



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

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

B

Tập 61 - Số 6 - Tháng 6 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

Định lý thứ hai của Ritt và vấn đề duy nhất đối với tích q -sai phân của hàm phân hình trên một trường không-Acsimet

Phạm Ngọc Hoa*, Nguyễn Xuân Lai

Khoa Toán, Trường Cao đẳng Hải Dương

Ngày nhận bài 29/6/2018; ngày chuyển phản biện 2/7/2018; ngày nhận phản biện 1/8/2018; ngày chấp nhận đăng 14/8/2018

Tóm tắt:

Trong bài báo này, các tác giả thiết lập một số kết quả tương tự Định lý thứ hai của Ritt cho tích q -sai phân dạng $f^n(qz+c)$ với f là hàm phân hình trên một trường không-Acsimet.

Từ khóa: Định lý Ritt, Giả thuyết Hayman, hàm phân hình, toán tử sai phân, trường không-Acsimet.

Chỉ số phân loại: 1.1

Ritt's second theorem and uniqueness problems for differential and q -difference polynomials of meromorphic functions in a non-Archimedean field

Ngoc Hoa Pham*, Xuan Lai Nguyen

Department of Mathematics, Hai Duong College

Received 29 June 2018; accepted 14 August 2018

Abstract:

In this paper, the authors consider linear composition polynomials of meromorphic functions in a non-Archimedean field of the form $f^n(qz+c)$ and establish some versions of Ritt's second theorem.

Keywords: difference operators, Hayman conjecture, meromorphic functions, non-Archimedean field, Ritt's decomposition.

Classification number: 1.1

Mở đầu

Định lý cơ bản của lý thuyết số phát biểu rằng mọi số nguyên $n \geq 2$ đều biểu diễn duy nhất dưới dạng tích các số nguyên tố có dạng $n = p_1^{m_1} \dots p_k^{m_k}$, với $k \geq 1$, ở đó các thừa số nguyên tố $p_1, \dots, p_k$ đôi một phân biệt và các số mũ tương ứng $m_1 \geq 1, \dots, m_k \geq 1$ được xác định một cách duy nhất theo n . Ritt là người đầu tiên xét tương tự định lý này đối với các đa thức.

Để mô tả kết quả của Ritt, ta ký hiệu $\mathcal{M}(\mathbb{C})$ (tương ứng, $\mathcal{A}(\mathbb{C})$) là tập các hàm phân hình (tương ứng, nguyên) trên $\mathbb{C}$ và ký hiệu $\mathcal{L}(\mathbb{C})$ là tập các đa thức bậc 1. Đặt $\mathcal{E}, \mathcal{F}$ là các tập con khác rỗng của $\mathcal{M}(\mathbb{C})$, khi đó một hàm phân hình $F(z)$ được gọi là *không phân tích được* trên $\mathcal{E} \times \mathcal{F}$ nếu bất kỳ cách viết thành nhân tử $F(z) = f \circ g(z)$ với $f(z) \in \mathcal{E}$ và $g(z) \in \mathcal{F}$ đều kéo theo hoặc f là tuyến tính hoặc g là tuyến tính. Năm 1922, Ritt [1] đã chứng minh định lý sau.

Định lý A (Định lý thứ nhất của Ritt). Cho $\mathcal{F}$ là tập con khác rỗng của $\mathbb{C}[z] \setminus \mathcal{L}(\mathbb{C})$. Nếu một đa thức $F(z)$ có hai cách phân tích khác nhau thành các đa thức không phân tích được trên $\mathcal{F} \times \mathcal{F}$:

*Tác giả liên hệ: Email: ngochoa577@gmail.com

$F = \varphi_1 \circ \varphi_2 \circ \dots \circ \varphi_r = \psi_1 \circ \psi_2 \circ \dots \circ \psi_s$, thì $r = s$, và bậc của các đa thức ψ là bằng với bậc của các đa thức φ nếu không tính đến thứ tự xuất hiện của chúng.

Cũng trong [1], Ritt đã chứng minh định lý sau:

Định lý B (Định lý thứ hai của Ritt). Giả sử rằng $a, b, c, d \in \mathbb{C}[x] \setminus \mathbb{C}$ thỏa mãn $a \circ b = c \circ d$ và $\gcd(\deg(a); \deg(c)) = \gcd(\deg(b); \deg(d)) = 1$. Khi đó tồn tại các hàm tuyến tính $l_j \in \mathbb{C}[x]$ sao cho $(l_1 \circ a \circ l_2, l_2^{-1} \circ b \circ l_3, l_1 \circ c \circ l_2, l_4^{-1} \circ d \circ l_3)$ có một trong các dạng

(F_n, F_m, F_m, F_n) hoặc $(x^n, x^s h(x^n), x^s h(x)^n, x^n)$, ở đó $m, n > 0$ là nguyên tố cùng nhau, $s > 0$ là nguyên tố cùng nhau với n , và $h \in \mathbb{C}[x] \setminus x\mathbb{C}[x]$, l_j^{-1} là hàm ngược của l_j ; F_n, F_m là các đa thức Chebychev.

Ở đây, phép phân tích $F(z) = f \circ g(z)$ chính là phép hợp thành $F(z) = f(g(z))$. Do đó, ta thấy rằng Định lý thứ hai của Ritt mô tả các nghiệm của phương trình $a(b) = c(d)$, ở đó a, b, c, d là các đa thức và bậc của các đa thức là nguyên tố cùng nhau. Rõ ràng phương trình đa thức được Ritt nghiên cứu là trường hợp riêng của phương trình hàm $P(f) = Q(g)$, ở đó P, Q là các đa thức và f, g là các hàm phân hình. Để ý rằng, phương trình hàm liên quan mật thiết đến vấn đề xác định duy nhất đối với hàm phân hình - một ứng dụng của lý thuyết phân bố giá trị. Vấn đề xác định duy nhất đã được nghiên cứu lần đầu tiên bởi R. Nevanlinna. Từ đó, vấn đề xác định duy nhất đã được nghiên cứu liên tục với nhiều hướng nghiên cứu và đã nhận được các kết quả sâu sắc. Hayman là người đầu tiên khởi xướng một hướng nghiên cứu khi ông xem xét tập xác định duy nhất đối với các đa thức vi phân. Năm 1967, Hayman đã chứng minh một kết quả nổi tiếng rằng một hàm phân hình f trên trường số phức $\mathbb{C}$ không nhận giá trị 0 và đạo hàm bậc k của f , với k là số nguyên dương, không nhận giá trị 1 thì f là hàm hằng. Hayman cũng đưa ra giả thuyết sau:

Giả thuyết Hayman [2]. Nếu một hàm nguyên f thỏa mãn điều kiện $f^n(z)f'(z) \neq 1$ với n là số nguyên dương và với mọi $z \in \mathbb{C}$ thì f là hàm hằng.

Giả thuyết này đã được chính Hayman kiểm tra với $n > 1$ và được Clunie kiểm tra với $n \geq 1$. Các kết quả này và các vấn đề liên quan đã hình thành một hướng nghiên cứu được gọi là sự lựa chọn của Hayman. Công trình quan trọng thúc đẩy hướng nghiên cứu này thuộc về Yang-Hua [3], hai ông đã nghiên cứu vấn đề duy nhất đối với hàm phân hình và đơn thức vi phân của nó có dạng $f^n f'$. Hai ông đã chứng minh được rằng, với f và g là hai hàm phân hình khác hằng, n là số nguyên, $n \geq 11$ nếu $f^n f'$ và $g^n g'$ cùng nhận giá trị phức a tính cả bội thì hoặc f, g sai khác nhau một căn bậc $n+1$ của đơn vị, hoặc f, g được tính theo các công thức của hàm mũ với các hệ số thỏa mãn một điều kiện nào đó.

Mục đích của bài báo này là thiết lập các kết quả đối với vấn đề duy nhất của tích q -sai phân dạng $f^n f(qz + c)$. Vũ Hoài An - Phạm Ngọc Hoa [4], Vũ Hoài An - Phạm Ngọc Hoa - Hà Huy Khoái [5], Hà Huy Khoái - Vũ Hoài An [6] và Hà Huy Khoái - Vũ Hoài An - Nguyễn Xuân Lai [7] đã có các kết quả theo hướng nghiên cứu này. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ chứng minh các kết quả sau:

Định lý 1. Cho f, g là hai hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$, n là số nguyên dương với $n \geq 13$, $q, c \in \mathbb{K}$, $|q| = 1$. Giả sử rằng $f^n f(qz + c)$ và $g^n g(qz + c)$ nhận 1 có tính bội. Khi đó $f = \frac{l}{g}$ với $l^{n+1} = 1$, hoặc $f = hg$ với $h^{n+1} = 1$.

Định lý 2. Cho f, g là hai hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$, n là số nguyên dương với $n \geq 25$, $q, c \in \mathbb{K}$, $|q| = 1$. Giả sử rằng $f^n f(qz + c)$ và $g^n g(qz + c)$ nhận 1 không tính bội. Khi đó $f = \frac{l}{g}$ với $l^{n+1} = 1$, hoặc $f = hg$ với $h^{n+1} = 1$.

Vấn đề nhận giá trị của tích sai phân của hàm phân hình trên một trường không-Acsimet

Trước hết, chúng tôi trình bày một số định nghĩa và một số kết quả liên quan. Ký hiệu $\mathbb{K}$ là một

trường đóng đại số đặc số 0, đầy đủ đối với một giá trị tuyệt đối không-Acsimet ký hiệu bởi $|\cdot|$.

Định nghĩa 2.1. Cho f là hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$, $q, c \in \mathbb{K}$, $|q| = 1$, m, n là hai số nguyên dương. Hàm phân hình trên $\mathbb{K}$ được xác định bởi công thức $f^n(z)f^m(qz+c)$ với $z \in \mathbb{K}$ được gọi là *tích q -sai phân* của f .

Bổ đề 2.2. Cho f và g là các hàm nguyên khác hằng trên $\mathbb{K}$ và

$$F = \frac{1}{f-1}, G = \frac{1}{g-1}, L = \frac{F''}{F'} - \frac{G''}{G'}.$$

1. Nếu $E_f(1) = E_g(1)$ và $L \neq 0$ thì

$$T(r, f) \leq N_2(r, f) + N_2(r, \frac{1}{f}) + N_2(r, g) + N_2(r, \frac{1}{g}) - \log r + O(1),$$

và cũng có bất đẳng thức tương tự đối với $T(r, g)$;

2. Nếu $\overline{E}_f(1) = \overline{E}_g(1)$ và $L \equiv 0$ thì một trong ba trường hợp sau đây xảy ra:

$$i) T(r, f) \leq N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f}) + N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{g}) - \log r + O(1),$$

và cũng có bất đẳng thức tương tự đối với $T(r, g)$;

ii) $fg \equiv 1$;

iii) $f \equiv g$.

Bổ đề 2.3. Cho f là một hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$ và n, k là các số nguyên dương, $n > 2k$.

Khi đó, có

$$1. (n - 2k)T(r, f) + kN(r, f) + N(r, \frac{f^{n-k}}{(f^n)^{(k)}}) \leq T(r, (f^n)^{(k)}) + O(1);$$

$$2. N(r, \frac{f^{n-k}}{(f^n)^{(k)}}) \leq kT(r, f) + kN_1(r, f) + O(1).$$

Bổ đề 2.4. Cho f là một hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$ và $q, c \in \mathbb{K}$, $|q| = 1$. Khi đó

$$1. m(r, \frac{f(qz+c)}{f(z)}) = O(1);$$

$$2. m(r, \frac{f(z)}{f(qz+c)}) = O(1);$$

$$3. T(r, f(qz+c)) = T(r, f(z)) + O(1);$$

$$4. N(r, \frac{1}{f(qz+c)}) = N(r, \frac{1}{f(z)}) + O(1);$$

$$5. N(r, f(qz+c)) = N(r, f(z)) + O(1).$$

Bổ đề 2.5. Cho f là một hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$, $|q| = 1$, và n, m, d, k là các số nguyên dương sao cho $m > d, d \geq 1, n > 2k$. Khi đó

$$1. (m - d)T(r, f) \leq T(r, f^m(z)f^d(qz+c)) + O(1);$$

$$2. (n - 2k)(m - d)T(r, f) + kN(r, f^m(z)f^d(qz+c)) +$$

$$N(r, \frac{(f^m(z)f^d(qz+c))^{n-k}}{(f^{nm}(z)f^{nd}(qz+c))^{(k)}}) \leq T(r, (f^{nm}(z)f^{nd}(qz+c))^{(k)}) + O(1);$$

$$3. N(r, \frac{(f^m(z)f^d(qz+c))^{n-k}}{(f^{nm}(z)f^{nd}(qz+c))^{(k)}}) \leq k(m + d)T(r, f) +$$

$$kN_1(r, f^m(z)f^d(qz+c)) + O(1) \leq k(m + d + 2)T(r, f) + O(1).$$

Bây giờ, cho f và g là hai hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$ thỏa mãn $\overline{E}_f(1) = \overline{E}_g(1)$. Cho a là một không điểm của $f - 1$ với bội $\mu_{f-1}^0(a)$, và là không điểm của $g - 1$ với bội $\mu_{g-1}^0(a)$. Ta ký hiệu

$N_1(r, \frac{1}{f-1}; \mu_{f-1}^0(a) > \mu_{g-1}^0(a))$ là hàm đếm các không điểm của $f-1$, mà $\mu_{f-1}^0(a) > \mu_{g-1}^0(a)$ và những không điểm đó được đếm với bội 1, ký hiệu $N_{1,2}(r, \frac{1}{f-1}; \mu_{f-1}^0(a) = \mu_{g-1}^0(a))$ là hàm đếm các không điểm của $f-1$, mà $\mu_{f-1}^0(a) = \mu_{g-1}^0(a) \geq 2$, và mỗi không điểm đó được đếm với bội 1. Bằng cách tương tự, ta định nghĩa: $N_1(r, \frac{1}{g-1}; \mu_{g-1}^0(a) > \mu_{f-1}^0(a))$, $N_{1,2}(r, \frac{1}{g-1}; \mu_{g-1}^0(a) = \mu_{f-1}^0(a))$.

Bổ đề 2.6. Cho f và g là hai hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$. Nếu $\overline{E}_f(1) = \overline{E}_g(1)$, thì một trong các hệ thức sau xảy ra:

$$1. T(r, f) \leq N_2(r, f) + N_2(r, \frac{1}{f}) + N_2(r, g) + N_2(r, \frac{1}{g}) + 2(N_1(r, f) + N_1(r, \frac{1}{f})) + N_1(r, g) + N_1(r, \frac{1}{g}) - 2 \log r + O(1),$$

và có bất đẳng thức tương tự đối với $T(r, g)$;

$$2. fg \equiv 1;$$

$$3. f \equiv g.$$

Áp dụng các bổ đề trên, ta chứng minh được một kiểu của Định lý thứ hai của Ritt như sau:

Bổ đề 2.7. Cho f và g là hai hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$, $q, c \in \mathbb{K}$, $|q| = 1$, $c \neq 0$, và cho m, n là các số nguyên dương thỏa mãn điều kiện $n > m$. Khi đó

$$i) \text{ Nếu } f^n(z)f^m(qz+c).g^n(z)g^m(qz+c) = 1 \text{ với mọi } z \in \mathbb{K} \text{ thì } f = \frac{l}{g} \text{ với } l^{n+m} = 1, l \in \mathbb{K}.$$

$$ii) \text{ Nếu } f^n(z)f^m(qz+c) = g^n(z)g^m(qz+c) \text{ với mọi } z \in \mathbb{K} \text{ thì } f = lg \text{ với } l^{n+m} = 1, l \in \mathbb{K}.$$

Chứng minh:

$$i). \text{ Từ } f^n(z)f^m(qz+c).g^n(z)g^m(qz+c) = 1 \text{ ta có}$$

$$(f(z)g(z))^n (f(qz+c)g(qz+c))^m = 1. \quad (1)$$

Đặt $l = f(z)g(z)$. Ta chứng minh l là hằng. Giả sử trái lại, l khác hằng. Khi đó từ (1) ta có:

$$l^n(z) = \frac{1}{l^m(qz+c)}, \text{ với mọi } z \in \mathbb{K}.$$

Từ đây và từ Bổ đề 2.4 ta suy ra

$$T(r, l^n) = nT(r, l) + O(1) = T(r, \frac{1}{l^m(qz+c)}) = mT(r, l(qz+c)) + O(1) = mT(r, l) + O(1).$$

Điều này mâu thuẫn với giả thiết $n > m$.

$$ii). \text{ Từ } f^n(z)f^m(qz+c) = g^n(z)g^m(qz+c) \text{ ta có}$$

$$\left(\frac{f(z)}{g(z)}\right)^n \left(\frac{f(qz+c)}{g(qz+c)}\right)^m = 1. \quad (2)$$

Đặt $l(z) = \frac{f(z)}{g(z)}$. Khi đó $l(qz+c) = \frac{f(qz+c)}{g(qz+c)}$. Từ đây và (2) ta nhận được $l^n(z) = \frac{1}{l^m(qz+c)}$. Lập

luận tương tự như chứng minh phần i) ta nhận được kết quả của ii).

Bổ đề 2.8. Cho f là một hàm phân hình khác hằng trên $\mathbb{K}$, $q, c \in \mathbb{K}$, $|q| = 1$, m, n là hai số nguyên dương thỏa mãn $n \geq m+4$. Khi đó $f^n(z)f^m(qz+c)$ nhận mọi giá trị a khác không thuộc $\mathbb{K}$.

Chứng minh. Do f khác hằng và Bổ đề 2.4 ta có $f(qz+c)$ khác hằng. Đặt $F = f^n(z)f^m(qz+c)$. Ta thấy rằng mọi cực điểm của F hoặc là cực điểm của f , hoặc là cực điểm của $f(qz+c)$; mọi không điểm của F hoặc là không điểm của f , hoặc là không điểm của $f(qz+c)$. Áp dụng Định lý chính thứ hai và kết hợp với Bổ đề 2.5 ta nhận được

$$\begin{aligned} T(r, f) &= (n-m)T(r, f) + O(1) \leq T(r, f^n(z)f^m(qz+c)) \leq N_1(r, F) + N_1\left(r, \frac{1}{F}\right) + N_1\left(r, \frac{1}{F-a}\right) - \\ &\log r + O(1) \leq N_1(r, F) + N_1(r, f(qz+c)) + N_1\left(r, \frac{1}{f}\right) + N_1\left(r, \frac{1}{f(qz+c)}\right) + N_1\left(r, \frac{1}{F-a}\right) - \log r + O(1) \leq \\ &4T(r, f) + N_1\left(r, \frac{1}{F-a}\right) - \log r + O(1). \end{aligned}$$

Suy ra

$$(n - m - 4)T(r, f) + \log r \leq N_1\left(r, \frac{1}{F - a}\right) - \log r + O(1).$$

Từ $n \geq m + 4$ suy ra $N_1\left(r, \frac{1}{F - a}\right)$ tiến ra ∞ khi r tiến ra ∞ . Vậy $f^n(z)f^m(qz + c)$ nhận giá trị a .

Chứng minh các định lý chính

Chứng minh Định lý 1.

Đặt $A = f^n f(qz + c)$ và $B = g^n g(qz + c)$. Áp dụng Bổ đề 3.2 [7] ta có các trường hợp sau:

Trường hợp 1. $T(r, A) \leq N_2(r, A) + N_2\left(r, \frac{1}{A}\right) + N_2(r, B) + N_2\left(r, \frac{1}{B}\right) - \log r + O(1)$. Ta có

$$N_2(r, A) = N_2(r, f^n f(qz + c)) \leq N_2(r, f^n) + N_2(r, f(qz + c)) \leq 2N_1(r, f) + N(r, f(qz + c)) \leq 2T(r, f) + T(r, f(qz + c)) + O(1) = 2T(r, f) + T(r, f) + O(1) = 3T(r, f) + O(1);$$

$$N_2\left(r, \frac{1}{A}\right) = N_2\left(r, \frac{1}{f^n f(qz + c)}\right) \leq N_2\left(r, \frac{1}{f^n}\right) = N_2\left(r, \frac{1}{f^n f(qz + c)}\right) \leq 2N_1\left(r, \frac{1}{f}\right) = N\left(r, \frac{1}{f^n f(qz + c)}\right) \leq 3T(r, f) + O(1).$$

Tương tự ta có

$$N_2(r, B) \leq 3T(r, f) + O(1);$$

$$N_2\left(r, \frac{1}{B}\right) \leq 3T(r, f) + O(1).$$

Từ các bất đẳng thức trên và Bổ đề 2.5 ta nhận được

$$(n - 1)T(r, f) \leq T(r, A) + O(1) \leq 6(T(r, f) + T(r, g)) - \log r + O(1);$$

$$(n - 1)T(r, g) \leq T(r, B) + O(1) \leq 6(T(r, f) + T(r, g)) - \log r + O(1).$$

Do đó, có

$$(n - 1)(T(r, f) + T(r, g)) \leq T(r, A) + T(r, B) + O(1) \leq 12(T(r, f) + T(r, g)) - 2\log r + O(1);$$

$$(n - 13)(T(r, f) + T(r, g)) + \log r \leq O(1).$$

Do $n \geq 13$ nên ta gặp mâu thuẫn.

Trường hợp 2. $A.B = 1$ tức là $f^n f(qz + c).g^n g(qz + c) = 1$. Theo Bổ đề 2.7i) suy ra $f = \frac{l}{g}$ với $l^{n+1} = 1$.

Trường hợp 3. $A = B$ tức là $f^n f(qz + c) = g^n g(qz + c)$. Theo Bổ đề 2.7ii) suy ra $f = hg$ với $h^{n+1} = 1$.

Chứng minh Định lý 2.

Ta dùng các ký hiệu trong Định lý 1.

Áp dụng Bổ đề 3.6 [5] cho A, B ta chỉ cần xét các trường hợp sau:

$$\text{Trường hợp 1. } T(r, A) \leq N_2(r, A) + N_2\left(r, \frac{1}{A}\right) + N_2(r, B) + N_2\left(r, \frac{1}{B}\right) + 2\left(N_1(r, A) + N_1\left(r, \frac{1}{A}\right)\right) + N_1(r, B) + N_1\left(r, \frac{1}{B}\right) - 2\log r + O(1).$$

Đánh giá tương tự như trong Định lý 1 ta có

$$N_2(r, A) \leq 3T(r, f) + O(1); N_2\left(r, \frac{1}{A}\right) \leq 3T(r, f) + O(1);$$

$$N_2(r, B) \leq 3T(r, f) + O(1); N_2\left(r, \frac{1}{B}\right) \leq 3T(r, f) + O(1).$$

Mặt khác, ta có

$$N_1(r, A) \leq N_1(r, f^n) + N_1(r, f(qz + c)) = N_1(r, f) + N_1(r, f(qz + c)) \leq T(r, f) + T(r, f(qz + c)) + O(1) = T(r, f) + T(r, f) + O(1) = 2T(r, f) + O(1);$$

$$N_1\left(r, \frac{1}{A}\right) \leq N_1\left(r, \frac{1}{f^n}\right) + N_1\left(r, \frac{1}{f(qz+c)}\right) \leq 2T(r, f) + O(1).$$

Tương tự, ta có

$$N_1(r, B) \leq 2T(r, f) + O(1); N_1\left(r, \frac{1}{B}\right) \leq 2T(r, f) + O(1).$$

Từ các bất đẳng thức trên, ta có

$$\begin{aligned} (n-1)T(r, f) &\leq 14T(r, f) + 10T(r, g) - 2\log r + O(1), \\ (n-1)T(r, g) &\leq 14T(r, f) + 10T(r, g) - 2\log r + O(1). \end{aligned}$$

Do đó

$$(n-25)(T(r, f) + T(r, g)) + 4\log r \leq O(1).$$

Mà $n \geq 25$ nên trường hợp này không xảy ra.

Trường hợp 2. $A.B = 1$ tức là $f^n f(qz+c).g^n g(qz+c) = 1$. Theo Bổ đề 2.7i) suy ra $f = \frac{l}{g}$ với $l^{n+1} = 1$.

Trường hợp 3. $A = B$ tức là $f^n f(qz+c) = g^n g(qz+c)$. Theo Bổ đề 2.7ii) suy ra $f = hg$ với $h^{n+1} = 1$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Ritt (1922), "Prime and composite polynomials", *Trans. Amer. Math. Soc.*, **23(1)**, pp.51-66.
- [2] W.K. Hayman (1967), *Research problems in Function Theory*, The Athlone Press University of London, London.
- [3] C.C. Yang, X.H. Hua (1997), "Uniqueness and value-sharing of meromorphic functions", *Ann. Acad. Sci. Fenn. Math.*, **22**, pp.395-406.
- [4] Vu Hoai An, Pham Ngoc Hoa (2012), *A version of the Hayman conjecture for p-adic several variables difference polynomials*, Interactions between real and complex analysis, Sci. Technics Publ. House, Hanoi, pp.152-161.
- [5] Vu Hoai An, Pham Ngoc Hoa, and Ha Huy Khoai (2017), "Value sharing problems for differential and difference polynomials of meromorphic functions in a non-Archimedean field", *Adic Numbers, Ultrametric Analysis and Applications*, **9(1)**, pp.1-14.
- [6] Ha Huy Khoai and Vu Hoai An (2012), "Value sharing problem for p-adic meromorphic functions and their difference operators and difference polynomials", *Ukranian Math. J.*, **64(2)**, pp.147-164.
- [7] Ha Huy Khoai, Vu Hoai An and Nguyen Xuan Lai (2012), "Value sharing problem and Uniqueness for p-adic meromorphic functions", *Ann. Univ. Sci. Budapest., Sect. Comp.*, **38**, pp.71-92.

Một số vấn đề về giao của các mặt cong áp dụng trong vẽ kỹ thuật

Nguyễn Thu Hương*

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 22/4/2019; ngày chuyển phản biện 25/4/2019; ngày nhận phản biện 21/5/2019; ngày chấp nhận đăng 31/5/2019

Tóm tắt:

Vẽ giao tuyến của hai mặt cong là một vấn đề quan trọng cần giải quyết trong vẽ kỹ thuật. Có hai dạng bài toán: trường hợp đặc biệt, khi một trong hai mặt cong là trụ chiều và trường hợp tổng quát khi hai mặt cong là bất kỳ. Về nguyên tắc, cần tìm các hình chiếu của một số điểm cần thiết, sau đó nối giao tuyến theo dạng đã xác định. Việc nối giao tuyến theo thứ tự nào là bài toán khó. Trong nghiên cứu này, tác giả đề xuất quy tắc cách nối giao tuyến của lớp bài toán giao của trụ chiều với một số mặt cong. Ngoài ra, bài báo còn chỉ ra cách vận dụng bài toán lý thuyết giao hai mặt cong và quy tắc xét thấy - khuất vào thực tế vẽ hình xuyên đơn.

Từ khóa: hình xuyên đơn, nối giao tuyến, xét thấy - khuất.

Chỉ số phân loại: 1.1

Some issues on the intersection of curved surfaces applied in technical drawing

Thu Huong Nguyen*

Hanoi University of Science and Technology

Received 22 April 2019; accepted 31 May 2019

Abstract:

Drawing the intersection of two curved faces is an important issue in technical drawing. There are two types of problem: a special case when one of the two curved surfaces is a cylinder and a general case with any two curved surfaces. In principle, it is necessary to find the projections of some necessary points, then connect the intersection line according to the defined form. The connection of the line in any order is a difficult problem. The article presents the rule of how to connect the line of the problem of a cylinder intersecting with a number of curved surfaces. In addition, the article also shows how to apply the theoretical problem of assigning two curved surfaces and the observed - hidden rule in the practice of drawing a single-cross shape.

Keywords: line connection, observed - hidden, single-cross shape.

Classification number: 1.1

Giới thiệu

Giao tuyến của các mặt cong là vấn đề hết sức quan trọng, nó là cơ sở để vẽ hình biểu diễn của các vật thể. Trong các sách hình học họa hình [1-6] chỉ đưa ra cách xác định các điểm của giao tuyến và một vài điều cần lưu ý khi vẽ các hình chiếu của giao tuyến mà không trình bày nguyên tắc nối giao tuyến. Do đó, khi nối giao tuyến, thường dùng trực quan và kinh nghiệm, khiến việc nối giao tuyến gặp khó khăn và dễ mắc sai lầm. Bài báo này dựa trên cơ sở suy luận logic và các định lý về giao tuyến để phát biểu thành quy tắc nối giao tuyến. Giới hạn nghiên cứu của quy tắc này là: chỉ áp dụng cho các trường hợp giao của một mặt trụ chiều với mặt nón, mặt cầu và mặt trụ chiều khác.

Một vấn đề nữa mà chúng tôi muốn đề cập là áp dụng bài toán giao hai mặt cong vào thực tế vẽ hình xuyên đơn. Hiện tại, chưa có tài liệu nào đề cập đến đề vấn đề này. Bài báo dựa vào suy luận logic và các phép toán Boolean để đưa ra các quy tắc liên hệ giữa lý thuyết giao hai mặt cong và bài toán vẽ hình xuyên đơn.

Quy tắc nối giao tuyến

Phát biểu quy tắc

Bài toán đặt ra là vẽ giao tuyến của hai mặt cong, trong đó ít nhất một mặt cong là mặt trụ chiều đứng hoặc chiều bằng. Ta gọi mặt trụ chiều là mặt cong thứ nhất, mặt cong kia là mặt cong thứ hai.

Một đường sinh của mặt cong thứ nhất có thể không cắt mặt cong thứ hai, hoặc tiếp xúc với mặt cong thứ hai, hoặc cắt mặt cong thứ hai tại 2 điểm. Nếu 1 đường sinh của mặt cong thứ nhất cắt mặt cong thứ hai tại 2 điểm, ta thêm vào

*Email: huong.nguyenthuthu@hust.edu.vn

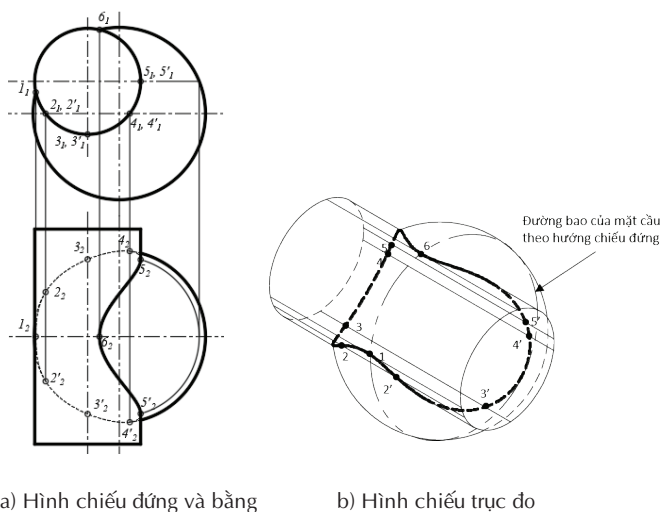
tên giao điểm thứ hai dấu nháy “'”. Ví dụ, giao điểm thứ nhất là A thì giao điểm thứ hai là A' và phải đặt theo cùng một quy luật về thứ tự (trên - dưới, trái - phải).

Quy tắc nối hình chiếu của giao tuyến được phát biểu như sau: dựa vào hình chiếu đã biết của giao tuyến, nối một cách lần lượt, không bỏ qua điểm nào, theo 1 chiều tùy ý. Khi giao tuyến gặp 1 đường bao của mặt cong thứ hai, nếu theo chiều đã chọn mà vẫn có thể đi tiếp thì vẫn tiếp tục nối, nếu theo chiều đã chọn không thể đi tiếp vì đã hết điểm thì quay lại. Trong cả hai trường hợp đi tiếp hay quay lại đều phải đổi dấu điểm. Khi quay lại, nếu gặp điểm nằm trên đường bao của mặt cong thứ hai thì giao tuyến vẫn phải nối với điểm đó. Khi giao tuyến đã khép kín mà vẫn còn điểm chưa được nối thì phải khởi tạo một chu trình nối thứ hai, bắt đầu từ 1 điểm bất kỳ chưa được nối và vẫn theo quy tắc trên.

Các ví dụ minh họa

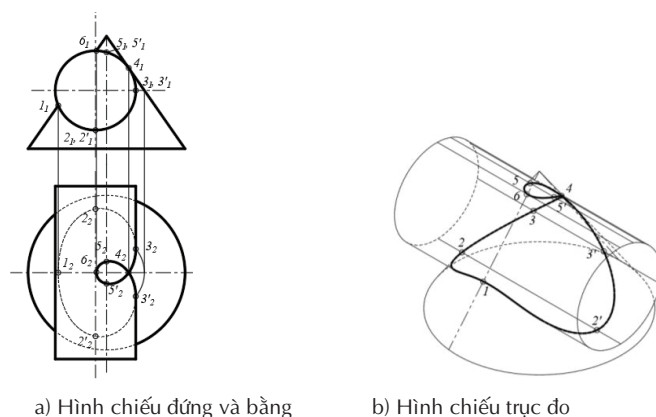
Trên hình 1, hình chiếu đứng của giao tuyến giữa mặt trụ và mặt cầu là đoạn cung tròn có bán kính bằng bán kính trụ, đi từ 1_1 đến 6_1 theo hướng ngược chiều kim đồng hồ. Theo nguyên tắc trên, đường giao tuyến được nối lần lượt sẽ là $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$. Đến đây, gặp điểm 6 nằm trên đường bao hình chiếu đứng của mặt cầu, theo hướng ngược chiều kim đồng hồ không còn điểm để nối, vì vậy ta quay về nhưng sẽ đổi dấu (nối với điểm có dấu nháy): $6 \rightarrow 5' \rightarrow 4' \rightarrow 3' \rightarrow 2' \rightarrow 1$. Giao tuyến đã khép kín và không còn điểm nào chưa được nối nên quá trình nối giao tuyến hoàn tất.

Lưu ý, khi nối rằng: nối lần lượt $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 5' \rightarrow 4' \rightarrow 3' \rightarrow 2' \rightarrow 1$ là nối trong không gian, cần hiểu là trên hình chiếu đứng sẽ nối lần lượt $1_1 \rightarrow 2_1 \rightarrow 3_1 \rightarrow 4_1 \rightarrow 5_1 \rightarrow 6_1 \rightarrow 5'_1 \rightarrow 4'_1 \rightarrow 3'_1 \rightarrow 2'_1 \rightarrow 1_1$, trên hình chiếu bằng sẽ nối lần lượt $1_2 \rightarrow 2_2 \rightarrow 3_2 \rightarrow 4_2 \rightarrow 5_2 \rightarrow 6_2 \rightarrow 5'_2 \rightarrow 4'_2 \rightarrow 3'_2 \rightarrow 2'_2 \rightarrow 1_2$.



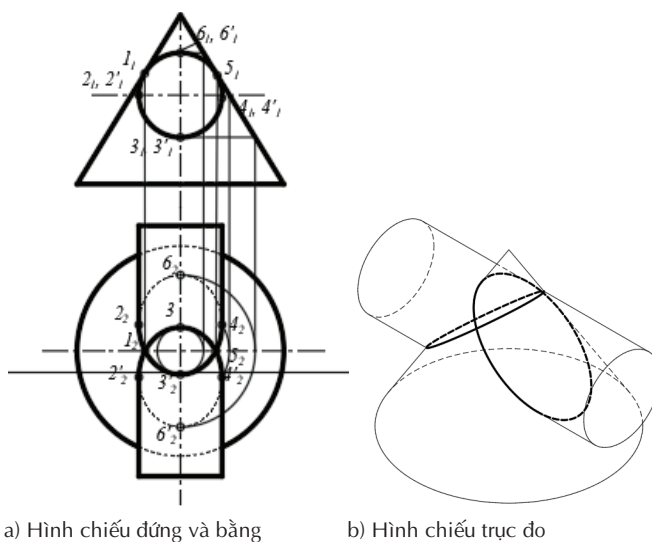
Hình 1. Minh họa 1 về nối giao tuyến.

Trên hình 2, hình chiếu đứng của giao tuyến giữa mặt trụ và mặt nón là đoạn cung tròn có bán kính bằng bán kính trụ, đi từ 1_1 đến 5_1 theo hướng ngược chiều kim đồng hồ. Theo nguyên tắc trên, đường giao tuyến được nối lần lượt sẽ là $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$. Đến đây, gặp điểm 4 nằm trên đường bao hình chiếu đứng của mặt nón, theo hướng ngược chiều kim đồng hồ vẫn còn điểm để nối, vì vậy ta đi tiếp nhưng sẽ đổi dấu (nối với điểm có dấu nháy): $4 \rightarrow 5' \rightarrow 6$. Đến đây, theo hướng ngược chiều kim đồng hồ không còn điểm để nối, vì vậy ta quay về nhưng sẽ đổi dấu: $6 \rightarrow 5' \rightarrow 4$. Theo nguyên tắc trên, tại đây ta sẽ đi tiếp, nhưng đổi dấu: $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Giao tuyến đã khép kín và không còn điểm nào chưa được nối nên quá trình nối giao tuyến hoàn tất.



Hình 2. Minh họa 2 về nguyên tắc nối giao tuyến.

Hình 3 mô tả việc áp dụng nguyên tắc nối giao tuyến trình bày ở trên. Thứ tự nối như sau: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6' \rightarrow 1$. Đến đây giao tuyến đã khép kín mà vẫn còn có điểm chưa được nối nên phải khởi tạo một chu trình nối mới và vẫn theo nguyên tắc trên: $2' \rightarrow 3' \rightarrow 4' \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 1 \rightarrow 2'$. Việc nối giao tuyến hoàn tất.



Hình 3. Minh họa 3 về nguyên tắc nối giao tuyến.

Áp dụng vẽ giao tuyến hai mặt cong vào thực tế bài toán xuyên đơn

Nguyên tắc chung

Các nội dung chính khi vẽ hình xuyên đơn là: giao của các mặt; vẽ các đường bao, các cạnh; xét thấy - khuất của các đường bao và các cạnh. Bài báo đề cập các vấn đề: quy trình vẽ; xét thấy - khuất của giao tuyến; vẽ đường bao hình chiếu của các mặt cong. Giới hạn nghiên cứu là khối trụ, nón, hoặc cầu cắt bởi một mặt trụ chiếu.

Quy trình đưa ra để giải bài toán xuyên đơn như sau: giải bài toán giao của hai mặt cong, xét thấy - khuất giao của hai mặt cong → Xác định bài toán xuyên đơn: xuyên trừ (tạo lỗ), xuyên cộng hay lấy phần giao → Xét lại thấy - khuất giao tuyến nếu bài toán xuyên đơn là xuyên trừ → Xét thêm, bớt đường bao hình chiếu của mặt cong.

Xét thấy - khuất của giao 2 mặt cong được thực hiện theo nguyên tắc: một điểm trên giao tuyến là điểm thấy chỉ khi nó là điểm thấy xét theo cả hai mặt cong. Xét lại thấy - khuất khi áp dụng vào vẽ hình xuyên trong trường hợp xuyên trừ theo nguyên tắc: trước hết, trên hình chiếu cần xét, bỏ đi các đoạn đường bao hình chiếu của mặt cong đã bị cắt mất. Nếu sau khi đã bỏ đi các đoạn đường bao hình chiếu của mặt cong mà có 1 đoạn giao tuyến khuất của 2 mặt cong trở thành đường ngoài cùng của hình chiếu thì đổi thành thấy. Việc thêm, bớt 1 đoạn đường bao hình chiếu của mặt cong phụ thuộc bài toán hình xuyên đó là cộng, trừ hay lấy phần chung.

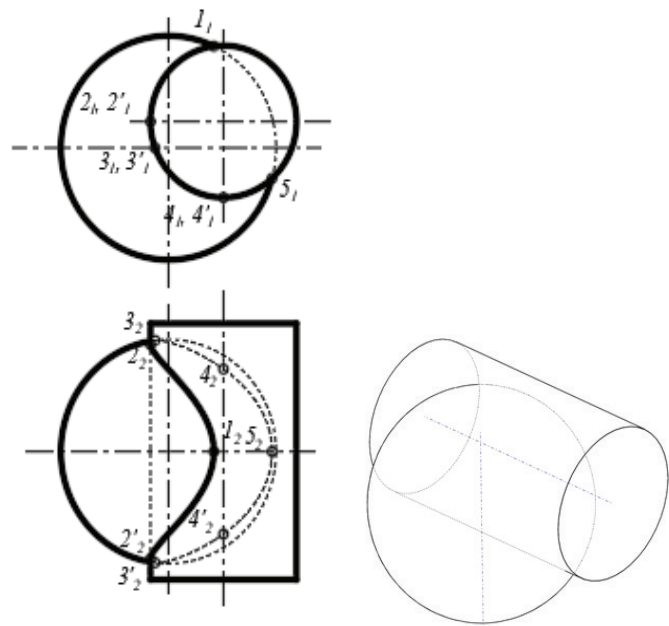
Trường hợp xuyên trừ: thêm vào các đường bao hình chiếu của mặt cong là lỗ, bỏ đi phần đường bao hình chiếu của mặt cong tương ứng là lỗ nằm ngoài mặt cong kia.

Trường hợp xuyên cộng: thêm vào các đường bao hình chiếu của các mặt cong phần nằm ngoài mặt cong kia; bỏ đi phần đường bao hình chiếu của mặt cong này nằm trong mặt cong kia.

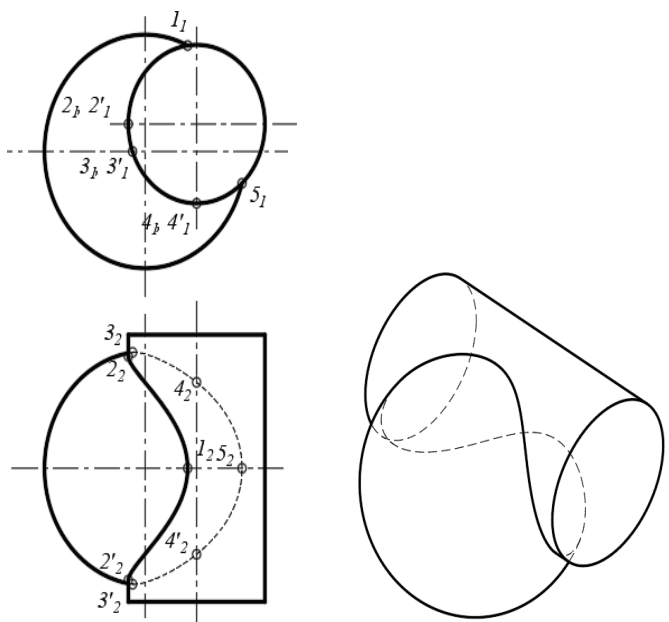
Trường hợp lấy phần giao của hai khối: thêm vào các phần đường bao hình chiếu của mặt cong này nằm trong mặt cong kia; bỏ đi phần đường bao hình chiếu của mặt cong này nằm ngoài mặt cong kia.

Các ví dụ minh họa

Hình 4 mô tả một bài toán vẽ giao tuyến giữa mặt trụ và mặt cầu. Hình 5 minh họa kết quả của bài toán xuyên đơn trong trường hợp xuyên cộng. So sánh với hình 4, trên hình chiếu đứng ta đã bỏ đi phần đường bao hình chiếu của mặt cầu nằm trong mặt trụ; trên hình chiếu bằng, ta đã bỏ đi phần đường bao hình chiếu của mặt trụ nằm trong mặt cầu và phần đường bao hình chiếu của mặt cầu nằm trong mặt trụ.

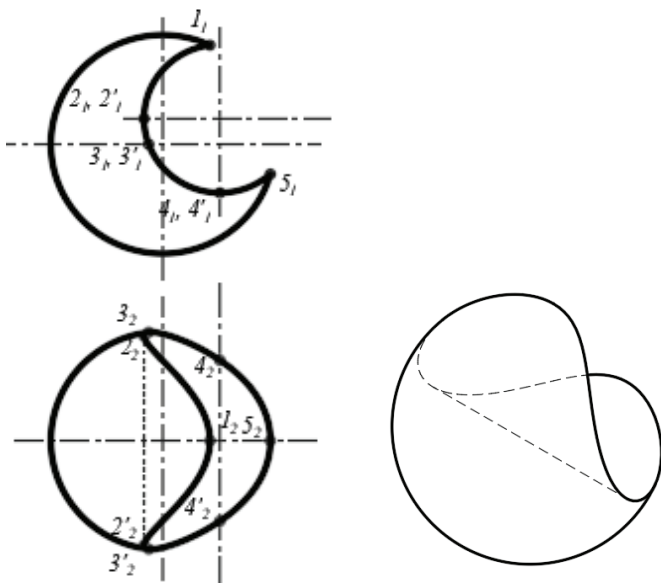


Hình 4. Vẽ giao tuyến của hai mặt cong.



Hình 5. Bài toán hình xuyên cộng.

Hình 6 minh họa kết quả của bài toán xuyên đơn trừ. Trên hình chiếu ta đã bỏ đi một phần đường bao hình chiếu của mặt cầu phần đường bao hình chiếu của mặt trụ và kết quả là đoạn giao tuyến $2_2 4_2 5_2 4'_2 3'_2 2'_2$ trở thành đường ngoài cùng của hình chiếu bằng, theo nguyên tắc trên, nó được đổi thành nét thấy. Đoạn đường bao hình chiếu bằng của mặt trụ, phần nằm trong mặt cầu $2_2 2'_2$ được giữ lại với vai trò đường bao của lỗ trụ.

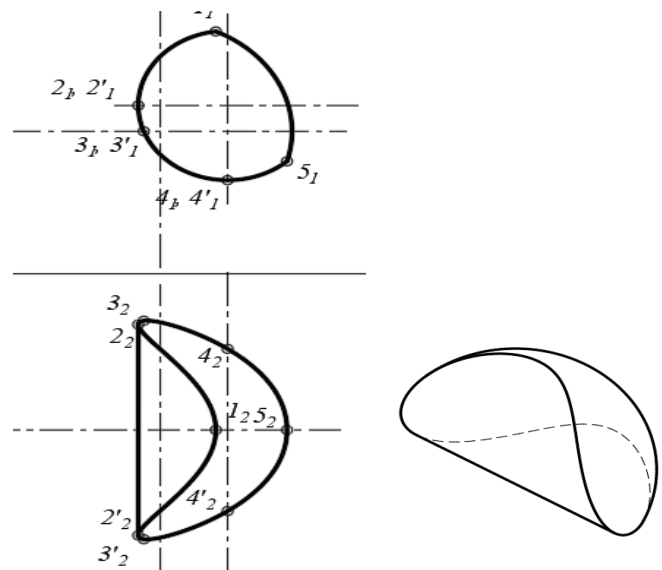


Hình 6. Bài toán hình xuyên trừ.

Hình 7 là kết quả của bài toán hình xuyên lấy phần chung của hai khối cầu và trụ áp dụng các nguyên tắc đã trình bày ở trên.

Kết luận

Bài báo này đã giải quyết các vấn đề: đưa ra quy tắc nói hình chiếu của giao tuyến, đồng thời đề xuất quy trình để áp dụng bài toán giao của hai mặt cong vào thực tế vẽ hình xuyên. Bài báo giới hạn nghiên cứu ở lớp bài toán các mặt cong đơn giản, nhưng thông dụng nên chúng được áp dụng nhiều trong thực tế.



Hình 7. Bài toán hình xuyên lấy phần giao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Gary Bertoline, N. Eric Wiebe (2000), *Technical Graphics communication*.
- [2] Nguyễn Đình Điện (2015), *Hình học họa hình*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [3] André Chevalier (2003), *Guide du dessinateur industriel*, Hachette.
- [4] P. Durot (1993), *Dessin technique et construction mécanique normalisés*, Dunod.
- [5] Thomas French, Charles Vierck, Robert Foster (1993), *Engineering Drawing and Graphic Technology*, McGraw-Hill Science.
- [6] C.J. Walsh (2014), *Engineering Drawing and Descriptive Geometry*, Harvard University Press.

Nghiên cứu điều chế vật liệu bentonite lai vô cơ/hữu cơ và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước

Bùi Văn Thắng*, Trần Việt Dũng, Trần Thị Xuân Mai

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

Ngày nhận bài 16/10/2018; ngày chuyển phản biện 19/10/2018; ngày nhận phản biện 19/11/2018; ngày chấp nhận đăng 23/11/2018

Tóm tắt:

Trong bài báo này, nhóm tác giả đã nghiên cứu phát triển vật liệu hấp phụ mới trên nền bentonite có khả năng loại bỏ đồng thời các chất hữu cơ và cation kim loại trong nước. Bentonite lai vô cơ/hữu cơ được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate lớp xen giữa của sét bentonite bằng tác nhân cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) và polyoxocation nhôm. Cấu trúc và đặc trưng tính chất của vật liệu bentonite và bentonite biến tính được xác định bằng phổ XRD, FTIR, BET, TG-DTG. Kết quả cho thấy, CTAB và polyoxocation nhôm đã chen với lớp giữa của bentonite. Kết quả đánh giá khả năng xử lý của vật liệu CTAB/Al-Bentonite bước đầu cho thấy chúng có khả năng xử lý đồng thời phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Từ khóa: bentonite, CTAB/Al-bentonite, Mn(II), phenol đỏ.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Ngày nay, sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ đã thúc đẩy các ngành công nghiệp và nông nghiệp phát triển mạnh. Bên cạnh những thành quả đạt được, xã hội cũng đang đối mặt với thách thức lớn là vấn đề ô nhiễm môi trường do các ngành gây ra, đặc biệt là chất thải từ các nhà máy lọc dầu, dược phẩm, chất dẻo, sơn, mỹ phẩm, dệt nhuộm, thuốc bảo vệ thực vật... Hiện nay, nguồn nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ và các kim loại nặng đang là vấn đề cấp bách cần được giải quyết [1-3]. Trong các phương pháp xử lý nước thải chứa chất hữu cơ và kim loại thì hấp phụ được xem là phương pháp đầy hứa hẹn và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [2-6]. Trong số các vật liệu hấp phụ hiệu quả, bền hóa lý, giá thành rẻ, hàm lượng phong phú trong tự nhiên thì khoáng bentonite được xem là loại vật liệu thiết thực, có khả năng xử lý tốt chất ô nhiễm và đã được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong phục hồi môi trường ô nhiễm [1, 7-9]. Do sự thay thế đồng hình nguyên tử trong lớp bentonite bằng các cation có hóa trị thấp hơn dẫn đến lớp aluminosilicate có điện tích âm trên bề mặt và được bù đắp bởi các cation vô cơ hydrate (ví dụ Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) nằm ở lớp xen giữa sét bentonite. Các cation vô cơ hydrate liên kết lỏng lẻo với lớp sét aluminosilicate có thể được thay thế bằng các cation hữu cơ kỵ nước thu được vật liệu bentonite hữu cơ có khả năng xử lý chất hữu cơ hiệu quả [1, 6] hoặc thay thế bằng polyoxocation kim loại kích thước lớn tạo ra loại vật liệu bentonite chống có khả năng xử lý các cation kim loại trong nước đạt hiệu quả cao [2, 7, 8, 10].

Với khả năng đó, bentonite biến tính đồng thời cation hoạt động bề mặt và polyoxocation vô cơ có thể loại bỏ đồng thời các chất hữu cơ và cation kim loại hoặc anion vô cơ trong nước. Trong nghiên cứu này, bentonite biến tính bởi tác nhân vô cơ/hữu cơ được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate giữa lớp sét bentonite bằng cả CTAB và polyoxocation nhôm. Vật liệu biến tính được đánh giá khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn bentonite được sử dụng là bentonite Di Linh (Lâm Đồng) đã qua tinh chế. Sau khi làm sạch, bentonite đạt được một số tiêu chí sau: hàm lượng montmorillonite (MMT) trong bentonite khoảng 40-50%, kích thước hạt nhỏ hơn 10 μm , dung lượng trao đổi cation là 57 mđlg/100 gam bentonite khô. Thành phần hóa học (phần trăm khối lượng) chủ yếu gồm: SiO_2 (58,95%), Al_2O_3 (20,54%), MgO (3,27%), CaO (2,06%), Fe_2O_3 (7,78%), Na_2O (1,09%), K_2O (1,38%) và một số oxide khác [11].

Tác nhân biến tính được sử dụng trong nghiên cứu này là CTAB (Sigma-Aldrich). Đặc tính cơ bản của phân tử CTAB được chỉ ra trong bảng 1. Một số hóa chất khác gồm $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , HCl , NaOH , AgNO_3 , phenol đỏ, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Trung Quốc) đều ở dạng tinh khiết, không cần chế hóa bổ sung.

*Tác giả liên hệ: bvthang@dthu.edu.vn

A study on synthesis of an inorganic/organic-modified bentonite materials to treat phenol red and Mn(II) in water

Van Thang Bui*, Viet Dung Tran, Thi Xuan Mai Tran
Faculty of Physics - Chemistry - Biology Teacher Education,
Dong Thap University

Received 16 October 2018; accepted 23 November 2018

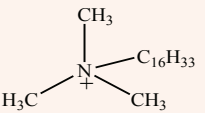
Abstract:

In this article, we studied to develop novel bentonite-based sorbents that could simultaneously remove both organic compounds and metal cations from water. These materials were prepared by the exchange between inorganic cations in the interlayer of bentonites using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and aluminium polyoxocation. The structures and characterisation of the materials were determined by XRD, FTIR, BET and TG-DTG methods. The results showed that CTAB and aluminium polyoxocation were inserted to the interlayer of bentonites. As a result, the obtained CTAB/Al-Bentonite could simultaneously remove the phenol red and Mn(II) in water.

Keywords: bentonite, CTAB/Al-bentonite, Mn(II), phenol red.

Classification number: 1.4

Bảng 1. Một số đặc tính cơ bản của phân tử CTAB.

Ký hiệu	Công thức phân tử	Cấu tạo ion CTA ⁺	Độ dài mạch ankyt (Å) [12]
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ NBr		25,3

Phương pháp điều chế

Dung dịch polyoxocation nhôm được điều chế bằng phương pháp thủy phân nhiệt khi thêm từ từ dung dịch Na₂CO₃ 0,2M vào dung dịch Al(NO₃)₃ 0,2M dưới điều kiện khuấy mạnh ở nhiệt độ 60°C cho đến khi tỷ lệ mol OH⁻/Al³⁺ là 2,4. Dung dịch sau phản ứng được già hóa 12 giờ ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch polyoxocation nhôm. Cân một lượng xác định CTAB cho vào 100 ml nước ở nhiệt độ 60°C dưới điều kiện khuấy mạnh trong 1 giờ thu được dung dịch CTAB.

Quy trình điều chế CTAB/Al-Bent được tiến hành như sau:

lấy 3 g bentonite Di Linh (Bent-DL) phân tán trong 300 ml nước cất dưới điều kiện khuấy mạnh trên máy khuấy từ với tốc độ 600 vòng/phút trong 2 giờ thu được huyền phù bentonite. Thêm đồng thời dung dịch polyoxocation nhôm và dung dịch CTAB vào huyền phù bentonite, hỗn hợp được khuấy mạnh ở 60°C trong 5 giờ, sau đó giữ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sản phẩm được lọc tách và rửa vài lần bằng nước cất để loại bỏ hết ion Cl⁻ dư (thử bằng dung dịch AgNO₃ 0,1M) và sấy mẫu ở 110°C trong 10 giờ thu được vật liệu CTAB/Al-Bent. Với mục đích so sánh, mẫu bentonite biến tính bằng polyoxocation nhôm được điều chế theo cách tương tự mà không thêm CTAB và sản phẩm được ký hiệu là Al-Bent. Mẫu bentonite hữu cơ cũng được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate giữa lớp bằng CTAB và sản phẩm được ký hiệu là CTAB-Bent. Trong các trường hợp, nồng độ CTAB sử dụng là 1,0 lần so với CEC của sét bentonite và tỷ lệ mol Al³⁺/bentonite là 10 mmol/g.

Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Xác định khoảng cách lớp cơ bản của bentonite và bentonite biến tính bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ 1-50°, khoảng cách lớp được xác định qua mặt 001 của giản đồ XRD; sự mất khối lượng của vật liệu theo nhiệt độ được xác định trên thiết bị phân tích nhiệt Labsys TG-DTG SETARAM (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút trong môi trường không khí từ 30 đến 900°C. Phổ hồng ngoại (FTIR) của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính được xác định trên máy GX-PerkinElmer (Mỹ). Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen tại 77K trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 (Mỹ).

Khảo sát hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) trên vật liệu điều chế

Lấy 0,1 g vật liệu cho vào 100 ml dung dịch phenol đỏ hoặc Mn(II) có nồng độ 100 mg/l đặt trên máy khuấy từ với tốc độ 300 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 120 phút. Mẫu được lấy trong khoảng thời gian xác định và ly tâm lấy dung dịch để phân tích nồng độ phenol đỏ còn lại bằng phổ UV-Vis UV2650 (Labomed, Mỹ) với bước sóng 432 nm [13] và phân tích nồng độ Mn(II) còn lại bằng phổ ICP-MS trên máy iCAP Q (Thermo Scientific, Mỹ) với nguồn cảm ứng cao tần plasma (ICP).

Dung lượng hấp phụ (q_t) được tính từ công thức (1):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

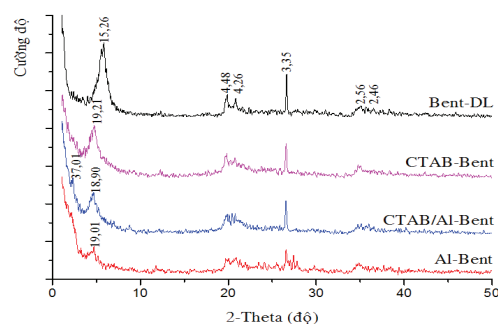
Trong đó C_0 và C_t (mg/l) là nồng độ ban đầu và ở thời điểm t (phút); V là thể tích dung dịch (l); m là khối lượng chất hấp phụ (g); q_t (mg/g) là dung lượng chất bị hấp phụ trên 1,0 g chất hấp phụ.

Kết quả và thảo luận

Phân tích nhiễu xạ tia X

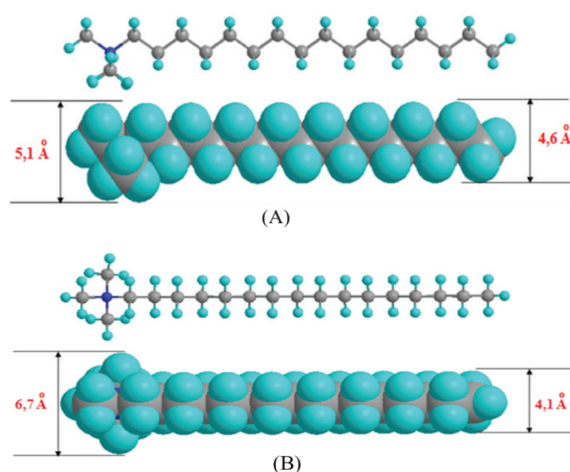
Giản đồ XRD của mẫu bentonite và bentonite biến tính bởi

polyoxocation nhôm, CTAB, hỗn hợp CTAB/Al được chỉ ra trong hình 1. Trong mẫu Bent-DL có chứa thành phần chính là MMT với các pic đặc trưng ở $d = 15,26\text{\AA}$; $4,48\text{\AA}$; $2,56\text{\AA}$. Từ giá trị $d_{001} = 15,26\text{\AA}$ cho thấy, bentonite Di Linh thuộc loại bentonite kiềm thổ chứa chủ yếu cation vô cơ hydrate giữa lớp là Ca^{2+} , Mg^{2+} ... Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của L.G. Yan [14]. Bên cạnh các pic phổ đặc trưng của MMT, còn một số pic của các tạp chất khác như quartz với $d = 4,26\text{\AA}$ và $3,35\text{\AA}$; calcite với $d = 2,46\text{\AA}$.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Khi cation vô cơ hydrate nằm ở giữa lớp sét bentonite được thay thế bằng tác nhân CTAB làm tăng khoảng cách lớp giữa của bentonite hữu cơ. Sự gia tăng khoảng cách này được tính toán từ giản đồ phổ XRD dựa theo định luật Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Để hiểu rõ hơn sự sắp xếp mạch alkyl của tác nhân CTAB trong bentonite biến tính cần xem xét cấu hình phân tử của chúng. Nghiên cứu của H. He [15] cho biết, phân tử CTAB tồn tại ở 2 dạng cấu hình cơ bản: (i) dạng cấu trúc zíc-zắc của các nguyên tử carbon trong phân tử CTAB với chiều cao của đầu amin phân cực và chiều cao của mạch alkyl đuôi lần lượt là $5,1\text{\AA}$ và $4,6\text{\AA}$; (ii) dạng cấu trúc thẳng của các nguyên tử carbon trong phân tử CTAB với chiều cao của đầu amin phân cực và chiều cao của mạch alkyl đuôi lần lượt là $6,7\text{\AA}$ và $4,1\text{\AA}$ như chỉ ra trong hình 2.



