

MỤC LỤC

KHOA HỌC XÃ HỘI VÀ NHÂN VĂN

Thực trạng ung thư ở Việt Nam: Sự tương quan với các nước Đông Nam Á Status of cancer in Vietnam: A comparison with other Southeast Asian nations	Nguyễn Thị Hà Lê Thành Đô	3
Các nhân tố ảnh hưởng đến tiếp cận tài chính toàn diện của khách hàng cá nhân qua dịch vụ ngân hàng trên địa bàn tỉnh Quảng Ngãi Factors affecting financial inclusion to personal customers through bank services in Quang Ngai province	Nguyễn Thị Thu Trinh Lê Hoàng Như Nguyệt	10
Nghiên cứu kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên tại các trường đại học trên thành phố Đà Nẵng Knowledge for first aid training among universities' students in Da Nang city	Nguyễn Thị Khánh Linh Lê Hồng Thái Hồ Thị Đan Ngọc Thái Thùy Ngân	17

KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ

α -Ankyl hóa các hợp chất ceton thông qua enolat, azaenolat hoặc enamín α -Alkylation of ketones via enolates, azaenolates or enamines	Nguyễn Trọng Thiện Lê Quang Phong	24
Nghiên cứu tổng quan về nano bạc: Từ tổng hợp đến ứng dụng A mini review on silver nanoparticles: From synthesis to applications	Võ Thị Quý Vĩnh Lê Quốc Chơn	30
Chế tạo giấy kháng khuẩn từ nano Bạc và giấy Dó truyền thống của Việt Nam Fabrication of antimicrobial paper based on silver nanoparticles and Vietnamese traditional paper	Võ Thị Quý Vĩnh Lê Quốc Chơn	40
Cấu trúc điện tử của rutil TiO_2 pha tạp bởi các nguyên tố N, Fe Electronic structures of rutil TiO_2 doped with N, Fe	Phạm Lê Minh Thông Nguyễn Thị Thu	50
Một hướng tiếp cận nâng cao hiệu quả phát hiện mặt người trong ảnh An effective approach to face detection	Nguyễn Thị Bích Hạnh Trần Lê Thăng Đồng Trương Văn Trương	54
Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp lên cấu trúc của vật liệu Zeolite 4A sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X kết hợp với phổ kế thời gian sống positron Effects of synthetic conditions on internal structure of Zeolite 4A using X-ray diffraction method in combination with positron annihilation lifetime spectroscopy	Lưu Anh Tuyên Lê Chí Cường Nguyễn Quang Hưng	64
Đào tạo theo dự án giải pháp xanh tái sử dụng vỏ chai nhựa (Poly Ethylene Terephthalate - PET) Outcome based education about Go Green Reuse plastic bottle (Poly Ethylene Terephthalate - PET)	Vũ Dương Đặng Ngọc Sỹ Đinh Hữu Quang Phan Đức Yên	75

Giới thiệu hệ thống tự động kiểm tra khuyết tật hàn với bản đồ 3D Introduction of automatical inspection system of welding seam using 3D mapping	Vũ Dương Đặng Ngọc Sỹ Phạm Quyền Anh Hoàng Thái Hòa Võ Hoàng Anh	80
Kết hợp phương pháp phân ngưỡng và Graphcut trong phân tích ảnh y khoa để hỗ trợ chẩn đoán A combination of threshold and Graphcut method in medical image analysis to assist diagnosis	Nguyễn Lê Mai Duyên Trương Minh Thuận	88
Mô phỏng sự phát triển của tảo xanh trên bề mặt vữa xi măng bằng phương pháp học máy Estimating algal colonization on mortar surface using machine learning approach	Hoàng Nhật Đức Nguyễn Trần Mộng Thùy Nguyễn Duy Tân Trần Thu Hiền	100
Ảnh hưởng của biến dạng trục lên tính chất quang của đơn lớp GeS Effect of uniaxial strain on optical properties of monolayer GeS	Nguyễn Văn Chương Ngô Thị Anh Cáp Kim Hoàng Nguyễn Ngọc Hiếu	107

KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Hoạt tính sinh học tiêu biểu và ứng dụng thực tiễn của một số loài thực vật thuộc chi Viền chí (Polygala) Typical biological activities and applications of medicinal plants of genus Polygala	Nguyễn Huỳnh Phương Thảo Tạ Thị Thanh Phan Thị Kim Thoa Nguyễn Thành Trung Nguyễn Huy Thuận	113
Tổng quan thành phần hóa học của tinh dầu và hoạt tính sinh học trong họ Cỏ roi ngựa (Verbenaceae) Chemical composition and biological activity of essential oils from Verbenaceae species: A review	Tạ Thị Thanh Phan Thị Kim Thoa Huỳnh Thị Mỹ Dung Hồ Thị Nhị Nguyễn Phan Hoài Linh Nguyễn Thị Quỳnh Trang Thiều Anh Tài Phạm Anh Tuấn Nguyễn Huy Hùng	120

Thực trạng ung thư ở Việt Nam: Sự tương quan với các nước Đông Nam Á

Status of cancer in Vietnam: A comparison with other Southeast Asian nations

Nguyễn Thị Hà^{a,*}, Lê Thành Đô^a
Ha Thi Nguyen^{a,*}, Thanh Do Le^a

^aTrung tâm Sinh học phân tử, Viện Nghiên cứu và Phát triển, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Center for Molecular Biology, Institute for Research and Development, Duy Tan University,
03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 01/12/2018, ngày phản biện xong: 13/12/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Trong những năm gần đây, tỉ lệ mắc mới và tử vong do ung thư trên toàn thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng đang tăng một cách nhanh chóng. Theo dữ liệu GLOBOCAN 2018 xây dựng bởi Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC), ước tính ở Việt Nam có 164.671 ca mắc mới và 114.871 ca tử vong do ung thư nói chung trong năm 2018; lần lượt xếp thứ 99 và 56 trong 185 nước được đánh giá. Tính chung ở cả hai giới, ung thư gan là loại ung thư có tỉ lệ mắc mới (15,4% tổng số ca ung thư) và tử vong (22,1% tổng số ca chết vì ung thư) cao nhất, tiếp theo là ung thư phổi (18%), ung thư dạ dày (13,1%), ung thư đại trực tràng (7,1%) và ung thư vú (5,3%) về tỉ lệ tử vong. Bài báo này sẽ cung cấp cái nhìn tổng quan về thực trạng ung thư ở Việt Nam và mối tương quan với một số nước trong khu vực cũng như với mức trung bình của thế giới dựa trên dữ liệu GLOBOCAN 2018.

Từ khóa: ung thư, tỉ lệ mắc mới, tỉ lệ tử vong, Việt Nam, Đông Nam Á

Abstract

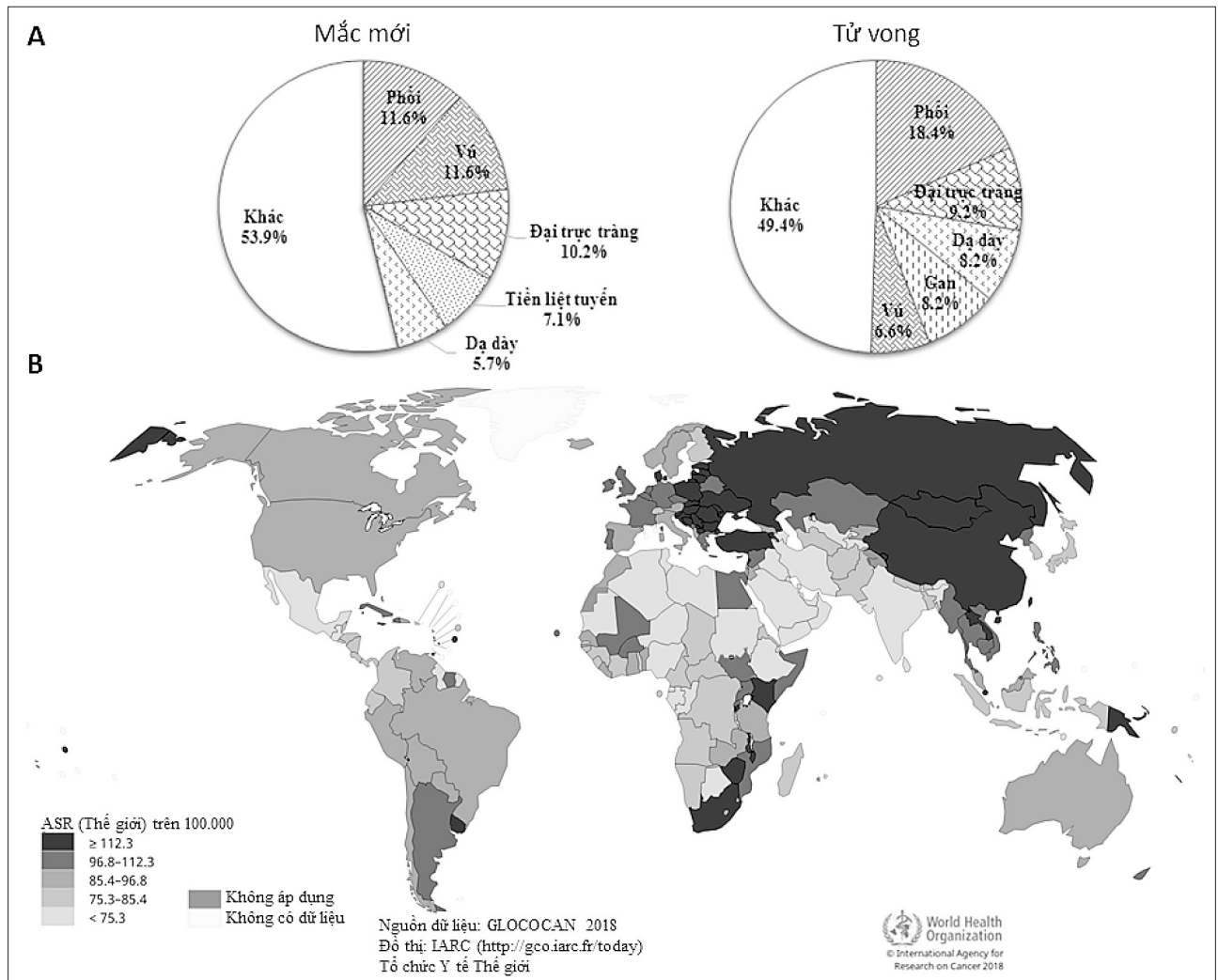
The cancer incidence and mortality rate worldwide in general and in Vietnam in particular are increasing rapidly. According to GLOBOCAN 2018 database compiled by the International Agency for Research on Cancer (IARC), there are an estimated 164,671 new cases and 114,871 cancer deaths in Vietnam in 2018; ranked 99th and 56th out of 185 countries worldwide, respectively. In both sexes, liver cancer is the most common diagnosed cancer (15.4% of the total cases) and the leading cause of cancer death (22.1% of total cancer deaths), followed by lung cancer (18%), stomach cancer (13.1%), colorectal cancer (7.1%) and breast cancer (5.3%) in terms of mortality rates. This article will provide an overview of the current status of cancer in Vietnam and its comparison with some other Southeast Asian nations as well as the world average based on GLOBOCAN 2018 data.

Keywords: cancer, incidence rate, mortality rate, Vietnam, Southeast Asia.

Giới thiệu

Ung thư hiện đang là một trong những nguyên nhân gây chết hàng đầu và là rào cản lớn nhất trong nỗ lực tăng tuổi thọ trung bình ở mỗi đất nước trong thế kỉ XXI. Theo ước tính của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) năm 2016, ung thư là nguyên

nhân gây chết thứ hai, chỉ đứng sau bệnh nhồi máu cơ tim [1]. Theo dữ liệu GLOBOCAN 2018 của Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC), số ca tử vong do ung thư trên toàn thế giới trong năm 2018 là hơn 9,5 triệu ca, tăng khoảng 1,3 triệu ca so với năm 2012 (Hình 1A). Ước tính có khoảng



Hình 1. Hiện trạng chung của ung thư trên thế giới. (A) Biểu đồ hình tròn biểu diễn tỉ lệ số ca mắc mới và tử vong do 5 loại ung thư phổ biến nhất ở cả hai giới, mọi độ tuổi trên toàn thế giới năm 2018; (B) Bản đồ trình bày tỉ lệ tử vong do ung thư chuẩn hóa theo độ tuổi (ASR) năm 2018 của các nước, tính chung tất cả các loại ung thư ở cả hai giới và mọi độ tuổi.

Nguồn: Tổ chức Y tế Thế giới

18,1 triệu ca ung thư mắc mới (17 triệu ca ngoại trừ ung thư da không di căn (non-melanoma skin cancer) trong năm 2018, tăng gần 3 triệu ca so với năm 2012 (Hình 1A) [2, 3, 4].

Theo dự đoán của WHO, tổng số ca mắc mới và tử vong do ung thư sẽ còn tiếp tục tăng trong một vài thập kỷ tới. Dự tính vào các năm 2030 và 2040 số ca mắc mới sẽ lần lượt là 13 và 16,4 triệu ca; và số ca tử vong sẽ là 24 và 29,5 triệu ca [5]. Nguyên nhân chính là do dân số và số người già toàn cầu tăng lên, cũng như những thay đổi trong tỉ lệ và sự phân phối các yếu tố nguy cơ gây ung thư chính, bao gồm một số yếu tố có liên quan đến sự phát triển kinh tế xã hội [3, 6]. Đặc biệt, ở những nền

kinh tế mới nổi, sự thay đổi ở các dạng ung thư là rất rõ rệt; sự gia tăng tần suất bệnh đi cùng với sự thay đổi tỉ lệ của các loại ung thư phổ biến [3, 7]. Cụ thể, các loại ung thư liên quan đến nhiễm trùng hay sự nghèo đói (ví dụ như ung thư gan, cổ tử cung, dạ dày) dần bị thay thế bởi các loại ung thư thường xuất hiện với tần suất cao ở các nước phát triển (ví dụ như ung thư vú, tiền liệt tuyến, đại trực tràng) [3, 7, 8]. Sự chuyển dịch này được cho là có liên quan đến lối sống phương Tây [8, 9]. Ngoài ra, các yếu tố xã hội và địa lý cũng có những ảnh hưởng không nhỏ đến tình trạng ung thư của mỗi nước cũng như giữa các vùng địa lý [10, 11].

Ung thư phổi và ung thư vú hiện là hai loại

ung thư phổ biến nhất trên thế giới với khoảng gần 2,1 triệu ca mắc mới mỗi loại, cùng chiếm 11,6% tổng số ca mới trên toàn thế giới trong năm 2018. Đồng thời, các ca tử vong do ung thư phổi cũng chiếm tỉ lệ cao nhất với khoảng 1,76 triệu ca, chiếm 18,4% tổng số ca tử vong do ung thư trong năm 2018; tiếp theo là ung thư đại trực tràng với gần 881 nghìn ca và ung thư dạ dày với gần 783 nghìn ca (Hình 1A).

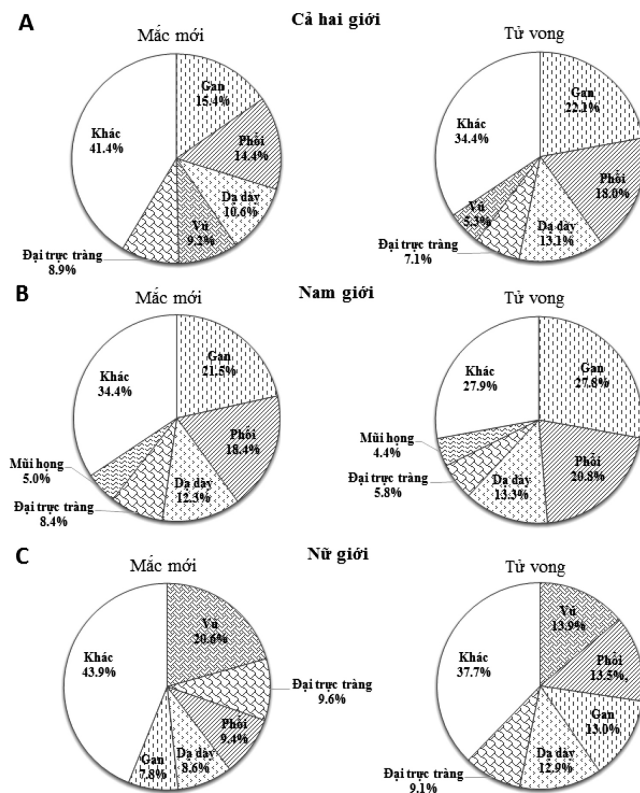
Ở Việt Nam, trong những năm gần đây, tỉ lệ mắc mới và tử vong do ung thư cũng tăng lên một cách đáng kể. Cụ thể, theo dữ liệu GLOBOCAN 2018, trong số 185 quốc gia và vùng lãnh thổ được xếp hạng, nước ta đứng ở vị trí 99 về tỉ lệ mắc mới và 56 về tỉ lệ tử vong, với mức trung bình 104,4 ca tử vong trên 100.000 dân/năm (Hình 1B), tương đương với các quốc gia Rwanda và Đức, và cao hơn so với tỉ lệ tử vong trung bình trên thế giới (101,1 ca).

Bài báo này cập nhật hiện trạng gánh nặng ung thư của Việt Nam năm 2018, trong mối tương quan với một số nước trong khu vực, dựa trên

dữ liệu được xây dựng bởi IARC thuộc WHO. Nguồn dữ liệu được sử dụng và phân tích trong bài báo này có thể được tìm thấy tại trang Global Cancer Observatory (gco.iarc.fr). GLOBOCAN 2018 bao gồm dữ liệu về ung thư cho 185 quốc gia và 36 loại ung thư theo tuổi và giới tính. Số ca tử vong và ca mắc mới do ung thư là tỉ lệ được tính trên 100.000 người/ năm.

Tình trạng ung thư ở Việt Nam

Theo ước tính năm 2018, Việt Nam có khoảng 164.671 ca mắc mới (163.573 ngoại trừ ung thư da không di căn) và 114.871 ca tử vong (114.496 ngoại trừ ung thư da không di căn). Năm loại ung thư có tỉ lệ mắc mới và tử vong cao nhất tính trên cả hai giới là gan, phổi, dạ dày, đại trực tràng và vú, chiếm 58,6% trên tổng số ca mắc mới và 65,6% tổng số ca chết vì ung thư ở Việt Nam. Trong số các ca tử vong vì ung thư ở cả hai giới, ung thư gan chiếm tỉ lệ cao nhất với hơn 22%, tiếp theo là ung thư phổi với 18%, và ung thư dạ dày với hơn 13% (Hình 2A).



Hình 2. Tỉ lệ số ca mắc mới và tử vong do ung thư của Việt Nam năm 2018 ở (A) cả hai giới, (B) nam giới, và (C) nữ giới.

Tính riêng ở nam giới, tỉ lệ mắc mới và tử vong do ba loại ung thư gan, phổi và dạ dày thậm chí còn cao hơn tỉ lệ này ở hai giới, chiếm gần 59% số ca mắc mới và 62% số ca chết vì ung thư ở nam giới năm 2018. Cụ thể, các ca tử vong vì ung thư gan chiếm tới 27,8%, theo sau là phổi (20,8%) và dạ dày (13,3%). Hai loại ung thư có tỉ lệ tử vong tiếp theo là ung thư đại trực tràng (5,8%) và mũi họng (4,4%) (Hình 2B).

Ở nữ giới, ung thư vú là loại ung thư có tỉ lệ mắc mới cao nhất, chiếm hơn 20% tổng số ca ung thư mắc mới ở nữ trong năm 2018. Tiếp theo là ung thư đại trực tràng (9,6%), phổi (9,4%), dạ dày (8,6%), và gan (7,6%). Tuy nhiên, về tỉ lệ tử vong, 4 loại ung thư vú (13,9%), phổi (13,5%), gan (13%) và dạ dày (12,9%) có tỉ lệ tương đương nhau, chiếm xấp xỉ 13%, riêng ung thư đại trực tràng có tỉ lệ gây chết thấp hơn, chiếm 9,1% tổng số ca tử vong (Hình 2C).

So sánh tình trạng ung thư ở Việt Nam với các nước trong khu vực

Tỉ lệ mắc mới và tỉ lệ tử vong do ung thư ở Việt Nam và các nước trong khu vực

Tính chung cho cả hai giới, năm loại ung thư có tỉ lệ tử vong cao nhất ở Việt Nam lần lượt là ung thư gan (22,1%), phổi (18%), dạ dày (13,1%), đại trực tràng (7,1%) và vú (5,3%) (Hình 2A). Đây cũng là 5 loại ung thư có tỉ lệ tử vong cao nhất trên toàn thế giới, chiếm hơn 50% tổng số ca tử vong vì ung thư toàn cầu (Hình 1A). Ở Đông Nam Á, 5 loại ung thư có tỉ lệ tử vong cao nhất được xếp theo thứ tự lần lượt là phổi (16%), gan (14%), đại trực tràng (8,3%), vú (8,1%) và cổ tử cung (5,7%), chiếm 52% tổng số các ca tử vong vì ung thư trong khu vực.

Tỉ lệ mắc mới và tỉ lệ tử vong chuẩn hóa theo độ tuổi (ASR) của các nước Đông Nam Á được trình bày trong Bảng 1. Theo đó, tỉ lệ mắc mới của Việt Nam năm 2018 là 151,4 ca, xếp thứ 99 trong tổng số 185 nước được đánh

giá. So sánh với các nước trong khu vực Đông Nam Á, tỉ lệ mắc mới của Việt Nam ở vào mức trung bình, thấp hơn 5 nước Singapore, Brunei, Philippines, Thái Lan và Lào, cao hơn 5 nước còn lại (Bảng 1). Về tỉ lệ tử vong, Việt Nam xếp thứ 56, với 104,4 ca tử vong. So với các nước Đông Nam Á khác, Việt Nam có tỉ lệ tử vong vì ung thư tương đối cao, chỉ thấp hơn Singapore và Lào, tương đương với các nước Thái Lan và Philippines, và cao hơn so với 6 nước còn lại.

Số ca mắc mới, số ca tử vong tính trên 100.000 dân và tỉ lệ giữa số ca mắc mới và tử vong do ung thư năm 2018 của Việt Nam và một số nước trong khu vực cũng như của Đông Nam Á và thế giới nói chung được trình bày trong Hình 3. Theo đó, Singapore có số ca mắc mới cao nhất trong số các nước được so sánh với gần 249 ca, cao hơn cả trung bình chung của thế giới (với gần 198 ca). So với các nước trong khu vực Đông Nam Á (trung bình 147,2 ca), Việt Nam có tỉ lệ số ca ung thư mắc mới ở mức trung bình với 151,4 ca, cao hơn so với Indonesia và Myanmar, nhưng thấp hơn so với Philippines và Thái Lan. Đông Timor là quốc gia có tỉ lệ mắc mới thấp nhất khu vực với 84,3 ca, và xếp thứ 181 trong tổng số 185 quốc gia (Bảng 1, Hình 3).

