to major pests and diseases, resemble that of Bac thom 7 (BT7) and Khang dân 18 (KD18). Additionally, grain quality and sensory evaluation of cooked rice were reported as good as BT7. The study would provide initial results for further testing of these promising lines and facilitate introducing G8 and 4SS lines to the cropping system of the Northern provinces.

Keywords: *Oryza sativa*, quality, rice, testing, yield.

Classification number: 4.1

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp bố trí thí nghiệm: các thí nghiệm so sánh trên đồng ruộng được bố trí theo kiểu khối ngẫu nhiên với 3 lần nhắc lại [5]. Diện tích ô thí nghiệm là 10 m². Mỗi công thức thí nghiệm được cấy với mật độ 35 khóm/m², cấy 1 dảnh. Lượng phân bón cho 1 ha gồm 500 kg phân vi sinh, 90 kg N, 70 kg P₂O₅, 70 kg K₂O. Bón lót 100% phân vi sinh + 100% P₂O₅ + 40% N. Bón thúc lần 1 sau khi cấy 2 tuần 40% N + 40% K₂O. Bón thúc lần 2 toàn bộ lượng phân còn lại sau khi lúa kết thúc đẻ nhánh một tuần (khoảng 45 ngày sau cấy).

Phương pháp đánh giá khả năng kháng sâu bệnh: thí nghiệm đánh giá khả năng kháng/nhiễm một số loại sâu bệnh hại chính trên đồng ruộng được tiến hành vào vụ xuân và vụ mùa 2018. Các dòng lúa triển vọng được gieo cấy và chăm sóc theo chế độ canh tác tại địa phương, có sử dụng thuốc bảo vệ thực vật. Phản ứng của các dòng lúa với sâu bệnh trên đồng ruộng được theo dõi bằng mắt và ghi nhận theo thang đánh giá của IRRI (2002) [6].

Phương pháp thu thập số liệu: các quan sát và đánh giá được tiến hành dựa theo mô tả trong “Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về khảo nghiệm giá trị canh tác và sử dụng của giống lúa - QCVN 01-55:2011/BNNPTNT” [7].

Phương pháp phân tích chỉ tiêu của hạt gạo: các đặc tính cơ bản như tỷ lệ gạo lật, gạo xát, gạo nguyên, kích thước hạt gạo được đánh giá theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 1643:2008 về gạo trắng - phương pháp thử [8].

Phương pháp đánh giá chất lượng cơm: các bước đánh giá được tiến hành dựa trên mô tả trong Tiêu chuẩn ngành 10TCN590:2004 về ngũ cốc và đậu đỗ - gạo xát - đánh giá chất lượng cảm quan cơm bằng phương pháp cho điểm do Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn ban hành và Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 8373:2010 về gạo trắng - đánh giá chất lượng cảm quan cơm bằng phương pháp cho điểm [9].

Phương pháp phân tích số liệu: phân tích xử lý số liệu được thực hiện bằng phần mềm Microsoft Office và IRRISTAT 5.0.

Kết quả và thảo luận

Kết quả đánh giá các dòng lúa triển vọng trong vụ xuân 2018 tại Đồng bằng sông Hồng

Thời gian sinh trưởng của các dòng theo dõi trong vụ xuân 2018 biến động từ 130 đến 140 ngày. Phần lớn các dòng triển vọng có thời gian sinh trưởng tương đương với BT7 (136 ngày) và KD18 (133 ngày), phù hợp với vụ xuân muộn. Chiều cao cây của các dòng biến động trong khoảng 106,3-114,6 cm, thuộc nhóm bán lùn, thuận tiện cho thâm canh. Bên cạnh đó, các dòng theo dõi có số lá/thân chính dao động 14-15 lá, xấp xỉ với KD18 (15 lá) và BT7 (16 lá). Kết quả theo dõi kích thước lá đồng của các dòng triển vọng được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Đặc điểm nông sinh học của các dòng lúa triển vọng trong vụ xuân 2018.

TT	Dòng/ giống	Thời gian sinh trưởng (ngày)	Chiều cao cây (cm)	Số lá/thân chính	Chiều dài lá đồng (cm)	Chiều rộng lá đồng (cm)
1	G1	133	109,4±4,6	14	32,5±4,0	1,9±0,1
2	G2	130	106,3±4,7	14	30,4±4,2	1,9±0,1
3	G3	136	108,3±3,2	14	33,4±4,0	1,9±0,1
4	G4	138	112,7±2,0	15	35,8±4,6	2,0±0,1
5	G5	135	111,9±4,2	15	30,3±3,7	1,9±0,2
6	G6	134	110,8±2,9	15	37,6±3,0	1,9±0,1
7	G7	140	109,3±3,0	15	35,4±3,5	2,0±0,1
8	G8	139	108,9±3,5	15	40,4±4,2	2,1±0,1
9	G9	133	114,6±5,4	14	34,4±4,1	2,0±0,1
10	G10	139	109,2±5,3	15	32,3±3,4	2,0±0,1
11	KD18	133	107,4±4,1	15	32,0±4,6	1,9±0,1
12	BT7	136	102,6±2,7	16	31,2±3,1	1,8±0,1

Các dòng triển vọng có chiều dài bông chênh lệch nhau không quá lớn (22,6-25,9 cm), đa số đều nhỉnh hơn KD18 (23,3 cm) và BT7 (23,2 cm) (bảng 3). Bên cạnh đó, hầu hết các dòng đều trở thoát, thể hiện ở chiều dài cổ bông đạt giá trị dương, tương tự như KD18 (3,5 cm) và BT7 (4,7 cm). Số gié cấp 1 của các dòng triển vọng dao động 7,7-13,1, ở mức tương đương và nhiều hơn so với BT7 (10,7 gié) và KD18 (10,7 gié), ngoại trừ G1 (7,7 gié) và G8 (10,4 gié). Theo phân loại mức độ mật độ hạt/bông cho thấy các dòng G2, G6, và KD18 có hạt xếp sít, các dòng còn lại có mật độ hạt ở mức thưa hoặc trung bình (bảng 3).

Bảng 3. Đặc điểm cấu trúc bông của các dòng lúa triển vọng trong vụ xuân 2018.

TT	Dòng/ giống	Chiều dài bông (cm)	Chiều dài cổ bông (cm)	Số gié cấp 1	Số hạt/ bông	Xếp loại hạt
1	G1	22,6	2,2	7,7	6,4	Thưa
2	G2	22,8	5,1	11,1	9,2	Sít
3	G3	23,4	2,1	10,7	6,8	Thưa
4	G4	24,7	4,5	11,9	7,4	Trung bình
5	G5	22,9	0,6	11,3	5,6	Thưa
6	G6	23,9	0,1	13,1	8,1	Sít
7	G7	23,4	0,6	11,0	6,0	Thưa
8	G8	25,9	4,7	10,4	6,8	Thưa
9	G9	24,0	2,0	11,0	7,2	Trung bình
10	G10	22,9	2,7	10,9	6,4	Thưa
11	KD18	23,3	3,5	10,7	10,1	Sít
12	BT7	23,2	4,7	10,7	6,8	Thưa

Trong vụ xuân 2018, các yếu tố cấu thành năng suất của 10 dòng triển vọng được thu thập và phân tích. Số bông/khóm của các dòng dao động 5,2-7,5, thấp hơn so với KD18 (7 bông/khóm) và BT7 (7,8 bông/khóm). Trong khi đó, số hạt/bông của các dòng đạt 129,2-210,0 (KD18 và BT7 đạt lần lượt là 235 và 157,9 hạt/bông). Kết quả ở bảng 4 cho thấy, các dòng lúa triển vọng có tỷ lệ hạt chắc tương đối cao, dòng G1, G5, G8 và G9 có tỷ lệ hạt chắc ở mức tương đương so với BT7 (98%) và KD18 (96%). Bên cạnh đó, khối lượng 1.000 hạt của các dòng triển vọng dao động 22,5-28,6 g, cao hơn hẳn so với KD18 (19,6 g) và BT7 (20,8 g). Năng suất thực thu của các dòng dao động 5,70-7,20 tấn/ha. Dòng G8 đạt năng suất thực thu cao nhất là 7,20 tấn/ha, sai khác có ý nghĩa so với đối chứng (bảng 4).

Bảng 4. Các yếu tố cấu thành năng suất và năng suất thực thu của các dòng lúa triển vọng trong vụ xuân 2018.

TT	Dòng/ giống	Số bông/ khóm	Số hạt/bông	Tỷ lệ hạt chắc	P _{1.000} (g)	Năng suất thực thu (tấn/ha)
1	G1	7,2	195,6	93	25,3	6,90
2	G2	5,2	209,6	82	26,5	6,10
3	G3	5,4	210,0	85	24,0	6,25
4	G4	6,8	146,6	85	28,6	7,00
5	G5	7,0	129,2	93	26,1	6,40
6	G6	6,6	194,6	79	23,9	6,50
7	G7	5,4	205,7	85	22,5	5,95
8	G8	7,5	176,0	94	23,0	7,20
9	G9	6,4	171,8	96	27,7	6,90
10	G10	5,9	159,1	90	24,6	5,70
11	KD18	7,0	235,0	96	19,6	7,80
12	BT7	7,8	157,9	98	20,8	6,40
CV%						7,5
LSD _{0,05}						8,4

Khả năng chống chịu tốt với sâu bệnh hại cũng là một yếu tố quan trọng được đánh giá trên các dòng triển vọng. Quan sát trên đồng ruộng trong vụ xuân 2018 cho thấy, các dòng triển vọng nhìn chung không nhiễm hoặc nhiễm nhẹ với một số sâu bệnh hại chính (sâu đục thân, sâu cuốn lá, rầy nâu, bệnh đạo ôn, bệnh khô vằn và bệnh bạc lá), ở mức tương đương so với đối chứng. Phân tích hạt gạo cho thấy hầu hết các dòng triển vọng có hạt xếp vào loại thon dài, ngoại trừ dòng G1 có hạt trung bình. Đồng thời, tỷ lệ gạo lật của các dòng lúa không có sự chênh lệch quá lớn so với KD18 và BT7, dao động 68-92% (bảng 5). Tỷ lệ bạc bụng của các dòng lúa nghiên cứu đạt từ điểm 1-5, tương tự như đối chứng BT7 (điểm 1) và KD18 (điểm 5). 3 dòng G5, G8 và G10 có mùi thơm nhẹ, trong khi các dòng còn lại đều không thơm (điểm 1).

Bảng 5. Chất lượng gạo của các dòng lúa triển vọng trong vụ xuân 2018.

TT	Dòng/giống	Tỷ lệ gạo lật (%)	Độ bạc bụng (điểm)	Mùi thơm nội nhũ (điểm)
1	G1	92	5	1
2	G2	84	5	1
3	G4	80	5	1
4	G5	76	1	3
5	G6	88	5	1
6	G8	84	1	3
7	G9	90	5	1
8	G10	68	1	3
9	KD18	82	5	1
10	BT7	76	1	3

Các đánh giá cảm quan về cơm của 10 dòng triển vọng đã được triển khai. Về mùi thơm, các dòng đạt từ điểm 1 (không thơm) đến điểm 3 (rất thơm). Hầu hết cơm của các dòng được đánh giá là mềm và dính, 6 dòng được ghi nhận có độ mềm ở mức tương đương so với BT7 (điểm 4) và 4 dòng có độ mềm cơm giống với KD18 (điểm 2), trong khi độ dính của các dòng tương đương KD18 (điểm 2) và BT7 (điểm 3) (ngoại trừ dòng G1 và G4). 3 dòng có độ bóng được đánh giá tương đương với BT7 (điểm 4), các dòng còn lại dao động từ hơi mờ, xỉn đến hơi bóng, tương đương với KD18 (điểm 2-3) (bảng 6). Đa số các dòng triển vọng có độ ngon cơm được đánh giá từ không ngon đến hơi ngon, tương đương KD18. Về chỉ tiêu độ trắng của cơm, dòng G2 và KD18 được đánh giá điểm 5,

các dòng còn lại đều có độ trắng ở mức thấp hơn và tương đương đối chứng BT7 (điểm 3-4). Như vậy, đánh giá ở mức độ tổng quát, các dòng triển vọng có tổng điểm từ 13 đến 21, nổi trội nhất là 4 dòng G1, G4, G8 và G9 tương đương so với BT7 (bảng 6).

Bảng 6. Cảm quan cơm của các dòng lúa triển vọng trong vụ xuân 2018.

TT	Dòng/ giống	Mùi thơm	Độ mềm	Độ đính	Độ bóng	Độ ngon	Độ trắng	Tổng điểm
1	G1	3	4	4	3	2	4	20
2	G2	1	2	2	2	1	5	13
3	G3	2	2	2	3	2	3	14
4	G4	2	4	4	4	3	4	21
5	G5	2	4	3	3	1	3	16
6	G6	1	2	2	3	2	3	13
7	G7	2	2	2	2	2	4	14
8	G8	2	4	3	3	3	4	19
9	G9	2	4	3	4	3	4	20
10	G10	2	4	3	4	2	3	18
11	KD18	1	2	2	2	1	5	13
12	BT7	3	4	3	4	3	4	21

Tóm lại, thông qua đánh giá đặc điểm nông sinh học, các yếu tố cấu thành năng suất và chất lượng cơm gạo thì dòng G8 đã được lựa chọn. Đây là dòng có thời gian sinh trưởng ngắn (139 ngày trong vụ xuân), lùn cây nên phù hợp cho thâm canh, trổ thoát, hạt xếp thưa. Năng suất thực thu của dòng G8 trong vụ xuân đạt tới 7,2 tấn/ha. Dòng G8 nhiễm nhẹ đối với các loại sâu bệnh hại chính. Chất lượng gạo của dòng G8 ở mức khá, thơm nhẹ, trong khi chất lượng cơm tương đương BT7.

Kết quả đánh giá các dòng lúa triển vọng trong vụ mùa 2018 tại Đồng bằng sông Hồng

Thời gian sinh trưởng của các dòng triển vọng dao động 103-118 ngày vào vụ mùa. Số bộ có thể xếp dòng 3SS thuộc nhóm giống trung ngày, các dòng còn lại thuộc nhóm ngắn ngày (103-113 ngày), tương đương KD18 và BT7. Nhìn chung, các dòng đều có dạng hình đẹp, như thân cứng, đẻ khỏe, gọn, số nhánh hữu hiệu cao, chiều cao trung bình dưới 120 cm. Chiều dài bông của các dòng dao động 14,64-26,58 cm, trong khi hầu hết chiều dài cổ bông của các dòng đều lớn hơn 0, ngoại trừ dòng 1SS không trổ thoát. Số gié cấp 1 trên một bông cái dao động 9,98-14,52, tương đương và nhỉnh hơn so với BT7 (9,91 gié) và KD18 (10,64 gié) (bảng 7).

Bảng 7. Đặc điểm nông sinh học của các dòng lúa triển vọng trong vụ mùa 2018.

TT	Dòng/ giống	Thời gian sinh trưởng (ngày)	Chiều cao cây (cm)	Chiều dài bông (cm)	Chiều dài cổ bông (cm)	Số gié cấp 1
1	1SS	109	115,1±7,6	25,09±2,0	-1,28±2,1	14,52±10,5
2	2SS	111	112,5±4,6	25,69±1,9	2,33±1,9	10,12±1,0
3	3SS	118	117,6±5,6	23,49±1,9	6,53±3,3	11,56±1,2
4	4SS	103	102,7±4,8	14,64±1,7	6,95±2,9	11,61±1,0
5	5SS	113	113,8±5,6	25,63±2,2	2,29±2,8	11,27±1,0
6	6SS	110	104,7±6,8	26,58±1,7	5,38±2,3	9,98±1,2
7	7SS	110	101,4±3,6	24,71±1,8	3,31±2,9	12,37±1,2
8	BT7	109	93,8±4,4	21,82±2,0	5,04±1,4	9,91±0,9
9	KD18	110	103,5±6,3	21,25±2,6	3,79±2,1	10,64±1,3

Xem xét về các yếu tố cấu thành năng suất cho thấy, các dòng có số bông/khóm dao động 4,8-7,0, thấp hơn BT7 và KD18. Số hạt/bông đạt khoảng 154,8-211,7, vượt trội so với KD18 (174,7 hạt/bông) và BT7 (141,2 hạt/bông). Vụ mùa 2018 ghi nhận sự ổn định về thời tiết, vì vậy tỷ lệ hạt chắc của các dòng tương đối cao (85,1-96,0%). Đáng chú ý, khối lượng 1.000 hạt của các dòng đạt rất cao (21,9-31,1 g), vượt trội so với BT7 và KD18. Như vậy, năng suất thực thu của 7 dòng triển vọng đạt ngưỡng 4,35-5,27 tấn/ha, nhỉnh hơn so với BT7 (4,63 tấn/ha) nhưng thấp hơn KD18 (5,93 tấn/ha) (bảng 8).

Bảng 8. Các yếu tố cấu thành năng suất và năng suất thực thu của các dòng lúa triển vọng trong vụ mùa 2018.

TT	Dòng/ giống	Số bông/ khóm	Số hạt/ bông	Tỷ lệ hạt chắc (%)	P _{1.000} (g)	Năng suất thực thu (tấn/ha)
1	1SS	5,1	186,0	96,0	28,8	5,13 ^{abc}
2	2SS	6,9	154,8	90,5	27,2	5,03 ^{abc}
3	3SS	4,8	186,9	85,1	31,1	4,35 ^c
4	4SS	6,1	211,7	87,2	23,3	5,27 ^{abc}
5	5SS	6,0	183,8	89,1	21,9	5,03 ^{abc}
6	6SS	7,0	176,0	85,5	24,2	5,10 ^{abc}
7	7SS	6,9	158,9	87,7	29,0	5,23 ^{abc}
8	BT7	7,2	141,2	93,6	19,3	4,63 ^{bc}
9	KD18	8,8	174,7	93,1	19,0	5,93 ^a
CV%						15,5
LSD _{0,05}						11,2

Trong điều kiện vụ mùa có sử dụng thuốc bảo vệ thực vật, mức độ nhiễm sâu bệnh hại của các dòng triển vọng nhìn chung ở mức nhiễm nhẹ đến trung bình, tương đương đối chứng. Bệnh đốm sọc vi khuẩn gây hại khá rõ trên dòng 2SS, 5SS (điểm 5) và dòng 1SS, 6SS (điểm 3) (bảng 9). Bệnh đạo ôn và khô vằn gần như không ảnh hưởng nhiều đến các dòng, trong khi một số dòng nhiễm nhẹ với bệnh bạc lá (điểm 3). Tương tự, các dòng triển vọng hầu như không bị sâu đục thân, sâu cuốn lá và rầy nâu tấn công trong điều kiện vụ mùa có sử dụng thuốc bảo vệ thực vật.

Bảng 9. Mức độ nhiễm sâu bệnh của các dòng triển vọng trong vụ mùa 2018.

TT	Dòng/ giống	Bệnh hại (điểm)				Sâu hại (điểm)		
		Đốm sọc vi khuẩn	Đạo ôn	Bạc lá	Khô vằn	Đục thân	Cuốn lá	Rầy nâu
1	1SS	3	0	3	0	1	0	0
2	2SS	5	0	3	0	0	0	0
3	3SS	0	0	0	0	1	0	0
4	4SS	0	0	0	3	0	1	0
5	5SS	5	0	3	0	0	0	0
6	6SS	3	0	3	0	0	0	0
7	7SS	0	0	0	0	0	0	0
8	BT7	1	1	0	1	0	1	0
9	KD18	0	0	1	0	1	0	0

Kết quả ở bảng 10 cho thấy, tỷ lệ gạo lật của các dòng dao động 80,0-92,0%, chứng tỏ độ dày vỏ trấu tương đương BT7 và KD18. Hình dạng hạt gạo của tất cả dòng triển vọng được xếp vào dạng thon dài, khác biệt so với đối chứng (dạng hạt bầu). Kiểm tra mùi thơm nội nhũ cho thấy đa số các dòng có mùi thơm nhẹ (điểm 2) và không thơm (điểm 1), ngoại trừ dòng 2SS đạt điểm 3, tương đương BT7 (bảng 10).

Bảng 10. Chất lượng gạo của các dòng lúa triển vọng trong vụ mùa 2018.

TT	Dòng/giống	Tỷ lệ gạo lật (%)	Xếp hạng	Mùi thơm nội nhũ
1	1SS	86,0	Thon dài	2
2	2SS	88,0	Thon dài	3
3	3SS	92,0	Thon dài	1
4	4SS	88,0	Thon dài	2
5	5SS	90,0	Thon dài	2
6	6SS	90,0	Thon dài	1
7	7SS	80,0	Thon dài	1
8	BT7	90,0	Hạt bầu	3
9	KD18	88,0	Hạt bầu	1

Kết quả đánh giá cảm quan cơm cho thấy, 4 dòng (1SS-4SS) đạt chất lượng khá, tương đương BT7, trong khi 3 dòng còn lại đạt chất lượng trung bình. Cụ thể, điểm chấm mùi thơm cơm của các dòng dao động 2,2-3,4, thấp hơn BT7, trong khi mức điểm chấm độ mềm cơm của các dòng đạt 3,6-4,6, ở mức tương đương và nhỉnh hơn BT7. Trong khi đó, tất cả các dòng đều rất trắng cơm (điểm 5). Độ ngon của các dòng dao động 2,8-3,6 điểm, thấp hơn BT7 (bảng 11).

Bảng 11. Cảm quan cơm của các dòng lúa triển vọng trong vụ mùa 2018.

TT	Dòng/giống	Mùi thơm	Độ mềm	Độ trắng	Độ ngon	Tổng	Xếp hạng
1	1SS	3,4	4,2	5	3,4	16,0	Khá
2	2SS	2,4	4,6	5	3,4	15,4	Khá
3	3SS	2,4	4,6	5	3,4	15,4	Khá
4	4SS	2,8	4,0	5	3,6	15,4	Khá
5	5SS	2,4	4,4	5	2,8	14,6	Trung bình
6	6SS	2,2	4,6	5	3,0	14,8	Trung bình
7	7SS	2,4	3,6	5	3,4	14,4	Trung bình
8	BT7	3,8	4,2	4	3,8	15,8	Khá
9	KD18	1,8	2,4	5	1,6	10,8	Kém

Tóm lại, thông qua đánh giá đặc điểm nông sinh học, các yếu tố cấu thành năng suất và chất lượng cơm gạo, dòng 4SS đã được lựa chọn. Đây là dòng có thời gian sinh trưởng ngắn (103 ngày trong vụ mùa), dạng cây lùn, đẻ nhánh khỏe, trổ thoát. Năng suất thực thu của dòng 4SS trong vụ mùa đạt 52,7 tạ/ha. Dòng 4SS nhiễm nhẹ đối với các loại sâu bệnh hại chính. Dòng 4SS có hình

dạng hạt gạo thon dài, trong khi chất lượng cơm ở mức khá, tương đương BT7.

Kết luận

Kết quả sàng lọc 10 dòng lúa triển vọng trong vụ xuân 2018 đã xác định được dòng G8 thể hiện các đặc điểm nông sinh học tốt nhất. Dòng G8 có thời gian sinh trưởng 139 ngày (vụ xuân), cây thấp, bông trổ thoát, hạt xếp thưa. Năng suất thực thu của dòng G8 đạt 7,2 tấn/ha. Dòng G8 nhiễm sâu bệnh hại chính ở mức trung bình, tương đương BT7 và KD18. Chất lượng gạo của dòng G8 ở mức khá, trong khi chất lượng cơm tương đương BT7.