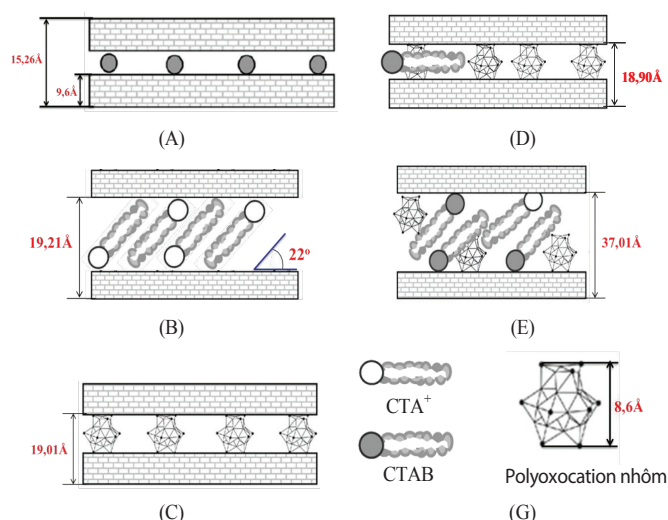
Hình 2. Cấu tạo phân tử của CTAB: (A) dạng zíc-zắc và (B) dạng thẳng [15].

Sự sắp xếp của lớp xen giữa trong bentonite và bentonite biến tính được chỉ ra trong hình 3. Mẫu Bent-DL với bề dày lớp sét bentonite là $9,6\text{\AA}$ (hình 3A), nên lớp cation vô cơ hydrate nằm ở lớp giữa là $5,66\text{\AA}$. Từ hình 1 cho thấy, giá trị d_{001} của mẫu CTAB-Bent xuất hiện với pic đặc trưng ở $19,21\text{\AA}$; gần với tổng chiều cao của đầu amin phân cực ($5,1\text{\AA}$, hình 2A), bề dày 1 lớp sét bentonite ($9,6\text{\AA}$, hình 3A) và chiều cao của đuôi alkyl ($4,6\text{\AA}$, hình 2A) chỉ ra rằng, mạch alkyl sắp xếp kiểu 1 lớp parafin trong khoảng không gian lớp giữa của bentonite hữu cơ như chỉ ra trong hình 3B, góc hợp bởi mạch alkyl của phân tử CTAB và lớp sét bentonite (α) được tính từ phương trình (2) [12]:

$$\sin \frac{d}{h} \quad (2)$$

Trong đó: d là khoảng cách lớp, h là bề dày của lớp sét bentonite ($9,6\text{\AA}$) và l là chiều dài của phân tử CTAB (bảng 1) là $25,3\text{\AA}$.

Áp dụng phương trình (2) tính được giá trị α của mẫu CTAB-Bent là 22° , kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [3, 4]. Giá trị d_{001} của mẫu Al-Bent (hình 1) là $19,01\text{\AA}$, gần với tổng bề dày của lớp bentonite ($9,6\text{\AA}$, hình 3A) và chiều cao của polyoxocation nhôm (khoảng $8,6\text{\AA}$, hình 3G) chỉ ra rằng, lớp polyoxocation nhôm đã được đưa vào trong vật liệu (hình 3C) [4, 8]. Mẫu CTAB/Al-Bent với khoảng cách lớp cơ bản là $18,90\text{\AA}$, điều này cho thấy có một lượng hạn chế CTAB được chèn vào trong mẫu CTAB/Al-Bent và lượng CTAB không đủ để mở rộng lớp xen giữa (hình 3D). Mặt khác, mẫu CTAB/Al-Bent còn có 1 pic phổ nằm ở góc 2θ nhỏ ($d = 37,01\text{\AA}$) cho thấy rằng trong khoảng giữa lớp có chứa cả CTAB và polyoxocation nhôm (hình 3E).

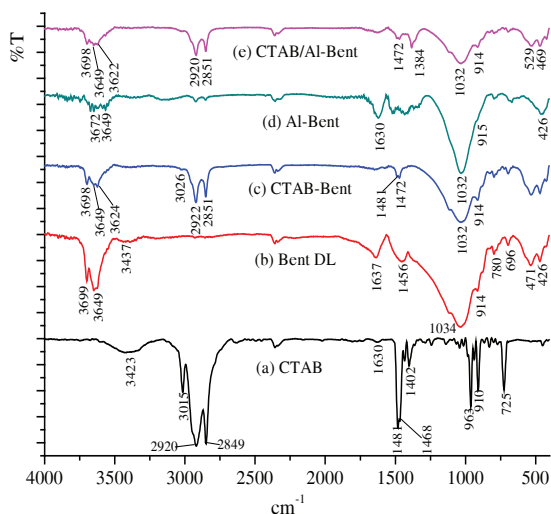


Hình 3. Sơ đồ mô tả sự sắp xếp của CTAB và polyoxocation nhôm trong bentonite biến tính.

Phổ FTIR

Phổ FTIR của mẫu CTAB, Bent-DL, CTAB-Bent, Al-Bent và CTAB/Al-Bent được chỉ ra trong hình 4. Pic ở vị trí 3423

cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{NH}$ trong phân tử CTAB tinh khiết (hình 4a). Ba pic dao động có cường độ mạnh xuất hiện ở vị trí 3015, 2920 và 2849 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{CH}_2$ trong phân tử CTAB. Một số pic dao động ở các vị trí 1630, 1481 và 1468 cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{CN}$, dao động kéo của nhóm $-\text{CH}_2$ và dao động biến dạng nhóm $-\text{OH}$ của phân tử nước. Một số pic yếu xuất hiện trong vùng từ $600-1000 \text{ cm}^{-1}$, đặc biệt là pic ở 963, 910, 725 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm amin bậc 4 $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]^+$ và dao động của nhóm $-\text{CH}_2$ [16].



Hình 4. Phổ FTIR của mẫu CTAB và các mẫu bentonite biến tính.

Trong mẫu Bent-DL (hình 4b) xuất hiện các pic phổ đặc trưng ở 3699 và 3649 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{OH}$ liên kết với các kim loại bất diện (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) trong lớp sét. Dao động hóa trị và dao động biến dạng nhóm $-\text{OH}$ của phân tử nước tự do, nước hấp phụ trên bề mặt ngoài hoặc nước nằm giữa lớp sét xuất hiện ở vị trí 3437 và 1637 cm^{-1} . Pic ở 1034 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị Si-O trong tứ diện. Dao động biến dạng của Si-O xuất hiện ở vị trí 471 cm^{-1} . Pic phổ ở 780 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của Al-Fe-OH . Phổ FTIR của Al-Bent (hình 4d) cho thấy sự thay đổi của các pic hấp phụ tương ứng của dao động biến dạng của phân tử nước hấp phụ trên bentonite. Vị trí của pic phổ này chuyển dịch nhẹ từ 1637 cm^{-1} (Bent-DL) đến 1630 cm^{-1} (Al-Bent). Điều này có thể giải thích là do hàm lượng nước giảm bởi sự thay thế polyoxocation nhôm nằm giữa các lớp sét.

Phổ FTIR của CTAB-Bent (hình 4c) và CTAB/Al-Bent (hình 4e) cho thấy rằng pic phổ đặc trưng của bentonite ban đầu bị ảnh hưởng không đáng kể. Các pic đặc trưng cho dao động của tấm tứ diện/bất diện nằm ở vùng $3700-3100 \text{ cm}^{-1}$ và 1630 cm^{-1} liên quan đến phân tử nước. Pic phổ ở vị trí 2922, 2851 cm^{-1} (CTAB-Bent) và 2920, 2851 cm^{-1} (CTAB/Al-Bent) đặc trưng cho các dao động bất đối xứng và đối xứng của nhóm $-\text{CH}_2$ của amin. Khi biến tính bentonite bằng CTAB thì các cation CTA^+ hoặc

phân tử CTAB đã trao đổi với các cation vô cơ hydrate nằm ở lớp giữa của sét bentonite; do đó, pic dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{CH}_2$ từ 2849 cm^{-1} (CTAB) chuyển dịch về vị trí 2851 cm^{-1} (trong mẫu CTAB-Bent, CTAB/Al-Bent). Điều này cho thấy rằng, CTAB ở lớp giữa của vật liệu bentonite biến tính có liên kết yếu với bề mặt sét và xuất hiện một số biến dạng của mạch alkyl [17, 18].

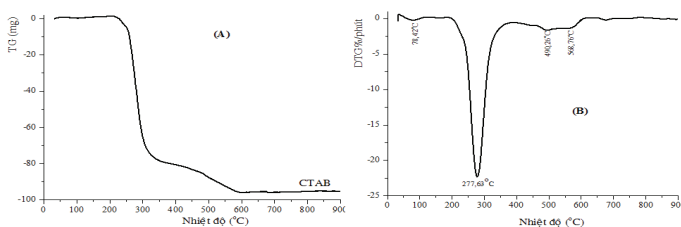
Phân tích trọng lượng nhiệt

Đường TG-DTG của mẫu CTAB, mẫu bentonite và bentonite biến tính được chỉ ra trong hình 5 và hình 6. Sự mất khối lượng và điểm nhiệt độ của các mẫu bentonite, bentonite biến tính và CTAB chia thành ba giai đoạn và được tóm tắt trong bảng 2.

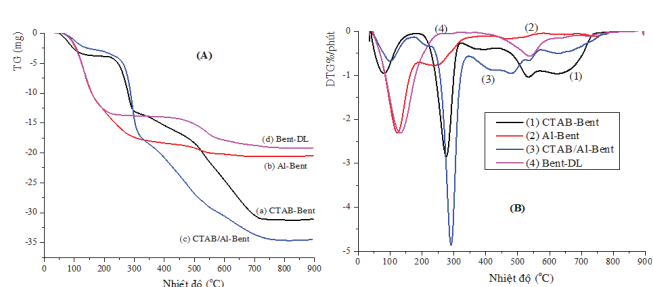
Vùng I, giai đoạn mất khối lượng đầu tiên trong vùng từ $30-200^\circ\text{C}$ được quy gán cho sự mất nước hấp phụ, nước hydrate. Trong khoảng nhiệt độ này, lượng nước mất lớn trong mẫu Bent-DL và Al-Bent cho thấy có một lượng lớn nước trong các mẫu với khối lượng giảm lần lượt là 14,03 và 11,09%. Nước hấp phụ và nước tham gia liên kết yếu bị mất trong khoảng nhiệt độ thấp, nước hydrate các cation của lớp giữa liên kết chặt chẽ bị mất ở nhiệt độ cao hơn ($\sim 125^\circ\text{C}$). Mặc dù bentonite hữu cơ được xen giữa bằng tác nhân ưa hữu cơ như CTAB, nước hấp phụ vẫn xuất hiện ở bề mặt ngoài tinh thể và dọc bề mặt của lớp sét và phụ thuộc vào độ ẩm của không khí [5, 12]. Trong mẫu Al/CTAB-Bent với khối lượng bị mất (4,21%) so với CTAB-Bent (3,92%).

Vùng II, giai đoạn mất khối lượng xuất hiện từ $200-500^\circ\text{C}$. Đối với mẫu CTAB tinh khiết có một pic rộng mất khối lượng xuất hiện ở $277,63^\circ\text{C}$ (hình 5B), mẫu Bent-DL có khối lượng mất không đáng kể. Phần trăm khối lượng giảm trong giai đoạn này là do mất chất hoạt động bề mặt xen giữa lớp sét thay đổi từ 15,46% (pic ở $294,2^\circ\text{C}$) và 8,11% (pic ở $484,8^\circ\text{C}$) đối với mẫu CTAB/Al-Bent; đối với mẫu CTAB-Bent thay đổi từ 9,08% (pic ở $275,7^\circ\text{C}$) và 4,92% (pic ở $488,7^\circ\text{C}$). Khi biến tính bentonite đồng thời bằng tác nhân CTAB và polyoxocation nhôm xuất hiện pic đặc trưng ở $294,2^\circ\text{C}$, trong khi biến tính bằng tác nhân CTAB, pic xuất hiện ở $275,7^\circ\text{C}$, gần với pic của CTAB tinh khiết là $277,63^\circ\text{C}$. Đặc biệt đối với CTAB/Al-Bent có nhiều pic xuất hiện trong vùng này cho thấy rằng, quá trình biến tính bentonite bằng hỗn hợp polyoxocation nhôm và CTAB đã thành công. Kết quả này phù hợp với các công trình đã công bố trước đó [5].

Vùng III, trong khoảng nhiệt độ từ $500-800^\circ\text{C}$, được quy cho sự mất nước do tách đơn vị cấu trúc $-\text{OH}$ trên tinh thể aluminosilicate.



Hình 5. Giảm đồ TG-DTG của tác nhân CTAB biến tính.



Hình 6. Giải đồ TG-DTG của các mẫu bentonite và bentonite biến tính.

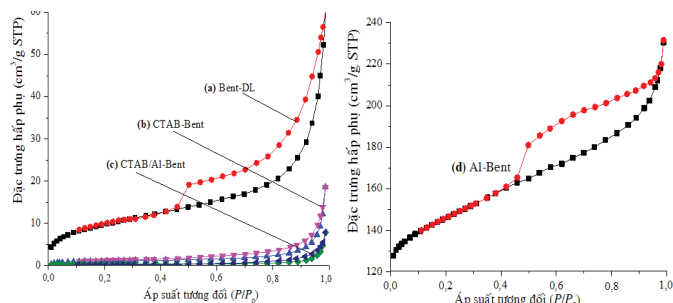
Bảng 2. Phần trăm khối lượng bị mất phụ thuộc vào nhiệt độ của bentonite và bentonite biến tính.

Mẫu	Mất nước hấp phụ và nước hydrate		Mất chất hoạt động bề mặt		Mất nước cấu trúc	
	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)
	Vùng I: 30-200°C		Vùng II: 200-500°C		Vùng III: 500-800°C	
CTAB	3,85	127,8	81,27	277,63	14,88	490,3; 568,7
CTAB-Bent	3,92	80,5	9,08 4,92	275,7 488,7	12,91	528,8
Al-Bent	11,09	121,4	6,16	472,2	1,67	745,6
CTAB/Al-Bent	4,21	102,14	15,46 8,11	294,2 484,8	6,76	537,2 627,4
Bent-DL	14,03	130,8	-	-	6,29	537,2

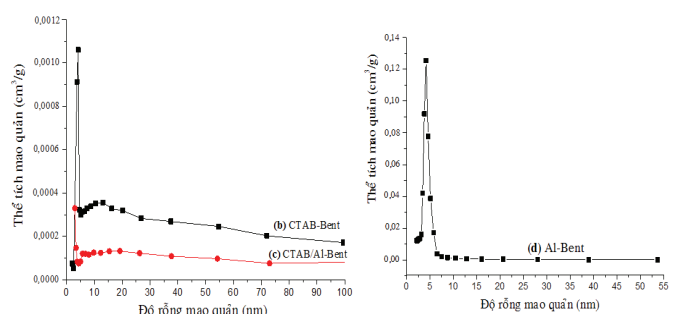
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu bentonite và bentonite biến tính như chỉ ra trong hình 7 và phân bố kích thước lỗ xốp được trình bày trong hình 8. Bảng 3 tóm tắt một số thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt của vật liệu. Hình 7 cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ đối với các mẫu Bent-DL, CTAB-Bent, CTAB/Al-Bent, Al-Bent đều thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC [19], hình dáng của chúng đặc trưng bởi sự hấp phụ đa lớp cùng với sự ngưng tụ mao quản trung bình trong vùng áp suất $P/P_0 > 0,42$.

Diện tích bề mặt của Al-Bent là 182,67 m^2/g , lớn hơn diện tích bề mặt của Bent-DL là 45,74 m^2/g . Điều này cho thấy mẫu Al-Bent có sự đóng góp của polyoxocation nhôm nằm trong lớp xen giữa của sét bentonite và diện tích bề mặt đó có sự hấp phụ lượng lớn phân tử N_2 . Trong khi đó, mẫu CTAB-Bent và CTAB/Al-Bent có diện tích bề mặt nhỏ hơn so với Bent-DL và Al-Bent. Điều này có thể giải thích dựa vào thể tích của tác nhân CTAB biến tính có kích thước lớn hơn rất nhiều so với ion Ca^{2+} hydrate và polyoxocation nhôm nằm trong lớp xen giữa của sét [4, 17, 20]. Do vậy, phân tử CTAB hoặc ion CTA^+ có thể khóa chặt vào lớp sét [17]. Các kết quả tương tự cũng quan sát thấy với thể tích lỗ xốp nhỏ đối với các mẫu này và bentonite biến tính bởi CTAB/Al có thể tích lỗ xốp micro rất nhỏ như chỉ ra trong bảng 3 [4].



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của (a) Bent-DL, (b) CTAB-Bent, (c) CTAB/Al-Bent và (d) Al-Bent.



Hình 8. Đường phân bố kích thước lỗ xốp của (b) CTAB-Bent, (c) CTAB/Al-Bent và (d) Al-Bent.

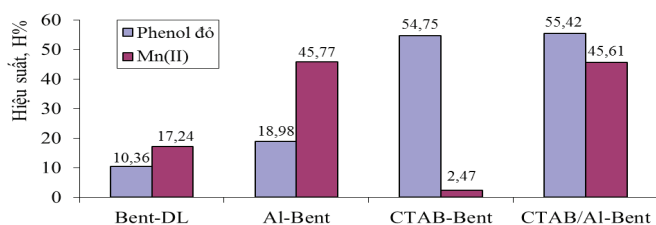
Kết quả tính toán ở trên chỉ ra rằng, khi mẫu CTAB/Al-Bent điều chế bằng cách trao đổi đồng thời bởi tác nhân polyoxocation nhôm và CTAB thì CTAB có thể trao đổi với cation vô cơ hydrate nằm ở lớp giữa sét ở dạng cation CTA^+ hoặc phân tử CTAB trước khi bị “khóa” chặt bởi polyoxocation nhôm, bởi vậy CTAB và polyoxocation nhôm có thể chen vào trong mẫu CTAB/Al-Bent [4].

Bảng 3. Một số thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của bentonite và bentonite biến tính.

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_p (cm^3/g)	D_{max}^{PB} (nm)
Bent DL	45,74	25,32	20,42	-	0,091	3,9
Bent-DL [6]	40,09	-	-	-	-	-
CTAB-Bent	3,90	1,45	1,45	0,0006	0,028	14,4
CTAB/Al-Bent	1,05	0,67	0,38	0,0003	0,012	22,9
Al-Bent	182,67	26,31	156,36	0,0030	0,169	1,85

Đánh giá khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) của vật liệu

Hiệu suất xử lý phenol đỏ và Mn(II) của bentonite và bentonite biến tính được chỉ ra trong hình 9 cho thấy rằng, Bent-DL hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) rất thấp, Al-Bent xử lý phenol đỏ thấp, cũng như CTAB-Bent xử lý Mn(II) rất thấp. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu tác giả của R. Zhu [4] cho thấy, Al-Bent hấp phụ rất kém naphthalene, còn CTAB-Bent hấp phụ rất kém phosphate.



Hình 9. Hiệu suất xử lý phenol đỏ và Mn(II) của các loại vật liệu điều chế.

Kết quả ở hình 9 cho thấy, hiệu suất xử lý phenol đỏ của CTAB-Bent, CTAB/Al-Bent cao hơn Bent-DL, Al-Bent. Theo nghiên cứu của một số tác giả [3, 4, 17, 20] thì sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ lên trên bề mặt chất hấp phụ là quá trình hấp phụ từng phần. Tức là, các chất hữu cơ được phân chia thành từng phần hữu cơ bởi mạch alkyl. Điều đó có nghĩa là dung lượng hấp phụ đối với phenol đỏ gây ra bởi hợp phần hữu cơ của CTAB. Bên cạnh đó, hiệu suất xử lý Mn(II) tăng theo thứ tự: CTAB-Bent < Bent-DL < CTAB/Al-Bent ≈ Al-Bent. Kết quả xử lý này cho thấy không có mối liên hệ với diện tích bề mặt của các mẫu bentonite biến tính chỉ ra trong bảng 3. Mẫu Al-Bent và Bent-DL có diện tích bề mặt cao nhưng khả năng hấp phụ của chúng vẫn thấp hơn mẫu CTAB/Al-Bent. Chất hấp phụ biến tính bởi polyoxocation nhôm [3-5, 17] có khả năng hấp phụ hiệu quả đối với oxoanion và ion kim loại có liên quan phản ứng trao đổi và tạo phức của nhóm chức Al-OH trên bề mặt chất hấp phụ. Nhóm Al-OH có thể tạo phức đa nhân với các ion kim loại trong dung dịch [8]. Kết quả ở hình 9 cho thấy, các mẫu Al-Bent, CTAB/Al-Bent đều có chứa nhóm Al-OH nên khả năng xử lý Mn(II) gần như tương đương nhau. Do vậy, mẫu CTAB/Al-Bent có khả năng xử lý đồng thời phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Kết luận

Phép phân tích XRD đã được sử dụng để khảo sát sự thay đổi khoảng cách lớp cơ bản của sét bentonite và bentonite biến tính bằng tác nhân polyoxocation nhôm, CTAB và hỗn hợp CTAB/Al cho thấy, mẫu CTAB-Bent có kiểu sắp xếp đơn lớp parafin với góc $\alpha = 22^\circ$, còn mẫu CTAB/Al-Bent với cấu trúc sắp xếp lớp giữa hỗn tạp dạng polyoxocation nhôm và CTAB. Kết quả phân tích FTIR, BET và TG-DTG cũng cho thấy quá trình biến tính bentonite bằng tác nhân CTAB và polyoxocation nhôm thành công với các pic phổ dao động đặc trưng của các nhóm có trong tác nhân biến tính. Bước đầu thử nghiệm xử lý phenol đỏ và Mn(II) cho thấy, mẫu CTAB/Al-Bent có khả năng xử lý đồng thời được cả phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Thị Diệu Cẩm (2010), *Nghiên cứu biến tính bentonite và ứng dụng để hấp phụ và xúc tác phân hủy các hợp chất phenol trong nước bị ô nhiễm*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [2] S.M. Dal Bosco, R.S. Jimenez, C. Vignado, J. Fontana, B. Geraldo, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, and W.A. Carvalho (2006), "Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays", *Adsorption*, **12**(133-146), p.133.
- [3] L. Ma, J. Zhu, Y. Xi, R. Zhu, H. He, X. Liang, and G.A. Ayoko

(2016), "Adsorption of phenol, phosphate and Cd(II) by inorganic-organic montmorillonites: A comparative study of single and multiple solute", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **497**, pp.63-71.

[4] R. Zhu, L. Zhu, J. Zhao, F. Ge, and T. Wang (2009), "Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-Al₁₃ intercalated bentonites", *Journal of Hazardous Materials*, **168**, pp.1590-1594.

[5] S.I. Rathnayake, Y. Xi, R.L. Frost, and G.A. Ayoko (2015), "Structural and thermal properties of inorganic-organic montmorillonite: Implications for their potential environmental applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, **459**, pp.17-28.

[6] Lê Thị Mỹ Linh (2016), *Nghiên cứu biến tính bentonit Cổ Định và ứng dụng trong xúc tác - hấp phụ*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.

[7] Trương Đình Đức (2011), *Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng cấu trúc của bentonite Di Linh chống bằng một số oxit kim loại (Al, Fe, Ti) được hữu cơ hóa bởi xetyl trimetyl amoni bromua ứng dụng làm vật liệu hấp phụ đa năng*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[8] Bùi Văn Thắng (2012), *Nghiên cứu điều chế, tính chất của vật liệu bentonit biến tính và ứng dụng hấp phụ photphat trong nước*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.

[9] J. Wang, H. Ma, W. Yuan, W. He, S. Wang, and J. You (2014), "Synthesis and characterization of an inorganic/organic-modified bentonite and its application in methyl orange water treatment", *Desalination and Water Treatment*, **52**(40-42), pp.7660-7672.

[10] M. Altunlu and S. Yapar (2007), "Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites", *Clays and Clay Minerals*, **42**(5), pp.518-525.

[11] Trần Việt Dũng (2018), *Điều chế vật liệu bentonite Di Linh bằng hỗn hợp Al/CTAB và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước*, Luận văn Thạc sỹ Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp.

[12] Z. Hu, G. He, Y. Liu, C. Dong, X. Wu, and W. Wei (2013), "Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite", *Applied Clay Science*, **75-76**, pp.134-140.

[13] H.S. Wahab and A.A. Hussain (2016), "Photocatalytic oxidation of phenol red onto nanocrystalline TiO₂ particles", *J. Nanostruct. Chem.*, **6**, pp.261-274.

[14] L.G. Yan, Y.Y. Xu, H.Q. Yu, X.D. Xin, Q. Wei, and B. Du (2010), "Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites", *Journal of Hazardous Materials*, **179**, pp.244-250.

[15] H. He, R.L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, and J.T. Kloprogge (2006), "Changes in the morphology of organoclay with HDTMA⁺ surfactant loading", *Applied Clay Science*, **277**, pp.116-120.

[16] A.G. Becerra, M.B. Soto, J.A. Ceja, N. Casillas, S. Prévost, L. Noirez, M. Gradzielski, and J. Escalante (2012), "Structure of reverse microemulsion-templated metal hexacyanoferrate nanoparticles", *Nanoscale Research Letters*, **7**(83), pp.1-12.

[17] L. Zhu and R. Zhu (2007), "Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water", *Separation and Purification Technology*, **54**, pp.71-76.

[18] H. Guo, X. Jing, L. Zhang, and J. Wang (2007), "Preparation of inorganic-organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment", *Journal of Materials Science*, **45**, pp.6951-6955.

[19] Trần Đại Lâm, Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Lê Huy, Lê Viết Hải (2017), *Các phương pháp phân tích hóa lý vật liệu*, Nxb Khoa học tự nhiên và Công nghệ.

[20] L. Zhu and R. Zhu (2008), "Surface structure of CTMA⁺ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **320**(1-3), pp.19-24.

Phát triển mô hình Delta cảnh báo xâm nhập mặn các sông vùng hạ lưu lưu vực Vu Gia - Thu Bồn

Vũ Thị Thu Lan^{1*}, Hoàng Thanh Sơn², Nguyễn Bách Tùng², Nguyễn Đại Trung³

¹Ban Ứng dụng và Triển khai công nghệ, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Viện Địa lý, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Trường Cao đẳng Công nghệ - Kinh tế và Thủy lợi miền Trung

Ngày nhận bài 5/10/2018; ngày chuyển phản biện 9/10/2018; ngày nhận phản biện 12/11/2018; ngày chấp nhận đăng 30/11/2018

Tóm tắt:

Xâm nhập mặn là vấn đề quan trọng và hầu như chi phối mọi hoạt động kinh tế, đời sống của người dân khu vực hạ du ven biển nói chung và vùng hạ lưu của lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn nói riêng. Với mục tiêu đưa ra kế hoạch khai thác nguồn nước hiệu quả trên cơ sở vận dụng quy luật tự nhiên, bài báo sử dụng mô hình Delta để mô phỏng lan truyền mặn vào hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn. Sử dụng các dữ liệu đầu vào (số liệu địa hình lòng sông, hệ thống các công trình lấy nước, lưu lượng, mực nước, độ mặn nước sông...) được xử lý đồng bộ thời kỳ 2016-2017, mô hình Delta đưa ra kết quả mô phỏng phù hợp với số liệu đo đạc với tốc độ xử lý nhanh, mức độ sai số thấp, hệ số Nash cao... rất phù hợp với điều kiện hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn. Công cụ này là cơ sở khoa học cho việc điều hành các công trình khai thác nước ở vùng hạ du trong ngắn hạn cũng như dài hạn ứng phó với tình trạng xâm nhập mặn vào sông ngày càng gia tăng.

Từ khóa: cảnh báo mặn, hạ lưu Vu Gia - Thu Bồn, mô hình Delta, xâm nhập mặn.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Xâm nhập mặn là quá trình thay thế nước ngọt trong các sông và các tầng chứa nước ở ven biển bằng nước mặn do sự dịch chuyển của khối nước mặn vào các khu vực tầng nước ngọt và là sự tích tụ muối hòa tan của natri, magiê và canxi trong nước làm giảm khả năng sử dụng của nước [1]. Quá trình xâm nhập mặn diễn ra mạnh nhất vào mùa khô, khi nguồn nước tự nhiên cấp cho sông nhỏ nhất và nước biển theo thủy triều đi sâu vào đất liền [2] làm mặn hóa nguồn nước ngọt, tác động mạnh mẽ đến việc khai thác nguồn nước phục vụ các hoạt động phát triển kinh tế - xã hội ở vùng ven biển. Vì vậy, nắm được quy luật của quá trình lan truyền mặn vào sông, dự báo được các ranh giới mặn nhằm khai thác nguồn nước trên sông để đảm bảo các hoạt động của con người và thiết kế các công trình ở khu vực ven biển là rất cần thiết. Do sự khác biệt về tỷ trọng giữa nước biển và nước sông cũng như chế độ dòng chảy sông và biển nên dự báo được lan truyền mặn trong sông là rất khó khăn [3]. Vào năm 1871, khi Saint-Venant công bố hệ phương trình mô phỏng quá trình thủy động lực trong hệ thống kênh hở một chiều nổi tiếng mang tên ông, các mô hình toán mô phỏng quá trình dòng chảy trong sông ngòi bắt đầu phát triển, đặc biệt là khi có máy tính điện tử. Đến nay phương pháp phổ biến và hiệu quả nhất để dự báo được các yếu tố dòng chảy trong sông, trong đó có xâm nhập mặn là sử dụng các mô

hình toán thủy động lực kết hợp với lan truyền chất [4]. Ở Việt Nam có rất nhiều mô hình đang được ứng dụng để mô phỏng thủy động lực học dòng chảy và lan truyền chất trong hệ thống sông như: MIKE của Viện Thủy lực Đan Mạch [5], SMS của Hải quân Hoa Kỳ, DELFT của Hà Lan, VRSAP của GS Nguyễn Như Khuê, mô hình KOD-01 và KOD-02 của GS Nguyễn Ân Niên [6], Delta, MEKSAL, FWQ87, SAL, SALMOD, HYDROGIS của các GS Nguyễn Tất Đắc, Nguyễn Văn Điệp, Trần Văn Phúc, Nguyễn Hữu Nhân... trong đó Delta là phần mềm mô phỏng dòng chảy và chất lượng nước trên hệ thống kênh sông được phát triển và kế thừa các phần mềm VRSAP, SAL, SALBOD, đồng thời chọn lọc và học hỏi các ưu điểm của các phần mềm nước ngoài như Mike 11, Ecolab, ISIS [7].

Lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn là 1 trong 4 lưu vực sông lớn nhất miền Trung, là nguồn cung cấp nước chính cho TP Đà Nẵng và tỉnh Quảng Nam. Trong những năm gần đây lưu vực đã phải đối mặt với tình trạng thiếu nước trầm trọng, ảnh hưởng đến 1,7 triệu người và 10.000 ha đất nông nghiệp [8] thuộc các khu vực hạ du sông Vu Gia - Thu Bồn. Liên tục các năm 2016, 2017 và 2018, các khu dân cư thuộc quận Ngũ Hành Sơn, Sơn Trà và huyện Hòa Vang luôn trong tình trạng thiếu nước dùng dài ngày do lượng nước khai thác tại Nhà máy nước Cầu Đỏ suy giảm nghiêm trọng vì độ mặn tăng cao. Bên cạnh đó, nước biển lan sâu vào trong sông từ cửa Hàn đã mặn hóa sông Vĩnh Điện -

*Tác giả liên hệ: Email: vuthulan68@gmail.com

Development of the Delta model for prediction of salinity intrusion to lower Vu Gia - Thu Bon river basin

Thi Thu Lan Vu^{1*}, Thanh Son Hoang²,
Bach Tung Nguyen², Dai Trung Nguyen³

¹Dept. of Application and Development of Technology, VAST

²Institute of Geography, VAST

³Central Region College of Technology - Economics and Water Resources

Received 5 October 2018; accepted 30 November 2018

Abstract:

Salinity intrusion is an important issue which affects greatly economic activities and livelihoods in coastal downstream in general and the lower Vu Gia - Thu Bon river basin in particular. With the aim of making a plan to exploit water efficiently on the basis of applying natural law, the study used the Delta model to simulate the salty flow into the Vu Gia - Thu Bon river system. Using the input data (river bed data, water supply system, flow, water level, river water salinity, etc) that were processed synchronously for the period of 2016-2017, the Delta model gave results consistent with the measurement data with a fast processing speed, low error level, high Nash coefficient, etc, which is very suitable to the conditions of Vu Gia - Thu Bon river system. These result are the scientific basis for the management of water exploitation projects in downstream areas in the short and long terms to respond to the increasing salt water intrusion into the river.

Keywords: Delta model, lower Vu Gia - Thu Bon river basin, prediction of salinity, salinity intrusion.

Classification number: 1.5

nguồn nước ngọt cung cấp chủ đạo cho trên 4.500 ha lúa thuộc khu tưới của huyện Hòa Vang (Đà Nẵng) và thị xã Điện Bàn (Quảng Nam) cũng như cấp nước sinh hoạt cho thành phố Hội An. Đã có nhiều nghiên cứu cho lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn về các vấn đề thiên tai liên quan đến tài nguyên nước như các dự án quốc tế (LUCCi 2015 [9], World Bank 2017 [10], JICA 2016,...) cũng như các dự án trong nước của Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam [11, 12], Viện Công nghệ môi trường [13], Đài Khí tượng thủy văn khu vực Trung Trung Bộ [9]... nhưng đến nay vẫn chưa có một công cụ đánh giá cụ thể về lan truyền mặn trong sông, khiến hàng năm hàng trăm tỷ đồng đã bị tiêu tốn trong công tác khai thác nước ngọt trên sông phục vụ cho các nhu cầu phát triển kinh tế - xã hội ở khu vực hạ lưu [14].

Để xây dựng công cụ mô phỏng lan truyền mặn trong sông vùng hạ du Vu Gia - Thu Bồn, nghiên cứu này sử dụng mô hình Delta được phát triển bởi GS Nguyễn Tất Đắc. Đây là phần mềm đã được áp dụng trong công tác quy hoạch sử dụng nước ở khu vực miền Nam Việt Nam (gồm cả hệ thống sông Đồng Nai và vùng Đồng bằng sông Cửu Long), trong đó đã được sử dụng để xác định lan truyền mặn trong sông và cho kết quả tốt [7]. Trên cơ sở dữ liệu quan trắc định kỳ trong mạng lưới trạm quốc gia về tài nguyên nước (mưa, lưu lượng, mực nước, độ mặn...) để huấn luyện mô hình, nghiên cứu đã sử dụng tài liệu quan trắc độ mặn của các trạm dùng riêng trong ngành khai thác nước như thủy lợi, cấp nước sinh hoạt cũng như số liệu quan trắc độ mặn của đề tài “Nghiên cứu đề xuất giải pháp kiểm soát xâm nhập mặn cho thành phố Đà Nẵng” (mã số: ĐTDLCN.36/16) trong mùa kiệt năm 2017 để mô phỏng lan truyền mặn trong sông tại các điểm lấy nước trên sông phục vụ hoạt động của con người trong khu vực hạ du lưu vực Vu Gia - Thu Bồn.

Phương pháp nghiên cứu

Cơ sở học thuật của Delta là giải hệ phương trình Saint-Venant 1 chiều (tính mực nước, lưu lượng, vận tốc...) bằng sơ đồ sai phân ẩn 4 điểm của Preissmann. Quá trình lan truyền chất (mặn, BOD, DO, tổng nitơ, tổng photpho...) mô tả bằng phương trình lan truyền chất một chiều và được giải bằng phương pháp đường đặc trưng kết hợp với nội suy spline. Với thuật toán này về cơ bản không bị khuếch tán số, chất lan truyền tới đâu tính tới đó nên tốc độ tính rất nhanh [7]. Để giải hệ phương trình Saint-Venant, nhóm nghiên cứu đã chọn số lượng các số hạng là ít nhất và chỉ giữ lại các số hạng quan trọng, vì thế dạng sau đây của hệ phương trình Saint-Venant sẽ được sử dụng:

$$\text{Phương trình liên tục: } \frac{\partial Q}{\partial x} + B_c \frac{\partial Z}{\partial t} = q \quad (1)$$

Phương trình động lượng (hay chuyển động):

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) + gA \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{gn^2 Q |Q|}{AR^{4/3}} - C_w B |W| W_x = 0 \quad (2)$$

Trong đó: $Q(x,t)$ là lưu lượng qua mặt cắt ngang; B_c là độ rộng mặt cắt ngang bao gồm cả phần trừ; B là độ rộng phần chảy; A là diện tích phần chảy của mặt cắt ngang; $Z(x,t)$ là mực nước so với một cao độ chuẩn; q là lưu lượng gia nhập dọc dòng chảy; C là hệ số cản Chézy; W và W_x là vận tốc gió và thành phần theo x của vận tốc gió; C_w là hệ số gió. Trong phương trình động lượng (2) sử dụng thêm 1 số hạng tính sự tổn thất cục bộ:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) + gA \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{g n^2 Q |Q|}{A R^{4/3}} - C_w B |W| W_x + gA \eta = 0 \quad (3)$$

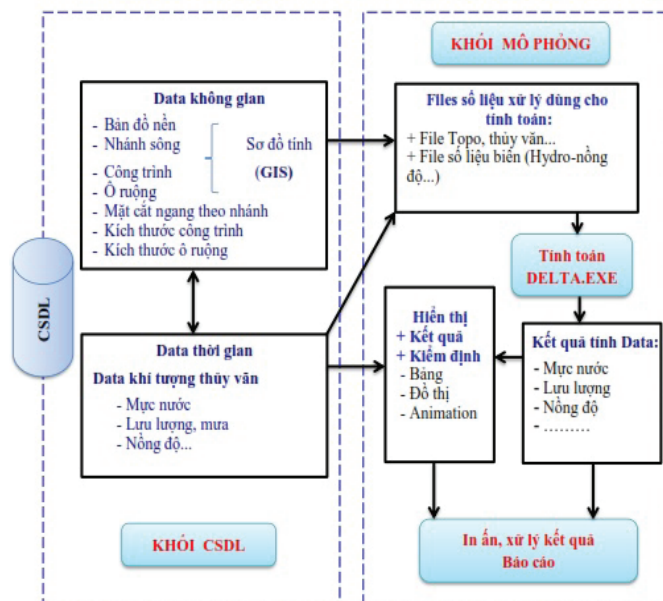
Trong đó η hệ số tổn thất do sức cản cục bộ dọc dòng chảy như co hẹp tại các mố cầu.

Trường hợp phải tính dòng chảy xiết thì trong (3) có thêm nhân tử số:

$$\sigma \left[\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) \right] + gA \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{gA Q |Q|}{K^2} - C_w B W_x |W| = 0; \quad \sigma = \begin{cases} 1 - F_r^m & \text{ khi } F_r \leq 1, m \geq 1 \\ 0 & \text{ khi } F_r > 1; 3 \leq m \leq 5 \end{cases} \quad (4)$$

trong đó số Frút: $F_r = \frac{B}{gA^3} Q^2$, với B là chiều rộng và A là diện tích chảy.

Mô hình Delta gồm 2 khối: (i) Khối cơ sở dữ liệu (Database) lưu giữ các số liệu dùng cho thiết lập điều kiện biên và hiệu chỉnh mô hình; (ii) Khối mô phỏng (hình 1).



Hình 1. Sơ đồ cấu trúc của mô hình Delta.

Để so sánh chính xác kết quả hiệu chỉnh và kiểm định mô hình toán đã sử dụng hệ số Nash với công thức tính như sau và được đánh giá thể hiện ở bảng 1:

$$EI = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (D_i - T_i)^2}{\sum_{i=1}^n (D_i - T_{BTD})^2} \quad \text{với } T_{BTD} \text{ là giá trị trung bình thực đo}$$

Bảng 1. Đánh giá mức độ phù hợp của mô hình.

EI	40 - 65%	65 - 85%	> 85%
Mức độ	Đạt	Khá	Tốt

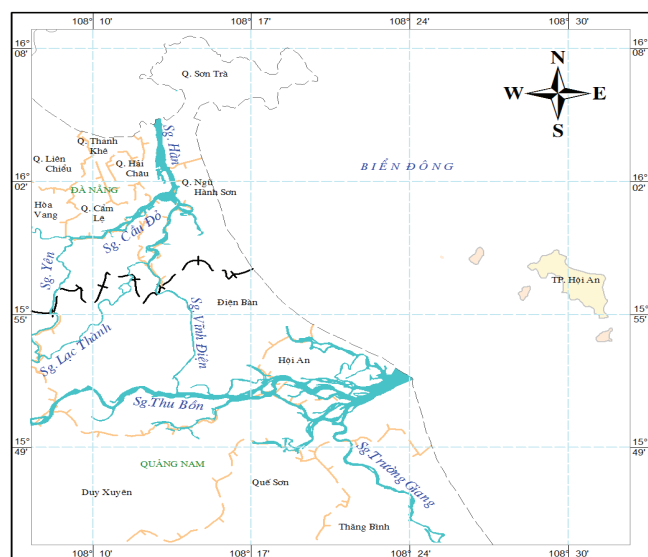
Ứng dụng mô hình

Giới thiệu khu vực nghiên cứu

Bắt nguồn từ dãy Trường Sơn ở phía tây, sông Vu Gia - Thu Bồn đổ ra biển qua 2 cửa sông chính tại vịnh Đà Nẵng (cửa Hàn) thuộc TP Đà Nẵng và biển Đông (cửa Đại) thuộc TP Hội An [15, 16]. Vùng nghiên cứu thuộc hạ du lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn được tính từ Trạm thủy văn Ái Nghĩa (trên sông Vu Gia) và Trạm thủy văn Giao Thủy (trên sông Thu Bồn) ra đến biển có diện tích khoảng 1.800 km² với mật độ lưới sông đạt 1 km/km² (hình 2).

Các sông ở đây có mối quan hệ thủy lực phức tạp, ngoài các yếu tố tự nhiên tác động (địa hình, địa mạo, địa chất kiến tạo...) còn có sự tác động của các yếu tố nhân tác (kè bờ, nổi sông...). Sông Vu Gia dài 80,9 km được tính từ Ái Nghĩa đến cửa sông Hàn và sông Thu Bồn dài 62,2 km được tính từ Giao Thủy đến cửa Đại.

Các phân lưu như sông Vĩnh Điện chuyển nước từ Thu Bồn sang sông Vu Gia có chiều dài 22,8 km, Các phân lưu từ sông Vu Gia như Lạc Thành, Bàu Nít (16,2 km), Hà Thanh (16,5 km), Thanh Quyết (10,7 km) đổ vào sông Vĩnh Điện, Cổ Cò. Các phân lưu từ sông Thu Bồn như Bà Rén (9,8 km), Ly Ly (14,6 km), Trường Giang (73 km)... [8].



Hình 2. Bản đồ khu vực nghiên cứu.

Với mạng lưới sông dày, có nguồn nước phong phú, sông Vu Gia - Thu Bồn là nguồn cấp nước chính cho TP Đà Nẵng và các huyện Điện Bàn, Duy Xuyên, Thăng Bình, TP Hội An của tỉnh Quảng Nam. Nhằm khai thác nguồn nước cung cấp cho các hoạt động của con người, ở đây đã hình thành nên hệ thống khai thác nguồn nước mặt lâu đời (từ những năm đầu thế kỷ XX) [17].

Cơ sở dữ liệu

Số liệu khí tượng, thủy văn: trên lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn gồm:

- 16 trạm đo mưa (Nông Sơn, Hiệp Đức, Câu Lâu, Giao Thủy, Hội An, Tiên Phước, Trà Mi, Ái Nghĩa, Hiên, Hội Khách, Khâm Đức, Thành Mỹ, Cẩm Lệ, Sơn Trà, Hòa Bắc, Đà Nẵng).

- 02 trạm khí tượng có số liệu bốc hơi (Trà Mi, Đà Nẵng).

- 08 trạm quan trắc thủy văn lưu lượng và mực nước (Hiệp Đức, Nông Sơn, Giao Thủy, Câu Lâu, Hội An, Thành Mỹ, Ái Nghĩa, Cẩm Lệ).

Các trạm đi vào hoạt động ổn định từ năm 1980, số liệu liên tục, chất lượng tài liệu tốt, tin cậy, có thể phục vụ cho tính toán [10].

Số liệu đo đạc độ mặn trong sông: hiện nay, trên toàn lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn có 06 trạm đo độ mặn S (‰) có thời gian đo phổ biến từ năm 2003 đến nay (bảng 2).

Bảng 2. Mạng lưới trạm đo mặn trên sông Vu Gia - Thu Bồn.

Điểm đo	Cầu N.V.Trãi	Cẩm Lệ	Cổ Mân	Câu Lâu	Cẩm Hà	Nam Ngạn
Sông	Vu Gia-Hàn	Vu Gia-Hàn	Vĩnh Điện	Thu Bồn	Thu Bồn	Thu Bồn
Cách cửa sông (km)	Hàn 4,5	Hàn 11	Hàn 12,5	Cửa Đại 14	Cửa Đại 10	Cửa Đại 8

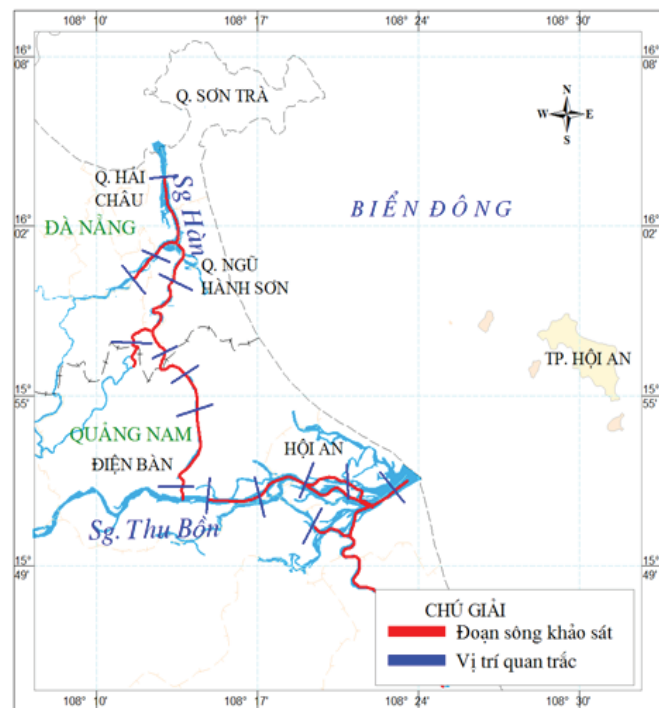
Số liệu quan trắc khí tượng hải văn: trên bờ biển lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn có 1 trạm khí tượng hải văn (Sơn Trà) có đo độ mặn và mực nước biển với chuỗi số liệu khá dài (1983-2017).

Số liệu độ mặn trên sông năm 2017:

Đề tài ĐLCN36/16 đã đo mặn đồng bộ trên toàn hệ thống sông vùng hạ du Vu Gia - Thu Bồn trong thời kỳ mùa kiệt tháng 3 và tháng 7/2017 (hình 3).

- Đo độ mặn trên các mặt cắt ngang sông theo từng chu kỳ triều. Khoảng cách các mặt cắt ngang là 500 m.

- Đo độ mặn theo dọc sông tại các thủy trực sâu nhất vào thời kỳ đỉnh triều từ cửa sông vào sâu trong sông đến điểm xuất hiện độ mặn nhỏ hơn 1‰.



Hình 3. Bản đồ tuyến đo địa hình và độ mặn nước sông.

Số liệu đo đạc địa hình: để xác định tài liệu địa hình cho mô hình mô phỏng, bài báo sử dụng các tài liệu sau:

- Bản đồ địa hình trên lưu vực tỷ lệ 1/10.000 do Cục Đo đạc bản đồ quốc gia cung cấp. Để chỉnh lý địa hình bề mặt khu vực hạ lưu sông Vu Gia - Thu Bồn, đã sử dụng một số ảnh vệ tinh Landsat 8 thu thập trong thời kỳ 2015, 2016 và 2017.

- Số liệu các đợt khảo sát địa hình của Viện Địa lý từ năm 2009-2017 theo các mặt cắt (hình 3).

Trên cơ sở đó đã xây dựng được 49 đoạn sông và 354 mặt cắt ngang của các sông chính (được trình bày ở hình 4) thuộc lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn.

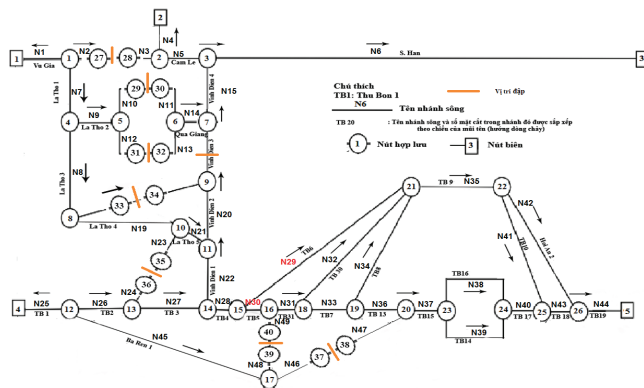
Thiết lập mô hình

Sơ đồ tính toán mô hình Delta được thiết lập với 49 đoạn sông, 5 nút biên và 40 nút trong (hình 4).

Nút biên: 3 nút thượng lưu: Ái Nghĩa, Giao Thủy, Túy Loan; 2 nút hạ lưu: Cửa Hàn, Cửa Đại.

Nút trong: các nút tại đầu công trình và sau công trình; tại các nút hợp lưu, phân lưu của các nhánh sông.

Trong tính toán để xác định lưu lượng nước trên sông biển động qua các công trình khai thác, chúng tôi đưa vào mô hình với 8 công trình đập và 191 trạm bơm trên lưu vực hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn.



Hình 4. Sơ đồ tính toán mô hình Delta.

Để hiệu chỉnh và kiểm định mô hình, bài báo sử dụng số liệu mưa, dòng chảy và độ mặn trong thời kỳ kiệt nhất năm 2016 (bảng 3).

Bảng 3. Số liệu thủy văn tính toán cho mô hình Delta.

STT	Tên trạm	Số liệu	Hiệu chỉnh (HC)	Kiểm định (KD)	Ghi chú
1	Ái Nghĩa	Q, H	1/4-30/4/2016	1/5-31/5/2016	Biên trên
2	Giao Thủy	Q, H	1/4-30/4/2016	1/5-31/5/2016	Biên trên
3	Cầm Lẻ	H, S	1/4-30/4/2016	1/5-31/5/2016	HC, KD
4	Câu Lâu	H, S	1/4-30/4/2016	1/5-31/5/2016	HC, KD
5	Hội An	H, S	1/4-30/4/2016	1/5-31/5/2016	HC, KD
6	Cổ Mân	S	1/4-30/4/2016	1/5-31/5/2016	HC, KD
7	Sơn Trà	H	1/4-30/4/2016	1/5-31/5/2016	Biên dưới

Số liệu mưa được tính toán theo phương pháp Thiessen để ra bộ trọng số mưa cho từng tiểu lưu vực được tính toán trong mô hình Delta.

Số liệu mặn biên dưới được lấy giá trị const = 32‰ do vùng biển cửa sông không có số liệu thực đo nên bài toán sử dụng giá trị const để tính toán mô phỏng.

Hiệu chỉnh và kiểm định mô hình thủy lực 1 chiều

Kết quả hiệu chỉnh đường mực nước tại các trạm kiểm tra Hội An, Cầm Lẻ, Câu Lâu giai đoạn từ 1/4/2016 đến 30/4/2016 khá sát với đường mực nước thực đo về độ lớn và thời gian với hệ số tương quan R^2 giữa hai đường quá trình đều đạt từ 0,75-0,85 (cột 3, 4 bảng 4).

Bảng 4. Kết quả chỉ tiêu đánh giá Nash.

Trạm	Sông	Hiệu chỉnh 4/2016		Kiểm định 5/2016	
		Nash	Kết quả	Nash	Kết quả
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Cầm Lẻ	Vu Gia	75,7	Tốt	79,6	Tốt
Câu Lâu	Thu Bồn	85,7	Tốt	88,7	Tốt
Hội An	Thu Bồn	77,7	Tốt	80,6	Tốt

Sau khi hiệu chỉnh mô hình đạt kết quả tốt, tiến hành kiểm định mô hình với số liệu đo đạc từ 1/5/2016-31/5/2016 với 3 trạm Cầm Lẻ, Câu Lâu, Hội An. Kết quả kiểm định mô hình theo chỉ tiêu Nash đạt cao hơn hiệu chỉnh mô hình (cột 5, 6 bảng 4).

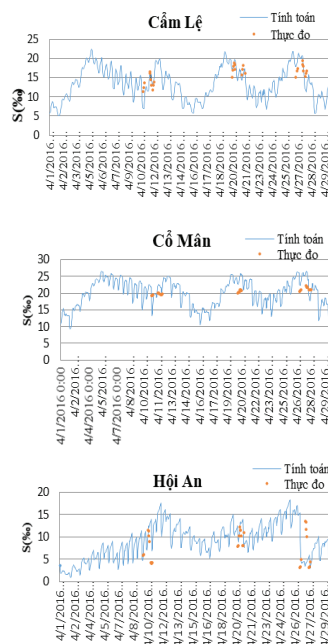
Như vậy, kết quả hiệu chỉnh và kiểm định kết quả tính toán thủy lực của mô hình Delta đều đạt kết quả tốt (chỉ số Nash trên 75%). Do vậy, có thể sử dụng mô hình để mô phỏng xâm nhập mặn hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn.

Hiệu chỉnh và kiểm định lan truyền mặn: sau khi hiệu chỉnh và kiểm định mô hình thủy lực cho hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn đạt kết quả tốt, sử dụng mô hình để tính toán lan truyền mặn với thời gian hiệu chỉnh từ 1/4/2016-30/4/2016 và kiểm định từ ngày 1/5-31/5/2016.

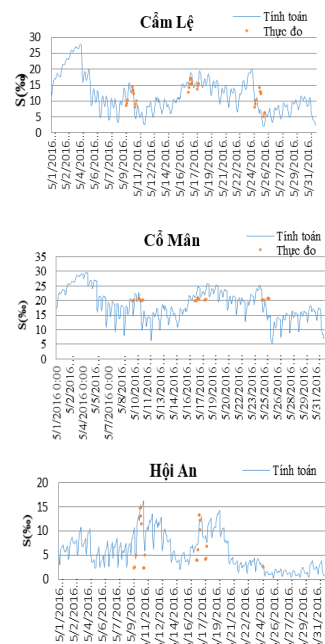
Hiệu chỉnh lan truyền độ mặn: với số liệu mặn ở vùng cửa sông lấy bằng hằng số là 32‰. Mô phỏng lan truyền mặn với kết quả hiệu chỉnh tại 3 trạm Cầm Lẻ, Hội An, Cổ Mân được thể hiện ở hình 5 và kết quả đánh giá chỉ tiêu Nash trong (cột 3, 4 bảng 5).

Bảng 5. Kết quả chỉ tiêu đánh giá Nash.

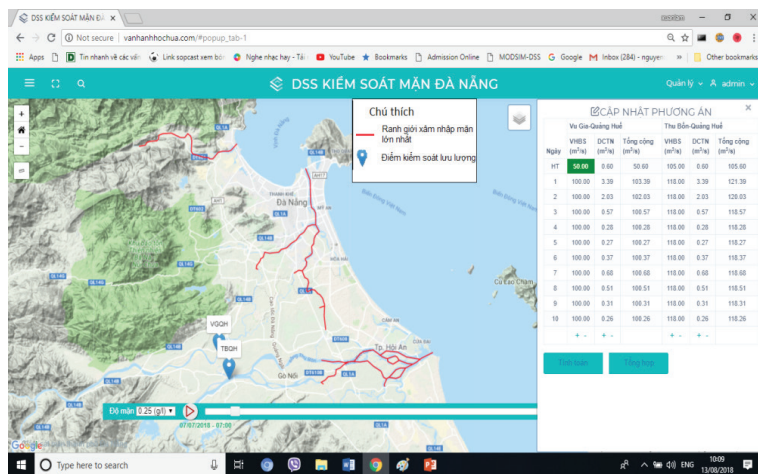
Trạm	Sông	Hiệu chỉnh 4/2016		Kiểm định 5/2016	
		Nash	Kết quả	Nash	Kết quả
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Cầm Lẻ	Vu Gia	97,8	Tốt	93,5	Tốt
Cổ Mân	Vĩnh Điện	93,2	Tốt	73,8	Tốt
Hội An	Thu Bồn	70,3	Tốt	75,5	Tốt



Hình 5. Kết quả hiệu chỉnh độ mặn nước tại các trạm kiểm tra tháng 4/2016.



Hình 6. Kết quả kiểm định độ mặn nước tại các trạm kiểm tra tháng 5/2016.



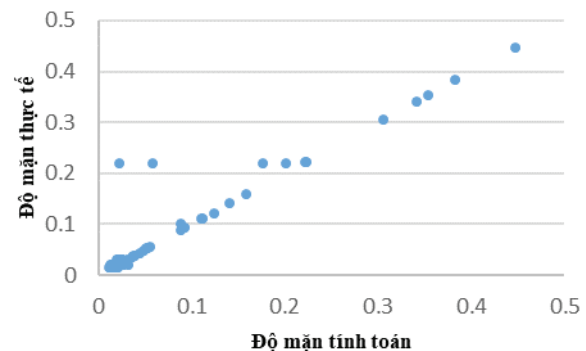
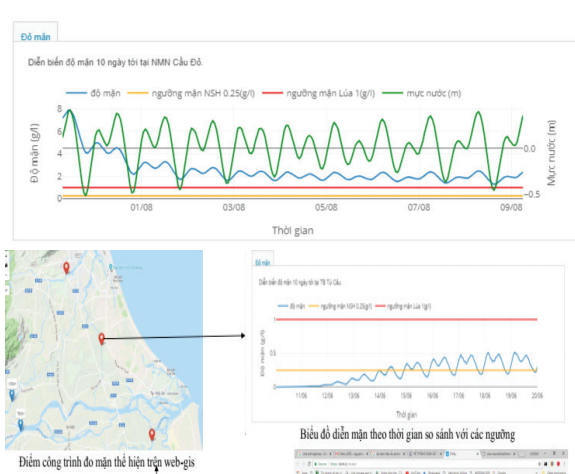
Hình 7. Kết quả tính toán lan truyền mặn theo không gian và thời gian.

Kiểm định lan truyền độ mặn: sau khi hiệu chỉnh mô hình lan truyền mặn đạt kết quả tốt, tiến hành kiểm định mô hình lan truyền mặn tại 3 trạm Cẩm Lệ, Hội An, Cổ Mân thời gian từ 1/5/2016-31/5/2016 với kết quả được trình bày trong hình 6 và chỉ số Nash trong bảng 5 (cột 5, 6).

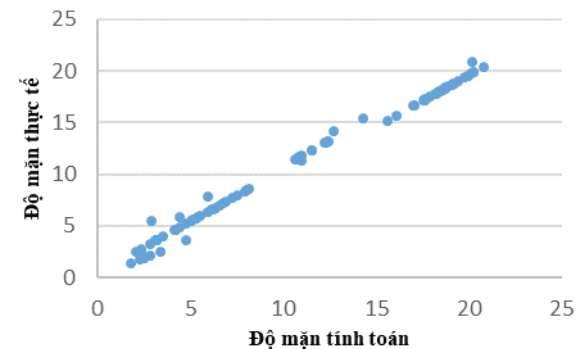
Từ kết quả hiệu chỉnh và kiểm định mô phỏng quá trình lan truyền mặn trên hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn vào thời kỳ mùa kiệt với chỉ số Nash đạt trên 70%, có thể thấy sử dụng mô hình Delta kết hợp với các trạm quan trắc định kỳ để phân tích xâm nhập mặn trên hệ thống sông là tin cậy. Với mục tiêu hỗ trợ công tác điều hành trong mùa kiệt của các công trình khai thác nguồn nước phục vụ cấp nước sinh hoạt, công nghiệp, nông nghiệp..., nghiên cứu này sử dụng bộ thông số mô hình Delta xác định độ mặn nước sông trong tháng 3/2017 theo các dữ liệu dự báo được Đài Khí tượng thủy văn Trung Trung Bộ đưa ngày 15/2/2017 về tình hình mưa, dòng chảy cũng như kế hoạch hoạt động của các công trình thủy điện trên thượng nguồn. Kết quả được trình diễn trực quan trên bản đồ là ranh giới xâm nhập mặn lớn nhất 1‰ trong tháng và các biểu đồ diễn biến mặn theo ngày và giờ tại các điểm khai thác nước sông cần kiểm soát độ mặn (hình 7).

So sánh với các giá trị thực đo độ mặn tại các điểm đo trên sông của đề tài, kết quả của mô hình chấp nhận được (hình 8).

Với việc dự báo trước được xâm nhập mặn (thời đoạn tháng hoặc 10 ngày) sẽ giúp cho các nhà quản lý công trình ở địa phương quyết định thời điểm lấy nước phục vụ cấp nước sinh hoạt cũng như phục vụ các ngành kinh tế nhằm đảm bảo sử dụng nước chủ động trong mùa kiệt cũng như làm cơ sở cho việc khai thác sử dụng hợp lý tài nguyên nước vùng cửa sông, như chuyển đổi cơ cấu ngành dùng nước, hài hòa chia sẻ nguồn nước giữa các ngành kinh tế (thủy điện ở thượng du, phát triển kinh tế - xã hội ở hạ du...), giảm thiểu các tác động bất lợi của quá trình xâm nhập mặn vào cửa sông. Đối với TP Đà Nẵng, đây sẽ là công cụ phục vụ công



Tại điểm lấy nước Nhà máy Cầu Đỏ vào tháng 3/2017.



Theo số liệu quan trắc trên sông vào tháng 3/2017.