Tỉ lệ tử vong do ung thư của Việt Nam là 104,4 ca, cao hơn so với tỉ lệ tử vong trung bình của thế giới (101,1 ca) và khu vực Đông Nam Á (94,7 ca). Tỉ lệ tử vong trung bình của Việt Nam tương đương với Philippines (104,2 ca) và Thái Lan (104,8 ca), cao hơn so với Myanmar (98 ca) và Indonesia (84,1 ca), thấp hơn so với Singapore (117,6 ca) và Lào (115,9 ca). Như vậy, Đông Timor là quốc gia có tỉ lệ tử vong vì ung thư thấp nhất trong khu vực với 61,8 ca, xếp thứ 175 và cao nhất là Singapore với 117,6 ca xếp thứ 28 trong tổng số 185 quốc gia tham gia khảo sát (Bảng 1, Hình 3).

Bảng 1. Tỷ lệ mắc mới, tỉ lệ tử vong chuẩn hóa theo độ tuổi (ASR) và xếp hạng của các nước Đông Nam Á

STT	Quốc gia	Mắc mới		Tử vong	
		Xếp hạng	Số ca/100.000 người	Xếp hạng	Số ca/100.000 người
1	Singapore	42	248,9	28	117,6
2	Lào	97	154,3	33	115,9
3	Thái Lan	92	158,2	54	104,8
4	Việt Nam	99	151,4	56	104,4
5	Philippines	89	163,3	58	104,2
6	Brunei	59	220,2	64	102,3
7	Myanmar	120	130,9	71	98
8	Campuchia	128	124	73	97,7
9	Malaysia	110	139,9	111	85,5
10	Indonesia	113	136,2	115	84,1
11	Đông Timor	181	84,3	175	61,8

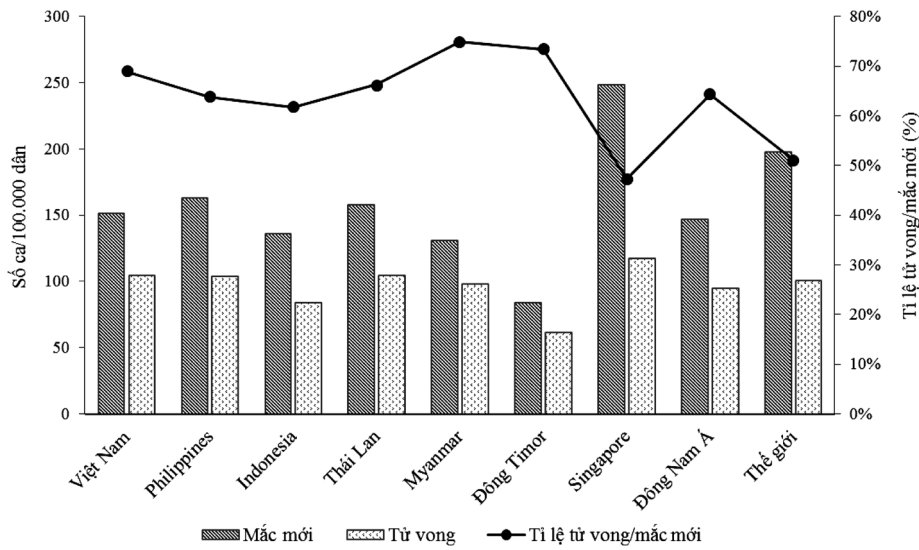
Xét về tỉ lệ số ca tử vong trên số ca mắc mới, Singapore là nước có tỉ lệ thấp nhất trong khu vực với khoảng 47,2%, thấp hơn trung bình của thế giới (51%) và khu vực (64,3%). Tỉ lệ này của Việt Nam là 69%, cao hơn so với Indonesia (61,7%), Philippines (63,8%) và Thái Lan (66,2%), thấp hơn Myanmar (74,9%) và Đông Timor (73,3%). Đáng chú ý là, mặc dù Singapore là nước có tổng số ca mắc mới cao nhất trong khu vực nhưng tỉ lệ số ca tử vong trên số ca mắc mới lại thấp nhất; ngược lại, Đông Timor là nước có tổng số ca mắc mới thấp nhất trong khu vực nhưng tỉ lệ này lại gần như cao nhất (Hình 3).

Trên thực tế, ngoài yếu tố di truyền, còn có nhiều yếu tố tác động đến sự khác biệt về tỉ lệ này giữa các quốc gia, hay thậm chí là giữa các vùng trong cùng một đất nước, bao gồm: khu vực sinh sống, thói quen sinh hoạt, khả năng tiếp cận các dịch vụ chẩn đoán và điều trị, tuổi và giai đoạn phát hiện bệnh, v.v. [10, 11]. Cụ thể, ở các nước phát triển, nhờ dịch vụ y tế tốt cùng với thói quen thăm khám sức khỏe định kỳ của người dân, ung thư thường được phát hiện ở giai đoạn sớm, giúp cải thiện hiệu quả điều trị cũng như tuổi thọ của bệnh nhân ung thư. Kết quả là, mặc dù tỉ lệ số ca ung thư mắc mới được phát hiện ở mức cao

nhưng do tỉ lệ sống sót cao, tỉ lệ số ca tử vong trên số ca mắc mới ở những nước này thường thấp. Ngược lại, ở những nước kém phát triển hơn, ung thư thường được phát hiện ở giai đoạn tương đối muộn khi khối u đã xâm lấn hoặc di căn, dẫn đến khả năng sống sót thấp; và do đó, tỉ lệ số ca tử vong trên số ca mắc mới thường ở mức cao. Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển các kỹ thuật chẩn đoán và điều trị, tỉ lệ sống sót của bệnh nhân ung thư đang có xu hướng tăng. Cụ thể, ở một số nước, tỉ lệ này đã tăng tới 5% cho ung thư gan, tuyến tụy, và phổi [12]. Đối với hầu hết các loại ung thư, tỉ lệ bệnh nhân ung thư sống sót sau 5 năm của Mỹ, Canada, Úc, New Zealand và một số nước Châu Âu như Phần Lan, Iceland, Na Uy và Thụy Điển duy trì ở mức cao nhất trên thế giới [12].

Tỉ lệ giới tính ở các ca mắc mới và tử vong ở Việt Nam và một số nước trong khu vực

Tỉ lệ giới tính (nam/nữ) thể hiện mức độ chênh lệch về sự phân bố giới tính trong các ca mắc mới và tử vong do ung thư. Biểu đồ Hình 4 thể hiện tỉ lệ giới tính của Việt Nam, một số nước trong khu vực Đông Nam Á, tỉ lệ trung bình chung của khu vực Đông Nam Á và thế giới. Theo đó, ở hầu hết các nước, tỉ lệ mắc mới và tử vong ở nam giới

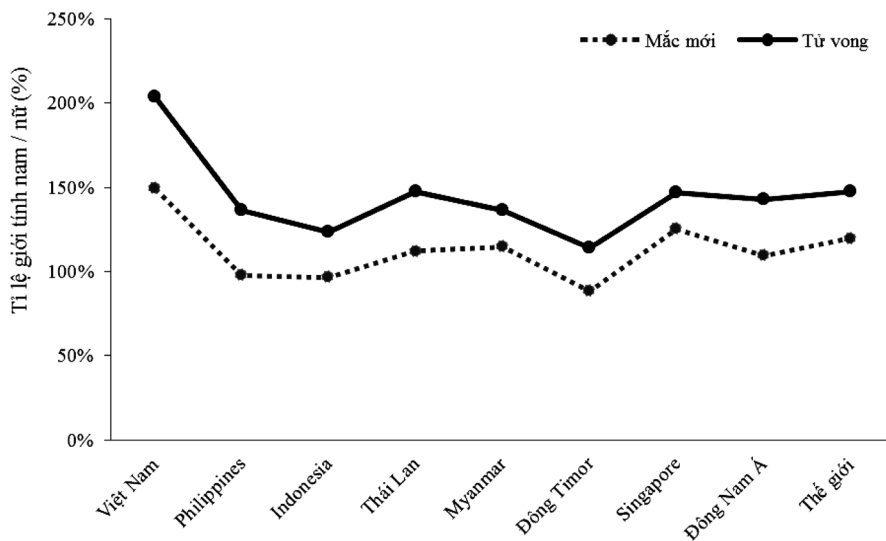


Hình 3. Tỉ lệ mắc mới, tỉ lệ tử vong và tỉ lệ tử vong trên mắc mới của Việt Nam, một số nước Đông Nam Á, khu vực Đông Nam Á và toàn thế giới.

đều cao hơn so với nữ giới. Trung bình chung ở khu vực Đông Nam Á nói riêng và trên toàn thế giới nói chung, tỉ lệ mắc mới của nam cao hơn một chút so với nữ, lần lượt là 110% và 120%; tuy nhiên tỉ lệ tử vong ở nam giới lại cao gần gấp rưỡi ở nữ (tương ứng là 143% và 148%).

So với các nước trong khu vực, sự chênh lệch về tỉ lệ giới tính ở các ca mắc mới và tử vong ở Việt Nam là cao nhất, với tỉ lệ nam/nữ trong các ca mắc mới và các ca tử vong lần lượt là gần 150% và 204%. Điều này có nghĩa là số nam giới mắc mới và tử vong do ung thư của Việt

Nam lần lượt gấp rưỡi và gấp đôi so với nữ giới, cao hơn nhiều so với mức trung bình chung của khu vực và thế giới. Đặc biệt, ở Việt Nam, tỉ lệ tử vong do ung thư gan (27,8%) và ung thư phổi (20,8%) ở nam giới đặc biệt cao, chiếm đến gần 50% số ca tử vong vì ung thư ở nam giới (Hình 2). Một trong những nguyên nhân dẫn đến tỉ lệ tử vong do hai bệnh này cao một cách đột biến ở nam giới là do thói quen sử dụng rượu bia và thuốc lá - được biết như là hai tác nhân lối sống làm tăng nguy cơ mắc và tử vong do ung thư gan và phổi.



Hình 4. Tỉ lệ giới tính ở các ca mắc mới (đường nét liền) và các ca tử vong (đường nét đứt) ở một số nước Đông Nam Á, tỉ lệ trung bình khu vực Đông Nam Á và toàn thế giới.

Kết luận

Theo dữ liệu GLOBOCAN 2018 xây dựng bởi IARC, Việt Nam hiện đang xếp thứ 56 về tỉ lệ tử vong do ung thư trong tổng số 185 nước được khảo sát với 104,4 ca, cao hơn tỉ lệ tử vong trung bình chung của thế giới và khu vực Đông Nam Á; trong đó, tỉ lệ tử vong do ung thư gan và ung thư phổi là đặc biệt cao, lần lượt chiếm 22% và 18% tổng số ca tử vong do ung thư trên toàn quốc. Thêm vào đó, tỉ lệ số ca tử vong trên số ca mắc mới của nước ta cũng tương đối cao, cao hơn so với tỉ lệ chung trên toàn thế giới cũng như khu vực. Số liệu này cho thấy, việc thăm khám sức khỏe tổng quát định kỳ và tầm soát một số loại ung thư phổ biến đặc biệt là ung thư gan và phổi sẽ giúp giảm thiểu nguy cơ tử vong do ung thư. Thêm vào đó, việc cải thiện và chuẩn hóa các phương pháp chẩn đoán và điều trị ung thư là hết sức cần thiết giúp chẩn đoán sớm và cải thiện tỉ lệ sống sót cũng như tuổi thọ của bệnh nhân ung thư.

Tài liệu tham khảo

- [1] World Health Organization. Health statistics and information systems. Disease burden and mortality estimates Available from: http://www.who.int/healthinfo/global_burden_disease/estimates/en/. Data files - Last updated: 11 April 2018.
- [2] GLOBOCAN 2018. Lyon: International Agency for Research on Cancer/World Health Organization; 2018. <http://ci5.iarc.fr>
- [3] Bray F, Ferlay J, Soerjomataram I, et al. Global cancer statistics 2018: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA Cancer J Clin* 2018;68:394–424.
- [4] Ferlay J, Soerjomataram I, Dikshit R, et al. Cancer incidence and mortality worldwide: Sources, methods and major patterns in GLOBOCAN 2012. *Int J Cancer* 2015;136:E359–E386.
- [5] <http://geo.iarc.fr/tomorrow/home>
- [6] Omran AR. The epidemiologic transition. A theory of the epidemiology of population change. *Milbank Mem Fund Q.* 1971;49:509-538.
- [7] Bray F. Transitions in human development and the global cancer burden. In: Stewart BW, Wild CP, eds. *World Cancer Report 2014*. Lyon: IARC Press; 2014:42-55.
- [8] Ferlay J, Colombet M, Soerjomataram I, et al. Cancer incidence and mortality patterns in Europe: Estimates for 40 countries and 25 major cancers in 2018. *Eur J Cancer* 2018.
- [9] Maule M, Merletti F. Cancer transition and priorities for cancer control. *Lancet Oncol.* 2012;13:745-746.
- [10] Crawford SM, Sauerzapf V, Haynes R, et al. Social and geographical factors affecting access to treatment of lung cancer. *Br J Cancer* 2009;101:897–901.
- [11] Crawford SM, Sauerzapf V, Haynes R, et al. Social and geographical factors affecting access to treatment of colorectal cancer: a cancer registry study. *BMJ Open* 2012;2:e000410.
- [12] Allemani C, Matsuda T, Di Carlo V, et al. Global surveillance of trends in cancer survival 2000–14 (CONCORD-3): analysis of individual records for 37 513 025 patients diagnosed with one of 18 cancers from 322 population-based registries in 71 countries. *Lancet* 2018;391:1023–1075.

Các nhân tố ảnh hưởng đến tiếp cận tài chính toàn diện của khách hàng cá nhân qua dịch vụ ngân hàng trên địa bàn tỉnh Quảng Ngãi

Factors affecting financial inclusion to personal customers through bank services in Quang Ngai province

Nguyễn Thị Thu Trinh^{a,*}, Lê Hoàng Như Nguyễn^b
Thu Trinh Nguyen, Nhu Nguyen Le Hoang

^aKhoa Tài chính ngân hàng, Trường Đại học Tài chính - Kế toán, Quảng Ngãi, Việt Nam
Finance and Banking Department, University of Finance and Accountancy, Quang ngai, Vietnam

^bKhoa Luật Kinh tế, Trường Đại học Tài chính - Kế toán, Quảng Ngãi, Việt Nam
Economic Law Department, University of Finance and Accountancy, Quang Ngai, Vietnam

(Ngày nhận bài: 16/01/2019, ngày phản biện xong: 16/02/2019, ngày chấp nhận đăng: 18/02/2019)

Tóm tắt

Nghiên cứu này được thực hiện để xem xét những yếu tố nào ảnh hưởng đến việc tiếp cận dịch vụ tài chính toàn diện qua dịch vụ ngân hàng của khách hàng cá nhân trên địa bàn tỉnh Quảng Ngãi. Kết quả phân tích dữ liệu từ khảo sát 325 khách hàng cho thấy các yếu tố: Mục đích mở tài khoản ngân hàng và Dễ sử dụng sản phẩm ngân hàng có ảnh hưởng đáng kể đến Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng (hay tiếp cận dịch vụ tài chính); trong khi đó, Thuận tiện và Khả năng tiếp cận chi nhánh ngân hàng không có ảnh hưởng.

Từ khóa: Tiếp cận tài chính toàn diện, tài khoản ngân hàng, dịch vụ ngân hàng.

Abstract

This article aims to investigate the factors that affect the usage of bank services in increasing financial inclusion in Quang Ngai province. Data analysis from a survey of 325 consumers shows that factors such as Purpose of opening a bank account, easiness in accessing a bank's products have a significant effect on usage of bank services; at the same time, convenience and physical distance of bank branches have no effect.

Keywords: Financial inclusion, bank account, bank services.

1. Đặt vấn đề

Thúc đẩy “tài chính toàn diện” đang là xu hướng mới của các nước trên thế giới, nhằm nâng cao khả năng tiếp cận dịch vụ tài chính ngân hàng cho người dân và doanh nghiệp thuận tiện với chi phí hợp lý nhất. Đối với các ngân hàng thương mại, phát triển tài chính toàn diện đồng nghĩa với cơ hội đa dạng sản phẩm dịch vụ và mở rộng cơ sở khách hàng một cách bền vững.

Do đó, để thúc đẩy tài chính toàn diện, bên cạnh việc nâng cao sự hiểu biết của người dân về lĩnh vực tài chính và các dịch vụ tài chính ngân hàng, thì phát triển các tổ chức cung ứng dịch vụ tài chính và những loại hình dịch vụ ngân hàng phù hợp là vô cùng quan trọng. Dưới góc độ tài chính cá nhân, việc xem xét các nhân tố ảnh hưởng đến đáp ứng khả năng tiếp cận dịch vụ tài chính toàn diện thông qua các hoạt động cung cấp dịch vụ

tài chính của ngân hàng thương mại là hết sức cần thiết. Tỉnh Quảng Ngãi hiện có gần 1,3 triệu dân, đa số trong độ tuổi lao động nhưng phân bố không đồng đều giữa các vùng; phần lớn tập trung ở nông thôn, trình độ dân trí được nâng cao trong những năm gần đây nhưng vẫn ở mức thấp đặc biệt là vùng sâu, vùng xa vì vậy khả năng tiếp cận với các dịch vụ tài chính ngân hàng còn nhiều hạn chế; trong khi đó, hiện có đến 15 ngân hàng thương mại hoạt động cung cấp những sản phẩm dịch vụ tiền tệ tương đồng nhau nên các ngân hàng phải cạnh tranh khốc liệt để có thể tồn tại phát triển và hoạt động có lãi. Vì vậy, trong phạm vi của nghiên cứu này, nhóm tác giả tập trung nghiên cứu những nhân tố ảnh hưởng đến tiếp cận tài chính toàn diện thông qua các dịch vụ tài chính ngân hàng tại các ngân hàng thương mại trên địa bàn tỉnh Quảng Ngãi, trên cơ sở đó đưa ra những gợi ý nhằm giúp các ngân hàng thương mại này có định hướng, kế hoạch hợp lý để nâng cao khả năng tiếp cận tài chính cá nhân một cách toàn diện.

2. Cơ sở lý thuyết và mô hình nghiên cứu đề xuất

2.1. Cơ sở lý thuyết

Tiếp cận tài chính hay tài chính toàn diện (Financial Inclusion - FI) là việc cung cấp dịch vụ tài chính phù hợp, thuận tiện cho cá nhân (hộ gia đình) và doanh nghiệp. Nói cách khác, tài chính toàn diện là tạo điều kiện cho các doanh nghiệp và cá nhân có thể tiếp cận được thị trường tài chính chính thức từ đó sẽ góp phần thúc đẩy việc phân bổ và sử dụng nguồn lực có hiệu quả, nhằm thúc đẩy tăng trưởng kinh tế, giảm nghèo. Tài chính toàn diện tạo điều kiện cho các cá nhân tích lũy cho tương lai và có thể tạo ổn định tài chính cho quốc gia, do tỷ lệ tiền gửi ngân hàng cao sẽ giúp cho hệ thống ngân hàng ổn định trong thời kỳ khó khăn (Han và Melecky, 2013). Ngân hàng Thế giới (2017) đưa ra khái niệm *tài chính toàn diện* phát sinh từ góc độ người dân và doanh nghiệp: Đó là quá trình cung cấp có trách nhiệm

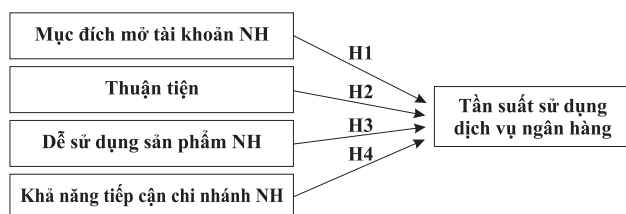
và bền vững các sản phẩm hay dịch vụ tài chính hữu ích, phù hợp khả năng cho mọi cá nhân và doanh nghiệp nhằm đáp ứng nhu cầu của họ về giao dịch, thanh toán, tiết kiệm, tín dụng và bảo hiểm. Như vậy, có thể nói *Tài chính toàn diện* là xu thế đưa các dịch vụ tài chính chính thức (tài khoản ngân hàng, tiết kiệm và tín dụng) đến cho mọi đối tượng, đặc biệt là các đối tượng khó khăn nhất do gặp phải các rào cản như thu nhập với chi phí hợp lý cho cả người dùng và đơn vị cung cấp dịch vụ (Hannig và Jansen 2010; Khan, 2011 và Sarma, 2015).

2.2. Một số nghiên cứu trước đây

Nghiên cứu của Prabhakar Nandru và cộng sự (2015) đã chỉ ra các yếu tố: Mục đích mở tài khoản ngân hàng và dễ sử dụng sản phẩm ngân hàng đều có ảnh hưởng đến tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng cá nhân. Nghiên cứu của Allen và cộng sự (2012) cho thấy Quyền sở hữu tài khoản, Sử dụng tài khoản để tiết kiệm, Thường xuyên sử dụng tài khoản (được định nghĩa là ba lần rút tiền mỗi tháng) là yếu tố có ảnh hưởng đến việc sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng. Nhóm tác giả Efobi (2014) đã thực hiện một nghiên cứu và chỉ ra các yếu tố Sử dụng dịch vụ ngân hàng, Sử dụng tài khoản để tiết kiệm và Tần suất rút tiền ngân hàng có ảnh hưởng đến việc sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng. Theo Arora (2012), trong một nghiên cứu về “đo lường truy cập tài chính”, đã xem xét ba biến: Truy cập vật lý hoặc kích thước tiếp cận (đo lường bằng cách thâm nhập chi nhánh và xâm nhập ATM), kích thước giao dịch (được đo theo địa điểm để mở tài khoản ngân hàng, số lượng tài liệu cần thiết để mở tài khoản ngân hàng) và chi phí giao dịch (được tính bằng chi phí ngân hàng cho khách hàng truy cập dịch vụ ngân hàng) được đưa vào như là thước đo tiếp cận tài chính toàn diện. Trong nghiên cứu của Dr. Vidya Suresh & Dr. Lakshmi Kalyanaraman (2018) cũng đã chỉ ra các yếu tố: Mục đích mở tài khoản ngân hàng, Thuận tiện, Dễ sử dụng sản

phẩm ngân hàng và Khoảng cách đến chi nhánh đều có ảnh hưởng đến tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng cá nhân.