Đánh giá 7 dòng lúa triển vọng trong vụ mùa 2018 đã lựa chọn được dòng 4SS có các tính trạng tốt. Thời gian sinh trưởng của dòng 4SS khoảng 103 ngày, thấp cây, đẻ nhánh khỏe, trổ thoát, năng suất thực thu đạt 5,27 tấn/ha, nhiễm nhẹ đối với các loại sâu bệnh hại chính, ở mức tương đương so với BT7 và KD18. Dòng 4SS có hình dạng hạt gạo thon dài, trong khi chất lượng cơm ở mức khá, tương đương BT7.

Đề nghị tiếp tục tiến hành các bước khảo nghiệm cơ bản, khảo nghiệm mở rộng và khảo nghiệm sản xuất đối với 2 dòng triển vọng G8 và 4SS tại các tỉnh phía Bắc nhằm xây dựng quy trình thâm canh cho giống cũng như đánh giá khả năng cung ứng giống vào mùa vụ tại các tỉnh phía Bắc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2013), *Quyết định số 2765/QĐ-BNN-KHCN phê duyệt Đề án khung phát triển sản phẩm quốc gia “Sản phẩm lúa gạo Việt Nam chất lượng cao, năng suất cao”*.
- [2] Trần Xuân Định, Nguyễn Như Hải, Nguyễn Văn Vương, Phạm Văn Thuyết (2015), “Kết quả điều tra, rà soát giống lúa toàn quốc 2015 phục vụ tái cấu trúc ngành lúa gạo”, *Hội thảo quốc gia về Khoa học cây trồng lần thứ hai*, tr.89-104.
- [3] Q. Zhang (2007), “Strategies for developing Green Super Rice”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, pp.16402-16409.
- [4] M. Demont, P. Rutsaert (2017), “Restructuring the Vietnamese rice sector: Towards increasing sustainability”, *Sustainability*, **9**(2), p.325.
- [5] K.A. Gomez, A.A. Gomez (1984), *Statistical procedures for agricultural research*, 2nd Edition John Wiley & Sons.
- [6] IRRI (2002), *Standard evaluation system for rice*, International Rice Research Institute, 260pp.
- [7] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2011), *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về khảo nghiệm giá trị canh tác và giá trị sử dụng của giống lúa - QCVN 01-55: 2011/BNNPTNT*.
- [8] Bộ Khoa học và Công nghệ (2008), *TCVN 1643:2008 về gạo trắng - phương pháp thử*.
- [9] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2004), *Tiêu chuẩn ngành 10TCN590:2004 về ngũ cốc và đậu đỗ - gạo xát - đánh giá chất lượng cảm quan cơm bằng phương pháp cho điểm*.

Nghiên cứu sử dụng vật liệu sinh học trong tái tạo thảm thực vật trên đất dốc

Nguyễn Thị Minh^{1*}, Nguyễn Thị Khánh Huyền¹, Dương Khôi Khoa²

¹Khoa Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam

²Trung tâm Điều tra và Quy hoạch Đất đai, Tổng cục Quản lý Đất đai

Ngày nhận bài 11/7/2019; ngày chuyển phản biện 16/7/2019; ngày nhận phản biện 19/8/2019; ngày chấp nhận đăng 23/8/2019

Tóm tắt:

Sử dụng vật liệu sinh học (VLSH) có chứa hai chủng nấm rễ có khả năng sinh trưởng phát triển nhanh là *Gigaspora* sp6 và *Dentiscutata nigra* tích hợp với màng che phủ bằng polyester trong tái tạo thảm thực vật (TTV) trên đất dốc đã được chứng minh hiệu quả qua các thí nghiệm kiểm chứng trên nền đất Feralit có độ dốc 15°. Sau 3 tuần theo dõi tỷ lệ mọc của cây giống nhận thấy, ở công thức thí nghiệm (CT2) xuất hiện các cây con mọc xuyên qua màng, trong khi ở CT1 (đối chứng) không sử dụng màng che phủ thì gần như cây con không xuất hiện. Với lớp giữ ẩm bao gồm các vật liệu hữu cơ ở giữa, đồng thời có cấu trúc lưới bên ngoài, màng che phủ đã tạo điều kiện tốt về độ ẩm, nhiệt độ và ánh sáng cho sự phát triển của cây con. Đặc điểm này của màng che phủ sẽ tạo điều kiện cho VLSH phát huy hiệu quả tối đa khi tái tạo TTV. VLSH tích hợp với màng che phủ đã cho hiệu quả tích cực đối với sự sinh trưởng và phát triển của cây trồng, chiều cao cây đậu mèo ở CT2 - có sử dụng VLSH gấp 2 đến 4 lần so với đối chứng tại các thời điểm quan sát. Chỉ số diện tích lá (LAI) ở tuần 2 của công thức thí nghiệm cao gấp 3,67 lần so với công thức đối chứng. Quy trình sử dụng VLSH tích hợp với màng che phủ được xây dựng đơn giản và dễ dàng áp dụng, bao gồm 3 bước chính: (i) Kiểm tra chất lượng VLSH - đảm bảo cho sự sinh trưởng tốt nhất của cây và nấm rễ; (ii) Bổ sung hạt giống (nếu có) - hạt giống phải có khả năng nảy mầm tốt và thời gian nảy mầm ngắn; (iii) Tích hợp màng che phủ - có tác dụng giữ ẩm và hạn chế xói mòn, rửa trôi.

Từ khóa: đất dốc, màng che phủ, nấm rễ nội cộng sinh, tái tạo thảm thực vật, vật liệu sinh học.

Chỉ số phân loại: 4.1

Đặt vấn đề

Các hoạt động của con người gây ảnh hưởng đến chất lượng môi trường. Theo Nguyễn Thị Minh và cs [1], Việt Nam hiện có khoảng 8,5 triệu ha đất trống đồi trọc, hàng năm diện tích đất trống này phải đối mặt với nguy cơ xói mòn và suy thoái đất rất nghiêm trọng do không có TTV che phủ. Đô thị hóa, công nghiệp hóa, xây dựng đập thủy điện, sự ảnh hưởng của biến đổi khí hậu... đều làm giảm diện tích đất nông lâm nghiệp và làm suy giảm TTV che phủ một cách trầm trọng. Đất không được che phủ là nguyên nhân gây nên hiện tượng xói mòn, gây ra lũ lụt đầu nguồn, giảm diện tích đất canh tác, dẫn đến lãng phí nguồn tài nguyên đất; ngoài ra còn làm mất nơi cư trú của nhiều loài sinh vật, gây suy giảm sự đa dạng sinh học [1, 2]. Chính vì vậy, việc nghiên cứu phủ xanh đất trống đồi núi trọc, giảm diện tích đất bị xói mòn, nâng cao độ phì cho đất nhằm tăng cường sức tái sản xuất của đất là vô cùng cần thiết.

Tái tạo TTV che phủ đất là biện pháp tối ưu để hạn chế xói mòn, mất đất và hiện tượng sạt lở đất dốc [2]. Các sản phẩm hiện có tại Việt Nam mới chỉ dừng lại ở mức chế phẩm sinh học hay hóa học có tác dụng phần nào giữ ẩm đất và kích thích cây trồng phát triển. Hiện thị trường Việt Nam chưa có loại VLSH nào có

tính năng tương tự dùng để tái tạo TTV. VLSH và công nghệ tái tạo TTV là một tiến bộ khoa học và công nghệ, có khả năng giữ ẩm đất cao, nâng cao độ phì đất, kích thích và đảm bảo cho sự sinh trưởng và phát triển của cả cây con lẫn các vi sinh vật cộng sinh, giúp tái tạo thành công TTV và rừng tại Việt Nam [1]. Đất đồi núi có rất nhiều tiềm năng phục vụ sự nghiệp phát triển kinh tế - xã hội của cộng đồng. Vùng đất dốc có vai trò ngày càng quan trọng khi ảnh hưởng của biến đổi khí hậu ngày càng rõ rệt, đặc biệt là khi mực nước biển dâng cao, ảnh hưởng xấu đến nhiều vùng châu thổ rộng lớn. Miền đồi núi không chỉ là địa bàn cư trú của người dân mà còn là nơi có thể canh tác nông sản. Chính vì vậy, việc phục hồi sử dụng đất dốc không chỉ đơn thuần là phục hồi tài nguyên mà còn là một trong những hướng đi đúng đắn trong thích ứng với biến đổi khí hậu.

Vì những lý do trên, Tiểu dự án “Phát triển công nghệ sản xuất VLSH của Nhật Bản để tái tạo TTV che phủ tạo cảnh quan và bảo vệ đất dốc ở Việt Nam” theo Thỏa thuận tài trợ số 14/FIRST/1.a/VNUA4 ký ngày 12/5/2017 giữa Ban quản lý Dự án FIRST (Bộ Khoa học và Công nghệ) và Học viện Nông nghiệp Việt Nam đã được thực hiện theo hợp phần tài trợ chuyên gia giỏi nước ngoài về đổi mới, sáng tạo phát triển khoa học và công nghệ. Trong khuôn

*Tác giả liên hệ: Email: NguyenMinh@vnua.edu.vn

Research on using biological material for revegetation on slope land

Thi Minh Nguyen^{1*}, Thi Khanh Huyen Nguyen¹,
Khoi Khoa Duong²

¹Vietnam National University of Agriculture

²General Department of Land Administration

Received 11 July 2019; accepted 23 August 2019

Abstract:

The efficacy of using biological materials containing two *Arbuscular mycorrhizae* strains, *Gigaspora sp6* and *Dentiscutata nigra*, integrated with polyester-covered membrane in revegetation on slope land has been proven ferrallitic soils with a slope of 15°. After 3 weeks of monitoring the growth rate of seedlings, it was seen that the seedlings appeared through the membrane in the treatment formula (CT2) while the seedlings were not appearing in the CT1 formula (control) without using the membrane covering. With a moisturising layer consisting of organic materials in the middle and an external mesh structure, the membrane covering created good conditions of moisture, temperature and light for the development of the seedlings. This feature of the covering membrane would facilitate biological materials to maximise the efficiency of revegetation. Biomass-integrated biological materials had a positive effect on plant growth and development; the height of *Mucuna pruriens* in CT2 was about 2 to 4 times higher as compared with the control at the time of observation. The leaf area index (LAI) at week 2 of the experimental formula was 3.67 times higher than the control. The process of using biological materials integrated with covering membrane is simple and easy to apply, including 3 main steps as follows (i) Checking the quality of biological materials - ensuring the best growth of plants and *Arbuscular mycorrhizae*; (ii) Adding seeds (if any) - seeds must have good germination and short germination time; (iii) Integrating the covering membrane - which has the effect of moisturising and limiting erosion and leaching.

Keywords: *Arbuscular mycorrhizae*, biological materials, covering membrane, revegetation, slope land.

Classification number: 4.1

khô dự án, chúng tôi tiến hành nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất VLSH và công nghệ tái tạo TTV bằng VLSH có chứa nấm rễ nội cộng sinh *Arbuscular mycorrhizae*, dinh dưỡng bổ sung và hạt giống là loại cây chủ cho sự thiết lập cộng sinh của nấm rễ dưới sự tư vấn của chuyên gia Nhật Bản Takuya Marumoto - chuyên gia hàng đầu về công nghệ cải tạo đất và phục hồi môi trường cùng cộng sự. Bên cạnh đó, mô hình thử nghiệm sử dụng VLSH trong tái tạo TTV trên đất dốc cũng được thực hiện để đánh giá hiệu quả mà VLSH mang lại, đồng thời qua đó sẽ hiệu chỉnh các vấn đề nảy sinh để công nghệ tái tạo TTV bằng VLSH hoàn toàn thích ứng với điều kiện Việt Nam, đảm bảo tái tạo thành công TTV, tạo cảnh quan và bảo vệ đất dốc, đưa đến một giải pháp hữu hiệu giúp nâng cao hệ sinh thái và duy trì sự đa dạng sinh học ở Việt Nam.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng VLSH trong tái tạo TTV trên đất dốc. Đây là một phần kết quả nghiên cứu về phát triển công nghệ sản xuất và sử dụng VLSH trong tái tạo TTV trên đất dốc tạo cảnh quan và ngăn chặn các vấn đề thoái hóa đất dốc đang diễn ra ở Việt Nam.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

VLSH được sử dụng là sản phẩm nghiên cứu của Tiểu dự án “Phát triển công nghệ sản xuất VLSH của Nhật Bản để tái tạo TTV che phủ tạo cảnh quan và bảo vệ đất dốc ở Việt Nam” được sản xuất theo quy trình của Nguyễn Thị Minh và cs (2014) [1] với nguồn nguyên liệu bao gồm hai chủng nấm rễ có khả năng sinh trưởng phát triển tốt *Gigaspora sp6* và *Dentiscutata nigra* được phân lập từ vùng đất phù sa cổ và đất thoái hóa bạc màu; hạt giống cây đậu mèo; phối trộn trên chất nền chính là đất phù sa, có bổ sung 15-20 g dinh dưỡng NPK (theo tỷ lệ 15-0-15) cho 1 kg chất nền. Độ ẩm của VLSH sau phối trộn đạt khoảng 20%, giá trị dinh dưỡng và pH của VLSH sau phối trộn không bị thay đổi nhiều so với chất nền ban đầu. Màng che phủ có cấu tạo dạng lưới 3 lớp được sản xuất từ các sợi polyester có độ bền cao trong tự nhiên, với thiết kế lưới tạo độ thoáng khí nhất định cho đất và là giá đỡ hỗ trợ cho cây trồng phát triển trên nền đất dốc.

Để đánh giá thử nghiệm hiệu quả của VLSH, nhóm nghiên cứu tiến hành thiết kế các thí nghiệm ngoài thực địa. Thí nghiệm 1 - Đánh giá hiệu quả của màng che phủ đất, gồm 2 công thức: CT1 - Đối chứng, không sử dụng màng che phủ, đất để trống; CT2 - Chỉ sử dụng màng che phủ đất. Thí nghiệm 1 được bố trí trên vùng đất có độ dốc 15° với diện tích 10 m²/CT. Hạt giống cỏ Alfafa được gieo đều trên bề mặt của cả 2 công thức thí nghiệm. Tiến hành đo đếm trực tiếp tỷ lệ che phủ đất của cỏ mọc trong khu vực thí nghiệm để đánh giá hiệu quả của màng che phủ đất. Tỷ lệ nảy mầm được xác định bằng số lượng hạt nảy mầm trên tổng số hạt được gieo, tỷ lệ che phủ được tính bằng độ che phủ của cây bụi, thảm tươi thông qua việc xác định bằng tỷ lệ phần trăm giữa diện tích chiếm chỗ của cây bụi, thảm tươi và diện tích điều tra của đất. Thí nghiệm 2 - Đánh giá hiệu quả tái tạo TTV gồm 2 công thức: CT1 - Đối chứng (không sử dụng VLSH), có hạt giống (cây con) và dinh dưỡng bổ sung tương đương VLSH; CT2 - Sử dụng VLSH tích hợp màng che phủ. Thí nghiệm được bố trí trên vùng đất có diện tích 100 m²/CT và độ dốc 25°, nền thổ nhưỡng là đất

xám Feralit tại Bắc Giang. Trong thí nghiệm 2, tiến hành theo dõi các chỉ tiêu bao gồm: sinh trưởng phát triển của cây (chiều cao cây và số lá kép), chỉ số diện tích lá (LAI) được xác định bằng cách đo đếm trực tiếp trên cây theo phương pháp đường chéo; tính chất đất trước và sau thí nghiệm (các chỉ tiêu N, P, K tổng số, hàm lượng các bon hữu cơ OC, giá trị pH và độ ẩm đất, mật độ vi sinh vật tổng số và số bào tử nấm rễ) được phân tích theo TCVN. Các thí nghiệm được bố trí tại xã Yên Lạc, huyện Lạng Giang, tỉnh Bắc Giang từ tháng 10/2018.

Các chỉ tiêu đánh giá được phân tích theo các quy chuẩn hiện hành. Chỉ tiêu vi sinh tổng số được xác định theo phương pháp pha loãng Koch và tính số lượng tế bào bằng cách đếm số khuẩn lạc tạo thành khi nuôi cấy trên môi trường chuyên tính bán rắn. Xác định mật độ bào tử nấm AM theo phương pháp đo đếm trực tiếp. Nitơ, lân và kali tổng số được xác định theo phương pháp Kjendahl (TCVN 6498:1999), so màu theo TCVN 4052:1985 và phương pháp quang kế ngọn lửa (TCVN 4053:1985) tương ứng. Xác định OC bằng phương pháp Walkley & Black theo TCVN 6644:2000, pH theo TCVN 4402:1987 và xác định độ ẩm bằng phương pháp sấy khô theo TCVN 1867:2001.

Kết quả và thảo luận

Tính chất của VLSH sử dụng

VLSH được sản xuất theo quy trình của Nguyễn Thị Minh và cs (2014) [1], sử dụng hai chủng nấm rễ có khả năng sinh trưởng phát triển nhanh là *Gigaspora sp6* và *Dentiscutata nigra* được phân lập từ rễ cây cỏ màn trâu và cây xuyên chi trên đất phù sa và đất bạc màu, với chất nền chính là đất phù sa có bổ sung dinh dưỡng NPK. Chất lượng của VLSH sau khi được sản xuất thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Tính chất của VLSH.

Thời gian	Tính chất vật lý		Tính chất hóa học				Tính chất sinh học
	pH_{H_2O}	Độ ẩm (%)	OC (%)	N (%)	P_2O_5 (%)	K_2O (%)	Mật độ AM/100 g bào tử
Ngay sau khi sản xuất	5,50	23,5	0,96	0,26	0,05	1,15	1050
Sau sản xuất 6 tháng	5,63	21,4	0,93	0,24	0,04	1,09	1038

Kết quả cho thấy, sau phối trộn độ ẩm của VLSH đạt 23,5%, ngay sau khi sản xuất và 21,4% sau khi sản xuất 6 tháng, giàu N và K tổng số, hàm lượng lân không thay đổi đáng kể so với hàm lượng lân tổng số có sẵn trong chất nền; pH của VLSH cũng không thay đổi nhiều sau 6 tháng sản xuất. Tính chất của VLSH hoàn toàn phù hợp với yêu cầu về điều kiện sinh trưởng của AM và đáp ứng được việc cung cấp dinh dưỡng cho cây con trong giai đoạn đầu sinh trưởng. Sau 6 tháng sản xuất, các tính chất vật lý, hóa học và sinh học của vật liệu không thay đổi nhiều, vẫn đảm bảo các điều kiện cho nấm rễ và cây con sinh trưởng phát triển. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Nguyễn Thị Minh và cs (2014) [1].

Điều kiện sử dụng VLSH trên đất dốc

VLSH được sử dụng phải đạt tiêu chuẩn: VLSH được sử dụng phải đạt một số tiêu chuẩn chất lượng nhất định theo các tiêu chuẩn của Công ty Takino Filter (Nhật Bản) về độ ẩm (phải đạt khoảng 20-25%), hàm lượng dinh dưỡng và mật độ nấm rễ *Arbuscular mycorrhizae* có trong vật liệu (bảng 1). VLSH của nhóm nghiên cứu sản xuất đã có đầy đủ các thành phần như dinh dưỡng (NPK), giống nấm rễ, vật liệu giữ ẩm, hạt giống phù hợp đảm bảo cho cây con phát triển mà không phải tốn thêm công chăm sóc và chi phí khác như canh tác thông thường, lại đảm bảo cho sự tái tạo TTV trong mọi điều kiện địa hình và đất có vấn đề (đặc biệt là đất nghèo dinh dưỡng).

Hạt giống phải có khả năng nảy mầm tốt và có thời gian nảy mầm ngắn: hạt giống được bổ sung trong VLSH cũng đã được kiểm tra về khả năng nảy mầm và cho kết quả tốt. Hạt đậu mè (*Mucuna pruriens*) và hạt cỏ Alfafa được sử dụng làm hạt giống trong vật liệu có thời gian nảy mầm ngắn (3-4 ngày) và tỷ lệ nảy mầm cao (98-99%) với bộ rễ phát triển nhanh.

Sử dụng màng che phủ: theo kết quả khảo sát thực địa tại 3 tỉnh miền núi phía Bắc (Hà Giang, Sơn La, Bắc Giang), hầu hết các đồi núi trọc đều là đất dốc, có độ dốc khá lớn, thường >20°; đất đai bị thoái hóa, nghèo dinh dưỡng; pH khá thấp, thuộc loại đất chua; TTV nghèo nàn, chủ yếu là một số loại cây thân bụi họ hòa thảo với tỷ lệ che phủ đất thấp (<35%). Vì vậy, nếu sử dụng VLSH theo cách thông thường như Nguyễn Thị Minh và cs (2014, 2016) [1, 3], chỉ trải đều trên bề mặt đất dốc thì rất dễ bị rửa trôi và cuốn đi theo sự xói mòn của đất, đặc biệt xảy ra mạnh khi có mưa lớn. Do đó, cần phải tích hợp VLSH với vật liệu che phủ để tăng hiệu quả của VLSH, đồng thời giữ ẩm và hạn chế xói mòn.

Hiệu quả của màng che phủ trên đất dốc

Để đảm bảo tái tạo thành công TTV, tạo độ che phủ cho đất dốc, ngoài đảm bảo các điều kiện sử dụng VLSH, việc sử dụng kết hợp màng che phủ là một yếu tố quan trọng trong cải tạo và bảo vệ đất dốc. Màng che phủ được thiết kế có lớp giữ ẩm ở giữa có tác dụng giữ lại hầu hết lượng nước mưa và nước tưới đi qua nhưng cây con vẫn có thể xuyên qua được để phát triển, đồng thời có cấu trúc lưới bên ngoài, có tác dụng bảo vệ đất khỏi xói mòn, tạo điều kiện cho VLSH phát huy hiệu quả khi tái tạo TTV. VLSH cũng có thể được tích hợp vào túi sản xuất từ màng che, có lưới bao bọc bằng chất hữu cơ như sợi đay, gai, cọ và được sử dụng tại bất cứ vị trí nào trên đất dốc cần tái tạo TTV.

Kết quả thí nghiệm đánh giá hiệu quả của màng che phủ trên đất dốc (15°) đã khẳng định tác dụng rõ rệt của màng che phủ ở công thức thí nghiệm (CT2). Sau 3 tuần theo dõi cho thấy, ở CT2 xuất hiện các cây con mọc xuyên qua màng, trong khi ở CT1 (đối chứng) không sử dụng màng che phủ thì gần như cây con không xuất hiện. Tiếp tục theo dõi thì tỷ lệ che phủ ở CT2 tăng lên theo thời gian (bảng 2).

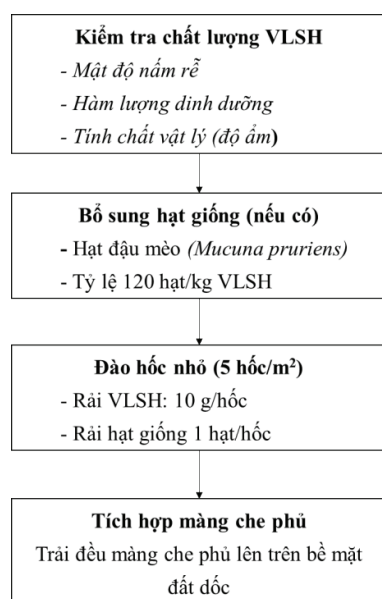
Bảng 2. Hiệu quả của màng che giữ ẩm đến độ che phủ đất của TTV.