Hình 8. Tương quan độ mặn tính toán và thực đo.

tác định hướng khai thác sử dụng nước của các công ty cấp nước, các doanh nghiệp sử dụng nước và của nhân dân trong vùng nghiên cứu một cách chủ động.

Kết luận

Sử dụng mô hình toán mô phỏng lan truyền mặn trong sông là một công cụ tốt để cảnh báo xâm nhập mặn do vấn đề quan trắc mặn chưa được đồng bộ trên toàn khu vực hạ du của các sông Việt Nam nói chung và lưu vực sông Vu

Gia - Thu Bồn nói riêng. Việc sử dụng mô hình Delta đã mô phỏng dòng chảy, lan truyền chất phù hợp với lưu vực sông Vu Gia - Thu Bồn thể hiện qua kết quả mô phỏng diễn biến độ mặn nước sông năm 2016; hiệu chỉnh và kiểm định mực nước tại các trạm Cẩm Lệ, Cầu Lâu, Hội An đều cho chỉ số Nash trên 80% và kết quả mô phỏng lan truyền mặn cũng đạt trên 80%. Kết hợp với công nghệ GIS, kết quả của mô hình được thể hiện một cách trực quan theo không gian và thời gian như ranh giới mặn trên sông dạng bản đồ và diễn biến mặn theo giờ, theo ngày dưới dạng biểu đồ, dễ sử dụng cho các nhà quản lý cũng như người dân ở các khu vực ven sông.

Mô hình Delta có thể tính toán tốt cho các lưu vực sông khác ngoài lưu vực sông Cửu Long với thời gian tính toán thực tế của mô hình khoảng 2-3 phút (ngắn hơn nhiều so với thời gian mô phỏng xâm nhập mặn bằng bộ mô hình Mike) và kết quả có độ tin cậy, đáp ứng được các yêu cầu của cảnh báo mặn trong thời đoạn vừa, giúp các nhà quản lý trong công tác hoạch định sử dụng nước. Tuy nhiên để nâng cao độ tin cậy của kết quả mô hình, các số liệu quan trắc độ mặn liên tục là rất cần thiết, vì vậy ở vùng hạ du cần đặt các trạm quan trắc độ mặn tự động kết nối với mô hình tính vừa mang tính chất cung cấp dữ liệu đầu vào, vừa có tác dụng kiểm định và hiệu chỉnh mô hình theo thời gian.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu đã sử dụng các tài liệu của Đề tài độc lập cấp quốc gia “Nghiên cứu đề xuất giải pháp kiểm soát xâm nhập mặn cho TP Đà Nẵng”, mã số ĐLCN36/16. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.A. Lerczak, W.R. Geyer, R.J. Chant (2006), “Mechanisms driving the time-dependent salt flux in a partially stratified estuary”, *Journal of Physical Oceanography*, **36**, pp.2296-2311.
- [2] D.K. Ralston, W.R. Geyer, J.A. Lerczak (2008), “Subtidal salinity and velocity in the Hudson River Estuary: observations and modeling”, *Journal of Physical Oceanography*, **38**, pp.753-770.
- [3] M.M. Bowen, W.R. Geyer (2003), “Salt transport and the time-dependent salt balance of a partially stratified estuary”, *Journal of Geophysical Research*, **108**, pp.3158-3173.
- [4] Trần Ngọc Anh, Nguyễn Tiền Giang (2009), “Dự tính xâm nhập mặn trên các sông chính tỉnh Quảng Trị theo các kịch bản phát

triển kinh tế - xã hội đến 2020”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **1S**, tr.1-12.

[5] DHI (2011), *A modelling system for Rivers and Channels - User Guide*.

[6] Hà Văn Khôi, Đỗ Cao Đàm và nnk (1993), *Thủy văn công trình*, NXB Nông nghiệp, Hà Nội.

[7] Nguyễn Tất Đắc (2010), “Phần mềm Delta cho tính toán dòng chảy và chất lượng nước trên hệ thống kênh sông”, *Cơ sở học thuật và tổ chức cơ sở dữ liệu*, NXB Nông nghiệp, Hà Nội.

[8] Hoàng Thanh Sơn (2018), “Biến động lan truyền mặn vùng hạ lưu sông Vu Gia - Thu Bồn dưới tác động vận hành của các công trình thủy điện”, *Tạp chí Khí tượng Thủy văn*, **690**, tr.1-10.

[9] LUCCI, CHLB Đức (2015), *Nghiên cứu quan hệ tương tác giữa sử dụng đất và biến đổi khí hậu tại miền Trung Việt Nam: 2010-2015*, www.lucci-vietnam.

[10] Đinh Phùng Bảo (2017), “Xây dựng công nghệ dự báo dòng chảy cạn, xâm nhập mặn cho hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn”, *Tạp chí Khí tượng Thủy văn*, **682**, tr.48-55.

[11] Nguyễn Tùng Phong (2013), “Nghiên cứu tính toán xâm nhập mặn trên hệ thống sông Vu Gia - Thu Bồn có xét tới ảnh hưởng của biến đổi khí hậu”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Thủy lợi*, **18**, tr.1-8.

[12] Hoàng Ngọc Tuấn (2016), *Đánh giá toàn diện nhằm hướng đến khả năng chống chịu với biến đổi khí hậu đối với nguồn tài nguyên nước mặt thành phố Đà Nẵng*, Báo cáo lưu trữ tại Văn phòng Biến đổi khí hậu TP Đà Nẵng, 87 trang.

[13] Nguyễn Minh Sơn (2011), *Nghiên cứu đề xuất giải pháp quản lý sử dụng tổng hợp tài nguyên nước lưu vực sông Vu Gia - Hàn đáp ứng nhu cầu phát triển bền vững thành phố Đà Nẵng*, Báo cáo tổng kết đề tài hợp tác quốc tế lưu trữ tại Cục Thông tin KH&CN Quốc gia, 396 trang.

[14] Nguyễn Đình Hải (2018), *Hiện trạng khai thác nguồn nước phục vụ ngành nông nghiệp vùng ven biển Quảng Nam*, Báo cáo lưu trữ tại Sở Nông nghiệp và Phát triển nông thôn Quảng Nam, 36 trang.

[15] Bruun, et al. (2013), *On the Frontiers of Climate and Environmental Change: Vulnerabilities and Adaptation in Central Vietnam*, Springer Verlag, Berlin, Germany.

[16] Vũ Thị Thu Lan (2013), “Nghiên cứu biến động của thiên tai (lũ lụt và hạn hán) ở tỉnh Quảng Nam trong bối cảnh biến đổi khí hậu”, *Tạp chí các Khoa học về Trái đất*, **35(1)**, tr.66-74.

[17] Viện Quy hoạch Thủy lợi (2017), *Quy hoạch thủy lợi tỉnh Quảng Nam đến năm 2020 và định hướng đến năm 2050*, Báo cáo lưu trữ tại UBND tỉnh Quảng Nam, 338 trang.

Phân lập, định danh và nghiên cứu đặc điểm sinh học một số chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy dầu mỡ trong mẫu đất, bùn nhiễm xăng dầu tại Quân khu 7

Đinh Thị Vân*, Ngô Cao Cường

Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, Chi nhánh phía Nam

Ngày nhận bài 5/7/2018; ngày chuyển phản biện 10/7/2018; ngày nhận phản biện 20/9/2018; ngày chấp nhận đăng 25/9/2018

Tóm tắt:

Từ 3 mẫu đất bùn nhiễm dầu, đã tuyển chọn và phân lập được 3 chủng vi khuẩn và 3 chủng nấm men có khả năng phân hủy dầu. Tổ hợp vi sinh vật có khả năng phân hủy 93% hàm lượng dầu bổ sung sau 9 ngày thử nghiệm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, nhiệt độ tối ưu cho vi khuẩn và nấm men là khoảng 30°C, pH tối ưu là khoảng trung tính, các chủng vi sinh vật phát triển ở nồng độ muối loãng 0,1%. Bằng phương pháp sinh học phân tử đã định danh được 6 chủng vi sinh vật trong tổ hợp, bao gồm: chủng VKbt1 thuộc về loài *Chryseobacterium defluvii*; chủng VKbt2 thuộc về loài *Chryseobacterium gleum*; chủng VKbx thuộc chi *Pseudomonas* sp.; chủng NMbt1 thuộc về loài *Pichia jadinii*; chủng NMbt2 thuộc về loài *Candida tropicalis*; chủng NMbx thuộc về loài *Candida tropicalis*.

Từ khóa: định danh, phân hủy dầu, vi sinh vật.

Chỉ số phân loại: 1.6

Mở đầu

Dầu mỡ từ lâu đã là nguồn năng lượng cần thiết, không thể thiếu đối với nhiều quốc gia trên thế giới [1]. Trong quá trình sử dụng dầu mỡ, có một lượng dầu phát tán vào môi trường, nếu không được xử lý sẽ gây ô nhiễm. Các hoạt động như rửa xe, xúc rửa bề chứa nhiên liệu, xưởng sửa chữa động cơ... có thể là nguồn phát thải dầu mỡ và gây ô nhiễm môi trường.

Nhiều công nghệ đã được áp dụng để xử lý ô nhiễm dầu mỡ như tuyển nổi, lắng lọc, chưng cất, xử lý vi sinh, mỗi công nghệ có những ưu điểm và hạn chế riêng [2, 3]. Trong đó, xử lý dầu mỡ trong nước bằng công nghệ vi sinh được cho là giải pháp bền vững do đảm bảo tính thân thiện môi trường. Tuy nhiên, để đạt hiệu quả tối ưu về mặt kinh tế, nhóm tác giả đã áp dụng công nghệ phân tách dầu bằng cơ học, kết hợp sử dụng các chủng vi sinh vật bản địa để phân hủy lượng dầu trong nước thải. Việc tuyển chọn tập hợp vi sinh vật có khả năng phân hủy dầu được tiến hành với các mẫu đất, bùn nhiễm xăng dầu tại một số địa điểm có các hoạt động sửa chữa động cơ và rửa xe tại Quân khu 7.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu nghiên cứu

Trên cơ sở khảo sát một số đơn vị phát thải dầu mỡ, chúng tôi lựa chọn hai đơn vị đại diện thuộc Quân khu 7 là Trung đoàn vận tải và Xưởng sửa chữa động cơ để thu mẫu.

Các mẫu đất và bùn được thu thập từ hệ thống xả thải tại Xưởng sửa chữa động cơ và cầu rửa xe của đơn vị.

Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu nghiên cứu được bảo quản lạnh ở 4°C, chuyển về phòng thí nghiệm và tiến hành nuôi cấy trong môi trường khoáng GOST 9023-74 có bổ sung 5% dầu thô pha trong DO (tỷ lệ 5:95). Các chủng phân lập được nuôi cấy trên máy lắc 250 vòng/phút ở nhiệt độ 28±2°C. Sau 7 ngày nuôi cấy, hút 10 ml dịch nuôi cấy lần 1 chuyển sang bình tam giác chứa môi trường khoáng có thành phần tương tự, tiếp tục nuôi cấy ở điều kiện tương tự. Quá trình cấy truyền thực hiện 3 lần. Lấy mẫu nuôi cấy lần 3 phân lập trên môi trường MPA thạch đĩa [thành phần (g/l): cao thịt - 3, pepton - 5, NaCl - 0,5, agar - 15, pH 6,8-7,5] và cấy gạt trên môi trường đặc trưng cho nấm men và vi khuẩn [4]. Các chủng vi sinh vật đã phân lập được giữ trong môi trường MPA thạch nghiêng để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Hình thái khuẩn lạc của chủng vi sinh vật được quan sát trên môi trường khoáng GOST 9023-74 bổ sung 1% thạch. Hình thái tế bào của chủng vi sinh vật được quan sát dưới kính hiển vi quang học độ phóng đại 400 lần và 1.000 lần.

Phân loại vi khuẩn, nấm men dựa trên so sánh trình tự gene 16S rRNA và ITS. DNA tổng số của vi khuẩn và nấm men được tách bằng kit của Zymo Research (USA). Đoạn gen 16S rDNA được khuếch đại với cặp mồi 27F và 1492R; trình tự ITS được khuếch đại với cặp mồi ITS1 và ITS4.

*Tác giả liên hệ: Email: dinhthivan2004@gmail.com

Isolation and identification of biological characteristics of microorganism strains that have the ability to degrade oil in oil-contaminated muddy soil samples at the 7th Military Region

Thi Van Dinh*, Cao Cuong Ngo

Vietnam - Russia Tropical Center, South Branch

Received 5 July 2018; accepted 25 September 2018

Abstract:

From three oil-contaminated muddy soil samples, we selected a complex of microorganisms that has ability to degrade 93% of oil content after 9 days of testing. Three bacterial and three yeast strains were isolated from the complex of microorganisms. The ideal temperature for bacterial and yeast growth was 30°C; optimal pH was neutral; the strains were cultivated in 0,1% dilute saline solution. By using molecular biology techniques, we identified 6 microorganism strains in the complex: the train VK_{bt1} belongs to *Chryseobacterium defluvii*; the train VK_{bt2} belongs to *Chryseobacterium gleum*; the train VK_{bx} belongs to genus *Pseudomonas* sp.; the train NM_{bt1} belongs to *Pichia jadinii*; the train NM_{bt2} belongs to *Candida tropicalis*; the train NM_{bx} belongs to *Candida tropicalis*.

Keywords: identification, microorganism, oil degradation.

Classification number: 1.6

Sản phẩm PCR được tinh sạch, giải trình tự trên máy đọc trình tự động ABI PRISM®3100-Avant Genetic Analyzer (Applied Biosystems, Foster City, CA, USA) tại Công ty 1st BASE (Singapore). Các trình tự được xử lý bằng phần mềm BioEdit (Ver. 6.0.7, USA) và so sánh với các trình tự tương ứng của các chủng đã được đăng ký trên GenBank bằng công cụ BLAST trên NCBI (www.ncbi.nlm.nih.gov). Cây phả hệ được xây dựng bằng phần mềm Mega (Ver.7) theo phương pháp Neighbor - Joining.

Đánh giá khả năng sử dụng dầu thô pha trong DO của tập hợp chủng. Hàm lượng dầu tồn lưu trong các mẫu nuôi cấy ở môi trường dịch thể được đánh giá bằng phương pháp trọng lượng. Đã sử dụng 5% dầu thô pha trong DO (tỷ lệ 5:95) được bổ sung vào môi trường khoáng (lượng dầu bổ sung 5% tương đương 8,6 gam theo trọng lượng khi cân),

nuôi trong điều kiện nhiệt độ 30°C với tốc độ lắc 200 vòng/phút để nghiên cứu khả năng sử dụng dầu [5, 6].

Khảo sát một số yếu tố môi trường ảnh hưởng tới sự sinh trưởng của các chủng vi khuẩn phân lập. Ảnh hưởng của nhiệt độ, pH và khả năng sử dụng các nguồn cacbon được khảo sát theo phương pháp đã được công bố bởi Atlas và cộng sự (1995) [6].

Kết quả và thảo luận

Phân lập và tuyển chọn các chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy dầu thô pha trong DO

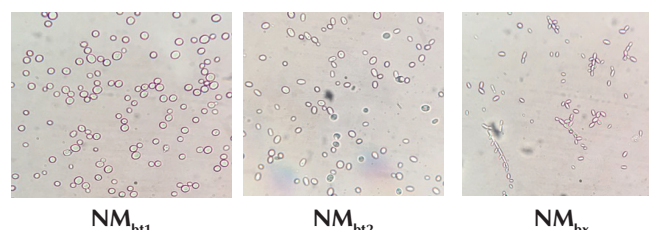
Từ mẫu thu thập, vi sinh vật sử dụng dầu thô pha trong DO được phân lập theo phương pháp làm giàu trên môi trường khoáng bổ sung 5% dầu thô pha trong DO. Tổ hợp vi sinh vật sinh trưởng trên đĩa thạch được tiến hành tách riêng từng chủng và quan sát hình thái khuẩn lạc (bảng 1).

Bảng 1. Các chủng vi sinh vật sinh trưởng trên môi trường khoáng có bổ sung dầu thô pha trong DO.

TT	Ký hiệu chủng	Đặc điểm khuẩn lạc
1	VK_{bx}	Khuẩn lạc màu trắng đục, bề mặt bóng
2	VK_{bt1}	Khuẩn lạc màu vàng, tròn bóng, mặt lồi
3	VK_{bt2}	Khuẩn lạc màu trắng trong, khuẩn lạc nhỏ, bề mặt lồi
4	NM_{bt1}	Khuẩn lạc trắng đục, bề mặt lồi, đường kính khoảng 1 mm
5	NM_{bt2}	Khuẩn lạc trắng đục, bề mặt lồi, nhẵn
6	NM_{bx}	Khuẩn lạc trắng đục, bề mặt lồi đường kính khoảng 2 mm

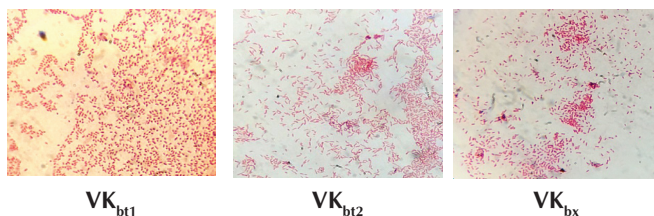
Từ đặc điểm khuẩn lạc thấy trong 6 chủng vi sinh vật phân lập có thể là vi khuẩn hoặc nấm men. Theo các nghiên cứu của Vũ Thị Thanh, Boutheina, Nilanjana, nấm men và vi khuẩn đều được tìm thấy trong các mẫu đất, bùn nhiễm dầu [4, 7, 8] và chúng đã được nghiên cứu, áp dụng để xử lý ô nhiễm dầu mỏ đối với đất, nước... [2, 9, 10]. Để khẳng định thêm, các đặc điểm về phân loại học đã được tiến hành nghiên cứu. Các kết quả được minh họa dưới đây:

Đặc điểm hình thái tế bào của 6 chủng vi sinh vật phân lập: hình dạng tế bào 3 chủng được quan sát bằng kính hiển vi với độ phóng đại 400 lần cho thấy có 1 chủng dạng hình cầu, 2 chủng dạng ô van (trong đó 1 chủng dạng ô van kết dính với nhau thành sợi). Cả 3 chủng trên đều có các chồi nhỏ đính ở đầu các tế bào lớn (hình 1).



Hình 1. Hình thái tế bào của 3 chủng NM_{bt1} , NM_{bt2} , NM_{bx} độ phóng đại 400 lần.

Ba chủng còn lại rất khó quan sát ở độ phóng đại 400 lần, do đó quan sát ở độ phóng đại 1.000 lần đã được thực hiện (hình 2).



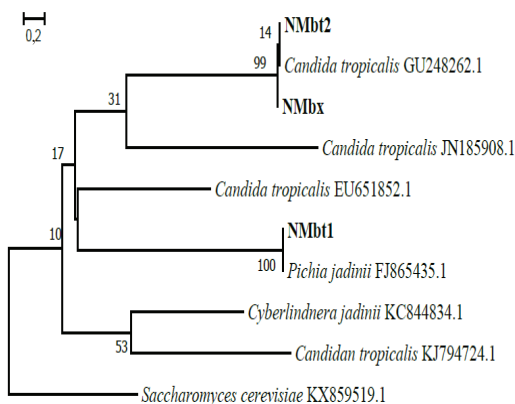
Hình 2. Hình thái tế bào của ba chủng VK_{bt1} ; VK_{bt2} ; VK_{bx} độ phóng đại 1.000 lần.

Hình dạng tế bào 3 chủng được quan sát bằng kính hiển vi với độ phóng đại 1.000 lần là tế bào hình que ngắn đến dài. Các tế bào đứng đơn độc không liên kết với nhau.

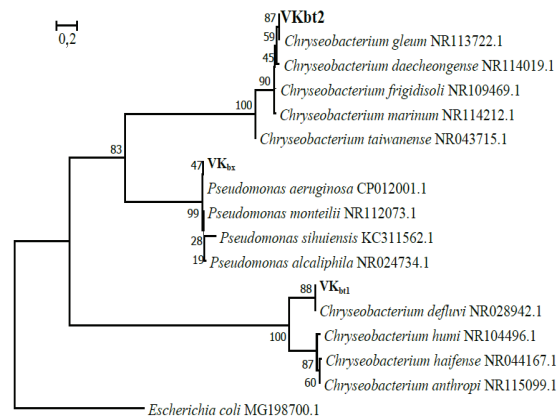
Từ kích thước tế bào, đặc điểm sinh sản có thể sơ bộ kết luận 3 chủng NM_{bt1} ; NM_{bt2} ; NM_{bx} thuộc nấm men theo mô tả của Nguyễn Lân Dũng và cộng sự [11]. Để khẳng định nhận định trên, định danh bằng sinh học phân tử đã được tiến hành.

Định danh 6 chủng vi sinh vật phân lập: DNA tổng số của vi khuẩn và nấm men được tách bằng kit của Zymo Research (USA). Đoạn gen 16S rRNA được khuếch đại với cặp mồi 27F và 1492R; trình tự ITS được khuếch đại với cặp mồi ITS1 và ITS4. Kết quả giải trình tự các đoạn DNA trên được Blast search trên NCBI và so sánh với ngân hàng cơ sở dữ liệu trên Genbank. Các đoạn trình tự tương đồng cao được sử dụng để xây dựng cây phát sinh chủng loại (hình 3 và hình 4).

Qua hình 3 cho thấy, chủng nấm men ký hiệu NM_{bt1} có cùng nhánh với loài *Pichia jadinii*, chỉ số bootstrap đạt 100, kết quả blast cũng cho thấy, chủng nấm men NM_{bt1} có độ tương đồng 99% với loài nấm men *Pichia jadinii*. Có thể kết luận, chủng nấm men NM_{bt1} thuộc về loài *Pichia jadinii*. Chủng nấm men NM_{bt2} và NM_{bx} cùng một nhánh với loài *Candida tropicalis*, chỉ số bootstrap đạt 99 đối với NM_{bx} , còn NM_{bt2} đạt 14. Kết quả blast trên cũng cho thấy hai chủng NM_{bx} và NM_{bt2} có độ tương đồng cao với loài *Candida tropicalis* lần lượt là 100 và 99%. Khi đối chiếu với đặc điểm sinh học của hai chủng cho thấy có sự tương đồng về màu sắc và đặc điểm khuẩn lạc, tuy nhiên hình ảnh tế bào lại có sự sai khác đáng kể. Chủng NM_{bt2} có dạng hình trứng trong khi đó chủng NM_{bx} dạng hình ô van, các tế bào gắn với nhau tạo thành sợi giả. Để có thể đưa ra kết luận chính xác hơn, nhóm nghiên cứu đã gửi hai mẫu NM_{bt2} và NM_{bx} định danh bằng phương pháp MALDI-TOF tại Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia. Kết quả cho thấy, 2 chủng NM_{bt2} và NM_{bx} thuộc về loài *Candida tropicalis*. Theo nghiên cứu của Kiều Thị Quỳnh Hoa và cs, chủng nấm men *Candida tropicalis* phân lập từ giết mổ khai thác dầu mỡ Bạch Hồ, Vũng Tàu có khả năng phân hủy 83,37% lượng dầu bổ sung sau 14 ngày thử nghiệm [12].



Hình 3. Cây phả hệ giữa các chủng NM_{bt2} , NM_{bt1} và NM_{bx} với các loài có họ hàng gần dựa vào trình tự ITS; loài *Saccharomyces cerevisiae* làm nhóm ngoài.



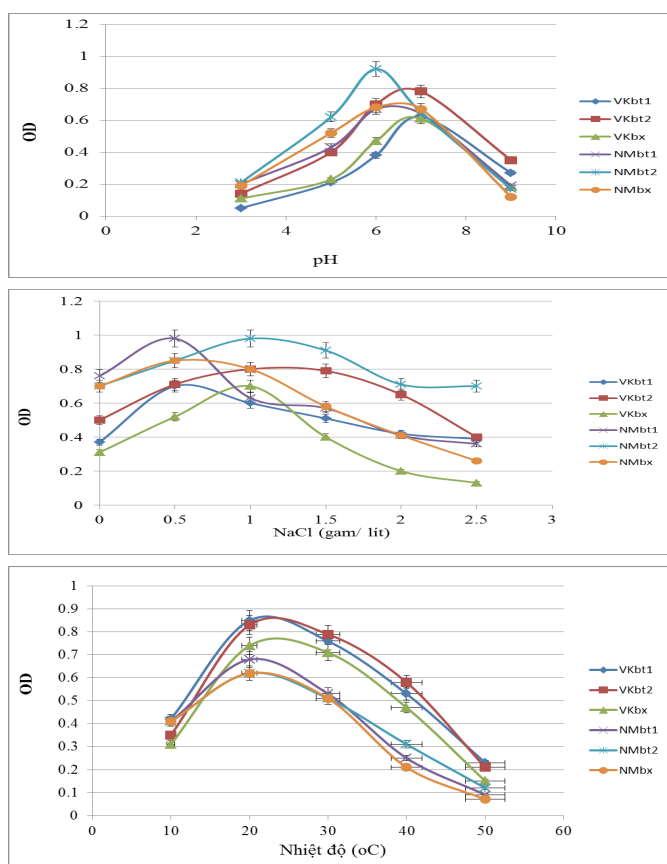
Hình 4. Cây phả hệ giữa các chủng VK_{bt2} , VK_{bx} và VK_{bt1} với các loài có họ hàng gần dựa vào trình tự 16S; loài *Escherichia coli* làm nhóm ngoài.

Kết quả blast cho thấy, 3 chủng vi khuẩn VK_{bt1} , VK_{bt2} và VK_{bx} có độ tương đồng 98% với các gen tương đồng trên GenBank lần lượt là *Chryseobacterium defluvii*, *Chryseobacterium gleum* và *Pseudomonas aeruginosa*. Cây phát sinh chủng loại (hình 4) cho thấy, chủng vi khuẩn VK_{bt1} cùng nhánh với *Chryseobacterium defluvii* chỉ số bootstrap đạt 88, chủng vi khuẩn VK_{bt2} cùng nhánh với *Chryseobacterium gleum* chỉ số bootstrap đạt 87, chủng vi khuẩn VK_{bx} cùng nhánh với *Pseudomonas aeruginosa*, tuy nhiên chỉ số bootstrap đạt 47. Từ kết quả blast và mức độ gần gũi trên cây phát sinh chủng loại có thể kết luận chủng vi khuẩn VK_{bt1} là *Chryseobacterium defluvii*; VK_{bt2} là *Chryseobacterium gleum*. Chủng vi khuẩn VK_{bx} tuy cùng nhánh với *Pseudomonas aeruginosa* nhưng có hệ số bootstrap đạt 47, chỉ có thể kết luận thuộc chi *Pseudomonas* sp.

Chi *Pseudomonas* được cho là có khả năng sử dụng hydrocarbon bằng các enzym ngoại bào [8, 9], ngoài ra nấm men *Candida tropicalis* cũng được phân lập từ nước thải công nghiệp và cũng được cho là có khả năng phân hủy

các sản phẩm dầu mỏ [7, 8]. Việc định danh 6 chủng vi sinh vật trong tổ hợp vi sinh vật được làm giàu từ mẫu đất, bùn nhiễm dầu từ hai đơn vị trên địa bàn Quận 7 cho thấy chúng là các chủng có tiềm năng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm dầu mỏ gây ô nhiễm môi trường.

Đặc điểm sinh lý, sinh hóa một số chủng vi sinh vật phân lập: để hiểu rõ đặc điểm tập hợp chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy dầu, đặc tính sinh lý sinh hóa đã được tiến hành nghiên cứu. Các kết quả về sự phát triển của các vi sinh vật phân lập được thử nghiệm với các điều kiện pH và nồng độ muối cũng như nhiệt độ khác nhau, kết quả được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Đặc điểm sinh hóa của một số chủng vi sinh vật phân lập.

Kết quả khảo sát 3 chủng vi khuẩn cho thấy, các chủng vi khuẩn có dải pH và nồng độ muối phù hợp để sinh trưởng phát triển hẹp hơn so với chủng nấm men. Với pH, các chủng vi khuẩn chủ yếu sinh trưởng tốt ở pH trung tính, còn ở pH kiềm và axit các chủng đều sinh trưởng yếu hơn hẳn. Với nồng độ NaCl, các chủng vi khuẩn chỉ thích hợp nồng độ muối loãng, cụ thể là 0,1%, nồng độ muối lớn hơn quá trình sinh trưởng của các chủng kém đi. Từ đồ thị về khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới sinh trưởng của vi sinh vật ta thấy 3 chủng vi khuẩn có dải nhiệt độ tối ưu dao động từ 20 đến 28°C, khi nhiệt độ trên 30°C thì hoạt động giảm đi

một nửa. Với 3 chủng nấm men, khoảng nhiệt độ khảo sát từ 20÷50°C, theo đồ thị nhiệt độ tối ưu cho sinh trưởng là 22°C. Khoảng nhiệt độ tối ưu dao động từ 20÷28°C. Khoảng nhiệt độ của 3 vi khuẩn và 3 chủng nấm men phù hợp với dải nhiệt độ của khí hậu miền Nam (nhiệt độ trung bình năm 27,96°C).

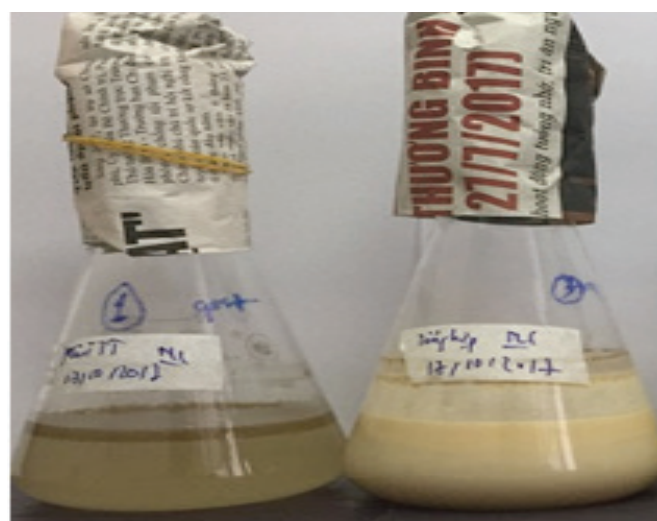
Đánh giá khả năng phân hủy dầu của tập hợp chủng vi sinh vật

Theo một số nhà khoa học, sử dụng tập hợp chủng vi sinh vật và vi sinh vật bản địa để xử lý ô nhiễm môi trường là hiệu quả [13, 14]. Với hàm lượng dầu bổ sung ban đầu 8,6 gam ở mẫu đối chứng và 8,61 gam ở mẫu thử nghiệm. Sau 9 ngày thử nghiệm kết quả phân hủy sinh học dầu thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Khả năng phân hủy dầu của các mẫu thử nghiệm.

TT	Thử nghiệm	Lượng dầu trước thử nghiệm (gam)	Lượng dầu sau thử nghiệm (gam)	% phân hủy
1	Mẫu đối chứng	8,6	8,6	0
2	Mẫu thử nghiệm	8,61	0,53	93,8

Kết quả bảng 2 cho thấy, sau 9 ngày xử lý tổ hợp vi sinh vật có khả năng phân hủy hơn 93% lượng dầu bổ sung. Theo Đỗ Văn Tuấn và cs (2017) khi nghiên cứu về khả năng phân hủy dầu mỏ nhiễm trong nước thải của kho xăng dầu Đỗ Xá, Hà Nội bằng màng sinh học từ 6 chủng vi sinh vật gắn trên vật liệu mang phân hủy được 62% lượng dầu sau 5 ngày thử nghiệm và sau 7 ngày lượng dầu hầu hết đã được phân hủy [13].



Hình 6. Ảnh thử nghiệm khả năng phân hủy dầu của các mẫu sau 9 ngày thử nghiệm. (A) Mẫu đối chứng; (B) Mẫu thử nghiệm.

Theo Sunday và cs (2014) tập hợp 9 chủng vi sinh vật phân lập tại một dòng sông bị ô nhiễm ở Nigeria có khả năng phân hủy lần lượt 78, 85 và 88% tương ứng dầu thô,

dầu diesel và dầu hỏa sau 14 ngày thử nghiệm [14]. Nhìn vào số liệu trên cho thấy, tập hợp chủng trong nghiên cứu của tác giả Đỗ Văn Tuấn có khả năng phân hủy dầu mạnh hơn cả. Tuy nhiên, khi xét đến thành phần dầu mô sử dụng làm nguồn cơ chất cho thử nghiệm ta thấy, tác giả Đỗ Văn Tuấn lấy nguồn dầu mô gây ô nhiễm trong nước thải của kho xăng dầu chủ yếu là ankan mạch thẳng. Các hợp chất này dễ được phân hủy sinh học hơn so với các hợp chất mạch vòng có trong dầu thô, điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu về khả năng phân hủy dầu mỏ và các hợp chất có nguồn gốc dầu mỏ của tác giả Sunday. Do đó, sự so sánh ở trên cũng chưa hoàn toàn đầy đủ để có thể kết luận chính xác về khả năng phân hủy của các tập hợp chủng được phân lập ở các mẫu và địa điểm khác nhau trong nghiên cứu này.

Kết luận

Đã tuyển chọn được tổ hợp vi sinh vật gồm 3 chủng vi khuẩn và 3 nấm men có khả năng phân hủy khoảng 93% hàm lượng dầu bổ sung sau 9 ngày thử nghiệm.

Các chủng vi sinh vật có dải nhiệt độ tối ưu từ 22÷30°C, phát triển tốt ở pH trung tính và nồng độ NaCl thấp 0,1%. Các đặc điểm sinh học của vi sinh vật phù hợp với điều kiện khí hậu khu vực TP Hồ Chí Minh.

Đã định danh được 6 chủng vi sinh vật bằng kỹ thuật sinh học phân tử: chủng VKbt1 được đặt tên là *Chryseobacterium defluvii* VKbt1; chủng VKbt2 được đặt tên là *Chryseobacterium gleum* VKbt2; chủng VKbx được đặt tên là *Pseudomonas* sp. VKbx; chủng NMbt1 được đặt tên là *Pichia jadinii* NMbt1; chủng NMbt2 và NMbx được đặt tên là *Candida tropicalis* NMbt2, *Candida tropicalis* NMbx, tương ứng. Với khả năng phân hủy cao, tập hợp các chủng vi sinh vật tuyển chọn trên có thể ứng dụng để xử lý môi trường nước, đất nhiễm dầu trên địa bàn Quận 7.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Bá Diễn (2008), “Tổng quan pháp luật Việt Nam về phòng, chống ô nhiễm dầu ở các vùng biển”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội: Kinh tế - Luật*, **24**, tr.224-238.
- [2] Lê Thị Thoa, Đinh Ngọc Tấn, Đỗ Thúy Nga (2004), *Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải chứa dầu, mỡ bằng phương pháp hấp phụ và sinh học*, Hội nghị khoa học về môi trường lần thứ nhất, Trung tâm Khoa học kỹ thuật và Công nghệ quân sự, tr.232-237.
- [3] Đỗ Ngọc Khuê (2004), *Nghiên cứu thử nghiệm các chế phẩm sinh học nâng cao hiệu quả các công trình xử lý nước thải công nghiệp đang triển khai tại các cơ sở quốc phòng*, Báo cáo kết quả nghiên cứu khoa học, KC.04.10.

- [4] Vũ Thị Thanh, Lê Thị Nhi Công, Nghiêm Ngọc Minh (2014), “Nghiên cứu khả năng phân hủy phenol của các chủng vi khuẩn DX3 phân lập từ nước thải kho xăng dầu Đỗ Xá, Hà Nội”, *Tạp chí Sinh học*, **36(1)**, tr.28-33.

- [5] Đặng Thị Cẩm Hà (2004), *Báo cáo tổng kết đề tài “Nghiên cứu làm sạch ô nhiễm dầu mỏ vùng đất đá ven biển và cận dầu bằng phương pháp phân hủy sinh học quy mô pilot*, nhánh đề tài KHCK 04-02, tr.33-34.

- [6] R.M. Atlas, A.E. Brown, L.C. Parks Mosby-Year book (1995), *Laboratory manual experimental microbiology Inc. USA*.

- [7] Boutheina Gargouri, Najla Mhiri, Fatma Karray, Fathi Aloui, and Sami Sayadi (2015), “Isolation and Characterization of Hydrocarbon-Degrading Yeast Strains from Petroleum Contaminated Industrial Wastewater”, *BioMed. Research International*, **2015**, pp.1-11.

- [8] Nilanjana Das and Preethy Chandran (2011), “Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview”, *Biotechnology Research International*, **2011**, pp.1-13.

- [9] Magdalena Pacwa Płociniczak, Grażyna Anna Plaza, Anna Poliwoda, Zofia Piotrowska Seget (2014), “Characterization of hydrocarbon-degrading and biosurfactant-producing *Pseudomonas* sp. P-1 strain as a potential tool for bioremediation of petroleum-contaminated soil”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, pp.9385-9395.

- [10] R.M. Atlas and R. Bartha (1992), “Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation”, *Advances in Microbial Ecology*, **12**, pp.287-338.

- [11] <http://vietsciences.free.fr/khaocuu/nguyenlandung/nammen01.htm>.

- [12] Hoa Kieu Thi Quynh, Yen Nguyen Thi, Yen Dang Thi (2016), “The ability of crude oil degradation and bio-surfactant production by an yeast strain (1214-bk14) isolated from producing oil well at white tiger oil field, Vung Tau, Vietnam”, *Biotechnology Journals*, **38(2)**, pp.179-185.

- [13] Đỗ Văn Tuấn, Lê Thị Nhi Công, Đỗ Thị Liên, Đồng Văn Quyền (2017), “Đánh giá khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon trong nước thải nhiễm dầu tại kho xăng dầu Đỗ Xá, Hà Nội bằng màng sinh học từ vi sinh vật gắn trên vật liệu mang xơ dừa”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **33(2S)**, tr.274-279.

- [14] A. Adebuseye Sunday, et al. (2007), “Microbial degradation of petroleum hydrocarbons in a polluted tropical stream”, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **23(8)**, pp.1149-1159.

Sự tích lũy BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý của bãi chôn lấp Phước Hiệp, TP Hồ Chí Minh

Trần Bích Châu*, Trần Thị Thu Dung, Nguyễn Bích Ngọc, Lê Xuân Vĩnh

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

Ngày nhận bài 15/8/2018; ngày chuyển phản biện 20/8/2018; ngày nhận phản biện 24/9/2018; ngày chấp nhận đăng 28/9/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu đánh giá hiện trạng Bisphenol A (BPA) trong môi trường trầm tích tại khu vực tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp rác Phước Hiệp trong 7 tháng (tháng 4, 5, 6, 7, 11, 12/2017 và 01/2018), bao gồm 4 vị trí. Phương pháp phân tích được sử dụng là phương pháp chiết pha rắn (SPE) kết hợp với phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) - đầu dò khối phổ (MS). Kết quả thu được trong các mẫu trầm tích đều phát hiện nồng độ của BPA dao động từ 18,56-80,36 ng/g tại 4 vị trí khảo sát. Nồng độ BPA có xu hướng thay đổi nhẹ tại các vị trí lấy mẫu theo thời gian và không gian do sự tích lũy BPA trong môi trường.

Từ khóa: BPA, trầm tích.

Chỉ số phân loại: 1.7

Đặt vấn đề

BPA được cho là chất gây rối loạn nội tiết tố, là những hợp chất được sử dụng nhiều trong dân dụng và công nghiệp hỗ trợ cho các ngành sản xuất như: y khoa, nhựa PVC, bao bì đựng thực phẩm, chất hóa dẻo... Tuy nhiên, BPA không có liên kết hóa học với các thành phần chính trong sản phẩm, nên sau thời gian sống của sản phẩm, chúng có khả năng xâm nhập vào môi trường nước và trầm tích qua sự tồn lưu của chúng trong nước thải sau xử lý [1]. Năm 2015, sản lượng BPA trên thế giới đạt 5,4 triệu tấn và tiếp tục tăng trong những năm tiếp theo do khả năng ứng dụng cao trong sản xuất công nghiệp và dân dụng. Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu cho thấy BPA có thể gây sảy thai [2], rối loạn chức năng tinh dịch và suy giảm tinh trùng ở nam giới [3], ung thư tuyến tiền liệt [4, 5], gây ung thư vú ở phụ nữ [6], là nguyên nhân của bệnh tiểu đường và bệnh tim mạch [7] ở những người bị phơi nhiễm. Do vậy, BPA gần đây đã thu hút được sự quan tâm đặc biệt của giới khoa học, các cơ quan quản lý và cộng đồng vì sản lượng sản xuất lớn, sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp chất dẻo, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường [8].

Mặc khác, chôn lấp không phân loại là một phương pháp xử lý chất thải rắn (CTR) khá phổ biến tại Việt Nam, các sản phẩm có chứa BPA sau chu kỳ sống sẽ bị đem chôn lấp tại các bãi rác. Môi trường trong các ô chôn lấp rất thuận lợi cho việc phóng thích các hợp chất BPA vào môi trường thông qua nước rỉ rác. Khi nước rỉ rác sau xử lý được xả thải vào môi trường nước, hợp chất này dễ dàng tích lũy trong trầm tích bề mặt đáy sông và các sinh vật như tôm, cá..., là một tác nhân gián tiếp gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường.

Trên thực tế, BPA trong môi trường, đặc biệt là trong trầm tích đáy chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều tại Việt Nam... Hiện nay ở Việt Nam chưa có quy định nào về nồng độ BPA trong nước thải nhưng chúng ta không thể bỏ qua những rủi ro tiềm ẩn của chúng đối với môi trường và sức khỏe con người. Do đó nghiên cứu về “sự tích lũy BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý bãi chôn lấp Phước Hiệp” được thực hiện nhằm cung cấp và bổ sung cơ sở dữ liệu khoa học về ô nhiễm các chất hoá dẻo trong môi trường trầm tích do hoạt động chôn lấp chất thải tại TP Hồ Chí Minh.

Phương pháp nghiên cứu

Vị trí lấy mẫu

Thông tin về các vị trí lấy mẫu được trình bày như trong bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Mô tả vị trí lấy mẫu khu vực nghiên cứu.

STT	Ký hiệu	Mô tả
1	TN	Thượng nguồn kênh Thầy Cai - cách khu vực tiếp nhận nước thải 700 m về phía thượng nguồn
2	K15	Kênh 15 - khu vực tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp
3	HN1	Hạ nguồn kênh Thầy Cai - cách khu vực tiếp nhận nước thải 100 m về phía hạ nguồn
4	HN2	Hạ nguồn kênh Thầy Cai - cách khu vực tiếp nhận nước thải 800 m về phía hạ nguồn

Mẫu được thu trong bốn tháng mùa mưa (tháng 4, 5, 6 và 7/2017) và 3 tháng mùa khô (tháng 11, 12/2017 và tháng 1/2018). Khoảng thời gian lấy mẫu là vào buổi sáng, bắt đầu từ 8 giờ.

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

BPA accumulation in the sediment of the area receiving the processed effluents of Phuoc Hiep landfill, Ho Chi Minh city

Bich Chau Tran*, Thi Thu Dung Tran,
Bich Ngoc Nguyen, Xuan Vinh Le

Faculty of Environmental Sciences, HCMVNU - University of Science

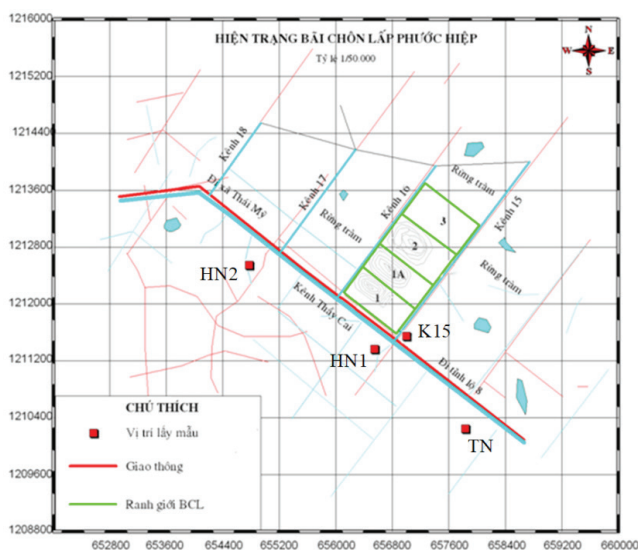
Received 15 August 2018; accepted 28 September 2018

Abstract:

The objective of this study was to quantify the level of Bisphenol A (BPA) in sediment of the area receiving effluents from Phuoc Hiep landfill during 7 months (4, 5, 6, 7, 11, 12/2017 and 01/2018). The solid phase extraction (SPE) combined with high-pressure liquid chromatography (HPLC) - mass spectrometry (MS) was used to analyse the target compound. The results showed that BPA concentrations were found in all of samples, ranging from 18.56 to 80.36 ng/g. BPA level tended to vary slightly through time and space between sampling sites due to the accumulation of BPA in the environment.

Keywords: BPA, sediment.

Classification number: 1.7



Hình 1. Mô tả vị trí lấy mẫu tại khu vực nghiên cứu.

Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

- Mẫu bùn được lấy theo hướng dẫn đảm bảo chất lượng lấy mẫu và xử lý mẫu theo TCVN 6663-13:2015. Dụng cụ lấy mẫu bùn đảm bảo lấy mẫu bùn là đại diện nhất.

- Mỗi mẫu lấy với khối lượng 0,5 kg, cho mẫu trực tiếp vào

túi ziplock nhôm không chứa BPA bằng dụng cụ lấy mẫu bùn Wildco Instruments của Mỹ.

Thiết bị và hóa chất

- Máy HPLC Agilent 1200 ghép nối với đầu dò MS micrOTOF QII của hãng Bruker - Mỹ sử dụng cột Eclipse XDB-C18 (4,6x150 mm, 5 μ m, Agilent - Mỹ).

- Máy đông khô VaCo 2 (Zirbus - Đức).

- Máy ly tâm Mikro 200r (Hettich - Đức).

- Cột SPE Florisil (1 g-6 ml) (Sigma Aldrich - Đức).

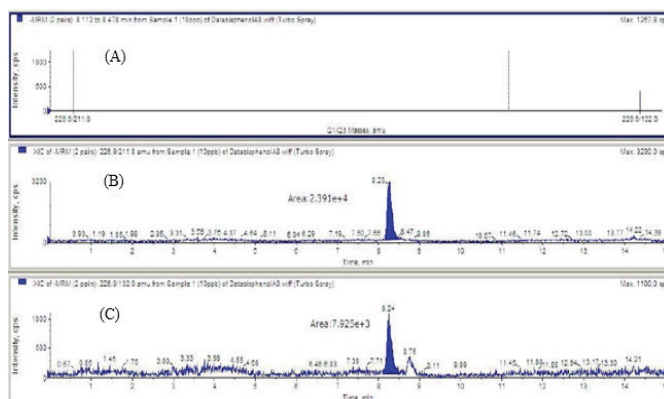
- Chuẩn gốc BPA (Sigma Aldrich - Đức), độ tinh khiết $\geq 99\%$.

Phương pháp phân tích

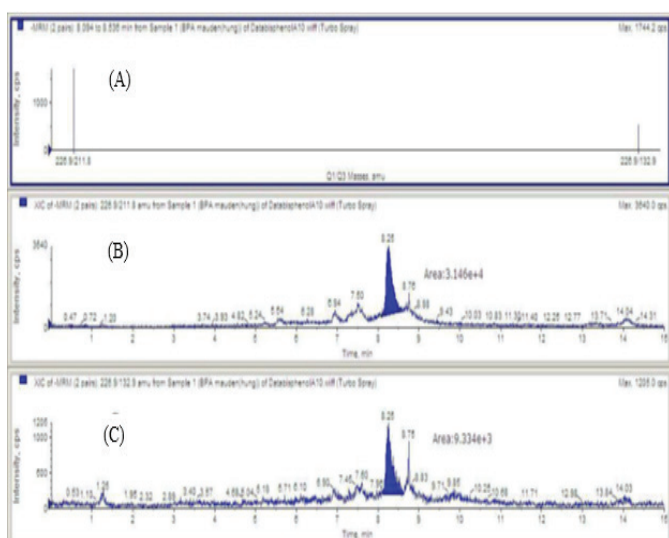
Xử lý mẫu: mẫu bùn sau khi đem về được đồng nhất trong cốc thủy tinh để đảm bảo mẫu được đại diện nhất, sau đó tiến hành đông khô, rồi rây qua rây 0.5 mm. Cân 2 g mẫu bùn đã qua rây vào lọ vial 22 ml, thêm 10 ml dichloromethane (DCM) và chất chuẩn gốc BPA, rồi đem đi đánh vortex, tiếp theo đánh siêu âm. Mẫu bùn sau siêu âm được ly tâm với tốc độ 2.000 vòng/phút trong 2 phút rồi rút phần dung dịch phía trên cho vào lọ vial nâu khác, lặp lại thí nghiệm 3 lần.

Làm sạch và chiết tách: dung dịch sau ly tâm được làm sạch bằng hệ thống chiết pha rắn trên cột Florisil với hỗn hợp dung môi DCM/Methanol (MeOH) (95/5). Sau đó được rửa giải bằng hệ dung môi DCM/MeOH 95/5. Dung môi sau rửa giải được thổi khô bằng khí nitrogen 99,999%, hòa tan lại bằng 1 ml MeOH cho vào vial đánh siêu âm rồi lọc qua màng lọc 0,45 μ m, sau đó phân tích bằng máy LC/MS.

Phân tích mẫu: BPA được xác định bằng hệ thống sắc ký lỏng siêu cao áp Agilent 1200 (USA) ghép nối hệ thống khối phổ MS phân giải cao micrOTOF-QII Bruker Daltonic (Đức). Các dữ liệu được xử lý trên phần mềm Data Analysis (Bruker, Đức). Pha tĩnh là cột Eclipse XDB-C₁₈ (4,6x150 mm, 5 μ m), được ổn nhiệt ở 40°C. Hình 2, hình 3 và bảng 2 cho biết thông tin về mảnh định tính và định lượng BPA cũng như sắc ký đồ của BPA chuẩn và mẫu.



Hình 2. Sắc ký đồ và phổ MS của chuẩn BPA 10 ppb. (A) Cường độ mảnh 226,9/211,8 và cường độ mảnh 226,9/132,9. (B) Sắc ký đồ mảnh 211,8 amu. (C) Sắc ký đồ mảnh 132,9 amu.



Hình 3. Sắc ký đồ và phổ MS của mẫu. (A) Cường độ mảnh 226,9/211,8 và cường độ mảnh 226,9/132,9. (B) Sắc ký đồ mảnh 211,8 amu. (C) Sắc ký đồ mảnh 132,9 amu.

Bảng 2. Thông số về mảnh định tính và định lượng BPA.

	Thời gian lưu (phút)	Ion định lượng (m/z)	Ion định tính (m/z)
BPA	8,25	211,8	132,9

Pha động: chương trình pha động được thực hiện theo bảng 3 tại tốc độ dòng 0,5 ml/phút. Trong đó, pha A là dung dịch nước khử ion chứa 0,1% acid formic và pha B là MeOH chứa 0,1% acid formic.

Bảng 3. Chương trình pha động trên cột C18.

Thời gian (phút)	%Pha A*	%Pha B*
0	50	50
6	20	80
7	0	100
12	0	100

(*): tính theo % về thể tích.

Đảm bảo và kiểm soát chất lượng: nghiên cứu cũng tiến hành quá trình đảm bảo và kiểm soát chất lượng thông qua đánh giá mẫu trắng, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp, mẫu trắng và hiệu suất thu hồi (bảng 4).

Bảng 4. Thông tin về LOD, LOQ và hiệu suất thu hồi hợp chất BPA.

Hợp chất	LOD (pg/g)	LOQ (pg/g)	HSTH (%)
BPA	465	1.550	95

LOD: Limit of detection (giới hạn định tính); LOQ: Limit of quantitation (giới hạn định lượng); HSTH: hiệu suất thu hồi.

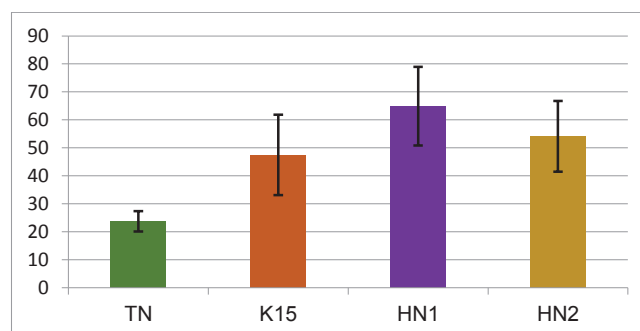
Kết quả và thảo luận

Hiện trạng nồng độ BPA trong môi trường trầm tích khu vực nghiên cứu

Tại 4 vị trí nghiên cứu, 28 mẫu được thu trong 2 mùa mưa và mùa khô để đánh giá sơ bộ sự biến thiên nồng độ BPA theo không gian và thời gian trong trầm tích tại khu vực. BPA được phát hiện trong tất cả các mẫu thu được tại các vị trí lấy mẫu (tần suất phát hiện 100%), có giá trị dao động từ 18,56-80,79 ng/g. Nồng độ trung bình qua các tháng của BPA tại TN, K15, HN1 và HN2 có giá trị trung bình tương ứng là 23,75±3,6 ng/g.dw, 47,50±14,1 ng/g.dw, 64,91±14,5 ng/g.dw và 53,69±12,1 ng/g.dw (bảng 5 và hình 4).

Bảng 5. Nồng độ trung bình BPA theo khối lượng khô (ng/g.dw) trong trầm tích tại khu vực nghiên cứu.

Vị trí	Nồng độ trung bình	Max	Min
TN	23,75±3,6	28,45	18,56
K15	47,50±14,1	65,33	28,36
HN1	64,91±14,5	80,79	47,66
HN2	53,69±12,1	69,61	40,54



Hình 4. Nồng độ BPA trung bình trong trầm tích tại khu vực tiếp nhận nước thải bãi chôn lấp Phước Hiệp.

Sự hiện diện của BPA trong trầm tích đã được nhiều nghiên cứu công bố trên thế giới. Kết quả nồng độ BPA tại khu vực tiếp nhận nước thải của nghiên cứu này khá cao so với trong trầm tích mới tại một con sông ở Canada có giá trị 0,09-9,5 ng/g [9] và tại Đức - Württemberg có giá trị 0,5-15,0 [10]. Bên cạnh đó, trong nghiên cứu của Pojana và cộng sự [11], BPA được phát hiện trong trầm tích sông có giá trị dao động khá lớn, từ 2,1-118 ng/g.dw. Trong một cuộc khảo sát về sức khỏe rạn san hô ở Okinawa, Nhật Bản, nghiên cứu đã chỉ ra nồng độ BPA trong trầm tích tại

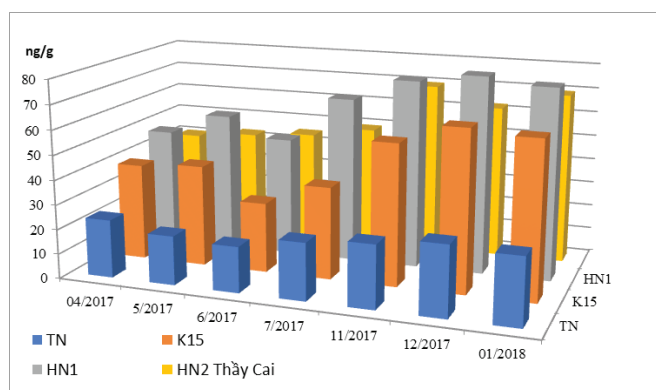
khu vực này dao động từ < LOD đến 6,8 ng/g, thấp hơn so với khu vực trầm tích sông trong thành thị (<1,2-22,0 ng/g) [12]. Sự khác biệt nồng độ BPA trong trầm tích phản ánh nguồn ô nhiễm BPA trong môi trường nước có thể bắt nguồn từ những hoạt động khác nhau, như trong nghiên cứu này là từ hoạt động chôn lấp chất thải, trong nghiên cứu [9] và [10] có nguồn gốc từ hoạt động công nghiệp và đô thị, nghiên cứu [12] có nguồn gốc từ các quá trình vận chuyển BPA trong tự nhiên từ nơi khác đến. Hơn nữa, những đặc tính địa chất - thủy văn tại mỗi khu vực khác nhau sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ, sa lắng và phân hủy sinh học của BPA, tạo ra sự dao động lớn về nồng độ chất ô nhiễm giữa các khu vực khác nhau trên thế giới.

Sự phân bố BPA trong trầm tích theo không gian và thời gian

Hình 5, biểu diễn nồng độ BPA trong trầm tích tại khu vực lấy mẫu trong 7 lần khảo sát, cho thấy nồng độ BPA có sự dao động nhẹ theo không gian và thời gian. Nhìn chung, tại thượng nguồn kênh Thầy Cai, BPA được phát hiện có giá trị thấp nhất so với ba vị trí còn lại, thấp hơn 2 lần so với vị trí K15, điểm tiếp nhận nước xả thải từ bãi chôn lấp. Điều này cho thấy luôn có một lượng nhỏ BPA tồn tại trong môi trường trầm tích, chứng tỏ BPA có thể được vận chuyển từ nhiều nguồn phát sinh khác nhau đi vào môi trường nước và sa lắng tại khu vực nghiên cứu.

Tại vị trí tiếp theo, nồng độ BPA có xu hướng tăng nhẹ, tăng trung bình khoảng 1,3 lần tại HN1 so với K15, và BPA đạt giá trị cao nhất vào tháng 12/2017 (80,79 ng/g.dw). Tại HN2, nồng độ BPA tăng 1,1 lần so với tại K15, hoặc giảm 1,2 lần so với HN1 (hình 4).

Điều này xảy ra có thể do Log Kow của BPA có giá trị từ 2,2-3,4, nên BPA có khuynh hướng hấp phụ vào các hạt rắn lơ lửng và sa lắng vào trầm tích với một lượng tương đối. Bên cạnh đó, BPA không có sự phân hủy sinh học trong đất ở điều kiện kỵ khí trong suốt 70 ngày và trong các trầm tích của sông ở điều kiện thiếu khí trong 120 ngày [13], do vậy với điều kiện môi trường kỵ khí hay thiếu khí trong trầm tích tại kênh 15 và kênh Thầy Cai, BPA tồn tại trong một khoảng thời gian khá lâu. Tổng hợp kết quả phân tích và thông tin về tính chất của BPA cho thấy, BPA có khả năng tích lũy trong trầm tích tại khu vực nghiên cứu do quá trình phân hủy của chúng có thể xảy ra chậm hơn so với quá trình hấp phụ và sa lắng trong trầm tích.



Hình 5. Diễn biến nồng độ BPA theo không gian và thời gian tại các vị trí.

Nhìn chung, tại khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý của bãi chôn lấp Phước Hiệp, nồng độ BPA trong trầm tích có tăng nhẹ theo thời gian tại vị trí K15, HN1 và HN2. Nguyên nhân có sự tăng lên này là do sự tích lũy BPA theo thời gian từ nước thải vào trầm tích đáy khu vực tiếp nhận. Tuy nhiên, nồng độ BPA có giảm đột ngột vào tháng 6 tại K15 còn 28,36 ng/g, giảm 1,6 lần so với tháng 5/2017 (44,17 ng/g) tại cùng vị trí. Nguyên nhân là do vào thời điểm đầu tháng 6, Công ty Môi trường đô thị có tiến hành nạo vét bùn tại khu vực này, làm cho nồng độ BPA bị giảm xuống một cách đáng kể. Đối với vị trí thượng nguồn, kết quả phân tích không cho thấy chiều hướng thay đổi nồng độ BPA theo thời gian rõ rệt, tuy nhiên nồng độ BPA trung bình trong trầm tích bề mặt vào mùa khô cao gấp 1,5 lần so với mùa mưa. Điều này có thể do vào mùa khô, tốc độ dòng nước chuyển động trong kênh rất chậm, do đó, khả năng BPA bị dòng nước vận chuyển đến những nơi khác hầu như rất ít, cho nên làm tăng khả năng tích lũy của BPA trong trầm tích tại từng địa điểm lấy mẫu.