Trên cơ sở tổng kết các nghiên cứu trước đây tác giả xây dựng mô hình nghiên cứu đề xuất:



Hình 1. Mô hình nghiên cứu theo các giả thiết

[H1] *Mục đích mở tài khoản ngân hàng*: một tài khoản ngân hàng đóng vai trò quan trọng, giúp dễ dàng chuyển tiền, kiều hối và thanh toán... Nó cũng khuyến khích khái niệm tiết kiệm tiền và tiếp cận tín dụng ngân hàng (Demirguc-Kunt & Klapper, 2012) có ảnh hưởng tích cực tới Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng.

[H2] *Thuận tiện*: Tính thuận tiện của các dịch vụ ngân hàng là điều cần thiết cho khách hàng tiềm năng, đó là thước đo bằng số lượng điểm truy cập, chẳng hạn như chi nhánh ngân hàng và thuận tiện để sử dụng máy ATM trong một khu vực (Rahman, 2013). Thuận tiện có ảnh hưởng tích cực tới Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng.

[H3] *Dễ sử dụng sản phẩm ngân hàng*: Là mức độ mà một cá nhân tin rằng việc sử dụng dịch vụ ngân hàng là không cần phải nỗ lực thể chất và tinh thần (Davis, 1989). Nghĩa là mức độ khách hàng cảm thấy các dịch vụ tài chính ngân hàng dễ dàng tiếp cận, được hướng dẫn dễ hiểu và thao tác sử dụng đơn giản có ảnh hưởng tích cực tới Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng.

[H4] *Khả năng tiếp cận chi nhánh ngân hàng*: Khoảng cách đến ngân hàng là yếu tố quyết định quan trọng trong việc tiếp cận tài chính dịch vụ (Topoworski, 1987) có ảnh hưởng tích cực tới Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Nghiên cứu sử dụng kết quả của một số nghiên cứu nước ngoài để xây dựng thang đo và bảng

câu hỏi phù hợp với thị trường Quảng Ngãi. Dữ liệu sau khi thu thập sẽ được xử lý trên phần mềm SPSS 20.0. Các tập biến quan sát cụ thể (11 phát biểu) được đo lường trên thang đo Likert 5 điểm, thay đổi từ 1 (hoàn toàn không đồng ý) đến 5 (hoàn toàn đồng ý).

Nghiên cứu được thực hiện nhằm mục tiêu xác định các yếu tố ảnh hưởng đến tiếp cận dịch vụ tài chính toàn diện của khách hàng cá nhân, từ đó đề xuất một số chính sách để góp phần giúp các ngân hàng thương mại phát triển toàn diện các sản phẩm tài chính của ngân hàng và mở rộng cơ sở khách hàng.

Bảng 1. Đặc điểm đối tượng nghiên cứu

Đặc điểm	Phân loại	Tần số	Tỷ lệ
Giới tính	Nam	134	41,2%
	Nữ		58,8%
Độ tuổi	Dưới 18	37	11,4%
	Từ 18 - 23 tuổi	109	33,5%
	Từ 24 - 29 tuổi	73	22,5%
	Từ 30 - 35 tuổi	57	17,5%
	Từ 36 - 40 tuổi	31	9,8%
	Trên 40 tuổi	18	5,3%
Trình độ học vấn	Phổ thông	75	23,1%
	Cao đẳng, đại học	216	66,5%
	Trên đại học	34	10,4%
Thu nhập	Dưới 5 triệu/tháng	122	37,4%
	Từ 5 - 10 triệu/tháng	147	45,3%
	Trên 10 triệu/tháng	56	17,3%
TỔNG CỘNG		325	100%

(Nguồn: Kết quả phân tích dữ liệu của tác giả)

Với phương pháp chọn mẫu thuận tiện, 350 bảng câu hỏi được gửi đi, từ tháng 9 đến tháng 10/2018. Kết quả thu về 325 bảng hợp lệ và được sử dụng cho phân tích, đảm bảo cỡ mẫu lớn hơn kích thước tối thiểu. Những thông tin cơ bản trên cho thấy số khách hàng tham gia khảo sát khá phù hợp và có thể đại diện cho tổng thể nghiên cứu.

Thang đo các yếu tố trong nghiên cứu được nhóm tác giả đánh giá bằng hệ số tin cậy

Cronbach's Alpha. Qua kết quả kiểm định cho thấy các thang đo đều có các hệ số tương quan biến tổng lớn hơn 0,3 và hệ số Cronbach's Alpha lớn hơn 0,7 (0,713 đến 0,825). Do đó các thang đo này đều đạt độ tin cậy, và được sử dụng trong bước phân tích nhân tố EFA.

Bảng 2. Kết quả phân tích Cronbach's Alpha

Thang đo	Số lượng biến	Cronbach's Alpha
Mục đích mở tài khoản ngân hàng (MD)	04	0,777
Thuận tiện (TT)	03	0,825
Dễ sử dụng sản phẩm ngân hàng (SD)	03	0,798
Khả năng tiếp cận chi nhánh ngân hàng (KN)	03	0,713
Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng (TS)	03	0,784

Nguồn: Kết quả phân tích dữ liệu của tác giả

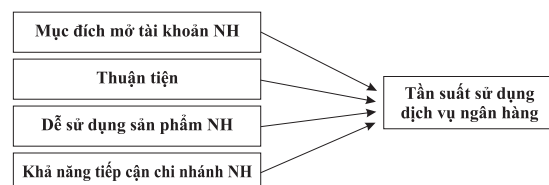
Kết quả phân tích nhân tố khám phá EFA của thành phần cho thấy từ 11 biến đo lường thuộc 4 nhân tố trên đã trích vào 4 nhân tố giữ nguyên gốc 4 nhân tố này trong khung nghiên cứu đề xuất tại Eigenvalue = 1,058 (>1) và phương sai trích là 67,824% (>50%), cho thấy các biến quan sát đều có hệ số tải nhân tố và phân chênh lệch đạt yêu cầu. Bên cạnh đó, hệ số Keiser-Meyer-Olkin (KMO) là 0,782, có giá trị Sig. rất nhỏ (Sig. = 0,000) cho thấy kết quả phân tích nhân tố là đáng tin cậy.

Bảng 4. Kết quả phân tích nhân tố Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng

Nhân tố	KMO	Sig.	Phương sai trích	Biến quan sát	Hệ số
Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng	0,656	0,000	69,873%	TS3: Thường xuyên sử dụng tài khoản ngân hàng để thực hiện các giao dịch tài chính	0,893
				TS2: Thường xuyên đến ngân hàng để gửi tiền tiết kiệm	0,820
				TS1: Thường xuyên đến ngân hàng để rút tiền	0,792

Nguồn: Kết quả phân tích dữ liệu của tác giả

Sau khi phân tích nhân tố và kiểm định các thang đo, các giả thiết mô hình nghiên cứu chính thức như sau:



Hình 2. Mô hình nghiên cứu chính thức

Bảng 3. Kết quả phân tích nhân tố

Biến quan sát		Hệ số tải nhân tố
MD4	Tài khoản ngân hàng rất hữu ích để bảo vệ tiền của khách hàng (KH)	0,793
MD3	KH có thể được vay nhanh chóng khi có tài khoản ngân hàng	0,766
MD1	Có tài khoản ngân hàng giúp khách hàng hưởng nhiều lợi ích	0,760
MD2	Giữ tài khoản ngân hàng rất hữu ích cho mục đích tiết kiệm	0,699
TT2	Giờ làm việc của ngân hàng là rất thuận tiện để giao dịch	0,884
TT1	Mở tài khoản ngân hàng rất dễ dàng	0,861
TT3	Thoải mái khi sử dụng máy ATM rút tiền mặt 24/7 ở mọi nơi	0,820
SD1	Các chương trình bảo hiểm thông qua các ngân hàng là rất dễ dàng	0,794
SD2	Vay giáo dục thông qua các ngân hàng có lãi suất thấp	0,832
SD3	Tín dụng tiêu dùng thông qua ngân hàng rất dễ dàng	0,821
KN1	Khoảng cách vật lý đến các ATM rất thoải mái	0,797
KN2	Vị trí của chi nhánh ngân hàng rất gần nơi cư trú	0,996
KN3	Mạng lưới chi nhánh ngân hàng, ATM được phân bố rộng khắp	0,766

Nguồn: Kết quả phân tích dữ liệu của tác giả

Kết quả phân tích nhân tố của thang đo Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng có hệ số KMO >0,5, giá trị Sig. là rất nhỏ và phương sai trích >50% cho thấy phân tích nhân tố là đáng tin cậy.

Phân tích tác động của các biến độc lập đến Tần suất sử dụng bằng phép hồi quy bội.

Bảng 5. Kết quả phân tích hồi quy

Biến B	Hệ số chưa chuẩn hóa		Hệ số đã chuẩn hóa	T	Sig.	
	Sai số chuẩn	Beta				
1	(Hằng số)	0,592	0,141		4,183	0,000
	MD	0,109	0,024	0,150	4,585	0,000
	TT	0,041	0,029	0,043	1,419	0,157
	SD	0,703	0,032	0,772	22,051	0,000
	KN	-0,012	0,023	-0,017	-0,527	0,599
$R^2 = 0,725$; R^2 hiệu chỉnh = 0,721; Giá trị F = 210,526 (Sig.= 0,000).						

(Nguồn: Kết quả phân tích dữ liệu của tác giả)

Bảng 5 trình bày mô hình hồi quy đa biến đầy đủ về các yếu tố ảnh hưởng đến tiếp cận dịch vụ tài chính toàn diện của khách hàng cá nhân. Mô hình gồm 4 biến độc lập và 1 biến phụ thuộc.

Kết quả phân tích hồi quy ở Bảng 5 cho thấy R^2 hiệu chỉnh = 0,721. Kiểm định F cho thấy mức ý nghĩa Sig. = 0,000. Vậy mô hình hồi quy phù hợp với dữ liệu thu thập được. Hệ số xác định hiệu chỉnh cho thấy độ tương thích của mô hình là 72,1%, hay các biến độc lập giải thích được 72,1% phương sai của biến phụ thuộc. Như vậy kết quả hồi quy cho thấy Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng chịu tác động bởi 2 yếu tố đó là Mục đích mở tài khoản ngân hàng, Dễ sử dụng các sản phẩm của ngân hàng và có ý nghĩa thống kê khi đưa vào phân tích do có mức ý nghĩa Sig. < 0,05. Còn yếu tố Thuận tiện và Khả năng tiếp cận chi nhánh ngân hàng không có ý nghĩa thống kê trong mô hình phân tích do có mức ý nghĩa Sig. = 0,157 và Sig. = 0,599 > 0,05. Kết quả này tương đương với nghiên cứu của Prabhakar Nandru, Byram Anand & Satyanarayana Rentala (2015), đồng thời phù hợp với nghiên cứu của Vidya Suresh & Lakshmi Kalyanaraman (2018) cho thấy sự ảnh hưởng đến tiếp cận dịch vụ tài chính toàn diện của khách hàng cá nhân tại tỉnh Quảng

Ngãi với một số khu vực ở Ấn Độ là như nhau.

Nghiên cứu đã đưa ra mô hình về những yếu tố ảnh hưởng đến tiếp cận dịch vụ tài chính toàn diện của khách hàng cá nhân dựa trên những mô hình lý thuyết có sẵn, kết quả của một số mô hình nghiên cứu trên thế giới, đồng thời dựa vào thực trạng phát triển của dịch vụ tài chính. Kết quả nghiên cứu định lượng phù hợp với nghiên cứu định tính, hệ số Beta chuẩn hoá cho biết mức độ tác động của từng biến phụ thuộc đối với biến độc lập. Trong mô hình, yếu tố Dễ sử dụng các sản phẩm của ngân hàng tác động đến Tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng cao nhất do có hệ số Beta lớn nhất (Beta = 0,772) và cuối cùng là yếu tố Mục đích mở tài khoản ngân hàng (Beta = 0,150).

Ngoài ra, kết quả phân tích sự khác biệt trong tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng khác nhau về đặc điểm nhân khẩu học cho thấy: Kiểm định Independent - Sample T - Test đối với biến giới tính, thống kê Levene có mức ý nghĩa là 0,520 > 0,05 chứng tỏ không có sự khác biệt về phương sai trong tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng.

Bảng 6. Kiểm định ANOVA các biến kiểm soát

Biến kiểm soát	Thống kê Levene	Mức ý nghĩa
Độ tuổi	0,151	0,566
Nghề nghiệp	0,418	0,879
Trình độ	0,072	0,582
Thu nhập	0,006	0,561 (Welch)

(Nguồn: Kết quả phân tích dữ liệu của tác giả)

Kiểm định phương sai nhóm độ tuổi, nghề nghiệp, trình độ cho thấy Sig. thống kê Levene đều > 0,05 nên ở độ tin cậy 95% kết quả phân tích phương sai (ANOVA) có thể sử dụng. Phân tích phương sai một yếu tố đối với các biến “độ tuổi”, “nghề nghiệp” và “trình độ” đều có mức ý nghĩa > 0,05 cho thấy không tồn tại sự khác biệt có ý nghĩa thống kê đối với các nhóm khác nhau. Đối với biến Thu nhập có Sig. thống kê Levene < 0,05 do đó không thể sử dụng bảng ANOVA mà sẽ đi vào kiểm định Welch cho trường hợp

vi phạm giả định phương sai đồng nhất. Kết quả sig kiểm định Welch > 0,05 (0,561) nên không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê đến tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng khác nhau.

Điều này cho thấy rằng giới tính, độ tuổi, nghề nghiệp, trình độ và thu nhập không ảnh hưởng đến tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng của những khách hàng khác nhau.

4. Kết luận

Nghiên cứu này tập trung vào các yếu tố ảnh hưởng đến tần suất sử dụng dịch vụ ngân hàng của khách hàng cá nhân ở Quảng Ngãi. Kết quả cho thấy nhân tố mục đích mở tài khoản ngân hàng và dễ dàng sử dụng các sản phẩm ngân hàng ảnh hưởng đáng kể đến tần số sử dụng dịch vụ ngân hàng. Nghiên cứu cũng phát hiện ra rằng khách hàng đến ngân hàng rất thường xuyên để gửi tiền tiết kiệm. Bên cạnh đó, hầu hết người trả lời đều quan tâm về việc sử dụng một số sản phẩm ngân hàng cụ thể là khoản vay giáo dục và các khoản vay thế chấp thông qua ngân hàng. Hơn nữa, nghiên cứu cho thấy rằng tất cả người trả lời đều sử dụng tài khoản ngân hàng của họ rất thường xuyên để tiết kiệm tiền và rút tiền. Do đó, để khách hàng cảm nhận được sự thuận tiện, dễ dàng ngân hàng cần đảm bảo thủ tục giấy tờ đơn giản, quy trình giao dịch nhanh chóng và có hướng dẫn chi tiết trong suốt quá trình thực hiện giao dịch. Đồng thời, các ngân hàng cần thực hiện tư vấn tín dụng và có các chương trình quảng bá để tạo nhận thức của khách hàng về cho vay và sử dụng dịch vụ ngân hàng một cách hiệu quả.

Những phát hiện của các nghiên cứu trong tương lai có thể làm nổi bật tầm quan trọng tương đối của các yếu tố quyết định đến việc tiếp cận tài chính qua dịch vụ ngân hàng ở khu vực khác. Các ngân hàng có thể sử dụng kết quả của các nghiên cứu như vậy để đưa ra các chiến lược để tăng tiếp cận tài chính ở các tỉnh khác nhau.

Tài liệu tham khảo

- [1] Allen. F., Demirguc-Kunt, A., Klapper, L., & Peria Martinez, S.M. (2012). *The foundations of financial inclusion understanding ownership and use of formal Accounts*, Policy Research Working Paper 6290, World Bank, Washington, DC.
- [2] Arora, S., & Meenu. (2012), *The banking sector intervention in the microfinance world: a study of bankers' perception and outreach to rural microfinance in India with special reference to the state of Punjab*, Development in Practice, 22(7), 991-1005
- [3] Arora, R. (2010), *Measuring financial access*. Griffith University, discussion paper economics 7, ISSN1837-7750.
- [4] Demirguc-Kunt, Asli; Klapper, Leora. (2012), *Measuring Financial Inclusion: The Global Findex Database*. Policy Research Working Paper; No. 6025. World Bank, Washington, DC. © World Bank.
- [5] Efobi, U., Beecroft, I., & Osabuohien, E. (2014), *Access to and use of bank services in Nigeria: Micro-econometric evidence*, Review of development finance, 4, 104-114.
- [6] Fred D. Davis (1989), *Perceived Usefulness, Perceived Ease of Use, and User Acceptance of Information Technology*, Management Information Systems Research Center, University of Minnesota, Vol. 13, No. 3 (Sep., 1989), pp. 319-340
- [7] Han, Rui; Melecky, Martin. (2013), *Financial inclusion for financial stability: access to bank deposits and the growth of deposits in the Global Financial Crisis (English)*, Policy Research working paper; No. WPS 6577. Washington, DC: World Bank.
- [8] Hannig, A., and S. Jansen. (2010), *Financial Inclusion and Financial Stability: Current Policy Issues*, ADBI Working Paper 259. Tokyo: Asian Development Bank Institute. Available: <http://www.adbi.org/working-paper/2010/12/21/4272.financial.inclusion.stability.policy.issues/>.
- [9] Khan HR (2011), *Financial inclusion and financial stability: Are they two sides of the same coin?*, Conference organized by the Indian Bankers Association and Indian Overseas Bank, Chennai, 4 November 2011.
- [10] Mandira Sarma (2015), *Measuring financial inclusion*, Economics Bulletin, Volume 35, Issue 1, pages 604-611.
- [11] Prabhakar Nandru, Byram Anand & Satyanarayana Rentala (2015), *Factors influencing financial inclusion through banking services*, Journal of Contemporary Research in Management, Vol. 10; No. 4.
- [12] Rahman, Z. A. (2013), *Bank Negara Malaysia's approach to developing a financial inclusion index*.

- [13] Richardson, B. (2008), *Enhancing Customer Segmentation Processes and Optimising Adoption Techniques to Support Efforts to “Bank the Unbanked.”*, Presentation given during the *Mobile Banking & Financial Services Africa* conference in Johannesburg, South Africa.
- [14] Toporowski, J. (1987), “*Beyond banking: financial institutions and the poor*”, in Golding, P. (Ed.), *Excluding the Poor*, Child Poverty Action Group, London, pp. 55-69.
- [15] Vidya Suresh & Lakshmi Kalyanaraman (2018), *Financial Inclusion and Reach Out by Public Sector Banks in the Region of South India*, Volume 118 No. 20 2018, 819-829

Nghiên cứu kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên tại các trường đại học trên thành phố Đà Nẵng

Knowledge for first aid training among universities' students in Da Nang city

Nguyễn Thị Khánh Linh^{a,*}, Lê Hồng Thái^a, Hồ Thị Đan Ngọc^a, Thái Thùy Ngân^a
Khanh Linh Nguyen, Hong Thai Le, Dan Ngoc Ho, Thuy Ngan Thai

^aKhoa Y, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Faculty of Medicine, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 08/01/2019, ngày phản biện xong: 18/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 25/1/2019)

Tóm tắt

Kiến thức đầy đủ về sơ cấp cứu ban đầu để xử lý trong các trường hợp khẩn cấp đối với sinh viên là rất cần thiết. Nghiên cứu được thực hiện nhằm tìm hiểu kiến thức và nhu cầu đào tạo của sinh viên về sơ cấp cứu ban đầu. Nghiên cứu được tiến hành vào tháng 3 năm 2016 trên 610 sinh viên đại học trên địa bàn thành phố Đà Nẵng. Nghiên cứu sử dụng bảng câu hỏi được thiết kế để đánh giá nhu cầu và tìm hiểu kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu ở 12 chủ đề: Định nghĩa SCCBD, số điện thoại trung tâm cấp cứu, CPR, chảy máu, bỏng, dị vật đường thở, gãy xương, chấn thương phần mềm, rấn cắn, chảy máu cam, tai biến mạch máu não, co giật. Kết quả nghiên cứu cho thấy điểm trung bình về kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên là $7 \pm 1,93$ (7/12 câu hỏi), tỷ lệ sinh viên trả lời được đúng trên 70% tổng số câu hỏi là 27,4%. Một số yếu tố liên quan đến kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên đó là tuổi, ngành học, chức vụ trong lớp, sinh viên tự nhận thấy sự cần thiết của kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu, nhu cầu về đào tạo/ tập huấn sơ cấp cứu ban đầu và tham gia sơ cấp cứu người bị nạn trong 1 năm qua. Số sinh viên đã được đào tạo về SCCBD chỉ chiếm 25,7%, nhu cầu đào tạo/ tập huấn của sinh viên về SCCBD chiếm đến hơn 90%. Kết quả này đặt ra một nhu cầu cấp thiết trong đào tạo, truyền thông kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu ở sinh viên trên địa bàn thành phố Đà Nẵng.

Từ khóa: Sơ cấp cứu ban đầu, kiến thức, sinh viên đại học

Abstract

The knowledge of first aid to handle emergencies is very essential for students. Therefore the research was conducted to investigate students' knowledge and the training needed on first aid. A cross-sectional study was built in March 2016 with 610 university students around Danang city. Questionnaires were designed to assess the needs and first aid knowledge in 12 topics: definition of first aid, emergency numbers, CPR, bleeding, burns, choking, fracture, trauma, snakebite, nosebleed, stroke, seizures. The result showed that the average first aid knowledge score of students was 7 ± 1.93 (7/12 questions). The percentage of students who answered correctly over 70% of the total questions was 27.4%. Some factors related to students' knowledge of first aid are their age, majors, position in the class, awareness of the necessity of first aid skills, the demand for training first aid, and the number of first aid cases they directly participate in one year. The number of students who have been trained for first aid was only 25.7%, and the students' training needs in first aid accounted for more than 90%. This result shows an urgent need in training and promoting first aid skills to students in Da Nang city.

Keywords: First aid; knowledge; university student

1. Đặt vấn đề

Sơ cấp cứu là những trợ giúp hay chữa trị ngay lúc ban đầu cho nạn nhân bị bất cứ chấn thương, sự cố hay bị một căn bệnh đột ngột nào đó trước khi có xe cấp cứu, bác sĩ, hoặc người có chuyên môn đến chữa trị. Người bị nạn được sơ cấp cứu ban đầu tốt là vô cùng cần thiết bởi vì thời gian chờ đợi để tiếp cận chăm sóc y tế có thể làm nạn nhân lâm vào tình trạng nguy hiểm thậm chí là tử vong. Nếu người bị nạn được sơ cấp cứu ban đầu tốt ở cộng đồng thì sẽ giảm được nguy cơ tử vong, biến chứng cho nạn nhân đồng thời giảm được gánh nặng chi phí điều trị. Điều đó cho thấy rằng kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu là rất cần thiết cho mọi người.