Công thức	Độ che phủ (%)					
	Tuần 3	Tuần 4	Tuần 5	Tuần 6	Tuần 7	Tuần 8
CT1 (ĐC)	-	-	-	-	<5,00	<5,00
CT2	<5,00	11,26	25,30	37,74	45,07	56,18

Ở công thức đối chứng (CT1) không sử dụng màng che phủ, đất tại khu vực này được đánh giá là khô cứng, nhiệt độ bề mặt khá cao. Đây là lý do khiến cho hạt giống không nảy mầm được và cây con khó phát triển. Hơn nữa, việc không được che phủ khiến cho lớp đất bề mặt phải đối mặt với hiện tượng xói mòn rửa trôi, việc mất lớp đất bề mặt kéo theo việc mất đi một lượng hạt giống nhất định. Đây cũng là một lý do giải thích cho sự trơ trọi của CT1. Ngược lại, ở CT2 sự nảy mầm và phát triển mạnh mẽ của cây con cho thấy tác dụng tích cực của màng che phủ đối với khu vực đất thí nghiệm. Với lớp giữ ẩm bao gồm các vật liệu hữu cơ ở giữa, đồng thời có cấu trúc lưới bên ngoài, màng che phủ đã tạo điều kiện tốt về độ ẩm, nhiệt độ và vẫn đảm bảo ánh sáng cho sự phát triển của cây con. Đặc điểm này của màng che phủ sẽ tạo điều kiện cho VLSH phát huy hiệu quả tối đa khi tái tạo TTV trên địa hình đất có độ dốc cao và bị thoái hóa.

Quy trình sử dụng VLSH để tái tạo TTV bảo vệ đất dốc

Quy trình sử dụng VLSH kết hợp với màng che phủ được xây dựng một cách đơn giản và dễ áp dụng nhưng giúp tăng hiệu quả của VLSH trên đất dốc (hình 1). VLSH sau khi đảm bảo đầy đủ các tiêu chuẩn về mật độ vi sinh vật hữu ích (mật độ nấm rễ), hàm lượng dinh dưỡng và độ ẩm sẽ được sử dụng bổ sung trực tiếp vào bề mặt đất. Tùy thuộc vào mục đích sử dụng của từng vùng đất mà hạt giống có thể được bổ sung vào cùng với VLSH. Bề mặt đất dốc sẽ được tạo các hốc nhỏ (5 hốc/m²) và được bổ sung VLSH (10 g/

**Hình 1. Quy trình sử dụng VLSH tích hợp màng che phủ.**

hốc) và hạt giống nếu cần (1 hạt đậu mèo/hốc). Màng che phủ làm từ sợi polyester và chất hữu cơ được trải đều trên toàn bộ diện tích đất dốc sau khi hoàn tất quá trình bổ sung VLSH và hạt giống. Việc bổ sung nước tại các vùng đất dốc được che phủ bởi màng tích hợp và VLSH sẽ được thực hiện hoàn toàn phụ thuộc vào thời tiết khí hậu nơi sử dụng, chỉ cần bổ sung nước trong 2 tuần đầu tiên với tần suất 5 ngày/lần vào mùa khô.

Hiệu quả tái tạo TTV trên đất dốc bằng VLSH

Hiệu quả đối với sinh trưởng phát triển của cây chủ: sau 8 tuần thử nghiệm VLSH ngoài thực địa, các chỉ tiêu sinh trưởng của cây đậu mèo được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của xử lý VLSH đến sinh trưởng của cây đậu mèo.

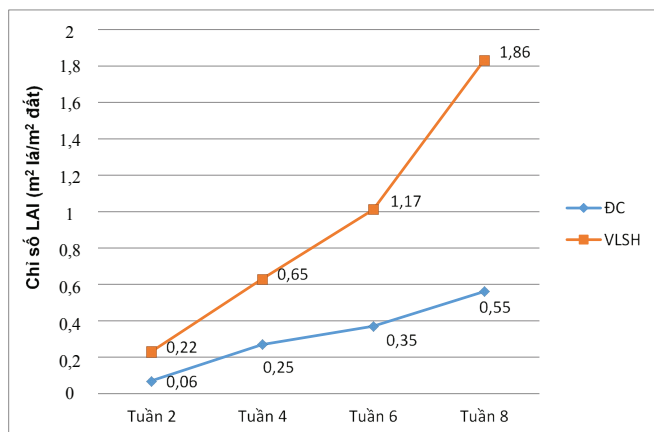
Thời gian	Công thức TN	Tỷ lệ nảy mầm (%)	Chiều cao (cm)	Số lá (lá kép)
Tuần 1	CT1	89,54	-	-
	CT2	98,35	-	-
Tuần 2	CT1	-	5,67	2,15
	CT2	-	11,28	2,65
Tuần 3	CT1	-	7,32	2,73
	CT2	-	15,46	3,87
Tuần 4	CT1	-	10,15	4,33
	CT2	-	40,58	5,98
Tuần 8	CT1	-	47,16	7,26
	CT2	-	97,69	12,03

Kết quả bảng 3 cho thấy, VLSH giúp cây đậu mèo sinh trưởng tốt hơn hẳn so với đối chứng không sử dụng. Các chỉ tiêu theo dõi (chiều cao cây, số lá kép) ở công thức sử dụng VLSH đều cho kết quả cao hơn so với đối chứng. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu của Nguyễn Thị Minh (2007) [4] khi nghiên cứu ảnh hưởng của nấm rễ đến sinh trưởng và phát triển của cây họ đậu trên đất phù sa sông Hồng. VLSH đã cho hiệu quả tích cực đến sự sinh trưởng và phát triển của cây trồng. Điều này được giải thích là do nấm rễ *Arbuscular mycorrhizae* là giống cộng sinh ở vùng rễ của cây, làm mở rộng diện tích hấp thụ của rễ cây, làm cho bộ rễ của cây phát triển mạnh hơn bình thường.

Bên cạnh đó, khi hệ nấm rễ phát triển mạnh thì tỷ lệ xâm nhiễm rễ cây càng lớn, điều này làm tăng khả năng hút thu chất dinh dưỡng từ đất của cây trồng, trong khi *Arbuscular mycorrhizae* được chứng minh là phát triển tốt hơn và kích thích sinh trưởng phát triển của cây họ đậu mạnh hơn do sự cố định nitơ phân tử [5]. Ngược lại, sự liên kết của *Arbuscular mycorrhizae* làm tăng sự hình thành nốt sần ở cây họ đậu, dẫn đến tăng cường sự sinh trưởng phát triển của cây [6-10] nhờ khả năng hấp thụ photpho qua hệ sợi nấm. Chính vì vậy, *Arbuscular mycorrhizae* làm cho hệ cộng sinh phát huy được tối đa những đặc tính tốt trên.

Chiều cao cây đậu mè ở CT2 - có sử dụng VLSH vượt 2 đến 4 lần so với đối chứng tại các thời điểm quan sát (bảng 3). Kết quả thí nghiệm khi so sánh với kết quả của Nguyễn Thị Minh và cs (2016) [3] nghiên cứu về tái tạo TTV tạo tiểu cảnh trên cây họ đậu là cỏ Hoàng lạc (*Arachis pinto*) đã cho thấy tốc độ sinh trưởng cây đậu mè trong thí nghiệm cao hơn so với cỏ Hoàng lạc. Cụ thể, ở tuần thứ 4 của thí nghiệm, cây đậu mè đã có chiều cao gấp xấp xỉ 4 lần so với đối chứng. Trong khi đó, sau 5 tuần thí nghiệm trên cỏ Hoàng lạc, chiều cao cây chỉ gấp gần 1,6 lần so với đối chứng. Một nghiên cứu khác của Kuldeep và cs (2012) [11] trên cây Cúc áo (*Spilanthes acmella Murr*) cho thấy khi sử dụng nấm rễ *Abuscular*, chiều cao cây chủ sau 12 tuần thí nghiệm gấp 1,38 lần so với đối chứng. Tỷ lệ này thấp hơn so với tỷ lệ thu được từ kết quả thí nghiệm của chúng tôi.

LAI của cây chủ (cây đậu mè) cũng là một chỉ tiêu quan trọng trong đánh giá hiệu quả tái tạo TTV của VLSH. Kết quả theo dõi được thể hiện trên hình 2. Ở tuần thứ hai, mức độ che phủ giữa hai công thức đã có sự sai khác (của công thức thí nghiệm cao gấp 3,67 lần so với công thức đối chứng). Ở tuần thứ 2, sự cộng sinh giữa hệ vi sinh và cây trồng đã tạo ra sự chênh lệch về LAI ở 2 công thức. Sự chênh lệch này trở nên rõ ràng hơn từ tuần thứ 4, do lúc này hệ cộng sinh giữa vi sinh vật và cây trồng đã ổn định và hoạt động tốt hơn, làm tăng khả năng hấp thu chất dinh dưỡng của cây trồng (được thể hiện qua việc tăng lên về kích thước lá cây). Kết quả này đã cho thấy tác động rõ rệt của VLSH đến sự sinh trưởng của cây đậu mè.



Hình 2. Sự biến động diện tích lá của cây chủ.

Kết quả trên cũng phù hợp với một kết quả khác của Nguyễn Thị Minh và cs (2014) [1] trong sử dụng VLSH trên cây đậu mè để phủ xanh đất trống, khi mà tỷ lệ giá trị LAI của VLSH so với đối chứng đều tương đồng so với các chỉ số đã đưa ra trong hình 2. Cụ thể, chỉ số LAI trong nghiên cứu này theo các tuần thứ 2, tuần thứ 4, tuần thứ 6 và tuần thứ 8 lần lượt là 0,22; 0,65; 1,17 và 1,86. Sự tương đồng này có thể là do hoạt tính sinh học và sức sống của các chủng nấm rễ AM được sử dụng là tương đương nhau, do điều kiện thí nghiệm trên cùng đối tượng là cây đậu mè và đất thí nghiệm có tính chất của đất xám bạc màu Feralit.

Ảnh hưởng của VLSH đến tính chất đất thí nghiệm:

Bảng 4. Ảnh hưởng của VLSH đến tính chất đất sau 8 tuần thí nghiệm.

Chỉ tiêu		Trước thí nghiệm	Sau thí nghiệm	
			Đối chứng	VLSH
Tính chất vật lý	pH _{H2O}	5,81	5,85	5,76
	Độ ẩm (%)	10,35	12,72	20,31
Tính chất hóa học	OC (%)	0,26	0,26	0,27
	N (%)	0,06	0,07	0,07
	P ₂ O ₅ (%)	0,08	0,09	0,08
	K ₂ O (%)	0,78	0,80	0,80
Tính chất sinh học	Vi sinh vật tổng số (10 ⁶ CFU/g)	1,65	1,84	2,58
	Nấm rễ (bào tử/100 g đất)	5,0	19,0	283

Kết quả bảng 4 cho thấy, trước và sau khi sử dụng VLSH trong khoảng thời gian là 8 tuần thì đa phần các chỉ tiêu nông hóa của đất không có sự thay đổi. Tuy nhiên, các chỉ tiêu về độ ẩm, số lượng bào tử nấm rễ có sự khác biệt giữa công thức sử dụng VLSH và đối chứng. Độ ẩm trong đất tăng hơn so với đối chứng do đất có độ che phủ nên hạn chế được sự thoát hơi nước từ đất, đồng thời sự liên kết giữa rễ - nấm rễ - đất được cải thiện, tăng khả năng giữ nước trong đất, giảm việc mất nước do chảy tràn. Số lượng bào tử nấm rễ trong công thức dùng VLSH cũng tăng lên đáng kể (56,6 lần so với thời điểm trước thí nghiệm và 14,89 lần so với công thức đối chứng). Sự thay đổi không đáng kể của đa số chỉ tiêu phân tích đất có thể là do thời gian thực hiện thí nghiệm chưa đủ dài để các chủng nấm rễ và cây chủ phát huy được hiệu quả. Sự khác biệt rõ rệt về số lượng bào tử nấm rễ là do sự hình thành hệ cộng sinh của nấm rễ có trong VLSH trên cây chủ ở công thức sử dụng, mang lại lợi ích cho cả hai phía, giúp tăng cường sinh trưởng phát triển của cây chủ và tái tạo thành công TTV che phủ.

Kết quả bảng 4 khá phù hợp với nghiên cứu của Nguyễn Thị Minh và cs (2016) [3] khi nghiên cứu về VLSH tái tạo TTV làm tiểu cảnh. Các chỉ tiêu dinh dưỡng tổng số, pH đều không có sự khác biệt sau thời gian 8 tuần. Tuy vậy, trong nghiên cứu của các tác giả trên, mật độ vi sinh vật tổng số có sự sai khác giữa đối chứng và công thức sử dụng VLSH. Chỉ tiêu vi sinh vật tổng số ở công thức sử dụng VLSH cao gấp 10 lần so với đối chứng. Ngoài ra, số bào tử nấm rễ của công thức dùng VLSH cao hơn so với đối chứng là 5,52 lần. Tỷ lệ này thấp hơn so với kết quả nghiên cứu đạt được. Sự khác biệt này có thể là do hiệu quả của màng che phủ và sự khác nhau về tính chất đất khi mà pH đất thí nghiệm trong nghiên cứu của Nguyễn Thị Minh và cs (2016) [3] và sử dụng cây chủ khác nhau. Một vài nghiên cứu cho thấy sự phụ thuộc của mật độ bào tử nấm trong rễ cũng như trong đất đối với sự thay đổi của pH đất. Kết quả của Võ Thị Tú Trinh và cs (2017) [12] cho thấy: tỷ lệ xâm nhiễm của nấm trong rễ ngô dao động và có tương quan thuận với giá trị pH đất (từ 3,6-5,8) tại vùng trồng ngô. Thí nghiệm

của Medeiros và cs (1994) [13] kết luận rằng, trên cây lúa miến (Sorghum), tỷ lệ cộng sinh ở chi *Glomus* spp. gia tăng khi giá trị pH tăng dần trong khoảng 4,0-7,0, tỷ lệ cộng sinh thấp ở pH 4,0 và cao ở pH 5,0; 6,0; 7,0. Kết quả khảo sát cũng phù hợp với nghiên cứu của Trần Thị Dạ Thảo (2012) [14] về tỷ lệ cộng sinh trên cây ngô cũng tăng dần theo sự gia tăng giá trị pH trong khoảng 4,0-6,0. Theo Giovannetti (2000) [15], pH đất ảnh hưởng đến khả năng xâm nhiễm, hình thành bào tử và sự mọc mầm của bào tử. Kết quả của Wang và cs (1993) [16] khi nghiên cứu về ảnh hưởng của pH tới nấm rễ AM cũng đã cho thấy số lượng bào tử trong đất tăng lên theo giá trị pH từ 4,5 đến 7,5.

KẾT LUẬN

Việc sử dụng màng che phủ có tác dụng rõ rệt trong cải tạo đất thông qua khả năng giữ ẩm, bảo vệ đất khỏi xói mòn và tạo điều kiện tối ưu cho hạt giống nảy mầm và cây con phát triển. Sau 8 tuần thử nghiệm, độ che phủ của công thức thí nghiệm (có sử dụng màng che phủ) lên đến 56,18%, trong khi tỷ lệ này là dưới 5% ở công thức đối chứng.

Sử dụng VLSH có tích hợp màng che phủ giúp cây đậu mèo sinh trưởng tốt hơn. Tất cả các chỉ tiêu sinh trưởng phát triển của cây được theo dõi ở công thức thí nghiệm có sử dụng VLSH đều cao hơn so với công thức đối chứng. Trong đó, chỉ số diện tích lá LAI đạt 1,86 tại tuần thứ 8 của thí nghiệm, cây bắt đầu phủ kín diện tích khu đất thực nghiệm, giúp tái tạo thành công TTV, vừa có tác dụng tạo cảnh quan vừa bảo vệ được đất dốc.

Việc sử dụng VLSH tích hợp với màng che phủ đem lại hiệu quả cao hơn trong việc tái tạo TTV do tác dụng giữ ẩm và hạn chế xói mòn của màng che phủ, độ ẩm đất được che phủ lên đến 20,31%, trong khi độ ẩm đất trước thí nghiệm chỉ là 10,35%. Trên cơ sở này, quy trình sử dụng VLSH trong việc tái tạo TTV nhằm bảo vệ đất dốc được xây dựng theo 3 bước: (i) Kiểm tra chất lượng VLSH - đảm bảo cho sự sinh trưởng tốt nhất của cây và nấm rễ; (ii) Bổ sung hạt giống (nếu có) - hạt giống phải có khả năng nảy mầm tốt và thời gian nảy mầm ngắn; (iii) Tích hợp màng che phủ - có tác dụng giữ ẩm và hạn chế xói mòn, rửa trôi.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự tài trợ của Dự án FIRST: "Đẩy mạnh đổi mới, sáng tạo thông qua nghiên cứu, khoa học và công nghệ" theo Thỏa thuận tài trợ số 14/FIRST/1.a/VNUA4. Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn Ban quản lý Dự án First (Bộ Khoa học và Công nghệ) và Học viện Nông nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thực hiện nghiên cứu, đồng thời cảm ơn sâu sắc sự tư vấn trực tiếp của GS.TS Takuya Marumoto, Tổng giám đốc Công ty Takino Filter Inc. (Nhật Bản) trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Thị Minh, Nguyễn Thu Hà, Phan Quốc Hưng (2014), "Nghiên cứu xác định các nguyên liệu chính để sản xuất VLSH nhằm tái tạo TTV phủ xanh", *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, **6**, tr.111-116.
- [2] Arnaud Martin, Carla Khater, Herve Mineau, Suzette Puech (2002),

"Rehabilitation ecology by revegetation. Approach and results from two Mediterranean countries", *Korean Journal of Ecology*, **25**(1), pp.9-17.

- [3] Nguyễn Thị Minh, Nguyễn Thanh Nhân (2016), "Tuyển chọn giống *Arbuscular mycorrhizae* và *Rhizobium* dùng để sản xuất VLSH nhằm tái tạo TTV làm tiểu cảnh trong khuôn viên", *Tạp chí Khoa học Nông nghiệp Việt Nam*, **14**(8), tr.1338-1347.

- [4] Nguyễn Thị Minh (2007), "Hiệu quả của việc xử lý *Arbuscular mycorrhizae* đến sự sinh trưởng và phát triển của cây họ đậu trên đất phù sa sông Hồng", *Tạp chí Khoa học đất Việt Nam*, **28**, tr.27-30.

- [5] R.H. Howeler, E. Sieverding, S.R. Saif (1987), "Practical aspects of mycorrhizal technology in some tropical crops and pastures", *Plant and Soil*, **100**, pp.149-283.

- [6] E.L. Bard, S.M.S. Din, H. Moawad (1988), "Enhancement of nitrogen fixation in lentil, faba bean, and soybean by dual inoculation with rhizobia and mycorrhizae", *Plant and Soil*, **108**, pp.117-124.

- [7] G.J. Benthlenfalvay, R.N. Ames (1987), "Comparison of two methods for quantifying extraradical mycelium of vesicular - arbuscular mycorrhizal fungi", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, pp.834-837.

- [8] M. Gueye, H.G. Diem, Y.R. Dommergues (1987), "Variation in N₂ fixation, N and P contents of mycorrhizal *Vigna unguiculata* in relation to the progressive development of extraradical hyphae of *Glomus mosseae*", *MIRCEN Journal*, **3**, pp.75-86.

- [9] S. Kaur, O.S. Singh (1988), "Response of ricebean to single and combined inoculation with *Rhizobium* and *Glomus* in a P - deficient sterilized soil", *Plant and Soil*, **112**, pp.293-329.

- [10] I. Louis, G. Lim (1988), "Differential response in growth and mycorrhizal colonization of soybean to inoculation with two isolates of *Glomus clarum* in soils of different P availability", *Plant and Soil*, **112**, pp.37-43.

- [11] Y. Kuldeep, et al. (2012), "Arbuscular Mycorrhizal Technology for the Growth Enhancement of Micropropagated *Spilanthes acmella* Murr", *Plant Protect Science*, **48**(1), pp.31-36.

- [12] Võ Thị Tú Trinh, Dương Minh (2017), "Sự phân bố và xâm nhiễm của nấm rễ nội sinh (Vesicular Arbuscular Mycorrhiza - VAM) trong mẫu rễ và đất trồng bắp tại một số tỉnh Đồng bằng sông Cửu Long", *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **53**(B), tr.105-111.

- [13] C.A.B. Medeiros, R.B. Clark, J.R. Ellis (1994), "Effects of excess aluminium on mineral uptake in mycorrhizal sorghum", *Journal of Plant Nutrition*, **17**(8), pp.1399-1416.

- [14] Trần Thị Dạ Thảo (2012), *Nghiên cứu sự cộng sinh của nấm Mycorrhiza trên cây ngô (Zea mays L.) vùng Đông Nam Bộ*, Luận án tiến sĩ nông nghiệp, Trường Đại học Nông lâm TP Hồ Chí Minh.

- [15] M. Giovannetti (2000), "Spore germination and presymbiotic mycelial growth", *Arbuscular mycorrhizas: physiology and function*, pp.47-68.

- [16] G.M. Wang, et al. (1993), "Effects of pH on arbuscular mycorrhiza. Field observations on the long-term liming experiments at Rothamsted and Woburn", *New Phytologist*, **124**, pp.465-472.

Nghiên cứu, xác định và tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng có triển vọng trên đất bãi thải sau khai thác bauxite ở Tây Nguyên

Nguyễn Thành Mên¹, Nguyễn Mạnh Hà^{2*}

¹Viện Khoa học Lâm nghiệp Nam Trung Bộ và Tây Nguyên, Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam

²Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 19/4/2019; ngày chuyển phản biện 25/4/2019; ngày nhận phản biện 28/5/2019; ngày chấp nhận đăng 1/7/2019

Tóm tắt:

Yêu cầu hoàn phục môi trường sau khai thác mỏ nói chung, bauxite ở Tây Nguyên nói riêng đã được quy định tại nhiều văn bản pháp luật, nhưng trên thực tế hoạt động này ở các mỏ khai thác bauxite vẫn còn đang ở bước đầu. Các diện tích hoàn phục môi trường sử dụng các loại cây trồng vẫn theo chủ quan, chưa thật sự hiệu quả. Trên cơ sở các tiêu chí (TC) xác định nhóm thực vật, cây trồng có triển vọng trên các bãi thải sau khai thác bauxite (căn cứ khoa học và yêu cầu thực tiễn, đáp ứng yêu cầu phòng hộ môi trường, cải tạo đất, chống xói mòn phù hợp với thực tế điều kiện tự nhiên của các khu vực mỏ, hiệu quả kinh tế), đã lựa chọn được 8 loài cây trồng có triển vọng gồm: 4 loại cây lâm nghiệp (keo lai, bạch đàn U6, thông ba lá, thông Caribê); 2 loài cây nông nghiệp (điều lợn hột, điều nhuộm) và 2 loài cây che phủ đất (sục sác, cúc đồng). Các loài cây triển vọng đã được tuyển chọn làm cơ sở để bố trí cây trồng, xây dựng các mô hình thử nghiệm hoàn phục môi trường sau khai thác quặng bauxite.

Từ khóa: cải tạo, cây trồng có triển vọng, khai thác bauxite, phục hồi, Tây Nguyên.

Chỉ số phân loại: 4.4

Mở đầu

Việt Nam là một trong những nước có trữ lượng bauxite hàng đầu thế giới, trữ lượng ước tính khoảng 5,5 tỷ tấn (trong đó khoảng 2,1 tỷ tấn là có khả năng khai thác), đứng thứ ba trên thế giới (sau Guinea - 8,6 tỷ tấn và Úc - 7,9 tỷ tấn). Bauxite ở Việt Nam chủ yếu tập trung ở các tỉnh Tây Nguyên, chiếm trên 90% tổng trữ lượng của cả nước, trong đó Gia Lai - Kon Tum khoảng 11%, Đắk Nông 61% và Lâm Đồng 20%. Gần đây, quặng bauxite ở Tây Nguyên đã được khai thác và chế biến với quy mô công nghiệp.