Kết luận

Kết quả phân tích ban đầu cho thấy có sự tồn tại của BPA trong môi trường trầm tích bề mặt khu vực nghiên cứu. Hoạt động của bãi chôn lấp đã đóng góp một phần đáng kể vào ô nhiễm BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải. Sự tích lũy BPA có dao động nhẹ theo thời gian và không gian. Hoạt động nạo vét bùn tại kênh tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp định kỳ là cần thiết nhằm giảm thiểu sự tích lũy BPA trong môi trường trầm tích.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính của Sở KH&CN TP Hồ Chí Minh; trang thiết bị của Khoa

Môi trường (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Biedermann-Brem et K. Grob (2009), "Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: water hardness as the most relevant factor", *Eur. Food Res. Technol.*, **228**, pp.679-684.
- [2] M. Sugiura Ogasawara, Y. Ozaki, S. Sonta, T. Makino, K. Suzumori (2005), "Exposure to BPA is associated with recurrent miscarriage", *Human reproduction*, **20**, pp.2325-2329.
- [3] K.C. Chitra, C. Latchoumycandane, P.P. Mathur (2003), "Induction of oxidative stress by bisphenol A in the epididymal sperm of rats", *Toxicol.*, **185**, pp.119-127.
- [4] B.G. Timms, et al. (2005), "Estrogenic chemicals in plastic and oral contraceptives disrupt development of the fetal mouse prostate and urethra", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **102**(19), pp.7014-7019.
- [5] Y.B. Wetherill, C.E. Petre, K.R. Monk, A. Puga, K.E. Knudsen (2002), "The xenoestrogen bisphenol A induces inappropriate androgen receptor activation and mitogenesis in prostatic adenocarcinoma Cells", *Molecular Cancer Therapeutics*, **1**, pp.515-524.
- [6] M. Muñoz-de-Toro, C.M. Markey, P.R. Wadia, E.H. Luque, B.S. Rubin, C. Sonnenschein and A.M. Soto (2005), "Perinatal exposure to bisphenol A alters peripubertal mammary gland development in mice", *Endocrinology*, **146**(9), pp.4138-4147.
- [7] P. Alonso-Magdalena, S. Morimoto, C. Ripoll, E. Fuentes and A. Nadal (2006), "The estrogenic effect of bisphenol A disrupts the pancreatic β -cell function in vivo and induces insulin resistance", *Environ. Health Perspect.*, **114**, pp.106-112.
- [8] Halden (2010), "Plastics and Health Risks", *Annu. Rev. Public Health*, **31**, pp.79-94.
- [9] B.J. Robinson, J.P.M. Hui, E.C. Soo, J. Hellou (2009), "Estrogenic compounds in seawater and sediment from Halifax Harbour, Nova Scotia, Canada", *Environ. Toxicol. Chem.*, **28**(1), pp.18-25.
- [10] U. Bolz, H. Hagenmaier, W. Körner (2001), "Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden - Württemberg, south -west Germany", *Environ. Pollut.*, **115**(2), pp.291-300.
- [11] G. Pojana, A. Gomiero, N. Jonkers, A. Marcomini (2007), "Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon", *Environ. Int.*, **33**(7), pp.929-936.
- [12] Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki, T. Omori (2008), "Distribution of pesticides and BPA in sediments collected from rivers adjacent to coral reefs", *Chemosphere*, **71**(11), pp.2082-2090.
- [13] A. Careghini, A.F. Mastorgio, S. Saponaro, E. Sezenna (2015), "Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, pp.5711-5757.

Biến động nguồn nước mùa lũ hàng năm ở Đồng bằng sông Cửu Long do ảnh hưởng của các hồ đập thượng lưu

Tô Quang Toàn*, Trần Minh Tuấn, Phạm Khắc Thuần

Viện Khoa học Thủy lợi miền Nam

Ngày nhận bài 19/3/2018; ngày chuyển phản biện 23/3/2018; ngày nhận phản biện 26/4/2018; ngày chấp nhận đăng 10/5/2018

Tóm tắt:

Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) bị ảnh hưởng lũ hàng năm từ thượng nguồn sông Mê Công, với diện tích ngập lũ dao động từ 1 đến 2 triệu ha, mực nước lũ lớn nhất tại trạm đầu nguồn Tân Châu dao động trong khoảng 2,4-5,1 m. Lũ lớn (>4,5 m) thường gây ra nhiều thiệt hại cho sản xuất nông nghiệp, cơ sở hạ tầng, con người và tài sản. Bên cạnh các tác hại, lũ cũng đem lại nhiều lợi ích cho đồng bằng như bồi đắp phù sa, nguồn lợi thủy sản, cải tạo môi trường đất và nước, điều tiết nước mùa cạn, bổ sung nguồn nước dưới đất... Các vụ canh tác chính trên đồng bằng (đồng xuân và hè thu) đều né tránh thời kỳ lũ cao để giảm thiệt hại và khai thác các lợi ích mà lũ đem lại. Nghiên cứu đã phân tích và chỉ ra các thay đổi lũ hàng năm trên đồng bằng theo các kịch bản phát triển thủy điện ở thượng lưu từ giả thiết trong thời gian tới có thể lặp lại chuỗi khí tượng-thủy văn tương tự như trong quá khứ từ năm 1924 đến 2014 và kiến nghị sự cần thiết chuyển đổi cơ cấu mùa vụ trên đồng bằng để thích ứng với các thay đổi thủy văn dòng chảy.

Từ khóa: chuyển đổi mùa vụ, diễn biến lũ, ĐBSCL, hồ đập thượng lưu, nguồn nước, sử dụng đất.

Chỉ số phân loại: 1.7

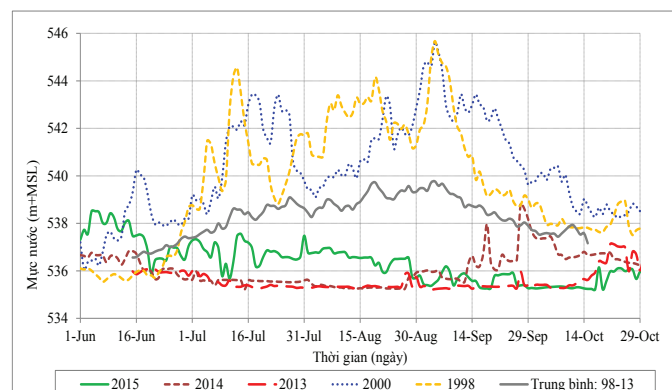
Mở đầu

ĐBSCL được biết đến là vựa lúa gạo của Việt Nam, với tổng sản lượng lương thực tăng từ 6,3 triệu tấn năm 1985 lên 25,9 triệu tấn năm 2015 [1], đóng góp hơn 50% sản lượng lương thực và 90% sản lượng gạo xuất khẩu của cả nước. Phần lớn lượng lúa gạo được sản xuất từ hai vụ lúa chính đông xuân và hè thu nhằm khai thác các lợi ích mà nước lũ đem lại từ bồi đắp phù sa và né tránh các thiệt hại do lũ gây ra.

Diễn biến dòng chảy mùa lũ những năm gần đây có những biến động lớn, đặc biệt từ khi các hồ thủy điện Trung Quốc với tổng dung tích hữu ích 22,7 tỷ m³ đi vào vận hành đã làm giảm đáng kể dòng chảy mùa lũ về hạ lưu. Phần lớn dòng nước lũ từ Trung Quốc đã bị trữ lại ở các hồ thủy điện và chỉ xả một lượng nhỏ xuống hạ lưu, thậm chí còn thấp hơn cả dòng chảy mùa kiệt (hình 1, vị trí Jinghong xem hình 2). Thêm vào đó, còn có sự gia tăng đáng kể của các đập thủy điện ở Tây Nguyên (Việt Nam) và thủy điện ở Lào, kết hợp với các hồ chứa đã có ở Thái Lan, nâng tổng dung tích hữu ích các hồ chứa trên lưu vực lên tới khoảng 40 tỷ m³. Hoàn thiện kế hoạch phát triển thủy điện trên lưu vực ở các quốc gia trong tương lai có thể nâng tổng dung tích hữu ích các hồ chứa lên tới 106 tỷ m³, tương đương 21-49% tổng lượng dòng chảy mùa lũ tùy theo các năm lũ lớn hoặc nhỏ.

Lũ trung bình và nhỏ liên tục xảy ra trong những năm gần

đây, từ 2003 đến 2010 và 2012 đến nay, đặc biệt là trong lũ nhỏ lịch sử 2015, mực nước tại Tân Châu chỉ đạt 2,51 m. Do lũ nhỏ liên tục, điều kiện sản xuất trong mùa lũ có thuận lợi hơn, diện tích sản xuất lúa vụ 3 (thu đông) trên đồng bằng đã gia tăng đáng kể (từ 500 ngàn ha năm 2005 tăng lên 826 ngàn ha năm 2016). Tuy nhiên, việc sản xuất lúa vụ 3 có phải là thích hợp trong tương lai khi mà còn có sự gia tăng thêm của các hồ thủy điện ở thượng lưu? Vì vậy, xem xét ảnh hưởng của các hồ đập thượng lưu đến diễn biến lũ hàng năm ở ĐBSCL là rất cần thiết để từ đó đưa ra các kiến nghị về khai thác sử dụng đất vùng ngập lũ trên đồng bằng một cách hợp lý.



Hình 1. Diễn biến mực nước mùa lũ qua một số năm ở hạ lưu đập Jinghong (Cảnh Hồng) thuộc Trung Quốc [2].

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

Change of water resource condition during the flood season in the Mekong River Delta of Vietnam due to the impact of upstream Mekong River dams

Quang Toan To*, Minh Tuan Tran, Khac Thuan Pham

Southern Institute of Water Resources Research

Received 19 March 2018; accepted 10 May 2018

Abstract:

The Mekong River Delta of Vietnam is affected by floods from the Mekong River Basin with the annual flood prone area which varies from 1-2 million ha; the flood peak at Tan Chau - the upstream station in Vietnam - varies from 2.4-5.1 m. Big floods (flood peak >4.5 m at Tan Chau) often cause many damages for agricultural production, infrastructure, people and properties. However, floods may also bring a lot of benefits to the delta such as alluvial sediment to fertilise the soil, fishery resources, water quality improvement, and soil reclamation. The existing crops like Winter - Spring and Summer - Autumn rice crops all evade from the flooding period to avoid the damages and exploit the advantages of flood. The hydropower development at the upstream of Mekong River will cause a large change to the flood conditions in the delta. This paper presents the change of annual flood due to the upstream hydropower development scenarios and recommendations to change the cropping pattern in the delta to adapt with the hydrological change.

Keywords: change of cropping pattern, flood, land use, Mekong River Delta, upstream river dams, water resources.

Classification number: 1.7

Cơ sở số liệu và phương pháp nghiên cứu

Cơ sở số liệu

Cơ sở số liệu dùng để phân tích đánh giá diễn biến lũ hàng năm về ĐBSCL là chuỗi số liệu lịch sử về lưu lượng dòng chảy hàng ngày lấy từ nguồn Ủy hội sông Mê Công [2, 3] và các nghiên cứu liên quan [4-6] từ năm 1924 đến 2014 ở trạm Kratie (thuộc Campuchia, trên dòng chính Mê Công) cách biên giới Việt Nam khoảng 310 km. Thêm vào đó, chuỗi số liệu mực nước lớn nhất hàng năm tại trạm đầu nguồn Tân Châu từ 1977 đến 2014 được cập nhật từ Đài khí tượng thủy văn khu vực Nam Bộ đã được sử dụng



Hình 2. Bản đồ lưu vực sông Mê Công và phát triển thủy điện qua các thời kỳ.

cho nghiên cứu. Các số liệu về thủy điện được tổng hợp từ nguồn dữ liệu của Ủy hội sông Mê Công (MRC) và các nghiên cứu liên quan [4-6]. Mực nước lũ ứng với các cấp báo động trạm Tân Châu được lấy từ Quyết định số 632/QĐ-TTg ngày 10/5/2010.

Quá trình phát triển trên lưu vực

Quá trình phát triển nông nghiệp và thủy điện trên lưu vực sông Mê Công [6] qua các giai đoạn cho thấy:

Trước 2000: trước đây, phát triển trên lưu vực chủ yếu là nông nghiệp (ở vùng đông bắc Thái Lan, Campuchia và Lào); giai đoạn sau 1961 có thêm phát triển các hồ thủy lợi và thủy điện ở vùng đông bắc của Thái Lan, ở Lào và khu vực Tây Nguyên của Việt Nam cùng thủy điện Manwan của Trung Quốc. Tổng dung tích các hồ chứa giai đoạn này vào khoảng 13,6 tỷ m³.

Giai đoạn từ 2001 đến nay: có bổ sung nhiều hồ chứa ở Tây Nguyên, Lào và các thủy điện ở Trung Quốc, đặc biệt là các hồ lớn Xiaowan (2010) và Nuozhadu (2012). Cùng với các hồ chứa trước đó đã nâng tổng dung tích các hồ chứa trên lưu vực đến năm 2015 (ĐK15) vào khoảng hơn 40 tỷ m³.

Trong tương lai, sẽ còn có nhiều hồ thủy điện được xây dựng, trong đó phải kể đến kế hoạch phát triển đến tương lai gần (TLG, 2020), thủy điện trên dòng chính (TĐDC) sông Mê Công hay hoàn thiện các kế hoạch phát triển thủy điện ở các quốc gia thượng lưu (TLQH). Tổng hợp dung tích hữu ích của các hồ theo các điều kiện phân tích được tổng hợp và đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1. Tổng hợp dung tích hữu ích của các hồ trên lưu vực theo các giai đoạn.

TT	Điều kiện phân tích	Ký hiệu	Số hồ (hồ)	Dung tích hữu ích (tỷ m ³)
1	Phát triển thủy điện tính đến năm 2000	BL00	18	13,6
2	Thủy điện Trung Quốc	TĐTQ	6	22,7
3	Phát triển thủy điện ở điều kiện 2015	ĐK15	42	40
4	Thủy điện ở tương lai gần + thủy điện dòng chính	TLG + TĐDC	54	51,6
5	Thủy điện theo tương lai quy hoạch	TLQH	150	106

Ghi chú: BL00 được xem như là điều kiện nền.

Giai đoạn trước 2000, sự gia tăng các hồ chứa trên lưu vực là nhỏ, bình quân khoảng 178-344 triệu m³/năm, là rất nhỏ so với tổng lượng dòng chảy mùa lũ của lưu vực vào khoảng 222-498 tỷ m³. Giai đoạn từ 2001 đến nay, sự gia tăng dung tích của các hồ chứa bình quân vào khoảng 1,75 tỷ m³/năm. Tổng dung tích các hồ chứa hiện đã chiếm vào khoảng 8-18% tổng lượng dòng chảy lũ của lưu vực sông Mê Công, lượng tích này được xem là có ảnh hưởng đáng kể đến diễn biến lũ về ĐBSCL và đã phần nào liên quan đến các chuỗi sự kiện lũ nhỏ liên tục và lũ thấp kỷ lục những năm qua (2003-2010 và 2012 đến nay).

Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu kế thừa kết quả phân tích tương quan giữa các đặc trưng về dòng chảy lũ (tổng lượng lũ, lưu lượng lũ) tại trạm Kratie và mực nước lũ lớn nhất hàng năm tại trạm đầu nguồn Tân Châu của tác giả và cộng sự [6, 7] để phân tích đưa ra mực nước lũ lớn nhất tại Tân Châu theo các kịch bản phát triển thủy điện ở thượng lưu với giả thiết lập lại các chuỗi khí tượng thủy văn từ 1924 đến 2014. Trong đó, thay đổi tổng lượng dòng chảy lũ xuống hạ lưu theo các kịch bản phát triển thủy điện ở thượng lưu và tổng dung tích hữu ích của các hồ chứa thượng lưu theo các kịch bản.

Từ kết quả tương quan được kế thừa, mực nước lớn nhất tại Tân Châu qua các năm còn thiếu từ 1924 đến 1976 được phân tích đưa ra, kết hợp với số liệu thực đo giai đoạn 1977 đến 2014 được sử dụng để tính toán các thay đổi về lũ hàng năm theo các kịch bản và theo các cấp báo động. Từ số liệu phân tích cho 91 năm lũ giả thiết lập lại trong tương lai, số lượng các trận lũ ứng với các cấp báo động được phân tích thống kê để thấy được xu thế thay đổi lũ hàng năm và từ đó đưa ra các kiến nghị chuyển đổi cơ cấu mùa vụ hợp lý.

Kết quả và thảo luận

Thay đổi về tần số lũ xuất hiện ứng với các kịch bản phát triển thủy điện thượng lưu, dựa theo tổng lượng lũ

Nghiên cứu giả thiết rằng, trong tương lai nếu chưa xét đến ảnh hưởng của biến đổi khí hậu (BĐKH), dòng chảy

xuống hạ lưu sẽ lặp lại tương tự thời gian qua. Do tác động của việc xây dựng các thủy điện trên lưu vực, một phần dòng chảy lũ sẽ được tích lại trong hồ, chính vì vậy tổng lượng dòng chảy lũ xuống hạ lưu sẽ giảm đi một lượng bằng tổng dung tích hữu ích của các hồ này. Từ chuỗi số liệu lịch sử, tổng dung tích hữu ích các hồ theo các kịch bản kết hợp phân tích thống kê, thay đổi về tần số lũ theo các cấp tần suất được phân tích đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2. Thay đổi về tần số lũ xuất hiện ứng với các kịch bản phát triển thủy điện.

Tần suất tổng lượng lũ được phân tích (P%)	Tổng lượng lũ W (tỷ m ³)	Tần số lũ theo các kịch bản thủy điện (số năm trong 100 năm)					
		BL00	TĐTQ	ĐK15	TLG + TĐDC	TLQH	TLQH + BĐKH
P<75%	W<320	21	36	48	56	90	67
75%≤P<25%	320≤W<397	56	51	44	36	10	29
P≥25%	W≥397	23	13	8	8	0	4

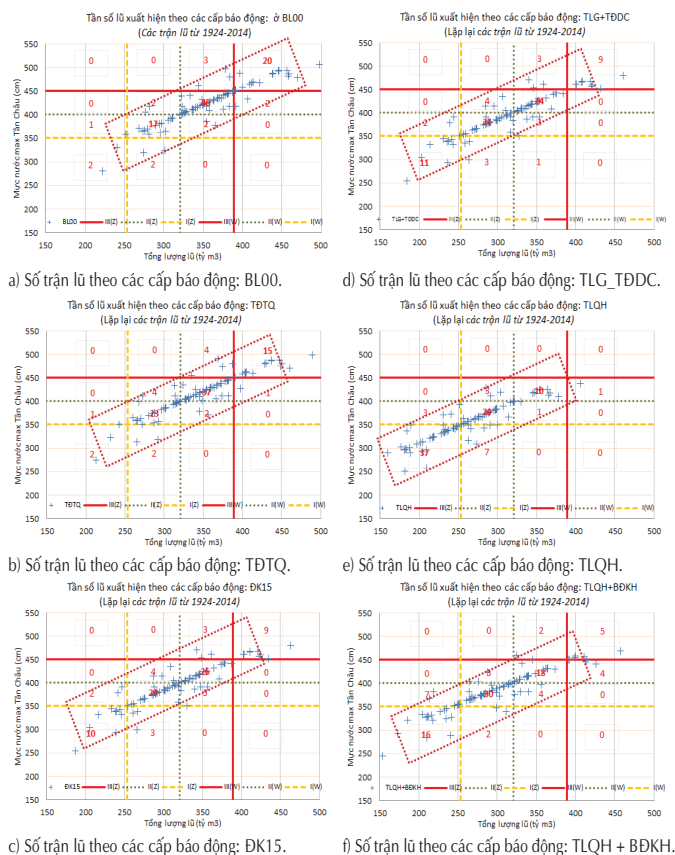
Ghi chú: Giả thiết rằng do ảnh hưởng của BĐKH, tổng lượng dòng chảy mùa lũ có thể tăng thêm 10% (tham khảo kết quả nghiên cứu của MRC [4]). Các hồ tích nước hợp lý trong mùa lũ (tích nước tỷ lệ thuận với tổng lượng lũ đến ở mỗi tháng).

Kết quả phân tích theo các kịch bản phát triển thủy điện ở thượng lưu cho thấy, đã và sẽ có sự thay đổi rất lớn tần số xuất hiện của các năm lũ theo tổng lượng lũ ứng với các mức tần suất 25 và 75%. Trong 100 năm tới, nếu chưa xét đến BĐKH thì TĐTQ độc lập đã có thể làm tăng thêm 15 năm lũ nhỏ (<75%); hoàn thiện các quy hoạch thủy điện ở thượng lưu (TLQH) sẽ có đến 90 năm lũ nhỏ. Ngược lại, số năm lũ có tổng lượng dòng chảy vượt mức tần suất 25% sẽ giảm đáng kể, chỉ chiếm 8 năm ở ĐK15 và gần như lũ lớn có tổng lượng dòng chảy vượt 397 tỷ m³ (tương đương với tổng lượng ứng với tần suất 25% trong lịch sử 1924-2014) được xem là rất hiếm khi mà các thủy điện thượng lưu được hoàn tất theo quy hoạch (có thể hơn 100 năm mới có 1 lần). Nếu xét thêm yếu tố BĐKH với lượng gia tăng tổng lượng lũ khoảng 10% so với trước thì lũ lớn vượt tần suất 25% có thể chiếm 4 năm trong 100 năm ở TLQH + BĐKH được xem là vẫn ít hơn nhiều so với trước đây (điều kiện nền 2000).

Thay đổi số lượng lũ ứng với các cấp báo động tại Tân Châu theo các kịch bản phát triển thủy điện ở thượng lưu

Từ kết quả phân tích tổng lượng dòng chảy lũ theo các kịch bản phát triển thủy điện ở thượng lưu và kết quả tính mực nước lớn nhất tại Tân Châu theo tương quan, số lượng lũ hàng năm theo các cấp báo động được phân tích đưa ra ở hình 3 cùng với phân bố các năm lũ trong mối quan hệ giữa tổng lượng lũ và mực nước lớn nhất tại Tân Châu.

Kết quả phân tích ở hình 3 cho thấy, đã và sẽ có sự thay đổi rất lớn về tần số xuất hiện của các năm lũ theo các cấp báo động trong tương lai theo các kịch bản phát triển thủy



Hình 3. Tổng hợp phân tích số lượng lũ ứng với các cấp báo động theo các cấp báo động tại Tân Châu.

Ghi chú: III(Z), II(Z), I(Z) là các cấp báo động mực nước lũ; III(W), II(W), I(W) là tổng lượng lũ tương ứng với các cấp báo động mực nước; số màu đỏ chỉ tần số lũ xuất hiện (trong tổng số 91 năm thủy văn được phân tích) tương ứng với không gian giới hạn bởi các cấp báo động mực nước và tổng lượng lũ tương ứng. Ví dụ: số 17 trong hình 3(a) là tần số lũ xuất hiện trong tổng số 91 năm có mực nước lớn nhất tại Tân Châu lớn hơn 350 cm (BĐ I) và nhỏ hơn 400 cm (BĐ II), đồng thời có tổng lượng lũ lớn hơn tổng lượng lũ ở BĐ I (253 tỷ m³) và nhỏ hơn tổng lượng lũ ở BĐ II (321 tỷ m³). Lưu ý rằng, kết quả phân tích này chưa xét đến ảnh hưởng do nước biển dâng mà chỉ xét đơn thuần ảnh hưởng từ lũ sông Mê Công.

điện thượng lưu. Ở điều kiện như kịch bản nền năm 2000, phần lớn các trận lũ đều vượt báo động cấp I, chỉ có 4 năm lũ không vượt mức báo động nào trong tổng số 91 năm lũ. Trong tương lai khi hoàn thiện các thủy điện ở thượng lưu (TLQH), chưa xét đến BĐKH thì hầu như lũ chỉ còn là dưới báo động III. Nếu có xét thêm ảnh hưởng do BĐKH với giả thiết sẽ có thêm sự gia tăng 10% tổng lượng lũ so với trước đây thì lũ vượt báo động III vẫn xuất hiện nhưng số lượng ít hơn nhiều so với trước đây, chỉ có vào khoảng 5 năm lũ vượt báo động III trong tổng số 91 năm.

Kết luận

Nghiên cứu đã phân tích mối tương quan giữa mực nước lũ lớn nhất tại Tân Châu với các đặc trưng lũ về châu thổ Mê Công tại Kratie và chỉ ra rằng đỉnh lũ lớn nhất ở Tân Châu có tương quan khá tốt với tổng lượng dòng chảy lũ và

lưu lượng lũ bình quân tháng lớn nhất tại Kratie. Từ kết quả phân tích tương quan này, nghiên cứu đã ứng dụng và phân tích đưa ra các đánh giá về xu thế lũ từ thượng nguồn sông Mê Công về ĐBSCL giảm cả về tổng lượng và mực nước lũ lớn nhất trong tương lai.

Xu thế lũ vừa và nhỏ sẽ gia tăng đáng kể về số lượng ở ĐBSCL, số năm lũ vượt báo động cấp III giảm đáng kể, riêng thủy điện Trung Quốc đã làm giảm 1/2 số năm lũ lớn, ở điều kiện thủy điện như hiện nay thì tần suất trở lại của các năm lũ lớn vào khoảng 10-12 năm/lần, hoàn thiện các thủy điện theo quy hoạch của các quốc gia thượng lưu thì gần như lũ lớn có tần suất trở lại là hơn trăm năm, hoặc có xét đến ảnh hưởng của BĐKH thì tần suất lũ lớn lặp lại cũng khá thưa, 10-12 năm một lần. Mặt khác, số năm có lũ nhỏ sẽ gia tăng đáng kể, đặc biệt mực nước lớn nhất ở năm lũ nhỏ có thể còn nhỏ hơn rất nhiều so với mực nước các năm kiệt trước đây (điển hình như 2015). Với các xu thế lũ giảm rất đáng kể như phân tích và dòng chảy kiệt cũng sẽ bị thay đổi theo, điển hình như hạn lịch sử 2016 thì chuyển đổi cơ cấu sản xuất phù hợp với những thay đổi dòng chảy đến từ thượng lưu và các biến động thời tiết cực đoan trên đồng bằng là rất cần thiết. Xu thế gia tăng diện tích lúa vụ 3 (lúa thu đông) là phù hợp với quy luật tự nhiên, tuy nhiên việc phát triển lúa vụ 3 trên cả diện tích đất thấp chưa được bao bảo vệ tiềm ẩn nguy cơ rủi ro cao nếu gặp năm lũ trung bình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tổng cục Thống kê (2015), *Diện tích và sản lượng lương thực phân theo các địa phương*, <http://www.gso.gov.vn>.
- [2] MRC (2015), *Hymet - phần mềm cập nhật dữ liệu trực tuyến*.
- [3] MRC (2013), *MRC Toolbox*.
- [4] MRC (2010), *Đánh giá tác động của BĐKH và phát triển đến chế độ dòng chảy sông Mê Công*.
- [5] Nguyễn Quang Kim (2011), “Nghiên cứu giải pháp khai thác sử dụng hợp lý nguồn nước tương thích với các kịch bản phát triển công trình ở thượng lưu để phòng chống hạn và xâm nhập mặn ở ĐBSCL”, *Báo cáo tổng kết đề tài KC08-11/06-10*, Trường Đại học Thủy lợi.
- [6] Tô Quang Toàn (2015), “Nghiên cứu tác động của các bậc thang thủy điện dòng chính đến thay đổi dòng chảy, môi trường và kinh tế - xã hội vùng ĐBSCL và đề xuất các giải pháp thích ứng”, *Báo cáo tổng kết đề tài KC08.13/11-15*, Viện Khoa học Thủy lợi miền Nam.
- [7] Tô Quang Toàn và cs (2016), “Phân tích ảnh hưởng của các hồ đập thượng lưu đến thay đổi đỉnh lũ ở ĐBSCL”, *Tạp chí Thủy lợi và Môi trường*, **52**, tr.50-58.

Đề xuất giải pháp cải tạo đập dâng thành hồ chứa cho khu vực Tây Nguyên

Nguyễn Vũ Việt^{1*}, Trần Thị Nhung²

¹*Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam*

²*Viện Thủy điện và Năng lượng tái tạo, Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam*

Ngày nhận bài 22/4/2019; ngày chuyển phản biện 25/4/2019; ngày nhận phản biện 24/5/2019; ngày chấp nhận đăng 29/5/2019

Tóm tắt:

Trữ nước bằng hồ chứa là giải pháp tương đối hữu hiệu để cung cấp nguồn nước cho nông nghiệp, sinh hoạt vào mùa khô ở khu vực Tây Nguyên. Tuy nhiên, hiện nay những vị trí có thể xây dựng được hồ chứa với suất đầu tư thấp ở khu vực này không còn nhiều. Để giải quyết nhu cầu nước cho sản xuất và sinh hoạt, có một giải pháp khả thi là nâng cấp những công trình đập dâng có vị trí thuận lợi thành hồ chứa. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu giải pháp tăng khả năng trữ nước cho Tây Nguyên bằng việc cải tạo một số đập dâng hiện có thành hồ chứa.

Từ khóa: đập dâng, hồ chứa, tài nguyên nước mặt, Tây Nguyên.

Chỉ số phân loại: 2.1

Proposing solutions to improve dams into reservoirs in the Central Highlands

Vu Viet Nguyen^{1*}, Thi Nhung Tran²

¹*Vietnam Academy for Water Resources (VAWR)*

²*Institute of Hydropower and Renewable Energy, VAWR*

Received 22 April 2019; accepted 29 May 2019

Abstract:

Water storage by reservoirs is a relatively effective solution to providing water for agriculture and living during the dry season in the Central Highlands. However, the locations where reservoirs can be built with low investment rates in this area currently are not left much. Resolving the water demand for production and living, there is a feasible solution, that is upgrading the dams with convenient locations into reservoirs. The paper presents the results of researching solutions to increase water storage capacity for the Central Highlands by improving existing dams into reservoirs.

Keywords: Dams, reservoirs, the Central Highlands, the surface water resource.

Classification number: 2.1

Đặt vấn đề

Tây Nguyên có 972 đập dâng nước, đảm bảo tưới cho 18,8% diện tích được tưới của toàn vùng. Các công trình này được đầu tư nghiên cứu và xây dựng trong nhiều giai đoạn và điều kiện kinh tế cũng như kỹ thuật khác nhau. Trong đó, có một số đập dâng có khả năng nâng cấp được thành hồ chứa nhưng vì các lý do khác nhau mà không xây hồ chứa (như kinh phí, yêu cầu sử dụng nước...). Ngày nay, do phát triển kinh tế - xã hội, mở rộng sản xuất và đặc biệt là diễn biến phức tạp của thời tiết, biến đổi khí hậu ngày càng trở nên gay gắt, hạn hán liên tục đã biến Tây Nguyên thành vùng thiếu nước trầm trọng. Bên cạnh đó là nhu cầu nước cho các ngành dùng nước tăng cả về số lượng, chất lượng với mức đảm bảo cấp nước tăng.

Theo kết quả nghiên cứu tính toán của Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam, mặc dù tiềm năng nguồn nước mặt của Tây Nguyên rất lớn, với tần suất $P=85\%$, vào năm 2050, tổng lượng nước đến là 40,9 tỷ m^3 , tổng lượng dùng là 14,8 tỷ m^3 (chỉ chiếm 29-32%), nhưng Tây Nguyên vẫn thiếu 5,5 tỷ m^3 và thiếu vào các tháng mùa khô (tháng 1, 2, 3 và 4). Điều đó đòi hỏi phải có các giải pháp lưu trữ và sử dụng hợp lý tài nguyên nước mặt cho khu vực này, và việc nghiên cứu cải tạo đập dâng thành hồ chứa trữ nước là giải pháp khả thi cần được xem xét đến.

Nội dung và kết quả nghiên cứu

Đánh giá khả năng lưu trữ của các đập dâng theo địa hình

Hiện tại, Tây Nguyên đã xây dựng được 972 công trình

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

đập dâng trên tổng số 2.354 công trình thủy lợi, tưới cho 40.734 ha cây trồng, chiếm 18,8% diện tích được tưới toàn vùng [1-5]. Trong đó, số lượng đập dâng nhiều nhất phải kể đến là tỉnh Kon Tum (443) và Lâm Đồng (194), Đắk Nông chỉ có 42 công trình. Trên cơ sở các tiêu chí lựa chọn những công trình đập dâng để đưa vào nghiên cứu, như vị trí công trình có bụng hồ, có nhu cầu cần mở rộng diện tích tưới hoặc nhu cầu cấp nước khác, qua rà soát danh mục các công trình đập dâng toàn vùng, chúng tôi đã đưa ra danh mục, vị trí của 54 công trình đập dâng có thể nâng cấp thành hồ chứa. Trong đó, Kon Tum có 29 công trình, Gia Lai có 4 công trình, Đắk Lắk có 18 công trình và Lâm Đồng có 3 công trình. Sau khi nghiên cứu trên bản đồ địa hình tỷ lệ 1/50.000 và bản đồ địa hình tỷ lệ 1/25.000, xem xét khả năng lưu trữ theo địa hình của các công trình, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn được 26 vị trí công trình có khả năng trữ

nước hơn hiện tại 5-20 m, riêng với tỉnh Kon Tum chỉ cao hơn hiện tại từ 5-10 m (bảng 1).

Nghiên cứu, tính toán dòng chảy đến và phân phối dòng chảy đến thiết kế

Để tính toán được dòng chảy đến hồ chứa, nhóm nghiên cứu sử dụng bản đồ mô duyn dòng chảy trung bình năm để xác định mô duyn của từng công trình. Từ việc xác định các thông số thống kê gồm hệ số bất đối xứng C_v và hệ số thiên lệch C_s đã tính được mô duyn dòng chảy năm thiết kế ứng với tần suất $P=85\%$. Việc tính toán được thực hiện dựa trên mô hình phân phối dòng chảy năm điển hình của các trạm thủy văn tương tự hoặc công trình tương tự đã được nghiên cứu tính toán thiết kế gần đây. Kết quả tính toán chi tiết được nêu trong bảng 2.

Bảng 1. Danh mục các đập dâng có khả năng lưu trữ theo địa hình vùng Tây Nguyên.

TT	Tên công trình	Địa điểm	Flv (km ²)	Nghiên cứu khả năng lưu trữ qua địa hình
I Tỉnh Kon Tum				
1	Đập Kon Trang Kla	Đăk La - Đăk Hà	64,00	Đưa đập lên cao sẽ ngập lụt nhiều vùng lòng hồ, nhưng có thể tăng cao độ ngưỡng tràn thêm 2 m bằng giải pháp công trình cửa van, tràn zíc zắc
2	Đập Ja Tang	Ya Xiêr - Sa Thầy	21,00	Không có bụng hồ để trữ, nhưng có thể tăng cao độ ngưỡng tràn thêm 2 m bằng giải pháp công trình cửa van, tràn zíc zắc
3	Đập Đăk San	Hơ Moong - Sa Thầy	4,60	Có bụng hồ nhưng thuộc vùng lòng hồ thủy điện Plei Krong
4	Đập Đăkcar	Rờ Cơi - Sa Thầy	42,00	Có thể đưa lên cao trình 680 m, tương đương diện tích mặt hồ là 23,68 ha (đập cao 10 m)
5	Đập Ba ĐGốc I	Sa Sơn - Sa Thầy	5,06	Có thể lưu trữ đến cao trình 720 m, tương đương diện tích mặt hồ là 20,96 ha (đập cao khoảng 30 m)
6	Đập Ya Rai I	Sa Sơn - Sa Thầy	4,00	Có thể lưu trữ đến cao trình 640 m, tương đương diện tích mặt hồ là 9,35 ha (đập cao khoảng 10 m)
7	Đập Tả Cang	Diên Bình - Đăk Tô	1,50	Bụng hồ không lớn, nhưng có thể tăng cao độ ngưỡng tràn thêm 2 m bằng giải pháp công trình cửa van, tràn zíc zắc
8	Đập Cầu Ri	Diên Bình - Đăk Tô	1,50	Có thể lưu trữ đến cao trình 580 m, tương đương diện tích mặt hồ là 23,08 ha (đập cao khoảng 15 m)
9	Đập Măng Rương	Đăk Trăm - Đăk Tô	7,20	Có bụng hồ nhưng chỉ nên tăng thêm đến cao trình 750 m, tăng khoảng 1,5 m so với đập hiện tại
10	Đập Đăk P Ló (Đăk Rô Gia)	Đăk Trăm - Đăk Tô	9,00	Có bụng hồ
11	Đập Đăk Long	Sa Long - Ngọc Hồi	44,00	Bụng hồ không lớn, nhưng có thể tăng cao độ ngưỡng tràn thêm 2 m bằng giải pháp công trình cửa van, tràn zíc zắc
12	Đập Đăk Pam	Đăk P Ló - Đăk Glei	4,70	Bụng hồ không lớn, nhưng có thể tăng cao độ ngưỡng tràn thêm 2 m bằng giải pháp công trình cửa van, tràn zíc zắc
13	Đập Đăk Gu	Đăk Tơ Re - Kon Rẫy	8,50	Có thể lưu trữ đến cao trình 640 m, tương đương diện tích mặt hồ là 17,54 ha (đập cao khoảng 20 m)
14	Đăk Pô Công	Đăk Tơ Re - Kon Rẫy	4,00	Có thể lưu trữ đến cao trình 660 m, tương đương diện tích mặt hồ là 3,06 ha (đập cao khoảng 15 m)
15	Đập Đăk Pô II	Đăk Pnê - Kon Rẫy	4,00	Có thể lưu trữ đến cao trình 740 m, tương đương diện tích mặt hồ là 10,83 ha (đập cao khoảng 20 m)
16	Đập Kon Braih 2	Đăk Long - Kon Rẫy	10,00	Có thể lưu trữ đến cao trình 940 m, tương đương diện tích mặt hồ là 49,8 ha (đập cao khoảng 15 m)
II Tỉnh Gia Lai				
1	Đập Ia Sao	Biển Hồ - Pleiku	500,00	Có thể trữ đến cao trình 710 m
2	Đập Ia Poh (Chư Đăng Ya)	Chư Đăng Ya - Chư Pá	50,00	Có thể trữ đến cao trình 820 m
III Tỉnh Đắk Lắk				
1	Đập rọ đá Ea Dìng I	Cư M'gar - Cư M'gar	46,69	Có thể trữ đến cao trình 420 m
2	Đập dâng Phú Sơn	Cư M'gar - Cư M'gar	8,20	Có thể trữ đến cao trình 400 m
3	Đập dâng Ea Nung I	Cư M'gar - Cư M'gar	6,47	Có thể trữ đến cao trình 460 m
4	Đập dâng Buôn Biáp	Yang Tao - Lăk	22,83	Có thể đưa lên cao trình 560 m
5	Đập Khánh Xuân	TP Buôn Ma Thuột	23,36	Có thể trữ đến cao trình 400 m
IV Tỉnh Lâm Đồng				
1	Đập dâng KaZam	Ka Đô - Đơn Dương	15,80	Có thể trữ đến cao trình 1063,5 m
2	Đập dâng Măng	Lạc Lâm - Đơn Dương	31,30	Có bụng hồ để trữ nước
3	Hệ thống Cam Ly Thượng	Nam Ban - Lâm Hà	116,00	Có thể trữ ở cao trình 1060. Tuy nhiên cần phải xem xét đến vấn đề ngập lụt lòng hồ

Ghi chú: Flv là diện tích lưu vực.

Bảng 2. Phân phối dòng chảy năm với tần suất P=85 % các công trình vùng nghiên cứu.

TT	Tên công trình	Địa điểm	Flv (km²)	Tổng lượng dòng chảy (tr.m³)												Năm
				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
I	Tỉnh Kon Tum															
1	Đập Kon Trang Kla	Đăk La - Đăk Hà	64,00	1,48	0,86	0,73	0,86	1,70	2,13	3,77	8,38	9,01	7,09	6,43	4,34	46,79
2	Đập Ja Tang	Ya Xiêr - Sa Thây	21,00	0,59	0,38	0,36	0,34	0,46	1,06	1,75	3,30	3,20	2,76	2,24	1,46	17,90
3	Đập Đăk San	Hơ Moong - Sa Thây	4,60	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,29	0,55	0,53	0,46	0,37	0,24	2,72
4	Đập Đăkcar	Rờ Cơi - Sa Thây	42,00	1,17	0,75	0,72	0,68	0,92	2,13	3,50	6,60	6,41	5,52	4,47	2,92	35,79
5	Đập Ba ĐGốc I	Sa Son - Sa Thây	5,06	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,32	0,60	0,59	0,50	0,41	0,27	2,99
6	Đập Ya Rai I	Sa Son - Sa Thây	4,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,25	0,48	0,46	0,40	0,32	0,21	2,36
7	Đập Tà Cang	Diên Bình - Đăk Tô	1,50	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06	0,14	0,17	0,16	0,15	0,09	0,83
8	Đập Cầu Ri	Diên Bình - Đăk Tô	1,50	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06	0,14	0,17	0,16	0,15	0,09	0,83
9	Đập Măng Rung	Đăk Trăm - Đăk Tô	7,20	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,28	0,69	0,81	0,78	0,73	0,43	3,97
10	Đập Đăk P lô (Đăk Rô Gia)	Đăk Trăm - Đăk Tô	9,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,36	0,86	1,01	0,97	0,91	0,54	4,96
11	Đập Đăk Long	Sa Long - Ngọc Hồi	44,00	0,88	0,73	0,71	0,65	0,76	1,15	2,29	5,53	6,55	6,27	5,86	3,49	34,87
12	Đập Đăk Pam	Đăk P Lô - Đăk Glei	4,70	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,24	0,39	0,47	0,45	0,43	0,25	2,49
13	Đập Đăk Gu	Đăk Tơ Re - Kon Rẫy	8,50	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,32	0,70	0,76	0,59	0,54	0,36	3,57
14	Đăk Pô Công	Đăk Tơ Re - Kon Rẫy	4,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,15	0,33	0,36	0,28	0,25	0,17	1,68
15	Đập Đăk Pô II	Đăk Pnê - Kon Rẫy	4,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,15	0,33	0,36	0,28	0,25	0,17	1,68
16	Đập Kon Braih 2	Đăk Long - Kon Rẫy	10,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,37	0,83	0,89	0,70	0,63	0,43	4,20
II	Tỉnh Gia Lai															
1	Đập Ia Sao	Biển Hồ - Pleiku	500,00	17,76	11,42	10,90	10,30	13,87	32,23	53,02	99,92	97,08	83,55	67,77	44,26	542,09
2	Đập Ia Poh (Chư Đăng Ya)	Xã Chư Đăng Ya - Chư Pá	50,00	0,96	0,56	0,48	0,56	1,10	1,39	2,45	5,45	5,86	4,61	4,18	2,82	30,44
III	Tỉnh Đăk Lăk															
1	Đập rọ đá Ea Ding I	Cư M'gar - Cư M'gar	46,69	0,58	0,40	0,46	0,80	1,32	1,55	2,64	3,21	3,52	2,92	2,01	1,72	21,13
2	Đập dâng Phú Sơn	Cư M'gar - Cư M'gar	8,20	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,35	0,43	0,47	0,39	0,27	0,23	2,42
3	Đập dâng Ea Nung I	Cư M'gar - Cư M'gar	6,47	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,28	0,34	0,37	0,31	0,21	0,18	1,91
4	Đập dâng Buôn Biăp	Yang Tao - Lăk	22,83	0,49	0,37	0,41	0,59	0,99	1,22	2,32	2,57	2,74	1,84	1,22	1,31	16,06
5	Đập Khánh Xuân	TP Buôn Ma Thuột	23,36	0,29	0,20	0,23	0,40	0,66	0,78	1,32	1,61	1,76	1,46	1,01	0,86	10,57
IV	Tỉnh Lâm Đồng															
1	Đập dâng KaZam	Ka Đô - Đơn Dương	15,80	0,35	0,28	0,26	0,31	0,45	0,38	1,18	0,95	0,81	3,19	0,92	0,59	9,68
2	Đập dâng M'ráng	Lạc Lâm - Đơn Dương	31,30	0,69	0,56	0,51	0,61	0,90	0,75	2,35	1,88	1,61	6,32	1,83	1,17	19,17
3	Hệ thống Cam Ly Thượng	Nam Ban - Lâm Hà	116,00	3,55	2,90	2,62	3,14	4,60	3,82	12,02	9,64	8,25	32,41	9,38	6,03	98,37

Nghiên cứu, tính toán và đề xuất danh mục đập dâng cải tạo thành hồ chứa

Sau khi tính toán phân phối dòng chảy năm, nhóm nghiên cứu tiến hành tính toán cân bằng nước sơ bộ đề: i) Xác định dung tích trữ và cao trình trữ; ii) Hoặc theo giải pháp sửa chữa nâng cấp theo hướng tận dụng tối đa địa hình và khả năng nước đến; iii) Hoặc nâng cao trình ngưỡng tràn bằng giải pháp thay thế tràn hiện có bằng các tràn kiểu mới mà không tăng chiều cao đập như tràn piano, đập cao su,

đập cầu chì hoặc cửa van điều tiết... [6].

Kết quả tính toán cụ thể cho 26 đập dâng có thể cải tạo thành hồ chứa với tổng dung tích trữ nước là 49,01 triệu m³. Trong đó, tỉnh Gia Lai có 2 công trình với tổng dung tích trữ 2,74 triệu m³; Kon Tum có 16 công trình, tổng dung tích trữ 15,01 triệu m³; Đăk Lăk có 5 công trình với tổng dung tích trữ 19,45 triệu m³; Lâm Đồng có 3 công trình với tổng dung tích trữ 11,81 triệu m³. Kết quả tính toán cụ thể được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Tổng hợp kết quả tính toán nâng cấp đập thành hồ chứa vùng Tây Nguyên.

TT	Tên công trình	Địa điểm	Flv (km ²)	Khả năng trữ tối đa theo địa hình		W trữ theo thủy văn (P=85%)	W đến sau tổn thất (10 ⁶ m ³)	Đề xuất	
				Cao trình (m)	W (10 ⁶ m ³)			Cao trình (m)	W trữ (10 ⁶ m ³)
I	Tỉnh Kon Tum								15,01
1	Đập Kon Trang Kla	Đăk La - Đăk Hà	64,00			46,79	42,11	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 2 m	0,37
2	Đập Ja Tang	Ya Xiêr - Sa Thầy	21,00			17,90	16,11	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 2 m	1,10
3	Đập Đăk San	Hơ Moong - Sa Thầy	4,60			2,72	2,44	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 2 m	0,28
4	Đập Đăkcar	Rờ Cơi - Sa Thầy	42,00	680	0,95	35,79	32,21	680	0,95
5	Đập Ba ĐGốc 1	Sa Sơn - Sa Thầy	5,06	720	2,52	2,99	2,69	720,00	2,52
6	Đập Ya Rai 1	Sa Sơn - Sa Thầy	4,00	640	0,44	2,36	2,13	640,00	0,44
7	Đập Tà Cang	Diên Bình - Đăk Tô	1,50			0,83	0,74	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 2 m	0,10
8	Đập Cầu Ri	Diên Bình - Đăk Tô	1,50	580	1,38	0,83	0,74	574,00	0,70
9	Đập Măng Rưng	Đăk Trăm - Đăk Tô	7,20			3,97	3,57	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 1,5 m	0,13
10	Đập Đăk P Ló (Đăk Rô Gia)	Đăk Trăm - Đăk Tô	9,00			4,96	4,47		2,46
11	Đập Đăk Long	Sa Long - Ngọc Hồi	44,00			34,87	31,38	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 2 m	0,14
12	Đập Đăk Pam	Đăk P Ló - Đăk Glei	4,70			2,49	2,24	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 2 m	0,06
13	Đập Đăk Gu	Đăk Tơ Re - Kon Rẫy	8,50	640	1,64	3,57	3,22	640,00	1,64
14	Đăk Pô Công	Đăk Tơ Re - Kon Rẫy	4,00	660	0,21	1,68	1,51	660,00	0,21
15	Đập Đăk Pô II	Đăk Pnê - Kon Rẫy	4,00	740	1,01	1,68	1,51	740,00	1,01
16	Đập Kon Braih 2	Đăk Long - Kon Rẫy	10,00	940	2,9	4,20	3,78	940	2,9
II	Tỉnh Gia Lai								2,74
1	Đập Ia Sao	Biển Hồ - Pleiku	500,00	710	1,29	542,09	487,88	710,0	1,29
2	Đập Ia Poh (Chư Đăng Ya)	Xã Chư Đăng Ya - Chư Pá	50,00	820	1,45	30,44	27,39	820,0	1,45
III	Tỉnh Đắk Lắk								19,45
1	Đập rọ đá Ea Dìng 1	Cư M'gar - Cư M'gar	46,69	420	1,17	21,13	19,02	420,0	1,17
2	Đập dâng Phú Sơn	Cư M'gar - Cư M'gar	8,20	400	4,72	2,42	2,18	397,0	2,47
3	Đập dâng Ea Nung 1	Cư M'gar - Cư M'gar	6,47	460	1,19	1,91	1,72	460,0	1,19
4	Đập dâng Buôn Biáp	Yang Tao - Lăk	22,83	560	1,19	16,06	14,45	560,0	1,19
5	Đập Khánh Xuân	TP Buôn Ma Thuột	23,36	400	13,43	10,57	9,52	400,0	13,43
IV	Tỉnh Lâm Đồng					0,00	0,00		11,81
1	Đập dâng KaZam	Ka Đô - Đơn Dương	15,80			9,68	8,71	1.063,5	4,14
2	Đập dâng Mrăng	Lạc Lâm - Đơn Dương	31,30			19,17	17,26		6,22
3	Hệ thống Cam Ly Thượng	Nam Ban - Lâm Hà	116,00			98,37	88,53	Chiều cao ngưỡng tràn nâng lên 2 m	1,45
Tổng		26							49,01

Ghi chú: W là dung tích.

Kết luận và kiến nghị

Kết quả điều tra phân tích số liệu, nghiên cứu thực địa, phối hợp với các chuyên gia ở địa phương, nghiên cứu, tính toán trên bản đồ địa hình tỷ lệ 1/50.000 và bản đồ địa hình tỷ lệ 1/25.000, nhóm nghiên cứu đã xác định được khả năng trữ tối đa theo điều kiện địa hình của các công trình đập dâng có khả năng cải tạo thành hồ chứa để trữ nước. Nhóm nghiên cứu đề xuất danh mục 26 công trình đập dâng có thể cải tạo thành hồ chứa với tổng dung tích trữ khoảng 49,01 triệu m³.

Do không thực hiện trên bản đồ địa hình tỷ lệ lớn, và tính toán thủy văn theo phương pháp tương tự, nên kết quả tính toán có sai số lớn. Nhưng đó là các đóng góp có ý nghĩa và là tiền đề cho nghiên cứu chi tiết ở các bước tiếp theo.

LỜI CẢM ƠN

Nội dung bài báo là kết quả nghiên cứu của đề tài cấp nhà nước “Nghiên cứu giải pháp nâng cao khả năng lưu giữ

và khai thác hiệu quả tài nguyên nước mặt phục vụ phát triển bền vững khu vực Tây Nguyên” (mã số TN16/T01). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Chi cục Thủy lợi tỉnh Kon Tum (2016), *Hiện trạng thủy lợi tỉnh Kon Tum*.
- [2] Chi cục Thủy lợi tỉnh Gia Lai (2016), *Hiện trạng thủy lợi tỉnh Gia Lai*.
- [3] Chi cục Thủy lợi tỉnh Đắk Lắk (2016), *Hiện trạng thủy lợi tỉnh Đắk Lắk*.
- [4] Chi cục Thủy lợi tỉnh Đắk Nông (2016), *Hiện trạng thủy lợi tỉnh Đắk Nông*.
- [5] Chi cục Thủy lợi tỉnh Lâm Đồng (2016), *Hiện trạng thủy lợi tỉnh Lâm Đồng*.
- [6] Đinh Tuấn Anh, Nguyễn Trung Anh (2014), *Vấn đề nâng cao khả năng tích nước hồ chứa vừa và nhỏ thông qua giải pháp nâng tràn xả lũ*, Viện Bơm và Thiết bị Thủy lợi.

Sử dụng mô hình toán kiểm tra hiệu quả gây bồi, nâng bãi tại Sóc Trăng và Cà Mau

Mai Trọng Luân^{1*}, Mai Cao Trí², Hoàng Thị Linh Giang¹, Nguyễn Thị Thanh Loan¹

¹Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình, Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam

²Khoa Xây dựng công trình biển và dầu khí, Trường Đại học Xây dựng

Ngày nhận bài 26/9/2018; ngày chuyển phản biện 1/10/2018; ngày nhận phản biện 5/11/2018; ngày chấp nhận đăng 13/11/2018

Tóm tắt:

Việc áp dụng các mô hình toán để mô phỏng quá trình truyền sóng ven bờ, tương tác sóng, dòng chảy và vận chuyển bùn cát rất phổ biến hiện nay. Bài báo đề xuất kết hợp hai mô hình toán Swash và XBeach để tính toán hiệu quả gây bồi cho 2 tiểu khu vực tại Sóc Trăng và Cà Mau. Quy trình tính toán được bắt đầu với Swash để tính ra chiều cao sóng sau khi giảm và sau đó dùng XBeach để tính vận chuyển bùn cát và bồi lắng. Kết quả tính toán cho thấy, tốc độ gây bồi trung bình đạt 30-35 cm/năm, và kết quả này tương đối chính xác trong phạm vi dải 30 m phía sau tường mềm.

Từ khóa: hiệu quả gây bồi, hiệu quả giảm sóng, mô hình toán.

Chỉ số phân loại: 2.1

Using numerical models to test the effectiveness of accretion in Soc Trang and Ca Mau provinces

Trong Luan Mai^{1*}, Cao Tri Mai²,
Thi Linh Giang Hoang¹, Thi Thanh Loan Nguyen¹

¹Institute of Ecology and Works Protection, VAWR

²Faculty of Coastal and Offshore Engineering, National University of Civil Engineering

Received 26 September 2018; accepted 13 November 2018

Abstract:

The application of numerical models to simulate nearshore wave propagation process, wave interaction, flow and sediment transport is very popular nowadays. This paper proposed combining the two numerical models Swash and XBeach to calculate the efficiency of accretion for two sub-regions belonging to Soc Trang and Ca Mau. The calculation procedure began with the Swash model to calculate the wave transmission, and then the XBeach model was used to calculate sediment transport and sedimentation. The results showed that the average accretion rate was 30-35 cm/year, which is relatively accurate in the range of 30 m behind the bamboo fences.

Keywords: efficiency of accretion, numerical models, wave reduction effect.

Classification number: 2.1

Mở đầu

Mô hình toán đã và đang là công cụ hữu hiệu giúp ích cho việc tính toán trường sóng, dòng chảy, khả năng vận chuyển bùn cát nhằm đưa ra các giải pháp kỹ thuật chống xói lở và thiết kế các công trình bảo vệ bờ biển. Mô hình XBeach là một mô hình toán mô phỏng khá đầy đủ tác động của các yếu tố động lực. XBeach có ưu điểm cho phép tính toán tác động của nhóm sóng, mô hình này chú trọng vào chế độ sóng không tĩnh tại, trong đó cho phép xét đến động thái của nhóm sóng, cần thiết cho việc mô phỏng chế độ thủy động lực vùng nước nông từ đường sóng đổ trở về bờ. XBeach tính toán vận chuyển bùn cát rất tốt, đặc biệt đối với trầm tích hạt rời, ngoài ra mô hình này còn tính được hiệu ứng cấp phối hạt đáy. Tuy nhiên, trong tính toán của XBeach không kể đến sự có mặt của công trình có tính năng giảm sóng. Swash có tính năng ban đầu là mô phỏng các dòng chảy truyền sóng và dòng chảy nước nông, biến đổi mạnh ở vùng ven bờ. Qua các phiên bản chương trình phần mềm, một số tính năng mới được bổ sung bao gồm truyền sóng qua công trình xếp rồng, thực vật và vận chuyển bùn cát đáy, tuy nhiên Swash không cho phép tính biến đổi hình thái đáy biển, điều này rất quan trọng để đánh giá bồi lắng. Do đó, cần kết hợp ưu điểm của hai mô hình này để giải quyết bài toán đánh giá hiệu quả gây bồi của tường mềm.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

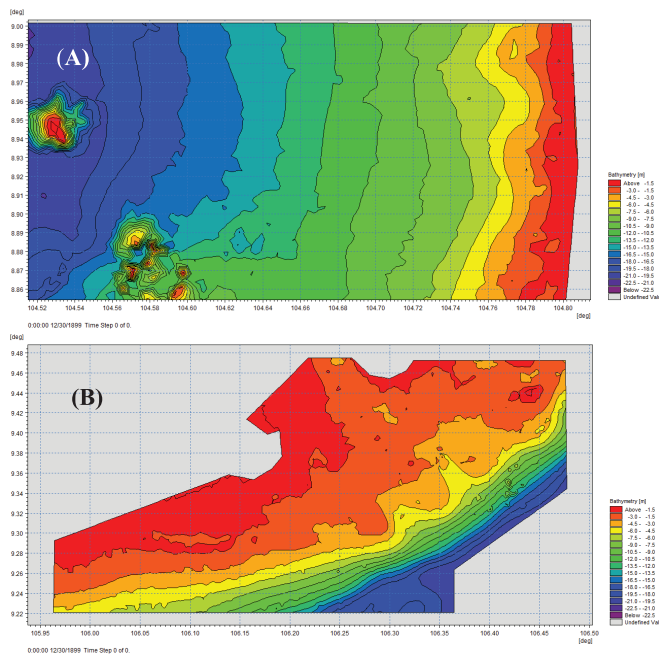
Đối tượng nghiên cứu

Hai tiểu vùng nghiên cứu thuộc Đồng bằng sông Cửu Long: vị trí thứ nhất thuộc xã Tân Hải, huyện Phú Tân, tỉnh Cà Mau (8°55'17.9"N, 104°48'05.2"E); vị trí thứ hai thuộc xã Vĩnh Hải, thị xã Vĩnh Châu, tỉnh Sóc Trăng (9°23'30.7"N,

*Tác giả liên hệ: Email: luanmt73@wru.vn

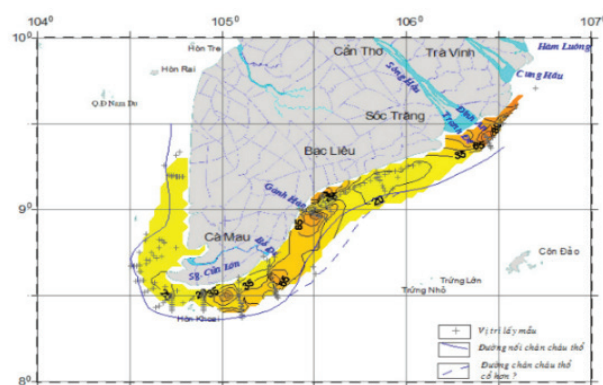
106°11'15.2"E). Kết quả đo đạc cho thấy, tỷ lệ trầm tích hạt mịn rất lớn [1, 2], kích thước flocc biến đổi như sau: vào mùa lũ, cỡ flocc 50-200 μm chiếm 20-30%, hàm lượng thể tích là sét; vào mùa cạn, cỡ flocc 30-40 μm chiếm 20-40%, hàm lượng thể tích là sét.

Xét trong thành phần cát không dính, các mẫu ở vùng ven bờ Đồng bằng sông Cửu Long cho thấy, đường kính hạt có sự phân hóa giữa mùa lũ và mùa cạn [3]. Cụ thể, vào mùa lũ (9/2013), $D_{50}=113 \mu\text{m}$ (khoảng biến đổi 29-252), vào mùa cạn (4/2014), $D_{50}=103 \mu\text{m}$ (khoảng biến đổi 15-262) (hình 1).



Hình 1. Các điểm số liệu địa hình trích từ hải đồ cho từng tiểu vùng Cà Mau (A), Sóc Trăng (B).

Kết quả đo đạc mẫu cát thực địa trong một nghiên cứu thuộc Chương trình hợp tác Việt - Đức [4] cho thấy, mẫu cát thực địa vùng biển Tây ven bờ ở Cà Mau có bùn cát rất mịn ($D_{50} \sim 20 \mu\text{m}$), còn tại Sóc Trăng, gần cửa sông bùn cát tương đối thô hơn ($D_{50} \sim 50 \mu\text{m}$), hàm lượng bùn sét tương ứng là ~ 90 và 60% (hình 2).



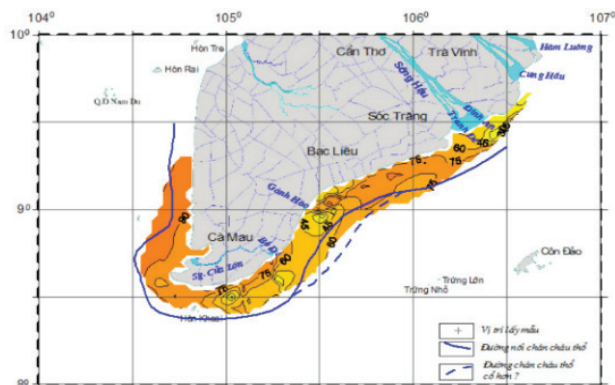
Hình 2. Phân bố của đường kính hạt trung vị D_{50} (μm) và tỷ lệ bùn sét (%) trong mẫu trầm tích đáy.

Phương pháp nghiên cứu

Quy trình bắt đầu bằng tính toán với Swash để ra chiều cao sóng sau khi truyền qua công trình và sau đó dùng XBeach để tính toán vận chuyển bùn cát và bồi lắng. Để khắc phục những nhược điểm của hai mô hình này, tiến hành cải tiến khả năng giảm sóng và khả năng bồi lắng trầm tích. Về khả năng giảm sóng phần mềm mô hình Swash [5] phiên bản 4.01 áp dụng phương trình VARANS, trong đó các lực trong môi trường rỗng được mô hình hóa theo công thức thực nghiệm của Van Gent (1995) [6]. Với trường hợp sóng truyền qua công trình, tổn thất do rối động sẽ lớn hơn trường hợp chỉ có dòng chảy, độ lớn tổn thất phụ thuộc vào số Keulegan Carpenter. Về bồi lắng trầm tích, ngoài tính toán truyền sóng cần bổ sung mã lệnh mô tả quá trình bồi lắng, đặc biệt đối với thành phần trầm tích mịn. Các lượng trầm tích xói lở hoặc bồi lắng được xác định bằng công thức Partheniades (1965) và Krone (1962).