Trong những năm gần đây, tình hình tai nạn giao thông ngày càng tăng, theo thống kê của WHO thì mỗi năm có khoảng 1,25 triệu người bị tử vong, từ 20 đến 50 triệu người bị thương do tai nạn giao thông. Hơn 90% tử vong xảy ra ở các nước có thu nhập thấp và trung bình, cùng với đó là thảm họa thiên nhiên và tai nạn thương tích thường xuyên xảy ra, tỷ lệ tử vong chiếm 9% trong tất cả các nguyên nhân gây tử vong [4]. Điều này đặt ra vấn đề cấp thiết là cần một đội ngũ có kiến thức và kỹ năng sơ cấp cứu trong cộng đồng.

Cho đến nay, tại thành phố Đà Nẵng chưa có nghiên cứu nào về kiến thức sơ cấp cứu ban đầu ở đối tượng sinh viên, hiểu được tầm quan trọng của vấn đề này, chúng tôi thực hiện nghiên cứu: Nghiên cứu kiến thức và nhu cầu đào tạo sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên tại các trường đại học trên địa bàn thành phố Đà Nẵng với hai mục tiêu sau:

- Đánh giá kiến thức và một số yếu tố liên quan đến kiến thức và đào tạo về sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên các trường đại học trên địa bàn thành phố Đà Nẵng.

- Xác định nhu cầu đào tạo và sự liên quan giữa đào tạo và kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên các trường đại học trên địa bàn thành phố Đà Nẵng.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Sinh viên hệ chính quy đang học tập tại 8 trường đại học: Đại học Duy Tân, Đại học Bách khoa Đà Nẵng, Đại học Kinh tế Đà Nẵng, Đại học Ngoại Ngữ Đà Nẵng, Đại học Sư phạm Đà Nẵng, Đại học Kiến Trúc Đà Nẵng, Đại học Kỹ thuật Y - Dược Đà Nẵng, Đại học Đông Á - Đà Nẵng.

- Thời gian nghiên cứu: Nghiên cứu được thực hiện từ tháng 01 năm 2017 đến tháng 9 năm 2017

- Địa điểm nghiên cứu: Tại các trường đại học trên địa bàn thành phố Đà Nẵng.

- Tiêu chuẩn chọn mẫu: Tất cả các sinh viên tại 8 trường Đại học trên địa bàn thành phố Đà Nẵng.

- Tiêu chuẩn loại trừ: Các sinh viên không đồng ý tham gia nghiên cứu.

2.2. Thiết kế nghiên cứu

Sử dụng thiết kế nghiên cứu cắt ngang mô tả. Nghiên cứu định lượng là cơ bản.

2.3. Cỡ mẫu và phương pháp chọn mẫu

Chọn mẫu thuận tiện, chọn được 650 sinh viên

2.4. Phương pháp thu thập thông tin:

Phiếu điều tra tự điền được thiết kế sẵn.

2.5. Công cụ đánh giá kiến thức

Bộ câu hỏi gồm 12 câu hỏi khảo sát về kiến thức sơ cấp cứu ban đầu trong những trường hợp: Định nghĩa SCCBĐ, Số điện thoại trung tâm cấp cứu, CPR, Chảy máu, bông, dị vật đường thở, gãy xương, chấn thương phần mềm, rấn cắn, chảy máu cam, tai biến mạch máu não, co giật. Các câu hỏi được xây dựng bằng các hình thức mô tả tình huống thực tế cụ thể của sơ cấp cứu ban đầu. Các câu hỏi được dịch từ bảng kiểm tra kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của hội chữ thập đỏ Anh [9] và đã được kiểm duyệt bởi các bác sĩ chuyên khoa lâm sàng. Mỗi câu trả lời đúng là 1 điểm. Các câu hỏi không được điền đầy đủ hay trả lời sai sẽ là 0 điểm.

2.6. Các biến số nghiên cứu

Biến phụ thuộc: Điểm kiến thức (biên định lượng); Tham gia các lớp tập huấn/ đào tạo về sơ cấp cứu (Đã tham gia; chưa tham gia)

Biến độc lập: Tuổi, giới, ngành học, trường, năm học, quê quán (nông thôn; thành thị), chức vụ trong lớp học (cán bộ đoàn; cán bộ lớp; không), kết quả học tập năm học vừa qua. Nhu cầu đào tạo sơ cấp cứu: Nhận thấy sự cần thiết của các kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu (có; không), nhu cầu tìm hiểu về sơ cấp cứu ban đầu (có; không). Các trường hợp bị nạn sinh viên gặp phải, sinh viên thực hiện sơ cấp cứu (có; không). Và 12 câu hỏi về 12 chủ đề sơ cấp cứu ban đầu: Định nghĩa SCCBD, Số điện thoại trung tâm cấp cứu, CPR, Chảy máu, bỏng, dị vật đường thở, gãy xương, chấn thương phần mềm, rấn cắn, chảy máu cam, tai biến mạch máu não, co giật.

Phân tích số liệu:

Số liệu thu thập được mã hóa sau đó được xử lý và phân tích bằng phần mềm SPSS 20.0. Phép kiểm định test chi square (χ^2) và Anova ở mức ý nghĩa $\alpha = 0,05$ được sử dụng để so sánh sự khác biệt giữa hai hay nhiều nhóm yếu tố.

2.7. Hạn chế của đề tài nghiên cứu

Do thời gian và kinh phí hạn hẹp nên đề tài đã chưa nghiên cứu đầy đủ các vấn đề trong chủ đề sơ cấp cứu ban đầu.

3. Kết quả nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, với cỡ mẫu là 650 phiếu điều tra được thu thập và trong đó có 610 phiếu điều tra đạt yêu cầu. Và sau đây là một số kết quả của nghiên cứu.

3.1. Thông tin chung của đối tượng nghiên cứu

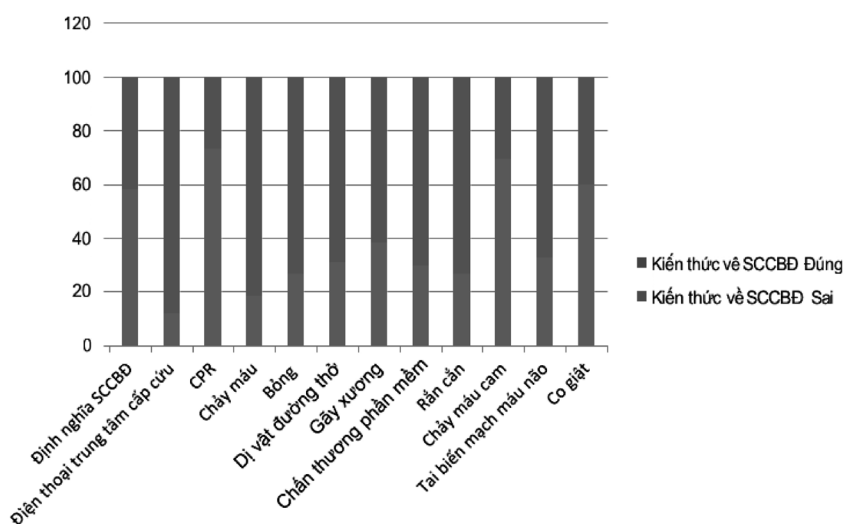
Nghiên cứu trên 610 sinh viên, bao gồm 407 sinh viên nữ (66,7%), 203 sinh viên nam (33,3%), trong 8 khối ngành: Khối ngành Kinh tế 104 sinh viên; khoa học sức khỏe 229 sinh viên; kỹ thuật, công nghệ, kiến trúc 124 sinh viên; các khối ngành khác 153 sinh viên.

3.2. Kiến thức sơ cấp cứu ban đầu và một số yếu tố liên quan của đối tượng nghiên cứu.

Bảng 1. Mô tả kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu của đối tượng nghiên cứu

Kiến thức SCCBD	Số lượng (N)	Tỷ lệ (%)	Điểm trung bình \pm SD
<70%	443	72,6	6,38 \pm 1,5
$\geq 70\%$	167	27,4	9,52 \pm 0,7
Tổng cộng	610	100	7 \pm 1,93

Nhận xét: Điểm trung bình về kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên là $7 \pm 1,93$ điểm. Tỷ lệ sinh viên trả lời được đúng trên 70% tổng số câu hỏi là 27,4%.



Biểu đồ 1. Mô tả kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của đối tượng nghiên cứu

Nhận xét: Tỷ lệ sinh viên trả lời đúng cao - CPR, chảy máu cam, co giật có tỷ lệ sinh viên trong đa số các chủ đề sơ cấp cứu ban đầu, trong trả lời sai cao hơn.
 các chủ đề định nghĩa SCCBĐ, hồi sức tim phổi

Bảng 2. Mối liên quan kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của đối tượng nghiên cứu và một số yếu tố liên quan.

Các đặc điểm chung		Điểm kiến thức sơ cấp cứu ban đầu			Ý nghĩa thống kê P
		Trung bình (mean)	Độ lệch chuẩn (SD)	Khoảng tin cậy 95%	
Giới	Nữ	7,24	1,83	7,06 – 7,42	0,89
	Nam	7,22	2,11	6,93 – 7,51	
Tuổi	< 20	6,81	1,91	6,56 – 7,06	0,00
	≥ 20	7,49	1,90	7,30 – 7,68	
Ngành	Y tế	7,94	1,75	7,71 – 8,17	0,00
	Không liên quan đến y tế	6,81	1,91	6,62 – 7,01	
Chức vụ	Cán bộ đoàn	7,39	1,90	6,93 – 7,85	0,03
	Cán bộ lớp	7,36	1,79	7,06 – 7,64	
	Không	7,18	1,97	6,90 – 7,38	
Khóa đào tạo/ tập huấn SCCBĐ	Đã tham gia	7,33	1,87	7,03 – 7,63	0,47
	Chưa tham gia	7,20	1,95	7,02 – 7,38	
Nhận thấy sự cần thiết của SCCBĐ	Có	7,30	1,91	7,14 – 7,46	0,00
	Không	6,45	1,96	5,90 – 7,03	
Nhu cầu được đào tạo SCCBĐ	Có	7,31	1,90	7,12 – 7,47	0,00
	Không	6,11	2,05	5,43 – 6,78	
Thực hiện sơ cấp cứu	Có	7,56	1,89	7,22 – 7,89	0,03
	Không	6,89	2,21	6,32 – 7,48	

Nhận xét: Có mối liên quan của điểm kiến thức của sinh viên với các yếu tố tuổi, ngành học, chức vụ trong lớp, tự nhận thấy sự cần thiết của SCCBĐ, nhu cầu được đào tạo/ tập huấn về SCCBĐ, tham gia sơ cứu cho người bị nạn. Không có mối liên

quan điểm kiến thức của sinh viên với giới tính và đào tạo trước đó về sơ cấp cứu ban đầu.

3.3. Nhu cầu đào tạo và một số yếu tố liên quan đến đào tạo sơ cấp cứu ban đầu.

Bảng 3. Thông tin về nhu cầu đào tạo/ tập huấn về sơ cấp cứu của sinh viên

Nhu cầu đào tạo/ tập huấn SCCBĐ	Số lượng (N)	Tỷ lệ (%)	
Đã tham gia lớp tập huấn/ đào tạo SCCBĐ	Đã tham gia	157	25,7
	Chưa tham gia	453	74,3
Nhận thấy sự cần thiết của SCCBĐ	Có	561	92,0
	Không	49	8,0
Nhu cầu về đào tạo/ tập huấn về SCCBĐ	Có	572	93,8
	Không	38	6,2

Nhận xét: Số sinh viên đã được đào tạo về SCCBĐ chỉ chiếm 25,7%, nhu cầu đào tạo/ tập huấn của sinh viên về SCCBĐ chiếm đến hơn 90%.

Bảng 4. Mối liên quan giữa kiến thức và tham gia các khóa đào tạo/ tập huấn của đối tượng nghiên cứu

Trường hợp		Tham gia khóa đào tạo/ tập huấn SCCBĐ		Ý nghĩa thống kê p
		Đã tham gia N(%)	Chưa tham gia N(%)	
Định nghĩa	Đúng	60(38,2)	195(43,0)	0,16
	Sai	97(61,8)	258(72,7)	
Số điện thoại cấp cứu	Đúng	143(91,1)	394(87,0)	0,10
	Sai	14(8,9)	59(13,0)	
Hồi sức tim phổi	Đúng	21(13,4)	142(31,3)	0,00
	Sai	136(86,6)	311(68,7)	
Chảy máu	Đúng	133(84,7)	364(80,4)	0,13
	Sai	24(15,3)	89(19,6)	
Bong	Đúng	115(73,2)	333(73,5)	0,51
	Sai	42(26,8)	120(26,5)	
Dị vật đường thở	Đúng	122(77,7)	300(66,2)	0,004
	Sai	35(22,3)	153(33,8)	
Gãy xương	Đúng	112(71,3)	264(58,3)	0,002
	Sai	45(28,7)	189(41,7)	
Chấn thương phần mềm	Đúng	111(70,7)	317(70,0)	0,47
	Sai	46(29,3)	136(30,0)	
Rắn cắn	Đúng	126(80,3)	321(70,9)	0,01
	Sai	31(19,7)	132(29,1)	
Chảy máu cam	Đúng	44(28,0)	143(31,6)	0,23
	Sai	113(72,0)	310(68,4)	
Tai biến mạch máu Não	Đúng	101(64,3)	309(68,2)	0,21
	Sai	56(35,7)	144(31,8)	
Co giật	Đúng	63(40,1)	181(40,0)	0,52
	Sai	94(59,9)	272(60,0)	

Nhận xét: Có sự khác biệt kiến thức SCCBĐ giữa 2 nhóm sinh viên đã được đào tạo SCCBĐ và sinh viên chưa được đào tạo SCCBĐ ở các chủ đề hồi sức tim phổi - CRP, dị vật đường thở, gãy xương và rắn cắn.

4. Thảo luận

Trong nghiên cứu của chúng tôi, điểm kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên trung bình là $7 \pm 1,93$ trên 12 câu hỏi tình huống, tỷ lệ sinh viên trả lời được đúng trên 70% tổng số câu hỏi là 27,4%, với cùng một cách đánh giá nhưng kết quả này thấp hơn nhiều so với nghiên cứu của Ali S. Mobarak và cộng sự ở các trường tại Ả Rập, với kết quả nghiên cứu là 57,22% [5]. Thiếu kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu có thể là do thiếu đào tạo hoặc phương pháp giảng dạy, truyền thông chưa hiệu quả [6], bên cạnh đó với những kinh nghiệm dân gian và các nguồn tin sai lệch ở một số trang web trên internet làm sai lệch kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên. Trong nhóm sinh viên chúng tôi nghiên cứu, kiến thức sinh viên còn thiếu cao nhất ở các chủ đề về hồi sức tim phổi, co giật, chảy máu cam.

Với nhóm sinh viên này, chúng tôi đã tìm thấy một số yếu tố liên quan có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) đến kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên đó là tuổi, ngành học, chức vụ trong lớp, sinh viên tự nhận thấy sự cần thiết của kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu, nhu cầu về đào tạo/ tập huấn sơ cấp cứu ban đầu và tham gia sơ cấp cứu người bị nạn trong 1 năm qua.

Nghiên cứu cho thấy, những sinh viên học ngành khối khoa học sức khỏe sẽ có kiến thức cao hơn khối ngành không liên quan đến sức khỏe, vì sinh viên ở khối ngành này họ được tiếp cận với một lượng lớn kiến thức y học liên quan đến sơ cấp cứu ban đầu. Điều này tương tự với nghiên cứu của Afrasyab Khan trong nghiên cứu “Thái độ và kiến thức thực tiễn của sinh viên đại học về các biện pháp sơ cứu ở Pakistan” [8].

Điểm trung bình về kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên là cán bộ đoàn thanh niên ($7,39 \pm 1,90$) thì cao hơn sinh viên là cán bộ lớp ($7,36 \pm 1,79$) và sinh viên không có chức vụ ($7,18 \pm 1,97$), sự khác biệt này có ý nghĩa thống kê với $p < 0,0$, những sinh viên là cán bộ đoàn thanh niên sẽ tham gia tích cực vào các hoạt động phong trào thanh

niên và được tập huấn/ đào tạo về các kỹ năng nói chung và kỹ năng sơ cấp cứu nói riêng, vì vậy nên nhóm sinh viên này có kiến thức về các kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu cao hơn.

Nghiên cứu tìm thấy mối liên quan giữa điểm kiến thức và sự đánh giá tầm quan trọng của sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên. Ở nhóm sinh viên này, khi họ tự nhận thấy tầm quan trọng của các kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu thì họ sẽ tìm hiểu và có hứng thú với những thông tin liên quan đến các kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu, vì thế nên kiến thức của họ cao hơn.

Những sinh viên tham gia vào việc sơ cấp cứu cho người bị nạn thì có kiến thức về sơ cấp cứu ban đầu cao hơn nhóm còn lại, vì ở nhóm sinh viên này họ có kiến thức cũng như kỹ năng nên họ tự tin và có thể tham gia vào các tình huống sơ cấp cứu người bị nạn, nhưng ngược lại khi họ sơ cứu cho nhiều tình huống thì kiến thức và kỹ năng của họ cũng tăng lên.

Trong nghiên cứu này, có 25,7% sinh viên đã tham dự các khóa đào tạo/ tập huấn về sơ cấp cứu. Và có trên 90% sinh viên muốn được đào tạo/ tìm hiểu về sơ cấp cứu ban đầu cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của Afrasyab Khan, trong đó 94,4% sinh viên muốn đào tạo sơ cấp cứu là một phần trong chương trình học của họ [8]. Kết quả này đặt ra một nhu cầu cấp thiết trong đào tạo, truyền thông kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu ở sinh viên.

Kiến thức của các sinh viên được đào tạo tốt hơn đáng kể so với những sinh viên chưa qua đào tạo ở mức độ tin cậy 95% ở các chủ đề dị vật đường thở, gãy xương, rắn cắn. Một cuộc nghiên cứu do Parnell MM và các cộng sự tiến hành ở New Zealand về học sinh trung học cho thấy kiến thức của các học viên được đào tạo tốt hơn so với những người không được đào tạo [7]. Ở Bảng 2, chúng ta thấy không có sự liên quan giữa kiến thức tổng số 12 câu hỏi, nhưng ở Bảng 4 với những chủ đề riêng lẻ thì chúng tôi tìm thấy sự liên quan, điều này được hiểu rằng đối với những khóa tập huấn sinh viên

tham gia thường tập trung ở các chủ đề dị vật đường thở, hồi sức tim phổi - CPR, gãy xương, rấn chấn. Còn đối với các chủ đề còn lại thì chưa được chú trọng hoặc đào tạo chưa hiệu quả. Điều này đặt ra vấn đề cấp thiết cần có những khóa đào tạo bổ sung để nâng cao các kỹ năng sơ cấp cứu của sinh viên. Ở Bảng 4, với biến số hồi sức tim phổi - CPR thì những sinh viên được đào tạo lại có kiến thức kém hơn so với sinh viên không được đào tạo, vì trong hồi sức tim phổi các phương pháp dần được chứng minh và áp dụng, từ năm 2010, Hiệp hội Tim mạch Hoa Kỳ (AHA) đã làm thay đổi chuỗi ABC (đường thở, hô hấp nhân tạo, ép tim) của CPR thành CAB (ép tim, đường thở, hô hấp nhân tạo) [9] nên những sinh viên được đào tạo bằng phương pháp cũ đã chọn sai câu trả lời. Điều này cho thấy rằng, nội dung cung cấp cho học viên trong các khóa đào tạo phải chính xác và luôn được cập nhật, bên cạnh đó cần có những khóa học/ tập huấn bổ sung liên tục kiến thức, kỹ năng cho sinh viên.

5. Kết luận

5.1. Điểm trung bình về kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên là $7 \pm 1,93$, tỷ lệ sinh viên trả lời được đúng trên 70% tổng số câu hỏi là 27,4%. Một số yếu tố liên quan đến kiến thức sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên là tuổi, ngành học, chức vụ trong lớp, sinh viên tự nhận thấy sự cần thiết của kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu, nhu cầu về đào tạo/ tập huấn sơ cấp cứu ban đầu và tham gia sơ cấp cứu người bị nạn.

5.2. Số sinh viên đã được đào tạo về SCCBĐ chỉ chiếm 25,7%, nhu cầu đào tạo/ tập huấn của sinh viên về SCCBĐ chiếm đến hơn 90%. Có sự liên quan giữa đào tạo và kiến thức các chủ đề sơ cấp cứu về gãy xương, rấn chấn, dị vật đường thở, hồi sức tim phổi.

6. Kiến nghị

Nhà nước nên thường xuyên mở các lớp đào tạo và truyền thông về kỹ năng sơ cấp cứu ban đầu trong cộng đồng, đặc biệt là đối tượng sinh viên.

Tài liệu tham khảo

- [1] Đặng Đức Nhu, Nguyễn Thị Thơm(2014), “Thực trạng và nhu cầu đào tạo về sơ cấp cứu ban đầu của sinh viên năm cuối đại học quốc gia Hà Nội năm 2014”. Tạp chí Y học dự phòng. Tập XXV, số 1(161); 98
- [2] Khatatbeh M (2016). “First Aid Knowledge Among University Students in Jordan”. International Journal of Preventive medicine. 22;7-24.
- [3] Joseph N, Kumar G, Babu Y, Nelliyanil M, Bhaskaran U (2014). “Knowledge of First Aid Skills Among Students of a Medical College in Mangalore City of South India”. Annals of Medical and Health Sciences Research. 4(2):162-166.
- [4] WHO (2015), “Global status report on road safety 2015”, www.who.int
- [5] Ali S. Mobarak, Raouf M. Afifi, Amani Qulali. ‘First Aid Knowledge and Attitude of Secondary School Students in Saudi Arabia’. Health, 2015, 7, 1366-1378.
- [6] Chaitali A. Gore, Sruthi Sankar, Shabnam Sheriff, Swetha Anand, Swathi Maiya. “A study on knowledge regarding first aid among undergraduate medical students”. International Journal of Community Medicine and Public Health, (2017) Vol 4, No 7.
- [7] Parnell MM, Pearson J, Galletly DC, Larsen PD. “Knowledge of and attitudes towards resuscitation in New Zealand high-school students”. Emerg Med J 2006; 23: 899-902.
- [8] Khan A, Shaikh S, Shuaib F, Sattar A, Samani SA, Shabbir Q, et al. “Knowledge attitude and practices of undergraduate students regarding first aid measures”. J Pak Med Assoc 2010;60:68-72.
- [9] American Heart Association, 2017. “Highlights of the 2017 American Heart Association Focused Updates on Adult and Pediatric Basic Life Support and Cardiopulmonary Resuscitation Quality”, <https://eccguidelines.heart.org>.