Theo quy định tại Luật Khoáng sản (năm 2010), Luật Bảo vệ môi trường (2014), yêu cầu các tổ chức, cá nhân phải thực hiện việc hoàn phục môi trường, môi sinh và đất đai sau khi kết thúc từng giai đoạn hoặc toàn bộ hoạt động khai thác khoáng sản; Quyết định số 71/2008/QĐ-TTg ngày 29/5/2008 của Thủ tướng Chính phủ, Nghị định số 19/2015/NĐ-CP ngày 14/2/2015 của Chính phủ [1], Thông tư số 38/2015/TT-BTNMT ngày 20/6/2015 của Bộ Tài nguyên và Môi trường cũng đã quy định về cải tạo, phục hồi môi trường sau khi kết thúc các hoạt động khai thác khoáng sản.

Năm 1976, mỏ bauxit Bảo Lộc (nằm trên địa bàn xã Lộc Phát, cách trung tâm thành phố Bảo Lộc khoảng 9 km về hướng bắc) do Công ty Hóa chất cơ bản miền Nam làm chủ đầu tư đã đưa vào khai thác với công suất theo thiết kế 200.000 tấn quặng tinh/năm.

Với diện tích 165 ha, mỏ bauxit Bảo Lộc đã được khai thác liên tục trên 40 năm, đến năm 2017 thì đóng cửa.

Từ năm 2008 đến nay, trên địa bàn Tây Nguyên, Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam đã triển khai các Dự án tổ hợp bauxite-alumina Lâm Đồng (tại huyện Bảo Lâm, tỉnh Lâm Đồng) với công suất 0,65 triệu tấn alumina/năm và Dự án bauxite-alumina Nhân Cơ (ở huyện Đắk R'Lấp, tỉnh Đắk Nông) với công suất 0,65 triệu tấn alumina/năm. Để bảo đảm hoạt động theo công suất thiết kế, mỗi năm hai dự án này cần khai thác mỏ với diện tích từ 100-120 ha, và trong thời gian hoạt động 30 năm, tổng diện tích mỏ cần khai thác phục vụ cho hai dự án này là trên 3.200 ha. Sau quá trình khai thác và tuyển quặng bauxite, trên khu vực mỏ đã hình thành các bãi thải có diện tích lớn, cần phải cải tạo và phục hồi môi trường theo quy định [2, 3].

Trên thế giới, hoạt động cải tạo và phục hồi môi trường đất thải sau khai thác quặng bauxite đã được nghiên cứu và tiến hành khá lâu ở các nước Australia, Trung Quốc, Brasil... Công việc quan trọng trong quá trình cải tạo, phục hồi môi trường là phải nhanh chóng xây dựng lại thảm thực vật (TTV) trên các vùng mỏ sau khai thác bauxite. Qua đó, nhiều khu rừng đã được thiết lập trên đất mỏ với các loài cây trồng đa dạng đã phát huy tác dụng. Ở Việt Nam, do hoạt động khai thác bauxite mới được triển khai gần đây, các nghiên cứu về lĩnh vực cải tạo, phục hồi môi trường sau khai thác bauxite vẫn còn ít, đặc biệt là nghiên cứu về tuyển chọn

*Tác giả liên hệ: Email: havdl72@gmail.com

Research, identification and selection of promising flora groups on the soil after bauxite exploitation in the Central Highlands

Thanh Men Nguyen¹, Manh Ha Nguyen^{2*}

¹Forest Science Institute of Central Highlands and South of Central Vietnam, Vietnamese Academy of Forest Sciences

²Institute of Geography, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 19 April 2019; accepted 1 July 2019

Abstract:

The requirement for environmental rehabilitation after bauxite mining in the Central Highlands has been stated in many legal documents; however, in practice this activity is still at an early stage. The area that needs to rehabilitate the environment has been grow with some plants subjectively, but ineffectively. Based on the five criteria for identifying promising flora groups on the soil after bauxite exploitation (scientific and practical bases, meeting the requirements of environmental protection, soil improvement, anti-erosion in accordance with the natural conditions of mining areas, and economic efficiency), eight promising species have been identified and selected including four forestry trees (*Acacia mangium* x *Acacia auriculiformis*, *Eucalyptus urophylla*, *Pinus kesiya*, and *Pinus caribaea*), two species of agricultural crops (*Anacardium occidentale*, *Bixa orellana*), and two species of soil plants covering (*Crotalaria anagyroides*, *Wedelia trilobata*). These promising species have been selected as the basis for developing the cultivation models for environmental restoration after bauxite exploitation.

Keywords: bauxite exploitation, promising crops, rehabilitation, restoration, the Central Highlands.

Classification number: 4.4

các nhóm, loài thực vật có triển vọng, có khả năng sinh trưởng, phát triển trên đất thải sau khai thác bauxite. Bài báo này trình bày các TC tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng và kết quả tuyển chọn các loại cây trồng có triển vọng để xây dựng các mô hình thử nghiệm phục hồi đất, TTV trên đất thải sau khai thác bauxite.

Phương pháp nghiên cứu

- Thu thập, kế thừa có chọn lọc các thông tin, tài liệu, số liệu có liên quan tại hai tỉnh Lâm Đồng và Đắk Nông từ các Sở: Tài nguyên và Môi trường, Công thương; các Nghị định, Quyết định, Thông tư của Chính phủ, Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn; các kết quả nghiên cứu đã được công bố có liên quan đến nội dung, lĩnh vực nghiên cứu.

- Thu thập thông tin về hoạt động hoàn phục môi trường sau khai thác khoáng sản đã được thực hiện ở một số khu vực mô tiêu biểu đang triển khai tại Lâm Đồng và Đắk Nông.

- Điều tra, khảo sát thực địa các khu vực mô tại Tân Rai (huyện Bảo Lâm, Lâm Đồng), Bảo Lộc và xã Nhân Cơ (huyện Đắk R'Lấp, Đắk Nông). Lấy mẫu đất phân tích các tính chất lý hóa học tại Phòng phân tích thí nghiệm tổng hợp địa lý, Viện Địa lý (đã được cấp Giấy chứng nhận VILAS 715). Các phương pháp phân tích và so sánh theo Tiêu chuẩn Việt Nam.

- Xác định các TC tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng có triển vọng dựa trên các căn cứ khoa học và yêu cầu thực tiễn; đáp ứng yêu cầu phòng hộ môi trường; cải tạo đất; chống xói mòn phù hợp với thực tế điều kiện tự nhiên của các khu vực mô; hiệu quả kinh tế. Căn cứ xác định các TC tuyển chọn bao gồm:

(1) Việc tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng phải dựa trên điều kiện lập địa của vùng trồng, ở đây là đặc điểm khí hậu và các loại đất sau khai thác mỏ bauxite.

(2) Trên các vùng đất mỏ trước khi khai thác quặng bauxite đã tồn tại các TTV tự nhiên và nhân tạo, trong đó các loài cây bản địa đã tồn tại lâu đời và nhiều loài cây nhập nội có giá trị kinh tế và đã thích nghi với điều kiện tự nhiên ở các khu vực này, cần được chú trọng đúng mức.

(3) Nhóm thực vật và cây trồng tuyển chọn phải là các loài cây có đặc tính sinh trưởng nhanh, có khả năng che phủ đất, ít bị sâu bệnh.

(4) Các vấn đề liên quan đến tập quán canh tác của cộng đồng địa phương nơi có mỏ bauxite, mức độ sẵn sàng về khả năng cung cấp cây giống cũng như yêu cầu kỹ thuật gây trồng phù hợp với điều kiện thực tế và chi phí đầu tư...

- Xác định nhóm thực vật, cây trồng: nhóm thực vật, cây trồng trên đất thải sau khai thác bauxite cần đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật và có khả năng cung cấp sản phẩm có giá trị kinh tế, đa dạng hóa các loại cây trồng trên khu vực phục hồi môi trường:

(1) Nhóm cây trồng chính: là những cây trồng lâm nghiệp, nông nghiệp phù hợp. Nhóm cây này là những loài có giá trị về mặt môi trường (tác dụng phòng hộ, cố định đất) và cung cấp sản phẩm (gỗ, lá, hoa quả) mang lại hiệu quả kinh tế.

(2) Trồng hỗn giao, nông lâm kết hợp: để tăng cường hiệu quả phòng hộ, môi trường, các cây trồng tuyển chọn có khả năng phù hợp với kỹ thuật trồng rừng hỗn giao (cây lâm nghiệp). Bên cạnh đó, tại những nơi đất mỏ sau khai thác bauxite đã được hoàn thổ với thời gian và chiều dày lớp hoàn thổ thích hợp có thể bố trí các mô hình nông lâm kết hợp nhằm tăng hiệu quả sử dụng đất và gia tăng giá trị kinh tế.

(3) Nhóm cây trồng phủ trợ, che phủ đất: góp phần hạn chế bốc hơi nước; giữ ẩm cho đất, giữ ẩm cho cây trồng. Ngoài ra, che phủ đất giúp hệ vi sinh vật trong đất hoạt động tốt hơn, làm đất tơi xốp, tăng khả năng hấp thụ và hoạt tính sinh học của đất, tạo điều kiện cho bộ rễ cây trồng phát triển tốt. Che phủ đất chống xói mòn rửa trôi, hạn chế cỏ dại cạnh tranh với cây trồng, tăng năng suất cây trồng.

- Đánh giá mức độ quan trọng của các TC xác định nhóm thực vật, cây trồng theo 3 mức độ xếp hạng từ 1 đến 3, trong đó, mức độ 1 có tầm quan trọng cao nhất. Trọng số của các TC được xác định theo mức độ quan trọng; mức độ quan trọng 1 có trọng số 3; mức độ quan trọng 2 có trọng số 2 và mức độ quan trọng 3 có trọng số là 1.

- Đánh giá, xác định các loại cây trồng dựa theo mức độ thỏa mãn các yêu cầu của các TC đặt ra, đạt yêu cầu của mỗi TC trên cơ sở mức độ đáp ứng của loài cây đó đối với các nội dung TC. Loài cây được lựa chọn phải đáp ứng được từ 4 TC trở lên; các loài đáp ứng dưới 4 TC đề ra sẽ không được xem là loài có triển vọng.

- Áp dụng phương pháp phân tích định tính kết hợp sàng lọc, đánh giá mức độ thỏa mãn theo các TC và tính điểm theo trọng số để xác định các loại cây trồng có triển vọng trên đất bãi thải sau khai thác bauxite.

- Lập danh mục nhóm thực vật, cây trồng triển vọng theo 3 yếu tố: địa phương, dạng bãi thải và nhóm thực vật.

Kết quả nghiên cứu

Sự hình thành bãi thải sau khai thác quặng bauxite ở Tây Nguyên

Theo kết quả khảo sát hiện trường và điều tra phỏng vấn các cán bộ quản lý, kỹ thuật của các đơn vị đang khai thác mỏ bauxite ở Bảo Lâm và Nhân Cơ cho thấy quy trình công nghệ khai thác mỏ đang thực hiện tương đối đơn giản. Do đặc điểm cấu tạo và phân bố quặng bauxite ở khu vực này nên công nghệ áp dụng là khai thác lộ thiên. Quặng bauxite thô được khai thác ở các khai trường trên khu mỏ đã được quy hoạch. Trước tiên dùng máy ủi tiến hành bóc gạt lớp đất phủ trên thân quặng có chiều dày khoảng 0-1 m sang hai bên. Sau đó cào xúc lớp quặng thô (gồm khoảng 40-50% bauxite + 50-60% tạp vật) dày khoảng 3-5 m (nơi quặng kết tầng cứng phải dùng mìn để phá tơi). Quặng thô được chuyển đi bằng ô tô tải hoặc bằng chuyên tải về các nhà máy tuyển quặng. Đất mỏ sau khi khai thác quặng bauxite xong sẽ được hoàn thổ bằng cách chuyển đất đến và san lấp lại bằng lớp đất mặt đã bóc tại chỗ và đất chuyển từ các khu khai thác bauxite khác đến.

Đặc trưng các bãi thải sau khai thác bauxite

Tùy theo diện tích lô quy hoạch khai thác mà diện tích các bãi thải có sự biến động từ 3-10 ha. Sự xuất hiện các bãi thải có ảnh hưởng đến cảnh quan, địa hình và môi trường đất khu vực mỏ bauxite [4]. Về cảnh quan, các khu vực trước khai thác mỏ chủ yếu là rừng trồng thông ba lá, vườn cà phê và một ít trảng cỏ, cây bụi. Trong quá trình khai thác đã phát quang, dọn sạch gốc cây cho nên sau khi khai thác trở thành các khoảnh đất trống, trơ trụi. Về địa hình địa mạo, do quá trình khai thác đã san gạt lớp đất nguyên thổ có chiều dày từ 0-1 m và bóc lớp quặng dày từ 3-5 m. Do vậy, từ dạng địa hình đồi bát úp, lượn sóng, sau khai thác đã bằng phẳng hơn và độ cao so với mực nước biển giảm đi từ 4,0-5,5 m. Lớp đất màu mỡ, có khả năng canh tác nông lâm nghiệp bên trên đã bị bóc đi. Từ đó ảnh hưởng đến môi trường, nhất là môi trường đất theo hướng bất lợi. Về môi trường đất bãi thải sau khai thác quặng bauxite, qua khảo sát thực địa nhận thấy quá trình khai thác quặng lấy đi một lượng lớn bauxite với độ dày lớp quặng từ 3-5 m, nhưng ở các bãi thải đã hoàn thổ thì chiều dày lớp đất hoàn thổ chỉ từ 0,8-

Bảng 1. Kết quả phân tích thành phần chất lượng đất khu vực mỏ bauxite Tây Nguyên.

Tầng đất (cm)	pH _{KCl}	OC (%)	Tổng N (%)	Tổng P (%P ₂ O ₅)	Tổng K (%K ₂ O)	Photpho đễ tiêu (mgP ₂ O ₅ /100 g)	Kali dễ tiêu (mg K ₂ O /100 g)	TPCG (%)		
								Cát	Bột	Sét
TR5	Bãi thải được hoàn thổ từ năm 2013 khu vực mỏ bauxite Tân Rai (cây trồng: keo lai, keo lá tràm, thông bá, lá thông Caribe, tràm Úc, bạch đàn...)									
0-10	4,81	1,404	0,162	0,130	0,033	9,73	2,10	35,74	18,32	45,94
10-40	5,03	1,195	0,144	0,120	0,052	7,16	2,17	27,24	18,50	54,26
> 40	5,55	0,829	0,123	0,150	0,032	6,01	2,02	33,18	15,72	51,10
TR2	Bãi thải được hoàn thổ từ năm 2016 mỏ bauxite Tân Rai (trồng keo lai)									
0-18	4,46	2,958	0,138	0,080	0,011	1,72	2,00	22,3	13,04	64,66
18-50	4,30	3,834	0,191	0,100	0,014	2,86	4,39	25,36	15,22	59,42
>50	5,94	0,452	0,020	0,160	0,007	5,44	1,82	41,2	27,14	31,66
BL1	Bãi thải được hoàn thổ từ năm 2016 mỏ bauxite Bảo Lộc (thực vật: dương xỉ, cỏ Lào, dã quỳ...)									
0-15	4,99	2,373	0,099	0,139	0,02	6,58	1,29	52,61	24,76	22,63
15-42	5,03	1,739	0,078	0,104	0,02	4,87	0,83	33,17	30,24	36,60
> 42	4,75	2,308	0,085	0,099	0,06	6,01	1,05	30,55	29,98	39,47
TR4	Đất chưa khai thác bauxite trồng cà phê khu vực mỏ bauxite Tân Rai									
0-15	4,05	4,222	0,248	0,017	0,017	4,87	4,83	23,2	21,26	55,54
15-30	4,26	3,207	0,166	0,011	0,011	2,86	3,98	15,82	22,44	61,74
>30	4,44	1,282	0,079	0,004	0,004	3,15	1,80	12,3	14,82	72,88
TR3	Đất chưa khai thác bauxite trồng cà phê khu vực mỏ bauxite Tân Rai									
0-25	4,19	6,721	0,229	0,097	0,010	4,58	4,46	45,30	27,44	27,26
25-70	5,04	1,865	0,086	0,085	0,010	3,15	1,63	23,05	29,64	47,31
70-125	5,58	0,574	0,046	0,114	0,020	3,72	2,21	38,71	14,36	46,94
NC1	Đất chưa khai thác bauxite trồng cà phê khu vực mỏ bauxite Nhân Cơ									
0-18	4,28	2,327	0,131	0,214	0,030	8,02	4,58	23,23	15,90	60,87
18-135	5,51	1,658	0,102	0,133	0,010	4,01	1,85	18,59	20,98	60,43
>135	5,58	0,494	0,045	0,128	0,010	4,29	1,20	67,60	14,14	18,26

OC: carbon hữu cơ tổng số; TPCG: thành phần cơ giới.

1,5 m. Mặt khác, lớp đất phủ trên thân quặng có chiều dày khoảng 0,3-1,0 m, nên không cung cấp đủ vật liệu cho yêu cầu hoàn thổ. Do đó phải khai thác và chuyển các loại đất từ nơi khác đến để hoàn thổ, làm thay đổi tính chất đất. Bên cạnh đó, đất trên bãi thải hoàn thổ có sự xáo trộn các lớp đất, kết cấu đất thay đổi theo hướng bất lợi so với nguyên trạng. Điều này cũng ảnh hưởng đến quá trình sinh trưởng và phát triển của cây trồng trên các bãi thải này. Các bãi thải sau khai thác quặng chưa được hoàn thổ tạo nên độ chênh cao khá lớn so với diện tích mỏ chưa khai thác. Đất ở bãi thải chưa hoàn thổ có lớp litoma dày, sét nặng, dễ biến đổi lý tính và chai cứng nên khả năng canh tác nông lâm nghiệp bị hạn chế.

Chất lượng đất của các bãi thải được hoàn thổ và khu vực chưa khai thác tại các mỏ bauxite Tây Nguyên được phân loại đánh giá theo các chỉ tiêu hóa lý (bảng 1) như sau:

Mẫu đất khu vực mỏ bauxite Tây Nguyên được xếp loại đất chua. Đối với mẫu đất ở các bãi thải khu vực mỏ bauxite Tân Rai, Bảo Lộc, Nhân Cơ, các chỉ tiêu gồm kali tổng số, photpho dễ tiêu, kali dễ tiêu được xếp vào mức nghèo và các chỉ tiêu này ở bãi thải có thời gian hoàn thổ lâu hơn (mẫu TR5, năm 2013) cao hơn các bãi thải có thời gian hoàn thổ ngắn hơn (mẫu TR2, BL1, năm 2016).

Các chỉ tiêu dinh dưỡng OC (%), đạm tổng số, lân tổng số của các mẫu đất bãi thải hoàn thổ (TR5, TR2, BL1) thấp hơn nhiều so với mẫu đất chưa khai thác bauxite (TR3, TR4, NC1). Các kết quả phân tích này là cơ sở cho việc lựa chọn các loài cây phù trợ, cải tạo đất cũng như lựa chọn các loài cây gỗ trồng rừng khác.

TC tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng trên đất thải sau khai thác bauxite

Xác định TC tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng: dựa vào các căn cứ đã nêu trên, TC tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng phù hợp trên các bãi thải sau khai thác bauxite được xác định gồm 5 TC (bảng 2).

Bảng 2. TC tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng.

TC	Nội dung của TC
TC1	Có đặc tính sinh thái phù hợp với lập địa đặc thù của các dạng bãi thải sau khai thác bauxite ở Tây Nguyên (lượng mưa lớn và mùa mưa tập trung 5-6 tháng; cấu trúc đất bãi thải bị xáo trộn, dễ bị xói mòn...)
TC2	Sinh trưởng nhanh hoặc tương đối nhanh, tán lá dày và thường xanh, có khả năng che phủ, cải tạo đất và chống xói mòn
TC3	Có giá trị kinh tế, đa tác dụng (tác dụng phòng hộ môi trường, có khả năng cung cấp sản phẩm), góp phần cải thiện đời sống cho cộng đồng địa phương
TC4	Phù hợp với tập quán, kinh nghiệm canh tác của cộng đồng và định hướng phát triển kinh tế của địa phương
TC5	Nguồn giống có sẵn và cung cấp giống thuận lợi, kỹ thuật gây trồng đơn giản, chi phí thấp, phù hợp với khả năng đầu tư của các đơn vị khai thác mỏ

5 TC đã được xác định là các cơ sở chính để tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng trên các bãi thải sau khai thác bauxite; được đánh giá theo mức độ quan trọng xếp thứ tự từ 1-3, trong đó, TC 1 là TC bắt buộc cần phải thỏa mãn trước tiên được xếp mức độ quan trọng

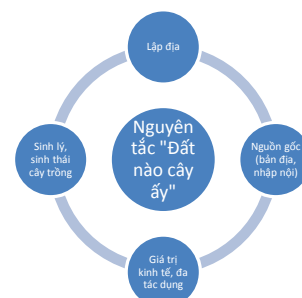
1. TC 2 đáp ứng mục tiêu hoàn phục môi trường đất, TTV có vị trí quan trọng số 1. TC 3 về hiệu quả kinh tế có mức độ quan trọng số 2 và cuối cùng là các TC 4 và 5 được xếp mức độ quan trọng số 3 (bảng 3).

Bảng 3. Xác định mức độ quan trọng của các TC.

TC	Tác dụng chính	Mức độ quan trọng	Trọng số
1	Quyết định đến sự tồn tại và phát triển của các mô hình trồng cây thử nghiệm phục hồi môi trường trên đất thải sau khai thác bauxite	1	3
2	Phòng hộ môi trường, che phủ đất, chống xói mòn, cải tạo đất	1	3
3	Gia tăng hiệu quả kinh tế của các mô hình	2	2
4	Phát huy các kinh nghiệm sản xuất nông lâm nghiệp truyền thống	3	1
5	Góp phần chủ động trong cung cấp cây giống, trồng cây	3	1

Xác định và tuyển chọn các loại cây trồng có triển vọng trên đất thải sau khai thác bauxite

Qua nghiên cứu cơ sở lý luận cho thấy: 1) Việc chọn cây trồng phải tuân thủ nguyên tắc “đất nào cây ấy”, các loài cây lựa chọn phải phù hợp với điều kiện lập địa của vùng trồng, ở đây là đặc điểm khí hậu và các loại đất sau khai thác mỏ bauxite; 2) Trong quá trình hình thành và phát triển của TTV tự nhiên trên các vùng mỏ bauxite, một số loài cây bản địa có giá trị kinh tế đã tồn tại và phát triển. Cùng với các loài cây bản địa, trong quá trình canh tác lâu đời trên các địa phương này, một số cây trồng qua chọn lọc nhân tạo cũng đã hình thành và phát triển tương đối ổn định, trong đó có cả những cây nhập nội được trồng trên diện rộng ở nhiều địa phương có tiềm năng về mỏ bauxite (hình 1); 3) Xuất phát từ đặc điểm của các mỏ bauxite ở Tây Nguyên thường phân bố trên các dạng địa hình đồi bát úp, với độ dốc bình quân từ 5-15°, lượng mưa ở Tây Nguyên cao và thường tập trung vào 3-4 tháng mùa mưa, cho nên quá trình xói mòn và rửa trôi đất diễn ra mạnh mẽ. Do vậy để hoàn phục môi trường bằng TTV, cần phải quan tâm đến tốc độ sinh trưởng và khả năng che phủ cải tạo đất của các loài cây chọn trồng; 4) Về mặt kinh tế - xã hội, qua khảo sát cho thấy, trên các vùng đất trước khai thác mỏ bauxite, nhiều loài cây nông - công nghiệp có giá trị kinh tế đã được trồng từ lâu như: cà phê, chè, tiêu, điều lợn hột, điều



Hình 1. Sơ đồ căn cứ lý luận để xác định, tuyển chọn cây trồng.

nhuộm... Điều này gợi mở việc chú trọng các loài cây có giá trị kinh tế, phù hợp với tập quán canh tác của cộng đồng địa phương trong chọn loại cây trồng. Ngoài ra, khi triển khai xây dựng mô hình trên diện rộng ở các vùng mỏ bauxite tại Tây Nguyên, các yếu tố kỹ thuật như: nguồn giống của loài cây chọn trồng phải tương đối sẵn có, kỹ thuật gây trồng đơn giản với chi phí thấp... cũng được cân nhắc.