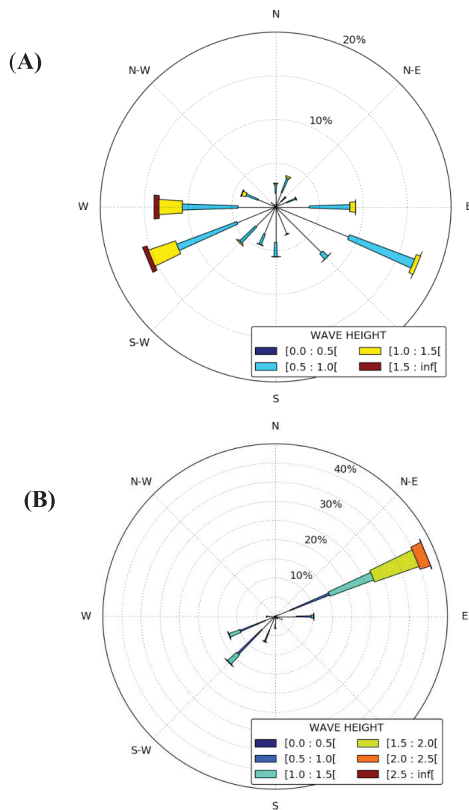
Để kiểm tra khả năng của mô hình Swash trước khi áp dụng cho khu vực tính toán, tiến hành kiểm tra hiệu năng của mô hình Swash bằng cách chạy mô hình mặt cắt cho kịch bản điển hình tại các điểm cách bờ 200 và 100 m với các thông số đầu vào gồm: phạm vi bãi có bề rộng ngang 500 m, độ dốc đáy $\tan\beta=0,5\%$, chiều cao sóng tới $H_s=0,3 \text{ m}$, hệ số ma sát đáy $C_f=0,02$, chu kỳ sóng đỉnh phổ $T_p=4 \text{ s}$, hệ số hình dạng sóng ngẫu nhiên $\gamma=3,3$, hàm tần hướng có dạng $\cos^3\theta$ tại vị trí cách bờ 150 m, độ sâu nước trung bình 0,7 m, miền tính toán được chia thành các ô lưới bề rộng đều, $\Delta x=0,5 \text{ m}$. Kết quả chạy mô hình cho thấy, khi chưa có công trình, chiều cao sóng tiến vào bãi ít bị suy giảm. Tiếp đó, đặt công trình tại vị trí cách bờ 150 m chọn các thông số sau: độ rỗng $n=0,5$, đường kính kết cấu xấp xỉ $d=1,8 \text{ m}$, chiều cao công trình $h_{ct}=1,2 \text{ m}$, hệ số hiệu chỉnh tổn thất chảy tầng $\alpha_0=200$, hệ số hiệu chỉnh tổn thất chảy rối $\beta_0=1,1$.

Kết quả tính toán cho thấy, $H_{\text{trước rào}}=0,217 \text{ m}$, $H_{\text{sau rào}}=0,122 \text{ m}$ tương ứng với hệ số năng lượng sóng truyền qua hàng rào $K_T=0,56$. Như vậy khá phù hợp với kết quả của Mai và cs (1999) [7] khi thực nghiệm cho thấy $K_T=0,5-0,7$ và trị số trung bình theo hồi quy đạt 0,58.



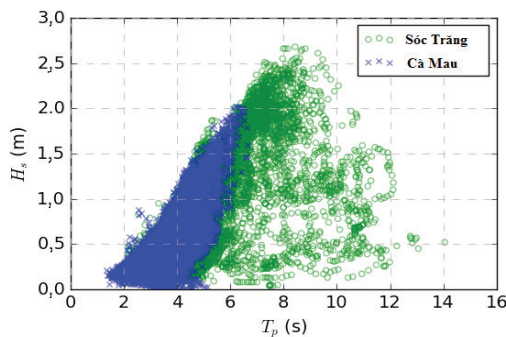
Trong mô phỏng XBeach cho bồi lấp bãi biển thời kỳ dài, cần chọn các nhóm thông số hải văn ứng với điều kiện trung bình nhiều năm, thông số địa hình và bùn cát cũng như phải tham số hóa công trình tường mềm giảm sóng.

Thông số sóng: số liệu sóng thu được bằng mô hình WaveWatch cho thời đoạn 11 năm (2006-2016) ngoài khơi tại Sóc Trăng (tọa độ 106.5°E, 9°N, ở vùng nước sâu ~24 m) và Cà Mau (tọa độ 104.5°E, 9°N, vùng nước sâu ~16 m) được thể hiện ở hình 3.



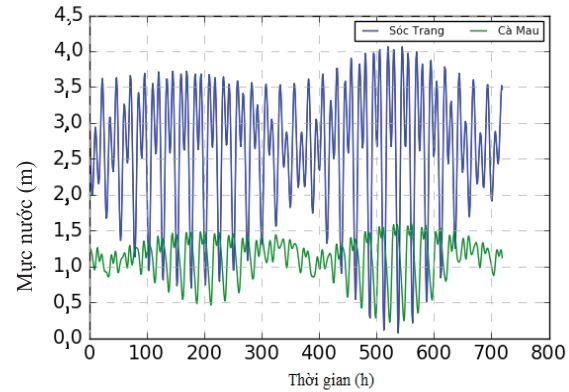
Hình 3. Hoa sóng vùng ngoài khơi Cà Mau (A) và Sóc Trăng (B).

Chu kỳ sóng tại hai khu vực tương đối ngắn, theo biểu đồ tương quan $H_s \sim T_p$, có thể thấy rõ hơn ngoài khơi Sóc Trăng lớn hơn và chu kỳ có thể lên đến 12s, trong khi vùng biển Tây Cà Mau <2 m và chu kỳ ngắn <6s (hình 4).



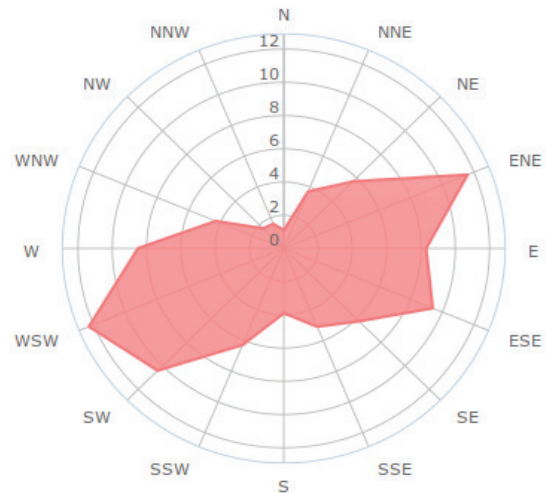
Hình 4. Tương quan giữa chiều cao sóng và chu kỳ sóng ngoài khơi 2 vùng nghiên cứu.

Thông số mực nước: vị trí Sóc Trăng có chế độ bán nhật triều không đều, độ lớn triều biến động mạnh, khoảng từ 1,5 (kỳ triều kém) có thể đến 4,0 m (kỳ triều cường). Vị trí Cà Mau phía biển Tây có chế độ nhật triều không đều, độ lớn triều cường 1,3 m, triều kém không đáng kể (hình 5).



Hình 5. Mực nước triều tại hai khu vực nghiên cứu.

Điều kiện gió: khu vực chịu ảnh hưởng chung của gió mùa, có hai hướng gió chính đông bắc, tây nam với tần suất xảy ra lần lượt 11,6 và 12,3%, tốc độ gió trung bình là 4 knot hay 2 m/s. Tốc độ gió lớn nhất tại độ cao 10 m đối với Cà Mau là 24,3 m/s và đối với Sóc Trăng là 20 m/s (lấy theo sách Biển Đông, tập 2) (hình 6).



Hình 6. Hoa gió theo trạm đo Cà Mau.

Dòng chảy sông, dòng triều: tiểu vùng Sóc Trăng chịu ảnh hưởng trực tiếp của dòng chảy từ mặt sông cũng như dòng triều đổi hướng hai lần trong ngày, tuy nhiên để cho đơn giản ta không xét đến ảnh hưởng của những yếu tố này.

Trầm tích: trong tính toán với Swash sử dụng kết quả đo đạc của Wolanski và cs (1998) [2], nồng độ trung bình độ sâu ~0,4 kg/m³, hệ số Von Karman $a_k=5,5$, số Schmidt bùn cát $\sigma_c=0,7$, độ nhớt rối $\nu_t=0,5$ m²/s.

Trong mô hình XBeach nhập các tham số: độ rỗng bùn cát ($\text{por}=0,4$), độ khối bùn cát ($\rho_s=2650 \text{ kg/m}^3$), kích thước và vận tốc lắng chìm lần lượt như sau: i) Với vùng Cà Mau, $D_{50}=30 \mu\text{m}$, $w_s \sim 0,9 \text{ mm/s}$; ii) Với vùng Sóc Trăng, $D_{50}=50 \mu\text{m}$, $w_s=2-3 \text{ mm/s}$.

Tường mềm: trong Swash các giá trị mặc định là $\alpha_0=200$ và $\beta_0=1,1$. Với đường kính cầu kiện $d \sim 1 \text{ cm}$, độ rỗng $n \sim 0,5$, độ nhớt động học của nước $\nu \sim 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, ta xác định được hệ số tổn thất dòng chảy tầng α và dòng rối β theo Engelund (1953). Cụ thể:

$$\alpha = \alpha_0(1-n)^2 \nu / n^3 g d^2 = 0,408$$

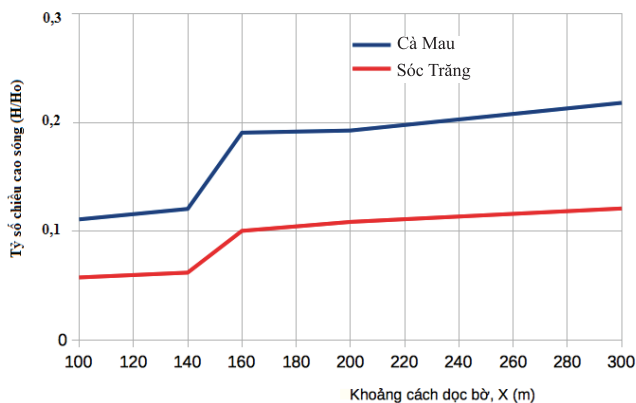
$$\beta = \beta_0(1-n)/n^3 g d = 44,9$$

Căn cứ vào thiết kế tường mềm của 2 tiểu khu ta có độ rỗng tường mềm đạt được bằng 0,8.

Tham biến số trị: chương trình Swash chạy trên lưới tính toán có bước ô lưới rộng $\Delta x=0,5 \text{ m}$. Xét trong điều kiện sóng trung bình có bước sóng 20 m thì mỗi bước sóng được biểu diễn trên độ dài 40 ô lưới, bước thời gian trong kịch bản mô phỏng này $\Delta t=0,05 \text{ s}$.

Kết quả mô phỏng

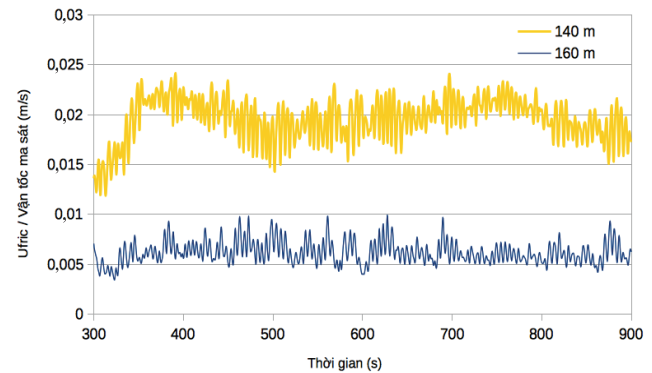
Tính toán truyền sóng theo 1 chiều dọc trên mặt cắt ngang giúp ta nhận biết rõ những quá trình vật lý. Kết quả phân bố chiều cao sóng tính toán (hình 7) cho thấy, hệ số truyền sóng ở Cà Mau $K_T=0,63$ và Sóc Trăng $K_T=0,62$.



Hình 7. Biểu đồ giảm sóng trên mặt cắt ngang.

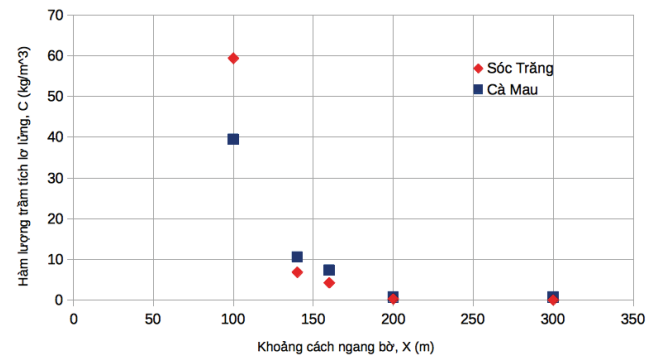
Đề đặc trưng cho khả năng làm di động bùn cát của vận tốc quỹ đạo sóng ta xét đại lượng vận tốc ma sát u_{*} . Trích xuất giá trị này tại 2 điểm cách bờ Sóc Trăng 140 và 160 m (hình 8) cho thấy, với các thông số: độ rỗng $n=0,5$, đường kính kết cấu xấp xỉ $d=1,8 \text{ m}$, chiều cao công trình $h_{ct}=1,2 \text{ m}$, độ sâu nước trung bình 0,7 m, vận tốc tức thời biến động theo chu kỳ sóng và có giá trị dương cho thấy xu hướng đưa bùn cát về phía bờ, xu hướng này càng về phía bờ càng rõ nét. Xét giá trị trung bình và độ lệch chuẩn thì tại vị trí 160 m, $u_{*}=0,006 \pm 0,002 \text{ m/s}$, còn tại vị trí 140 m,

$u_{*}=0,011 \pm 0,003 \text{ m/s}$. Mặc dù vận tốc này tương đối nhỏ nhưng có thể gây biến đổi đáy biển.



Hình 8. Vận tốc ma sát tại hai vị trí cách bờ Sóc Trăng.

Kết quả tính toán phân bố nồng độ bùn cát lơ lửng được thể hiện ở hình 9 cho thấy, nồng độ bùn cát lớn nhất xảy ra ở vùng gần bờ, phía sau rào chắn, nơi có chiều cao sóng nhỏ. Tại vị trí gần sát rào, hàm lượng trầm tích lơ lửng $\sim 10 \text{ kg/m}^3$, nghĩa là có thể gây ra một lớp bồi lắng dày $\sim 1 \text{ cm}$ nếu trầm tích chìm lắng hoàn toàn. Đây là bề dày phù hợp so với độ sâu nước tại chỗ $< 1 \text{ m}$.



Hình 9. Phân bố hàm lượng bùn cát lơ lửng vị trí rào cây tại $X=150 \text{ m}$.

Hiện nay tính năng của Swash không cho phép xác định lượng trầm tích bồi lắng “tĩnh” (S_d-S_e) và thông tin hiện có không nhiều, không cho phép tính theo cách chính xác hơn nên ta phải nội suy theo cách sau:

Tại vị trí $X=140 \text{ m}$ (vùng nước nông) từ kết quả vận tốc ma sát do dòng chảy $u_{*}=0,011 \text{ m/s}$, tính được ứng suất do dòng chảy $\tau_b=0,124 \text{ N/m}^2$. Thành phần ứng suất do sóng có giá trị trung bình:

$$\hat{\tau}_b = \frac{1}{2} \rho f_w (A\omega)^2$$

Trong đó, hệ số ma sát sóng được tính theo công thức Nielsen:

$$f_w = \exp \left[5,5 \left(\frac{k_s}{A} \right)^{0,2} - 6,3 \right]$$

Cũng tại vị trí này, chiều dài sóng $L=(gh)^{0.5}T=11,15$ m. Biên độ dao động và vận tốc cực đại của phần tử nước tại đáy lần lượt là $A=0,184$ m và $u_m=0,29$ m/s. Với độ gồ ghề đáy Nikuradse $k_s=0,4$ mm, tính được $f_w=0,0092$ và $\tau_b=0,394$ N/m². Ứng suất tổng hợp do vậy bằng $0,518$ N/m².

Để tính S_d với giá trị điển hình $D_{50}=30$ μ m, ta có tốc độ chìm lắng của flocc là $0,9$ mm/s. Kết quả hàm lượng trầm tích lơ lửng của lớp dày ~ 27 cm gần đáy là 40 kg/m³. Căn cứ vào kết quả tính hàm lượng của 2 lớp phía trên lần lượt là $22,7$ và $14,8$ kg/m³, có thể ước tính hàm lượng sát đáy $c_b=50$ kg/m³. Với ứng suất tới hạn bồi lắng đã chọn sơ bộ $\tau_{cr,d}=1$ N/m², tính được $S_d=2,169 \times 10^{-2}$ kg/m²/s. Mặt khác, với giá trị đã chọn $\tau_{cr,e}=0,2$ N/m², ta có $S_e=3,18 \times 10^{-5}$ kg/m²/s.

Do kết quả tính toán $S_d > S_e$ phản ánh được xu thế bồi lắng nhưng 2 đại lượng này chênh lệch quá lớn, lượng bồi lên tới $2,166 \times 10^{-2}$ kg/m²/s. Vì vậy, cần chỉnh lại các tham số $\tau_{cr,d}$, $\tau_{cr,e}$ và E . Theo kết quả nghiên cứu tỉnh Kiên Giang [8], ở vùng bãi biển có độ sâu $0,5-0,7$ m, nơi có điều kiện tương đồng, độ dày lớp trầm tích bồi đo được trong năm 2010 là $\Delta z \sim 30$ cm. Sau khi hiệu chỉnh các giá trị tham số, lấy $\tau_{cr,d}=1,0$ N/m², $\tau_{cr,e}=0,2$ N/m² và $E=2 \times 10^{-5}$ kg/m²/s cho tiểu vùng Cà Mau. Thực hiện tương tự đối với tiểu vùng Sóc Trăng, kết quả tính toán được tổng hợp trong bảng 1. Có thể thấy rằng, lượng bồi lắng tính được khá hợp lý với tốc độ bồi lắng ban đầu khoảng $30-35$ cm/năm, mức độ này tương đương với bồi lắng tại Kiên Giang đã được Cường và cs (2012) báo cáo [9].

Bảng 1. Kết quả ước tính lượng bồi lắng và xói lở tại vị trí X=140 m.

Vùng	Cà Mau	Sóc Trăng
k_s	0,0016	0,002
$\tau_{cr,d}$ (N/m ²)	1	0,75
$\tau_{cr,e}$ (N/m ²)	0,2	0,2
E (kg/m ² /s)	2×10^{-5}	2×10^{-5}
u_{*c} (m/s)	0,015	0,020
H (m)	0,17	0,087
h (m)	0,74	0,76
A (m)	0,186	0,122
f_w	0,015	0,021
τ_b (N/m ²)	0,914	0,662
S_d (kg/m ² /s)	$2,14 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
S_e (kg/m ² /s)	$7,14 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$
Δz (cm)	33,9	30,6

Do mô hình toán rất nhạy với các tham số $\tau_{cr,d}$ và $\tau_{cr,e}$ nên để đảm bảo kết quả hợp lý, chúng tôi đã điều chỉnh 2 thông số này khác nhau cho từng tiểu vùng (nhưng không khác quá nhiều). Ngoài ra, do tốc độ bồi lắng khác nhau nhiều trên từng mặt cắt ngang, nên đề nghị cần tính toán với các thông số biến đổi trên mặt cắt ngang. Chẳng hạn, có thể chọn k_s biến đổi. Với Cà Mau, khi $k_s=1,6$ mm thì tính ra bồi lắng hợp lý cho vị trí $X=140$ m nhưng với $k_s=1,0$ mm lại hợp lý cho vị trí $X=120$ m.

Kết luận

Kết quả mô phỏng giải pháp công trình mềm gây bồi kết hợp trồng cây ngập mặn (VST, GIZ) gồm 2 phần: giảm sóng và tạo bãi gây bồi. Mô hình Swash được sử dụng để tính toán theo 2 bước, áp dụng cho từng tiểu vùng. Kết quả tính toán giảm sóng khá tốt, phù hợp với số liệu đo đạc thí nghiệm của các chuyên gia Đức [7]. Về kết quả tính gây bồi, lượng bồi lắng tính được với tốc độ bồi lắng khoảng $30-35$ cm/năm. Kết quả tính toán này tương đối chính xác trong phạm vi một dải bên trong gần rào (bề rộng dải khoảng 30 m).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E. Wolanski, et al. (1996), "Fine sediment dynamics in the Mekong River Estuary, Vietnam", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **43**, pp.565-582.
- [2] E. Wolanski, et al. (1998), "Sediment dynamics during low flow conditions in the Mekong River Estuary, Vietnam", *J. Coast. Res.*, **14**, pp.472-482.
- [3] V.D. Vinh, et al. (2016), "Numerical Simulations of Suspended Sediment Dynamics Due to Seasonal Forcing in the Mekong Coastal Area", *Water*, **8**(6), doi.org/10.3390/w8060255.
- [4] Nguyễn Trung Thành và cs (2011), "Xu hướng vận chuyển tích tụ trầm tích trên phần châu thổ ngầm ven bờ biển Đồng bằng sông Mê Kông", *Tạp chí các Khoa học về Trái đất*, **33**(4), tr.607-615.
- [5] M. Zijlema, et al. (2011), "SWASH: an operational public domain code for simulating wave fields and rapidly varied flows in coastal waters", *Coastal Engineering*, **58**, pp.992-1012.
- [6] M.R.A. Van Gent (1995), *Wave interaction with permeable coastal structures*, PhD thesis, TU Delft.
- [7] S. Mai, N. Von Lieberman, C. Zimmermann (1999), *Interaction of foreland structures with waves*, Proc. XXVIII IAHR Congress, Graz.
- [8] C.V. Cuong, et al. (2015), "Using Melaleuca fences as soft coastal engineering for mangrove restoration in Kien Giang, Vietnam", *Ecological Engineering*, **81**, pp.256-265.
- [9] C.V. Cuong, S. Brown (2012), *Coastal Rehabilitation and Mangrove Restoration Using Melaleuca Fences: Practical Experience form Kien Giang Province*, GIZ (Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH).

Chế tạo và nghiên cứu quá trình tạo thành đơn pha perovskite trong hệ hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$)

Nguyễn Huy Sinh^{1*}, Vũ Văn Khải², Phạm Thế Tân³

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Cơ khí Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Ngày nhận bài 7/8/2018; ngày chuyển phản biện 10/8/2018; ngày nhận phản biện 12/9/2018; ngày chấp nhận đăng 17/9/2018

Tóm tắt:

Hệ hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Quá trình tạo thành đơn pha perovskite ABO_3 được nghiên cứu bằng các phép đo nhiễu xạ Ronghen (XPD) và nhiệt lượng kế vi phân quét (DSC) với hai hệ mẫu chế tạo (hệ mẫu I và II). Quá trình tạo thành đơn pha perovskite ABO_3 của hệ cobaltite được minh chứng bằng các kết quả xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu, sự phân tích các giản đồ phân tích nhiệt vi sai (DTA) và độ giảm trọng lượng (TGA) của các hệ mẫu.

Từ khóa: chế tạo mẫu, phương pháp phản ứng pha rắn, quá trình tạo thành đơn pha perovskite ABO_3 .

Chỉ số phân loại: 2.5

Preparation and research of the process of single-phase perovskite formation in the system of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1; 0.3; 0.5$) compound

Huy Sinh Nguyen^{1*}, Van Khai Vu², The Tan Pham³

¹Faculty of Physics, VNU University of Science

²Construction Mechanical Faculty, University of Civil Engineering

³Faculty of Basic Sciences, Hung Yen University of Technical Education

Received 7 August 2018; accepted 17 September 2018

Abstract:

The system of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ compound have been prepared by the solid state reaction method. The process of creating the single-phase perovskite ABO_3 have been studied by the X-ray Powder Diffraction (XPD) and Differential Scanning Colorimeter (DSC) measurements with two cobaltite systems I and II. The performed single phases of perovskite ABO_3 in these cobaltite compounds have been proved by the results on the determination of crystalline structure and the analysis diagrams of DTA and TGA.

Keywords: process of creating the single-phase perovskite ABO_3 , sample preparation, solid state reaction method.

Classification number: 2.5

Đặt vấn đề

Những năm gần đây, hợp chất cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, một trong các hệ vật liệu cấu trúc perovskite có nhiều tính chất đặc biệt đang được nhiều nhóm các nhà khoa học nghiên cứu. Bởi vì sự tồn tại cấu trúc bát diện ABO_3 tạo thành trường tinh thể bát diện với các tương tác tĩnh điện giữa ion kim loại B ở tâm và các ion ô xy ở đỉnh bát diện đã gây nên một loạt các hiện tượng đặc biệt như: khi không pha tạp, chúng là các điện môi phản sắt từ; khi pha tạp Sr cho La, trong hợp chất hình thành trạng thái spin thủy tinh ở nồng độ pha tạp $x < 0,18$, hoặc đám thủy tinh từ ở nồng độ $x > 0,18$. Nguyên nhân chính gây nên các tính chất đặc biệt như: chuyển pha kim loại - điện môi (MT-IS), chuyển pha sắt từ - thuận từ (FM-PM), các hiệu ứng từ nhiệt khổng lồ (CMR) và méo mạng Jahn - Teller (J-T) trong hệ hợp chất này là do khi thay thế các ion Sr^{2+} cho La^{3+} thì một phần ion Co^{3+} chuyển thành Co^{4+} để đảm bảo trung hòa điện tích. Kéo theo đó, ngoài tương tác siêu trao đổi (SE) phản sắt từ (AF) của các ion Co cùng hóa trị, còn tồn tại các tương tác trao đổi kép (DE) sắt từ (FM) của các ion Co khác hóa trị. Sự đồng tồn tại và cạnh tranh của các tương tác này quyết định tính chất từ và tính chất dẫn của vật liệu. Hơn nữa, vì Co là nguyên tố có nhiều trạng thái spin (trạng thái spin thấp - LS, trạng thái spin cao - HS) cũng góp phần làm thay đổi các tính chất vật lý của vật liệu. Nhiều bằng chứng thực nghiệm cho thấy, những triển vọng ứng dụng to lớn của các vật liệu cấu trúc perovskite ABO_3 trong các lĩnh vực điện tử, công nghệ thông tin, tự động hóa và máy lạnh [1-3].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu về phương pháp chế tạo mẫu và quá trình tạo thành đơn pha perovskite ABO_3 trong hệ hợp chất cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ với $x=0,10; 0,30$ và $0,50$.

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

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Các mẫu có thành phần danh định $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,10; 0,30; 0,50$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các bột oxit và muối (La_2O_3 , SrCO_3 , CoO_3) có độ sạch pha 3N-4N, được tính toán và cân theo hợp thức danh định. Hỗn hợp được nghiền, trộn trong cối mã não khoảng 2-3 giờ, sau đó ép bột thành các viên mẫu có đường kính cỡ 20 mm và có độ dày 1-1,5 mm với áp suất $p=4 \text{ T/cm}^2$. Các viên mẫu được chia thành 2 phần: phần 1 (gọi tắt là hệ mẫu I) và phần 2 (gọi tắt là hệ mẫu II).

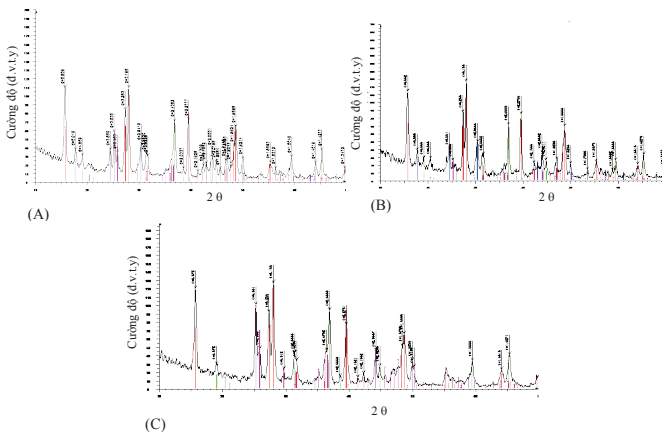
Hệ mẫu I: bao gồm các mẫu được ép thành viên sau khi nghiền, trộn thành phần hỗn hợp các ô xít. Các viên mẫu này được đưa vào nghiên cứu quá trình tạo thành đơn pha perovskite ABO_3 thông qua phép đo nhiễu xạ bột Ronghen (XPD) ở nhiệt độ phòng và phép đo DSC trong vùng nhiệt độ từ 30 đến 1.200°C .

Hệ mẫu II: bao gồm các viên mẫu như hệ mẫu I được đưa vào lò nung trong không khí theo quá trình sau: sấy khô mẫu từ 30 đến 400°C trong 2-3 giờ, sau đó nung sơ bộ ở 900°C trong 24 giờ và để nguội theo lò. Để làm tăng mật độ mẫu, các viên mẫu được nghiền lại khoảng 2 giờ và ép thành viên như trước. Sau khi nung sơ bộ ở 800°C trong 4 giờ, mẫu được nung thiêu kết ở nhiệt độ 1.100°C trong 48 giờ. Ủ mẫu ở 650°C trong 24 giờ và để nguội theo lò đến nhiệt độ phòng. Các mẫu được nghiên cứu thông qua các phép đo nhiễu xạ bột Ronghen (XPD) để xác định cấu trúc vật liệu và phép đo DSC để làm đối chứng.

Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ Ronghen (XPD) của hệ mẫu I và II

So sánh giản đồ XPD của các hệ mẫu I và II: hình 1 là giản đồ nhiễu xạ bột Ronghen (XPD) của các mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ứng với $x=0,10; 0,30$ và $0,50$ ở nhiệt độ phòng của hệ mẫu I. Từ giản đồ Ronghen cho thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ thu được phần lớn là đỉnh của các chất $\text{La}(\text{OH})_3$, CoO_3 và SrCO_3



Hình 1. Giản đồ Ronghen của hệ mẫu I: (A) $x=0,10$; (B) $x=0,30$; (C) $x=0,50$.

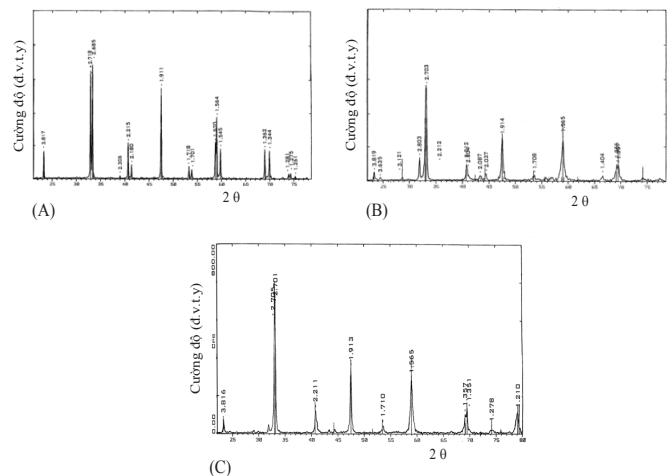
Các đỉnh nhiễu xạ này không thể làm khớp với cấu trúc tinh thể của bất kỳ hợp chất nào thuộc nhóm perovskite ABO_3 . Như vậy, sau khi nghiền và trộn các bột oxit và muối theo hợp thức danh định mà chưa xử lý nhiệt mẫu vẫn ở dạng hỗn hợp các oxit và muối mà chưa hình thành các pha trong hợp chất có cấu trúc xác định.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ bột Ronghen (XPD) của hệ mẫu II, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ứng với $x=0,10; 0,30$ và $0,50$ ở nhiệt độ phòng khi đã xử lý nhiệt để tạo thành hợp chất perovskite ABO_3 . Các mẫu phân tích XPD sử dụng bức xạ Cu-K_α với bước sóng $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$.

Trên giản đồ XPD thấy có 7 đỉnh nhiễu xạ chính được làm khớp với các đỉnh của vật liệu perovskite ABO_3 . Các đỉnh chính này có cường độ khác nhau được tạo thành xung quanh các góc 2θ là: 23 đến 24° ; 33 đến 34° ; 40,5 đến $41,5^\circ$; 47 đến 48° ; 53 đến 54° ; 59 đến 60° và 69 đến 70° .

Từ các giản đồ XPD, nhận thấy khi nồng độ Sr thay thế cho La trong các mẫu tăng lên đã làm thay đổi vị trí hoặc cường độ các đỉnh nhiễu xạ chính.

Ngoài ra, trên giản đồ XPD của các mẫu xuất hiện một vài đỉnh phụ có cường độ rất nhỏ và các tín hiệu thu được cách xa vạch chuẩn. Có thể cho rằng đó là dấu hiệu tồn tại pha lạ mà tỷ phần của nó so với các pha chính có thể bỏ qua.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ bột Ronghen của hệ mẫu II khi tạo thành pha cấu trúc perovskite ABO_3 : (A) $x=0,10$; (B) $x=0,30$; (C) $x=0,50$.

Sự thay đổi các hằng số mạng theo nồng độ pha tạp Sr trong hệ mẫu II: so với bảng chuẩn cấu trúc perovskite ABO_3 , chúng tôi thu được hệ mẫu II có cấu trúc trực thoi (orthorhombic). Các giá trị hằng số mạng được xác định bằng công thức Vulg-Bragg [4]. Sử dụng công thức tính các hằng số mạng với các chỉ số Miller và d thu được trên giản đồ theo phương trình:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

Bảng 1 là giá trị các hằng số mạng của hệ mẫu được xác định theo công thức (1).

Bảng 1. Các hằng số mạng của hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,0; 0,1; 0,3; 0,5$) thay đổi theo nồng độ pha tạp Sr.

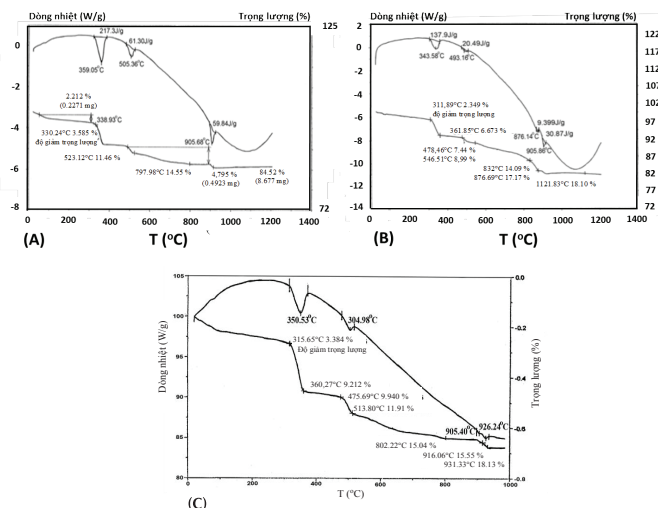
x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
0,0	5,442	5,442	13,093	387,750
0,1	5,428	5,436	13,212	389,841
0,3	5,425	5,426	13,258	390,263
0,5	5,421	5,414	13,350	391,813

Sự phụ thuộc của các hằng số mạng a, b và c vào nồng độ pha tạp Sr trong bảng 1 được so sánh với hằng số mạng của mẫu không pha tạp từ [5]. Nhận thấy rằng mẫu không pha tạp LaCoO_3 có cấu trúc trực thoi với các giá trị $a=b$. Khi pha tạp Sr vào vị trí La thì các hằng số mạng a giảm nhẹ, hằng số mạng b giảm mạnh hơn, còn giá trị các hằng số mạng c tăng mạnh theo nồng độ pha tạp Sr so với mẫu không pha tạp ($x=0$). Bảng 1 còn cho thấy trong các mẫu pha tạp, thể tích ô cơ sở (V) tăng dần theo nồng độ Sr.

Chúng tôi cho rằng, khi các nguyên tử Sr chiếm vị trí La đã xảy ra sự méo mạng trong hợp chất. Tuy nhiên sự méo mạng này chưa đủ làm thay đổi cấu trúc của vật liệu. Sự gia tăng thể tích ô cơ sở có thể giải thích như sau: bán kính các ion $r_{\text{ion}}(\text{Sr}^{2+})=1,20 \text{ Å}$ và bán kính các ion $r_{\text{ion}}(\text{La}^{3+})=1,061 \text{ Å}$, nghĩa là bán kính các ion Sr^{2+} lớn hơn bán kính các ion La^{3+} , do đó khi nồng độ pha tạp Sr tăng lên thì thể tích ô cơ sở cũng tăng lên. Điều này có thể cho là nguyên nhân gây nên sự méo mạng Jahn-Teller bởi quá trình dẫn mạng tinh thể khi các nguyên tử Sr chiếm vị trí của La trong $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

Nghiên cứu quá trình hình thành pha trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ bằng phép đo DSC

Nghiên cứu DTA và TGA của hệ mẫu I: quá trình hình thành pha perovskite ABO_3 trong hệ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ được nghiên cứu bằng phép đo DSC thông qua các giản đồ DTA và TGA của các mẫu trong vùng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 1.200°C . Hình 3 là giản đồ DTA và TGA của hệ mẫu I.



Hình 3. Giản đồ DTA và TGA của hệ mẫu I (A, B, C ứng với $x=0,10; 0,30; 0,50$).

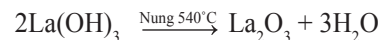
Từ hình 3 cho thấy, giản đồ DTA của mẫu $x=0,10$ có 3 đỉnh thu nhiệt ứng với các nhiệt độ đỉnh 1 từ 350 đến 390°C , đỉnh 2 từ 480 đến 540°C , đỉnh 3 từ 859 đến 950°C (hình 3A). Ở các mẫu $x=0,3$ và $x=0,5$ đều xuất hiện 3 đỉnh thu nhiệt chính và đỉnh phụ thứ 4 ứng với các nhiệt độ đỉnh 1 từ 320 đến 385°C , đỉnh 2 từ 485 đến 540°C , đỉnh 3 từ 880 đến 940°C , đỉnh 4 từ 920 đến 940°C (hình 3B và 3C).

Từ giản đồ DTA, các giá trị năng lượng nhiệt E_i ($i=1, 2, 3$, và 4) mà mẫu thu vào để tạo thành pha ứng với các nhiệt độ t_i tại các đỉnh 1, 2, 3 và 4 của các mẫu đã được xác định. Giá trị thực nghiệm cho thấy rằng: các giá trị E_i và t_i đều giảm dần theo sự gia tăng của nồng độ pha tạp Sr trong hợp chất. Bảng 2 đưa ra các giá trị E_i và t_i thu được từ giản đồ DTA.

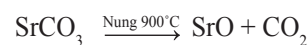
Bảng 2. Các giá trị E_i và t_i tương ứng trong hệ mẫu I xác định được từ giản đồ DTA.

Hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$								
Mẫu x	Đỉnh 1		Đỉnh 2		Đỉnh 3		Đỉnh 4	
	ΔE_1 (J/g)	t°C	ΔE_2 (J/g)	t°C	ΔE_3 (J/g)	t°C	ΔE_4 (J/g)	t°C
0,1	233,3	355,83	66,20	514,29	75,49	905,99		
0,3	230,40	353,23	56,10	508,44	30,10	904,70	45,20	926,24
0,5	225,69	350,53	44,80	504,99	15,19	903,40	30,30	925,24

Có thể giải thích sự xuất hiện các đỉnh thu nhiệt trên đường cong DTA như sau: đỉnh thu nhiệt thứ nhất là do sự bốc bay hơi nước có trong vật liệu ở môi trường nhiệt độ phòng. Đỉnh thứ hai là quá trình giải phóng hơi nước từ các biên hạt và sự phân hủy của các phân tử La ngậm nước $\text{La}(\text{OH})_3$ theo phản ứng [6]:



Đỉnh thứ 3 và thứ 4 có thể liên quan đến quá trình phân hủy muối SrCO_3 trong hợp chất theo phản ứng thu nhiệt là:



Như vậy đỉnh thu nhiệt thứ 3 và thứ 4 có thể chỉ là quá trình giải phóng trong hợp chất để tạo thành đơn pha perovskite ABO_3 với cấu trúc trực thoi đã thu được như giản đồ XPD.

Từ giản đồ DTA (hình 3), chúng tôi xác định được độ giảm trọng lượng Δm_1 , Δm_2 và Δm_3 của hệ mẫu I phụ thuộc nồng độ pha tạp Sr sau mỗi lần xuất hiện các đỉnh thu nhiệt. Kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Độ giảm trọng lượng của hệ mẫu I tại các đỉnh thu nhiệt (t_i).

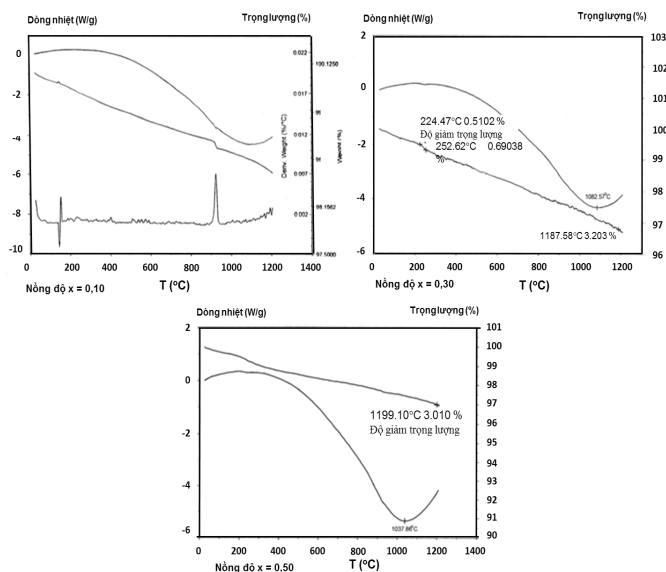
TGA $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$					
Mẫu pha tạp (x)	Đỉnh 1 (Δm_1)	Đỉnh 2 (Δm_2)	Đỉnh 3 (Δm_3)	Đỉnh 4 (Δm_4)	Mẫu tạo thành (%)
0,1	2,393%	11,74%	1,532%		84,68%
0,3	2,350%	8,99%	1,409%	17,17%	82,82%
0,5	3,384%	9,940%	1,555%	16,13%	83,87%

Bảng 3 cho thấy, tại các đỉnh thu nhiệt thứ 1, thứ 2, thứ 3 của mẫu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ với $x=0,1; 0,3; 0,5$ có các giá trị Δm_1 ,

Δm_2 và Δm_3 tăng, giảm theo nồng độ Sr không theo quy luật. Ở các mẫu $x=0,3$ và $x=0,5$ xuất hiện đỉnh thu nhiệt thứ 4. Ở đỉnh này độ giảm trọng lượng của mẫu $x=0,50$ giảm so với mẫu $x=0,30$.

Chúng tôi cho rằng nguyên nhân của sự giảm trọng lượng ở các đỉnh khi nhiệt độ tăng có liên quan đến nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tố La và Sr. Nhiệt độ nóng chảy của Sr là $T_{nc}(Sr)=769^\circ C$, còn của La là $T_{nc}(La)=920^\circ C$. Có thể thấy rằng càng ở nhiệt độ cao, với các mẫu có x lớn thì lượng Sr bốc bay càng lớn. Vì thế độ giảm trọng lượng của các mẫu có thể tăng theo nồng độ Sr khi nhiệt độ tăng lên.

Nghiên cứu giản đồ DTA và TGA của hệ mẫu II: hình 4 là giản đồ DTA và TGA của hệ mẫu II đã được phép đo XPD xác nhận là có cấu trúc perovskite trực thoi đơn pha thuộc loại ABO_3 . Từ các giản đồ DTA và TGA nhận thấy các đường cong DTA đều trơn nhẵn, không xuất hiện các đỉnh thu nhiệt trong vùng $t < 1.000^\circ C$ mà chỉ xuất hiện đỉnh thu nhiệt ở (t_r) trong vùng $1.000^\circ C < t_r < 1.100^\circ C$.



Hình 4. Giản đồ DTA và TGA của hệ mẫu II.

Bảng 4. Độ giảm trọng lượng của hệ mẫu II tại t_r .

x	$\Delta m(\%)$	$(t_r)^\circ C$
0,10	3,100	1.062,30
0,30	3,203	1.082,57
0,50	3,203	1.082,57

Chúng tôi cho rằng, t_r chính là nhiệt độ phân rã pha perovskite ABO_3 của mẫu, bởi vì ở nhiệt độ $t > t_r$ mẫu bị phá hủy vì nóng chảy.

Các giản đồ trong hình 4 còn cho thấy, đồ thị độ giảm trọng lượng TGA của tất cả mẫu đều là một đường thẳng khi tăng nhiệt độ từ 30 đến $1.200^\circ C$ và độ giảm trọng lượng của mẫu $\Delta m(\%)$ tại các nhiệt độ phân rã pha (t_r) của các mẫu gần như

không thay đổi theo nồng độ Sr. Độ giảm trọng lượng của hệ mẫu II và nhiệt độ phân rã pha perovskite ABO_3 (t_r) được thống kê trong bảng 4.

Nhận thấy rằng nhiệt độ phân rã pha perovskite ABO_3 (t_r) và độ giảm trọng lượng $\Delta m(\%)$ của mẫu $x=0,10$ nhỏ hơn, còn với các mẫu $x=0,30$ và $x=0,50$ thì có nhiệt độ t_r và $\Delta m(\%)$ gần như không thay đổi và có giá trị lớn hơn so với mẫu $x=0,10$. Có thể cho rằng ở nhiệt độ t_r cao hơn, các thành phần hợp chất có khả năng bốc cháy tạo thành khí CO_2 giải phóng khỏi hợp chất, cho nên giá trị $\Delta m(\%)$ cũng lớn hơn.

Kết luận

Bằng công nghệ phản ứng rắn, chúng tôi đã chế tạo được hệ vật liệu $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0,10; 0,30; 0,50$) đơn pha có cấu trúc trực thoi thuộc loại perovskite ABO_3 . Nghiên cứu cấu trúc tinh thể bằng XPD cho thấy, các hằng số mạng a, b giảm dần, còn hằng số mạng c và thể tích ô cơ sở của mẫu tăng theo nồng độ pha tạp Sr trong hợp chất. Bằng phép đo DTA và TGA đã xác định được nhiệt độ tạo thành đơn pha perovskite ABO_3 trong khoảng 920 đến $1.100^\circ C$ và 3 đỉnh thu nhiệt trong vùng $t < 920^\circ C$. Đỉnh thứ 1 là sự bốc bay hơi nước, đỉnh thứ 2 là sự phân hủy $La(OH)_2$ và đỉnh thứ 3 là sự giải phóng CO_2 từ sự phân hủy muối $SrCO_3$. Độ giảm trọng lượng (Δm) của các mẫu phụ thuộc nồng độ pha tạp (Sr) tại các đỉnh thu nhiệt không theo quy luật. Nhiệt độ phân rã pha perovskite ABO_3 (t_r) xảy ra trong vùng nhiệt độ $1.000^\circ C < t_r < 1.200^\circ C$. Độ giảm trọng lượng của các mẫu $x=0,30$ và $0,50$ tại t_r gần như không thay đổi và không phụ thuộc vào nồng độ pha tạp Sr.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota and K. Motoya (1994), "Spin-Glass Behavior and Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) Studied by Magnetization Measurement", *J. Phys. Soc. of Japan*, **63**, pp.1486-1490.
- [2] J.H. Van Santes and G.H. Jonker (1950), "Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure", *Physica*, **16**, pp.599-600.
- [3] C.N.R. Rao and Raveau (1998), *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore - New Jersey - London - Hongkong, pp.1-279.
- [4] Charles Kittel (1985), *Introduction to Solid State Physics, Sixth Edition, Chapter 2. Reciprocal Lattice*, Printed in Unites States of Amerca, pp.29-50.
- [5] Nguyễn Huy Sinh, Nguyễn Phú Thủy, Hoàng Ngọc Thành, Hoàng Đức Quang (2000), "Hiệu ứng từ nhiệt trong hệ hợp chất $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ", *Tuyển tập Hội nghị khoa học Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*, pp.85-89.
- [6] Van Tuan Chu, Nhan Ba Dam, The Tan Pham, Huy Sinh Nguyen (2015), "Study of the creation of perovskite ABO_3 phase in surplus - Lantan $La_{2-x}Sr_xCoO_3$ compoundo by diferential Scanning Calorimeter Measurement", *Journal of Science and Technology*, **6(6)**, pp.90-95.

Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên cấu trúc tinh thể, tính chất điện và quang của màng mỏng ZnO pha tạp F được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron

Phạm Thanh Tuấn Anh^{1*}, Ngô Minh Nhật¹, Nguyễn Hữu Trương¹, Hoàng Văn Dũng¹,
Phan Bách Thắng², Trần Cao Vinh¹

¹Phòng thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 9/10/2018; ngày chuyển phản biện 12/10/2018; ngày nhận phản biện 14/11/2018; ngày chấp nhận đăng 20/11/2018

Tóm tắt:

Màng mỏng trong suốt dẫn điện ZnO pha tạp F (FZO) được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron từ bia gồm ZnO pha tạp ZnF₂. Cấu trúc tinh thể, tính chất điện và quang của màng FZO được nghiên cứu theo sự thay đổi nhiệt độ lắng đọng (100-300°C), bằng các phương pháp như phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phép đo Hall và phổ truyền qua UV-Vis. Kết quả XRD cho thấy các màng FZO đều có cấu trúc đặc trưng hexagonal wurtzite của ZnO, với định hướng ưu tiên theo trục c vuông góc với bề mặt đế. Về tính chất điện, độ linh động điện tử của màng tăng đơn điệu khi nhiệt độ tăng do chất lượng tinh thể được cải thiện, trong khi đó, nồng độ hạt tải đạt cực đại ở 200°C. Độ truyền qua trung bình của các màng FZO đều trên 83% trong dải bước sóng rộng (400-1100 nm). Sự dịch chuyển xanh của bờ hấp thụ kèm theo độ mở rộng năng lượng vùng cấm phù hợp với hiệu ứng Burstein-Moss.

Từ khóa: cấu trúc tinh thể, màng mỏng, nhiệt độ lắng đọng, ZnO pha tạp F.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Màng mỏng oxide trong suốt dẫn điện (transparent conducting oxide - TCO) được ứng dụng rộng rãi làm điện cực trong suốt trong các thiết bị quang điện tử như: pin mặt trời, màn hình hiển thị phẳng, diode phát quang (LED)... Cho đến nay, Indium-tin-oxide (ITO) vẫn là vật liệu được sử dụng phổ biến nhất trong chế tạo màng TCO, tuy nhiên do sự khan hiếm của nguyên tố Indi (In) dẫn đến giá thành ITO cao. Gần đây, đã có nhiều nghiên cứu về màng mỏng oxide ZnO pha tạp (B, Al, Ga, In, F...) nhằm ứng dụng làm điện cực trong suốt vì ZnO có giá thành thấp do trữ lượng quặng lớn; có độ dẫn điện tốt, gần tương đương màng ITO khi pha tạp thích hợp; độ hấp thụ thấp hơn ITO trong vùng ánh sáng khả kiến. Hơn nữa, bán kính ion F⁻ xấp xỉ O²⁻ nên F có thể đóng vai trò là một anion thay thế vào vị trí O nút mạng với độ biến dạng mạng nhỏ [1]. Một vài công bố về màng mỏng ZnO pha tạp F (FZO) đã chỉ ra việc pha tạp giúp tăng nồng độ hạt tải, đồng thời giảm các sai hỏng trong cấu trúc tinh thể, góp phần tăng độ linh động điện tử [2-5].

Nồng độ hạt tải (n) và độ linh động (μ) đều có ảnh hưởng lớn đến điện trở suất (ρ) của màng theo công thức $\rho=1/ne\mu$, với e là điện tích nguyên tố. Trong đó, độ linh động và nồng độ hạt tải phụ thuộc vào chất lượng tinh thể và các sai hỏng

tồn tại bên trong cấu trúc mạng tinh thể. Nhiều công trình nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp khác nhau để cải thiện độ linh động và nồng độ hạt tải của màng mỏng ZnO bằng cách pha tạp F [2-12]. Điển hình, màng mỏng FZO được chế tạo trên đế thủy tinh bằng phún xạ magnetron rf từ bia ZnO thuần trong môi trường hỗn hợp khí Argon và CF₄ [3]. Kết quả cho thấy nồng độ hạt tải màng FZO tăng theo hàm lượng khí CF₄ và đạt cực đại $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ở nhiệt độ lắng đọng 150°C. Tương tự, một nghiên cứu khác đạt được màng phún xạ FZO trong môi trường Ar + H₂ + CHF₃ ở áp suất 5 mTorr, tỷ lệ H₂ duy trì ở 5%, và tỷ lệ CHF₃ thay đổi trong khoảng 0-7% [4]. Các màng FZO này có điện trở suất thấp nhất $2,9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ và độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến trên 80%.

Theo tìm hiểu tài liệu của chúng tôi, hầu hết các nghiên cứu đều sử dụng các hợp chất khí của F (như CF₄, CHF₃...) đưa vào môi trường khí phún xạ để lắng đọng màng FZO. Tuy nhiên, việc sử dụng các hợp chất khí của F có một số bất lợi lớn: (i) khó kiểm soát hàm lượng F vào trong màng, đặc biệt ở tỷ lệ pha tạp nhỏ, (ii) các nguyên tố trong hợp chất khí có thể gây ra nguồn tạp chất lớn (như C) trong màng, và (iii) các hợp chất khí của F thường có giá thành cao, độc hại và có khả năng ăn mòn mạnh. Một xu thế khác là sử dụng muối florua như một chất bị oxy hóa [5], hoặc pha trộn bột

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

Effects of substrate temperature on crystalline structure, electrical and optical properties of F-doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering

Thanh Tuan Anh Pham^{1*}, Minh Nhat Ngo¹,
Huu Truong Nguyen¹, Van Dung Hoang¹,
Bach Thang Phan², Cao Vinh Tran¹

¹Laboratory of Advanced Materials, University of Sciences, VNU-HCM

²Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), VNU-HCM

Received 9 October 2018; accepted 20 November 2018

Abstract:

Highly transparent and conductive F-doped ZnO (FZO) thin films were deposited on glass substrates by magnetron sputtering from ZnF₂-doped ZnO ceramic target. Crystalline structure, electrical and optical properties of the films were studied under the change of substrate temperature (100-300°C). The effects of substrate temperature on the films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Hall effect-based measurement and UV-Vis spectroscopy. The XRD results suggested that the FZO films had the characteristic hexagonal-wurtzite structure of ZnO with c-axis preferential orientation perpendicular to the substrate. In respect of electrical property, electron mobility of the films increased monotonically by increasing the substrate temperature due to the improved crystallinity, while the carrier concentration reached peak at 200°C. The average transmittance of all the FZO films was more than 83% in the broad wavelength region (400-1000 nm). The blue-shift of absorption edge and widened optical band gap were in agreement with the Burstein-Moss effect.

Keywords: crystalline structure, F-doped ZnO, substrate temperature, thin films.

Classification number: 2.5

ZnO với muối florua trong quá trình chế tạo bia phun xạ [6]. Điển hình, nhóm nghiên cứu của Ku và cộng sự đã lắng đọng thành công màng FZO trên đế thủy tinh từ bia gồm ZnO pha trộn với 1,3% và 10% ZnF₂ theo tỷ lệ khối lượng [6]. Nghiên cứu cũng chỉ ra quá trình xử lý nhiệt độ cao (300°C) trong môi trường chân không góp phần cải thiện chất lượng tinh thể và cải thiện độ linh động điện tử trong màng sau khi chế tạo. Tuy nhiên, quá trình chế tạo màng khá phức tạp qua hai bước: lắng đọng và xử lý nhiệt. Hơn nữa, kết quả này chưa cho thấy được nhiệt độ tối ưu trong chế tạo và xử lý màng, đặc biệt trong những cấu trúc đa lớp và khả năng ứng dụng thực tiễn.

Trong nghiên cứu này, bằng các phương pháp thực nghiệm kết hợp với tham khảo những tài liệu trong cùng lĩnh vực, chúng tôi tiến hành chế tạo màng mỏng FZO từ vật liệu gồm ZnO:ZnF₂ sao cho tỷ lệ nguyên tử F bằng 1% bằng phương pháp phun xạ magnetron dc trong môi trường khí Ar tinh khiết. Quan trọng hơn, nhiệt độ lắng đọng màng được thay đổi trong khoảng 100-300°C. Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên cấu trúc tinh thể, một số tính chất điện và quang của màng FZO được khảo sát. Sau cùng, nghiên cứu sẽ giới thiệu màng FZO được lắng đọng ở điều kiện nhiệt độ tối ưu nhất, phù hợp với khả năng ứng dụng làm điện cực trong suốt trong các thiết bị, linh kiện quang điện.

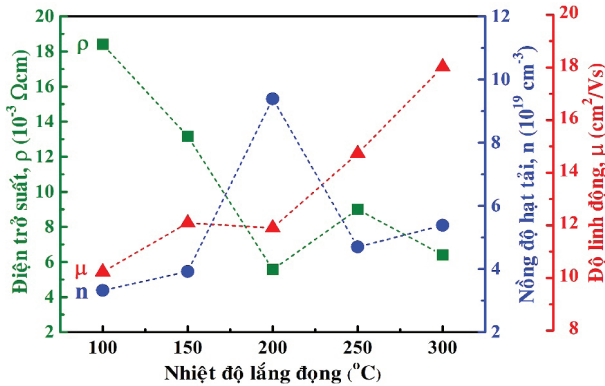
Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Màng mỏng ZnO pha tạp F (FZO) được lắng đọng trên đế thủy tinh (Marienfeld, Germany) bằng phương pháp phun xạ magnetron dc trên hệ phun xạ Leybold Univex-450 (Germany). Bia phun xạ được sử dụng là bia gồm ZnO pha tạp 1% nguyên tử F, được chế tạo từ hỗn hợp bột ZnO (99,9%, Merck, Germany) và ZnF₂ (99,995%, Alfa Aesar, US) bằng phương pháp thiêu kết ở nhiệt độ cao. Màng được lắng đọng ở áp suất nền là 6×10^{-6} torr, áp suất phun xạ là 5×10^{-3} torr và công suất phun xạ là 60 W trong môi trường khí Ar tinh khiết cao (99,999%). Nhiệt độ lắng đọng màng được thay đổi từ 100 đến 300°C. Trước khi lắng đọng, đế thủy tinh được tẩy rửa trong bể siêu âm lần lượt bằng các dung dịch NaOH 1%, acetone và nước cất; sau đó tiếp tục được xử lý plasma bề mặt trong buồng chân không 15 phút.

Các thông số điện của màng mỏng FZO như nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất được xác định bằng phép đo dựa trên hiệu ứng Hall (HMS-3000, Ecopia, Korea). Cấu trúc và các thông số tinh thể học của màng được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance, Bruker, US). Phổ truyền qua quang học trong vùng bước sóng 350-1100 nm được ghi nhận bằng máy quang phổ UV-Vis (V-530, Jasco, UK). Hình thái học bề mặt của màng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan). Ngoài ra, độ dày của màng được kiểm soát bằng phương pháp dao động tinh thể

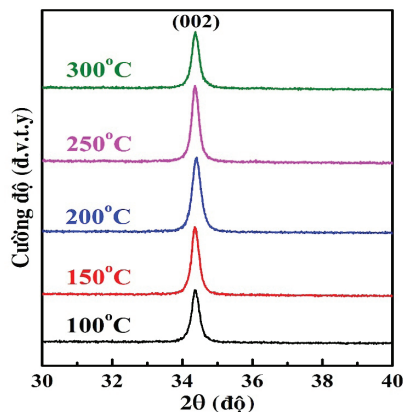
thạch anh (XTM/2, Inficon, Switzerland) và kiểm tra bằng phương pháp Stylus (Dektak 6M, Bruker, US). Qua đó, các màng mỏng FZO chế tạo được có độ dày trung bình khoảng 600 nm.

Kết quả và thảo luận



Hình 1. Sự phụ thuộc của nồng độ hạt tải (n), độ linh động (μ) và điện trở suất (ρ) vào nhiệt độ lắng đọng của màng FZO.

Hình 1 thể hiện sự thay đổi của các thông số điện của màng mỏng FZO như là những hàm của nhiệt độ lắng đọng. Qua đó, độ linh động của màng có xu hướng tăng đơn điệu khi nhiệt độ lắng đọng tăng. Độ linh động tăng 76,5% từ 10,2 lên 18,0 cm²/Vs khi nhiệt độ tăng từ 100 lên 300°C. Trong khi đó, nồng độ hạt tải chỉ tăng nhẹ và đạt giá trị cực đại $\sim 10^{20}$ cm⁻³ ở nhiệt độ 200°C. Nhờ đó, điện trở suất có xu hướng giảm mạnh theo nhiệt độ và đạt giá trị cực tiểu $5,6 \times 10^{-3}$ Ωcm ở 200°C. Kết quả này tương đương với báo cáo của các nhóm tác giả Yoon [3], Ku [6] và Ammaih [7]. Tuy nhiên, quá trình chế tạo màng FZO lại đơn giản, an toàn hơn và ở nhiệt độ thấp hơn. Để phân tích sâu hơn nguyên nhân dẫn đến sự thay đổi tính chất điện, cấu trúc tinh thể của các màng FZO được chúng tôi khảo sát bằng giản đồ XRD ở hình 2.



Hình 2. Giản đồ XRD của màng FZO theo nhiệt độ lắng đọng.