α -Ankyl hóa các hợp chất ceton thông qua enolat, azaenolat hoặc enamín

α -Alkylation of ketones via enolates, azaenolates or enamines

Nguyễn Trọng Thiện^{a,*}, Lê Quang Phong^b
Trong Thien Nguyen, Quang Phong Le

^aTrung tâm Hóa học tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại Học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam
Center for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, Danang, Vietnam

^bĐại Học Quốc Tế, Đại học Quốc gia Hồ Chí Minh, Khu Phố 6, Phường Linh Trung,

Quận Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

International University, VNU-HCM, Quarter 6, Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam

(Ngày nhận bài: 14/11/2018, ngày phản biện xong: 20/12/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

α -Ankyl hóa ceton là một chuyển hóa cơ bản trong tổng hợp hữu cơ. Các phương pháp truyền thống ankyl hóa thông qua trung gian enolat, azaenolat và enamín đã được phát triển trong suốt 60 năm và phiên bản ankyl hóa chọn lọc đối phân đã được công bố và được dùng để sinh ra các sản phẩm ankyl hóa với hiệu quả tốt và độ chọn lọc đối phân cao. Bài tổng quan này sẽ đề cập đến quá trình phát triển của phương pháp ankyl hóa truyền thống này.

Từ khóa: α -ankyl hóa ceton, enolat, azaenolat, enamín.

Abstract

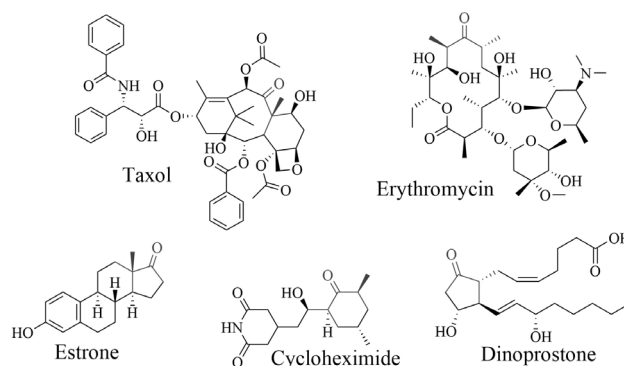
α -Alkylation of ketones is a fundamental organic reaction. The traditional methods of alkylation via enolates, azaenolates, and enamines have been developed over 60 years and their enantioselective versions have been employed for producing enantiomer-enriched alkylated products with high efficiency and selectivity. This review provides an overview of this type of α -alkylation.

Keywords: α -Alkylation of ketones, enolates, azaenolates, enamines

1. Giới thiệu

Nhiều hợp chất tự nhiên có hoạt tính sinh học như taxol, erythromycin, estrone, cycloheximide và dinoprostone chứa những nhóm ceton với các α -cacbon bất đối xứng (Hình 1). Để tổng hợp được các hợp chất tự nhiên này, rất nhiều các phương pháp α -ankyl hóa chọn lọc lập thể đã được phát triển trong sáu thập niên qua. α -Ankyl hóa các ceton thông qua sự hình thành enolat, azaenolat hoặc enamín thường được sử dụng kèm với các nhóm thế bất đối xứng để tạo nên hiệu quả chọn lọc lập thể. Bài tổng quan này được sắp xếp theo

tính chất chọn lọc lập thể thông qua sự hình thành các chất trung gian: enolat, enamín, azaenolat.

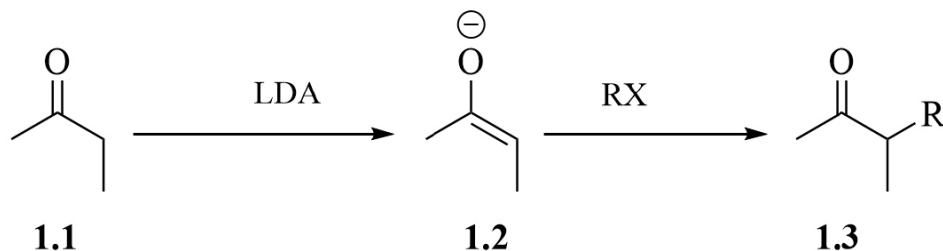


Hình 1. Các cấu trúc α -ankyl hóa của ceton trong các hợp chất tự nhiên

2. α -Ankyl hóa các hợp chất ceton

2.1. α -Ankyl hóa các ceton thông qua sự hình thành enolat

α -Ankyl hóa các ceton thông qua sự hình thành enolat là một chuyển hóa tổng hợp cơ bản (**1.1** \rightarrow **1.3**) [1 - 10]. Enolat (**1.2**) được sinh ra bằng sự khử proton của ceton bằng bazơ mạnh (thường là lithium diisopropyl amine (LDA)) và phản ứng

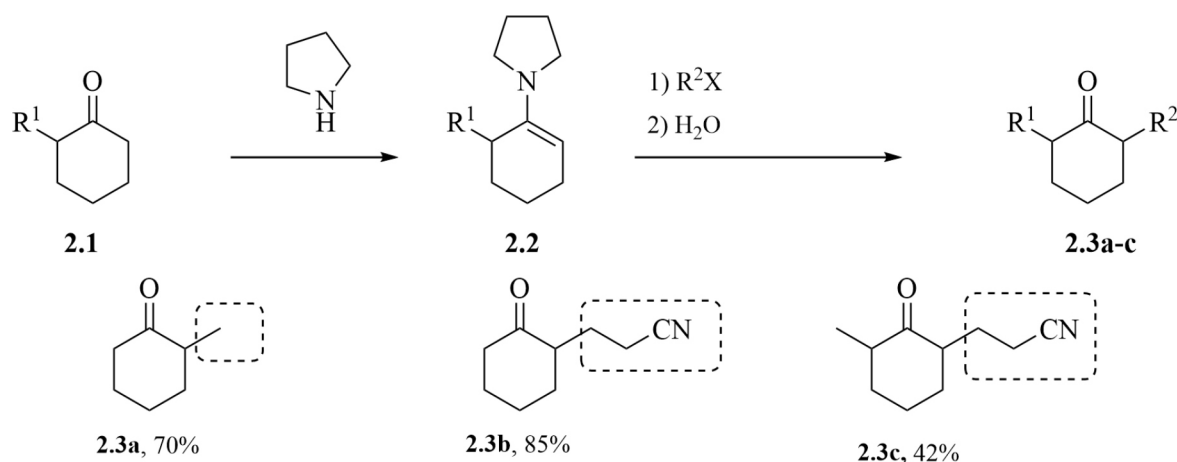


Sơ đồ 1. α -Ankyl ceton **1.1** thông qua enolat **1.2**

2.2. α -Ankyl hóa ceton thông qua enamin

Năm 1956, Stork và cộng sự công bố phản ứng ankyl hóa của enamin sinh ra sản phẩm mono-ankyl hóa ở α -cacbon ít chướng ngại lập thể hơn với độ chọn lọc vị trí cao (**2.2** \rightarrow **2.3**) [11]. Phản ứng ngưng tụ của cycloankanon với pyrrolidin sinh ra enamin chọn lọc với ít nhóm thế (**2.1** \rightarrow **2.2**). Tiếp theo đó là phản ứng thế thân điện tử

của enamin (**2.2**) với ankyl halogenua hoặc phản ứng cộng thân hạch tương tự như cộng Michael sinh ra sản phẩm mono-ankyl hóa (**2.3**). Mặc dù tính chọn lọc vị trí tốt đạt được trong quá trình này, việc sử dụng các tác nhân ankyl hóa hoạt tính (ankyl halogenua hoặc tác nhân phản ứng cộng Michael) vẫn rất cần thiết do sự giảm hoạt tính thân hạch của enamin so với enolat.

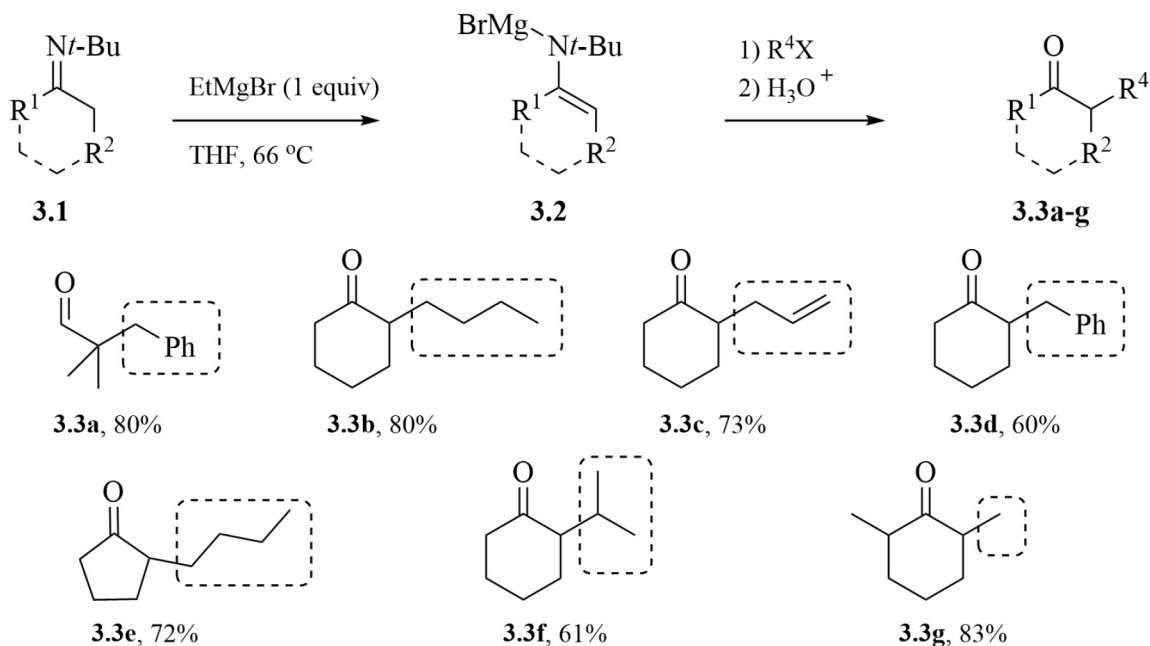


Sơ đồ 2. α -Ankyl hóa ceton thông qua enamin

2.3. α -Ankyl hóa ceton thông qua azaenolat

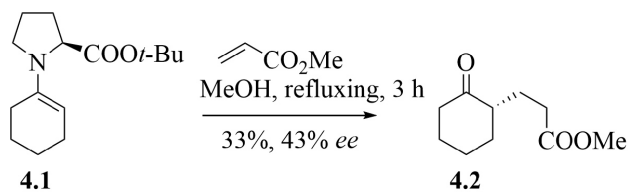
Năm 1963, Stork và cộng sự công bố phương pháp α -ankyl hóa các hợp chất cacbonyl thông qua azaenolat (**3.1** \rightarrow **3.2** \rightarrow **3.3**) [12]. Imin (**3.1**) phản ứng với ethyl magnesium bromua sinh ra azaenolat (**3.2**), tác nhân ankyl hóa có hoạt tính

mạnh hơn enamin rất nhiều. Phản ứng thế thân điện tử của **3.2** với ankyl halogenua tạo nên các sản phẩm ankyl hóa, sản phẩm này sau đó được thủy phân trong môi trường axit sinh ra các ceton **3.3**. Phương pháp này rất hiệu quả cho các ankyl halogenua bậc một hoặc bậc hai.



2.4. α -Ankyl hóa chọn lọc đối phân của ceton thông qua enamin

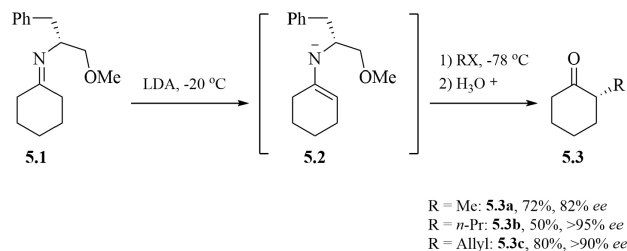
Năm 1969, Yamada mô tả một nghiên cứu về amin có cấu hình lập thể tuyệt đối và ứng dụng của amin này để tạo nên enamin bất đối dùng trong phản ứng anky hóa. Phản ứng cộng của enamin **4.1** với metyl acrylat hình thành nên imin và sự thủy phân các imin này sinh ra 2-ankylcyclohexanon với 43 % chọn lọc đối phân (*ee*) (**4.1** \rightarrow **4.2**) [13]. Tính chọn lọc đối phân xuất phát từ cấu hình tuyệt đối của enamin, được điều chế từ *L*-prolin. Mặc dù *ee* của phản ứng thấp nhưng chuyển hóa này là một trong những α -ankyl hóa chọn lọc đối phân đầu tiên được công bố.



2.5. α -Ankyl hóa chọn lọc đối phân của ceton thông qua azaenolat

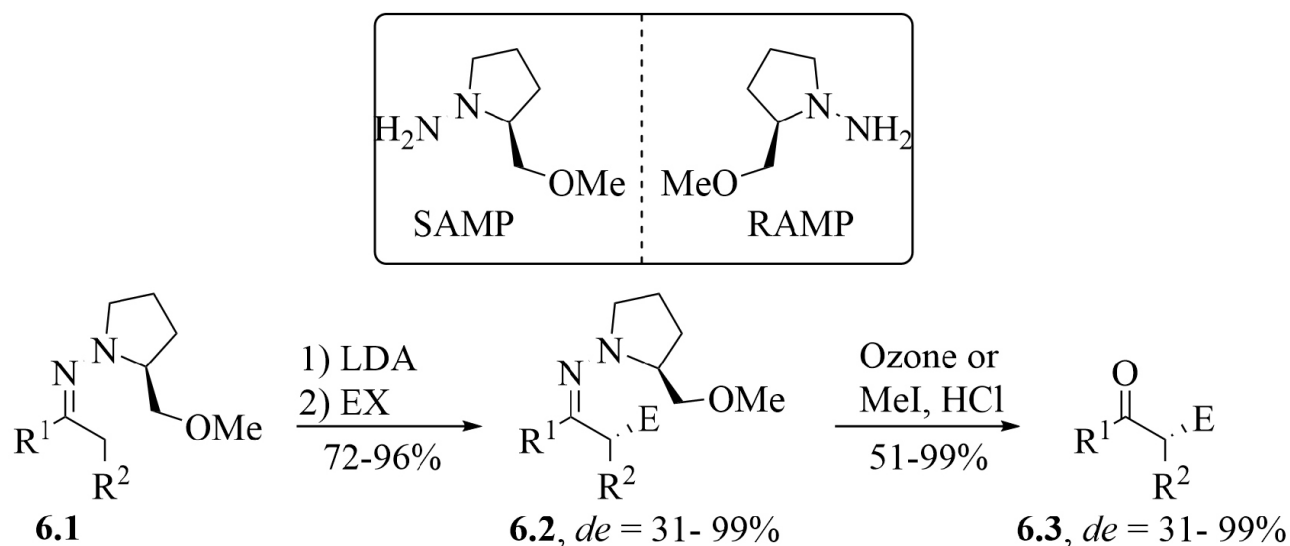
Năm 1976, Meyers đăng tải phản ứng anky hóa có tính chọn lọc đối phân cao (82% đến >95% *ee*) của ceton vòng [14 - 16]. Imin **5.1** có cấu trúc lập

thể được điều chế từ cyclohexanon và amin tương ứng. Azaenolat **5.2** được hình thành từ phản ứng của imin với LDA và tham gia phản ứng thế với anky halogenua sinh ra sản phẩm anky hóa **5.3** với độ chọn lọc đối phân cao. Liên kết phối trí giữa nhóm metoxy với litium che chắn một phần không gian đối với tác nhân thân điện tử là nguyên nhân dẫn đến tính chọn lọc lập thể của phản ứng này.



Sơ đồ 5. Anky hóa chọn lọc đối phân thông qua đối phân azaenolat

Trong khi đó, các nhóm phụ trợ (*S*) and (*R*)-1-amino-2-methoxymethylpyrrolidin (SAMP and RAMP) được phát triển bởi Ender và cộng sự vào năm 1976 và rất hiệu quả trong việc anky hóa chọn lọc đối phân của các hợp chất cacbonyl [17]. Quá trình anky hóa có thể được thực hiện trên các hệ thống mạch vòng và hở (**6.1** \rightarrow **6.3**). Tuy nhiên, những phản ứng dùng chất phụ trợ SAMP/RAMP phải được thực hiện ở nhiệt độ rất thấp (-110°C) và đây cũng là điểm không thuận lợi của phương pháp này.



E = Me, Et, *n*-Pr, Bn, allyl; X = Br, I

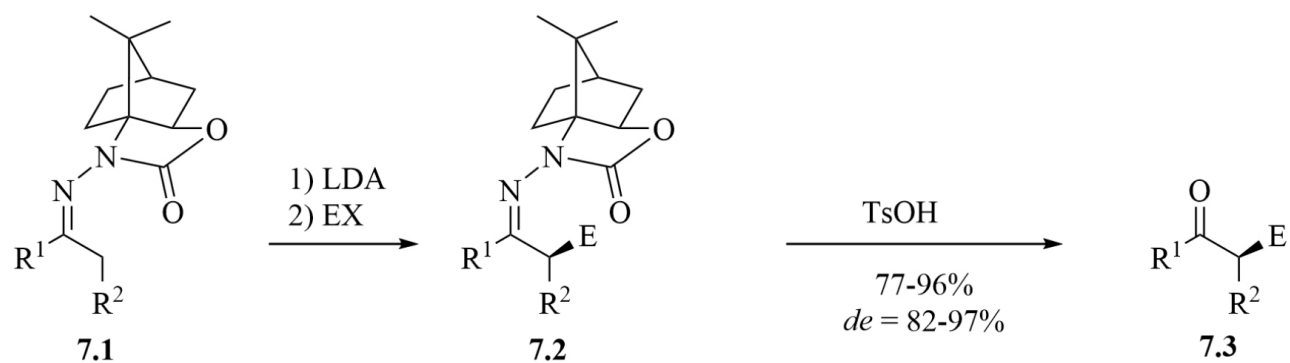
R¹ = H, Me, Et, *n*-Pr; R² = Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Hex, Ph

R¹, R² = -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-

Sơ đồ 6. Ankylation chọn lọc đối phân thông qua chất phụ trợ SAMP

Gần đây, nhóm nghiên cứu của Coltart công bố một chuyển hóa chọn lọc đối phân của các ceton bất đối xứng (7.1 → 7.2 → 7.3) bằng cách sử dụng chất phụ trợ *N*-amino cyclic carbamate (ACC) [18, 19]. Chất phụ trợ ACC này tương đối dễ gắn lên trên các hợp chất carbonyl bằng phản

ứng ngưng tụ hydrazone cũng như loại bỏ dễ dàng bằng phản ứng thủy phân trong môi trường axit. Đồng thời, chất phụ trợ này cho phép phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn (-78 °C) so với nhiệt độ dùng cho chất phụ trợ SAMP/RAMP.