Cơ sở thực tiễn: trong quá trình khai thác mỏ, TTV bên trên bị phát quang và lớp đất mặt bị san ủi để bóc quặng. Các khu vực mỏ sau khai thác khoáng sản nói chung và bauxite nói riêng bị biến dạng về mặt địa hình, cảnh quan; TTV và đất bị ảnh hưởng nặng nề. Do đó, việc nghiên cứu các biện pháp kỹ thuật nhằm hoàn phục môi trường đất, TTV trên các bãi thải, các khu vực mỏ sau khai thác đã được nhiều nhà khoa học quan tâm.

- Từ các đơn vị khai thác mỏ bauxite:

+ Mỏ bauxite Bảo Lộc được thành lập năm 1976, nhưng đến năm 1993-1994 công tác hoàn thổ và phục hồi TTV mới bắt đầu triển khai. Loài cây trồng ban đầu là bạch đàn và sau đó trồng 8 ha keo lai trên đất hoàn thổ sau khai thác bauxite. Trong đó 1 ha keo lai trồng năm 2007 với mật độ 10.000 cây/ha, chiều cao bình quân khoảng 3,5-4 m; và 7 ha trồng năm 2009 với mật độ 10.000 cây/ha, chiều cao bình quân khoảng 12-15 m.

+ Mỏ bauxite Tân Rai thuộc Công ty TNHH MTV nhôm Lâm Đồng triển khai hoạt động khai thác, tuyển quặng bauxite và chế biến alumina trên địa bàn huyện Bảo Lâm, tỉnh Lâm Đồng. Diện tích đã trồng cây phục hồi TTV khoảng 20 ha với các loài cây chính là chè, cà phê, muồng đen, keo lai. Trong đó, keo lai và muồng đen sinh trưởng tương đối tốt, tỷ lệ sống trên 80%, tăng trưởng chiều cao bình quân từ 0,8-1,0 m/năm; cà phê và chè sinh trưởng kém, tỷ lệ cây sống <60%.

+ Mỏ bauxite Nhân Cơ thuộc Tập đoàn Than - Khoáng sản Việt Nam đã được Bộ Tài nguyên và Môi trường cấp quyền khai thác quặng bauxite bằng phương pháp lộ thiên trên diện tích mỏ 3.074 ha tại các xã thuộc huyện Đắk R'Lấp, tỉnh Đắk Nông. Hoạt động khai thác quặng bauxite và chế biến alumina bắt đầu từ cuối năm 2016. Nhưng đến năm 2018 đơn vị này mới bắt đầu hoạt động phục hồi môi trường bằng TTV. Tổng diện tích đã trồng cây phục hồi môi trường là 30,8 ha, loài cây trồng chính là keo lai.

Qua các thông tin trên cho thấy hoạt động hoàn phục môi trường sau khai thác bauxite ở Tây Nguyên đang bắt đầu được chú trọng. Nhưng kỹ thuật phục hồi môi trường đất cũng như kinh nghiệm lựa chọn các loài cây trồng phù hợp trên các dạng bãi thải sau khai thác bauxite chưa được nghiên cứu đầy đủ, các loài cây chọn trồng chủ yếu là keo lai, keo lá tràm và thông ba lá.

- Từ các nghiên cứu:

Đến nay, trên địa bàn Tây Nguyên các nghiên cứu về hoàn phục môi trường sau khai thác bauxite hầu như rất ít. Gần đây, Nguyễn Thành Mên đã thực hiện đề tài cấp nhà nước ĐTDL2011-T/03

“Nghiên cứu tuyển chọn tập đoàn cây trồng phù hợp và biện pháp kỹ thuật gây trồng góp phần phục hồi môi trường sau khai thác bauxite ở Tây Nguyên”, triển khai tại 2 tỉnh Lâm Đồng và Đắk Nông từ năm 2011-2015 [5].

Một số kết quả chính của đề tài nêu trên liên quan đến nội dung chọn loại cây trồng phù hợp trên các dạng bãi thải sau khai thác quặng bauxite được thể hiện ở bảng 4.

Bảng 4. Danh mục tập đoàn cây trồng.

Địa điểm	Trên đất sau khai thác mỏ đã hoàn thổ
Khu vực Bảo Lộc (Lâm Đồng)	Keo lai, bạch đàn, thông ba lá, thông Caribê, sục sác, cúc đồng
Khu vực Bảo Lâm (Lâm Đồng)	Keo lai, thông ba lá, điều nhuộm, sục sác, cúc đồng
Khu vực Đắk R'Lấp (Đắk Nông)	Keo lai, thông Caribê, điều, sục sác

- Các văn bản liên quan: một số văn bản của Trung ương và các địa phương, tỉnh Lâm Đồng đã được tham khảo để làm cơ sở xác định, tuyển chọn các loại cây trồng có triển vọng trên đất bãi thải sau khai thác bauxite như: (i) Về quy hoạch nông nghiệp, chủ trương phát triển kinh tế - xã hội, chính sách phát triển các loại cây trồng tại các địa phương. Trong đó, Đề án tái cơ cấu ngành nông nghiệp đến năm 2020 của các tỉnh có tính tổng hợp, cập nhật và liên quan đến định hướng phát triển các loại cây trồng. Đề án tái cơ cấu ngành nông nghiệp theo hướng nâng cao giá trị gia tăng và phát triển bền vững trên địa bàn tỉnh Lâm Đồng đến năm 2020 (ban hành kèm theo Quyết định số 2777/QĐ-UBND ngày 24/12/2015), các loại cây trồng nông nghiệp chú trọng phát triển gồm các loại cây rau hoa (diện tích 58.000 ha), cây cà phê (150.000 ha), chè (sản lượng 300.000 tấn), cây dược liệu và cây đặc sản (diện tích 300 ha). Về cây lâm nghiệp, ưu tiên cho các loại cây phục vụ trồng rừng sản xuất, năng suất chất lượng cao, phù hợp với điều kiện lập địa từng khu vực và đáp ứng yêu cầu kinh doanh gỗ lớn. Theo đó các loài cây lá kim như thông đỏ, thông ba lá, thông hai lá, thông Caribê... đáp ứng yêu cầu. Đề án tái cơ cấu ngành nông nghiệp theo hướng nâng cao giá trị gia tăng, thích ứng biến đổi khí hậu và phát triển bền vững tỉnh Đắk Nông đến năm 2020, định hướng đến năm 2030 đã xác định hướng ưu tiên phát triển các loại cây trồng chủ lực như hồ tiêu, cà phê, bơ, keo lai... (ii) Văn bản của Chính phủ: Nghị định số 19/2015/NĐ-CP ngày 14/2/2015 quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Bảo vệ môi trường, ở phần giải thích từ ngữ đã nêu: “Cải tạo, phục hồi môi trường là hoạt động đưa môi trường, hệ sinh thái tại khu vực môi trường bị tác động về gần với trạng thái môi trường ban đầu hoặc đạt được các tiêu chuẩn, quy chuẩn về an toàn, môi trường, phục vụ các mục đích có lợi cho con người” [1]. (iii) Văn bản của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn: Quyết định số 16/2005/QĐ-BNN ngày 15/3/2005 ban hành danh mục các loài cây chủ yếu cho trồng rừng sản xuất theo 9 vùng sinh thái lâm nghiệp; Thông tư số 44/2015/TT-BNNPTNT ngày 23/11/2015, ban hành danh mục giống cây trồng lâm nghiệp chính (danh mục này đã liệt kê 40 loài cây lâm nghiệp, nhưng phù hợp với điều kiện của các bãi thải sau khai thác bauxite chỉ có một

số loài cây được chọn lựa [6]).

Các văn bản có liên quan nêu trên đã nêu rõ các yêu cầu về hoàn phục môi trường và một số loài cây nông lâm nghiệp đã được đề cập. Trong đó các loài cây nông nghiệp chính bao gồm: cà phê, chè, tiêu, điều lợn hột, điều nhuộm; các loài cây lâm nghiệp gồm cả các cây bản địa như dầu rái, sao đen, thông hai lá, thông ba lá, bời lời đỏ, trám trắng, trám đen... và các loài nhập nội như tếch, bạch đàn camal, bạch đàn urô, thông Caribê, trám lá dài...

Qua các căn cứ về cơ sở lý luận và thực tiễn cũng như yêu cầu của công tác cải tạo, hoàn phục môi trường, các yêu cầu về nhóm cây trồng chính, cây phủ trợ che phủ cải tạo đất, chúng tôi đã lập danh sách sơ bộ gồm 15 loại cây trồng. Trong đó có 2 loài cây nông nghiệp có khả năng trồng nông lâm kết hợp (điều lợn hột và điều nhuộm), 3 loài cây che phủ cải tạo đất (keo dậu, sục sác, cúc đồng) và 10 loài cây lâm nghiệp (keo lai, keo lá trầm, bạch đàn U6, trám Úc, trám ta, dầu rái, sao đen, thông ba lá, thông hai lá, thông Caribê).

Áp dụng phương pháp sàng lọc và kết hợp đánh giá mức độ thỏa mãn theo 5 TC trên (trong đó TC1 là bắt buộc), bước đầu xác định các loại cây trồng có triển vọng trên đất bãi thải sau khai thác bauxite. Ở mỗi TC, được đánh giá là đạt yêu cầu nếu loài cây đó đáp ứng toàn bộ hoặc phần lớn các nội dung của TC đó đề ra. Kết quả đánh giá và lựa chọn được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Đánh giá, lựa chọn cây trồng có triển vọng theo mức độ đáp ứng TC.

STT	Loài cây	TC1	TC2	TC3	TC4	TC5	Mức độ đáp ứng
1	Keo lai	X	X	X	X	X	5/5*
2	Keo lá trầm	X	X	X	O	X	4/5*
3	Bạch đàn U6	X	X	O	X	X	4/5*
4	Trám Úc	X	X	X	O	O	3/5
5	Trám ta	X	X	O	O	X	3/5
6	Dầu rái	X	O	O	X	X	3/5
7	Sao đen	X	O	O	X	X	3/5
8	Thông ba lá	X	X	X	X	X	5/5*
9	Thông hai lá	X	O	O	X	O	2/5
10	Thông Caribê	X	X	X	O	X	4/5*
11	Điều lợn hột	X	X	X	X	X	5/5*
12	Điều nhuộm	X	X	X	X	X	5/5*
13	Keo dậu	X	O	O	X	X	3/5
14	Sục sác	X	X	O	X	X	4/5*
15	Cúc đồng	X	X	O	X	X	4/5*

Ghi chú: ký hiệu: (X) là đạt yêu cầu; (O) là không đạt yêu cầu; (*) là loài cây được lựa chọn.

Áp dụng phương pháp tính điểm theo trọng số đối với 5 TC để xác định các loại cây trồng có triển vọng trên đất bãi thải sau khai thác bauxite. Loài cây có tổng trọng số từ 8 trở lên được xem là loài cây có triển vọng để trồng trên đất bãi thải sau khai thác bauxite. Kết quả đánh giá theo trọng số thể hiện ở bảng 6.

Bảng 6. Kết quả đánh giá, lựa chọn cây trồng có triển vọng theo trọng số.

STT	Loài cây	TC1	TC2	TC3	TC4	TC5	Cộng trọng số
1	Keo lai	3	3	2	1	1	10*
2	Keo lá trầm	3	3	2	0	1	9*
3	Bạch đàn U6	3	3	0	1	1	8*
4	Trám Úc	3	3	2	0	1	7
5	Trám ta	3	3	0	0	1	7
6	Dầu rái	3	0	0	1	1	5
7	Sao đen	3	0	0	1	1	5
8	Thông ba lá	3	3	2	1	1	10*
9	Thông hai lá	3	0	0	1	0	4
10	Thông Caribê	3	3	2	0	1	9*
11	Điều lợn hột	3	3	2	1	1	10*
12	Điều nhuộm	3	3	2	1	1	10*
13	Keo dậu	3	0	0	1	1	5
14	Sục sác	3	3	0	1	1	8*
15	Cúc đồng	3	3	0	1	1	8*

Căn cứ mức độ đáp ứng các TC đánh giá của từng loài cây (đạt từ 4 TC trở lên, trong đó TC1 là bắt buộc) và có tổng điểm trọng số từ 8 trở lên, bước đầu đã chọn 9 loài cây có triển vọng; trong đó loài keo lá trầm tuy bước đầu đáp ứng các TC đánh giá và có điểm trọng số cao nhưng qua khảo sát thực tế ở các hiện trường nghiên cứu thì loài này gần đây ít được chú trọng phát triển (đặc biệt trên đất bãi thải sau khai thác bauxite chưa hoàn thổ), diện tích trong khu vực ít, do đó không chọn loài này. Kết quả cuối cùng đã xác định tập đoàn cây trồng phục vụ cho yêu cầu phục hoàn môi trường đất, TTV trên đất bãi thải khai thác quặng bauxite gồm 8 loài cây (bảng 7).

Bảng 7. Danh mục cây trồng phục vụ cho yêu cầu phục hoàn môi trường đất.

Cây lâm nghiệp: 4 loài	Cây nông nghiệp: 2 loài	Cây phủ trợ, che phủ, cải tạo đất: 2 loài
- Keo lai <i>Acacia mangium</i> x <i>Acacia auriculiformis</i> - Bạch đàn U6 <i>Eucalyptus urophylla</i> S.T. Blake - Thông ba lá <i>Pinus kesiya</i> Royle ex Gordon - Thông Caribê <i>Pinus caribaea</i> Morelet	- Điều lợn hột <i>Anacardium occidentale</i> L. - Điều nhuộm <i>Bixa orellana</i> L.	- Sục sác <i>Crotalaria anagyroides</i> H.B. et K. - Cúc đồng <i>Wedelia trilobata</i> L.

Qua kết quả đánh giá tuyển chọn cây trồng, đã xác lập được danh mục nhóm thực vật, cây trồng có triển vọng trên các dạng bãi thải sau khai thác quặng bauxite ở Tây Nguyên như bảng 8.

Bảng 8. Danh mục cây trồng triển vọng trên bãi thải sau khai thác bauxite.

Địa phương/ Bãi thải	Lâm Đồng		Đắk Nông	
	Bãi thải đã hoàn thổ	Bãi thải chưa hoàn thổ	Bãi thải đã hoàn thổ	Bãi thải chưa hoàn thổ
<i>Nhóm cây trồng chính</i>				
Cây lâm nghiệp	Keo lai, bạch đàn U6, thông Caribê	Keo lai, bạch đàn U6	Keo lai, thông ba lá	Keo lai, bạch đàn U6
Cây nông nghiệp	Điều nhuộm	-	Điều lộn hột	-
<i>Nhóm cây phủ trợ, che phủ, cải tạo đất</i>				
	Cúc đồng	Sục sặc + cúc đồng	Cúc đồng	Sục sặc + cúc đồng

Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu nêu trên, có thể rút ra kết luận như sau:

- Yêu cầu hoàn phục môi trường sau khai thác bauxite ở Tây Nguyên đã được quy định tại nhiều văn bản pháp luật, nhưng trên thực tế hoạt động này ở các mỏ khai thác bauxite mới chỉ được triển khai ở bước đầu. Các diện tích hoàn phục môi trường sử dụng các loại cây trồng vẫn theo chủ quan, chưa thật sự hiệu quả.

- Các bãi thải sau khai thác bauxite đã được hoàn thổ và chưa hoàn thổ có các đặc tính khác biệt so với loại đất nguyên trạng (trước khai thác mỏ). Do vậy, cần phải nghiên cứu kỹ trước khi quyết định xây dựng các mô hình trồng cây để phục hồi môi trường.

- Công tác tuyển chọn cây trồng cần phải đáp ứng mục tiêu hoàn phục môi trường đất, TTV nhưng cũng phải hài hòa giữa mục tiêu phòng hộ môi trường và mục đích kinh tế.

- 5 TC để xác định nhóm thực vật, cây trồng có triển vọng trên các bãi thải sau khai thác bauxite đã được xây dựng theo các căn cứ khoa học và yêu cầu thực tiễn; đáp ứng yêu cầu phòng hộ môi trường, cải tạo đất, chống xói mòn phù hợp với thực tế điều kiện tự nhiên của các khu vực mỏ và có sự chú trọng đến hiệu quả kinh tế, có thể áp dụng ngay cho các đơn vị khai thác mỏ. Trong quá trình áp dụng bộ TC, cần phải sử dụng đồng bộ 5 TC, trong đó TC 1 là yêu cầu đầu tiên, chỉ khi TC 1 thỏa mãn thì mới xem xét tiếp các TC còn lại.

- 8 loài cây đã được xác định có triển vọng trên các bãi thải sau khai thác bauxite bao gồm 4 loài cây lâm nghiệp: keo lai (*Acacia mangium* x *Acacia auriculiformis*), bạch đàn U6 (*Eucalyptus urophylla* S.T. Blake), thông ba lá (*Pinus kesiya* Royle ex Gordon) và thông Caribê (*Pinus caribaea* Morelet); 2 loài cây nông nghiệp là điều lộn hột (*Anacardium occidentale* L.), điều nhuộm (*Bixa orellana* L.) và 2 loài cây che phủ, cải tạo đất là sục sặc (*Crotalaria anagyroides* H.B. et K.), cúc đồng (*Wedelia trilobata* L.).

- Các loài cây triển vọng đã được tuyển chọn làm cơ sở để bố trí cây trồng xây dựng các mô hình thử nghiệm hoàn phục môi trường sau khai thác quặng bauxite. Nhóm thực vật, cây trồng đã được xác định theo dạng bãi thải và địa phương, thuận tiện cho công việc xây dựng mô hình thử nghiệm ở từng địa phương và bãi thải.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ về kinh phí và cung cấp số liệu của Đề tài khoa học và công nghệ cấp quốc gia TN17/T04.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Chính phủ (2015), *Nghị định số 19/2015/NĐ-CP ngày 14/2/2015 quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Bảo vệ môi trường.*
- [2] Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (2009), *Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam với sự nghiệp phát triển bền vững công nghiệp nhôm ở Tây Nguyên*, Báo cáo Hội thảo khoa học tại TP Đà Lạt, Lâm Đồng ngày 12/9/2009.
- [3] Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (2006), *Báo cáo đánh giá tác động môi trường Dự án Nhà máy sản xuất nhôm Nhân Cơ, Đắk Lắk, Đắk Nông*, Công ty cổ phần nhôm Nhân Cơ, Hà Nội.
- [4] Trần Tuấn Anh (2014), *Nghiên cứu đánh giá khả năng sử dụng tổng hợp một số loại khoáng sản quan trọng và vị thế của chúng trong phát triển kinh tế - xã hội và bảo đảm an ninh - quốc phòng khu vực Tây Nguyên*, Báo cáo tổng kết Đề tài TN3/T05.
- [5] Nguyễn Thành Mến (2015), *Nghiên cứu tuyển chọn tập đoàn cây trồng phù hợp và biện pháp kỹ thuật gây trồng góp phần phục hồi môi trường sau khai thác bauxite ở Tây Nguyên*, Báo cáo tổng kết Đề tài ĐTBĐL2011-T/03.
- [6] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2015), *Thông tư số 44/2015/TT-BNNPTNT ngày 23/11/2015 ban hành danh mục giống cây trồng lâm nghiệp chính.*

Tái cơ cấu ngành kinh tế theo quan điểm phát triển bền vững: Định hướng và các giải pháp đến 2020 và những năm tiếp theo

Ngô Thắng Lợi^{1*}, Nguyễn Thị Mai Anh²

¹Trường Đại học Kinh tế Quốc dân

²Kiểm toán Nhà nước

Ngày nhận bài 25/4/2019; ngày chuyển phản biện 29/4/2019; ngày nhận phản biện 28/5/2019; ngày chấp nhận đăng 30/6/2019

Tóm tắt:

Năm 2016, Quốc hội khoá 14 đã đưa ra Nghị quyết về kế hoạch cơ cấu lại nền kinh tế giai đoạn 2016-2020 (NQ 24/2016/QH14) nhằm thực hiện các mục tiêu phát triển bền vững nền kinh tế, trong đó có mục tiêu tái cơ cấu ngành kinh tế. Hướng theo chủ đề này, dựa trên những căn cứ lý luận (lý thuyết về tái cơ cấu ngành kinh tế theo quan điểm phát triển bền vững) được đề xuất và thực tiễn (mục tiêu nhiệm vụ tái cơ cấu ngành kinh tế và thực trạng cơ cấu ngành kinh tế Việt Nam), bài viết đề xuất định hướng tái cơ cấu ngành kinh tế Việt Nam gắn với thực hiện mục tiêu phát triển bền vững và các điều kiện cần thiết để thực hiện trong thời gian trước mắt đến 2020 và cho những năm tiếp theo.

Từ khóa: độ lệch, phát triển bền vững, tái cơ cấu, tốc độ, xu hướng.

Chỉ số phân loại: 5.2

Những căn cứ để xuất định hướng

Lý luận về tái cơ cấu ngành kinh tế gắn với phát triển bền vững

Về nguyên lý, theo quan điểm của kinh tế học phát triển, cơ cấu ngành kinh tế phản ánh bản chất của phát triển. Một nền kinh tế phát triển bền vững, bên cạnh việc đạt được tốc độ tăng trưởng nhanh và hiệu quả, thì cơ cấu ngành kinh tế phải chuyển dịch theo xu hướng bền vững. Tính bền vững của cơ cấu ngành kinh tế thể hiện ở xu hướng chuyển dịch và trạng thái của cơ cấu phải bảo đảm những yêu cầu sau:

Thứ nhất, chuyển dịch đúng (phù hợp) với xu thế phát triển và với tốc độ nhanh. Điều đó thể hiện ở: (i) Tỷ trọng GDP ngành nông nghiệp giảm đi, ngành phi nông nghiệp tăng lên; (ii) Tỷ trọng các ngành dịch vụ tăng lên và ngành sản xuất giảm đi. *Thứ hai, các ngành có giá trị gia tăng cao phải ngày càng chiếm tỷ trọng lớn trong cơ cấu GDP.* Các ngành có giá trị gia tăng cao bao gồm: (i) Các ngành sản phẩm có tỷ trọng giá trị gia tăng so với tổng giá trị sản xuất cao, thường là những ngành sản phẩm trải qua giai đoạn chế biến sâu, sử dụng công nghệ cao; (ii) Các ngành sản phẩm đã được sản xuất trên quy mô lớn, đóng góp ngày càng cao vào tổng giá trị gia tăng của nền kinh tế và đang có khả năng tiếp tục được mở rộng. *Thứ ba, tỷ trọng các ngành kinh tế thân thiện môi trường và ứng phó được với biến đổi khí hậu ngày càng chiếm tỷ trọng cao trong cơ cấu ngành kinh tế.* Yêu cầu này đòi hỏi phát triển mạnh các ngành sản xuất sản phẩm với quy trình công nghệ sạch, sử dụng thiết bị tiêu hao ít năng lượng, ít gây ô nhiễm môi trường

và thích ứng với biến đổi khí hậu có thể gặp phải. *Thứ tư, tốc độ chuyển dịch ngành cơ cấu GDP phải đồng bộ và phù hợp với cơ cấu lao động.* Nguyên tắc này đòi hỏi tốc độ chuyển dịch cơ cấu lao động, cơ cấu vốn đầu tư không được nhanh hơn tốc độ chuyển dịch cơ cấu theo GDP.