Hình 2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của màng mỏng FZO được lắng đọng ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy giản đồ XRD của các màng đều có một đỉnh duy nhất ở vị trí $2\theta \sim 34,4^\circ$. Điều này chứng tỏ các màng FZO phát triển ưu tiên theo mặt mạng (002) định hướng theo trục c vuông góc với bề mặt đế, đặc trưng cho cấu trúc hexagonal wurtzite của vật liệu ZnO. Ngoài ra, không quan sát thấy đỉnh nào khác liên quan đến các pha của hợp chất ZnF₂. Điều này chỉ ra rằng F có khả năng tồn tại dưới dạng ion F⁻ thay thế tại vị trí O²⁻ hoặc F⁻ xen kẽ trong mạng ZnO hay bị cô lập tại các vùng phi tinh thể ở biên hạt [13]. Từ giản đồ XRD, các thông số tinh thể học của các màng FZO ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau được liệt kê ở bảng 1.

Bảng 1. Các thông số tinh thể học của màng FZO theo nhiệt độ lắng đọng.

T _s (°C)	2θ (độ)	FWHM (độ)	D (nm)
100	34,36	0,27	30,7
150	34,35	0,26	32,6
200	34,41	0,30	28,0
250	34,36	0,25	33,7
300	34,37	0,25	33,6

Chú thích: T_s - nhiệt độ lắng đọng, FWHM - độ bán rộng, D - kích thước tinh thể

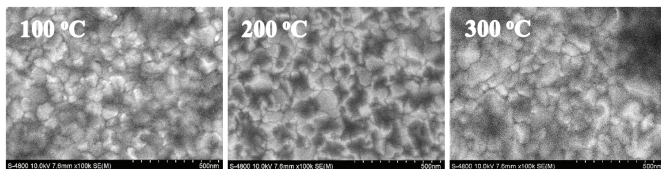
Đầu tiên, độ dịch của vị trí đỉnh (002) được xem xét, như trong bảng 1. Vị trí đỉnh (002) của màng FZO có sự thay đổi theo nhiệt độ lắng đọng ở 100, 150, 200, 250 và 300°C lần lượt có $2\theta = 34,36^\circ, 34,35^\circ, 34,41^\circ, 34,36^\circ$ và $34,37^\circ$. Khi nhiệt độ lắng đọng tăng trong khoảng 100-200°C, đỉnh (002) có xu hướng dịch về góc 2θ lớn hơn. Sau đó, giá trị 2θ lại giảm nếu tiếp tục tăng nhiệt độ hơn nữa. Điều này có thể phản ánh sự thay thế nhiều hơn của F⁻ vào vị trí O²⁻ trong cấu trúc mạng ZnO. Sự thay thế này gây ra ứng suất căng trong màng do bán kính F⁻ (1,36Å) nhỏ hơn O²⁻ (1,40Å) [2]. Quá trình thay thế này được mô tả theo các phương trình sai hỏng [2, 14]:



Từ phương trình (1) và (2), có thể thấy chính quá trình thay thế của F⁻ vào vị trí O²⁻ hoặc V_O (khuyết oxy) đã cung cấp thêm các electron tự do cho vùng dẫn của ZnO. Như vậy, khi nhiệt độ lắng đọng tăng trong khoảng 100-200°C, F⁻ thay thế tốt vào vị trí O²⁻, giá trị góc 2θ giảm và nồng độ hạt tải tăng, đặc biệt ở 200°C. Điều này phù hợp với kết quả đo Hall ở hình 1. Tuy nhiên nếu nhiệt độ tăng hơn 200°C, F⁻ có xu hướng xen kẽ trong màng, dẫn đến 2θ giảm và nồng độ hạt tải gần như không đổi.

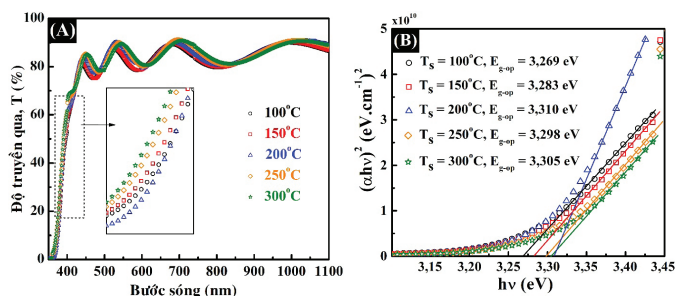
Kích thước tinh thể trung bình (D) của các màng FZO được đánh giá theo công thức Scherrer: $D = 0,9\lambda/(\text{FWHM})$

$\cos\theta$), với FWHM là độ bán rộng của đỉnh (002) và $\lambda=0,154$ nm là bước sóng của tia X. Kết quả tính toán cho thấy sự chênh lệch không đáng kể về kích thước tinh thể của các màng FZO. Như vậy, sự ảnh hưởng của kích thước tinh thể lên tính chất của màng, đặc biệt là sự tán xạ của electron trên các biên hạt là tương tự nhau ở các màng FZO. Do đó, sự thay đổi của độ linh động điện tử theo nhiệt độ lắng đọng có thể được giải thích bởi các tán xạ ion tạp chất bên trong hạt tinh thể. Một minh chứng khác cho thấy sự thay đổi không đáng kể về kích thước hạt tinh thể của màng FZO được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Ảnh FESEM bề mặt của màng FZO được lắng đọng ở nhiệt độ 100, 200 và 300°C.

Qua hình 3, kích thước hạt của màng FZO có xu hướng tăng khi nhiệt độ lắng đọng tăng. Tuy nhiên, sự thay đổi này không nhiều, tương đồng với kích thước tinh thể tính từ giản đồ XRD. Mặt khác, cường độ nhiễu xạ của đỉnh (002) có xu hướng tăng theo nhiệt độ lắng đọng cho thấy màng FZO có chất lượng nội tinh thể tốt hơn. Điều này được giải thích là do các nguyên tử lắng đọng được cung cấp thêm năng lượng nhiệt dễ dàng khuếch tán trên bề mặt đế, giúp cho quá trình kết tinh tốt hơn. Hơn nữa, nhiệt độ lắng đọng phù hợp giúp cho việc pha tạp F được hiệu quả hơn, dẫn đến giảm các sai hỏng nội tại, điện hình như V_0 theo phương trình (2); hạn chế các sai hỏng liên quan đến F và tăng cường sự thụ động hóa của F đối với các liên kết đứt gãy (dangling bond) ở biên hạt và bề mặt màng [15]. Tất cả những yếu tố này góp phần làm giảm sự tán xạ của điện tử, đặc biệt là sự tán xạ trên các ion tạp chất và sai hỏng, làm tăng cường độ linh động điện tử khi nhiệt độ lắng đọng tăng.



Hình 4. (A) Phổ truyền qua trong vùng bước sóng 350-1100 nm, và (B) đồ thị Tauc của màng FZO ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau.

Qua hình 4A, số lượng, vị trí và chênh lệch giữa cực đại và cực tiểu của các vân giao thoa thay đổi không đáng kể

giữa các mẫu ở nhiệt độ lắng đọng khác nhau. Điều này cho thấy độ dày và chất lượng tinh thể của các màng tương đối đồng đều nhau. Độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại (400-1000 nm) trên 83% ở tất cả các màng FZO và có xu hướng tăng theo nhiệt độ lắng đọng. Hình ảnh phóng to cho thấy bề hấp thụ quang học có xu hướng dịch về phía bước sóng ngắn khi nhiệt độ lắng đọng của màng tăng.

Bằng cách sử dụng phương pháp ngoại suy, năng lượng vùng cấm quang học (E_{g-op}) của màng FZO có thể được xác định từ bề hấp thụ thông qua biểu thức liên hệ giữa hệ số hấp thụ (α) và năng lượng photon ($h\nu$):

$$\alpha h\nu \sim A(h\nu - E_{g-op})^{1/2} \quad (3)$$

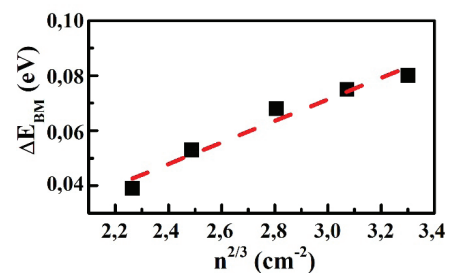
trong đó, A là hằng số tỷ lệ, và hệ số hấp thụ (α) được tính theo định luật Lambert:

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (4)$$

với T là độ truyền qua, d là độ dày của màng. Đồ thị Tauc thể hiện mối liên hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và năng lượng photon ($h\nu$) như hình 4B. Độ rộng vùng cấm quang học được ngoại suy bằng cách kéo dài vùng tuyến tính của bề hấp thụ và tìm giao điểm với trục hoành ($h\nu$). Qua đó, năng lượng vùng cấm quang được mở rộng từ 3,269 eV lên 3,305 eV khi nhiệt độ lắng đọng tăng từ 100 đến 300°C; ngoại trừ ở nhiệt độ 200°C, $E_{g-op} = 3,310$ eV. Đối với bán dẫn chuyển mức thẳng như ZnO, độ mở rộng năng lượng vùng cấm (ΔE_g^{BM}) liên hệ với nồng độ hạt tải theo hiệu ứng Burstein-Moss [16]:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (5)$$

trong đó, m_e^* là khối hiệu dụng của electron, h là hằng số Plank, n là nồng độ hạt tải trong màng.



Hình 5. Mối liên hệ giữa độ mở rộng vùng cấm quang học và nồng độ hạt tải của màng FZO.

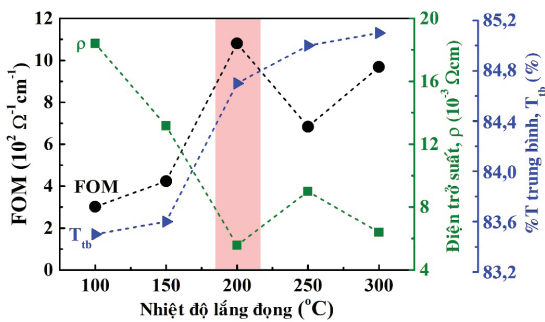
Hình 5 thể hiện sự mở rộng năng lượng vùng cấm theo nồng độ hạt tải trong màng. Rõ ràng, sự gia tăng của ΔE_g^{BM} phù hợp với sự tăng của nồng độ hạt tải khi nhiệt độ lắng đọng màng tăng, tuân theo hiệu ứng Burstein-Moss.

Để đánh giá phẩm chất của màng FZO ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau, giá trị phẩm chất (figure of merit -

FOM) được tính thông qua biểu thức [17]:

$$\text{FOM} = \frac{1}{\rho \ln(1/T)} \quad (6)$$

trong đó, ρ là điện trở suất và T là độ truyền qua trung bình được mở rộng đến vùng cận hồng ngoại (400-1100 nm). Mối tương quan giữa các đại lượng này được thể hiện ở hình 6.



Hình 6. Mối tương quan giữa điện trở suất (ρ), độ truyền qua trung bình (T_{th}) và chỉ số phẩm chất (FOM) của màng FZO theo nhiệt độ lắng đọng.

Giá trị FOM của màng FZO có xu hướng tăng nhanh ($3 \times 10^2 - 10,8 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) khi nhiệt độ tăng trong khoảng 100-200°C, sau đó có xu hướng giảm nhẹ ở nhiệt độ cao hơn. Do đó, màng FZO được lắng đọng ở 200°C thể hiện độ phẩm chất quang điện tốt nhất, có khả năng đáp ứng được yêu cầu làm điện cực trong suốt trong các thiết bị quang điện.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, màng mỏng ZnO pha tạp F (FZO) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phun xạ magnetron ở các nhiệt độ lắng đọng khác nhau. Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên tính chất điện, quang và cấu trúc của màng FZO đã được phân tích. Qua đó, chất lượng nội tinh thể, độ dẫn điện và độ truyền qua trung bình của màng có xu hướng tăng khi nhiệt độ lắng đọng tăng. Ở nhiệt độ lắng đọng 200°C, màng FZO có giá trị phẩm chất cao nhất ($10,8 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) tương ứng với điện trở suất $\rho \sim 5,6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ và độ truyền qua trung bình (400-1100 nm) đạt 84,7%. Các kết quả này đảm bảo cho ứng dụng màng FZO làm điện cực trong suốt trong các thiết bị quang điện. Hơn nữa, độ linh động điện tử của màng cũng có sự gia tăng mạnh mẽ theo nhiệt độ nhờ sự tăng cường độ kết tinh và thụ động hóa các sai hỏng của tạp chất F. Đây là tín hiệu tích cực mở ra hướng nghiên cứu về vật liệu TCO có độ linh động điện tử cao dựa trên vật liệu ZnO pha tạp F. Vì vậy, giá trị phẩm chất của màng FZO sẽ tiếp tục được tăng cường trong những nghiên cứu tiếp theo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học

Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số T2018-37. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Liu, M. Gu, X. Liu, S. Huang, C. Ni (2010), "First-principles study of fluorine-doped zinc oxide", *Applied Physics Letter*, **97**, 122101.
- [2] H.B. Lee, R.T. Ginting, S.T. Tan, C.H. Tan, A. Alshanableh, H.F. Oleiwi, C.C. Yap, M.H.H. Jumali, M. Yahaya (2016), "Controlled defects of fluorine-incorporated ZnO nanorods for photovoltaic enhancement", *Scientific Reports*, **6**, 32645.
- [3] H.S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kim (2008), "Properties of fluorine doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, pp.1366-1372.
- [4] R.E. Treharne, K. Durose (2011), "Fluorine doped ZnO thin films by RF magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **519**, pp.7579-7582.
- [5] Y.-Z. Tsai, N.-F. Wang, C.-L. Tsai (2010), "Fluorine-doped ZnO transparent conducting thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **518**, pp.4955-4959.
- [6] D.Y. Ku, Y.H. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, T.-Y. Seong, W.M. Kim (2009), "Effect of fluorine doping on the properties of ZnO films deposited by radio frequency magnetron sputtering", *Journal of Electroceramics*, **23**, pp.415-421.
- [7] Y. Ammaih, B. Hartiti, A. Ridah, A. Lfakir, B.M. Soucase, P. Thevenin (2016), "Effect of F-doping on structural, electrical and optical properties of ZnO thin films for optoelectronic application", *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*.
- [8] Y.-J. Choi, K.-M. Kang, H.-H. Park (2015), "Anion-controlled passivation effect of the atomic layer deposited ZnO films by F substitution to O-related defects on the electronic band structure for transparent contact layer of solar cell applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **132**, pp.403-409.
- [9] Y. Kim, M. Kim, J.-Y. Leem (2017), "Optical and electrical properties of F-doped ZnO thin films grown on muscovite mica substrates and their optical constants", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**, pp.5693-5696.
- [10] C.Y. Lin, T.-H. Chen, S.-L. Tu, Y.-H. Shen, J.-T. Huang (2018), "The optical and electrical properties of F doped ZnO thin film by different post-annealing temperatures", *Optical and Quantum Electronics*, **50**, 169.
- [11] G.P. Papari, B. Silvestri, G. Vitiello, L.D. Stefano, I. Rea, G. Luciani, A. Aronne, A. Andreone (2017), "On the morphological, structural and charge transfer properties of F-doped ZnO: A spectroscopic investigation", *The journal of Physical Chemistry C*, **121**, pp.16012-16020.
- [12] C.-C. Chen, F.-H. Wang, S.-C. Chang, C.-F. Yang (2018), "Using oxygen plasma pretreatment to enhance the properties of F-doped ZnO films prepared on polyimide substrates", *Materials*, **11**, 1501.
- [13] H.Y. Xu, Y.C. Liu, R. Mu, C.L. Shao, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan (2005), "F-doping effects on electrical and optical properties of ZnO nanocrystalline films", *Applied Physics Letter*, **86**, 123107.
- [14] J.-S. Seo, J.-H. Jeo, Y.H. Hwang (2013), "Solution-processed flexible fluorine-doped indium zinc oxide thin-film transistors fabricated on plastic film at low temperature", *Scientific Reports*, **3**, 2085.
- [15] H.Y. Xu, Y.C. Liu, J.G. Ma, Y.M. Luo, Y.M. Lu, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, X.W. Fan, R. Mu (2004), "Photoluminescence of F-passivated ZnO nanocrystalline films made from thermally oxidized ZnF₂ films", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, pp.5143-5150.
- [16] Y.-J. Choi, H.-H. Park (2014), "A simple approach to the fabrication of fluorine-doped zinc oxide thin films by atomic layer deposition at low temperatures and an investigation into the growth mode", *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, pp.98-108.
- [17] J.H. Gu, L. Long, Z. Lu, Z.Y. Zhong (2015), "Optical, electrical and structural properties of aluminum-doped nano-zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering", *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **26**, pp.734-741.

Nghiên cứu ảnh hưởng của B_2O_3 tới nhiệt độ nóng chảy của men hệ $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$ bằng kính hiển vi nhiệt

Nguyễn Vũ Uyên Nhi*, Trần Thị Ngọc Trân, Phan Thiên Bảo

Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 19/10/2018; ngày chuyển phản biện 25/10/2018; ngày nhận phản biện 24/12/2018; ngày chấp nhận đăng 28/12/2018

Tóm tắt:

Men là lớp thủy tinh dày 0,1-0,4 mm phủ trên bề mặt các sản phẩm gốm, sứ. Trong kỹ thuật trang trí, để đảm bảo màu trên men chảy bóng và bám dính tốt với men cơ sở, cần điều khiển được nhiệt độ chảy của men tương ứng với nhiệt độ nung trang trí sản phẩm (700-850°C). Bài báo giới thiệu phương pháp nghiên cứu ảnh hưởng của B_2O_3 tới nhiệt độ chảy của một loại men trong hệ $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$. Trong nghiên cứu này, hàm lượng B_2O_3 thay đổi từ 0-30 (%k.l.) so với tổng các oxit còn lại. Nhiệt độ chảy của men được xác định bằng kính hiển vi nhiệt (KHVN) Leitz, thành phần hóa của nguyên liệu được khảo sát bằng thiết bị phân tích huỳnh quang tia X (XRF), thành phần pha của men được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD).

Keywords: Frit, kính hiển vi nhiệt (KHVN), nhiệt độ nóng chảy của men.

Chỉ số phân loại: 2.5

Giới thiệu

Frit hình thành từ thủy tinh nóng chảy được làm lạnh nhanh, quá trình này được gọi là frit hóa. Trong kỹ thuật ceramic hiện đại [1], men được chế tạo từ các loại frit thay cho men nguyên liệu (hay men sống) trong sản phẩm gốm truyền thống [2, 3]. Phương pháp tạo men từ frit khắc phục những nhược điểm của phương pháp truyền thống, tạo nên men có chất lượng ổn định, năng suất cao.

Để men nóng chảy và bám dính tốt với xương sứ, nhiệt độ chảy của men cần tương ứng với nhiệt độ nung sản phẩm. Nhiệt độ nung các sản phẩm sứ thay đổi trong dải rộng, các loại sứ cứng có nhiệt độ nung 1.280-1.350°C hoặc cao hơn [3], sứ mềm có nhiệt độ nung thấp hơn 1.280°C. Các sản phẩm sứ này sẽ được trang trí màu trên men và nung lần 2 ở nhiệt độ từ 700-850°C. Để điều chỉnh hạ nhiệt độ nóng chảy của men trang trí, người ta thường thêm vào thành phần các loại oxit kiềm R_2O (R: Li, Na, K) [4, 5], oxit boric B_2O_3 [6]. B_2O_3 là oxit tạo mạng lưới thủy tinh, trong khi các oxit kiềm là oxit biến tính, vì vậy, so với các oxit kiềm, dùng B_2O_3 để tạo men chất lượng cao hơn về độ bóng, đặc biệt bền hóa tăng.

Trong nghiên cứu này, để điều chỉnh men trang trí có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp (700-850°C) cho vào màu trang trí trên men, chúng tôi dùng B_2O_3 (từ 0-30%k.l.) thêm vào một loại men cơ sở hệ $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$. Nhiệt độ nóng chảy của men được ghi nhận bằng KHVN, thành phần pha của men được khảo sát bằng phương pháp XRD.

KHVN là thiết bị chuyên dụng xác định nhiệt độ chảy của men nhờ kết hợp kính hiển vi quang học với lò nung ở nhiệt độ cao

[7-10], giúp khắc phục các phương pháp xác định nhiệt độ nung men theo kinh nghiệm truyền thống. KHVN phân tích biến đổi kích thước hình học của mẫu hình trụ có kích thước ban đầu chiều cao bằng đường kính $H_0=D_0=3$ mm. Phần mềm xác định các quy ước đặc trưng biến đổi nhiệt độ theo chiều cao H và đường kính D (ISO 540 1995-03-15 hoặc DIN 51730 1998-04) như sau: 1. Nhiệt độ kết khối, khi $H=D=95\% D_0$; 2. Nhiệt độ biến mềm, khi $H=75\% H_0$; 3. Nhiệt độ tạo cầu, khi $D=H$; 4. Nhiệt độ bán cầu $D=2H$; 5. Nhiệt độ chảy tràn, khi $D=3H$.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Các nguyên liệu sử dụng gồm cát quartz (SiO_2), lithium cacbonate (Li_2CO_3), acid boric (H_3BO_3), soda (Na_2CO_3), tràng thạch nepheline ($(Na,K)AlSiO_4$) và kẽm oxit (ZnO). Thành phần hóa nguyên liệu phân tích bằng phương pháp XRF (ARL Advantx-2443 Thermo Scientific) cho trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa các nguyên liệu (%k.l.).

Tên nguyên liệu	Thành phần oxit (%k.l.)								
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O	ZnO	B_2O_3	Khác	MKN*
Cát	99,00	-	-	-	-	-	-	0,02	0,98
Li_2CO_3	-	-	-	39,30	-	-	-	0,63	59,80
H_3BO_3	-	-	-	-	-	-	56,30	-	42,90
Na_2CO_3	-	-	58,40	-	-	-	-	0,03	41,50
Nepheline	53,00	23,80	10,70	-	6,76	-	-	0,17	4,60
ZnO	-	-	-	-	-	99,00	-	0,09	0,90

MKN*: mất khi nung.

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

The effect of B_2O_3 on the melting temperature of glaze from $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$ system by the heating microscope

Vu Uyen Nhi Nguyen*, Thi Ngoc Tran Tran,
Thien Bao Phan

Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University
of Technology - Vietnam National University Ho Chi Minh City

Received 19 October 2018; accepted 28 December 2018

Abstract:

Glaze is a glass layer with the thickness about 0.1-0.4 mm coating on the surface of ceramic products. In the decoration, to ensure the color on the glaze and good adhesion with the base glaze, it is necessary to control the melting temperature of the glaze corresponding to the decoration temperature (700-850°C). This article introduces the method of studying the influence of boric oxide (B_2O_3) on the melting temperature of glaze from the system of $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-Na_2O-Li_2O-K_2O-ZnO$. In this study, the content of B_2O_3 varied from 5-30% by weight (%wt.) compared to the total remaining oxides. The melting temperature of glaze was determined by the Leiz heating microscope; the chemical composition of raw materials was determined by X-ray fluorescence (XRF); and the phase composition of glaze was investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis.

Keywords: frit, heating microscope, melting temperature.

Classification number: 2.5

Phương pháp nghiên cứu

Trong bài báo này, B_2O_3 lần lượt được đưa vào theo tỷ lệ 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 (% k.l.) tương ứng các mẫu ký hiệu là B_0 - B_{05} - B_{10} - B_{15} - B_{20} - B_{25} - B_{30} vào một công thức men có thành phần hóa (%k.l.) như sau: SiO_2 : 52,87; Al_2O_3 : 15,49; Na_2O : 14,33; Li_2O : 7,17; K_2O : 4,40; ZnO : 5,74. Các mẫu được tính toán theo phối liệu (bảng 2).

Các phối liệu được nấu chảy trong chén platinum (Pt) ở 1.200°C, lưu trong 90 phút (dùng lò Nabetherm 1.300°C). Hỗn hợp nóng chảy ở nhiệt độ cao (1.200°C), được làm nguội nhanh trong nước lạnh, tạo frit. Nghiền frit bằng máy nghiền bi siêu tốc trong 15 phút, tạo bột mịn với cỡ hạt qua sàng 63 μm .

Bảng 2. Thành phần phối liệu của các mẫu (%k.l.).

Ký hiệu mẫu	Nguyên liệu (%k.l.)						Tổng
	Nephelin	Cát	Li_2CO_3	ZnO	Na_2CO_3	H_3BO_3	
B_0	54,10	15,43	15,16	4,82	10,49	0,00	100
B_{05}	49,69	14,17	13,93	4,43	9,64	8,14	100
B_{10}	45,96	13,11	12,88	4,09	8,91	15,05	100
B_{15}	42,74	12,19	11,98	3,81	8,29	20,99	100
B_{20}	39,95	11,39	11,19	3,56	7,75	26,16	100
B_{25}	37,49	10,69	10,51	3,34	7,27	30,70	100
B_{30}	35,33	10,07	9,90	3,15	6,85	34,70	100

Khảo sát các tính chất của frit như thành phần pha, nhiệt độ nóng chảy.

Thành phần pha của mẫu được xác định bởi thiết bị XRD (Bruker-AXS: D8 ADVANCE, Germany), điện áp gia tốc 40 kV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu-K α dùng tấm lọc Ni, tốc độ quét 0,03° 2 θ /0,7s. Góc nhiễu xạ 2 θ từ 5-40°.

Nhiệt độ chảy của các mẫu xác định bởi KHVN Leitz (Hesse Instruments Leica EM 201), tốc độ tăng nhiệt là 10°C/phút.

Kết quả và nhận xét

Từ thành phần hóa của nguyên liệu (bảng 1) và thành phần phối liệu ta tính được thành phần hóa của các mẫu frit cho trong bảng 3 (% k.l.).

Bảng 3. Thành phần hóa của các mẫu (%k.l.).

Ký hiệu mẫu	Thành phần hóa (%k.l.)							Tổng
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O	ZnO	B_2O_3	
B_0	52,87	15,49	14,33	7,17	4,40	5,74	-	100
B_{05}	50,35	14,75	13,65	6,83	4,19	5,47	4,76	100
B_{10}	48,06	14,08	13,03	6,52	4,00	5,22	9,09	100
B_{15}	45,98	13,47	12,46	6,23	3,83	4,99	13,04	100
B_{20}	44,06	12,91	11,94	5,97	3,67	4,78	16,67	100
B_{25}	42,30	12,39	11,47	5,73	3,52	4,59	20,00	100
B_{30}	40,67	11,91	11,03	5,51	3,38	4,42	23,08	100

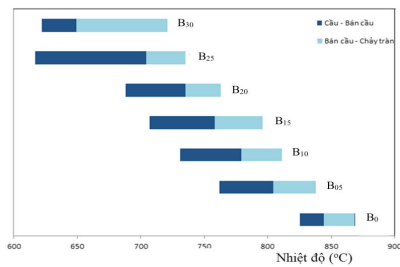
Khi thêm B_2O_3 , thành phần hóa (%k.l.) của các mẫu sẽ thay đổi. Trong đó nhóm oxit biến tính ($R_2O + RO$) ít thay đổi hơn so với nhóm oxit tạo mạng lưới thủy tinh ($SiO_2 + B_2O_3$).

Xác định nhiệt độ nóng chảy của các mẫu

Dưới tác dụng của nhiệt độ, hình dạng của các mẫu bị biến đổi qua các trạng thái: kết khối - biến mềm - cầu - bán cầu - chảy tràn, kết quả cho trong bảng 4. Khoảng nhiệt độ biến đổi trạng thái từ cầu qua chảy tràn được thể hiện ở hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng B_2O_3 tới nhiệt độ chảy tràn trong đồ thị hình 2.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hình dạng của mẫu.

Mẫu	Các nhiệt độ biến đổi hình dạng mẫu (°C)				
	Kết khối	Biến mềm	Cầu	Bán cầu	Chảy tràn
B_0	470	810	825	844	868
B_{05}	460	732	762	804	838
B_{10}	455	702	731	779	811
B_{15}	455	657	707	758	796
B_{20}	450	648	688	735	763
B_{25}	455	519	617	704	735
B_{30}	464	564	622	649	721



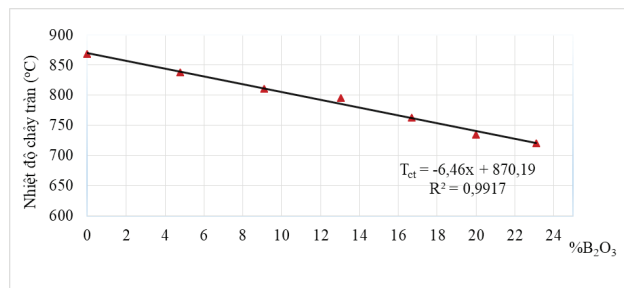
Hình 1. Khoảng chảy của các mẫu dưới ảnh hưởng của nhiệt độ.

Kết quả từ hình 1 và 2 cho thấy, B_2O_3 giúp mở rộng khoảng nhiệt độ chảy (xác định trong khoảng nhiệt độ bán cầu - chảy tràn) của frit. Khi hàm lượng B_2O_3 tăng (mẫu B_{25} và B_{30}), khoảng chảy của mẫu là 118-99°C, rộng hơn hẳn khi không có B_2O_3 (B_0) (khoảng chảy 43°C). Khoảng chảy của mẫu rộng đồng nghĩa với thời gian men chảy tăng, độ nhớt của men giảm, men bám lớp cơ sở tốt.

Nếu gọi T_{ct} là nhiệt độ chảy tràn, x là % khối lượng B_2O_3 thì sẽ xác định được công thức thực nghiệm (hình 2) như sau:

$$T_{ct} = -6,46x + 870,19 \text{ (với } R^2=0,9917)$$

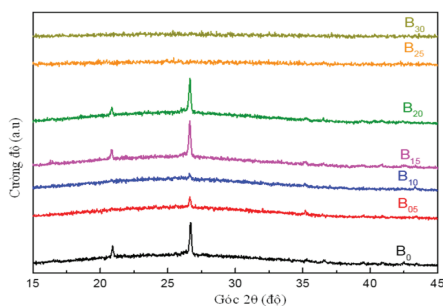
Hệ số tương quan R cao chứng tỏ sự phù hợp của mô hình tuyến tính nhiệt độ - thành phần B_2O_3 so với mẫu B_0 .



Hình 2. Ảnh hưởng hàm lượng B_2O_3 tới nhiệt độ chảy tràn.

Biến đổi pha của các mẫu

Hình 3 là phổ nhiễu xạ XRD của các frit với hàm lượng B_2O_3 khác nhau.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ XRD của các mẫu frit.

Các mẫu B_0 , B_{15} , B_{20} có sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng tinh thể quartz tại $2\theta \approx 26,7$ (độ). Các mẫu B_{25} , B_{30} không còn đỉnh đặc trưng

của quartz, chứng tỏ mẫu đã thủy tinh hóa tốt hơn. Đỉnh đặc trưng với tinh thể quartz của mẫu B_{05} - B_{10} rất thấp có thể liên quan tới hiện tượng biến đổi phối trí của B_2O_3 (5-10%k.l.) khi có mặt Na_2O [11]. Nhìn chung, tất cả các mẫu đều có thành phần pha chính là pha vô định hình.

Kết luận

B_2O_3 trong khoảng 0-23,08% làm giảm nhiệt độ chảy của men frit trong hệ SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - Li_2O - K_2O - ZnO - B_2O_3 có thành phần hóa (%k.l.) SiO_2 : 52,87; Al_2O_3 : 15,49; Na_2O : 14,33; Li_2O : 7,17; K_2O : 4,40; ZnO : 5,74. Với các nguyên liệu soda (Na_2CO_3), cát (SiO_2), kẽm oxit (ZnO), axit boric (H_3BO_3), lithi cacbonat (Li_2CO_3), nepheline ($(K,Na)AlSiO_4$) được dùng cho thấy nhiệt độ giảm từ 868°C xuống 721°C.

Với hệ men được chọn, trong khoảng thành phần (%k.l.) B_2O_3 nhỏ hơn 23,08%, có thể tính nhiệt độ chảy theo công thức sau:

$$T_{ct} = -6,46x + 870,19 \text{ (với } R^2=0,9917)$$

Khi thêm B_2O_3 vào thành phần, men sẽ thủy tinh hóa tốt hơn, có khoảng biến đổi nhiệt độ tạo pha lỏng từ cầu sang chảy tràn dài hơn. Điều này giải thích cho việc men có B_2O_3 thường chảy đều, bóng và đẹp, thích hợp cho men trang trí các sản phẩm thủy tinh hay sứ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này nhận được sự hỗ trợ từ Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số T-CNVL-2017-09. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Casasola, J. Ma Rincon, M. Romero (2012), "Glass-ceramic glazes for ceramic tiles", *J. Mater. Sci.*, **47**, pp.553-582.
- [2] T.P.G. Rosales-Sosa, J. Lira-Olivares, J.B. Carda-Castelló (2013), "Effect of Fluxing Additives in Iron-rich Frits and Glazes in the Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO - Al_2O_3 System", *Interceram.*, **2**, pp.126-130.
- [3] Đỗ Quang Minh (2015), *Kỹ thuật sản xuất vật liệu gốm sứ*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.
- [4] M. Katz (2012), "Boron in glazes", *Ceramics monthly*.
- [5] O.V.S.A.M. Salakhov, V.I. Remiznikova, and V.G. Khozin (2001), "Low - melting glaze for structural ceramics", *Glass and Ceramics*, **58(5-6)**, pp.174-175.
- [6] M.P.M. Gomez-Tena, E. Bou, S. Cook, M. Galindo (2010), "Use of a new borate raw material for glaze formulation", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **49(4)**, pp.319-326.
- [7] C. Venturelli (2011), "Heating Microscopy and its Applications", *Microscopy Today*, **19**, pp.20-25.
- [8] C.B. Francesco Montanari, Paola Miselli, Miriam Hanuskova (2013), "Application of heating microscopy on sintering and melting behaviour of natural sands of archaeological interest", *Ceramics - Silikáty*, **57(3)**, pp.258-264.
- [9] M.E.S. Link (2004), "Glaze characterisation using the hot stage microscope: a practical approach", *Castellón (Spain) Qualicer*, pp.100-105: <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/0432220e.pdf>.
- [10] B. Burzacchini (1996), "Use of the hot stage microscope to evaluate of frits and glazes at different heating rates", *Castellón (Spain) Qualicer*, pp.701-709: <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9622120e.pdf>.
- [11] A.H. Silver, P.J. Bray (1958), "Nuclear magnetic resonance absorption in Glass. I. Nuclear Quadrupole Effects in Boron Oxide, Soda-Boric Oxide, and Borosilicate Glasses", *The Journal of Chemical Physics*, **29(5)**, pp.984-990. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1744697>.

Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải nhà máy mía đường của cây Mái dầm (*Cryptocoryne ciliata* Wydler)

Lê Mỹ Hạnh^{1*}, Nguyễn Thanh Bình², Trương Hoàng Đan³

¹Sở Khoa học và Công nghệ Hậu Giang

²Viện Nghiên cứu Phát triển Đồng bằng sông Cửu Long, Trường Đại học Cần Thơ

³Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Ngày nhận bài 12/3/2019; ngày chuyển phản biện 14/3/2019; ngày nhận phản biện 11/4/2019; ngày chấp nhận đăng 2/5/2019

Tóm tắt:

Nước thải nhà máy đường trên địa bàn tỉnh Hậu Giang với thành phần chủ yếu là các chất ô nhiễm hữu cơ, khi thải ra sẽ làm ô nhiễm môi trường xung quanh. Tuy nhiên, với thành phần các chất ô nhiễm như trên có thể xử lý bằng phương pháp sinh học (bãi lọc ngập nước). Khảo sát sự phân bố của thực vật thủy sinh khu vực gần các nhà máy đường cho thấy cây Mái dầm xuất hiện khá nhiều, khả năng sinh trưởng và phát triển tốt. Tiến hành thí nghiệm 2 nhân tố khảo sát khả năng xử lý nước thải nhà máy đường của cây Mái dầm ở các mức nồng độ 100% nước thải, 50% nước thải và 25% nước thải, lấy mẫu nước trong các thùng thí nghiệm phân tích ở các ngày thứ 1, 3, 5 và 10 cho thấy nồng độ các chất ô nhiễm giảm dần theo thời gian, ở nghiệm thức có cây Mái dầm, nồng độ các chất ô nhiễm giảm nhiều hơn so với nghiệm thức không có cây Mái dầm với các chỉ tiêu phân tích gồm pH, TSS, COD, T-N, T-P. Do đó, cây Mái dầm có thể xử lý được nước thải từ nhà máy đường. Hầu hết các chỉ tiêu đều đạt dưới ngưỡng cho phép xả thải vào nguồn nước sử dụng cho cấp nước sinh hoạt theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN40:2011 BTNMT (cột A₂). Tuy nhiên, chỉ tiêu TSS và COD đến ngày thứ 10 vẫn còn khá cao so với quy chuẩn. Do vậy, cần nghiên cứu thêm về thời gian xử lý để các chỉ tiêu đều đạt khi xả thải.

Từ khóa: cây Mái dầm, Hậu Giang, nhà máy đường, xử lý nước thải.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Hậu Giang có 3 nhà máy đường công suất trên 2.000 tấn mía cây mỗi ngày là các nhà máy Vị Thanh, Phụng Hiệp (thuộc Công ty Cổ phần mía đường Casuco) và Nhà máy đường Long Mỹ Phát (thuộc Công ty Mía đường cồn Long Mỹ Phát). Nước thải nhà máy đường trên địa bàn tỉnh có các thông số ô nhiễm khá cao như TSS, COD, BOD₅... vượt mức quy định của QCVN 40:2011 (cột A), là nguyên nhân chính gây ô nhiễm nước mặt trên các dòng sông tại các khu vực này [1-3].

Trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu về khả năng hấp thu dinh dưỡng và sinh trưởng của thực vật thủy sinh trong nước thải ô nhiễm hữu cơ. Nhóm các loài thực vật thủy sinh sống trôi nổi như lục bình, bèo tai chuột, bèo hoa dâu... và nhóm các loài thực vật nửa ngập nước như sậy, bèo bồng... được sử dụng như là một yếu tố chỉ thị môi trường thông qua sự phân bố cũng như những đặc điểm sinh học có thể quan sát bằng mắt thường [4-7]. Phương pháp này đã được ứng dụng nhiều ở các nước vùng ôn đới như Đan Mạch, Đức, Hoa Kỳ, Thụy Sĩ... để đánh giá chất lượng môi trường phục vụ cho công tác giám sát và quản lý [5, 8].

Trong bài viết này, bước đầu nhóm nghiên cứu đã phân tích chất lượng nước khu vực các nhà máy đường ở những nơi có cây

Mái dầm mọc cho thấy, nồng độ các chất ô nhiễm thấp [trong giới hạn quy định của QCVN 08:2008 (cột A₂)], do đó nhiều khả năng loại cây này có đóng góp trong việc làm giảm các chất ô nhiễm trong nước thải nhà máy đường.

Cây Mái dầm (*Cryptocoryne ciliata* Wydler) là thực vật có thân ngầm trong bùn, lá đứng, phiến tròn dài thon, cao đến 30 cm, nhọn hai đầu, gân phụ xéo, không dày lắm, cuống dài đến 20 cm, phát hoa giữa lá, mo thon màu đỏ, bìa có rìa dài, ống dài 15-17 cm, phù ở đáy (nơi thụ), buồng nhỏ, có phần đực cách phần cái, noãn sào 6-7 noãn. Nang có cạnh tròn, to 3-4 cm, hạt dài 8 mm [7]. Mái dầm có tới 50 loài, phân bố từ Ấn Độ, nam Trung Quốc, các nước Đông Dương đến Malaysia, Indonesia. Ở nước ta có 3 loài, gặp ở các tỉnh phía Nam, cây sống ở các cửa sông và rừng ngập mặn ven biển. Theo quan sát của nhóm nghiên cứu, loại cây này phân bố rộng rãi tại khu vực các nhà máy đường ở Hậu Giang. Do đó, nghiên cứu này được tiến hành nhằm tìm hiểu khả năng hấp phụ hoặc loại bỏ các thành phần ô nhiễm ra khỏi nước thải nhà máy đường của cây Mái dầm bằng thí nghiệm hai nhân tố (có và không có cây Mái dầm, và các mức độ pha loãng nước thải khác nhau) để ứng dụng vào thực tiễn xử lý ô nhiễm nước mặt tại khu vực quanh nhà máy đường ở Hậu Giang và các nơi có điều kiện tương tự.

*Tác giả liên hệ: myhanhle@gmail.com

Studying the wastewater treatment ability of *Cryptocoryne ciliata* Wydler for sugarcane factories

My Hanh Le^{1*}, Thanh Binh Nguyen², Hoang Dan Truong³

¹Department of Science and Technology Hau Giang Province

²Mekong Delta Development Research Institute, Can Tho University

³College of Environment and Natural Resources, Can Tho University

Received 12 March 2019; accepted 2 May 2019

Abstract:

Wastewater from sugarcane factories in Hau Giang province with the high level of organic materials could create pollution when released into the surrounding environment. However, this problem could be solved by biological methods such as wetland treatment. Preliminary survey about distribution of aquatic flora surrounding the sugarcane factory areas realized that there were a lot of *Cryptocoryne ciliata* Wydler plants growing well. To study the wastewater treatment ability of *Cryptocoryne ciliata* Wydler, we designed an experiment with 2 factors: (1) with and without the plants, and (2) dilution of wastewater from sugarcane factories at 3 concentration levels as 100%, 50%, and 25%. Water in the experimental boxes taken to analyze at days 1, 3, 5, and 10 after treatment showed that the level of pollution reduced by time, and the presence of *Cryptocoryne ciliata* Wydler made better environments compared with the treatments without the plants by reducing the level of pollution through such water parameters as pH, TSS, COD, T-N, and T-P. Therefore, this kind of plants can be used for wastewater treatment from sugarcane factories. Results showed that most of experimental parameters met the requirement of National Technical Regulation on Industrial Wastewater (QCVN40:2011/BTNMT, column A). However, the TSS and COD after 10 days of treatment were still higher than those in the regulation. Therefore, it is necessary to conduct further researches about treatment time to ensure that all parameters meet the regulation.

Keywords: *Cryptocoryne ciliata* Wydler, Hau Giang, sugarcane factory, wastewater treatment.

Classification number: 2.7

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

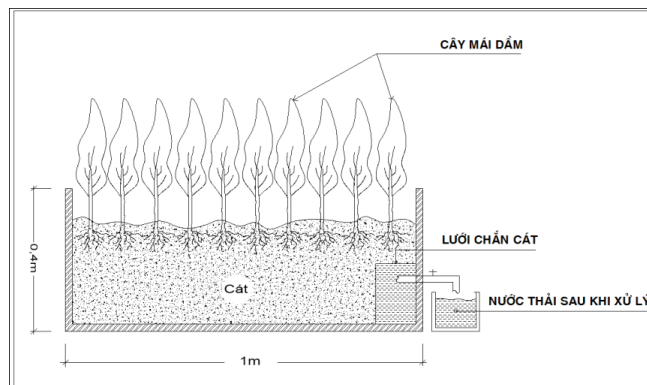
Nghiên cứu khả năng hấp phụ hoặc loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải nhà máy đường của cây Mái dầm (*Cryptocoryne ciliata* Wydler). Trong nghiên cứu này, những cây Mái dầm ở gần khu vực nhà máy đường được lựa chọn là những cây trưởng thành, có kích cỡ tương đối đồng đều (cao khoảng từ 50-58 cm), rửa sạch trước khi đưa vào mô hình thí nghiệm với trọng lượng bình quân là $94,5 \pm 6,4$ g/cây.

Bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với 4 lần lặp lại theo hai nhân tố là: (1) không có cây Mái dầm và có cây Mái dầm; (2) các mức độ pha loãng nước thải nhà máy đường 100%, 50% và 25%. Do vậy, thí nghiệm có 6 nghiệm thức kép như sau: nghiệm thức 1: 100% nước thải, không có cây Mái dầm; nghiệm thức 2: 50% nước thải, không có cây Mái dầm; nghiệm thức 3: 25% nước thải, không có cây Mái dầm; nghiệm thức 4: 100% nước thải, có cây Mái dầm; nghiệm thức 5: 50% nước thải, có cây Mái dầm; nghiệm thức 6: 25% nước thải, có cây Mái dầm.

Mô hình thí nghiệm

Mô hình thí nghiệm được thiết kế như mô tả ở hình 1. Thùng trồng có kích thước dài, rộng, cao là 1,0x0,6x0,4 m; có bố trí ống để lấy nước thải sau xử lý. Cát thô rửa sạch bằng cách cho vào chậu và ngâm xả với nước máy 4 lần. Chiều cao lớp cát trong thùng 30 cm, phù hợp với độ dài rễ cây Mái dầm. Các nghiệm thức có cây Mái dầm được trồng với mật độ 10-12 cây/thùng. Nước thải được lấy từ Nhà máy đường Vị Thanh.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm xử lý nước thải nhà máy đường bằng cây Mái dầm.

Các chỉ tiêu thí nghiệm

Các chỉ tiêu theo dõi chất lượng nước bao gồm pH, tổng chất rắn lơ lửng (TSS - Total Suspended Solids), nhu cầu oxy hóa học (COD - Chemical Oxygen Demand), tổng đạm (T-N - Total Nitrogen), tổng lân (T-P - Total Phosphorus). Tần suất lấy mẫu là 1, 3, 5 và 10 ngày sau khi bố trí thí nghiệm. Phương pháp phân tích các chỉ tiêu: xác định pH theo TCVN6492:2011; xác định TSS theo TCVN6625:2000; xác định COD theo TCVN6491:1999; xác

định T-N theo TCVN5988-1995; xác định T-P theo TCVN6202-2008.

Phương pháp phân tích số liệu

Số liệu thí nghiệm được phân tích theo phương pháp phương sai hai nhân tố (Two-way ANOVA); trong đó nhân tố thứ nhất là có và không có sự hiện diện cây Mái dầm và nhân tố thứ hai là ba mức độ pha loãng nước thải nhà máy đường (100, 50 và 25%). Phép thử Duncan được sử dụng để kiểm định thống kê ở mức ý nghĩa 5% thông qua phần mềm SPSS phiên bản 20 [7].

Kết quả nghiên cứu

Giá trị pH

Chỉ tiêu pH là đại lượng đặc trưng tính axit và tính kiềm của nước, pH có ý nghĩa quan trọng trong xử lý nước và nước thải, ảnh hưởng đến các hoạt động sống của vi sinh vật trong nước, cần được giám sát và điều chỉnh ở môi trường tối ưu, có lợi cho sự tham gia của vi sinh vật trong xử lý sinh học [9]. Ảnh hưởng của cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đến chỉ tiêu pH trong nước thải nhà máy đường qua các lần lấy mẫu được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đến chỉ tiêu pH trong nước thải nhà máy đường theo thời gian.

	Ngày lấy mẫu			
	1	3	5	10
Mức ý nghĩa				
- Sự hiện diện cây Mái dầm	0,001	0,000	0,121	0,048
- Nồng độ pha loãng	0,104	0,005	0,093	0,187
- Tương tác	0,853	0,863	0,031	0,029
Trung bình yếu tố cây Mái dầm				
- Không có cây Mái dầm	7,37	7,18	6,73	6,80
- Có cây Mái dầm	6,78	6,93	6,62	6,61
Trung bình yếu tố pha loãng				
- 100% nước thải	7,20	7,08 ^b	6,59	6,63
- 50% nước thải	6,84	7,18 ^b	6,79	6,83
- 25% nước thải	7,18	6,91 ^a	6,65	6,66
Trung bình nghiệm thức				
1. 100% nước thải, không cây Mái dầm	7,55 ^d	7,23 ^{cd}	6,50 ^a	6,55 ^a
2. 50% nước thải, không cây Mái dầm	7,13 ^{bcd}	7,30 ^d	6,90 ^b	7,08 ^b
3. 25% nước thải, không cây Mái dầm	7,43 ^{cd}	7,03 ^{bc}	6,80 ^b	6,78 ^{ab}
4. 100% nước thải, có cây Mái dầm	6,85 ^{ab}	6,93 ^{ab}	6,68 ^{ab}	6,70 ^a
5. 50% nước thải, có cây Mái dầm	6,55 ^a	7,05 ^{bc}	6,68 ^{ab}	6,58 ^a
6. 25% nước thải, có cây Mái dầm	6,93 ^{abc}	6,80 ^a	6,50 ^a	6,55 ^a

Ghi chú: trong cùng một cột, các số theo sau có cùng ký tự thì không khác biệt qua phép thử Duncan ở mức ý nghĩa 5%.

Kết quả cho thấy, cây Mái dầm có tác dụng làm giảm giá trị pH ở lần lấy mẫu ngày 1, ngày 3 và ngày 10 ($P < 0,05$) nhưng không khác biệt ở lần lấy mẫu ngày thứ 5 ($P > 0,05$). Mặc dù không khác biệt qua thống kê nhưng pH ở các nghiệm thức có cây Mái dầm có xu hướng thấp hơn so với không có sự hiện diện của cây. Yếu tố pha loãng không có ảnh hưởng đến giá trị pH qua các lần lấy mẫu ngày 1, ngày 5 và ngày 10 ($P > 0,05$). Riêng ngày lấy mẫu thứ 3, yếu tố pha loãng có ảnh hưởng đến pH, giá trị pH đạt thấp nhất ở nồng độ pha loãng 25% (pH=6,91), khác biệt có ý nghĩa thống kê so với các nồng độ 50% (pH=7,18) và nồng độ 100% (pH=7,08).

Kết quả còn cho thấy, không có tương tác giữa hai nhân tố thí nghiệm ở lần lấy mẫu ngày 1 và ngày 3, nhưng có tương tác ở 2 lần lấy mẫu về sau vào ngày 5 và ngày 10 (bảng 1). Nhìn chung, giá trị pH không dao động nhiều giữa các nghiệm thức và có xu hướng giảm dần theo thời gian.

Tổng chất rắn lơ lửng (TSS)

TSS là các hạt nhỏ hữu cơ hoặc vô cơ lơ lửng trong nước thải. Khi vận tốc của dòng chảy bị giảm xuống (khi chảy vào các nơi có tiết diện ướt lớn hơn), phần lớn các chất rắn lơ lửng sẽ bị lắng xuống đáy hồ, những hạt không lắng được sẽ tạo thành độ đục của nước. Các chất lơ lửng hữu cơ sẽ tiêu thụ oxy để phân hủy làm giảm oxy hòa tan (DO) trong nước [10]. Theo nghiên cứu [11], nồng độ các chất lơ lửng cao làm mất độ trong của nước, làm giảm quá trình quang hợp, kết hợp với các hợp chất độc và các kim loại nặng làm tăng nhiệt độ của nước thông qua quá trình hấp thụ ánh sáng mặt trời. Kết quả phân tích chỉ tiêu TSS theo các nhân tố thí nghiệm được thể hiện ở bảng 2. Cả nhân tố cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đều có ảnh hưởng đến tổng chất rắn lơ lửng ở tất cả các lần lấy mẫu ($P < 0,05$). Chỉ tiêu TSS thấp hơn có ý nghĩa thống kê ở các nghiệm thức có cây Mái dầm. Nồng độ pha loãng cũng có tác dụng làm giảm TSS, giá trị TSS đạt cao nhất khi nước thải 100%, giảm dần ở nồng độ pha loãng 50% và thấp nhất ở nồng độ 25%. Sự tương tác giữa hai nhân tố thí nghiệm thể hiện rất rõ qua bảng 2. Nhìn chung, cây Mái dầm có tác dụng làm giảm TSS trong nước thải nhà máy đường. Nước thải càng được pha loãng thì TSS càng giảm. Kết quả còn cho thấy chỉ tiêu này giảm dần qua thời gian ở tất cả các nghiệm thức.

Bảng 2. Ảnh hưởng của cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đến chỉ tiêu TSS trong nước thải nhà máy đường theo thời gian.

	Ngày lấy mẫu			
	1	3	5	10
Mức ý nghĩa				
- Sự hiện diện cây Mái dầm	0,000	0,000	0,000	0,000
- Nồng độ pha loãng	0,000	0,000	0,000	0,000
- Tương tác	0,000	0,000	0,000	0,000
Trung bình yếu tố cây Mái dầm				
- Không có cây Mái dầm	309,9	277,5	273,3	261,2
- Có cây Mái dầm	277,7	203,0	140,7	111,2
Trung bình yếu tố pha loãng				
- 100% nước thải	528,5 ^c	451,6 ^c	395,2 ^c	363,6 ^c
- 50% nước thải	243,3 ^b	185,5 ^b	148,8 ^b	132,9 ^b
- 25% nước thải	109,6 ^a	83,6 ^a	76,9 ^a	62,2 ^a
Trung bình nghiệm thức				
1. 100% nước thải, không cây Mái dầm	557,2 ^f	530,4 ^f	524,4 ^c	506,1 ^c
2. 50% nước thải, không cây Mái dầm	255,7 ^d	194,1 ^d	190,2 ^c	180,9 ^c
3. 25% nước thải, không cây Mái dầm	116,9 ^b	107,9 ^b	105,2 ^b	96,6 ^b
4. 100% nước thải, có cây Mái dầm	499,8 ^c	372,9 ^c	266,1 ^d	221,0 ^d
5. 50% nước thải, có cây Mái dầm	231,0 ^c	176,8 ^c	107,5 ^b	84,9 ^b
6. 25% nước thải, có cây Mái dầm	102,3 ^a	59,3 ^a	48,7 ^a	27,7 ^a

Ghi chú: trong cùng một cột, các số theo sau có cùng ký tự thì không khác biệt qua phép thử Duncan ở mức ý nghĩa 5%.

Tổng đạm (T-N)

Nitơ (đạm) là một dưỡng chất quan trọng cho sự phát triển của các sinh vật do nó là một nguyên tố cần thiết để tạo nên các protein và axit nucleic. Do đó, các số liệu về nitơ rất cần thiết để đánh giá xem nước thải đó có thể xử lý được bằng các biện pháp sinh học hay không. Nếu nước thải thiếu nitơ ta phải bổ sung nitơ để có thể xử lý nó bằng biện pháp sinh học, và nếu trong nước thải có quá nhiều nitơ thì cần loại bỏ để khống chế sự phát triển của tảo ở các vùng nước tiếp nhận [12]. Kết quả thí nghiệm cho thấy cả hai nhân tố cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đều có tác dụng làm giảm T-N trong nước ($P < 0,05$). Chỉ tiêu này cũng giảm dần theo thời gian. Bảng 3 cho thấy, T-N trung bình ở các nghiệm thức không có cây Mái dầm ở ngày lấy mẫu thứ 1 là 8,56 mg/l trong khi nghiệm thức có cây Mái dầm là 6,39 mg/l, chỉ tiêu này đến ngày thứ 10 giảm tương ứng còn 7,07 mg/l khi không có cây và chỉ 1,36 mg/l khi có cây Mái dầm. T-N trung bình ở ngày lấy mẫu thứ nhất tương ứng các mức độ pha loãng 100, 50 và 25% lần lượt là 13,3; 6,16 và 2,94 mg/l, đến ngày thứ 10 giảm còn 7,30; 3,46 và 1,88 mg/l. Kết quả còn cho thấy có sự tương tác giữa 2 nhân tố thí nghiệm ở các lần lấy mẫu, trừ ngày thứ 3 (bảng 3).

Bảng 3. Ảnh hưởng của cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đến chỉ tiêu T-N trong nước thải nhà máy đường theo thời gian.

	Ngày lấy mẫu			
	1	3	5	10
Mức ý nghĩa				
- Sự hiện diện cây Mái dầm	0,000	0,000	0,000	0,000
- Nồng độ pha loãng	0,000	0,000	0,000	0,000
- Tương tác	0,000	0,133	0,000	0,000
Trung bình yếu tố cây Mái dầm				
- Không có cây Mái dầm	8,56	7,87	7,53	7,07
- Có cây Mái dầm	6,39	4,81	1,99	1,36
Trung bình yếu tố pha loãng				
- 100% nước thải	13,3 ^c	11,54 ^c	8,01 ^c	7,30 ^c
- 50% nước thải	6,16 ^b	4,78 ^b	4,06 ^b	3,46 ^b
- 25% nước thải	2,94 ^a	2,70 ^a	2,20 ^a	1,88 ^a
Trung bình nghiệm thức				
1. 100% nước thải, không cây Mái dầm	14,80 ^f	13,02 ^f	12,45 ^e	11,63 ^f
2. 50% nước thải, không cây Mái dầm	6,70 ^d	6,55 ^d	6,43 ^d	6,18 ^c
3. 25% nước thải, không cây Mái dầm	4,18 ^b	4,03 ^c	3,70 ^c	3,40 ^d
4. 100% nước thải, có cây Mái dầm	11,85 ^e	10,05 ^e	3,58 ^c	2,98 ^c
5. 50% nước thải, có cây Mái dầm	5,63 ^c	3,00 ^b	1,70 ^b	0,75 ^b
6. 25% nước thải, có cây Mái dầm	1,70 ^a	1,38 ^a	0,70 ^a	0,35 ^a

Ghi chú: trong cùng một cột, các số theo sau có cùng ký tự thì không khác biệt qua phép thử Duncan ở mức ý nghĩa 5%.

Tổng lân (T-P)

Phốt pho (lân) rất cần thiết cho sự sinh trưởng của tảo và một số sinh vật khác. Do đó để khống chế hiện tượng tảo nở hoa ta phải loại bỏ phốt pho ra khỏi nước thải. Thêm vào đó vi khuẩn trong các

hệ thống xử lý sinh học cần phốt pho để tăng trưởng và biến dưỡng các hợp chất hữu cơ, do đó cần phải xem xét cung cấp một lượng phốt pho thích hợp để chúng có thể hoạt động hiệu quả [13]. Kết quả thí nghiệm ở bảng 4 cho thấy, nhân tố sự hiện diện của cây Mái dầm và yếu tố pha loãng đều có ảnh hưởng đến chỉ tiêu T-P trong nước và có sự tương tác giữa hai nhân tố này ở các lần lấy mẫu từ ngày 1 đến ngày 10 ($P < 0,05$). Ở ngày thứ nhất, T-P trung bình ở các nghiệm thức không có cây Mái dầm là 6,95 mg/l so với có cây là 5,23 mg/l; đến ngày thứ 10, T-P trung bình ở các nghiệm thức không có cây giảm còn 5,56 mg/l, trong khi đó ở các nghiệm thức có cây Mái dầm thì T-P trung bình chỉ còn 0,85 mg/l. Đối với yếu tố pha loãng, T-P khác biệt có ý nghĩa giữa các nồng độ, T-P trung bình đạt cao nhất ở nồng độ chất thải chưa được pha loãng (100%) và giảm ở mức độ pha loãng 50%, thấp nhất ở mức độ pha loãng 25% ở tất cả các đợt lấy mẫu từ ngày 1 đến ngày 10. Như vậy, cây Mái dầm có tác dụng làm giảm lân trong nước và nồng độ chất thải pha càng loãng thì lân càng giảm.

Bảng 4. Ảnh hưởng của cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đến chỉ tiêu T-P trong nước thải nhà máy đường theo thời gian.

	Ngày lấy mẫu			
	1	3	5	10
Mức ý nghĩa				
- Sự hiện diện cây Mái dầm	0,000	0,000	0,000	0,000
- Nồng độ pha loãng	0,000	0,000	0,000	0,000
- Tương tác	0,000	0,000	0,000	0,000
Trung bình yếu tố cây Mái dầm				
- Không có cây Mái dầm	6,95	6,50	6,14	5,56
- Có cây Mái dầm	5,23	3,67	1,37	0,85
Trung bình yếu tố pha loãng				
- 100% nước thải	10,83 ^c	9,73 ^c	6,68 ^c	5,74 ^c
- 50% nước thải	5,18 ^b	3,60 ^b	3,13 ^b	2,71 ^b
- 25% nước thải	2,26 ^a	1,93 ^a	1,46 ^a	1,15 ^a
Trung bình nghiệm thức				
1. 100% nước thải, không cây Mái dầm	11,93 ^f	11,05 ^f	10,85 ^e	9,83 ^f
2. 50% nước thải, không cây Mái dầm	5,70 ^d	5,60 ^d	5,08 ^d	4,78 ^c
3. 25% nước thải, không cây Mái dầm	3,23 ^b	2,85 ^c	2,50 ^c	2,05 ^d
4. 100% nước thải, có cây Mái dầm	9,73 ^c	8,40 ^c	2,50 ^c	1,65 ^c
5. 50% nước thải, có cây Mái dầm	4,65 ^c	1,60 ^b	1,18 ^b	0,65 ^b
6. 25% nước thải, có cây Mái dầm	1,30 ^a	1,00 ^a	0,43 ^a	0,25 ^a

Ghi chú: trong cùng một cột, các số theo sau có cùng ký tự thì không khác biệt qua phép thử Duncan ở mức ý nghĩa 5%.

Nhu cầu oxy hóa học (COD)

COD là đại lượng dùng để đánh giá mức độ nhiễm bẩn của nguồn nước, đó là lượng oxy cần thiết để oxy hóa hết các hợp chất hữu cơ có trong nước, nước càng nhiễm bẩn thì hàm lượng chất hữu cơ càng cao. Nước bị nhiễm bẩn bởi các chất hữu cơ là do chất thải sinh hoạt và công nghiệp, sản xuất nông nghiệp, tạo điều kiện dễ dàng cho các loại vi sinh vật phát triển. Nước bị nhiễm bẩn (có độ oxy hóa cao) làm giảm hiệu quả của các quá trình xử lý và tồn

hiều hóa chất trong công tác khử trùng [13].