E = Et, *n*-Pr, *i*-Pr, Bn, allyl; X = Br, I, OTs

R¹ = Et, *i*-Pr, Ph; R² = Me

R¹, R² = -(CH₂)₄-

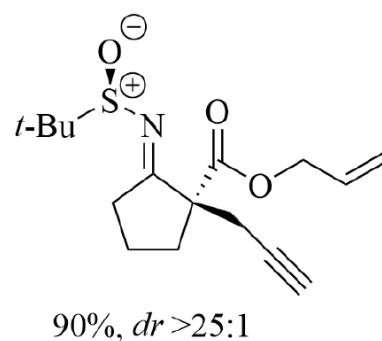
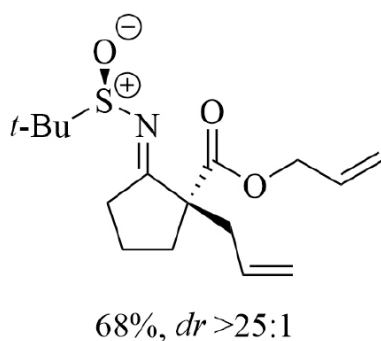
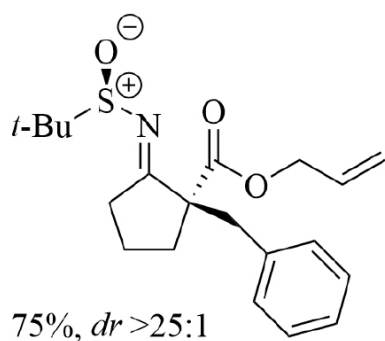
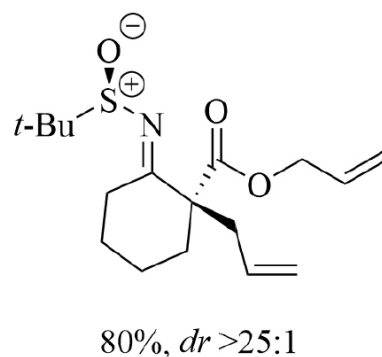
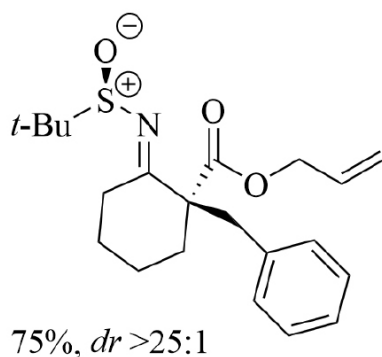
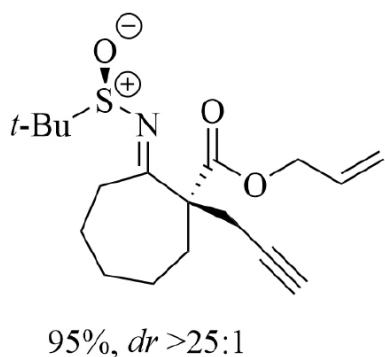
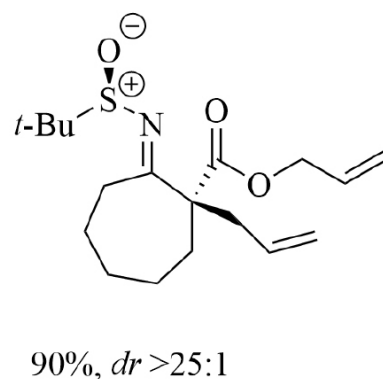
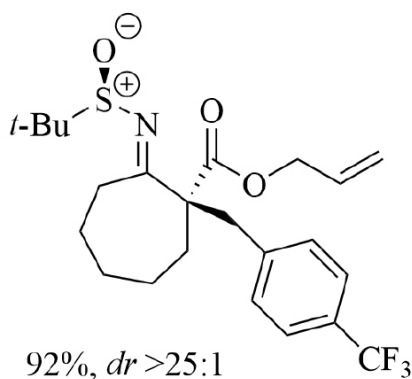
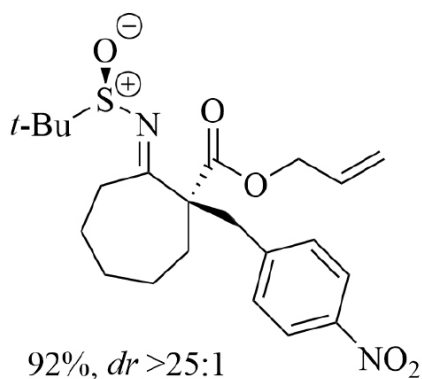
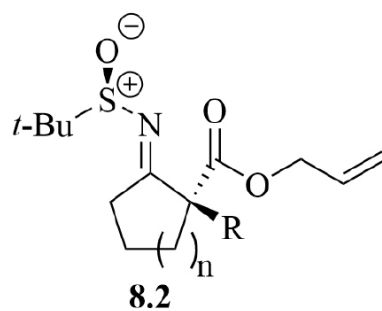
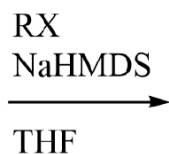
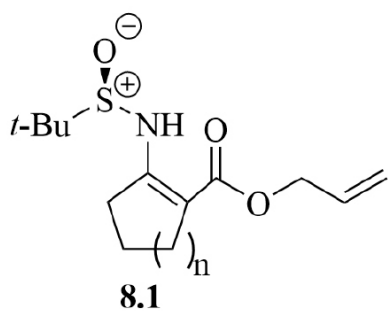
Sơ đồ 7. Ankylation chọn lọc đối phân thông qua chất phụ trợ ACC

Một nghiên cứu khác gần đây của Yang và cộng sự công bố phản ứng α -ankylation các sulfinimin nhằm tạo nên các carbon bậc bốn bất đối xứng [20]. Phản ứng này dùng nhóm thế rút

điện tử để định hướng ankylation và nhóm phụ trợ bất đối xứng *N*-*tert*-butyl sulfonamide để tạo nên các sản phẩm ankylation với tính chọn lọc vị trí và đồng phân lập thể cao (8.1 → 8.2). Trong

quá trình này sulfinamide **8.1** được cho phản ứng với anky halogenua với sự hiện diện của baz NaHMDS, đóng vai trò thúc đẩy quá trình anky hóa, để tạo nên **8.2**. Thuận lợi hơn nữa,

các nhóm thế rút điện tử và phụ trợ trong **8.2** lại dễ dàng được rời đi để tạo nên các sản phẩm tương ứng với tính chọn lọc lập thể vẫn được giữ nguyên.



Sơ đồ 8. α -Anky hóa chọn lọc đồng phân lập thể của sulfinamide vòng

3. Kết luận

Nhìn chung phương pháp ankylation thông qua enolat, enamin và azaenolat là một công cụ cơ bản và hữu ích trong tổng hợp hữu cơ nhằm tạo nên các liên kết C(sp³)-C(sp³) ở vị trí α -cacbonyl. Một số phương pháp ankylation sử dụng các chất phụ trợ bất đối xứng để tạo nên các sản phẩm ankylation với độ chọn lọc đối phân rất cao và hiệu suất tốt. Tuy các phương pháp này vẫn còn một số hạn chế như nhiệt độ rất thấp cho các quá trình ankylation và tính chọn lọc vị trí phản ứng đối với các nhóm cacbonyl bất đối xứng của một số phản ứng còn chưa tốt, nhưng với độ chọn lọc đối phân thu được tương đối cao và không sử dụng các kim loại nặng, các phương pháp này có khả năng ứng dụng hiệu quả trong nhiều quy trình tổng hợp các hợp chất tự nhiên có hoạt tính sinh học và dược liệu.

Tài liệu tham khảo

- [1] Heathcock, C. H. "Modern synthetic methods" Vol. 6 (ed. Scheffold, R.) 1-102 *Helvetica Chimica Acta*, **1992**.
- [2] Rizzacasa, M. A. & Perkins, M. "Stoichiometric asymmetric synthesis" *Sheffield Academic Press*, **2000**.
- [3] Meckelburger, H. B.; Wilcox, C. S. "Comprehensive organic synthesis" Vol. 2 (eds Trost, B. M. & Fleming, I.) 99-131 Pergamon Press, **1991**.
- [4] Evans, D. A. "Asymmetric synthesis" Vol. 3 (ed. Morrison, J. D.) 1-110 *Academic Press*, **1984**.
- [5] McSweeney, C. M.; Foley, V. M.; McGlacken, G. P. "The asymmetric alkylation of dimethylhydrazones; intermolecular chirality transfer using sparteine as chiral ligand" *Chem. Commun.* **2014**, 50, 14817-14819.
- [6] Wengryniuk, S. E.; Lim, D.; Coltart, D. M. "Regioselective asymmetric α,α -bisalkylation of ketones via complex-induced *syn*-deprotonation of chiral *N*-amino cyclic carbamate hydrazone" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8714-8720.
- [7] Krenske, E. H.; Houk, K. N.; Lim, D.; Wengryniuk, S. E. & Coltart, D. M. "Origins of stereoselectivity in the α -alkylation of chiral hydrazones" *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8578-8584.
- [8] Enders, D.; Eichenauer, H.; Baus, U.; Schubert, H. & Kremer, K. A. M. "Asymmetric syntheses via metalated chiral hydrazones: overall enantioselective α -alkylation of acyclic ketones" *Tetrahedron* **1984**, 40, 1345-1359.
- [9] Ender, D. "Asymmetric synthesis" 1st edn, Vol. 3 (ed. Morrison, J. D.) 275-339 *Academic Press*, **1984**.
- [10] Cano, R.; Zakarian, A.; McGlacken, G. P. "Direct asymmetric alkylation of ketones: still unconquered" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9278-9290.
- [11] Stork, G.; Landesman, H. K. "A new alkylation of carbonyl compounds" *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 54128-5129.
- [12] Stork, G.; Dowd, S. R. "A new method for the alkylation of ketones and aldehydes: the C-alkylation of the magnesium salts of *N*-substituted imines" *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2178-2180.
- [13] Yamada, S.-i.; Hiroi, K.; Achiwa, K. "Asymmetric synthesis with amino acid I asymmetric induction in the alkylation of keto-enamine" *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 4233-4236.
- [14] Meyers, A. I.; Williams, D. R.; Druelinger, M. "Enantioselective alkylation of cyclohexanone via chiral lithio-chelated enamines" *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3032-3033.
- [15] Meyers, A. I.; Williams, D. R. "Asymmetric alkylation of acyclic ketone via chiral metallo enamines. Effect of kinetic vs. thermodynamic metalations" *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3245-3247.
- [16] Meyers, A. I.; Williams, D. R.; Erickson, G. W.; White, S.; Druelinger, M. "Enantioselective alkylation of ketones via chiral, nonracemic lithioenamines. An asymmetric synthesis of α,α' -dialkyl cyclic ketone" *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3081-3087.
- [17] Job, A.; Janeck, C. F.; Bettray, W.; Peters, R.; Enders, D. "The SAMP-/RAMP-Hydrazone Methodology in Asymmetric Synthesis" *Tetrahedron* **2002**, 58, 2253-2329.
- [18] Lim, D.; Coltart, D. M. "Simple and Efficient Asymmetric α -Alkylation and α,α -Bisalkylation of Acyclic Ketones by Using Chiral *N*-Amino Cyclic Carbamate Hydrazones" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5207-5210.
- [19] Uddin, M. D.; Tarsis, E. M.; Wuc C.; Wu, J. I.; Coltart, D. M. "Mismatch-Free Double Asymmetric Induction Strategy for the Alkylation of Chiral Nonracemic Methyl Ketones" *Org. Lett.* **2018**, 20, 3723-3727.
- [20] Qin S.; Liu, S.; Cao, Y.; Li, J.; Chong, C.; Liu, T.; Luo, Y.; Hu, J.; Jiang, S.; Zhou, H.; Yang, G.; Yang, C. " α -Alkylation of chiral sulfinimines for constructing quaternary chiral carbons by introducing removable directing groups" *Org. Lett.* **2018**, 20, 1350-1354.

Nghiên cứu tổng quan về nano bạc: Từ tổng hợp đến ứng dụng

A mini review on silver nanoparticles: From synthesis to applications

Võ Thị Quý Vĩnh^a, Lê Quốc Chon^{b,*}
Quy Vinh Vo, Quoc Chon Le

^aKhoa Môi trường và Công nghệ Hóa, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Department of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

^bTrung tâm Hóa Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân,
03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Center for Advanced Chemistry, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 16/11/2018, ngày phản biện xong: 20/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/1/2019)

Tóm tắt

Khoa học và công nghệ nano có nhiều ảnh hưởng tích cực đến đời sống con người. Trong số các vật liệu, nano kim loại Bạc (Ag) được nghiên cứu nhiều và có ứng dụng rộng trong đời thường từ máy giặt, thiết bị lọc khí, áo quần, bút tất, đến dụng cụ y tế, thiết bị xử lý nước, xúc tác và các thiết bị điện tử. Nano Ag có nhiều ứng dụng là nhờ tính kháng khuẩn cao, tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt và tính năng xúc tác hiệu quả. Ngoài những ưu điểm, nano Ag cũng đặt ra các thách thức đến môi trường sống. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tóm tắt quá trình phát triển của nano Ag từ tổng hợp cho đến ứng dụng. Các quy trình tổng hợp, kỹ thuật phân tích và những ứng dụng quan trọng của nano Ag, các thách thức và bỏ hướng nghiên cứu trong tương lai sẽ được tóm lược và thảo luận.

Từ khóa: Nano Bạc, tính kháng khuẩn của nano Bạc, tổng hợp nano Bạc, ứng dụng của nano Bạc.

Abstract

Nanoscience and nanotechnology have been brought about great impact on human life. Among the popular materials, nanoparticle of silver has been studied a lot and widely applied in different fields such as washing machine, air filter, clothes, medical devices, wastewater treatment devices, catalysis and electronics. These various implications result from the antimicrobial, optical and catalytic characteristic of silver nanoparticles. Besides, silver nanoparticles also pose some challenges regarding environmental issues. In this mini review, we summarize the pipeline from synthesis and characterization to the applications of silver nanoparticles. Synthesis methods, characterization techniques, significant applications, future research trends and potential challenges of silver nanoparticles are opened up for discussion.

Keywords: Silver nanoparticles, antimicrobial of silver nanoparticle, silver nanoparticle synthesis and applications

1. Giới thiệu

Lịch sử của công nghệ nano có thể được tìm thấy từ những ứng dụng trang trí họa tiết trên gốm sứ, ly tách (Hình 1) ở thế kỷ thứ IX sau công nguyên [1]. Faraday là người đầu tiên tổng hợp hạt nano Au vào năm 1857 và ông gọi là hạt

vàng hoạt tính. Những năm 1940, hạt nano SiO₂ được thương mại hóa ở Mỹ và Đức. Vậy khoa học nano và công nghệ nano thực sự bắt đầu phát triển cách đây tầm 60 năm [1, 2]. Vật liệu nano có kích thước của ít nhất một trong ba chiều nhỏ hơn 100 nm [3]. Kích thước nhỏ này làm cho bề

mặt của hạt có nhiều nguyên tử tiếp xúc với môi trường bên ngoài làm tính chất của vật liệu nano (hóa, quang, xúc tác) rất khác với tính chất của vật liệu khối lớn [4]. Những tính chất đặc trưng của vật liệu nano thu hút nhiều nghiên cứu cơ bản và để tạo sản phẩm thương mại.



Hình 1. Những chiếc cốc Lycurgus thời cổ đại La Mã (thế kỷ thứ IV) được trưng bày ở bảo tàng nước Anh [1]

Trong số các vật liệu được quan tâm có nano Ag [5, 6]. Bạc có nhiều tính chất đặc trưng và hữu ích mà con người đã biết đến từ lâu [7] như tính kháng khuẩn [8, 9], tính xúc tác [10], tính dẫn điện và nhiệt tốt [11, 12]. Các tính chất của nano Ag phụ thuộc vào kích thước, hình dáng và hóa bề mặt [13]. Do đó, nhiều phương pháp tổng hợp được phát triển để khai thác các tính năng của hạt nano Ag. Vì có nhiều nghiên cứu được công bố, và sự ứng dụng rộng rãi của nano Ag khiến cho việc theo dõi cập nhật những thông tin liên quan trở nên khó khăn, và tốn nhiều thời gian. Do đó một nghiên cứu tổng quan ngắn thảo luận về các phương pháp tổng hợp hạt nano Ag và mối tương quan đến tính chất, cùng các hướng ứng dụng là cần thiết. Trên cơ sở đó, một số xu hướng nghiên cứu và phát triển trong tương lai sẽ được đề cập.

2. Các phương pháp tổng hợp nano Ag

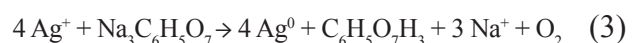
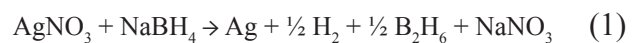
Tính chất của hạt nano Ag phụ thuộc vào nhiều yếu tố: hình dáng, kích thước và sự phân bố kích thước hạt [14]. Do đó, để kiểm soát tốt tính chất của vật liệu, nhiều phương pháp tổng hợp được phát triển [15]. Hạt nano Ag được tổng hợp theo hai hướng (1) từ các nguyên tử kết hợp

lại thành hạt nhỏ, rồi kết dính lại với nhau tạo ra hạt lớn hơn (gọi là bottom-up) và (2) đi từ vật liệu khối lớn, phân chia nhỏ ra thành các hạt có kích thước nano (gọi là top-down) [16 - 18]. Tùy theo phương pháp tiến hành, ta lại chia ra (i) phương pháp hóa học, (ii) phương pháp vật lý và (iii) phương pháp sinh học [19]. Sau đây, chúng tôi sẽ trình bày chi tiết hơn về các phương pháp đó.

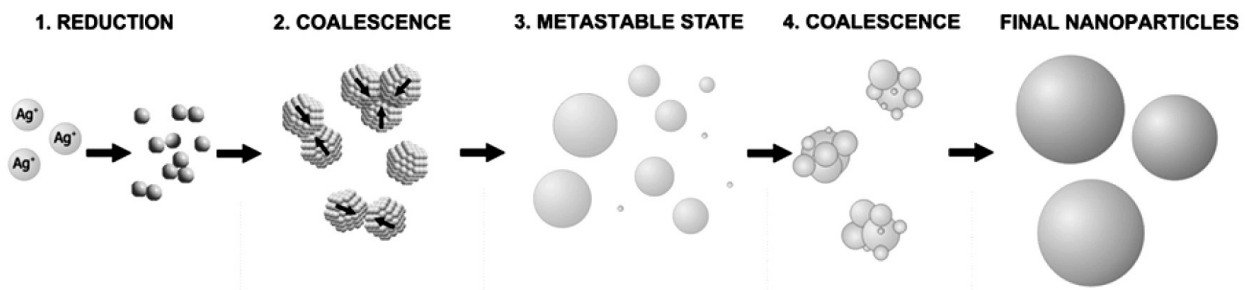
2.1. Phương pháp hóa học

Nguyên tắc của phương pháp này là chuyển electron lên ion Ag^+ để đưa ion về nguyên tử Ag^0 . Các nguyên tử Ag^0 này kết dính với nhau tạo ra hạt Ag có kích thước lớn hơn [20]. Theo phương pháp này, các chất sử dụng gồm nguyên liệu đầu vào chứa ion Ag^+ như Ag_2SO_4 , $AgNO_3$ hay $AgClO_4$, và chất khử như muối citrate [21], borohydride [21], ascorbic acid [22], glucose, formaldehyde [23], ethylene glycol [24] hay dung dịch chiết từ cây [22].

Phương trình khử Ag^+ bằng các chất khử $NaBH_4$, ascorbic acid và citrate có thể được viết gọn như sau [22]:



Sự hình thành hạt nano Ag diễn ra theo trình tự từ ion Ag^+ đến nguyên tử Ag^0 và kết dính lại tạo ra hạt Ag có kích thước vài nm (Hình 2) [25]. Nếu trong dung dịch không có các tác nhân làm bền thì các hạt nhỏ này (gọi là cluster) sẽ liên kết với nhau tạo ra hạt lớn hơn và có thể tách ra khỏi dung dịch. Để duy trì dung dịch nano Ag ta phải sử dụng các chất làm bền. Thông thường là các chất hoạt động bề mặt, ion citrate [21], polyvinyl-pyrrolidone, polyvinyl alcohol [23], hay là ion BH_4^- . Các nhóm chất này ngăn cản sự kết dính của các hạt Ag, duy trì kích thước nhỏ của hạt Ag và như vậy sẽ làm cho dung dịch nano Ag bền trong thời gian dài hơn.



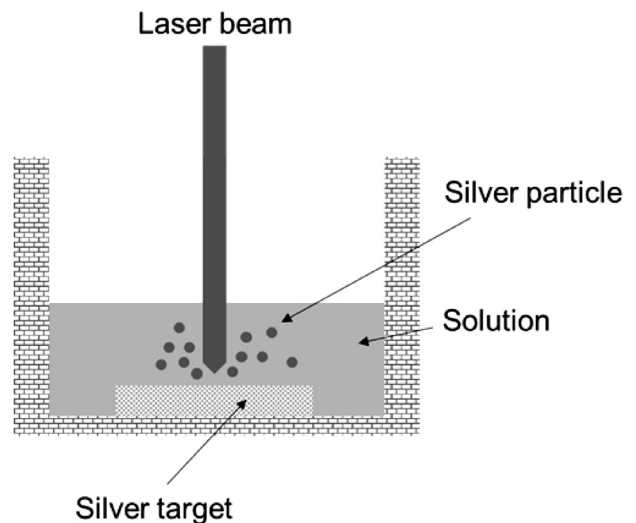
Hình 2. Quá trình hình thành hạt nano Ag: (1) khử, (2) kết dính, (3) bền tạm thời và (4) tụ lại ở trạng thái bền [25]

Phương pháp khử hóa học có ưu điểm dễ thực hiện, chi phí thấp, hiệu suất tổng hợp cao, tuy nhiên những phương pháp này sử dụng các hóa chất có thể gây ô nhiễm môi trường, độc hại như NaBH_4 , hydrazine. Để hạn chế sử dụng các chất độc hại, những năm gần đây các chất khử này được thay thế bằng các hóa chất thân thiện môi trường hơn như ascorbic acid, glucose, amino acids, dung dịch chiết từ cây [26], tinh bột [14], enzyme [27, 28], tảo [29] hay dung dịch chiết từ côn trùng [30]. Tuy nhiên, mức độ công nghiệp hóa của các phương pháp này khó hơn, do các chất này thường có tính khử yếu nên hiệu suất thấp, và còn chứa nhiều tạp chất không mang tính khử do đó dung dịch Ag tạo ra không có độ tinh khiết cao.

2.2. Phương pháp vật lý

Ngoài phương pháp hóa học ở trên, nano Ag có thể được tổng hợp theo phương pháp bay hơi – ngưng tụ (evaporation – condensation) [31, 32], phương pháp ăn mòn laser (laser ablation) [33, 34], dùng âm thanh (sono-decomposition), nhiệt phân, in thạch bản (lithography), khử quang hóa (photochemical reduction) [15, 35], hay chiếu xạ tia gamma [36]. Với phương pháp bay hơi – ngưng tụ, kim loại Ag được đưa đến nhiệt độ cao (hơn 2000°C) và bay hơi. Hơi này sẽ ngưng tụ thành hạt kim loại nano Ag khi gặp môi trường lạnh (dòng khí lạnh trợ hay dùng dung môi) [32]. Hạt Ag thu được theo phương pháp này có kích thước tầm 10 - 20 nm. Trong khi đó phương pháp ăn mòn laser cho hạt Ag với kích thước rất nhỏ, 2 - 5 nm [34]. Điều đặc biệt là dung dịch nano

Ag tạo ra theo phương pháp này bền đến nhiều tháng mà không cần sử dụng chất làm bền. Để đạt được kết quả đó, Pyatenko và đồng nghiệp đã sử dụng laser có năng lượng lớn (340 mJ/pulse) và có kích thước chùm tia nhỏ 0.5 mm [34].



Hình 3. Mô hình của phương pháp ăn mòn laser tạo hạt nano Ag trong môi trường dung dịch lỏng

Phương pháp vật lý có ưu điểm là tạo ra hạt nano Ag có kích thước nhỏ, phân bố kích thước hẹp, và độ tinh khiết cao do không dùng hóa chất. Tuy nhiên, chi phí đầu tư thiết bị lớn (như nguồn phóng xạ gamma, laser) và tốn nhiều năng lượng (như sử dụng nhiệt).

2.3. Phương pháp sinh học

Phương pháp này sử dụng các vi khuẩn, nấm, tảo, peptide để tổng hợp tạo hạt Ag [28, 37 - 44]. Ưu điểm của nhóm phương pháp này là thực hiện đơn giản, chi phí thấp, thân thiện môi trường. Ví dụ một số loài vi khuẩn có thể tổng hợp nano Ag cả bên trong lẫn bên ngoài màng tế bào

vi khuẩn [40]. Nguyên lý dựa trên phương pháp khử, các protein của vi khuẩn có khả năng khử đưa ion Ag^+ về dạng nguyên tử tạo tâm kết tinh, phát triển và kết nối tạo hạt nano Ag. Và để sử dụng được phương pháp này, ta cần nuôi cấy vi khuẩn trong môi trường chứa nhiều ion Ag^+ . Đối với nấm, cơ chế tổng hợp nano Ag diễn ra dựa trên khả năng khử của enzyme do nấm tạo ra. Enzyme khử các ions Ag^+ và tạo ra nano Ag. Khi ở trong môi trường chứa nhiều Ag^+ , các ion này sẽ bám lên tế bào nấm nhờ lực hút tĩnh điện giữa màng tế bào tích điện âm và ion Ag^+ tích điện dương. Và các enzyme trên màng tế bào sẽ khử ion Ag^+ để tạo nguyên tử, và dần dần tạo ra nano Ag. Các nghiên cứu cho thấy nấm tạo ra nano Ag có hình cầu, khá đồng nhất. Khác với vi khuẩn - loại có thể tạo ra nano Ag với nhiều

kích thước và hình dáng khác nhau. Tảo biển cũng được sử dụng để tổng hợp nano Ag, điển hình như *Sargassum wightii* tạo ra nano Ag trong dung dịch khá bền vững. Tuy nhiên, với phương pháp sinh học thì khó có thể đạt được khối lượng lớn nano Ag. Vì vậy khả năng nâng cấp để sản xuất ở quy mô công nghiệp là khó khả thi hơn so với phương pháp vật lý và hóa học.