Về phương pháp luận, việc đánh giá kết quả tái cơ cấu ngành có đảm bảo được các yêu cầu nêu trên được xem xét theo 2 góc độ là *xu hướng* và *tốc độ chuyển dịch*.

Xem xét xu hướng tái cơ cấu, bao gồm: (i) Sự thay đổi tỷ trọng các ngành phân chia theo nhóm ngành kinh tế nói chung có phù hợp với xu hướng phát triển hay không; (ii) Sự thay đổi tỷ trọng các ngành giá trị gia tăng cao, trong công nghệ hiện đại trong cơ cấu GDP như thế nào; (iii) Sự thay đổi tỷ trọng các ngành thân thiện môi trường, ứng phó biến đổi khí hậu.

Xem xét tốc độ tái cơ cấu ngành kinh tế phù hợp với xu hướng phát triển diễn ra nhanh hay chậm. Nội dung này được thực hiện theo phương pháp vector - hệ số $\cos\theta$. Phương pháp này lượng hóa mức độ chuyển dịch giữa 2 thời điểm t_0 và t_1 bằng công thức:

$$\cos\theta = \frac{\sum_{i=1}^n S_i(t_0) \times S_i(t_1)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n S_i^2(t_0) \times \sum_{i=1}^n S_i^2(t_1)}}, \text{ trong đó } S_i(t_0), S_i(t_1) \text{ là tỷ}$$

trọng của ngành i tại kỳ gốc và kỳ nghiên cứu, θ được coi là góc hợp bởi 2 vector cơ cấu $S(t_0)$ và $S(t_1)$, $\cos\theta$ càng lớn thì các cơ cấu càng gần nhau và ngược lại.

Xem xét sự tương quan về tốc độ chuyển dịch của cơ cấu GDP với cơ cấu lao động và vốn có phù hợp hay không: so sánh tốc độ chuyển dịch theo phương pháp vector - hệ số $\cos\phi$ theo GDP và

*Tác giả liên hệ: Email: loint@neu.edu.vn

Restructuring of economic sector according to the sustainable development approach: Orientation and solutions to 2020 and next years

Thang Loi Ngo^{1*}, Thi Mai Anh Nguyen²

¹National Economics University of Vietnam

²State Audit Office of Vietnam

Received 25 April 2019; accepted 30 June 2019

Abstract:

In 2016, the 14th National Assembly issued a Resolution on the Economic Restructuring Plan for the period 2016-2020 (Resolution 24/2016/QH14) in order to implement the goals of sustainable economic development, including restructuring the economic sector. Based on the introduction of theoretical bases (the theory of economic restructuring according to the viewpoint of sustainable development) and the practice (the objective of economic restructuring and current situation of Vietnam's economic structure), the paper proposes the orientation of restructuring Vietnam's economic sector in association with the implementation of sustainable development goals and also proposes the necessary conditions to implement the restructuring of economic sector in the near future by 2020 and for the following years.

Keywords: deviation, restructuring, speed, sustainable development, trend.

Classification number: 5.2

theo lao động, theo vốn. Dấu hiệu tích cực chính là tốc độ chuyển dịch của 3 yếu tố này ít nhất phải bằng nhau, hoặc tốc độ chuyển dịch cơ cấu theo GDP phải có xu hướng nhanh hơn.

Mục tiêu kế hoạch tái cơ cấu ngành kinh tế đặt ra

Tái cơ cấu nền kinh tế và đổi mới mô hình tăng trưởng luôn đi đôi với nhau, mô hình tăng trưởng có được đổi mới hay không là dựa vào kết quả của việc tái cơ cấu nền kinh tế được thực hiện như thế nào. Nghị quyết về kế hoạch cơ cấu lại nền kinh tế giai đoạn 2016-2020 (NQ 24/2016/QH14) đã xác định rõ mục tiêu và nhiệm vụ thực hiện tái cơ cấu nền kinh tế và đổi mới mô hình tăng trưởng trong giai đoạn 2016-2020 với nhiều kỳ vọng hơn và có những điểm mới [1]. Mục tiêu tổng quát của kế hoạch tái cơ cấu ngành kinh tế đặt ra là, hiện đại hóa công tác quy hoạch, cơ cấu

ngành và vùng kinh tế theo hướng nâng cao năng suất, chất lượng, hiệu quả, gắn với đẩy mạnh hội nhập kinh tế quốc tế [2]. Mục tiêu cụ thể trong cơ cấu lại nền kinh tế đối với từng ngành rất rõ ràng:

Cơ cấu lại mạnh mẽ ngành nông nghiệp gắn với xây dựng nông thôn mới có hiệu quả, nâng cao chất lượng, giá trị gia tăng, phù hợp với tình hình biến đổi khí hậu, nhất là chuyển đổi cây trồng, vật nuôi tại một số địa phương chịu ảnh hưởng lớn của biến đổi khí hậu; điều chỉnh diện tích đất phù hợp với mô hình sản xuất nông nghiệp mới. Tiếp tục đổi mới và nhân rộng các mô hình sản xuất hiệu quả, phát triển các hình thức hợp tác, liên kết sản xuất, tiêu thụ nông sản theo chuỗi giá trị, kết nối với hệ thống tiêu thụ trong và ngoài nước. Hoàn thiện mô hình, phát triển hợp tác xã kiểu mới theo Luật Hợp tác xã, có chính sách mạnh thu hút doanh nghiệp đầu tư vào nông nghiệp, nông thôn; áp dụng khoa học và công nghệ (KH&CN) vào sản xuất. Đẩy mạnh thực hiện chương trình xây dựng thương hiệu nông sản, thủy sản Việt Nam.

Cơ cấu lại thực chất ngành công nghiệp, phát triển công nghiệp chế biến sâu, chế biến tinh nông, lâm, thủy sản, công nghiệp chế tạo; tăng mạnh năng suất nội bộ ngành, tăng hàm lượng công nghệ và tỷ trọng giá trị nội địa trong sản phẩm. Tập trung vào một số ngành công nghiệp nền tảng, có lợi thế cạnh tranh và ý nghĩa chiến lược đối với tăng trưởng nhanh, bền vững gắn kết với bảo vệ môi trường. Chú trọng phát triển công nghiệp sản xuất linh kiện, cụm linh kiện, thúc đẩy một số mặt hàng tham gia sâu, có hiệu quả vào mạng sản xuất và chuỗi giá trị, phân phối toàn cầu. Tạo điều kiện để doanh nghiệp đề xuất dự án đầu tư phục vụ mục tiêu cơ cấu lại nền kinh tế.

Thực hiện cơ cấu lại các ngành dịch vụ, duy trì tốc độ tăng trưởng các ngành dịch vụ cao hơn tốc độ tăng trưởng GDP. Tập trung phát triển một số ngành dịch vụ có lợi thế, có hàm lượng tri thức và công nghệ cao. Phối hợp, phát huy sức mạnh tổng hợp của các bộ, ngành, thực hiện chương trình phát triển du lịch quốc gia, đến năm 2020 du lịch cơ bản trở thành ngành kinh tế mũi nhọn; nâng cao tính chuyên nghiệp, chất lượng dịch vụ du lịch; khuyến khích các doanh nghiệp đầu tư phát triển du lịch, chú trọng phát triển du lịch rừng, biển, đảo. Nhiệm vụ đặt ra trong NQ24/2016/QH14 là một trong những “mong muốn” của Nhà nước trong việc xác định định hướng tiếp tục tái cơ cấu ngành kinh tế Việt Nam trong những năm còn lại 2019, 2020 và những năm tiếp theo.

Những phát hiện về bất cập trong thực hiện kế hoạch tái cơ cấu ngành kinh tế giai đoạn 2011-2018

Trong giai đoạn 2011-2018, bất cập trong thực hiện kế hoạch tái cơ cấu ngành kinh tế gồm 3 vấn đề sau: xu hướng chuyển dịch còn nhiều bất hợp lý; tốc độ chuyển dịch có xu hướng chậm dần; tính chất thiếu đồng bộ trong tương quan giữa tốc độ chuyển dịch cơ cấu ngành theo GDP và lao động.

Xu hướng chuyển dịch còn nhiều bất hợp lý:

Dựa trên các số liệu thứ cấp, loại bỏ yếu tố thuế và trợ cấp, tính toán theo các tiêu chí khác nhau và đánh giá theo quan điểm phát triển bền vững, tác giả rút ra những bất cập về xu hướng tái cơ cấu ngành kinh tế ở Việt Nam như sau:

Thứ nhất, tỷ trọng ngành công nghiệp biến động thất thường và không đúng xu thế. Bảng 1 là cơ cấu ngành kinh tế của Việt Nam giai đoạn 2011-2018 [3].

Bảng 1. Cơ cấu ngành kinh tế của Việt Nam giai đoạn 2011-2018.

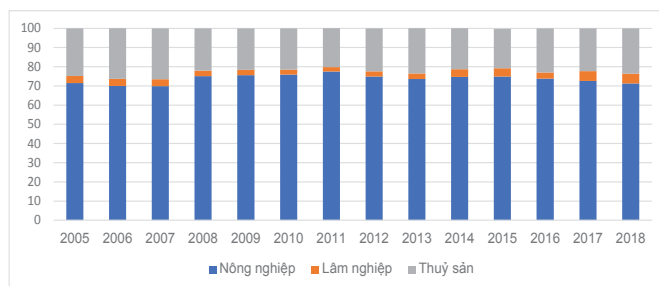
Đơn vị: %

Năm	Tổng số	Nông, lâm nghiệp và thủy sản	Công nghiệp và xây dựng	Dịch vụ
2011	100	22,1	36,4	41,5
2012	100	21,3	37,2	41,5
2013	100	20	37	43
2014	100	19,7	36,9	43,4
2015	100	18,9	36,9	44,2
2016	100	18,1	36,3	45,6
2017	100	17,04	37,04	45,92
2018	100	16,1	38,1	48,8

Nguồn: Tổng cục Thống kê [4].

Bảng 1 cho thấy, trong giai đoạn 2011-2018, tỷ trọng GDP ngành nông nghiệp có xu hướng giảm đều và tỷ trọng ngành thương mại - dịch vụ tăng lên rõ rệt hơn. Tuy nhiên, tỷ trọng GDP ngành công nghiệp có xu hướng tăng giảm thất thường và biến động không tích cực. Ngành công nghiệp có tỷ trọng thấp thể hiện sự bất hợp lý đối với một quốc gia đang trong quá trình xây dựng và hoàn thiện các tiêu chí để trở thành nước công nghiệp và không phù hợp đối với quốc gia có mức thu nhập trung bình thấp.

Thứ hai, các ngành giá trị gia tăng cao, sử dụng công nghệ cao và thân thiện môi trường chiếm tỷ trọng thấp. Đối với ngành nông nghiệp, nông nghiệp truyền thống (với giá trị gia tăng thấp) vẫn đang chiếm tỷ trọng cao trong cơ cấu ngành nông nghiệp của Việt Nam (hình 1).



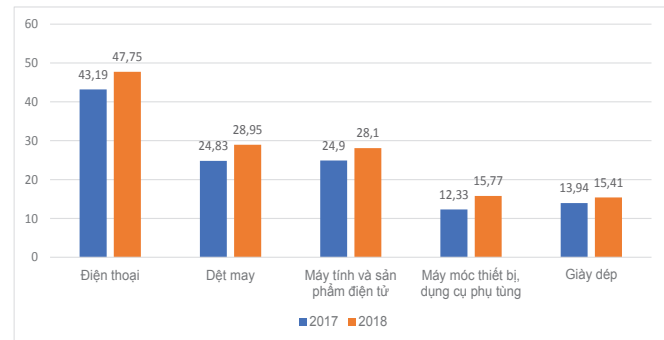
Hình 1. Cơ cấu ngành nông nghiệp, lâm nghiệp và thủy sản giai đoạn 2005-2018 (%).

Nguồn: tính toán từ số liệu của Tổng cục Thống kê [4].

Nông nghiệp công nghệ cao (cả trồng trọt và chăn nuôi) đang phụ thuộc 80% bởi giống nhập khẩu, các yếu tố đầu vào khác trong sản xuất nông nghiệp cũng đang phải nhập khẩu với tốc độ tăng

trường cao như phân bón (11%), thuốc trừ sâu (34,9%), máy móc thiết bị, xăng dầu phục vụ nông nghiệp (17,3%), trong khi đó việc sản xuất các sản phẩm này trong nước tăng trưởng rất thấp: sản xuất thức ăn gia súc (3,6%), thuốc trừ sâu (-2,6%), phân hoá học (6,7%) (số liệu bình quân giai đoạn 2011-2018).

Trong công nghiệp, mặc dù ngành chế biến chế tạo được xem là động lực tăng trưởng nhanh (xét đến năm 2018, đạt 12,98%), đóng góp 7,1 điểm % vào tăng trưởng công nghiệp, nhưng tính chất hoạt động vẫn mang hình dáng của những “công xưởng gia công” (hình 2).



Hình 2. Kim ngạch xuất khẩu 5 mặt hàng chủ yếu năm 2017 và 2018 (tỷ USD).

Nguồn: Tổng cục Thống kê [4].

5 sản phẩm chế biến chế tạo xuất khẩu chủ lực của Việt Nam đều là các sản phẩm mang tính gia công và nhìn chung đều được thực hiện ở các doanh nghiệp FDI. Riêng ở ngành dịch vụ, cơ cấu ngành này được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Cơ cấu ngành dịch vụ giai đoạn 2010-2018.

Đơn vị tính: %

Năm	2010	2017	2018
Bán buôn và bán lẻ; sửa chữa ô tô, mô tô, xe máy và xe có động cơ khác	21,7	25,2	26,5
Vận tải, kho bãi	7,8	7,4	6,5
Dịch vụ lưu trú và ăn uống	9,8	9,5	9,2
Thông tin và truyền thông	2,5	2,5	1,7
Hoạt động tài chính, ngân hàng và bảo hiểm	14,6	14,1	12,9
Hoạt động kinh doanh bất động sản	16,5	12,4	11,1
Hoạt động chuyên môn, khoa học và công nghệ	3,5	3,5	3,0
Hoạt động hành chính và dịch vụ hỗ trợ	1,0	0,9	0,9
Hoạt động của các tổ chức chính trị xã hội, quốc phòng, an ninh	6,9	7,0	6,6
Giáo dục và đào tạo	6,3	6,0	8,9
Y tế và hoạt động trợ giúp xã hội	2,9	2,9	6,6
Nghệ thuật, vui chơi, giải trí	1,8	1,5	1,4
Hoạt động dịch vụ khác	4,3	4,2	4,1
Hoạt động làm thuê các công việc trong các hộ gia đình, sản xuất sản phẩm vật chất và dịch vụ tự tiêu dùng của hộ gia đình	0,4	2,9	0,4

Nguồn: Tổng cục Thống kê [4].

Qua bảng 2 cho thấy, tỷ trọng lĩnh vực dịch vụ truyền thống như thương mại, vận tải, dịch vụ lưu trú và ăn uống chiếm khoảng 42-43% tỷ trọng khu vực dịch vụ trong giai đoạn 2010-2018. Trong khi đó, tỷ trọng các ngành dịch vụ mang tính động lực, có hàm lượng tri thức cao, tỷ trọng vẫn rất thấp, thậm chí còn giảm đi.

Tốc độ chuyển dịch có xu hướng chậm dần:

Sử dụng phương pháp tính toán hệ số chuyển dịch cơ cấu ngành dựa trên số liệu thống kê GDP giai đoạn 2001-2018, kết quả tính toán hệ số chuyển dịch cơ cấu ngành kinh tế của Việt Nam giai đoạn này, so sánh với các giai đoạn trước được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Hệ số chuyển dịch cơ cấu ngành kinh tế Việt Nam giai đoạn 2001-2018.

Giai đoạn	cos θ	θ	Tỷ lệ chuyển dịch
2001-2005	0,998827	2,775345	3,08
2006-2010	0,999649	1,518063	1,69
2011-2018	0,999749	1,284199	1,41

Nguồn: tính toán từ số liệu của Tổng cục Thống kê.

Tính bình quân năm giai đoạn 2011-2018, tỷ trọng GDP ngành nông nghiệp chỉ giảm 0,5 điểm phần trăm. Nếu với tốc độ giảm như vậy, dự báo khoảng 18-20 năm nữa thì tỷ trọng nông nghiệp mới xuống dưới 10% và Việt Nam mới thực hiện được tiêu chí nước công nghiệp ở tiêu chí tỷ trọng nông nghiệp trong cơ cấu ngành kinh tế.

Tính chất thiếu đồng bộ trong tương quan giữa tốc độ chuyển dịch cơ cấu ngành theo GDP và lao động:

Sự thiếu đồng bộ trong tương quan giữa tốc độ chuyển dịch cơ cấu ngành theo GDP và lao động thể hiện qua bảng 4 và bảng 5.

Bảng 4. Hệ số chuyển dịch theo lao động.

Giai đoạn	cos θ	θ	Tỷ lệ chuyển dịch (%)
2001-2018	0,913241	24,04	26,71
2001-2010	0,972046	13,58	15,09
2011-2018	0,986977	9,26	10,29

Bảng 5. Hệ số chuyển dịch theo cơ cấu ngành.

Giai đoạn	cos θ	θ	Tỷ lệ chuyển dịch (%)
2001-2018	0,988002	8,884531	9,87
2001-2010	0,997264	4,239088	4,71
2011-2018	0,994271	6,135996	6,82

Nguồn: tính toán của tác giả từ Niên giám thống kê.

Các số liệu tính toán bảng 4 và 5 cho thấy, tốc độ chuyển dịch cơ cấu GDP (xác định theo tỷ lệ chuyển dịch) chậm hơn khá nhiều so với hệ số chuyển dịch cơ cấu lao động. Điều này phản ánh hai vấn đề: (i) Sự “quá tải” của khu vực phi nông nghiệp (bao gồm

cả công nghiệp và dịch vụ). Khi số lao động khu vực nông nghiệp chuyển sang quá nhanh, quy mô kinh tế phi nông nghiệp không đủ sức chứa đã làm cho tình trạng thất nghiệp trở nên trầm trọng ở khu vực này tăng lên, năng suất lao động tăng chậm lại, dẫn đến mức tăng trưởng GDP phi nông nghiệp chậm hơn mức tăng trưởng lao động ở khu vực này; (ii) Lao động nông nghiệp chuyển sang phi nông nghiệp chỉ được tiếp nhận ở khu vực sản xuất năng suất lao động thấp. Do trình độ của lao động nông nghiệp thấp nên khi chuyển sang khu vực phi nông nghiệp, phần lớn chỉ có khả năng kiếm việc làm ở khu vực thị trường thành thị không chính thức, các đơn vị kinh tế quy mô nhỏ, vừa, một số lao động được làm việc trong các doanh nghiệp FDI chủ yếu đảm nhận các khâu lao động giản đơn, lắp ráp, gia công..., vì thế năng suất lao động rất thấp.

Những nhân tố gây tác động không tích cực đến kết quả tái cấu trúc nền kinh tế theo ngành

- Trình độ công nghệ sản xuất và vốn nhân lực thấp. Điều này thể hiện ở đóng góp của TFP vào tăng trưởng ở mức thấp (bảng 6).

Bảng 6. Tỷ lệ đóng góp của các nhân tố sản xuất tới tăng trưởng GDP.

Năm	Đóng góp của tăng K	Đóng góp của tăng L	Đóng góp của tăng TFP
Giai đoạn 2011-2018	54,29	19,86	25,83
Giai đoạn 2006-2010	83,45	34,62	-18,07
Giai đoạn 2001-2005	66,73	21,38	11,89

Nguồn: tính toán từ số liệu của Tổng cục Thống kê.

Hiện nay, nhân tố TFP mới đóng góp khoảng 1/4 vào tăng trưởng kinh tế ở Việt Nam, có tăng lên so với những giai đoạn trước nhưng còn rất thấp so với các nước phát triển trong khu vực (chiếm từ 40-60%). Đây là một rào cản khá lớn tác động không tích cực đến chuyển dịch cơ cấu ngành theo hướng bền vững [5, 6]. Sản phẩm xuất khẩu phần lớn là gia công và được thực hiện ở các doanh nghiệp FDI.

Mặc dù tổng kim ngạch xuất khẩu có sự gia tăng đáng kể, nhưng: (i) Cơ cấu hàng xuất khẩu vẫn không có sự thay đổi đáng kể trong giai đoạn 2011-2018 (nhóm hàng công nghiệp nặng và khoáng sản chiếm khoảng 44-45% tổng kim ngạch hàng hóa xuất khẩu; nhóm hàng công nghiệp nhẹ và tiểu thủ công nghiệp chiếm 40-41%; nhóm hàng nông lâm nghiệp chiếm 10-11%; hàng thủy sản chiếm 4%); (ii) Tính chất sản phẩm xuất khẩu vẫn chủ yếu là các mặt hàng thô, công nghiệp gia công lắp ráp chịu tác động nhiều của biến động giá trên thị trường quốc tế và có giá trị gia tăng thấp; (iii) Tốc độ tăng trưởng xuất khẩu cao trong thời gian qua là nhờ sự đóng góp chính bởi xuất khẩu ở các doanh nghiệp FDI với tỷ trọng xuất khẩu chiếm trên 70% và tăng trưởng khoảng 25% (không kể dầu thô).

- Việc lựa chọn không hợp lý các động lực tăng trưởng cho nền kinh tế. Sự không hợp lý này thể hiện cả trong việc lựa chọn các sản phẩm động lực, các ngành kinh tế động lực, các vùng trọng điểm... Việc lựa chọn không hợp lý các động lực tăng trưởng đã làm cho việc đầu tư hướng vào các động lực đó trở nên không hiệu quả. Chuyển dịch cơ cấu đầu tư đã nhanh hơn nhiều so với chuyển dịch cơ cấu ngành theo GDP.

- Chưa thực hiện tốt các mối liên kết ngành và vùng trong quá trình phát triển kinh tế gây hiệu ứng không tích cực cho tái cơ cấu ngành. Bài viết sử dụng chỉ số Moran (1950), theo đó nếu dùng z-score để kiểm định ý nghĩa thống kê của chỉ số Moran, nếu z-score nhận giá trị $<-1,96$ hoặc $>1,96$ thì chỉ số Moran có ý nghĩa thống kê, tức là các ngành trong vùng có sự liên kết với nhau đáng kể. Sử dụng số liệu VA các ngành tại các tỉnh sử dụng 3 phương án khoảng cách là 45 km, 90 km, 135 km, 180 km tính toán được giá trị của chỉ số Moran theo số liệu ở bảng 7.

Bảng 7. Chỉ số Moran (I) tính theo GRDP/người.