Bảng 5 cho thấy sự hiện diện của cây Mái dầm và nồng độ pha loãng có ảnh hưởng đến chỉ tiêu COD ở hầu hết các đợt lấy mẫu. Ở ngày lấy mẫu thứ nhất, COD trung bình ở các nghiệm thức không có cây Mái dầm là 1043,5 mg/l so với 802,1 mg/l khi có cây; đến ngày thứ 10, chỉ tiêu này giảm tương ứng là 901,7 mg/l không có cây và 378,3 mg/l khi có cây. Tương tự, ở ngày thứ nhất nồng độ chất thải 100% thì COD trung bình là 1365,3 mg/l, pha loãng 50% còn 985,3 mg/l và nồng độ pha loãng 25% thì COD chỉ còn 417,8 mg/l; đến ngày thứ 10, COD giảm tương ứng với các nồng độ pha loãng 100, 50 và 25% lần lượt là 1107,2 mg/l, 565,0 mg/l và 247,8 mg/l. Như vậy, chất thải càng được pha loãng thì COD càng giảm theo thời gian, và ở các nghiệm thức có cây Mái dầm thì tốc độ giảm COD càng nhanh. Qua đó cho thấy cây Mái dầm có tác dụng làm giảm COD trong nước thải nhà máy đường.

Bảng 5. Ảnh hưởng của cây Mái dầm và nồng độ pha loãng đến chỉ tiêu COD trong nước thải nhà máy đường theo thời gian.

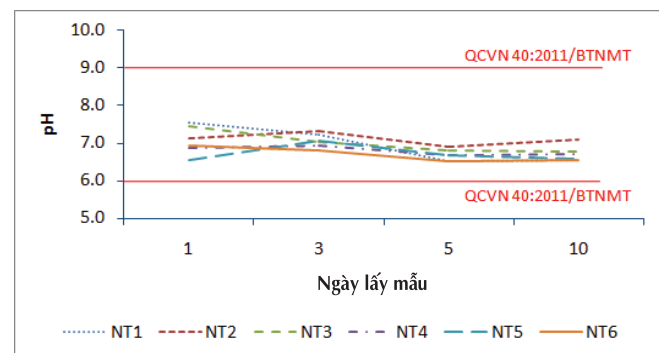
	Ngày lấy mẫu			
	1	3	5	10
Mức ý nghĩa				
- Sự hiện diện cây Mái dầm	0,062	0,000	0,031	0,000
- Nồng độ pha loãng	0,000	0,000	0,425	0,000
- Tương tác	0,214	0,000	0,684	0,000
Trung bình yếu tố cây Mái dầm				
- Không có cây Mái dầm	1043,5	966,3	1214,3	901,7
- Có cây Mái dầm	802,1	663,2	510,2	378,3
Trung bình yếu tố pha loãng				
- 100% nước thải	1365,3 ^c	1257,9 ^c	1145,3	1107,2 ^c
- 50% nước thải	985,3 ^b	818,5 ^b	689,6	565,0 ^b
- 25% nước thải	417,8 ^a	367,8 ^a	751,7	247,8 ^a
Trung bình nghiệm thức				
1. 100% nước thải, không cây Mái dầm	1642,3 ^c	1535,4 ^c	1463,7 ^b	1452,6 ^f
2. 50% nước thải, không cây Mái dầm	1042,1 ^b	943,3 ^d	898,7 ^{ab}	885,2 ^e
3. 25% nước thải, không cây Mái dầm	446,2 ^a	420,3 ^b	1280,4 ^{ab}	367,2 ^c
4. 100% nước thải, có cây Mái dầm	1088,4 ^b	980,5 ^d	827,0 ^{ab}	761,8 ^d
5. 50% nước thải, có cây Mái dầm	928,5 ^b	693,7 ^c	480,6 ^{ab}	244,7 ^b
6. 25% nước thải, có cây Mái dầm	389,4 ^a	315,3 ^a	223,1 ^a	128,4 ^a

Ghi chú: trong cùng một cột, các số theo sau có cùng ký tự thì không khác biệt qua phép thử Duncan ở mức ý nghĩa 5%.

Bàn luận

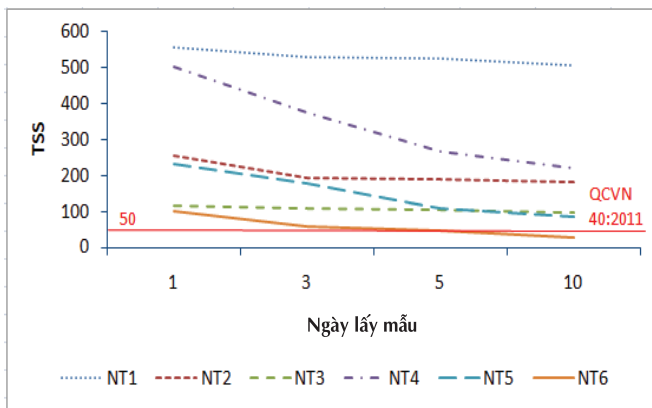
Qua thí nghiệm về khả năng xử lý nước thải nhà máy đường của cây Mái dầm ta thấy, chỉ tiêu pH không hoặc ít chịu tác động bởi sự hiện diện của cây Mái dầm, còn lại các chỉ tiêu TSS, COD, T-N, T-P giảm do tác động pha loãng và sự hiện diện của cây Mái dầm.

Kết quả trình bày ở trên cho thấy, giá trị pH của các nghiệm thức thí nghiệm tương đối ổn định, ít biến động theo thời gian. Trong 6 nghiệm thức, giá trị pH đạt cao nhất ở nghiệm thức 1 (không có cây Mái dầm và nồng độ chất thải 100%) vào ngày thứ nhất là 7,55 và thấp nhất cũng ở nghiệm thức này vào ngày thứ 5 là 6,50. Giá trị pH này rất phù hợp cho các loài động thực vật thủy sinh phát triển. Đối chiếu với Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước được dùng cho cấp nước sinh hoạt (QCVN40:2011/BTNMT, cột A) thì pH nằm trong khoảng cho phép từ 6,0-9,0 (hình 2).



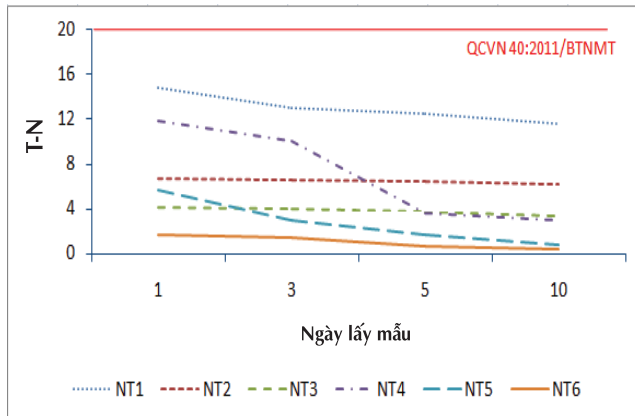
Hình 2. So sánh giá trị pH giữa các nghiệm thức thí nghiệm với QCVN40:2011/BTNMT từ ngày thứ nhất đến ngày thứ 10.

Đối với chỉ tiêu TSS, căn cứ kết quả phân tích số liệu theo các ngày từ ngày 1 đến ngày 10 có và không có sự hiện diện của cây Mái dầm cho thấy, có sự khác biệt ý nghĩa của các yếu tố pha loãng và có sự hiện diện của cây Mái dầm. Cụ thể, ở các nghiệm thức không có cây Mái dầm, chỉ tiêu TSS giảm theo thời gian chủ yếu do tác động pha loãng và lắng tĩnh. Ở các nghiệm thức có cây Mái dầm TSS giảm nhiều hơn, cho thấy ngoài tác động pha loãng và lắng còn có vai trò làm giảm TSS của cây. Ở các cấp nồng độ pha loãng khác nhau, TSS ở các nghiệm thức cũng giảm dần theo thời gian xử lý. Qua thời gian, các hạt keo hay các chất rắn không lắng được sẽ bị loại bỏ một phần do các cơ chế sau: các hạt keo bị loại bỏ bởi các quá trình hoạt động của các vi sinh vật và bởi sự va chạm và kết dính với các chất rắn khác (bởi nội lực và chuyển động Brown). Các chất rắn nổi bám vào bề mặt của cây và bị phân hủy bởi các hoạt động của vi sinh vật hiếu khí. Các chất rắn lắng được sẽ lắng xuống đáy và bị phân hủy bởi vi sinh vật yếm khí [7]. Điều này lý giải cho sự giảm xuống của chỉ tiêu TSS ở nghiệm thức có trồng cây nhiều hơn ở nghiệm thức không trồng cây Mái dầm. Mặc dù cây Mái dầm có tác dụng làm giảm TSS nhưng chỉ có nghiệm thức 6 (nồng độ pha loãng 25% và có cây Mái dầm) từ ngày 5 trở đi chỉ tiêu này mới đạt mức thấp hơn so với quy định của QCVN40:2011/BTNMT, cột A (hình 3). Nói khác đi, đối với chỉ tiêu TSS nước thải nhà máy đường chỉ đủ điều kiện thải ra môi trường khi được xử lý bằng cây Mái dầm với nồng độ pha loãng 25% từ 5 ngày trở lên. Các nghiệm thức không có cây Mái dầm thì chỉ tiêu TSS luôn ở mức cao hơn so với quy chuẩn đến ngày thứ 10. Điều này cho thấy tiềm năng xử lý nước thải của cây Mái dầm là rất cao.



Hình 3. So sánh giá trị TSS giữa các nghiệm thức thí nghiệm với QCVN40:2011/BTNMT từ ngày thứ nhất đến ngày thứ 10.

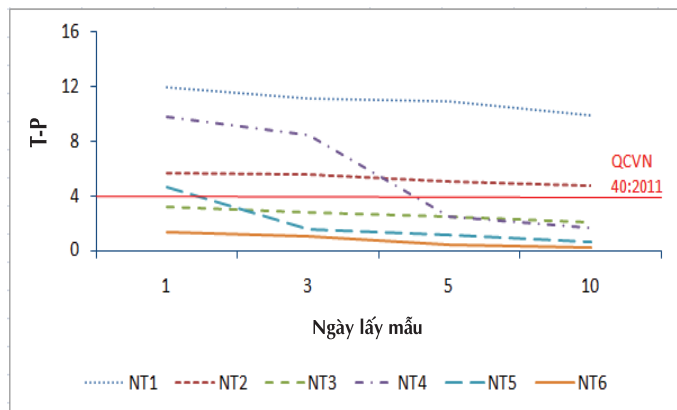
Đối với chỉ tiêu T-N, hình 4 cho thấy nghiệm thức không có cây Mái dầm giá trị T-N cao hơn so với các nghiệm thức có cây Mái dầm, mức độ pha loãng càng cao thì T-N càng giảm, nghĩa là chỉ tiêu T-N giảm do tác động của các yếu tố pha loãng và có sự hiện diện của cây Mái dầm. Hơn nữa, ở các nghiệm thức có cây Mái dầm, T-N thấp hơn ở nghiệm thức đối chứng, có ý nghĩa ở mức 5%. Sự giảm hàm lượng T-N cho thấy có sự tham gia của cây Mái dầm, với vai trò là giá bám cho các vi khuẩn tham gia vào các quá trình amoni hóa, nitrat hóa. Ngoài ra, cây Mái dầm hấp thu chất dinh dưỡng để gia tăng sinh khối cũng làm giảm T-N trong nước thải. So với quy định của QCVN40:2011/BTNMT, cột A thì chỉ tiêu T-N ở các nghiệm thức đều nằm dưới ngưỡng 20 mg/l.



Hình 4. So sánh giá trị T-N giữa các nghiệm thức thí nghiệm với QCVN40:2011/BTNMT từ ngày thứ nhất đến ngày thứ 10.

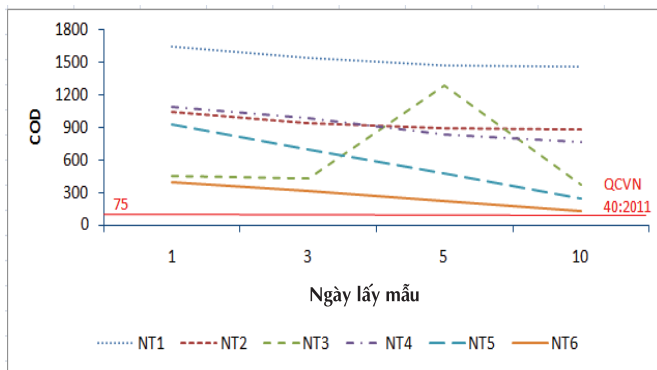
Chỉ tiêu T-P trong nước thải được khử đi do các thực vật thủy sinh hấp thu vào cơ thể, bị hấp phụ hay kết tủa. Trong đó, cơ chế khử photpho bằng hiện tượng kết tủa và hấp phụ góp phần quan trọng nhất. Tuy nhiên, hiệu suất của quá trình này khó có thể tiên đoán được, quá trình hấp phụ và kết tủa phụ thuộc vào các nhân tố như pH, khả năng oxy hóa - khử, hàm lượng sắt, nhôm, canxi và các thành phần sét. Kết quả thí

nghiệm cho thấy có sự thay đổi rõ rệt về T-P giữa nghiệm thức không có và nghiệm thức có trồng cây. T-P của nghiệm thức trồng cây Mái dầm nhỏ hơn so với nghiệm thức đối chứng, có sự khác biệt này chứng tỏ cây Mái dầm đã thích nghi với môi trường có nước thải của nhà máy đường và có vai trò trong việc làm giảm lân trong nước thải. Một trong những nguyên nhân có thể do cây hấp thu lân cho quá trình sinh trưởng và phát triển, hay nói cách khác, cây Mái dầm có khả năng loại bỏ lân ra khỏi nước thải. Hình 5 cho thấy, ở ngày đầu tiên chỉ hai nghiệm thức 3 và 6 có giá trị T-P dưới ngưỡng cho phép xả thải theo QCVN40:2011/BTNMT do nồng độ pha loãng chất thải ở mức thấp 25%. Nhưng từ ngày thứ 5 trở đi, giá trị T-P ở các nghiệm thức có cây Mái dầm giảm dưới ngưỡng quy chuẩn. Do vậy, có thể sử dụng cây Mái dầm để khử lân trong nước thải nhà máy đường.



Hình 5. So sánh giá trị T-P giữa các nghiệm thức thí nghiệm với QCVN40:2011/BTNMT từ ngày thứ nhất đến ngày thứ 10.

Về chỉ tiêu COD, theo thời gian ở nghiệm thức có trồng cây Mái dầm, COD thấp hơn nghiệm thức không trồng cây Mái dầm. Sự giảm COD ở nghiệm thức trồng cây Mái dầm có thể do một phần các chất hữu cơ mang điện tích bị hấp phụ xung quanh bề mặt các hạt cát trong thí nghiệm và rễ cây, một phần các chất hữu cơ lơ lửng hay hòa tan được phân hủy bởi các vi sinh vật có trong nước thải. Ngoài ra, hệ thống rễ cây Mái dầm cũng góp phần làm giảm COD trong nước bằng cách cung cấp diện tích bề mặt để các vi sinh vật bám vào, tạo thành các màng sinh học và vận chuyển oxy từ thân lá đến khu vực xung quanh rễ [11], hỗ trợ cho các vi sinh vật phân hủy hiệu quả các chất hữu cơ. Xét riêng với các nghiệm thức không trồng cây ta thấy, COD trong nước vẫn giảm theo thời gian. Điều này cho thấy, vẫn có quá trình xử lý tự nhiên do hoạt động của tảo và các vi sinh vật làm giảm COD trong nước thải; tuy nhiên, mức giảm thấp hơn so với các nghiệm thức có trồng cây Mái dầm. Do đó, cây Mái dầm có vai trò nhất định trong việc làm giảm COD trong nước. Mặc dù, COD giảm theo thời gian nhưng đến ngày thứ 10 chỉ tiêu COD ở các nghiệm thức vẫn cao hơn so với QCVN40:2011/BTNMT (hình 6). Do vậy, cần nghiên cứu thêm về thời gian xử lý để chỉ tiêu này đạt điều kiện xả thải.



Hình 6. So sánh giá trị COD giữa các nghiệm thức thí nghiệm với QCVN40:2011/BTNMT từ ngày thứ nhất đến ngày thứ 10.

Kết luận

Tiến hành thí nghiệm xử lý nước thải nhà máy đường trên địa bàn tỉnh Hậu Giang với hai nhân tố là có và không có cây Mái dầm và các nồng độ pha loãng nước thải khác nhau qua các mốc thời gian 1, 3, 5 và 10 ngày cho thấy:

- Giá trị pH không ảnh hưởng nhiều bởi các nhân tố thí nghiệm và tương đối ổn định theo thời gian. Giá trị pH dao động trong ngưỡng cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT về nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

- Các chỉ tiêu TSS, COD, T-N, T-P bị ảnh hưởng bởi yếu tố pha loãng và sự hiện diện của cây Mái dầm, và đều giảm theo thời gian ở tất cả các nghiệm thức.

- Các nghiệm thức có cây Mái dầm thì các chỉ tiêu môi trường có xu hướng tốt hơn các nghiệm thức còn lại, do đó, cây Mái dầm có thể được sử dụng trong các bãi lọc sinh học xử lý nước thải nhà máy đường. Tuy nhiên, các chỉ tiêu TSS và COD đến ngày thứ 10 vẫn còn khá cao so với QCVN40:2011/BTNMT về nước thải công

ngiệp. Do vậy, cần nghiên cứu thêm về thời gian xử lý để các chỉ tiêu đều đạt khi xả thải vào nguồn nước theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trung tâm Kỹ thuật Tài nguyên - Môi trường tỉnh Hậu Giang (2008), *Báo cáo đánh giá tác động môi trường của Nhà máy đường Vị Thanh*.
- [2] Trung tâm Kỹ thuật Tài nguyên - Môi trường tỉnh Hậu Giang (2008), *Báo cáo đánh giá tác động môi trường của Nhà máy đường Phụng Hiệp*.
- [3] Trung tâm Kỹ thuật Tài nguyên - Môi trường tỉnh Hậu Giang (2008), *Báo cáo đánh giá tác động môi trường của Nhà máy đường Long Mỹ Phất*.
- [4] T.A. Boer (1983), "Vegetation as an indicator of environment changes", *Springer*, 3-4, pp.375-380.
- [5] H. Brix (2003), *Plants Used in Constructed Wetland and Their Function*, 1st International seminar on the use of aquatic macrophytes for wastewater treatment in constructed wetlands, pp.81-109.
- [6] P. Cooper (2003), *Sizing vertical flow and hybrid constructed wetland systems*, Proceedings of the 1st International seminar on the use of Aquatic macrophytes for wastewater treatment in constructed wetland, pp.195-218.
- [7] Hoàng Trọng và Chu Nguyễn Mộng Ngọc (2008), *Phân tích dữ liệu nghiên cứu với SPSS*, Nhà xuất bản Hồng Đức.
- [8] R.L. Knight, V.W.E. Payne, R.E. Borer, R.A. Clarke JR and J.H. Pries (1999), "Constructed wetlands for livestock wastewater management", *ScienceDirect*, 15(1-2), pp.41-55.
- [9] Lâm Minh Triết và cs (2015), *Xử lý nước thải đô thị và công nghiệp*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.
- [10] Lê Văn Khoa và cs (2012), *Giáo trình chỉ thị sinh học môi trường*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [11] Nguyễn Văn Phước (2014), *Giáo trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học*, Nhà xuất bản Xây dựng.
- [12] A. Melzer (1999), "Aquatic macrophytes as tools for lake management", *Springer*, 395, pp.181-190.
- [13] Lê Hoàng Việt, Nguyễn Võ Châu Ngân (2014), *Giáo trình xử lý nước thải*, Nhà xuất bản Trường Đại học Cần Thơ.

Phát hiện vi khuẩn bằng đĩa giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin

Nguyễn Thị Dung*

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

Ngày nhận bài 15/10/2018; ngày chuyển phản biện 19/10/2018; ngày nhận phản biện 26/11/2018; ngày chấp nhận đăng 18/12/2018

Tóm tắt:

Sự có mặt của các loại vi khuẩn trong môi trường không khí, đất và nước là một trong những nguyên nhân chính gây ra các bệnh về đường hô hấp và các bệnh ngoài da cho con người và các loại vật nuôi. Do đó, việc phát hiện sớm các vi khuẩn quanh môi trường sống là yếu tố then chốt để ngăn chặn mọi nguy hại phát sinh từ vi khuẩn. Trong nghiên cứu này, tác giả thiết kế và xây dựng một giấy lọc nhỏ có đường kính khoảng 0,5 cm được hấp phụ thêm luciferin và enzym luciferase. Giấy lọc này có khả năng định lượng được lượng vi khuẩn trong mẫu thông qua việc định lượng hàm lượng ATP có trong vi khuẩn. Quy trình chế tạo giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin đã được tối ưu hóa. Giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin cho thấy khả năng giữ ổn định luciferase và luciferin trong 30 ngày ở điều kiện nhiệt độ phòng, và khả năng phát hiện nồng độ *E. coli* có thể lên tới $1,17 \times 10^3$ CFU/ml. Phương pháp phát hiện vi khuẩn qua việc định lượng hàm lượng ATP bằng giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin có thể giảm thời gian phát hiện vi khuẩn xuống còn 5 phút. Phương pháp xác định hàm lượng vi khuẩn bằng giấy lọc hấp phụ enzym luciferase và cơ chất luciferin là một phương pháp mới, triển vọng cao trong việc phát triển các cảm biến hóa sinh có độ chính xác cao và cho kết quả nhanh.

Từ khóa: ATP, cảm biến điện hóa, giấy lọc, luciferase, luciferin, vi khuẩn.

Chỉ số phân loại: 2.7

Mở đầu

Các vi sinh vật như vi khuẩn, virus, nấm tiềm ẩn nhiều nguy cơ gây bệnh cho cộng đồng do khả năng phát tán mạnh mẽ qua các môi trường đất, nước, không khí [1, 2]. Con người gặp rất nhiều khó khăn để chống lại sự lây lan của những vi sinh vật này khi chúng bùng phát thành dịch bệnh. Vì chúng có kích thước nhỏ nên rất dễ dàng di chuyển và phát tán trong phạm vi rộng lớn nhờ các dòng dịch chuyển của không khí, gió, nước. Chúng có thể thâm nhập vào cơ thể con người và lây lan qua quá trình hô hấp, bài tiết; từ đó có thể gây ra đại dịch trên phạm vi rộng lớn [3, 4]. Chính vì những nguy cơ tiềm ẩn trên nên việc phát hiện vi sinh vật trong thời gian thực, cho kết quả chính xác là vô cùng cần thiết. Hiện nay có một vài phương pháp truyền thống được dùng để phát hiện vi khuẩn trong môi trường như phương pháp nuôi cấy [5, 6], phương pháp sinh hóa, phương pháp vi điện tử [7, 8], phương pháp xét nghiệm miễn dịch [9], PCR [10, 11]... Tuy nhiên, việc phát hiện vi khuẩn trong thời gian thực gặp nhiều khó khăn do các bước tiến hành thí nghiệm phức tạp và giá thành cao [1]. Cụ thể như, phương pháp nuôi cấy vi khuẩn tốn vài ngày để vi khuẩn có thể lớn và hình thành khuẩn lạc để có thể đếm bằng mắt thường [12, 13]. Hơn nữa, với phương pháp này, chỉ có một lượng nhỏ vi khuẩn (khoảng 10%) có thể nuôi cấy [14], phần lớn còn lại không thể nuôi cấy [2]. Một phương pháp phân tích khác cho độ chính xác cao hơn là PCR [15, 16] nhưng phương pháp này cũng tốn vài giờ để thực hiện, yêu cầu quy trình công nghệ phức tạp và buộc phải được tiến

hành bởi các chuyên gia [1]. Gần đây, phương pháp phát hiện vi sinh vật thông qua việc xác định lượng ATP trong phản ứng phát xạ giữa ATP và luciferin/luciferase đã được nhiều nhà khoa học quan tâm [12, 17]. Trong phản ứng phát xạ luciferin/luciferase, luciferin phản ứng với ATP dưới xúc tác của enzym luciferase để tạo ra oxyluciferin, adenosine monophosphate, và ánh sáng. Ánh sáng phát xạ có bước sóng từ 550 đến 570 nm và được đo lại bằng máy đo quang [18]. Từ tín hiệu cường độ sáng phát xạ đo được ta có thể tính toán được lượng ATP tương ứng tham gia phản ứng và lượng vi khuẩn tương ứng có trong mẫu đã thủy phân ra lượng ATP đó. Tuy nhiên, phương pháp này hiện có nhiều hạn chế, như hoạt độ của enzym luciferase bị giảm nhanh chóng trong điều kiện phòng và dung dịch phản ứng chứa luciferin và luciferase thường tồn thời gian để chuẩn bị. Vậy nên việc phát hiện vi sinh vật theo thời gian thực với các bước tiến hành đơn giản, giá thành thấp vẫn còn là một thách thức lớn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất một giải pháp có thể đo lượng vi khuẩn tại thời gian thực sử dụng giấy lọc đã được tối ưu hóa quá trình hấp phụ hỗn hợp luciferase và luciferin lên bề mặt. Phương pháp này có thể giảm thời gian phát hiện, tăng thời gian hoạt hóa của enzym luciferase ở điều kiện nhiệt độ phòng. Giấy lọc sau khi được hấp phụ enzym luciferase và cơ chất luciferin, có thể bảo quản tại điều kiện nhiệt độ phòng và có thể sử dụng trực tiếp không cần qua các bước tiền xử lý. Khả năng phân tích của giấy lọc với *Escherichia coli* (*E. coli*) theo thời gian bảo quản cũng được khảo sát.

*Email: dung.nguyenthi.tunhien@gmail.com.

Detection of bacteria by adsorption of luciferase and luciferin in paper discs

Thi Dung Nguyen*

University of Engineering and Technology, Hanoi VNU

Received 15 October 2018; accepted 18 December 2018

Abstract:

There are numerous microbes in the air, soil, and water, which is one of the main cause of some respiratory diseases and external ailments in human and livestock. Therefore, the early detection and identification of microorganisms is a key factor to prevent the risks associated with microbial infections. In this study, paper discs (0.5 cm in diameter) was prepared with the adsorption of luciferase and luciferin and used to determine the adenosine triphosphate (ATP) in bacteria. The repetition of sequential adsorption/drying of the reaction solution (luciferase and luciferin) on the paper discs was optimised. The storage stability of the paper discs was about one month at room temperature after the preparation. The paper discs adsorbed with luciferase/luciferin could detect the ATP extracted from *Escherichia coli* (*E. coli*) as low as 1.17×10^3 CFU/ml. ATP evaluation using the paper discs for detection of bacteria may reduce the detection time to less than 5 min. The novel paper discs immobilized with luciferase and luciferin are valuable for the development of fast and sensitive sensors for early detection of microorganisms.

Keywords: ATP, bacteria detection, biosensor, luciferase, luciferin, paper disc.

Classification number: 2.7

Nguyên liệu và phương pháp

Hóa chất và vi khuẩn

Chúng tôi sử dụng luciferin, enzym luciferase, dung dịch đệm pH, dung dịch đệm thủy phân, và chất chuẩn ATP được chứa trong bộ KIT “Roche ATP Bioluminescence Assay Kit HSII” (Sigma-Aldrich; Merck KGaA, Darmstadt, Đức). Hỗn hợp luciferin và luciferase được trộn lẫn theo tỷ lệ nồng độ của bộ Kit và thêm vào 2,5 ml dung dịch đệm (có chứa sẵn ion Mg^{2+}). Dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin vừa pha sẽ được chia nhỏ làm nhiều phần, mỗi phần chứa 200 μ l và được bảo quản lạnh tại nhiệt độ -20°C . Giấy lọc được sử dụng trong thí nghiệm này là giấy lọc cellulose Whatman được mua từ Công ty Sigma-Aldrich (Merck KGaA). Giấy lọc được cắt nhỏ thành những đĩa tròn với đường kính 0,5 cm.

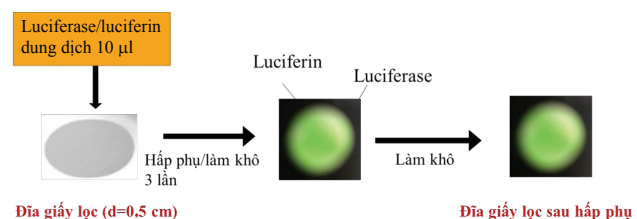
Ánh sáng phát ra từ phản ứng giữa ATP và luciferin/luciferase sẽ được đo cường độ ánh sáng bằng máy luminometer (spectramax-M2, Molecular devices corp., Sunnyvale, CA, USA). Dung dịch dinh dưỡng và agar dinh dưỡng được mua từ Becton & Dickinson, Co. (Franklin Lakes, NJ, USA).

Nuôi cấy vi khuẩn

Với quá trình tiền nuôi cấy, một khuẩn lạc *E. coli* từ trong đĩa thạch nuôi cấy được lấy ra và nhân nuôi trong dung dịch dinh dưỡng (5,0 g Peptone, 3.0 g protein trong 1 lít nước cất) lắc qua đêm với tốc độ 150 vòng/phút và nhiệt độ 37°C . Sau đó, *E. coli* được nuôi cấy lần hai, cũng trong dung dịch dinh dưỡng trên với tỷ lệ dung dịch chứa *E. coli* trong dung dịch dinh dưỡng ban đầu và dung dịch dinh dưỡng mới là 1:100. *E. coli* nuôi đến khi đạt nồng độ khoảng 10^8 CFU/ml sẽ được thu hồi bằng cách ly tâm với tốc độ 13.000 vòng/phút trong 10 phút, sau đó rửa 3 lần với nước, và hòa tan lại với nước cất ở cùng thể tích để thu được dung dịch *E. coli* đã loại bỏ hoàn toàn dung dịch dinh dưỡng.

Tối ưu hóa quá trình hấp phụ luciferase và luciferin lên giấy lọc

Giấy lọc được cắt thành hình tròn với đường kính khoảng 0,5 cm và được tiệt trùng. Tiếp theo, dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin đã chuẩn bị được nhỏ trực tiếp lên trên bề mặt giấy. Sau quá trình nhỏ dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin, giấy lọc được làm khô từ từ trong 2 giờ trong bình kín chứa silica đặt ở nhiệt độ phòng. Quá trình nhỏ hỗn hợp dung dịch và làm khô tự nhiên này được lặp lại vài lần. Cuối cùng, giấy lọc sau khi đã được hấp phụ luciferase và luciferin lên bề mặt, sẽ được làm khô tự nhiên trong bình chứa silica thêm 24 giờ nữa để loại bỏ hoàn toàn nước ra khỏi giấy lọc trước khi có thể sử dụng. Các giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin sau đó sẽ được bảo quản trong bình chứa silica ở nhiệt độ phòng cho tới khi sử dụng. Quy trình chuẩn bị giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin được sơ đồ hóa như hình 1.



Hình 1. Quy trình chuẩn bị giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin.

Đo cường độ ánh sáng phát xạ khi sử dụng giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin

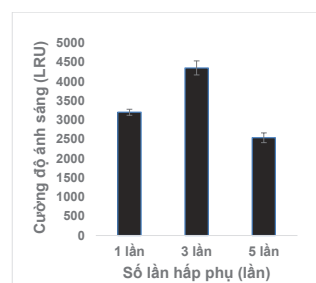
Giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin được lấy ra từ bình bảo quản và đặt vào đĩa 96 lỗ để đo cường độ ánh sáng. Dung dịch *E. coli* sau khi được loại bỏ hoàn toàn dung dịch dinh dưỡng, được lấy 100 μ l và đem thủy phân nhiệt ở 95°C trong 10 phút. Quá trình thủy phân nhiệt này sẽ giúp giải phóng ATP ra khỏi tế bào. Sau đó 50 μ l dung dịch *E. coli* sau khi thủy phân sẽ được nhỏ lên trên bề mặt giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin đã được đặt bên trong

đĩa 96 lỗ. Ngay sau khi dung dịch thủy phân *E. coli* được nhỏ vào giấy lọc, chúng được chuyển đến máy đo cường độ ánh sáng và đo cường độ ánh sáng phát xạ ngay lập tức. Đối với thí nghiệm khảo sát khả năng phân tích của giấy lọc qua thời gian, giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin sẽ được chuẩn bị với số lượng lớn cùng một thời điểm, sau đó đem đi bảo quản trong bình chứa silica ở nhiệt độ thường. Giấy lọc sau đó sẽ được lần lượt lấy ra khỏi bình bảo quản (sau 1, 5, 7, 9, 11, 15, 19, 25, 30, 40, 50, 60 ngày) và đo cường độ ánh sáng phát ra từ mẫu *E. coli* có cùng độ ở tất cả các lần đo.

Kết quả và thảo luận

Tối ưu hóa quá trình hấp phụ luciferase và luciferin lên giấy lọc

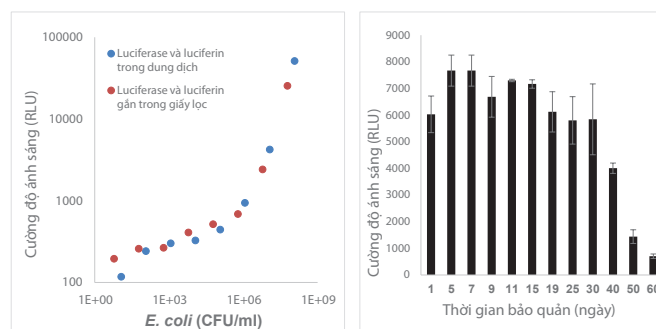
Để có thể đạt được kết quả tốt nhất từ phép đo sử dụng giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin, chúng tôi đã khảo sát để có thể tìm ra lượng dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin tối ưu nhỏ lên giấy lọc và số lần nhỏ/làm khô tối ưu. Đầu tiên, chúng tôi xác định lượng hợp chất luciferase, luciferin cần hấp phụ lên giấy lọc và tối ưu nó. Sử dụng dung dịch hỗn hợp luciferase, luciferin đã được chuẩn bị và giấy lọc thông dụng (kích thước lỗ 2,5 μm) được dùng như một giá đỡ có các lỗ trống nhỏ li ti có thể chứa các phân tử luciferase và luciferin bên trong nó. Để đảm bảo rằng dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin không bị tràn ra ngoài bề mặt giấy lọc, mà có thể từ từ hấp phụ vào bên trong giấy lọc, một lượng nhỏ (10 μl) của dung dịch hỗn hợp luciferase, luciferin được nhỏ lên giấy lọc và để yên trong bình chứa silica trong 2 giờ. Khảo sát số lần hấp phụ (nhỏ/làm khô) khác nhau (1, 3, 5 lần) lên những giấy lọc khác nhau để tìm ra số lần tối ưu. Mỗi giấy lọc sau đó được khảo sát với dung dịch chứa cùng lượng *E. coli* ($\sim 10^7\text{CFU/ml}$) đã được thủy phân. Hình 2 biểu thị sự khác nhau về cường độ ánh sáng phát xạ thu được khi sử dụng những giấy lọc có số lần hấp phụ khác nhau. Theo đó, số lần hấp phụ là 3 lần, tương đương 30 μl của dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin, cho tín hiệu cường độ ánh sáng là cao nhất. Khi 10 μl dung dịch hỗn hợp luciferase, luciferin được nhỏ lên trên bề mặt giấy lọc, chúng sẽ từ từ di chuyển vào bên trong lỗ trống (2,5 μm) của giấy lọc, và bị giữ ở trong đó. Do đó, cấu trúc không gian của enzym luciferase và cơ chất luciferin được đảm bảo, và có thể duy trì trạng thái hoạt động trong thời gian dài ở điều kiện nhiệt độ phòng. Khi dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin được nhỏ lên trên bề mặt giấy lọc, một vài phân tử luciferase và luciferin sẽ không được cố định trong lỗ trống của giấy lọc mà vẫn tồn tại trên bề mặt giấy, chúng sẽ dần dần hạn chế sự hấp phụ của luciferase, luciferin đi vào bên trong lỗ trống khi số lượt hấp phụ tăng lên. Hơn nữa, những phân tử luciferase và luciferin trên bề mặt giấy lọc này sẽ dễ bị thay đổi cấu trúc không gian, dẫn đến enzym bị bất hoạt. Do đó, có thể thấy là không có sự tăng cường độ ánh sáng phát xạ nào khi sử dụng những giấy lọc được nhỏ/làm khô trên 3 lần (hình 2). Quá trình hấp phụ luciferase và luciferin lên giấy lọc được tối ưu nhất với 3 lần hấp phụ, mỗi lần hấp phụ 10 μl dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin. Ở những thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chỉ sử dụng giấy lọc được hấp phụ dung dịch phản ứng luciferase và luciferin với ba lần hấp phụ.



Hình 2. So sánh cường độ ánh sáng phát xạ khi sử dụng những giấy lọc có số lần hấp phụ khác nhau.

Đánh giá khả năng phát hiện *E. coli* của giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin

Sau quá trình tối ưu hóa sự hấp phụ luciferase và luciferin, chúng tôi khảo sát khả năng phát hiện vi khuẩn *E. coli* ở những nồng độ khác nhau của giấy lọc và so sánh nó với kết quả thu được từ việc sử dụng luciferase và luciferin dưới dạng dung dịch (theo quy trình đã được thương mại hóa từ bộ Kit của Công ty Sigma-Aldrich). Bước đầu khảo sát mối tương quan giữa hàm lượng ATP và cường độ ánh sáng thu được bằng phương pháp đo quang cho thấy, khi nồng độ ATP tăng thì cường độ ánh sáng tăng và trùng với kết luận của Công ty Sigma Aldrich. Từ đồ thị hình 3 cho thấy, khi nồng độ vi khuẩn tăng thì cường độ ánh sáng phát xạ tăng. Vậy nên, khi nồng độ vi khuẩn tăng lên thì hàm lượng ATP trong mẫu cũng tăng lên. Hình 3 biểu thị mối liên hệ giữa nồng độ *E. coli* với cường độ ánh sáng phát xạ với hai phương pháp đo (phương pháp sử dụng luciferase và luciferin được hấp phụ trên giấy lọc và phương pháp sử dụng luciferase và luciferin ở dạng dung dịch đã được thương mại hóa). Từ đồ thị chúng ta thấy cường độ ánh sáng phát xạ từ thí nghiệm sử dụng giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin là gần như tương đương với cường độ ánh sáng thu được từ thí nghiệm sử dụng dung dịch chứa luciferase và luciferin. Từ đó, có thể kết luận rằng luciferase và luciferin hấp phụ trên giấy lọc có thể cho kết quả tương đương và đáng tin cậy như kết quả thu được từ việc sử dụng luciferase và luciferin dưới dạng dung dịch đã được thương mại hóa. Cường độ ánh sáng phát xạ tăng tỷ



Hình 3. Cường độ ánh sáng phát xạ thu được khi khảo sát mẫu với những nồng độ *E. coli* khác nhau và sử dụng hỗn hợp luciferase và luciferin được hấp phụ trong giấy lọc và ở dạng dung dịch.

Hình 4. Cường độ ánh sáng thu được khi sử dụng những giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin cùng lúc và có thời gian bảo quản khác nhau.

lệ thuận với nồng độ vi khuẩn *E. coli* như được dự đoán. Hình 3 cho thấy, cường độ ánh sáng phát xạ đo được từ giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin luôn cao hơn kết quả thu được từ dung dịch hỗn hợp luciferase và luciferin. Hơn nữa, thời gian phát hiện vi khuẩn trong mẫu sử dụng giấy lọc là khoảng 1-2 phút, tiết kiệm hơn rất nhiều so với việc phát hiện vi khuẩn sử dụng dung dịch phản ứng luciferase và luciferin khoảng 1 giờ.

Độ bền phân tích của giấy lọc sau thời gian bảo quản

Tiếp theo thí nghiệm kiểm tra khả năng phát hiện vi khuẩn của giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin, nghiên cứu tiếp tục kiểm tra độ bền phân tích của giấy lọc sau một thời gian bảo quản ở điều kiện nhiệt độ thường. Hay nói cách khác là khảo sát thời gian duy trì hoạt tính của enzym luciferase sau thời gian bảo quản. Giấy lọc sau khi được hấp phụ luciferase và luciferin được bảo quản trong bình kín chứa silica ở nhiệt độ phòng. Như vậy, trong quá trình bảo quản, giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin đã luôn được giữ ở trạng thái khô và enzym luciferase được cố định trong lỗ trống của giấy lọc, giúp enzym giữ được cấu trúc không gian bền vững. Hình 4 cho thấy cường độ ánh sáng phát xạ đã hầu như không đổi trong suốt 1 tháng bảo quản và từ từ giảm dần ở những ngày sau đó. Cường độ ánh sáng giảm sau 30 ngày là do sự giảm hoạt độ của enzym trong giấy lọc theo thời gian bảo quản. Enzym dễ dàng mất đi hoạt tính khi để ở điều kiện nhiệt độ thường do biến đổi về cấu trúc không gian của vùng hoạt động. Nhưng khi enzym được hấp phụ trên giấy lọc, cấu trúc không gian của enzym được duy trì bền vững trong khoảng 30 ngày tại điều kiện thường. Những kết quả này chỉ ra rằng, giấy lọc là một nguyên liệu đơn giản, hiệu quả, tiết kiệm cho việc hấp phụ enzym luciferase và giúp giữ cấu trúc của enzym ở trạng thái bền trong ít nhất 30 ngày. So sánh với độ bền của enzym luciferase trong dung dịch từ bộ Kit (1 ngày ở nhiệt độ 15-25°C), chúng ta thấy rằng hoạt độ của luciferase được hấp phụ trên giấy lọc bền vững hơn rất nhiều. Hơn nữa, với thời gian bảo quản là 30 ngày từ ngày hấp phụ luciferase và luciferin lên bề mặt, việc chuẩn bị giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin cho việc phân tích lượng vi khuẩn có trong mẫu trở nên đơn giản, tiết kiệm và có thể thương mại hóa.

Kết luận

Từ những kết quả thực nghiệm trên có thể kết luận rằng, giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin có thể được sử dụng để phân tích lượng ATP được thủy phân từ mẫu chứa vi khuẩn. Giấy lọc sau khi được hấp phụ luciferase và luciferin có thể duy trì trạng thái bền hoạt hóa, ổn định trong 30 ngày ở nhiệt độ phòng trong bình kín chứa silica, và có thể được lấy ra sử dụng ngay lập tức cho việc phát hiện vi khuẩn bất cứ lúc nào thông qua xác định hàm lượng ATP được thủy phân ra từ mẫu chứa vi khuẩn đó. Giới hạn phát hiện của giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin $1,17 \times 10^3$ CFU/ml *E. coli*. Vậy nên, giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin có khả năng ứng dụng cao trong việc phát triển hệ cảm biến sinh hóa nhằm phát hiện vi khuẩn trong môi trường và cho kết quả đo trong thời gian thực.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Ghosh, H. Lal, and A. Srivastava (2015), "Review of bioaerosols in indoor environment with special reference to sampling, analysis and control mechanisms", *Environment International*, **85**, pp.254-272.
- [2] P. Blais-Lecours, P. Perrott, and C. Duchaine (2015), "Non-culturable bioaerosols in indoor settings: Impact on health and molecular approaches for detection", *Atmospheric Environment*, **110**, pp.45-53.
- [3] L.D. Stetzenbach, M.P. Buttner, P. Cruz (2004), "Detection and enumeration of airborne biocontaminants", *Current Opinion in Biotechnology*, **15**(3), pp.170-174.
- [4] J.K. Louie, et al. (2005), "Characterization of Viral Agents Causing Acute Respiratory Infection in a San Francisco University Medical Center Clinic during the Influenza Season", *Clinical Infectious Diseases*, **41**(6), pp.822-828.
- [5] S. Dutil, et al. (2008), "Measurement of Airborne Bacteria and Endotoxin Generated During Dental Cleaning", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **6**(2), pp.121-130.
- [6] K. Fallschissel, et al. (2010), "Detection of Airborne Bacteria in a German Turkey House by Cultivation-Based and Molecular Methods", *The Annals of Occupational Hygiene*, **54**(8), pp.934-943.
- [7] L.M.E Vanhee, H.J. Nelis, T. Coenye (2009), "Detection and quantification of viable airborne bacteria and fungi using solid-phase cytometry", *Nature Protocols*, **4**, p.224.
- [8] Y.-L. Pan (2015), "Detection and characterization of biological and other organic-carbon aerosol particles in atmosphere using fluorescence", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **150**, pp.12-35.
- [9] T.W. Owen, et al. (2007), "Microgravimetric immunosensor for direct detection of aerosolized influenza A virus particles, Sensors and Actuators B", *Chemical*, **126**(2), pp.691-699.
- [10] R.H. Williams, E. Ward, H.A. McCartney (2001), "Methods for Integrated Air Sampling and DNA Analysis for Detection of Airborne Fungal Spores", *Applied and Environmental Microbiology*, **67**(6), pp.2453-2459.
- [11] T. Rinsöz, et al. (2008), "Application of real-time PCR for total airborne bacterial assessment: Comparison with epifluorescence microscopy and culture-dependent methods", *Atmospheric Environment*, **42**(28), pp.6767-6774.
- [12] D.J. Squirrell, R.L. Price, M.J. Murphy (2002), "Rapid and specific detection of bacteria using bioluminescence", *Analytica Chimica Acta*, **457**(1), pp.109-114.
- [13] W.D. Griffiths, G.A.L. DeCosemo (1994), "The assessment of bioaerosols: A critical review", *Journal of Aerosol Science*, **25**(8), pp.1425-1458.
- [14] J. Peccia, M. Hernandez (2006), "Incorporating polymerase chain reaction-based identification, population characterization, and quantification of microorganisms into aerosol science: A review", *Atmospheric Environment*, **40**(21), pp.3941-3961.
- [15] M. Kubist, et al. (2006), "The real-time polymerase chain reaction", *Molecular Aspects of Medicine*, **27**(2), pp.95-125.
- [16] R. Singh, et al. (2014), "Biosensors for pathogen detection: A smart approach towards clinical diagnosis. Sensors and Actuators B", *Chemical*, **197**, pp.385-404.
- [17] S.J. Lee, et al. (2008), "A microfluidic ATP-bioluminescence sensor for the detection of airborne microbes. Sensors and Actuators B", *Chemical*, **132**(2), pp.443-448.
- [18] J.M.M. Leitão, J.C.G. Esteves da Silva (2010), "Firefly luciferase inhibition", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **101**(1), pp.1-8.

Khảo sát điều kiện tách chiết sophorolipid từ dịch lên men *Candida bombicola* và thử nghiệm hoạt tính sinh học

Lê Phước Thọ¹, Trần Tấn Phát¹, Dương Thị Thanh Thảo¹, Lê Thị Thu Hương¹,
Nguyễn Hoàng Dũng², Đinh Minh Hiệp³, Nguyễn Thị Bạch Huệ^{1*}

¹Khoa Sinh học - Công nghệ sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Viện Sinh học Nhiệt đới

³Khu Nông nghiệp Công nghệ cao, TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 29/10/2018; ngày gửi phản biện 1/11/2018; ngày nhận phản biện 30/11/2018; ngày chấp nhận đăng 18/12/2018

Tóm tắt:

Sophorolipid (SL) là chất hoạt động bề mặt sinh học tiềm năng với khả năng phân giải sinh học cao, độc tính thấp và thân thiện với môi trường, được sản xuất bởi quá trình lên men từ loài nấm men an toàn *Candida bombicola*. Để tách chiết SL từ dịch lên men có hiệu suất và hoạt tính sinh học cao, quy trình tách chiết phù hợp đã được tiến hành khảo sát. Kết quả cho thấy, điều kiện phù hợp để tách chiết SL từ dịch lên men *Candida bombicola* là sử dụng hệ dung môi ethyl acetate:dịch lên men 1:1 (v:v); petroleum ether:methanol:dịch lên men 1:1:1 (v:v:v) đạt hiệu suất tách chiết SL từ 90% trở lên và khả năng loại béo đạt 97% trở lên khi tổng hàm lượng SL và dầu đậu nành có trong dịch lên men không vượt quá 20%. Hiệu suất thu hồi các dung môi ethyl acetate (EtAc), methanol (MeOH), petroleum ether (PE) trong quá trình tách chiết SL từ dịch lên men có tổng hàm lượng SL và dầu đậu nành từ 2-20% lần lượt là từ 91-92%, 78-83%, 32-43%. SL có nồng độ 100 mg/ml có khả năng kháng khuẩn tốt nhất đối với *Bacillus spizizenii* (13,67±0,58 mm), tiếp theo là *Staphylococcus aureus* (12,67±1,15 mm), *Pseudomonas aeruginosa* (11,33±0,58 mm) và *Escherichia coli* (9,67±0,58 mm). Khả năng chống oxy hóa của SL đạt giá trị IC₅₀ là 6,024 mg/ml. Các kết quả trên cho thấy tiềm năng cao của SL cho các ứng dụng trong lĩnh vực mỹ phẩm, chất tẩy rửa và các ứng dụng thương mại khác liên quan đến chất hoạt động bề mặt.

Từ khóa: *Candida bombicola*, chống oxy hoá, dung môi, kháng khuẩn, sophorolipid, tách chiết.

Chỉ số phân loại: 2.8

Đặt vấn đề

SL là chất hoạt động bề mặt sinh học thuộc nhóm glycolipid, là những phân tử lưỡng cực gồm một nhóm disaccharide sophorose liên kết với gốc hydroxyl của carbon kề cuối mạch trong chuỗi acid béo C16-C18 [1]. Tác dụng chính của SL là khả năng làm giảm sức căng bề mặt giữa chất lỏng và chất lỏng, chất rắn hoặc chất khí, do đó chúng có thể kết hợp và phân tán dễ dàng trong nước hoặc các chất lỏng khác. SL có những ưu điểm so với các chất hoạt động bề mặt hóa học đang được sử dụng như: khả năng phân hủy sinh học, có độc tính thấp, có tính dung hợp sinh học và tính tiêu hóa được, tính hiệu quả ở các điều kiện cực đoan về nhiệt độ, pH và muối [2]. Thông thường SL thu nhận được sẽ tồn tại ở dạng hỗn hợp chính là lactone và acid. SL dạng lactone có khả năng làm giảm sức căng bề mặt và hoạt tính kháng khuẩn tốt, trong khi đó dạng acid có thể tạo bọt và hòa tan tốt. Hơn nữa, gốc acetyl làm cho các phân tử SL ít tan trong nước nhưng lại tăng cường hiệu quả kháng virus và kháng cytokine của chúng [3].

SL được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực như thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm, chất tẩy rửa [4]. Những nghiên cứu gần đây ghi nhận một số ứng dụng cụ thể của SL. SL được bổ sung

vào trong bột giặt với vai trò là chất tẩy rửa [5], khả năng tạo nhũ của SL được ứng dụng trong các ngành hóa dầu. Chúng được sử dụng trong việc thu hồi các sản phẩm dầu thứ cấp, loại bỏ thành phần hydrocarbon trong dầu thô. SL được sử dụng để xử lý đất và nước bị nhiễm hydrocarbon, hấp thu các kim loại nặng có trong trầm tích và cải thiện chất lượng bột mì trong thực phẩm [5, 6]. SL có khả năng kháng khuẩn trong việc trị mụn, trị gàu và mùi hôi cơ thể, bảo vệ da và tóc, kích thích sự biến dưỡng của các tế bào fibroblast trong biểu mô, kích thích quá trình tổng hợp collagen làm cho da săn chắc [7, 8]. SL còn có khả năng ức chế các gốc tự do, ức chế hoạt động của enzyme elastase gây lão hóa, thúc đẩy quá trình làm liền da và làm trắng da [9]. Các SL diacetyl lactone có khả năng tiêu diệt nhiều dòng tế bào khác nhau như dòng tế bào ung thư gan H7402, giảm tỷ lệ chết do shock nhiễm khuẩn trên mô hình chuột [10, 11], ức chế quá trình phát triển của tế bào ung thư bạch cầu [12].

Nhờ vào những đặc tính ưu việt và tiềm năng ứng dụng SL trong nhiều lĩnh vực khác nhau, trên thế giới, việc nghiên cứu phát triển sản phẩm từ SL hiện nay đang được nhiều nhóm nghiên cứu tiến hành đăng ký sáng chế và một số đã được thương mại hóa. Tuy nhiên, tại Việt Nam, những công trình liên

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

Study on effective conditions for sophorolipid extraction from *Candida bombicola* fermentation broth and testing its biological activity

Phuoc Tho Le¹, Tan Phat Tran¹, Thi Thanh Thao Duong¹,
Thi Thu Huong Le¹, Hoang Dung Nguyen²,
Minh Hiep Dinh³, Thi Bach Hue Nguyen^{1*}

¹Faculty of Biology and Biotechnology, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh city

²Institute of Tropical Biology

³Agricultural Hi-tech Park of Ho Chi Minh city

Received 29 October 2018; accepted 18 December 2018

Abstract:

Sophorolipid (SL) is a potential biosurfactant due to its biodegradability, low toxicity and eco-friendly criteria, produced by *Candida bombicola*, a non-pathogenic yeast. To extract SL from fermentation broth efficiently, a study on effective conditions for SL extraction from *Candida bombicola* fermentation broth was conducted. The result showed that the optimal conditions for extracting SL from the fermentation broth included ethyl acetate:fermentation broth 1:1 (v:v) and petroleum ether:methanol:fermentation broth 1:1:1 (v:v:v) with the SL extraction efficiency and fat removal capacity from 90% and 97%, respectively, while the total SL and soybean oil in the fermentation broth did not exceed 20%. The recovery performance of such solvents as ethyl acetate (EtAc), methanol (MeOH), petroleum ether (PE) in SL extraction process were from 91-92%, 78-83%, 32-43%, respectively (with the contents of SL and soybean oil from 2 to 20%). The obtained SL at the concentration of 100 mg/ml showed a high antimicrobial activity, the highest resistance to *Bacillus spizizenii* (13.67±0.58 mm), then relatively high resistance to *Staphylococcus aureus* (12.67±1.15 mm), *Pseudomonas aeruginosa* (11.33±0.58 mm) and *Escherichia coli* (9.67±0.58 mm). The antioxidant capacity of SL was performed with an IC₅₀ of 6.024 mg/ml. These results indicate that SL is one of the most promising microbial biosurfactant with highly potential applications in cosmetics, detergents and other commercial applications related to surfactants.

Keywords: antibacterial, antioxidant, *Candida bombicola*, extraction, solvent, sophorolipid.

Classification number: 2.8

quan đến việc sản xuất các chất hoạt động bề mặt có nguồn gốc sinh học nói chung và SL nói riêng vẫn chưa được nghiên cứu thấu đáo. Hiện nay, chưa có nhóm nghiên cứu nào nghiên cứu xây dựng quy trình tách chiết để thu nhận SL từ quá trình lên men *C. bombicola* với hiệu suất thu nhận SL cao, chi phí thấp, SL thu được có độ an toàn, không độc hại, có hoạt tính sinh học tốt. Chính vì vậy nghiên cứu này sẽ tập trung nghiên cứu điều kiện tách chiết SL đáp ứng được các yêu cầu trên.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Chủng gốc nấm men *C. bombicola* ATCC 22214 được cung cấp ở dạng đông khô bởi GS Kim Eun-Ki, Đại học Inha, Hàn Quốc. Chủng được nuôi cấy tăng sinh trong môi trường yeast malt extract (YM); 2,2diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), 1',4"-sophorolactone 6',6"diacetate được cung cấp bởi Công ty hóa chất Sigma (St. Louis, Mỹ). Các dung môi hữu cơ: MeOH, EtAc, PE, hexan được cung cấp bởi Công ty hóa chất Xilong (Trung Quốc). Nguồn dầu đậu nành Simply được sản xuất bởi Công ty TNHH dầu thực vật Cái Lân; các chủng vi sinh vật để làm thử nghiệm kháng khuẩn được cung cấp bởi Trung tâm Nghiên cứu các hợp chất tự nhiên có hoạt tính sinh học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

Phương pháp nghiên cứu

Tạo nguồn nguyên liệu để nghiên cứu:

Hoạt hóa chủng *C. bombicola* trước khi lên men: nấm men *C. bombicola* dạng đông khô được hoạt hóa trong môi trường yeast malt extract (YM), sau 48 giờ dịch nhân giống cấp 1 được cấy chuyển để nhân giống cấp 2; điều kiện hoạt hóa chủng *C. bombicola*: nhiệt độ 28°C, tốc độ lắc 180 vòng/phút, thời gian 48 giờ. Dịch giống cấp 2 được sử dụng cho việc lên men tạo nguồn nguyên liệu nghiên cứu.

Lên men *C. bombicola* trong erlen 250 ml: giống *C. bombicola* được cấy vào erlen 250 ml chứa 50 ml dịch môi trường; thành phần trong 1 lít môi trường gồm: glucose 100 g, cao nấm men 5 g, KH₂PO₄ 1 g, MgSO₄·7H₂O 0,5 g, CaCl₂·2H₂O 0,1 g, NaCl 0,1 g, peptone 0,7 g, dầu ăn 5% (v/v) để lên men trong 7 ngày, tốc độ lắc 180 vòng/phút, nhiệt độ là 28°C.

Xây dựng quy trình phù hợp để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola*:

Thí nghiệm khảo sát hệ dung môi và tỷ lệ dung môi để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola* (bảng 1): tiến hành bố trí thí nghiệm 2 yếu tố kiểu hoàn toàn ngẫu nhiên để khảo sát hệ dung môi và tỷ lệ dung môi để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola* (mỗi erlen chứa 50 ml dịch lên men đã chuẩn bị trước). Dịch nuôi cấy được thêm EtAc (theo 5 tỷ lệ như bảng 1, lặp lại 2 lần), sau đó được ly tâm với tốc độ 6.000 vòng/phút trong 5 phút, thu dịch nổi rồi đem cô quay chân không ở 40°C để loại EtAc ở áp suất 240 mPa. Tiếp theo, thêm hỗn hợp dung dịch PE:MeOH hoặc Hexan:MeOH (theo 5 tỷ lệ như bảng 1,

lặp lại 2 lần) thu nhận lớp dưới (gồm SL thô và MeOH), sau đó đem cô quay chân không ở 40°C để loại bỏ MeOH ở áp suất 330 mPa và cân xác định khối lượng SL thô thu được.

Bảng 1. Các nghiệm thức của thí nghiệm khảo sát hệ dung môi và tỷ lệ dung môi để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola*.

Yếu tố B (hệ dung môi)	Yếu tố A (tỷ lệ dung môi:dịch lên men)				
	A1 (1:3)	A2 (1:2)	A3 (1:1)	A4 (2:1)	A5 (3:1)
B1 (EtAc:Hexan/MeOH)	A1B1	A2B1	A3B1	A4B1	A5B1
B2 (EtAc:PE/MeOH)	A1B2	A2B2	A3B2	A4B2	A5B2

Định tính SL bằng sắc ký lớp mỏng (Thin Layer Chromatography - TLC): mẫu SL thô được chấm lên bản sắc ký, pha động được sử dụng là chloroform:MeOH:H₂O với tỷ lệ 80:10:2 (v:v:v) khoảng 30 phút. Hợp chất 1',4"-sophorolactone 6',6"-diacetate được sử dụng làm chất chuẩn. Sau khi giải ly, bản sắc ký được phun acid sulphuric 90% và sấy khô ở 100°C nhằm quan sát và xác định các vết trên bản mỏng.

Định tính SL bằng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (Infrared spectroscopy - IR): các mẫu SL dạng acid và dạng lactone đã phân tách qua sắc ký cột silicagel (240-400 mesh, 40-63 µm) theo cơ chế sau: dạng lactone là các phân tử mạch vòng, kém phân cực so với dạng acid tự do, nên dạng acid sẽ có ái lực mạnh hơn so với dạng lactone. Khi sử dụng hệ dung môi cloroform:MeOH với tỷ lệ 9,4:0,6 (v:v) dạng lactone dễ dàng được dung môi kéo theo, sau một thời gian, thu được dạng lacton trước, sau đó đến dạng acid. Cả 2 dạng được làm khô dung môi, đựng trong các vial được gửi đi phân tích phổ hồng ngoại bằng máy đo quang phổ hồng ngoại tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

Thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng SL và dầu đậu nành có trong dịch lên men đến hiệu suất tách chiết SL và hiệu suất thu hồi dung môi của quy trình (bảng 2): tiến hành bố trí thí nghiệm 2 yếu tố kiểu hoàn toàn ngẫu nhiên để khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng SL và dầu đậu nành có trong dịch lên men đến hiệu suất tách chiết SL và hiệu suất thu hồi dung môi của quy trình. Dịch nuôi cấy (đã loại bỏ SL và dầu đậu nành) được thêm SL từ 1-15% và dầu đậu nành từ 1-10%, tiến hành quy trình tách chiết như thí nghiệm trước đã xây dựng. Chỉ tiêu theo dõi là hiệu suất thu nhận SL, khả năng loại bỏ dầu đậu nành, hiệu suất thu hồi các dung môi.

Bảng 2. Các nghiệm thức của thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng SL và dầu đậu nành có trong dịch lên men đến hiệu suất tách chiết SL và hiệu suất thu hồi dung môi của quy trình.