3. Kỹ thuật khảo sát các tính chất đặc trưng của nano Ag

Tính ứng dụng của nano Ag phụ thuộc vào các tính chất của nano Ag. Do đó, khảo sát tính chất của nano Ag là quan trọng, được tiến hành ngay sau quá trình tổng hợp. Một số thiết bị được sử dụng phổ biến cho quá trình khảo sát tính chất nano Ag được tóm tắt trong bảng sau:

Bảng 1. Một số thiết bị phân tích thường dùng cho khảo sát tính chất hạt/sợi nano Ag

Tên phương pháp	Viết tắt	Mục đích khảo sát
Scanning Electron Microscope	SEM	Kích thước, hình dáng (giới hạn tầm 100 - 200 nm)
Tunnelling Electron Microscope	TEM	Kích thước, hình dáng, tinh thể (giới hạn đến vài nm)
Atomic Force Microscope	AFM	Đo hình dáng và kích thước, thể tích hạt 3D
Dynamic light scattering	DLS	Sự phân bố kích thước, có thể đo trong dung dịch
Energy Dispersive X-ray spectroscopy	EDS	Thành phần hóa học, sự phân bố thành phần trên đơn vị diện tích
X-ray photoelectron spectroscopy	XPS	Thành phần hóa học, môi trường hóa học bề mặt
X-ray diffractometry	XRD	Cấu trúc tinh thể, loại tinh thể
UV-Vis spectroscopy	UV-Vis	Đo hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt nano Ag

4. Các ứng dụng của nano Ag

Ứng dụng của Bạc đã được biết đến từ thời xưa khi người ta dùng bình bằng Bạc đựng nước hay dùng đồng xu bằng kim loại Bạc để kháng khuẩn [45]. Từ thế kỷ thứ XVII, con người cũng dùng kim loại Bạc cho nhiều ứng dụng khác nhau trong chữa bệnh. Từ 1980 đến 2010, thế giới có khoảng 7500 bằng phát minh, sáng chế liên quan đến nano Ag [46]. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng của nano Ag là rất lớn. Nghiên cứu năm 2011 cho thấy có khoảng trên 300 sản phẩm tiêu dùng sử dụng nano Ag. Trong số các ứng dụng của nano Ag thì chủ yếu là đến từ khả năng kháng khuẩn của nano Ag, sau đó là đặc tính quang học

cho cảm biến, và số khác ứng dụng tính xúc tác. Bạc với kích thước vài micrometre (5 - 10 μm) được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử nhờ tính dẫn điện cao.

4.1. Ứng dụng làm vật liệu kháng khuẩn

Ứng dụng này dùng Ag dưới dạng hạt nano hay dung dịch ion Ag^+ . Hạt nano được trộn vào trong vật liệu polymer, ceramic để lọc nước, hay tráng lên bề mặt thiết bị y tế [5, 47, 48], giấy [47], sơn kháng khuẩn [49] hay dụng cụ gia dụng như máy giặt, thiết bị điều ẩm, lọc khí, máy điều hòa, quần áo sử dụng trong môi trường y tế, bít tất, miếng lót giày chống mùi hôi. Nano Ag cũng được ứng dụng trong bảo quản thực phẩm, dệt

may. Dạng ion của Bạc (Ag^+) được sử dụng để tẩm thiết bị lọc nước trên nền đất sét để kháng khuẩn.

Tính kháng khuẩn của Bạc còn có tác dụng quan trọng trong chữa bệnh vì hiện nay hiện tượng kháng thuốc kháng sinh của vi khuẩn ngày càng trầm trọng [50 - 52]. Các tổ chức quốc tế đang kêu gọi các nhà khoa học tìm kiếm giải pháp để hạn chế, thay thế một số loại thuốc kháng sinh hiện nay [53, 54]. Các nghiên cứu cho thấy sự kết hợp của Bạc với thuốc kháng sinh như gentamicin, ofloxacin và ampicilin làm tăng khả năng diệt khuẩn lên hai lần so với trường hợp chỉ sử dụng thuốc kháng sinh [55 - 58]. Điều này cho thấy Ag có tác dụng tích cực trong ứng dụng kháng khuẩn gây bệnh. Ngoài ra, nano Ag còn được khảo sát cho các ứng dụng kháng nấm [48], kháng virus, chống sưng tấy, chống ung thư [59] và hạn chế sự phát triển mất cân bằng của mô (anti-angiogenic) [60].

4.2. Ứng dụng làm xúc tác và vật liệu dẫn điện

Bên cạnh các ứng dụng phổ biến cho kháng khuẩn, Ag còn được biết đến như chất xúc tác cho các phản ứng hóa học để điều chế các hóa chất hữu cơ phân tử nhỏ có giá trị cao [10, 61 - 66], hay để phá hủy các chất ô nhiễm màu nhuộm [67, 68]. Ag cũng được dùng kết hợp với TiO_2 để tăng cường hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 . Trong hệ này, Ag đóng vai trò hạn chế hiện tượng kết tụ phá hủy hạt điện tự do và làm tăng hiệu quả xúc tác quang của hệ.

Bạc dạng micro được sử dụng phổ biến làm keo dẫn điện ứng dụng trong công nghiệp sản xuất hàng điện tử [69, 70] hay các bo mạch điện tử cơ giã được [71]. Hiện nay các hình dạng khác của Ag như sợi mỏng, aerogel sử dụng cho các ứng dụng không những trong ngành điện tử mà còn trong các vật liệu lưu trữ năng lượng [72, 73] do cấu trúc lỗ tốt hơn và nhẹ hơn.

5. Các hạn chế của nano Ag

Bên cạnh các ưu điểm đã và đang được nghiên

cứ ứng dụng, nano Ag cũng có hai hạn chế chính (1) tiềm năng độc hại đối với các sinh vật trong môi trường nước, không khí và thậm chí đối với con người [5, 14, 38, 45, 74, 75] và (2) hiện tượng phân tán Bạc xảy ra trong bo mạch điện tử dẫn đến cháy, nổ, hư mạch điện [76, 77]. Tính năng độc hại của nano Ag đã được nghiên cứu trong môi trường nước [78], trên tế bào [79, 80], động vật [81]. Chen và cộng sự cho thấy nano Ag gây vỡ màng tế bào và phá vỡ hồng cầu [79] và hạt 10 nm có tính phá hủy cao hơn hạt 50 và 100 nm. Nallanthighal cho thấy nano Ag gây đứt chuỗi DNA của chuột hoang [82]. Nghiên cứu khác cho thấy nano Ag xâm nhập theo đường hô hấp và thực quản, bám lên trên thành thực quản, và phân bố ở các cơ quan nội tạng như phổi, gan, thận [82]. Antsiferova và cộng sự cho thấy nano Ag có xu hướng tụ lại trong não chuột [83] và có thể nguy hại đến não. Tuy nhiên bản chất của Bạc, là kim loại hay ion, tụ trong não vẫn chưa rõ ràng. Yang và đồng nghiệp cũng cho thấy nano Ag tụ lại trong các nội tạng của chuột và gây rối loạn quá trình biểu hiện gene [84]. Cơ chế về tính độc hại của nano Ag, ở mức độ tế bào và phân tử, đến nay vẫn chưa được biết đầy đủ, có thể liên quan đến gốc tự do có tính oxy hóa cao. Tính độc hại của nano Ag phụ thuộc vào nhiều yếu tố như hóa bề mặt, kích thước, hình dạng. Nghiên cứu hiện nay cho thấy ảnh hưởng của kích thước hạt, liều lượng nano Ag lên tính độc hại là thấy rõ [84]; hạt nhỏ có tiềm năng độc hại lớn hơn [79, 80] và liều lượng cao cũng gây tác hại nhiều hơn. Tuy nhiên để có câu trả lời hoàn chỉnh, cần thêm nhiều nghiên cứu khác, đặc biệt là nghiên cứu *in-vivo* sẽ cho kết quả gần với thực tế. Từ đó, việc khai thác sử dụng các tính năng của hạt nano Ag sẽ trở nên bền vững hơn. Một trong những giải pháp để giảm sự phân tán của Ag trong môi trường là đưa Ag lên vật liệu khác như TiO_2 [85] hay giấy [86]. Giải pháp này giúp giảm hàm lượng Ag cần sử dụng, và dễ kiểm soát sự phân tán hơn.

Trong các ứng dụng dẫn điện, Ag khuếch tán làm tụ nhiệt, gây cháy nổ [87]. Hiện nay kim loại Cu đang được nghiên cứu để thay thế một phần Ag [88 - 91]. Ngoài ra giá thành cao của Bạc cũng gây trở ngại một phần cho các ứng dụng rộng rãi của kim loại này.

6. Những xu hướng đang nghiên cứu ứng dụng nano Ag hiện nay

Những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đang phát triển theo hướng kiểm soát cấu trúc của hạt nano Ag sao cho tạo ra các hiệu ứng thích hợp như làm cảm biến [92 - 96] hay sử dụng cho thiết bị lọc ánh sáng [17]. Hiện tượng cộng hưởng plasmon ở bề mặt của Ag trong vùng sáng nhìn thấy làm cho vật liệu này trở nên quan trọng cho các ứng dụng để nhận biết các hóa chất, đặc biệt là hạt siêu nhỏ (< 2 nm). Vì các hạt siêu nhỏ có một số tính chất đặc trưng, như hiện tượng tích điện lưỡng cực, từ tính và phát quang, mà các hạt có kích thước lớn hơn không có (hoặc không quan sát được). Tính dẫn điện của Bạc cũng hấp dẫn nhiều nghiên cứu hiện nay, chủ yếu tạo ra loại mực dẫn điện để chế tạo các thiết bị điện tử mềm dẻo linh hoạt [11, 97, 98]. Bên cạnh các hướng ứng dụng tinh khiết, nano Ag trong hỗn hợp composite với vật liệu khác như TiO₂ có thể tạo ra vật liệu nhạy với ánh sáng (photochromism) và có thể mang lại ứng dụng làm các thiết bị như giấy có thể viết nhiều lần, giấy điện tử [99, 100]. Ngoài ra nano Ag cũng được nghiên cứu cho ứng dụng làm tăng độ bền sử dụng của pin ion lithium [101].

Ngoài các nghiên cứu theo hướng khai thác ứng dụng nano Ag, tìm hiểu cơ chế tác động của nano Ag lên tế bào và sinh vật cũng đang thu hút nhiều sự quan tâm [102 - 105]. Những nghiên cứu này giúp hiểu hơn về cơ chế tác động của nano Ag, đặc biệt là ở mức độ phân tử, qua đó đề ra giải pháp kiểm soát tốt hơn quá trình sử dụng nano Ag.

7. Kết luận

Nano Ag được sử dụng rộng rãi chủ yếu nhờ vào đặc tính kháng khuẩn. Hiện nay nano Ag được dùng trong xử lý nước, cảm biến, điện tử, y

học, nông nghiệp, dệt may, công nghệ sinh học và xúc tác. Với nhiều ứng dụng như vậy, nano Ag có mặt trong nhiều môi trường sống của con người và các loài sinh vật khác. Tính kháng khuẩn của Ag cũng có thể gây những rủi ro đến con người và các sinh vật. Do đó, việc khai thác sử dụng vật liệu này cần được nghiên cứu nhiều hơn để có thể sử dụng hiệu quả và bền vững hơn. Hạn chế sự phân tán ra môi trường là cách làm hiệu quả để ngăn chặn ảnh hưởng tiêu cực của nano Ag. Một số chủ đề cần được quan tâm nghiên cứu đó là cơ chế kháng khuẩn của nano Ag – đến nay vẫn chưa được biết triệt để; như vai trò của gốc tự do có tính oxy hóa cao trong diệt khuẩn, tương tác của hạt nano Ag với màng tế bào ở cấp độ phân tử.

Tài liệu tham khảo

- [1] Sudha PN, Sangeetha K, Vijayalakshmi K, Barhoum A. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. *Emerg. Appl. Nanoparticles Archit. Nanostructures Curr. Prospect. Futur. Trends*, Elsevier Inc.; 2018, p. 341–84. doi:10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9.
- [2] Luby S, Lubyova M, Siffalovic P, Jergel M, Majkova E. A brief history of nanoscience and foresight in Nanotechnology. *Nanomater. Nanoarchitectures*, Springer; 2015, p. 63–86. doi:10.1007/978-94-017-9921-8.
- [3] Goesmann H, Feldmann C. Nanoparticulate functional materials. *Angew Chemie - Int Ed* 2010;49:1362–95.
- [4] Murty BS, Shankar P, Raj B, Rath BB, Murday J. Unique properties of nanomaterials. *Textb. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. d, 2013, p. 29–65. doi:10.1007/978-3-642-28030-6.
- [5] Naidu K, Govender P, Adam J. Biomedical applications and toxicity of nanosilver: a review. *Med Technol SA* 2015;29:13–9. doi:10.4102/MTSA.V29I2.116.
- [6] Calderón-Jiménez B, Johnson ME, Montoro Bustos AR, Murphy KE, Winchester MR, Vega Baudrit JR. Silver Nanoparticles: Technological Advances, Societal Impacts, and Metrological Challenges. *Front Chem* 2017;5:1–26. doi:10.3389/fchem.2017.00006.
- [7] Alexander JW. History of the Medical Use of Silver. *Surg Infect (Larchmt)* 2009;10:289–92.
- [8] Eckhardt S, Brunetto PS, Gagnon J, Priebe M, Giese B, Fromm KM. Nanobio silver: Its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine. *Chem*

- Rev 2013;113:4708–54. doi:10.1021/cr300288v.
- [9] Chernousova S, Epple M. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angew Chemie - Int Ed* 2013;52:1636–53. doi:10.1002/anie.201205923.
- [10] Dong XY, Gao ZW, Yang KF, Zhang WQ, Xu LW. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catal Sci Technol* 2015;5:2554–74.
- [11] Matsuhisa N, Kaltenbrunner M, Yokota T, Jinno H, Kuribara K, Sekitani T, et al. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nat Commun* 2015;6:1–11.
- [12] Chen D, Qiao X, Qiu X, Chen J. Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications. *J Mater Sci* 2009;44:1076–81. doi:10.1007/s10853-008-3204-y.
- [13] Almayahi BA, Alhuseini LB. Synthesis and applications of silver nanoparticles on bacterial pathogens activity. *Int J ChemTech Res* 2016;9:287–98. doi:10.1016/j.arabjc.2010.04.008.
- [14] Sharma VK, Yngard RA, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv Colloid Interface Sci* 2009;145:83–96. doi:10.1016/j.cis.2008.09.002.
- [15] Jin R, Cao Y, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science (80-)* 2001;294:1901–3. doi:10.1126/science.1066541.
- [16] Hulteen JC, Treichel DA, Smith MT, Duval ML, Jensen TR, Van Duyne RP. Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. *J Phys Chem B* 1999;103:3854–63.
- [17] Brust M, Kiely CJ. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: A short topical review. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2002;202:175–86.
- [18] Pacioni NL, Borsarelli CD, Rey V, Veglia A V. Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. *Silver Nanoparticle Appl. Fabr. Des. Med. biosensing devices*, Springer; 2015, p. 13–46.
- [19] Natsuki J. A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. *Int J Mater Sci Appl* 2015;4:325. doi:10.11648/j.ijmsa.20150405.17.
- [20] Hyning DL Van, Zukoski CF. Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles. *Langmuir* 1998;14:7034–46.
- [21] Jiang XC, Chen CY, Chen WM, Yu AB. Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach. *Langmuir* 2010;26:4400–8. doi:10.1021/la903470f.
- [22] Pinero S, Camero S, Blanco S. Silver nanoparticles: influence of the temperature synthesis on the particles' morphology. *IOP Conf Ser J Phys* 2017;9:533–9. doi:10.1088/1742-6596/755/1/011001.
- [23] Chou K Sen, Ren CY. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Mater Chem Phys* 2000;64:241–6. doi:10.1016/S0254-0584(00)00223-6.
- [24] Sun Y, Yin Y, Mayers BT, Herricks T, Xia Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *2002* 2002;14:4736–45.
- [25] Polte J, Tuaeov X, Wuthschick M, Fischer A, Thuenemann AF, Rademann K, et al. Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano* 2012;6:5791–802. doi:10.1021/nm301724z.
- [26] Loo YY, Chieng BW, Nishibuchi M, Radu S. Synthesis of silver nanoparticles by using tea leaf extract from *Camellia sinensis*. *Int J Nanomedicine* 2012;41:4263–7. doi:10.3233/WOR-2012-0659-2925.
- [27] Cinelli M, Coles SR, Nadagouda MN, Blaszczyński J, Slowinski R, Varma RS, et al. A green chemistry-based classification model for the synthesis of silver nanoparticles. *Green Chem* 2015;136:2825–39.
- [28] Rauwel P, Küünal S, Ferdov S, Rauwel E. A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM. *Adv Mater Sci Eng* 2015;2015. doi:10.1155/2015/682749.
- [29] El-Sheekh MM, El-Kassas HY. Algal production of nano-silver and gold: Their antimicrobial and cytotoxic activities: A review. *J Genet Eng Biotechnol* 2016;14:299–310. doi:10.1016/j.jgeb.2016.09.008.
- [30] Goudarzi M, Mir N, Mousavi-Kamazani M, Bagheri S, Salavati-Niasari M. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles prepared from two novel natural precursors by facile thermal decomposition methods. *Sci Rep* 2016;6:1–13. doi:10.1038/srep32539.
- [31] Backman U. Studies on nanoparticle synthesis via gas-to-particle conversion. University of Helsinki, 2005.
- [32] Baker C, Pradhan A, Pakstis L, Pochan DJ, Shah SI. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* 2005;6:1221–31. doi:10.1002/cphc.200500113.
- [33] Mafune F, Kohno J, Takeda Y, Kondow T. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *J Phys Chem B* 2000;104:9111–7. doi:10.1021/jp001336y.
- [34] Pyatenko A, Shimokawa K, Yamaguchi M, Nishimura

- O, Suzuki M. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2004;79:803–6.
- [35] Jin R, Cao Y charles, Hao E, Metraux GS, Schatz GC, Mirkin CA. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* 2003;425:1–10. doi:10.1038/nature02014.1.
- [36] Chen P, Song L, Liu Y, Fang Y e. Synthesis of silver nanoparticles by γ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan. *Radiat Phys Chem* 2007;76:1165–8. doi:10.1016/j.radphyschem.2006.11.012.
- [37] Sintubin L, Verstraete W, Boon N. Biologically produced nanosilver: Current state and future perspectives. *Biotechnol Bioeng* 2012;109:2422–36. doi:10.1002/bit.24570.
- [38] Siddiqi KS, Husen A, Rao RAK. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *J Nanobiotechnology* 2018;16. doi:10.1186/s12951-018-0334-5.
- [39] Naik A, Pechtold L a RM, Potts RO, Guy RH. Mechanism of oleic acid-induced skin penetration enhancement in vivo in humans. *J Control Release* 1995;37:299–306. doi:10.1016/0168-3659(95)00088-7.
- [40] Klaus T, Joerger R, Olsson E, Granqvist C-G. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *Proc Natl Acad Sci* 1999;96:13611–4. doi:10.1073/pnas.96.24.13611.
- [41] Mukherjee D, Barghi S, Ray A. Preparation and Characterization of the TiO₂ Immobilized Polymeric Photocatalyst for Degradation of Aspirin under UV and Solar Light. *Processes* 2013;2:12–23.
- [42] Klaus-Joerger T, Joerger R, Olsson E, Granqvist CG. Bacteria as workers in the living factory: Metal-accumulating bacteria and their potential for materials science. *Trends Biotechnol* 2001;19:15–20.
- [43] Kowshik, M. et al. Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology* 2003;14:95–100.
- [44] Kathiraven T, Sundaramanickam A, Shanmugam N, Balasubramanian T. Green synthesis of silver nanoparticles using marine algae *Caulerpa racemosa* and their antibacterial activity against some human pathogens. *Appl Nanosci* 2015;5:499–504. doi:10.1007/s13204-014-0341-2.
- [45] Behra R, Sigg L, Clift MJD, Herzog F, Minghetti M, Johnston B, et al. Bioavailability of silver nanoparticles and ions: From a chemical and biochemical perspective. *J R Soc Interface* 2013;10.
- [46] Lem KW, Choudhury A, Lakhani AA, Kuyate P, Haw JR, Lee DS, et al. Use of Nanosilver in Consumer Products Products Delivery Systems Hierarchy Formulation/Compounding Clusters/Structures Molecules Features Identify the Unmet Needs from Materials to/from Applications. *Bentham Sci Publ* 2012;6:60–72.
- [47] Gottesman R, Shukla S, Perkas N, Solovyov LA, Nitzan Y, Gedanken A. Sonochemical coating of paper by microbicidal silver nanoparticles. *Langmuir* 2011;27:720–6. doi:10.1021/la103401z.
- [48] Zhang X-F, Liu Z-G, Shen W, Gurunathan S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *Int J Mol Sci* 2016;17:1534. doi:10.3390/ijms17091534.
- [49] Kumar A, Vemula PK, Ajayan PM, John G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. *Nat Mater* 2008;7:236–41. doi:10.1038/nmat2099.
- [50] Neu HC. The Crisis in Antibiotic Resistance. *Science* (80-) 1992;257:1064–73.
- [51] Ventola CL. The Antibiotic Resistance Crisis Part 1: Causes and Threats. *P&T* 2015;40:277–83.
- [52] Ventola CL. The Antibiotic Resistance Crisis Part 2: Management Strategies and New Agents. *P&T* 2015;40:344–52.
- [53] Gottlieb T, Nimmo GR. Antibiotic resistance is an emerging threat to public health: An urgent call to action at the antimicrobial resistance summit 2011. *Med J Aust* 2011;194:281–3.
- [54] WHO. High levels of antibiotic resistance found worldwide, new data shows. *Glob Antimicrob Resist Surveill Syst* 2017;3–12. (accessed November 16, 2018).
- [55] Ruben J, Morones-ramirez JR, Winkler JA, Spina CS, Collins JJ. Silver Enhances Antibiotic Activity Against Gram-Negative Bacteria. *Sci Transl Med* 2013;5:1–11. doi:10.1126/scitranslmed.3006276.
- [56] Hwang I sok, Hwang JH, Choi H, Kim KJ, Lee DG. Synergistic effects between silver nanoparticles and antibiotics and the mechanisms involved. *J Med Microbiol* 2012;61:1719–26. doi:10.1099/jmm.0.047100-0.
- [57] Zou L, Wang J, Gao Y, Ren X, Rottenberg ME, Lu J, et al. Synergistic antibacterial activity of silver with antibiotics correlating with the upregulation of the ROS production. *Sci Rep* 2018;8:1–11.
- [58] Li R, Chen J, Cesario TC, Wang X, Yuan JS, Rentzepis PM. Synergistic reaction of silver nitrate, silver nanoparticles, and methylene blue against bacteria. *Proc Natl Acad Sci* 2016;113:13612–7.
- [59] Venugopal K, Rather HA, Rajagopal K, Shanthy MP, Sheriff K, Illiyas M, et al. Synthesis of silver nanoparticles (Ag NPs) for anticancer activities (MCF