Năm		0-45 km	0-90 km	0-135 km	0-180 km
2010	Moran (I)	0,122	0,127	0,051	0,029
	Z-score	0,833	1,95	1,29	1,066
2015	Moran (I)	0,271	0,188	0,077	0,039
	z-score	1,73	1,78	1,8	1,29

Nguồn: tác giả tính toán.

Các số liệu tính toán năm 2010 và 2015 cho thấy, tất cả các giá trị z-score đều nằm trong khoảng $\{-1,96; 1,96\}$, vì vậy chưa đủ cơ sở bác bỏ giả thuyết H_0 (Moran (I) = 0). Hầu như chưa có dấu hiệu có liên kết kinh tế giữa các địa phương trong cả nước. Điều này cho thấy, tính liên kết giữa các doanh nghiệp trong ngành, giữa các khu vực kinh tế (nhà nước, tư nhân và FDI) đều thực hiện không hiệu quả, các liên kết kinh tế yếu đã làm cho việc tái cơ cấu theo ngành kinh tế giữa các vùng, địa phương thực hiện khó khăn.

Định hướng và khuyến nghị chính sách tái cơ cấu ngành kinh tế theo yêu cầu phát triển bền vững

Định hướng tái cơ cấu ngành kinh tế

Để có một cơ cấu ngành kinh tế đạt các yêu cầu mang tính nguyên tắc của phát triển bền vững, căn cứ vào những hạn chế phát hiện ở trên, chúng tôi đưa ra các định hướng sau:

Thứ nhất, xác định rõ chuyển dịch cơ cấu ngành kinh tế phải nhằm vào mục tiêu phát triển bền vững nền kinh tế. Chuyển dịch

cơ cấu ngành kinh tế tạo được sự lan tỏa tích cực đến tăng trưởng kinh tế nhanh và hiệu quả, nâng cao năng suất lao động xã hội, và cuối cùng phải dẫn đến tăng nhanh thu nhập bình quân đầu người, bảo đảm môi trường tốt, ứng phó được biến đổi khí hậu. Với định hướng này, việc tái cơ cấu kinh tế theo ngành hướng tới: gia tăng tỷ trọng công nghiệp lên 40-41% và giảm tỷ trọng nông nghiệp xuống còn khoảng 13% vào năm 2020; gia tăng tỷ trọng ngành kinh tế có giá trị gia tăng cao, sử dụng công nghệ cao và thân thiện môi trường.

Thứ hai, lựa chọn đúng các sản phẩm động lực tăng trưởng kinh tế. Xác định đúng danh mục các động lực tăng trưởng chính là tạo dựng tốt trụ cột cho phát triển bền vững và là chìa khóa để thực hiện hiệu quả tái cơ cấu ngành. Các ngành sản phẩm động lực, theo quan điểm của chúng tôi bao gồm: những sản phẩm có các dấu hiệu lợi thế so sánh và có khả năng chuyển mạnh thành lợi thế cạnh tranh, gồm: (i) *Nông nghiệp* là các sản phẩm nông, lâm, thủy sản có quy mô lớn, giá trị kinh tế và chất lượng cao; (ii) *Công nghiệp* là các sản phẩm công nghiệp thuộc thể hệ thứ hai (có dung lượng vốn và lao động ngang nhau) như công nghiệp chế biến sâu sản phẩm nông nghiệp, công nghiệp cơ khí chế tạo (sản xuất ô tô, xe máy, điện tử), dệt may, giày da (sản xuất chứ không phải gia công, lắp ráp); (iii) *Kinh tế biển* bao gồm cả đánh bắt, nuôi trồng hải sản, đóng tàu, dịch vụ vận tải biển, kho bãi; (iv) *Dịch vụ du lịch* gồm du lịch lịch sử, văn hóa, du lịch chiến tranh, du lịch sinh thái, du lịch rừng, biển, du lịch mạo hiểm. Một số ngành, sản phẩm thượng nguồn cần được ưu tiên phát triển để xây dựng, bổ sung lợi thế cạnh tranh của nền kinh tế: (i) *Ngành khai thác và chế biến dầu khí* (cung cấp nguyên liệu cho ngành công nghiệp hóa chất); (ii) *Ngành sản xuất gang thép* (cung cấp nguyên liệu cho ngành cơ khí chế tạo và điện tử); (iii) *Ngành sản xuất sợi tơ, vải tơ, sợi cao cấp* (cung cấp nguyên liệu cho ngành dệt, may); (iv) *Một số ngành sản phẩm phụ trợ* cho ngành công nghiệp mũi nhọn nhóm 1 như dệt, may, da giày, cơ khí sản xuất ô tô, xe máy...; (v) *Một số ngành dịch vụ chất lượng cao*.

Thứ ba, có chiến lược đầu tư phát triển vào các động lực tăng trưởng. Cần triển khai xây dựng các chiến lược phát triển các động lực tăng trưởng, lập các quy hoạch vùng cho phát triển các động lực, hoàn thiện các chính sách khai thác, huy động và sử dụng nguồn vốn đầu tư, nguồn nhân lực, công nghệ cao nhằm mục tiêu tạo dựng lợi thế cạnh tranh đối với ngành và vùng động lực. Đây sẽ là động lực để thực hiện các kết quả tích cực của chuyển dịch cơ cấu ngành kinh tế.

Thứ tư, tạo sự lan tỏa tích cực của phát triển nhóm ngành, vùng động lực đến phát triển các ngành khác, nhất là lan tỏa đến các ngành kinh tế hỗ trợ nhằm phát huy lợi thế của mô hình phát triển hài hòa để thực hiện mục tiêu phát triển bền vững trên cơ sở một cơ cấu ngành kinh tế có hiệu quả được tổ chức trên nền tảng trực xoay là các ngành động lực.

Thứ năm, định hướng mở trong quá trình thực hiện mục tiêu chuyển dịch cơ cấu ngành kinh tế, trong đó nhấn mạnh đến việc tạo dựng các chính sách thu hút các nguồn vốn đầu tư, nguồn nhân lực chất lượng cao từ bên ngoài, nhất là các nguồn từ FDI. Trong chiến lược thu hút FDI, nhấn mạnh đến việc thu hút vào những nhóm ngành động lực của quốc gia nhằm mục tiêu tạo lợi thế cạnh tranh đối với những nhóm ngành này.

Khuyến nghị một số giải pháp

Gắn với những nguyên nhân gây ra các bất cập trong việc tái cơ cấu ngành kinh tế, tác giả khuyến nghị những giải pháp cấp thiết sau:

Thứ nhất, nâng cao trình độ công nghệ, trước hết đối với các nhóm ngành kinh tế động lực nhằm tạo dựng lợi thế cạnh tranh đối với các ngành động lực:

Thực hiện giải pháp này, kiến nghị các tỉnh cần kết hợp đồng bộ 2 nhóm chính sách là: thực hiện chuyển giao công nghệ bằng con đường thu hút FDI và tăng cường R&D trong nội bộ tỉnh. *Về đẩy mạnh và nâng cao hiệu quả của chuyển giao công nghệ qua các dự án FDI*, kinh nghiệm của các nước NIC trong thời kỳ thực hiện chuyển giao công nghệ từ FDI là chuyển giao công nghệ nên được khuyến khích theo một trong hai cách (chuyển giao theo chiều ngang hoặc chuyển giao theo chiều dọc). Những cơ chế cho việc chuyển giao công nghệ theo chiều ngang bao gồm: (i) Học tập dựa vào quan sát và bắt chước; (ii) Chuyển dịch lao động giữa các tập đoàn đa quốc gia với các công ty nội địa; (iii) Thông qua áp lực cạnh tranh đối với các doanh nghiệp trong nước. Những hiệu ứng của chuyển giao công nghệ theo chiều dọc xuất phát từ những mối liên kết giữa các tập đoàn đa quốc gia và những nhà cung cấp nội địa hoặc những cơ sở sản xuất. Ở trường hợp này, các tập đoàn đa quốc gia có thể thực sự cung cấp cho các doanh nghiệp nội địa những công nghệ mới trong nỗ lực nâng cao năng suất trong chuỗi sản xuất. Các mối liên kết theo chiều dọc khác có thể kể đến như hỗ trợ kỹ thuật, đào tạo hoặc những ưu đãi cho các doanh nghiệp nội địa. *Về đẩy mạnh R&D trong nước theo hướng tăng cường khởi nghiệp trên cơ sở lấy doanh nghiệp làm trung tâm để định hướng hoạt động KH&CN*: tổ chức tốt hoạt động R&D với mục đích lựa chọn nghiên cứu ứng dụng, trợ giúp cho nhận biết, cải biến và hấp thụ công nghệ nước ngoài, sử dụng nó với mức độ thực hành theo hướng tiếp cận các tiêu chuẩn quốc tế cũng như tạo ra những công nghệ bản địa mới dưới dạng sáng chế. Để thực hiện được điều này, tăng cường khởi nghiệp theo quan điểm lấy doanh nghiệp làm trung tâm để định hướng các hoạt động KH&CN trong các đơn vị nghiên cứu, các cơ quan, trường đại học. Cần hình thành mô hình trung tâm cạnh tranh, trong đó trọng tâm là liên kết giữa các trường đại học trên địa bàn tỉnh với các doanh nghiệp và Sở KH&CN sẽ làm trọng tài trung gian. Trung tâm bao gồm các doanh nghiệp, các trường đại học, các nhà đầu tư và các tổ chức kinh tế - xã hội tự nguyện liên kết,

phối hợp với nhau nhằm nâng cao hiệu quả của các hoạt động nghiên cứu, chuyển giao và ứng dụng công nghệ vào sản xuất, kinh doanh nhằm nâng cao năng lực cạnh tranh của từng thành viên tham gia [7].

Thứ hai, bảo đảm đồng bộ giữa chuyển dịch cơ cấu GDP với cơ cấu lao động và cơ cấu vốn đầu tư:

Đối với chính sách bảo đảm vốn đầu tư, cần tăng tỷ lệ đầu tư trực tiếp cho sản xuất trong tổng đầu tư phát triển. Cụ thể: *Chính sách tăng cường thu hút FDI*: tăng tỷ lệ FDI lên khoảng 30% tổng vốn đầu tư. Tuy vậy trong quá trình mở cửa thu hút FDI, cần có quan điểm lựa chọn: (i) Các nhà đầu tư có thể mạnh phù hợp với những ngành động lực, làm trục xoay cho quá trình chuyển dịch cơ cấu; (ii) Các nhà đầu tư có năng lực vốn lớn, công nghệ gốc, hiện đại; (iii) Hạn chế dòng vốn đầu tư từ Trung Quốc quy mô nhỏ, sử dụng thiết bị lạc hậu, ô nhiễm môi trường cao. *Chính sách linh hoạt trong việc khai thác các nguồn tích lũy trong dân cư dưới cả hình thức đầu tư trực tiếp và đầu tư gián tiếp*: để huy động được dưới dạng đầu tư trực tiếp cần nhấn mạnh đến các chính sách có liên quan đến môi trường đầu tư và cơ hội bỏ vốn. Còn để huy động dưới dạng đầu tư gián tiếp thì cần có chính sách linh hoạt nhằm tạo khả năng sinh lời cho các khoản tiền gửi cũng như đảm bảo tính đa dạng đối với sản phẩm tín dụng, các thủ tục đơn giản cũng như tính tiện ích trong thanh toán. *Chính sách bảo đảm lao động*: quan trọng nhất trong giai đoạn này là tập trung trước hết vào việc sắp xếp, bảo đảm việc làm cho lao động di chuyển từ ngành này sang ngành kia trong quá trình tái cơ cấu lao động nhằm nâng cao năng suất lao động xã hội, giảm tới mức thấp nhất tỷ lệ thất nghiệp ở thành thị và nâng cao tỷ lệ sử dụng thời gian lao động ở nông thôn; tiếp đến là nâng cao hiệu suất làm việc của người lao động, bao gồm: (i) Đào tạo nghề, kỹ năng phù hợp với điều kiện làm việc nhằm tạo điều kiện cho người lao động có thể tiếp nhận việc làm trong điều kiện chuyển đổi nghề nghiệp và yêu cầu lao động cao hơn; (ii) Tăng cường ý thức, kỷ luật và phong cách người lao động nhằm nâng cao hiệu suất làm việc; (iii) Xúc tiến và hỗ trợ giải quyết việc làm nhằm tạo cơ hội có việc làm phù hợp cho người lao động.

Thứ ba, tăng cường tổ chức liên kết sản xuất giữa các ngành trên cơ sở các nhóm ngành kinh tế động lực:

Vấn đề quan trọng của giải pháp này là cần đa dạng hoá tổ chức các mô hình liên kết các ngành. Cụ thể: (i) Đối với ngành cơ khí chế tạo cần tổ chức dưới dạng mô hình cluster dựa trên nguyên lý cung cấp và trao đổi sản phẩm cho nhau. Cần đầu tư tổ chức các doanh nghiệp lớn với chức năng là doanh nghiệp đầu đàn để từ đó phát triển doanh nghiệp vệ tinh chuyên sản xuất sản phẩm công nghiệp hỗ trợ cung cấp cho doanh nghiệp đầu đàn; (ii) Đối với ngành chế biến nông lâm sản: mô hình liên kết là mô hình chuỗi giá trị sản xuất và tiêu thụ theo nguyên tắc gắn kết đầu vào với đầu ra, với sự tham gia hỗ trợ của chính quyền

địa phương trong việc thực hiện chức năng đầu mối giữa các chủ thể tham gia sản xuất kinh doanh từ giai đoạn giống - sản xuất - chế biến và tiêu thụ; (iii) Ngành du lịch cần được tổ chức liên kết dưới dạng du lịch tổng hợp trên cơ sở kết hợp loại hình du lịch với các điểm du lịch và hệ thống kết cấu hạ tầng phục vụ du lịch. Đi đôi với việc phát triển cụm điểm du lịch cần phát triển hệ thống kết cấu hạ tầng kết nối giữa các điểm trong cụm du lịch và kết nối với hệ thống giao thông quốc gia và tỉnh.

Thứ tư, hoàn thiện các chính sách thực hiện mô hình phát triển bao trùm nhằm tăng cường tác động của tái cơ cấu ngành kinh tế:

Theo yêu cầu của mô hình tăng trưởng bao trùm, các chính sách cần được hoàn thiện theo 2 hướng: (i) Làm cho tất cả mọi tầng lớp dân cư (giàu và nghèo, vùng động lực hay chậm phát triển) đều được thỏa sức tham gia vào công cuộc tăng trưởng kinh tế để hưởng lợi trực tiếp từ thành quả tăng trưởng; (ii) Thực hiện kịp thời việc phân phối lại thành quả tăng trưởng giữa các tầng lớp dân cư, giữa các địa phương để tạo ra một động thái tích cực và công bằng về tiến bộ xã hội cho con người. Theo định hướng này, cần chú ý đến: *Một số chính sách nhằm tạo bình đẳng về cơ hội tham gia vào quá trình tăng trưởng kinh tế cho mọi người:* (i) Phát triển mạnh hệ thống kết cấu hạ tầng kết nối, nhất là hệ thống giao thông và hệ thống thông tin các vùng động lực thu hút đầu tư với các vùng sâu vùng xa - nơi cung cấp nguồn lao động, xoá bỏ “thế cô lập” cho các vùng chậm phát triển; (ii) Giảm bớt tính chất bất hợp lý đang hạn chế di cư (chính sách quản lý hộ khẩu, công nhận quyền sử dụng đất và quyền tiếp cận các dịch vụ xã hội của lao động di cư...); (iii) Tăng cường cung cấp các dịch vụ giáo dục, sức khỏe và xã hội tại các vùng sâu, vùng xa để họ có đủ điều kiện về kiến thức hay tay nghề cụ thể để tham gia trực tiếp trong việc tạo thu nhập. *Một số chính sách đảm bảo sự công*

bằng trong thụ hưởng các thành quả do tăng trưởng mang lại: trong giai đoạn này cần đổi mới các chính sách lao động - xã hội, đặc biệt là chính sách dành cho người nghèo, đồng bào dân tộc thiểu số, các đối tượng dễ bị tổn thương (người già, người tàn tật, phụ nữ, trẻ em...); phát triển mạng lưới an sinh xã hội (bảo hiểm xã hội, bảo hiểm y tế, trợ cấp thất nghiệp...) nhằm đảm bảo hỗ trợ đúng đối tượng một cách công bằng; ưu tiên đầu tư công cho khu vực nông thôn, đặc biệt là vùng đói nghèo để tạo điều kiện bổ sung, hỗ trợ cho nguồn vốn tư nhân do lao động di cư chuyển về phát triển tạo việc làm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Quốc hội (2016), *Nghị quyết số 24/2016/QH14 về kế hoạch cơ cấu lại nền kinh tế giai đoạn 2016-2020*.
- [2] Ngô Doãn Vịnh (2011), *Nguồn lực và động lực cho phát triển nhanh và bền vững nền kinh tế Việt Nam giai đoạn 2011-2020*, NXB Chính trị quốc gia sự thật.
- [3] Chính phủ (2018), *Báo cáo đánh giá giữa kỳ thực hiện kế hoạch phát triển kinh tế - xã hội 5 năm 2016-2020*.
- [4] Tổng cục Thống kê (từ 2011-2018), *Báo cáo tình hình kinh tế - xã hội hàng năm*.
- [5] Ngô Thắng Lợi, Vũ Thành Hường (2015), *Phát triển bền vững ở Việt Nam trong bối cảnh toàn cầu hóa, hội nhập quốc tế và biến đổi khí hậu*, NXB Chính trị quốc gia sự thật.
- [6] Ủy ban Giám sát Tài chính Quốc gia (2018), *Báo cáo tình hình kinh tế - tài chính năm 2018 và triển vọng năm 2019*, Tài liệu phục vụ phiên họp Chính phủ tháng 12/2018.
- [7] WB (2018), *Báo cáo cập nhật khu vực kinh tế châu Á - Thái Bình Dương*.

Nghiên cứu, biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam: Quy mô lớn, quan điểm mới

Vũ Minh Giang*

Chủ tịch Hội đồng Khoa học và Đào tạo Đại học Quốc gia Hà Nội
Phó Chủ tịch Hội đồng Di sản Văn hóa Quốc gia
Phó Chủ tịch Hội Khoa học Lịch sử Việt Nam
Ủy viên Hội đồng Chính sách Khoa học và Công nghệ Quốc gia

Ngày nhận bài 5/9/2019; ngày chuyển phản biện 9/9/2019; ngày nhận phản biện 16/10/2019; ngày chấp nhận đăng 18/10/2019

Tóm tắt:

Hiện nay, các nhà sử học đang tiến hành biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam bao gồm 25 tập thông sử và 5 tập biên niên sự kiện. Đây là bộ lịch sử lớn nhất từ trước tới nay. Cùng với quy mô lớn, công trình đang được biên soạn có rất nhiều điểm mới so với các bộ lịch sử đã xuất bản trước đây. Công trình này xứng đáng là một bộ Quốc sử. Bài viết phân tích làm rõ quá trình xây dựng và những điểm mới căn bản của công trình.

Từ khóa: bộ Lịch sử Việt Nam, Quốc sử, 25 tập thông sử.

Chỉ số phân loại: 5.9

Research and compilation of Vietnamese History: Large scale, new perspective

Minh Giang Vu*

President of Science and Training Council of Vietnam National
University, Hanoi

Vice Chairman of the National Cultural Heritage Council
Vice President of Vietnam Association of Historical Sciences
Member of National Council for Science and Technology Policy

Received 5 September 2019; accepted 18 October 2019

Abstract:

In Vietnam, historians are conducting a compilation of Vietnamese History including 25 volumes of general history and 5 volumes of event chronicle. This is the greatest work in the historiography of Vietnam. Along with the large scale, the work being compiled has a lot of new points as compared to the previously published historical books, and it is worthy of the national level. The paper will analyse and clarify the formation and basic new points of this work.

Keywords: national history, Vietnamese History, 25 volumes of general history.

Classification number: 5.9

Đặt vấn đề

Trong thập niên vừa qua xuất hiện nhiều ấn phẩm viết về lịch sử dưới các dạng thức và thể loại khác nhau. Trong loại hình thông sử, đáng kể nhất là các bộ sách do Khoa Lịch sử, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội (ba tập); Khoa Lịch sử, Trường Đại học Khoa học Xã hội và Nhân văn, Đại học Quốc gia Hà Nội (bốn tập); và Viện Sử học, Viện Hàn lâm Khoa học Xã hội Việt Nam (15 tập) biên soạn và công bố [1-3]. Các sách lịch sử chuyên đề cũng được biên soạn rất công phu, trong đó bộ 14 tập Lịch sử Quân sự Việt Nam và 5 tập Lịch sử Tư tưởng quân sự Việt Nam được coi là những công trình mang tính tổng kết có giá trị [4]. Tuy nhiên, qua việc biên soạn các bộ sử, giới sử học nói riêng và xã hội nói chung nhận thấy sự cần thiết phải có một bộ lịch sử mang tầm quốc gia, làm điểm tựa học thuật và đáp ứng việc nghiên cứu, tìm hiểu sâu của kiều bào ở nước ngoài và giới học giả cũng như những người quan tâm đến Việt Nam trên thế giới.

Trước đòi hỏi cấp bách của đông đảo độc giả trong và ngoài nước, đồng thời cũng xuất phát từ nhu cầu sớm có một bộ lịch sử chính thức mang tầm cỡ quốc gia, góp phần làm cơ sở khoa học cho việc hoạch định chính sách, xử lý các vấn đề liên quan đến lịch sử dân tộc và giới thiệu lịch sử đất nước ra nước ngoài, Ban Bí thư Trung ương Đảng đã ban hành chủ trương nghiên cứu, biên soạn một bộ lịch sử Việt Nam với quy mô nhiều tập và giao cho Ban Cán sự Đảng Bộ Khoa học và Công nghệ triển khai các bước tiếp theo [5]. Ngay sau đó, Thủ tướng Chính phủ đã giao cho các Bộ liên quan thực hiện Kết luận này của Ban Bí thư [6]. Một Đề án khoa học xã hội và nhân văn cấp quốc gia đã được thành lập¹.

¹Đề án này do GS Phan Huy Lê làm Chủ nhiệm và có 3 Phó Chủ nhiệm là: GS.TSKH Vũ Minh Giang, PGS.TS Trần Đức Cường và GS.TS Nguyễn Quang Ngọc cùng với 2 thư ký khoa học là PGS.TS Vũ Văn Quân và PGS.TS Đoàn Minh Huân.

*Email: giangvuminh@gmail.com



Thường trực Ban Bí thư Trần Quốc Vượng và Bộ trưởng Bộ Khoa học và Công nghệ Chu Ngọc Anh sau buổi làm việc với Ban Chủ nhiệm và Thư ký Đề án.

Như vậy, khác với các bộ lịch sử Việt Nam đã xuất bản trước đây, nghiên cứu, biên soạn bộ lịch sử Việt Nam lần này là một nhiệm vụ quốc gia, mang tính chất một bộ Quốc sử.

Trước một nhiệm vụ có tầm quan trọng đặc biệt này, Ban Chủ nhiệm Đề án đã có quá trình chuẩn bị hết sức công phu với nhiều cuộc làm việc với các chuyên gia trong và ngoài nước. Trên cơ sở đó đã hình thành một Hội đồng khoa học gồm 21 nhà khoa học có uy tín và chọn lọc được đội ngũ chuyên gia làm chủ biên các tập. Để thống nhất về quan điểm, phương pháp và thể thức biên soạn, Ban Chủ nhiệm đã xây dựng một bộ tài liệu hướng dẫn cụ thể, hợp lại thành một cuốn cẩm nang gọi chung là Thể lệ biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam [7], bao gồm 4 phần: Tổng quan về Đề án; Thể lệ chung của công trình; Thể lệ phân lịch sử và Thể lệ phân biên niên sự kiện lịch sử. Có thể nói, đây là một đề án cấp quốc gia được chuẩn bị và triển khai một cách bài bản, khoa học và hết sức thận trọng.