Yếu tố D (hàm lượng dầu đậu nành)	Yếu tố C (hàm lượng SL)			
	C1 (1%)	C2 (5%)	C3 (10%)	C4 (15%)
D1 (1%)	C1D1	C2D1	C3D1	C4D1
D2 (5%)	C1D2	C2D2	C3D2	C4D2
D3 (10%)	C1D3	C2D3	C3D3	C4D3

Xác định hoạt tính kháng khuẩn: hoạt tính kháng khuẩn được xác định theo phương pháp khuếch tán trên đĩa thạch. Các chủng vi khuẩn: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus spizizenii*, *Pseudomonas aeruginosa* được cấy trên môi trường thạch Luria-Bertani (LB), chứng dương sử dụng là kháng sinh gentamicin (100 µg/ml), chứng âm là MeOH 90% hút 20 µl mẫu SL 100 mg/ml cho vào các đĩa giấy đã được đặt sẵn trên đĩa môi trường và ủ ở 37°C trong 1-2 ngày rồi quan sát vòng kháng khuẩn.

Xác định hoạt tính chống oxy hóa: hoạt tính chống oxy hóa được xác định bằng phương pháp DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) [13]. Mẫu SL thô được hòa trong MeOH thành nhiều nồng độ, hút 100 µl mẫu nạp vào các giếng trên đĩa 96 giếng, thêm 100 µl dung dịch DPPH 300 µM và trộn đều. Mẫu được ủ ở 37°C trong 30 phút, sau đó tiến hành xác định màu bằng máy đọc ELISA và ghi nhận phần trăm chống oxy hóa tương ứng với mỗi nồng độ. Từ đó, xác định đường biểu diễn thể hiện mối liên hệ giữa nồng độ chất và phần trăm chống oxy hóa tương ứng của SL. Phần trăm bắt gốc tự do được tính theo công thức: % chống oxy hóa = (1 - OD mẫu/OD đối chứng) x 100. Sử dụng chứng dương là vitamin C (200 µg/ml), chứng âm là MeOH.

Kết quả và thảo luận

Kết quả xây dựng quy trình phù hợp để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola* và kết quả khảo sát hệ dung môi và tỷ lệ dung môi để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola* (bảng 3)

Quy trình tách chiết sử dụng hệ dung môi EtAc-MeOH:PE hoặc EtAc-MeOH:Hexan cho kết quả tương tự nhau ở các nghiệm thức, trong khi đó n-hexan là dung môi khá độc, được phân loại là chất gây ô nhiễm môi trường bởi Cơ quan Bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (Environmental Protection Agency - EPA) và là chất độc thần kinh bởi Trung tâm Phòng chống dịch bệnh Hoa Kỳ (Center for Disease Control and Prevention - CDC), vì vậy dung môi PE sẽ được lựa chọn cho quy trình tách chiết SL từ dịch lên men. Các tỷ lệ dung môi:dịch lên men 1:1; 2:1; 3:1 (v:v) cho hiệu quả tách chiết SL là tương tự nhau, nên để tiết kiệm lượng dung môi sử dụng thì tỷ lệ dung môi:dịch lên men 1:1 (v:v) là phù hợp.

Nghiệm thức A3B2 sử dụng hệ dung môi EtAc-MeOH:PE trong quá trình tách chiết, tỷ lệ dung môi:dịch lên men với tỷ lệ 1:1 (v:v) có khả năng tách chiết SL cao nhất với khối lượng là 2,1722 g/50 ml dịch lên men, tuy nhiên các nghiệm thức A3B1, A4B2 có khối lượng SL thu được không có sự khác biệt có ý nghĩa với nghiệm thức A3B2. Tuy nhiên, để tiết kiệm lượng dung môi sử dụng, cũng như để đảm bảo SL thu nhận được là an toàn, không độc hại thì nghiệm thức A3B2 là phù hợp nhất để tách chiết SL từ dịch lên men.

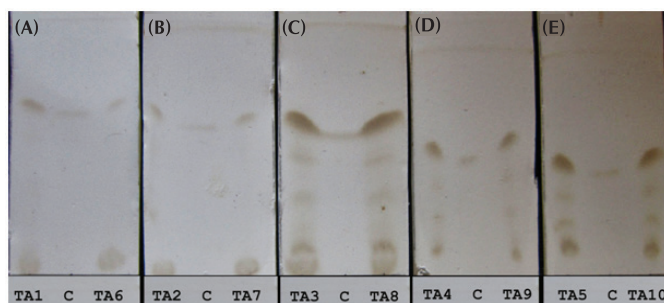
Bảng 3. Kết quả khảo sát hệ dung môi và tỷ lệ dung môi để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola*.

Nghiệm thức	Khối lượng SL (g/50 ml dịch lên men)	Nghiệm thức	Khối lượng SL (g/50 ml dịch lên men)
A1B1 (TA1)	0,1074 $\pm$ 0,0179	A1B2 (TA6)	0,0898 $\pm$ 0,0169
A2B1 (TA2)	1,4911 $\pm$ 0,0826	A2B2 (TA7)	1,7504 $\pm$ 0,1044
A3B1 (TA3)	2,1259 $\pm$ 0,0240	A3B2 (TA8)	2,1722 $\pm$ 0,0433
A4B1 (TA4)	2,0757 $\pm$ 0,0342	A4B2 (TA9)	2,1290 $\pm$ 0,0270
A5B1 (TA5)	1,9908 $\pm$ 0,0376	A5B2 (TA10)	2,0532 $\pm$ 0,0312

Các giá trị trung bình có chữ theo sau khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê qua phép thử LSD_{0,01}.

Kết quả định tính SL

Để có thể khẳng định quy trình tách chiết là phù hợp để tách chiết SL, cao chiết thu được là chính xác hỗn hợp SL, tiến hành định tính SL thu nhận bằng sắc ký lớp mỏng và phương pháp phân tích phổ hồng ngoại.



Hình 1. Kết quả sắc ký lớp mỏng để định tính SL. TA1, TA2... , TA10: 10 nghiệm thức với số thứ tự tương ứng trong thí nghiệm khảo sát hệ dung môi và tỷ lệ dung môi để tách chiết SL từ dịch lên men *C. Bombicola*; C: chuẩn 1',4"-sophorolactone 6',6"-diacetate.

Kết quả hình 1 cho thấy, trong sản phẩm SL thô thu nhận được từ các nghiệm thức đều có sự hiện diện của 1',4"-sophorolactone 6',6"-diacetate với hệ số R_f lần lượt ở các hình 1A, 1B, 1C, 1D, 1E là 0,625; 0,632; 0,600; 0,525; 0,450. Điều này chứng tỏ phương pháp tách chiết SL thô là hoàn toàn phù hợp để thu nhận hỗn hợp SL có trong dịch lên men. Ngoài ra, các vạch sắc ký xuất hiện ở những vị trí khác cũng cho thấy có sự hiện diện của các dạng cấu trúc khác trong hỗn hợp SL thu nhận.

Do chỉ có chuẩn SL dạng lactone nên phương pháp sắc ký lớp mỏng mới khẳng định được là trong SL thu nhận có sự hiện diện của dạng lactone, để kiểm tra thêm SL thu nhận được có chứa dạng acid hay không, tiến hành phân tích phổ hồng ngoại SL dạng acid và dạng lactone sau khi đã phân tách qua sắc ký cột silicagel.

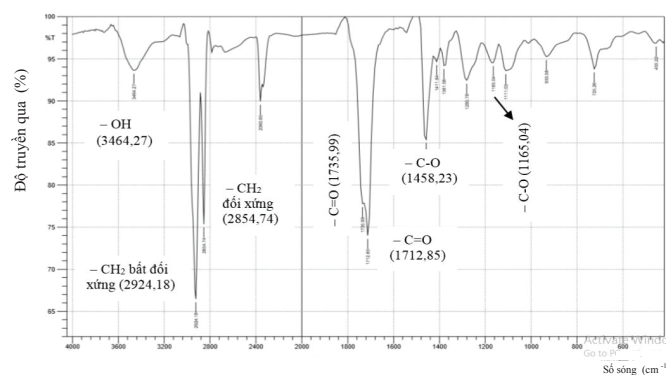
Hai dạng lactone và acid thu được chủ yếu khác nhau ở liên kết -C=O-R của nhóm carboxylic (trong acid R tương ứng với nhóm -OH, lactone R là nguyên tử oxy được liên kết với phân

tử đường) [3]. Do đó, với hai kết quả phân tích thu được, tập trung phân tích sự xuất hiện, hình dạng và độ hấp thụ của các mũi phổ điển hình tại các số sóng tương ứng với các liên kết tạo nên sự khác biệt giữa hai dạng phân tử acid và lactone:

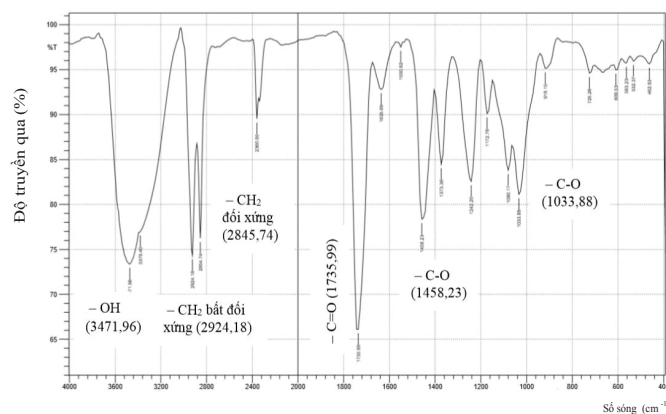
- Ở vùng 2500-4000 cm⁻¹, tại vị trí 3471,89 cm⁻¹ cho biết trong phân tử có nhóm -OH. Tuy nhiên lại có sự khác biệt về độ hấp thụ của hai mũi giữa kết quả của dạng lactone và acid (hình 2 và 3), chứng tỏ trong phân tử lactone tuy có nhóm -OH nhưng lại ít hơn so với dạng acid. Đây cũng là điểm khác biệt lớn giữa hai loại phân tử này. Ngoài ra, còn quan sát thấy nhóm -CH₂ bất đối xứng và -CH₂ đối xứng lần lượt tại các vị trí 2924,18 và 2854,74 cm⁻¹.

- Ở vùng 2000-1500 cm⁻¹, đều có sự xuất hiện của mũi 1735,99 cm⁻¹ tương ứng với liên kết -C=O trong nhóm carboxyl với độ hấp thụ lớn ở dạng acid và nhỏ hơn ở dạng lactone. Vì vậy có thể thấy rõ ràng sự có mặt của nhóm carboxyl trong kết quả phân tích phổ của dạng acid. Một điểm đáng chú ý thêm là sự xuất hiện của mũi phổ tại 1712,85 cm⁻¹ tương ứng với -C=O trong cấu trúc phân tử lacton ở hình 2.

- Vùng 1500-500 (vùng vân tay), hình 3 quan sát thấy độ hấp thụ lớn của mũi tại vị trí 1458,23 cm⁻¹ tương ứng với liên kết -C-O trong -C-OH của nhóm carboxyl. Ở kết quả của lactone cũng thấy mũi này nhưng lại kém hơn nhiều. Liên kết -C-O trong -CO-O-C của phân tử lactone được tìm thấy tại 1165 cm⁻¹.



Hình 2. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của SL dạng lactone.



Hình 3. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của SL dạng acid.

Bằng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại xác định được trong cấu trúc của lactone tách được có các liên kết -CO-OC- khác với liên kết trong nhóm carboxyl của acid. Cùng với sự khác biệt về số lượng nhóm -OH, liên kết -C=O của nhóm carboxyl giúp khẳng định rằng hỗn hợp SL thu nhận được có cả dạng acid và dạng lactone.

SL thu nhận được có cả dạng lactone và dạng acid, điều này là một thuận lợi lớn cho việc ứng dụng SL vào các lĩnh vực khác nhau. SL dạng lactone sẽ phù hợp cho mục đích chế tạo kem, serum dưỡng da, trong khi SL dạng acid lại phù hợp để sản xuất sữa rửa mặt, các chất tẩy rửa, bổ sung vào xà bông do đặc tính tạo bọt tốt của SL dạng này.

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng SL và dầu đậu nành có trong dịch lên men đến hiệu suất tách chiết SL và hiệu suất thu hồi dung môi của quy trình

Từ bảng 4 nhận thấy, hiệu suất tách chiết SL của quy trình cao từ 90% trở lên khi hàm lượng tổng SL và dầu đậu nành có trong dịch lên men không vượt quá 20%, hiệu suất tách chiết SL giảm mạnh xuống còn 77,46 và 75,06% khi tổng hàm lượng SL và dầu đậu nành trong dịch lên men lần lượt là 20% và 25%. Khả năng loại béo của quy trình là rất tốt, đạt từ trên 97% trở lên ở tất cả các nghiệm thức, điều này chứng tỏ sản phẩm SL thu nhận được sẽ không còn lẫn dầu, SL sẽ có độ tinh sạch cao.

Bảng 4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng hàm lượng SL và dầu đậu nành trong dịch lên men đến hiệu suất tách chiết SL và hiệu suất thu hồi dung môi của quy trình.

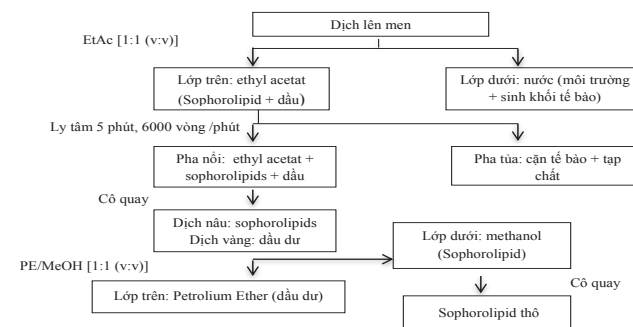
Nghiệm thức	Hiệu suất tách chiết SL (%)	Hiệu suất loại bỏ dầu (%)	Hiệu suất thu hồi dung môi (%)		
			EtAc	MeOH	PE
C1D1	99,20 [±] 3,52	98,51 [±] 1,88	91,33 [±] 1,15	81,67 [±] 2,89	41,67 [±] 2,89
C2D1	99,98 [±] 0,63	97,41 [±] 1,10	92,00 [±] 0,00	80,00 [±] 0,00	40,00 [±] 10,00
C3D1	92,59 [±] 1,08	99,13 [±] 1,16	91,33 [±] 1,15	83,33 [±] 2,89	38,33 [±] 12,58
C4D1	98,71 [±] 0,28	97,99 [±] 1,99	91,33 [±] 1,15	81,67 [±] 2,89	41,67 [±] 7,64
C1D2	100,21 [±] 3,85	98,95 [±] 0,47	92,00 [±] 0,00	81,67 [±] 2,89	40,00 [±] 13,23
C2D2	99,40 [±] 0,42	99,81 [±] 0,21	92,00 [±] 0,00	80,00 [±] 0,00	41,67 [±] 7,64
C3D2	95,00 [±] 0,63	99,39 [±] 0,84	91,33 [±] 1,15	80,00 [±] 0,00	31,67 [±] 7,64
C4D2	77,46 [±] 1,96	99,91 [±] 0,83	92,00 [±] 0,00	78,89 [±] 1,92	34,33 [±] 5,09
C1D3	98,77 [±] 2,10	97,81 [±] 0,65	92,00 [±] 0,00	81,67 [±] 2,89	41,67 [±] 2,87
C2D3	98,57 [±] 0,59	97,11 [±] 0,89	92,00 [±] 0,00	80,00 [±] 0,00	43,33 [±] 5,77
C3D3	90,52 [±] 1,48	97,23 [±] 0,90	91,33 [±] 1,15	81,67 [±] 2,89	33,33 [±] 5,77
C4D3	75,06 [±] 1,36	98,08 [±] 1,67	92,00 [±] 0,00	77,78 [±] 1,92	37,67 [±] 3,85

Các giá trị trung bình trong cùng một cột có chữ theo sau khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê qua phép thử LSD_{0,01}.

Hiệu suất thu hồi các loại dung môi sử dụng trong quá trình tách chiết cũng khá biến động. Dung môi EtAc và MeOH có hiệu suất thu hồi khá ổn định ở tất cả các nghiệm thức, lần lượt là 91-92% và 78-83%. Trong khi đó, dung môi PE có hiệu suất thu hồi khá thấp, đạt từ 33-43%, có sự biến động lớn giữa các nghiệm thức và trong các lần lặp lại, nguyên nhân là do dung môi PE sử dụng có nhiệt độ bay hơi khá thấp (từ 30-60°C), nên khi tiến hành thí nghiệm trong điều kiện nhiệt độ phòng, tốc độ

bay hơi của dung môi PE diễn ra nhanh. Chính vì vậy, dẫn đến sự hao hụt PE trong quá trình tách chiết.

Từ những kết quả thu được, có thể xây dựng quy trình thích hợp để tách chiết SL từ dịch lên men có hiệu suất cao, ổn định như hình 4.



Hình 4. Quy trình để tách chiết thu nhận SL từ dịch lên men.

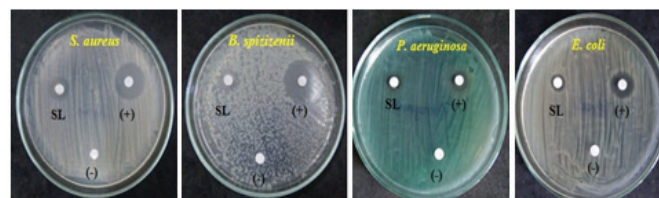
Như vậy, để tách chiết SL từ dịch lên men *C. bombicola* thì sử dụng hệ dung môi EtAc:dịch lên men 1:1 (v:v); sử dụng hệ dung môi PE:MeOH:dịch lên men 1:1:1 (v:v:v) nhằm loại bỏ lượng dầu dư trong quá trình lên men *C. bombicola* để thu được SL có độ tinh sạch cao. Điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của Bogaert (2008) [3] khi cho rằng SL có thể được chiết xuất từ dịch lên men với các dung môi hữu cơ như EtAc. Tuy nhiên, nguồn carbon lipid dư cũng có thể được tách chiết đồng thời, gây khó khăn trong quá trình ứng dụng sau này. Vì lý do này, cần thêm dung môi hexane hoặc các dung môi khác như pentane hay t-butyl methyl ether, PE để loại nguồn carbon lipid dư.

Kết quả khảo sát khả năng kháng khuẩn của SL

Bảng 5. Kết quả đường kính vòng kháng của SL đối với vi sinh vật.

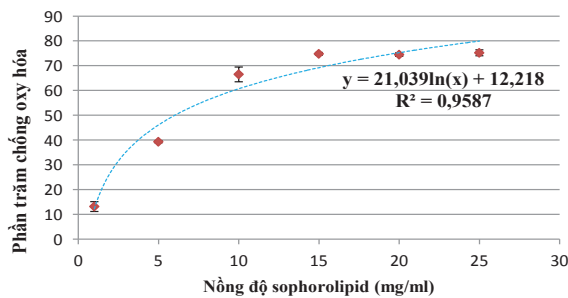
Chủng vi sinh vật	Đường kính vòng kháng khuẩn của SL (mm)
<i>B. spizizenii</i>	13,68 [±] 0,58
<i>E. coli</i>	9,67 [±] 0,58
<i>P. aeruginosa</i>	11,33 [±] 0,58
<i>S. aureus</i>	12,67 [±] 1,15

Từ bảng 5 và hình 5 có thể thấy, SL kháng tốt nhất đối với chủng *B. spizizenii*, rồi đến *S. aureus*; kháng yếu đối với chủng *P. aeruginosa* và *E. coli*. Như vậy bước đầu có thể kết luận, SL thu nhận cho khả năng kháng vi khuẩn Gram (+) mạnh hơn vi khuẩn Gram (-). Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu của Jose và cs (1999) [14], Kim và cs (2005) [11].



Hình 5. Kết quả kháng khuẩn của SL với phương pháp đĩa giấy, (+): chứng dương; (-): chứng âm.

Kết quả khảo sát khả năng chống oxy hóa của SL bằng gốc tự do DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl)



Hình 6. Đồ thị biểu diễn phần trăm chống oxy hóa của SL bằng phương pháp DPPH.

Từ hình 6, tính được giá trị IC_{50} là 6,024 mg/ml, so với các nghiên cứu của Loan và cs (2016) giá trị IC_{50} = 1,4063 mg/ml [13] thì ở nghiên cứu này giá trị IC_{50} có cao hơn nhưng độ chênh lệch không nhiều, chỉ cần lượng nhỏ SL để ức chế các gốc tự do bất lợi. Điều này cho thấy có thể ứng dụng SL để làm thành phần chống oxy hóa hữu ích trong lĩnh vực mỹ phẩm như kem dưỡng da, nhằm mục tiêu chăm sóc, bảo vệ da, ngăn ngừa sự lão hóa, chất chống oxy hóa trong thực phẩm, trong ngành thức ăn chăn nuôi, bột giặt, xà phòng...

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin cảm ơn GS Kim Eun-Ki, Đại học Inha, Hàn Quốc đã cung cấp chủng nấm men *C. bombicola*; cảm ơn Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh đã tài trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.C. Jose and G.O. Felix (1999), "SL production by *Candida bombicola*: medium composition and culture method", *J. Biosci. Bioeng.*, **88**, pp.488-494.
- [2] Phạm Thành Hồ (2006), "Chương 8: các sản phẩm của công nghệ lên men", *Nhập môn Công nghệ sinh học*, tái bản lần 1, Nhà xuất bản Giáo dục, tr.191-194.
- [3] I.N.V. Bogaert (2008), *Literature review on microbial production and application of the biosurfactant SLs, in Microbial synthesis of SLs by the yeast Candida bombicola*, PhD-thesis, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium, pp.1-40.

[4] I.N.V. Bogaert, K. Saerens, C. De Muynck, D. Develter, W. Soetaert, and E.J. Vandamme (2007), "Microbial production and application of SLs", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **76**, pp.23-34.

[5] U. Gobbert, S. Lang, and F. Wagner (1984), "Sophorose lipid formation by resting cells of *Torulopsis bombicola*", *Biotechnol. Lett.*, **6**, pp.225-230.

[6] H.J. Daniel, M. Reuss, and C. Syldatk (1998), "Production of SLs in high concentration from deproteinized whey and rapeseed oil in a two stage fed batch process using *Candida bombicola* ATCC 22214 and *Cryptococcus curvatus* ATCC 20509", *Biotechnol. Lett.*, **20**, pp.1153-1156.

[7] D.G. Cooper and D.A. Paddock (1984), "Production of a biosurfactant from *Torulopsis bombicola*", *Appl. Environ. Microbiol.*, **47**, pp.173-176.

[8] P.A.J. Gorin, J.F.T. Spencer, and A.P. Tulloch (1961), "Hydroxy fatty acid glycosides of sophorose from *Torulopsis magnolia*", *Can. J. Chem.*, **39**, pp.846-855.

[9] H. Isoda, D. Kitamoto, H. Shinmoto, M. Matsumura, and T. Nakahara (1997), "Microbial extracellular glycolipid induction of differentiation and inhibition of the protein kinase C activity of human promyelocytic leukemia cell line HL60", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **61**, pp.609-614.

[10] A. Daverey and K. Pakshirajan (2009), "Production, characterization, and properties of SLs from the yeast *Candida bombicola* using a low-cost fermentative medium", *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **158**, pp.663-674.

[11] H.S. Kim, Y.B. Kim, B.S. Lee, and E.K. Kim (2005), "SL production by *Candida bombicola* ATCC 22214 from a corn-oil processing byproduct", *J. Microbiol. Biotechnol.*, **15**, pp.55-58.

[12] J.F.T. Spencer, P.A.J. Gorin, and A.P. Tulloch (1970), "*Torulopsis bombicola* sp.", *Antonie Van Leeuwenhoek*, **36(1)**, pp.129-133.

[13] Lê Quỳnh Loan, Ngô Đức Duy, Hoàng Quốc Khánh, Nguyễn Hoàng Dũng, Nguyễn Lương Hiếu Hòa, Nguyễn Thị Bạch Huệ (2016), "Nghiên cứu thu nhận và khảo sát một số hoạt tính của SL từ quá trình lên men chủng *Candida bombicola* từ dầu dừa", *Tạp chí Phát triển KH&CN*, **19**, tr.15-25.

[14] A.C. Jose and G.O. Felix (1999), "SL production by *Candida bombicola*: medium composition and culture method", *J. Biosci. Bioeng.*, **88**, pp.488-494.

Hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} bằng nano chitosan chế tạo từ chitosan cắt mạch bằng bức xạ Co-60

Lê Xuân Cường¹, Nguyễn Trọng Hoàng Phong^{1*}, Nguyễn Duy Hạng¹,
Lê Văn Toàn¹, Nguyễn Tấn Mân¹, Lê Ngọc Chung²

¹Trung tâm Công nghệ bức xạ, Viện Nghiên cứu hạt nhân

²Trường Đại học Đà Lạt

Ngày nhận bài 12/11/2018; ngày chuyển phản biện 16/11/2018; ngày nhận phản biện 17/12/2018; ngày chấp nhận đăng 2/1/2019

Tóm tắt:

Chitosan khối lượng phân tử thấp được tạo ra bằng kỹ thuật chiếu xạ gamma Co-60. Hạt nano chitosan (N-CTS) được điều chế từ chitosan khối lượng phân tử thấp bằng kỹ thuật tạo gel ion hóa với tác nhân tạo liên kết ngang natri tripolyphosphat (TPP). Các thông số ảnh hưởng đến kích thước hạt như hàm lượng chitosan, khối lượng phân tử của chitosan và nồng độ TPP sử dụng cũng được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, khối lượng phân tử của chitosan càng thấp tạo ra hạt N-CTS có kích thước càng nhỏ. Các đặc trưng của N-CTS được xác định bằng phổ hồng ngoại chuỗi Fourier (FT-IR), phân tích nhiệt quét vi sai (DSC), tán xạ ánh sáng động (DLS) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Khả năng hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} của N-CTS đã được khảo sát.

Từ khóa: cắt mạch bức xạ, hấp thụ, ion kim loại, N-CTS.

Chỉ số phân loại: 2.9

Đặt vấn đề

Ngày nay, ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường đất và nước do các hoạt động sản xuất công nghiệp và sinh hoạt của con người diễn ra ngày càng nghiêm trọng. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra các vật liệu mới, an toàn, công nghệ rẻ tiền để thu gom và xử lý kim loại nặng là hết sức cần thiết. Việc ứng dụng các vật liệu tự nhiên hoặc tận dụng phụ phẩm nông nghiệp để thu gom các kim loại nặng là một trong những hướng nghiên cứu đang được giới khoa học quan tâm. Chitosan là một loại polysaccharide tự nhiên được sản xuất chủ yếu từ vỏ tôm, cua và các loài giáp xác, gần đây được rất nhiều nhà khoa học nghiên cứu sử dụng làm chất hấp phụ các ion kim loại nặng và kim loại chuyển tiếp. Chitosan có khả năng hấp phụ một số ion kim loại như Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} [1]. Phạm vi và hiệu quả ứng dụng của chitosan được mở rộng khi khối lượng phân tử của chúng được giảm cấp bằng bức xạ gamma [2]. Nghiên cứu sử dụng N-CTS thay thế chitosan là hướng nghiên cứu ứng dụng nhiều tiềm năng trong công nghệ sinh học, hóa học và môi trường [3], bởi N-CTS với kích thước hạt cỡ nano mét, có diện tích bề mặt lớn, dễ hấp thụ các ion kim loại [4]. Bài viết này trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các thông số gia công đến kích thước hạt và khả năng hấp thụ các ion kim loại của N-CTS.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên vật liệu

- Chitosan từ vỏ cua, khối lượng phân tử $M_w \sim 101,9$ kDa.

- Chuẩn đa nguyên tố, Merck.

- Các hóa chất chuẩn phân tích PA của Merck: TPP, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaOH, HNO_3 , CH_3COONa , CH_3COOH , H_2O_2 ...

- Nước cất 2 lần được sử dụng cho thí nghiệm.

Phương pháp nghiên cứu

Cắt mạch chitosan bằng kỹ thuật đồng vận: các mẫu chitosan được ngâm trương 1 giờ trong dung dịch H_2O_2 5%, sau đó đem chiếu xạ ở khoảng liều xạ 0-25 kGy bằng thiết bị chiếu xạ gamma Co-60 GC - 5000 (BRIT, Ấn Độ), hoạt độ 4000 Ci, suất liều 2,0 kGy/giờ (trung tâm buồng chiếu). Mẫu sau khi chiếu xạ sẽ được xác định khối lượng phân tử trung bình bằng sắc ký gel GPC [5].

Điều chế N-CTS bằng kỹ thuật tạo gel ion hóa với tác nhân TPP: N-CTS được điều chế bằng kỹ thuật tạo gel ion hóa với tác nhân tạo liên kết ngang là TPP. Các mẫu chitosan được hòa tan thành nồng độ 3 mg/ml trong dung dịch CH_3COOH 2%, sau đó nhỏ từ từ từng giọt dung dịch TPP nồng độ 1 mg/ml vào, khuấy ở tốc độ 1000 vòng/phút cho tới khi dung dịch chuyển sang màu vàng đục. Các hạt N-CTS tạo thành trong dung dịch được xác định kích thước hạt [6, 7].

Thu nhận N-CTS: hạt N-CTS được thu nhận bằng thiết bị đông khô IIShinBioBase (Hàn Quốc), sau đó được đo FT-IR và DSC để xác định các đặc trưng cấu trúc.

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

Absorption of heavy metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} onto nano-chitosan particles prepared from radiation degraded chitosan

Xuan Cuong Le¹, Trong Hoanh Phong Nguyen^{1*},
Duy Hang Nguyen¹, Van Toan Le¹, Tan Man Nguyen¹,
Ngoc Chung Le²

¹Radiation Technology Center, Nuclear Research Institute

²Da Lat University

Received 12 November 2018; accepted 2 January 2019

Abstract:

Preparation of low molecular weight chitosan by irradiation technique was carried out. Nano-chitosan particles (N-CTS) were synthesised by ionic cross linking of chitosan with sodium tripolyphosphate (TPP). The effects of concentration and molecular weight of chitosan, concentration of TPP on the particle size of the resulting N-CTS were studied. Results showed that a lower molecular weight chitosan corresponded to a smaller N-CTS size. Characteristics of the resulting product were determined by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, differential scanning calorimeter (DSC), dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscope (SEM). The ability to absorb metal ions of N-CTS was investigated.

Keywords: absorbent, metal ion, nano-chitosan particles (N-CTS), radiation degradation.

Classification number: 2.9

Xác định các đặc trưng tính chất của chitosan và N-CTS:

Xác định độ deacetyl (ĐĐA) của chitosan: ĐĐA của chitosan được xác định bằng phương pháp đo phổ IR trên máy FT-IR 4600, Jasco (Nhật Bản). ĐĐA được tính theo phương trình [8]:

$$\text{ĐĐA} \% = 100 - [(A_{1320}/A_{1420} - 0,3822)/0,03133] \quad (1)$$

Với A_{1320} , A_{1420} là độ hấp thụ tương ứng tại các số sóng 1320, 1420 cm^{-1} .

Xác định khối lượng phân tử trung bình của chitosan bằng sắc ký thẩm thấu gel: khối lượng phân tử của chitosan (M_w) được xác định bằng phương pháp sắc ký gel thẩm thấu (GPC) trên máy LC-20AD Shimadzu (Nhật Bản), sử dụng detector RID-20A và cột Shodex SB-803 HQ, kích thước cột 8×300 mm. Chất chuẩn là Pullulan ($M_w \sim 12200-100000$ Da). Nhiệt độ buồng cột là 40°C, pha động là dung môi CH_3COOH 0,25M/ CH_3COONa 0,25M với

tốc độ bơm là 0,5 ml/phút. Thể tích mẫu tiêm vào cột khoảng 50 μl .

Xác định tính chất nhiệt trên thiết bị phân tích nhiệt quét vi sai bù năng lượng DSC-60, Shimadzu (Nhật Bản): cân chính xác một lượng mẫu (khoảng 4 mg) cho vào nồi phân tích mẫu bằng nhôm, sau đó niêm mẫu bằng thiết bị chuyên dụng, làm tương tự với mẫu so sánh dùng Al_2O_3 . Sau khi chuẩn bị xong, đặt mẫu so sánh và mẫu cần đo vào buồng nhiệt của DSC-60 và tiến hành đo mẫu. Tốc độ dòng khí nitơ 50-100 ml/phút, tốc độ gia nhiệt 20°C/phút, khoảng nhiệt độ đo 30-600°C.

Xác định kích thước hạt nano và thế zeta: hạt N-CTS được xác định kích thước và thế zeta bằng thiết bị Zetasizer nano SZ, Malvern (Anh). Sử dụng cuvet thạch anh 4 mặt và chọn góc đo 173°C.

Khảo sát khả năng hấp thụ các ion kim loại của chitosan và N-CTS:

Hiệu suất hấp thụ được tính theo công thức:

$$\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

Trong đó: C_0 là nồng độ ion kim loại ban đầu trong dung dịch (mg/l), C_e là nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch (mg/l).

Dung lượng hấp thụ được tính theo công thức:

$$\frac{(C_0 - C_e)}{W} \quad (3)$$

Trong đó, W là khối lượng chất hấp thụ đã dùng (g).

Xác định dung lượng hấp thụ các ion kim loại: cân 0,1 g N-CTS rồi lần lượt cho vào bình tam giác 250 ml chứa 50 ml dung dịch ion Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} có nồng độ 100 ppm, khuấy 250 vòng/phút với thời gian khuấy lần lượt là 20, 40, 60, 80, 120, 140 và 160 phút. Dung dịch sau khi khuấy được ly tâm với tốc độ 12000 vòng/phút trong 30 phút. Lọc thu lấy dung dịch và xác định lượng ion kim loại được hấp thụ bởi N-CTS bằng phương pháp AAS trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Shimadzu AA-6800 (Nhật Bản).

Mỗi thí nghiệm tiến hành 3 lần, lấy giá trị trung bình.

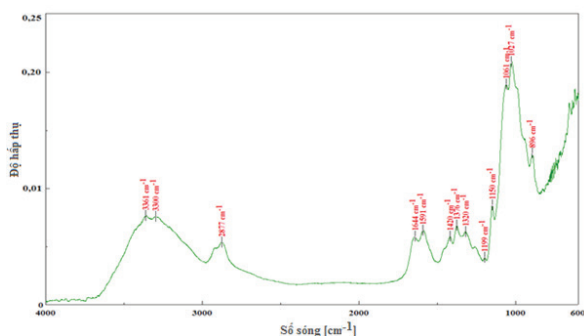
Xử lý số liệu thực nghiệm

Kết quả đánh giá và xử lý số liệu bằng phần mềm SPSS 16.0. Phân tích phương sai một yếu tố với mức tin cậy là 95% ($p < 0,05$).

Kết quả và thảo luận

Một số thông số ban đầu của chitosan trước khi chiếu xạ

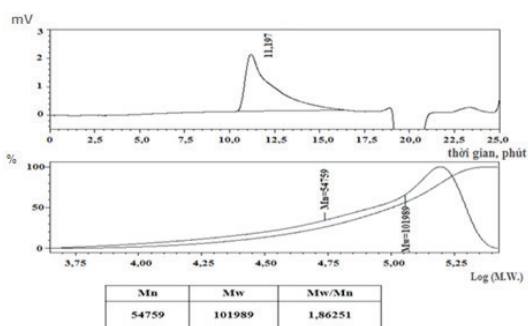
Phổ hồng ngoại: kết quả đo phổ FT-IR của chitosan trình bày ở hình 1 cho thấy, phổ hồng ngoại của chitosan có đỉnh hấp thụ nằm trong vùng 3297 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm -OH liên hợp; đỉnh hấp thụ ở 2875 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm -CH₂; đỉnh hấp thụ ở 1653 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng -NH₂ của amin bậc một; đỉnh hấp thụ ở 1589, 1420, 1381 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động hóa trị của nhóm -C=O, dao động của nhóm -OH và dao động đối xứng của nhóm -CH₃; đỉnh hấp thụ ở 1320 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm amid bậc 3 -CH₃; đỉnh hấp thụ ở 1149 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm C=O cầu nối oxy kết quả của sự deacetyl hóa chitosan và đỉnh hấp thụ ở 895 cm^{-1} đặc trưng cho dao động C-H trong cấu trúc vòng của polysacarit.



Hình 1. Phổ hồng ngoại của chitosan.

ĐĐA của chitosan được tính theo phương trình (1): các kết quả chỉ ra rằng, độ ĐĐA của chitosan ban đầu là 78,05%.

Khối lượng phân tử của chitosan: khối lượng phân tử của mẫu chitosan ban đầu được xác định bằng phương pháp sắc ký gel thẩm qua (GPC) trên máy LC-20AD Shimadzu (Nhật Bản), sử dụng detector RID-20A và cột Shodex SB-803 HQ, kích thước cột 8×300 mm. Sắc ký đồ được thể hiện ở hình 2.

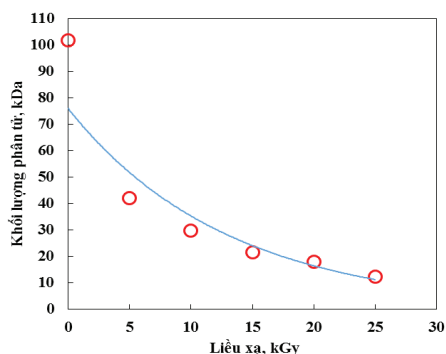


Hình 2. Sắc ký đồ GPC của chitosan nguồn.

Các kết quả khảo sát khối lượng phân tử của chitosan ban đầu trong hình 2 cho thấy, khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) của chitosan ban đầu là 101,9 kDa; khối lượng phân tử trung bình số (M_n) là 54,7 và chỉ số đa phân tán (PI) là 1,86.

Ảnh hưởng của liều xạ lên M_w chitosan

Ảnh hưởng của liều xạ lên hiệu suất cắt mạch chitosan trong dung dịch H_2O_2 5% được trình bày ở hình 3.



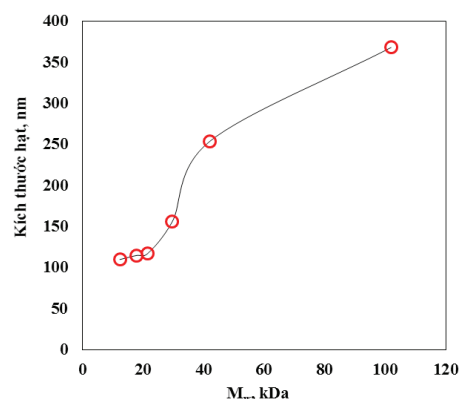
Hình 3. Ảnh hưởng của liều xạ đến M_w của chitosan.

(Nếu không chiếu xạ (0 kGy) thì KLPT của chitosan ban đầu là 101,9 kDa)

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, khối lượng phân tử trung bình (M_w) của chitosan giảm theo liều xạ đạt $M_w \sim 21,47$ ở liều chiếu xạ 15 kGy; $M_w \sim 17,96$ kDa ở liều chiếu xạ 20 kGy và $M_w \sim 12,36$ kDa ở liều chiếu xạ 25 kGy.

Ảnh hưởng của một số thông số kỹ thuật đến kích thước hạt N-CTS

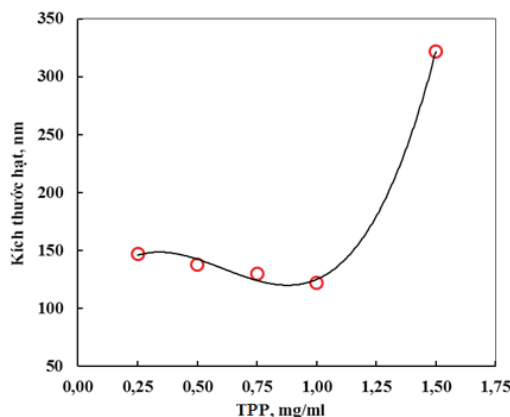
Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan: tiến hành tạo hạt N-CTS với các mẫu chitosan khối lượng phân tử khác nhau để khảo sát ảnh hưởng của khối lượng phân tử chitosan đến kích thước hạt nano. Các kết quả khảo sát được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của M_w chitosan đến kích thước hạt N-CTS.

Kết quả nghiên cứu cho thấy kích thước hạt N-CTS tạo thành tỷ lệ thuận với khối lượng phân tử chitosan. Chitosan có M_w ban đầu càng thấp thì kích thước hạt nano tạo thành càng nhỏ và ngược lại. Từ các kết quả nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng, ở khoảng M_w chitosan 12,36-21,47 kDa thì kích thước hạt N-CTS tạo thành thay đổi không đáng kể, dao động trong khoảng 110-117 nm. Vì vậy, chúng tôi chọn chitosan $M_w \sim 21,47$ kDa cho các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của nồng độ TPP: trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ chitosan/TPP đến kích thước hạt N-CTS tạo thành với chitosan $M_w \sim 21,47$ kDa ở nồng độ ban đầu là 3 mg/ml.

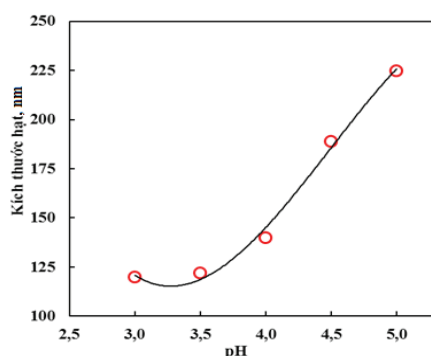


Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ TPP đến kích thước hạt N-CTS.

Kết quả nghiên cứu ở hình 5 chỉ ra rằng, nồng độ TPP ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hình thành hạt N-CTS và quá trình hình thành hạt nano bằng phản ứng khâu mạch nội phân tử trải qua 3 giai đoạn chính. Giai đoạn 1 là khi nồng độ TPP ở mức nhỏ, dung dịch nano tạo thành trong suốt. Giai đoạn 2 là khi tăng nồng độ TPP lên dần, dung dịch N-CTS tạo thành bắt đầu chuyển sang màu vàng đục. Giai đoạn 3 là khi nồng độ TPP quá cao, dung dịch bắt đầu kết tủa.

Các kết quả khảo sát cũng chỉ ra rằng, ở nồng độ TPP là 1 mg/ml tương ứng với tỷ lệ chitosan/TPP là 3/1 (w/w), dung dịch chitosan bắt đầu chuyển qua màu vàng đục, điều này chứng tỏ hạt nano đã được hình thành và đạt kích thước khoảng 122 nm. Kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với các nghiên cứu của Grenha [9].

Ảnh hưởng của pH: kết quả khảo sát ở hình 6 cho thấy pH có ảnh hưởng mạnh đến kích thước hạt N-CTS, pH càng cao thì kích thước hạt càng lớn.

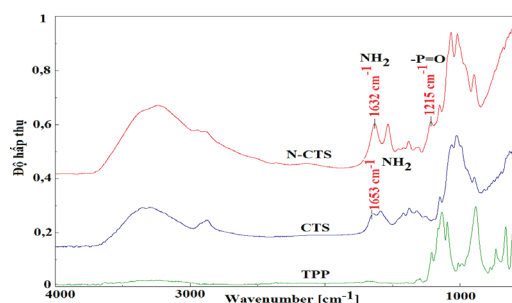


Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt N-CTS.

Trong khoảng pH từ 3-3,5 hạt N-CTS có kích thước từ 120-122 nm, nhưng khi tăng pH lên từ 4 đến 5 thì kích thước hạt có chiều hướng tăng mạnh và có xu hướng tách lớp. Điều này có thể giải thích khi tăng dần pH sẽ diễn ra sự trung hòa về mặt điện tích trong dung dịch chitosan, nhóm $-NH_3^+$ sẽ bị mất proton trở thành $-NH_2$ làm cho điện thế hạt giảm, gây hiện tượng tụ hạt và làm cho kích thước hạt tăng lên.

Các đặc trưng tính chất của N-CTS

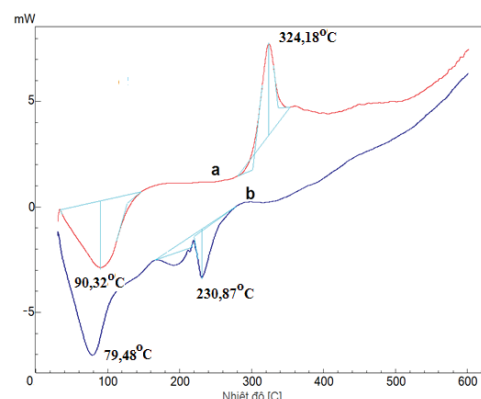
Phổ hồng ngoại: phổ hồng ngoại IR của N-CTS được trình bày ở hình 7.



Hình 7. Phổ hồng ngoại của N-CTS, chitosan (CTS), TPP.

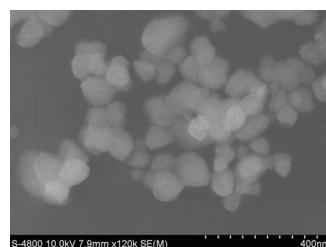
Trên phổ hồng ngoại của N-CTS có các đỉnh hấp thụ tương tự chitosan. Tuy nhiên, đỉnh hấp thụ ở 1653 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của NH_2 của chitosan, đỉnh này của N-CTS xuất hiện ở 1632 cm^{-1} . Điều đó chứng tỏ NH_2 đã liên kết với TPP trong N-CTS. Đỉnh hấp thụ ở 1215 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $-P=O$, dao động này chỉ xuất hiện ở N-CTS.

Phân tích nhiệt vi sai DSC: kết quả phân tích nhiệt vi sai DSC của chitosan và N-CTS được trình bày ở hình 8 cho thấy, nhiệt độ nóng chảy T_m và nhiệt độ phân hủy T_c của chitosan (a) và N-CTS (b) có sự thay đổi rõ ràng. Với mẫu chitosan (a), T_m ở nhiệt độ $90,32^\circ\text{C}$ đặc trưng cho sự mất nước hấp thụ trong phân tử chitosan và T_c là $314,18^\circ\text{C}$ đặc trưng cho sự phân hủy hoàn toàn các phân tử chitosan. Ở giản đồ nhiệt của N-CTS (b), ngoài T_m ở nhiệt độ $79,48^\circ\text{C}$ đặc trưng cho sự mất nước hấp thụ trong phân tử chitosan có thêm một T_m ở nhiệt độ $230,87^\circ\text{C}$ cho thấy sự phá hủy liên kết $-P=O$ trong các hạt N-CTS và chưa có T_c ở khoảng nhiệt độ 600°C . Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, TPP đã liên kết các phân tử chitosan thông qua liên kết $-P=O$ với nhóm $-NH_2$ của phân tử chitosan và bị phân hủy đứt liên kết ở nhiệt độ $230,87^\circ\text{C}$. Độ tinh thể giảm đi cho thấy sự thay đổi cấu trúc trạng thái rắn của chitosan do sự liên kết chéo, vì vậy làm tăng độ bền nhiệt của hạt N-CTS.

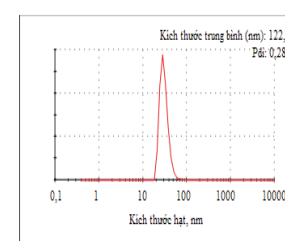


Hình 8. Giản đồ nhiệt của chitosan (a) và N-CTS (b).

Ảnh SEM và sự phân bố kích thước hạt của N-CTS: kết quả chụp SEM của N-CTS ở hình 9 cho thấy, N-CTS tạo thành có kích thước hạt tương đối đồng đều. Kết quả khảo sát sự phân bố kích thước hạt của N-CTS chế tạo từ chitosan 21,47 kDa được thể hiện ở hình 10 cho thấy, hạt N-CTS phân bố tập trung và có kích thước hạt khoảng 122 nm.



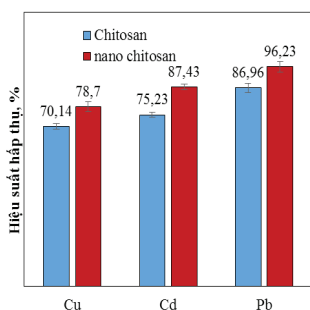
Hình 9. Ảnh SEM của N-CTS.



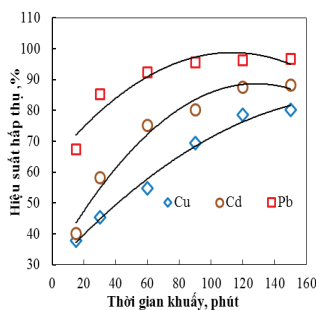
Hình 10. Phân bố kích thước hạt của N-CTS.

Khả năng hấp thụ các ion kim loại của N-CTS

Khả năng hấp thụ ion kim loại của chitosan và N-CTS: khả năng hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} nồng độ 100 ppm của chitosan ($M_w \sim 21,47$ kDa) và N-CTS kích thước hạt ~ 122 nm trong 120 phút được trình bày ở hình 11. Kết quả cho thấy N-CTS có hiệu suất hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} cao hơn hẳn chitosan khối lượng phân tử thấp.



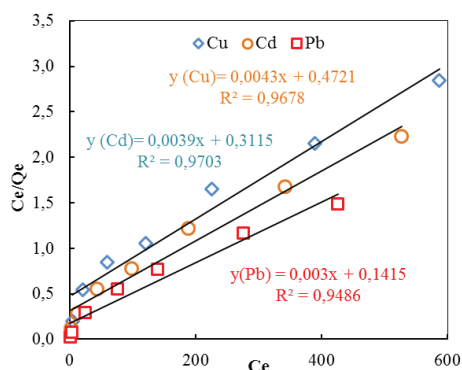
Hình 11. Khả năng hấp thụ ion kim loại của chitosan và N-CTS.



Hình 12. Khả năng hấp thụ ion kim loại của N-CTS theo thời gian.

Kết quả khảo sát khả năng hấp thụ ion kim loại nồng độ 100 ppm của 0,1 g N-CTS 122 nm theo thời gian khuấy được trình bày ở hình 12 cho thấy, hàm lượng ion kim loại hấp thụ tăng theo thời gian. Sau 150 phút, hiệu suất hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} lần lượt là: 80,23, 88,25 và 96,74%. Kết quả khảo sát cũng cho thấy, thời gian đạt trạng thái cân bằng hấp phụ là khoảng 120 phút. Do ion kim loại dễ bị kết tủa ở nồng độ cao và pH dung dịch cao nên ảnh hưởng của pH dung dịch tới sự hấp thụ của N-CTS chỉ được khảo sát ở giá trị pH cao nhất là 5 và đây được coi là giá trị pH tối ưu.

Dung lượng hấp thụ tối đa của N-CTS: trên cơ sở các điều kiện thời gian, pH tối ưu đã tìm được, tiến hành quá trình hấp phụ với nồng độ của Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} ban đầu khác nhau. Các dữ liệu hấp thụ được phân tích theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir được biểu diễn trong hình 13.



Hình 13. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} .

Kết quả nghiên cứu cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá chính xác sự hấp phụ của Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} lên N-CTS. Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của N-CTS đối với Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} lần lượt là 232,55, 256,41 và 333,33 mg/g. Năng lượng liên kết b (K_{qmax}) trong trường hợp này là: Cu^{2+} : 0,4721; Cd^{2+} : 0,3115 và Pb^{2+} : 0,1415.

Kết luận

Kết hợp hiệu ứng đồng vận giữa tia bức xạ gamma Co-60 và dung dịch H_2O_2 5% (v/v) ở liều xạ 25 kGy có thể phân cắt chitosan khối lượng phân tử 102 kDa thành chitosan khối lượng phân tử thấp $M_w \approx 12,36$ kDa. Hạt N-CTS được điều chế từ chitosan khối lượng phân tử thấp bằng phương pháp tạo gel ion hóa với tác nhân tạo liên kết ngang TPP. Kích thước hạt nano tạo thành phụ thuộc vào khối lượng phân tử, nồng độ và pH của dung dịch chitosan. Khối lượng phân tử của chitosan càng thấp thì hạt N-CTS tạo thành có kích thước nhỏ, nồng độ dung dịch chitosan càng cao thì kích thước hạt N-CTS tạo thành càng lớn, pH của dung dịch càng cao thì tạo ra dung dịch nano có kích thước hạt lớn. Ảnh SEM cho thấy hạt N-CTS tạo thành có hình cầu. Phân tích cho thấy hạt N-CTS có kích thước khoảng 122 nm, phân bố khá đồng đều. Kết quả khảo sát sự hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} của N-CTS theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho thấy: dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} của N-CTS đối với Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} lần lượt là 232,55, 256,41 và 333,33 mg/g. Năng lượng liên kết b (K_{qmax}) của Cu^{2+} là 0,4721, Cd^{2+} là 0,3115 và Pb^{2+} là 0,1415.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ahmad, et al. (2015), "Adsorption of heavy metal ions: Role of chitosan and cellulose for water treatment", *International Journal of Pharmacognosy*, **2**(6), pp.280-289.
- [2] Daniel Elieh-Ali-Komi, et al. (2016), "Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials", *Int. J. Adv. Res. (Indore)*, **4**(3), pp.411-427.
- [3] Prem Lal Kashyap, et al. (2015), "Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture", *International Journal of Biological Macromolecules*, **77**, pp.36-51.
- [4] Katrina C.M. Kwok, et al. (2018), "Adsorption/desorption of arsenite and arsenate on chitosan and nanochitosan", *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(15), pp.14734-14742.
- [5] Nguyen Quoc Hien, et al. (2012), "Degradation of chitosan in solution by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide", *Carbohydrate Polymers*, **87**, pp.935-938.
- [6] M.S. Sivakami, et al. (2013), "Preparation and characterization of nanochitosan for treatment wastewaters", *International Journal of Biological Macromolecules*, **57**, pp.204-212.
- [7] Nguyen Trong Hoanh Phong, et al. (2017), "Preparation of nanochitosan from radiation degraded oligochitosan for shelf life extension of strawberry", *Nuclear Science and Technology*, **7**(3), pp.34-41.
- [8] J. Brugnerotto, et al. (2001), "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization", *Polymer*, **42**, pp.3569-3580.
- [9] A. Grenha (2012), "Chitosan nanoparticles: a survey of preparation methods", *Journal of Drug Targeting*, **20**(4), pp.291-300.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

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

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

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

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

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

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

Kết quả

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

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

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

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

Chú thích và tài liệu tham khảo

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

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

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

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

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

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

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

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

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

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

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

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

3. Khoa học y - dược

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

4. Khoa học nông nghiệp

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

5. Khoa học xã hội và nhân văn

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

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 61 - Number 6 - June 2019

Định lý thứ hai của Ritt và vấn đề duy nhất đối với tích q -sai phân của hàm phân hình trên một trường không-Acsimet.

Phạm Ngọc Hoa, Nguyễn Xuân Lai

Một số vấn đề về giao của các mặt cong áp dụng trong vẽ kỹ thuật.

Nguyễn Thu Hương

Nghiên cứu điều chế vật liệu bentonite lai vô cơ/hữu cơ và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước.

Bùi Văn Thắng, Trần Việt Dũng, Trần Thị Xuân Mai

Phát triển mô hình Delta cảnh báo xâm nhập mặn các sông vùng hạ lưu lưu vực Vu Gia - Thu Bồn.

Vũ Thị Thu Lan, Hoàng Thanh Sơn, Nguyễn Bách Tùng, Nguyễn Đại Trung

Phân lập, định danh và nghiên cứu đặc điểm sinh học một số chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy dầu mỏ trong mẫu đất, bùn nhiễm xăng dầu tại Quận 7.

Đinh Thị Vân, Ngô Cao Cường

Sự tích lũy BPA trong trầm tích khu vực tiếp nhận nước thải sau xử lý của bãi chôn lấp Phước Hiệp, TP Hồ Chí Minh.

Trần Bích Châu, Trần Thị Thu Dung, Nguyễn Bích Ngọc, Lê Xuân Vinh

Biến động nguồn nước mùa lũ hàng năm ở Đồng bằng sông Cửu Long do ảnh hưởng của các hồ đập thượng lưu.

Tô Quang Toàn, Trần Minh Tuấn, Phạm Khắc Thuần

Đề xuất giải pháp cải tạo đập dâng thành hồ chứa cho khu vực Tây Nguyên.

Nguyễn Vũ Việt, Trần Thị Nhung

Sử dụng mô hình toán kiểm tra hiệu quả gây bồi, nâng bãi tại Sốc Trăng và Cà Mau.

Mai Trọng Luân, Mai Cao Trí, Hoàng Thị Linh Giang, Nguyễn Thị Thanh Loan

Chế tạo và nghiên cứu quá trình tạo thành đơn pha perovskite trong hệ hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$).

Nguyễn Huy Sinh, Vũ Văn Khải, Phạm Thế Tân

Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng lên cấu trúc tinh thể, tính chất điện và quang của màng mỏng ZnO pha tạp F được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron.

Phạm Thanh Tuấn Anh, Ngô Minh Nhựt, Nguyễn Hữu Trương, Hoàng Văn Dũng, Phan Bách Thắng, Trần Cao Vinh

Nghiên cứu ảnh hưởng của B_2O_3 tới nhiệt độ nóng chảy của men hệ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO}$ bằng kính hiển vi nhiệt.

Nguyễn Vũ Uyên Nhi, Trần Thị Ngọc Trân, Phan Thiên Bảo

Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải nhà máy mía đường của cây Mái dầm (*Cryptocoryne ciliata* Wydler).

Lê Mỹ Hạnh, Nguyễn Thanh Bình, Trương Hoàng Đan

Phát hiện vi khuẩn bằng đĩa giấy lọc hấp phụ luciferase và luciferin.

Nguyễn Thị Dung

Khảo sát điều kiện tách chiết sophorolipid từ dịch lên men *Candida bombicola* và thử nghiệm hoạt tính sinh học.

Lê Phước Thọ, Trần Tấn Phát, Dương Thị Thanh Thảo, Lê Thị Thu Hương, Nguyễn Hoàng Dũng, Đinh Minh Hiệp, Nguyễn Thị Bạch Huệ

Hấp thụ các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} bằng nano chitosan chế tạo từ chitosan cắt mạch bằng bức xạ Co-60.

Lê Xuân Cường, Nguyễn Trọng Hoàng Phong, Nguyễn Duy Hạng, Lê Văn Toàn, Nguyễn Tấn Mẫn, Lê Ngọc Chung

1

Ritt's second theorem and uniqueness problems for differential and q -difference polynomials of meromorphic functions in a non-Archimedean field.

Ngoc Hoa Pham, Xuan Lai Nguyen

7

Some issues on the intersection of curved surfaces applied in technical drawing.

Thu Huong Nguyen

11

A study on synthesis of an inorganic/organic-modified bentonite materials to treat phenol red and Mn(II) in water.

Van Thang Bui, Viet Dung Tran, Thi Xuan Mai Tran

17

Development of the Delta model for prediction of salinity intrusion to lower Vu Gia - Thu Bon river basin.

Thi Thu Lan Vu, Thanh Son Hoang, Bach Tung Nguyen, Dai Trung Nguyen

24

Isolation and identification of biological characteristics of microorganism strains that have the ability to degrade oil in oil-contaminated muddy soil samples at the 7th Military Region.

Thi Van Dinh, Cao Cuong Ngo

29

BPA accumulation in the sediment of the area receiving the processed effluents of Phuoc Hiep landfill, Ho Chi Minh city.

Bich Chau Tran, Thi Thu Dung Tran, Bich Ngoc Nguyen, Xuan Vinh Le

34

Change of water resource condition during the flood season in the Mekong River Delta of Vietnam due to the impact of upstream Mekong River dams.

Quang Toan To, Minh Tuan Tran, Khac Thuan Pham

38

Proposing solutions to improve dams into reservoirs in the Central Highlands.

Vu Viet Nguyen, Thi Nhung Tran

42

Using numerical models to test the effectiveness of accretion in Soc Trang and Ca Mau provinces.

Trong Luan Mai, Cao Tri Mai, Thi Linh Giang Hoang, Thi Thanh Loan Nguyen

47

Preparation and research of the process of single-phase perovskite formation in the system of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$) compound.

Huy Sinh Nguyen, Van Khai Vu, The Tan Pham

51

Effects of substrate temperature on crystalline structure, electrical and optical properties of F-doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering.

Thanh Tuan Anh Pham, Minh Nhut Ngo, Huu Truong Nguyen, Van Dung Hoang, Bach Thang Phan, Cao Vinh Tran

56

The effect of B_2O_3 on the melting temperature of glaze from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO}$ system by the heating microscope.

Vu Uyen Nhi Nguyen, Thi Ngoc Tran Tran, Thien Bao Phan

59

Studying the wastewater treatment ability of *Cryptocoryne ciliata* Wydler for sugarcane factories.

My Hanh Le, Thanh Binh Nguyen, Hoang Dan Truong

66

Detection of bacteria by adsorption of luciferase and luciferin in paper discs.

Thi Dung Nguyen

70

Study on effective conditions for sophorolipid extraction from *Candida bombicola* fermentation broth and testing its biological activity.

Phuoc Tho Le, Tan Phat Tran, Thi Thanh Thao Duong, Thi Thu Huong Le, Hoang Dung Nguyen, Minh Hiep Dinh, Thi Bach Hue Nguyen

76

Absorption of heavy metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} onto nanochitosan particles prepared from radiation degraded chitosan.

Xuan Cuong Le, Trong Hoanh Phong Nguyen, Duy Hang Nguyen, Van Toan Le, Tan Man Nguyen, Ngoc Chung Le