Cũng do tầm quan trọng của nhiệm vụ mà Đề án luôn nhận được sự hỗ trợ, giúp đỡ rất hiệu quả của lãnh đạo Bộ Khoa học và Công nghệ. Đồng chí Bộ trưởng đã có nhiều buổi làm việc với Ban Chủ nhiệm Đề án hoặc trực tiếp dự các phiên họp Hội đồng khoa học của Đề án, qua đó có những chỉ đạo kịp thời, tạo điều kiện thuận lợi cho các nhà khoa học. Đề án cũng nhận được sự quan tâm đặc biệt của lãnh đạo Đảng và Chính phủ. Đồng chí Thường trực Ban Bí thư Trần Quốc Vượng và Phó Thủ tướng Chính phủ Vũ Đức Đam đã dành thời gian làm việc với Ban Chủ nhiệm Đề án và trực tiếp cho ý kiến chỉ đạo.

Quy mô đồ sộ

Sự khác biệt trước tiên của bộ “Quốc sử” là quy mô đồ sộ. Phần thông sử bao gồm toàn bộ tiến trình lịch sử từ thời nguyên thủy đến năm 2015 được trình bày trong 25 tập được phân chia theo các khung thời gian: Tập I (Thời nguyên thủy), Tập II (Thế kỷ VII trước công nguyên đến năm 179 trước công nguyên), Tập III (179 trước công nguyên - 905), Tập IV (905 - 1009), Tập V (1009 - 1226), Tập VI (1226 - giữa thế kỷ XIV), Tập VII (Giữa thế kỷ XIV - 1427), Tập VIII (1427 - 1527), Tập IX (1527 - 1592), Tập X (Đàng Ngoài 1592 - 1771), Tập XI (Đàng Trong 1558 - 1771), Tập XII (1771 - 1802), Tập XIII (1802 - 1858), Tập XIV (1858 - 1884), Tập XV (1884 - 1896), Tập XVI (1896 - 1918), Tập XVII (1918 - 1930), Tập XVIII (1930 - 1939), Tập XIX (1939 - 1945), Tập XX (1945 - 1954), Tập XXI (1954 - 1965), Tập XXII (1965 - 1975), Tập XXIII (1975 - 1986), Tập XXIV (1986 - 2000), Tập XXV (2000 - 2015).

Ngoài các tập thông sử, sản phẩm của Đề án còn bao gồm 5 tập Biên niên sự kiện: Tập I (Thời nguyên thủy đến 1400), Tập II (1400 - 1771), Tập III (1771 - 1858), Tập IV (1858 - 1945), Tập V (1945 - 2015). Để thực hiện nhiệm vụ này, Đề án đã tập hợp được một đội ngũ lên tới gần 300 nhà sử học trong cả nước và một số cộng tác viên nước ngoài. Đây là một công trình sử học có quy mô lớn chưa từng có cả về số lượng người tham gia, số tập và dung lượng dành cho mỗi giai đoạn lịch sử.

Điểm mới căn bản: quan điểm “toàn thể” và “toàn diện”

Một điểm mới có thể nói là căn bản bộ Lịch sử Việt Nam lần này được biên soạn theo quan điểm có tính nguyên tắc được gói gọn trong 4 chữ: “toàn thể” và “toàn diện” [7]. Lịch sử toàn bộ hay còn gọi là lịch sử đầy đủ (Entire History) không phải là mới trong việc trình bày các bộ thông sử. Đây là một quan điểm mà theo đó, giới sử gia của mỗi quốc gia phải có trách nhiệm nghiên cứu và trình bày đầy đủ các biến cố lịch sử quan trọng đã từng diễn ra trên lãnh thổ nước mình một cách khách quan và khoa học.

Việt Nam là quốc gia có lịch sử lâu đời với những nội dung vô cùng phong phú. Trên lãnh thổ hiện tại của nước ta, từ xa xưa đã từng hình thành những trung tâm văn minh gắn với những quốc gia cổ đại có tầm ảnh hưởng lớn trong những thời kỳ lịch sử khác nhau. Các cư dân ở phía Bắc đã từng xây dựng nền văn minh Sông Hồng rực rỡ, làm nền tảng vật chất và tinh thần cho sự hình thành và phát triển nhà nước Văn Lang, Âu Lạc; ở ven biển miền Trung, từ nền văn hóa Sa Huỳnh đã dần hình thành nhà nước Lâm Ấp, Chăm-pa; và với văn minh Oc Eo ở vùng hạ lưu sông Mê Kông, nhà nước Phù Nam đã từng có thời là trung tâm cảng thị liên thế giới. Ba nhà nước trên đây có sự liên hệ nhất định từ thời cổ đại, nhưng là 3 thực thể lịch sử tương đối độc lập. Vì nhiều lý do, trong suốt một thời gian dài trước đây, các bộ lịch sử Việt Nam thường được trình bày theo hướng nhấn mạnh dòng chảy của lịch sử người Việt (Kinh), theo đó, các nền văn minh và các vương quốc cổ đại phía Nam được thể hiện rất mờ nhạt, thậm chí hoàn toàn thiếu vắng trong các bộ thông sử. Điều này đã dẫn tới tình trạng mà như nhận xét của một số sử gia nước ngoài là: “người Việt đi đến đâu, lịch sử Việt Nam tới đó”. Đây không chỉ là sự khiêm khuyết trong nhận thức khoa học mà nguy hại hơn còn làm ảnh hưởng đến tâm tư, tình cảm của nhiều cộng đồng cư dân và là kẻ hở cho các thế lực thù địch xuyên tạc, chia rẽ và chống phá. Đưa ra “quan điểm toàn bộ” như một nguyên tắc nghiên cứu và biên soạn, toàn bộ nội dung được thể hiện trong bộ Lịch sử Việt Nam đều lấy lãnh thổ Việt Nam hiện tại làm không gian xuất phát. Lịch sử từ thời nguyên thủy đến thời hiện đại trên toàn cõi Việt Nam đều được trình bày đầy đủ, chân thực theo từng thời kỳ tương ứng. Theo đó, các nền văn hóa như Sa Huỳnh, Đông Nai và các vương quốc Lâm Ấp, Champa, Phù Nam, và sau đó là đất Thủy Chân Lạp trong tiến trình lịch sử dân tộc đều được trình bày một cách tương xứng trong bộ Quốc sử. Nguyên tắc này hoàn toàn phù hợp với chủ trương của Ban Bí thư và tinh thần đổi mới của Hội Khoa học lịch sử Việt Nam. Việt Nam là một quốc gia đa dân tộc, là sự hội tụ của nhiều dòng chảy văn minh, là sự hợp nhất của nhiều vương quốc cổ đại, nếu không nắm vững điều này là chưa hiểu đúng về quốc gia mình, là kẻ hở cho những luận điệu kích động.

Cùng với “toàn bộ”, “toàn diện” là một quan điểm quan trọng khác của việc nghiên cứu biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam. Đây là một quan điểm có tính nguyên tắc nhằm khắc phục một hạn chế của các bộ thông sử đã từng được biên soạn trước đây ở nước ta. Nguyên tắc “toàn diện” đòi hỏi việc nghiên cứu và biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam phải thể hiện đúng mức mọi chiều cạnh của lịch sử, trong đó kinh tế, xã hội và văn hóa là những lĩnh vực có tính nền tảng và bao trùm, còn chính trị, quân sự là những lĩnh vực có những tác động mạnh đến biến cố lịch sử. Do đặc điểm lịch sử Việt Nam bị chi phối thường xuyên bởi yếu tố chiến tranh nên trong thực tế, các bộ sử đã công bố thường tập trung trình bày các sự kiện liên quan đến lĩnh vực chính trị, quân sự nên các lĩnh vực này thường chiếm tỷ trọng cao, trong khi đó hoạt động kinh tế, đời sống xã hội - văn hóa của người dân là những mặt cơ bản của lịch sử lại thường ở những vị trí không tương xứng, thậm chí còn bị lãng quên. Tình trạng này đã dẫn đến những nhận thức lệch lạc về lịch sử và con người Việt Nam. Đã có thời chính người Việt Nam có ý nghĩ cho rằng, người Việt chỉ giỏi tiến hành các cuộc kháng chiến chống ngoại xâm, còn người nước ngoài thì cho chúng ta là những kẻ hiếu chiến... Những nhận thức phiến diện này đã khiến nhiều người ngỡ ngàng và không thể lý giải khi có người Việt Nam vượt lên trên tất cả các quốc gia châu Âu để đoạt giải nhất cuộc thi Piano mang tên Chopin danh giá vào năm 1980, hay gần đây vươn lên giành giải Field - một giải thưởng tương đương với Nobel trong lĩnh vực toán học...

Dẫn đến tình trạng trên có thể do nhiều nguyên nhân, nhưng cách viết sử thiếu toàn diện, thiên lệch, nói nhiều về chiến tranh, ca ngợi một chiều chiến thắng quân sự và trình bày chưa đúng tầm mức về kinh tế, xã hội và văn hóa đã ảnh hưởng không nhỏ đến những nhận thức sai lầm ấy. Về một phương diện khác, vận dụng quan điểm toàn diện vào nghiên cứu và biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam còn giúp chúng ta nhìn nhận khách quan, khoa học hơn về đặc điểm của lịch sử dân tộc, hiểu đúng hơn về sở trường, sở đoản của con người Việt Nam để có thể biến tất cả những gì mình có thành lợi thế cạnh tranh trong thời đại toàn cầu hóa. Chính vì vậy mà trước các nhà sử học toàn quốc, Chủ tịch nước Trương Tấn Sang từng nói: “Lịch sử là một lĩnh vực khoa học giúp dân tộc tự nhận thức” [8].

Yêu cầu chuẩn mực khoa học được đặt lên hàng đầu

Để đáp ứng tính chất một bộ lịch sử chính thức của quốc gia, yêu cầu chuẩn mực khoa học được đặt lên hàng đầu. Không chỉ nội dung mà cả hình thức đều phải tuân thủ các nguyên tắc khắt khe. Từ cách trích dẫn đến văn phong diễn đạt đều theo một quy chuẩn thống nhất cho toàn bộ công trình (bao gồm 25 tập thông sử và 5 tập biên niên sự kiện). Tính chất chính thức còn thể hiện ở chỗ, bộ Lịch sử Việt Nam thể hiện những quan điểm của Nhà nước Việt Nam về các vấn đề lịch sử mà rõ nhất là việc khẳng định chủ quyền của Việt Nam ở Biển Đông và trên hai quần đảo Hoàng Sa và Trường Sa. Hầu như tất cả các tập viết về lịch sử từ khi có nhà nước trên lãnh thổ Việt Nam hiện nay (Văn Lang, Âu Lạc ở miền Bắc; Lâm Ấp, Chăm-pa ở miền Trung; và Phù Nam ở Nam Bộ) đều có phần nói về các thực thể này và cho người đọc hiểu một cách hệ thống quá trình khẳng định chủ quyền của Việt Nam.

Một trong những chuẩn mực khoa học được đặt ra trong việc nghiên cứu và biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam là yêu cầu cập nhật những kết quả nghiên cứu mới nhất cả trong và ngoài nước. Thông thường tác giả các sách viết về lịch sử Việt Nam trước đây chủ yếu dựa vào kết quả nghiên cứu trong nước mà chưa chú ý đúng mức đến các công trình nghiên cứu của các học giả nước ngoài. Trong mấy thập niên gần đây, Việt Nam học trên thế giới đã có những bước phát triển mạnh mẽ. Nhiều công trình nghiên cứu công phu, trong đó có các bộ lịch sử Việt Nam được xuất bản. Ban Chủ nhiệm Đề án đã tiến hành tập hợp danh mục các tài liệu quan trọng và đưa ra yêu cầu chủ biên tất cả các tập đều phải bao quát tình hình nghiên cứu để cập nhật những kết quả liên quan đến thời kỳ lịch sử thuộc phạm vi của tập ấy². Theo tinh thần này, nhiều sự kiện, thời kỳ lịch sử được trình bày theo những kết quả nghiên cứu mới mà giá trị khoa học đã được giới sử học khẳng định.

Đến nay toàn bộ 25 tập thông sử với tổng dung lượng lên tới gần 18.000 trang và 5 tập biên niên sự kiện với độ dày gần 1.000 trang mỗi tập đã hoàn thành bản thảo và đều được nghiệm thu cấp cơ sở. Theo đánh giá của các Hội đồng, về cơ bản các tập thông sử và biên niên sự kiện đã đáp ứng những yêu cầu đặt ra cho bộ Lịch sử Việt Nam. Theo kế hoạch, toàn bộ công trình sẽ hoàn tất và được nghiệm thu cấp nhà nước vào quý I năm 2020 và sau đó sẽ xuất bản đồng thời dưới dạng sách in và phiên bản điện tử. Đây sẽ là bộ Lịch sử Việt Nam đồ sộ nhất trong lịch sử sử học nước nhà.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trương Hữu Quýnh, Đinh Xuân Lâm, Lê Mậu Hãn (chủ biên), *Đại cương lịch sử Việt Nam*, Nxb Giáo dục, phát hành năm 2000-2001.
- [2] Phan Huy Lê, Đinh Xuân Lâm, Lê Mậu Hãn (chủ biên), *Lịch sử Việt Nam*, Nxb Giáo dục, phát hành năm 2012.
- [3] Trần Đức Cường (tổng chủ biên), *Lịch sử Việt Nam*, Nxb Khoa học xã hội Việt Nam, phát hành năm 2015-2017.
- [4] Viện Lịch sử quân sự, *Lịch sử Quân sự Việt Nam*, Nxb Chính trị quốc gia, phát hành năm 2013-2014.
- [5] Ban Bí thư (2014), *Kết luận số 82-KL/TW tại phiên họp Ban Bí thư ngày 15/1/2014*.
- [6] Thủ tướng Chính phủ (2015), *Ý kiến chỉ đạo của Thủ tướng Chính phủ tại Văn bản số 1516/VPCP-KGVX, ngày 4/3/2015*.
- [7] Thể lệ biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam (Lưu hành nội bộ), 2016, tr.26, 27.
- [8] Trương Tấn Sang (2015), “Nâng cao hiểu biết và niềm yêu thích của nhân dân đối với lịch sử dân tộc”, *Báo Điện tử Đảng Cộng sản Việt Nam* ngày 30/11/2015.

²Các sách viết về lịch sử Việt Nam ở nước ngoài xuất phát từ nhiều tiếp cận và mục tiêu khác nhau nên cập nhật cũng bao gồm cả việc kế thừa và phê phán.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

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

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

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

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

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

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

Kết quả

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

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

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

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

Chú thích và tài liệu tham khảo

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

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

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

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

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

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

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

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

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

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

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

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

3. Khoa học y - dược

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

4. Khoa học nông nghiệp

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

5. Khoa học xã hội và nhân văn

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

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 61 - Number 11 - November 2019

Nghiên cứu cơ chế phản ứng nhiệt phân của gốc tự do furyl bằng phương pháp tính toán lượng tử.

Nguyễn Thùy Dung Thi, Mai Văn Thanh Tâm, Huỳnh Kim Lâm

Khảo sát sự đa dạng di truyền vùng D-loop hệ gen ty thể ở ba nhóm tộc người: Hà Nhì, Phù Lá, Si La.

Nguyễn Văn Phòng, Nguyễn Thy Ngọc, Nguyễn Doãn Tình, Nguyễn Thùy Dương, Nông Văn Hải

Nghiên cứu diễn biến mưa lớn trên lưu vực sông Đà - Thao trong tương lai dưới tác động của biến đổi khí hậu.

Hồ Việt Cường, Trịnh Quang Toàn, Đỗ Hoài Nam, Nguyễn Thị Ngọc Nhân

Kem tản nhiệt với độ dẫn nhiệt cao nền silicon chứa thành phần graphene.

Mai Thị Phương, Nguyễn Tuấn Hồng, Bùi Hùng Thắng, Phạm Văn Trinh, Nguyễn Việt Tuyền, Nguyễn Năng Định, Phan Ngọc Minh

Nghiên cứu phương pháp chụp ảnh cắt lớp điện toán thể hệ thứ tư khảo sát tháp công nghiệp kích thước lớn.

Đặng Nguyễn Thế Duy, Nguyễn Thanh Châu, Trần Thanh Minh, Nguyễn Văn Chuẩn, Nguyễn Ngọc Nhật Anh

Sản xuất bio-oil từ rơm và bã mía trên hệ thống nhiệt phân nhanh công suất 5 kg nguyên liệu/giờ.

Nguyễn Hữu Lương, Dương Thanh Long, Đặng Ngọc Lương, Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ, Huỳnh Minh Thuận, Lê Dương Hải

Ảnh hưởng của dung môi lên sự hình thành cấu trúc của vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite.

Nguyễn Thị Tuyết Nhung, Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Thị Diễm Hương

Tổng quan tình hình nghiên cứu vật liệu cao phân tử khoáng.

Nguyễn Văn Hiệu, Nguyễn Bích Hà

Xác định nồng độ Fe^{3+} trong nước sinh hoạt bằng phương pháp quét thể sóng vuông sử dụng điện cực platin.

Huỳnh Minh Tiến, Nguyễn Duy Linh, Nguyễn Vĩnh Sơn Tùng, Đoàn Đức Chánh Tín, Đặng Mậu Chiển

Đặc trưng I-V và tính chất từ của các hạt nano $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Trần Thị Mai Phương, Đào Thị Thủy Nguyệt, Nguyễn Phúc Dương, Lương Ngọc Anh

Mối liên hệ giữa yếu tố độc lực của *H. pylori* và biểu hiện lâm sàng ở bệnh nhi: Những giá trị trong chỉ định điều trị.

Đặng Thúy Hà, Phan Thị Ngọc Lan, Trần Thị Thanh Huyền, Trần Thị Thu Hiền, Phan Quốc Hoàn, Nguyễn Thị Nhung, Nguyễn Thị Việt Hà, Vũ Văn Khiên, Trần Thị Huyền Trang, Lê Hữu Song

Xác định người lành mang gen bệnh loạn dưỡng cơ Duchenne bằng kỹ thuật microsatellite - DNA.

Lê Thị Phương, Trần Huy Thịnh, Trần Văn Khánh

Vật liệu hydrogel - Tính chất và tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh.

Nguyễn Chí Thiện, Võ Văn Phước, Phạm Thị Doan Trinh

Đánh giá các dòng lúa (*Oryza sativa*) triển vọng phục vụ cho chương trình sản phẩm lúa gạo quốc gia.

Tạ Hồng Linh, Trịnh Khắc Quang, Trần Văn Quang, Chu Đức Hà, Trần Đức Trung, Bùi Quang Đăng

Nghiên cứu sử dụng vật liệu sinh học trong tái tạo thảm thực vật trên đất dốc.

Nguyễn Thị Minh, Nguyễn Thị Khánh Huyền, Dương Khôi Khoa

Nghiên cứu, xác định và tuyển chọn nhóm thực vật, cây trồng có triển vọng trên đất bãi thải sau khai thác bauxite ở Tây Nguyên.

Nguyễn Thành Mến, Nguyễn Mạnh Hà

Tái cơ cấu ngành kinh tế theo quan điểm phát triển bền vững: Định hướng và các giải pháp đến 2020 và những năm tiếp theo.

Ngô Thắng Lợi, Nguyễn Thị Mai Anh

Nghiên cứu, biên soạn bộ Lịch sử Việt Nam: Quy mô lớn, quan điểm mới.

Vũ Minh Giang

1 A theoretical study on reaction mechanism of thermal decomposition of furyl radicals.

Thi D.T. Nguyen, Tam V.-T. Mai, Lam K. Huynh

7 Study of genetic polymorphisms in D-loop region of the mitochondrial genomes from three ethnic groups: Ha Nhi, Phu La, Si La.

Van Phong Nguyen, Thy Ngoc Nguyen, Doan Tinh Nguyen, Thuy Duong Nguyen, Van Hai Nong

12 Assessment of extreme rainfalls and flood events over Da - Thao river basin under climate change impact.

Viet Cuong Ho, Quang Toan Trinh, Hoai Nam Do, Thi Ngoc Nhan Nguyen

17 High thermal conductive silicone grease containing graphene.

Thi Phuong Mai, Tuan Hong Nguyen, Hung Thang Bui, Van Trinh Pham, Viet Tuyen Nguyen, Nang Dinh Nguyen, Ngoc Minh Phan

23 A research into the fourth generation computed tomography method for investigation of large-sized industrial towers.

Nguyen The Duy Dang, Thanh Chau Nguyen, Thanh Minh Tran, Van Chuan Nguyen, Ngoc Nhat Anh Nguyen

29 Bio-oil production from rice straw and sugarcane bagasse using a fast pyrolysis system with the capacity of 5 kg/h.

Huu Luong Nguyen, Thanh Long Duong, Ngoc Luong Dang, Huynh Hung My Nguyen, Minh Thuan Huynh, Duong Hai Le

34 The effect of solvent system on the resulting structures of zeolitic imidazolate frameworks.

Thi Tuyet Nhung Nguyen, Ngoc Khanh Anh Nguyen, Thi Diem Huong Nguyen

38 Review of research on geopolymer.

Van Hieu Nguyen, Bich Ha Nguyen

42 Determination of iron(III) concentration in domestic water by square-wave voltammetry method using platinum electrodes.

Minh Tien Huynh, Duy Linh Nguyen, Vinh Son Tung Nguyen, Duc Chanh Tin Doan, Mau Chien Dang

48 I-V characteristics and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ nanoparticles prepared by the sol-gel method.

Thi Mai Phuong Tran, Thi Thuy Nguyen Dao, Phuc Duong Nguyen, Ngoc Anh Luong

52 The clues of the relationship between *H. pylori* virulence factors and clinical outcomes in children: Relevant clinical indications.

Thuy Ha Dang, Thi Ngoc Lan Phan, Thi Thanh Huyen Tran, Thi Thu Hien Tran, Quoc Hoan Phan, Thi Nhung Nguyen, Thi Viet Ha Nguyen, Van Khien Vu, Thi Huyen Trang Tran, Huu Song Le

58 Identification of carriers of Duchenne muscular dystrophy by microsatellite - DNA technique.

Thi Phuong Le, Huy Thinh Tran, Van Khanh Tran

62 Hydrogel materials - Properties and potential biomedical applications.

Chi Thien Nguyen, Van Phuoc Vo, Thi Doan Trinh Pham

69 Evaluation of the promising rice (*Oryza sativa*) lines for the national rice production strategy.

Hong Linh Ta, Khắc Quang Trinh, Van Quang Tran, Duc Ha Chu, Duc Trung Tran, Quang Dang Bui

74 Research on using biological material for revegetation on slope land.

Thi Minh Nguyen, Thi Khanh Huyen Nguyen, Khoi Khoa Duong

80 Research, identification and selection of promising flora groups on the soil after bauxite exploitation in the Central Highlands.

Thanh Men Nguyen, Manh Ha Nguyen

87 Restructuring of economic sector according to the sustainable development approach: Orientation and solutions to 2020 and next years.

Thang Loi Ngo, Thi Mai Anh Nguyen

94 Research and compilation of Vietnamese History: Large scale, new perspective.

Minh Giang Vu