- 7 breast and A549 lung cell lines) of the crude extract of *Syzygium aromaticum*. *J Photochem Photobiol B Biol* 2017;167:282–9.
- [60] Gurunathan S, Lee KJ, Kalishwaralal K, Sheikpranbabu S, Vaidyanathan R, Eom SH. Antiangiogenic properties of silver nanoparticles. *Biomaterials* 2009;30:6341–50. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.08.008.
- [61] Shiraishi Y, Toshima N. Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene. *J Mol Catal A Chem* 1999;141:187–92. doi:10.1016/S1381-1169(98)00262-3.
- [62] Skrzyńska E, et al. Performance of Ag/Al₂O₃ catalysts in the liquid phase oxidation of glycerol-effect of preparation method and reaction conditions. *Catal Sci Technol* 2016;6:3182–96. doi:10.1039/c5cy01581b.
- [63] Nagy A, Mestl G. High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts. *Appl Catal A Gen* 1999;188:337–53. doi:10.1016/S0926-860X(99)00246-X.
- [64] Lewis LN. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chem Rev* 1993;93:2693–730.
- [65] Dumée LF, Yi Z, Tardy B, Merenda A, Des Ligneris E, Dagastine RR, et al. Silver metal nano-matrixes as high efficiency and versatile catalytic reactors for environmental remediation. *Sci Rep* 2017;7:1–10.
- [66] Vellaichamy B, Periakaruppan P. Ag nanoshell catalyzed dedying of industrial effluents. *RSC Adv* 2016;6:31653–60. doi:10.1039/c6ra02937j.
- [67] Jiang ZJ, Liu CY, Sun LW. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. *J Phys Chem B* 2005;109:1730–5. doi:10.1021/jp046032g.
- [68] Nirmohi K. Catalytic Degradation of Methylene Blue as a Model Dye using Silver Nanoparticles. Thapar University, 2016.
- [69] Yim MJ, Li Y, Moon KS, Paik KW, Wong CP. Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging. *J Adhes Sci Technol* 2008;22:1593–630.
- [70] Sancaktar E, Bai L. Electrically Conductive Epoxy Adhesives. *Polymers (Basel)* 2011;3:427–66.
- [71] Matsuhisa N, Inoue D, Zalar P, Jin H, Matsuba Y, Itoh A, et al. Printable elastic conductors by in situ formation of silver nanoparticles from silver flakes. *Nat Mater* 2017;16:834–40. doi:10.1038/nmat4904.
- [72] Qian F, Lan PC, Freyman MC, Chen W, Kou T, Olson TY, et al. Ultralight Conductive Silver Nanowire Aerogels. *Nano Lett* 2017;17:7171–6. doi:10.1021/acs.nanolett.7b02790.
- [73] Li Y, Wu Y, Ong S. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Useful for Fabrication of High-Conductivity Elements for Printed Electronics. *J Am Chem Soc* 2005;127:3266–7.
- [74] Zhang C, Hu Z, Deng B. Silver nanoparticles in aquatic environments: Physiochemical behavior and antimicrobial mechanisms. *Water Res* 2016;88:403–27. doi:10.1016/j.watres.2015.10.025.
- [75] Benn T, Vavanagh B, Hristovski K, Posneer JD, Westerhoff P. The release of nanosilver from consumer products used in home. *J Environ Qual* 2010;39:1875–82. doi:10.1016/j.trsl.2014.08.005. The.
- [76] Riva R, Buttay C, Allard B, Bevilacqua P. Migration issues in sintered-silver die attaches operating at high temperature. *Microelectron Reliab* 2013;53:1592–6. doi:10.1016/j.microrel.2013.07.103.
- [77] Li Y, Wong CP. Silver migration control in electrically conductive adhesives. *Proceeding DHP'06 IEEE* 2006:206–12. doi:10.1109/HDP.2006.1707594.
- [78] Shoults-wilson WA, Reinsch BC, Tsyusko O V, Bertsch PM, Lowry G V, Unrine JM. Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology* 2010:1–13. doi:10.3109/17435390.2010.537382.
- [79] Chen LQ, Fang L, Ling J, Ding CZ, Kang B, Huang CZ. Nanotoxicity of silver nanoparticles to red blood cells: Size dependent adsorption, uptake, and hemolytic activity. *Chem Res Toxicol* 2015;28:501–9.
- [80] Pratsinis A, Hervella P, Leroux JC, Pratsinis SE, Sotiriou GA. Toxicity of silver nanoparticles in macrophages. *Small* 2013;9:2576–84. doi:10.1002/smll.201202120.
- [81] Mao BH, Tsai JC, Chen CW, Yan SJ, Wang YJ. Mechanisms of silver nanoparticle-induced toxicity and important role of autophagy. *Nanotoxicology* 2016;10:1021–40. doi:10.1080/17435390.2016.1189614.
- [82] Nallanthighal S, Chan C, Murray TM, Mosier AP, Cady NC, Reliene R. Differential effects of silver nanoparticles on DNA damage and DNA repair gene expression in Ogg1-deficient and wild type mice. *Nanotox* 2017;11:1–8. doi:10.1016/j.compmedimag.2015.12.001.Uncertainty.
- [83] Antsiferova A, Buzulukov Y, Demin V, Kashkarov P, Kovalchuk M, Petritskaya E. Extremely low level of Ag nanoparticle excretion from mice brain in vivo experiments. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2015;98.
- [84] Yang L, et al. Comparisons of the biodistribution and toxicological examinations after repeated intravenous administration of silver and gold nanoparticles in mice. *Sci Rep* 2017;7:1–12.

- [85] Albert E, Albouy PA, Ayrál A, Basa P, Csík G, Nagy N, et al. Antibacterial properties of Ag–TiO₂ composite sol–gel coatings. *RSC Adv* 2015;5:59070–81. doi:10.1039/C5RA05990A.
- [86] Praveena SM, Karuppiah K, Than LTL. Potential of cellulose paper coated with silver nanoparticles: a benign option for emergency drinking water filter. *Cellulose* 2018;25:2647–58.
- [87] Li D, Gong Y, Pan C. Facile synthesis of hybrid CNTs/NiCo₂S₄ composite for high performance supercapacitors. *Sci Rep* 2016;6:29788. doi:10.1038/srep29788.
- [88] Nishikawa H, Mikami S, Miyake K, Aoki A, Takemoto T. Effects of Silver Coating Covered with Copper Filler on Electrical Resistivity of Electrically Conductive Adhesives. *Mater Trans* 2010;51:1785–9.
- [89] Zhao J, Zhang D. Epoxy-based adhesives filled with flakes Ag-coated copper as conductive fillers. *Polym Compos* 2015;116:37–43. doi:10.1002/pc.
- [90] Zhang R. Novel conductive adhesives for electronic packaging applications: a way towards economical, highly conductive, low temperature and flexible interconnects. School of Chemistry and Biochemistry, 2011.
- [91] Ren HM, Guo Y, Huang SY, et al. One-Step Preparation of Silver Hexagonal Microsheets as Electrically Conductive Adhesive Fillers for Printed Electronics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:13685–92.
- [92] Amendola V, et al. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly. *Plasmonics* 2010;5:85–97.
- [93] Stamplecoskie KG, Scaiano JC, Tiwari VS, Anis H. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy. *J Phys Chem C* 2011;115:1403–9. doi:10.1021/jp106666t.
- [94] Rycenga M, Cogley CM, Zeng J, Li W, Moran CH, Zhang Q, et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem Rev* 2011;111:3669–712.
- [95] Lu Y, Liu GL, Lee LP. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate. *Nano Lett* 2005;5:5–9.
- [96] Yuan Xun. Ultrasmall silver nanoparticles as advanced materials: from synthesis to properties and applications. National University of Singapore, 2014.
- [97] Xu F, Zhu Y. Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors. *Adv Mater* 2012;24:5117–22.
- [98] Zhang C, Kinsey N, Chen L, Ji C, Xu M, Ferrera M, et al. High-Performance Doped Silver Films: Overcoming Fundamental Material Limits for Nanophotonic Applications. *Adv Mater* 2017;29:1–10.
- [99] Ohko Y, Tatsuma T, Fujii T, Naoi K, Niwa C, Kubota Y, et al. Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles. *Nature* 2003;2:29–31. doi:10.1038/nmat796.
- [100] Choi CH, Allan-Cole E, Chang CH. Room temperature fabrication and patterning of highly conductive silver features using in situ reactive inks by microreactor-assisted printing. *J Mater Chem C* 2015;3:7262–6.
- [101] Kim C, et al. A High-Capacity and Long-Cycle-Life Lithium-Ion Battery Anode Architecture: Silver Nanoparticle-Decorated SnO₂/NiO Nanotubes. *ACS Nano* 2016;10:11317–26.
- [102] Zhang R, Piao MJ, Kim KC, Kim AD, Choi JY, Choi J, et al. Endoplasmic reticulum stress signaling is involved in silver nanoparticles-induced apoptosis. *Int J Biochem Cell Biol* 2012;44:224–32.
- [103] Li L, Cui J, Liu Z, Zhou X, Li Z, Yu Y, et al. Silver nanoparticles induce SH-SY5Y cell apoptosis via endoplasmic reticulum- and mitochondrial pathways that lengthen endoplasmic reticulum-mitochondria contact sites and alter inositol-3-phosphate receptor function. *Toxicol Lett* 2018;285:156–67.
- [104] Cameron SJ, Hosseinian F, Willmore WG. A current overview of the biological and cellular effects of nanosilver. *Int J Mol Sci* 2018;19:1–40. doi:10.3390/ijms19072030.
- [105] Chen R, Zhao L, Bai R, Liu Y, Han L, Xu Z, et al. Silver nanoparticles induced oxidative and endoplasmic reticulum stresses in mouse tissues: Implications for the development of acute toxicity after intravenous administration. *Toxicol Res (Camb)* 2016;5:602–8. doi:10.1039/c5tx00464k.

Chế tạo giấy kháng khuẩn từ nano Bạc và giấy Dó truyền thống của Việt Nam

Fabrication of antimicrobial paper based on silver nanoparticles and Vietnamese traditional paper

Võ Thị Quý Vĩnh^a, Lê Quốc Chon^{b,*}
Quy Vinh Vo, Quoc Chon Le

^aKhoa Môi trường và Công nghệ Hóa, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Department of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

^bTrung tâm Hóa Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân,
03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Center for Advanced Chemistry, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 16/11/2018, ngày phản biện xong: 20/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Hiện tượng nhiễm khuẩn không khí trong nhà đang diễn ra ở nhiều nơi, đặc biệt là trong bệnh viện, trường học và thư viện. Tìm kiếm giải pháp để tiêu diệt và hạn chế sự phát triển của vi sinh vật đang là vấn đề cấp thiết. Trong nghiên cứu này chúng tôi chế tạo thành công giấy kháng khuẩn dựa trên giấy Dó truyền thống của Việt Nam tẩm nano Bạc (Ag). Kết quả cho thấy giấy có khả năng kháng lại sự phát triển của vi khuẩn *Bacillus subtilis* nhờ vào nano Ag bám dính tốt và khá đồng đều. Nghiên cứu này mở ra tiềm năng ứng dụng mới cho giấy Dó như giấy trang trí kháng khuẩn, hay bao bì thực phẩm và lọc nước.

Từ khóa: giấy kháng khuẩn, giấy Dó phủ Bạc, giấy Dó, nano Bạc

Abstract

Bioaerosol is getting serious in many places, particularly in hospitals, schools and libraries. It is important to find techniques to remove or inhibit the development of the microorganism. This study successfully developed antimicrobial paper based on Vietnamese traditional paper (Do paper) - and silver nanoparticles. The results show that silver-coated Do paper inhibited efficiently the development of bacillus subtilis due to strong and stable binding of silver to the paper. This paper can develop potential applications of Vietnamese traditional paper to antimicrobial decoration papers, food packaging and wastewater treatment.

Keywords: antimicrobial paper, silver-coated paper, Viet Nam traditional paper, silver nanoparticles

1. Giới thiệu

Không khí trong nhà bị ô nhiễm là vấn đề đang nổi lên ở mọi nơi, từ nước đang phát triển cho đến các nước phát triển [1]. Không khí trong nhà bị ô nhiễm bởi các hạt bụi vô cơ, bởi các hóa chất, khí thải, các loại vi sinh vật (vi khuẩn, virus, nấm)

và các loại côn trùng [2]. Đặc biệt là sự ô nhiễm gây ra bởi các vi sinh vật trong môi trường không khí (bioaerosol) đang được chú tâm nhiều hơn do nguy cơ gây bệnh của chúng [1, 3]. Một số môi trường trong nhà đặc biệt có nguy cơ ô nhiễm cao bởi các loại vi sinh vật như bệnh viện [4], trường

mầm non [5], tiểu học [6], thư viện [7]. Trong bệnh viện và các phòng khám tư như phòng nha sĩ thì nguy cơ lây nhiễm bệnh do vi sinh vật rất cao [8]. Zemouri và đồng nghiệp cho biết có khoảng 55 loại vi khuẩn, 45 loại nấm, và 10 loại vi rút đã được tìm thấy trong môi trường bệnh viện [8]. Con số vi khuẩn ở phòng nha sĩ thì ít hơn, 16 loại vi khuẩn và 23 loại nấm. Trẻ em vốn chưa phát triển hoàn thiện và rất dễ bị viêm nhiễm bệnh do vi khuẩn. Nghiên cứu cho thấy do trẻ em tiếp xúc với môi trường không khí sát dưới đất (children breathe zone) nên nguy cơ nhiễm khuẩn càng cao hơn so với người lớn. Thư viện, nơi chứa nhiều tài liệu và là nơi nhiều người lui tới, cũng là môi trường ô nhiễm bởi vi sinh vật [7].

Vì vậy, rất cần các giải pháp kiểm soát để đảm bảo môi trường trong lành và an toàn. Hiện nay có nhiều cách thực hiện như lắp đặt hệ thống thông gió, lọc khí, máy điều hòa, sử dụng hóa chất diệt khuẩn [2, 9]. Nhưng các giải pháp này có giá thành cao và có thể gây ra ô nhiễm trở lại do các vi sinh vật tích tụ bên trong hệ thống lọc và phát triển trở lại khi độ ẩm cao [9]. Vì vậy cần thêm các giải pháp khác bổ sung, có hiệu quả, thân thiện môi trường và giá rẻ.

Nano Ag được biết đến rộng rãi với tính năng diệt khuẩn cao và hoạt tính hiệu quả với nhiều loại vi khuẩn, nấm mốc, vi rút [10 - 13]. Trên thực tế, nano Ag đã được sử dụng trong nhiều sản phẩm tiêu dùng [14], y tế [15] và trong lĩnh vực môi trường [16, 17]. Từ năm 1980 đến 2010 có trên 7500 bằng phát minh sáng chế liên quan đến nano Ag, các sản phẩm này chủ yếu khai thác tính năng kháng khuẩn của nano Ag [14]. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng của nano Ag là rất lớn. Nghiên cứu năm 2011 cho thấy có khoảng trên 300 sản phẩm tiêu dùng sử dụng nano Ag. Cơ chế kháng khuẩn của nano Ag dựa trên các tương tác của nano Ag và ion Ag^+ với màng tế bào, DNA, hay các thành phần khác bên trong tế bào sinh ra các gốc tự do có tính phá hủy cao [18].

Đã có nhiều nghiên cứu hướng đến khai thác tính năng kháng khuẩn của nano Ag để cải thiện môi trường không khí trong nhà. Nghiên cứu của Jung và đồng nghiệp về mạ composite của nano Ag và ống nano carbon lên thiết bị lọc khí cho thấy khả năng diệt khuẩn tăng gấp hơn 30 lần so với điều kiện lọc không sử dụng composite [19]. Nghiên cứu của Joe và cộng sự về mạ nano Ag và SiO_2 lên thiết bị lọc khí cho thấy khả năng kháng vi rút trong không khí là khá hiệu quả [20]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp mạ tác nhân kháng khuẩn, nấm và vi rút lên các thiết bị lọc khí là làm giảm công suất lọc khí, tăng chênh lệch áp suất giữa hai bên màng lọc và hệ quả là tăng tiêu thụ điện năng để vận hành thiết bị [9, 17].

Do đó, tìm kiếm các giải pháp khác bổ sung để vừa đạt mục đích kháng các vi sinh vật trong môi trường không khí vừa tiết kiệm năng lượng và thân thiện môi trường là cần thiết. Như nghiên cứu của Kumar và đồng sự chế tạo loại sơn kháng khuẩn sử dụng nano Ag làm tác nhân [21]. Sơn được sử dụng rộng rãi để vừa làm chức năng cải tạo bề mặt (tường, vật liệu gỗ, kim loại, polymer), vừa làm trang trí. Ngoài ra, giấy cũng là một vật liệu được sử dụng phổ biến, giá thành rẻ, thân thiện môi trường do được làm từ vật liệu thiên nhiên phổ biến - cellulose. Giấy được dùng làm các vật liệu bao bì thực phẩm, dược phẩm và cũng được dùng làm các vật trang trí trong nhà, dán tường và sàn nhà. Do đó, cũng là một vật liệu có thể khai thác trong ứng dụng kháng khuẩn góp phần cải thiện môi trường không khí trong nhà.

Đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng nano Ag để tạo ra các loại vật liệu chức năng kháng khuẩn thông qua vật liệu composite đặc biệt là kết hợp với sợi cellulose [22 - 28] hay là kết hợp nano Ag với giấy [29 - 33]. Trong đó, nhiều nghiên cứu tạo giấy kháng khuẩn sử dụng nano Ag làm tác nhân chính [29, 30]. Tuy các nghiên cứu này chủ yếu hướng đến ứng dụng cho ngành y tế, bao bì thực phẩm, hay xử lý nước nhưng tính kháng khuẩn của nano Ag có thể ứng dụng diệt khuẩn hay hạn

chế sự phát triển trong không khí nhờ vào sự tiếp xúc thường xuyên của giấy trên các dụng cụ, vật dụng với môi trường không khí trong nhà. Việc mạ nano Ag lên giấy vừa làm tăng bề mặt tiếp xúc của nano Ag với môi trường, tăng tính hiệu quả kháng khuẩn, đồng thời hạn chế sự phân tán của hạt nano Ag ra môi trường để hạn chế tác hại tiêu cực có thể có của vật liệu này [34].

Ở Việt Nam, giấy Dó được sử dụng lâu đời, đặc biệt nổi tiếng với tranh Đông Hồ. Loại giấy này được làm từ vỏ cây Dó và mũ cây được làm theo quy trình thủ công [35]. Theo quy trình này, vỏ cây được loại bỏ phần lớp ngoài cùng, sau đó đem tước mỏng, nhồi với nước vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Sau đó, vắt bỏ nước vôi, và luộc trong nước nóng liên tục 48 giờ để cho vỏ cây mềm hơn. Sau đó, rửa sạch nước vôi và giã thật mịn. Sợi giấy Dó lúc này có kích thước tầm 5 - 10 μm (Hình 2). Sau đó, vỏ cây mịn này được trộn với nhựa cây Mò hay cây Bìm bịp để tăng độ bám dính và độ nhớt của hỗn hợp tạo thuận lợi cho quá trình tráng lên khuôn tạo màn giấy. Hỗn hợp vỏ cây mịn và nhựa cây được đổ lên khuôn, nước chảy qua để lại lớp vỏ cây mịn, đều. Lớp này khi đạt được độ dày vừa ý thì đem phơi khô dưới nắng tự nhiên. Khi khuôn và giấy khô, người ta lột ra và đây chính là sản phẩm cuối cùng - giấy Dó. Giấy Dó rất bền, và với đặc tính bền này, nếu được kết hợp với các vật liệu chức năng sẽ nâng cao giá trị sử dụng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tẩm nano Ag lên giấy dó để tạo nên loại giấy kháng khuẩn hướng đến các ứng dụng như làm giấy trang trí trong nhà, bao bì các loại thực phẩm phù hợp, hay làm vật liệu lọc nước.

2. Phần thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Dung dịch chuẩn AgNO_3 0.1 N được sử dụng để làm nguyên liệu tạo hạt Ag kim loại. NaOH hạt 97%, axit ascorbic 97%, NaCl 97%, sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) 97% với chất lượng ở mức độ phân tích (analytical grade). Bột agar, pepton và cao thịt chuyên dùng cho ngành công nghệ vi sinh được mua từ HiMedia

Laboratories (Ấn Độ). Giấy Dó thương mại được mua từ làng nghề thủ công ở Nghệ An, Việt Nam. Vi khuẩn *Bacillus subtilis* thuần chủng, chất lượng theo tiêu chuẩn ngành Dược được mua từ tiệm thuốc tây ở Đà Nẵng.

2.2. Tổng hợp dung dịch nano Ag

Nano Ag được tổng hợp theo phương pháp khử hóa học. Nguyên liệu ban đầu là AgNO_3 , chất khử là axit ascorbic, chất làm bền dung dịch là SDBS. Đầu tiên pha 50 ml dung dịch AgNO_3 với nồng độ khác nhau: 5×10^{-4} M, 10^{-3} M hay 10^{-2} M, và sau đó thêm từ từ dung dịch SDBS vào. Khuấy dung dịch liên tục trong 15 phút với tốc độ 400 vòng/phút. Sau 15 phút nhỏ từ từ dung dịch ascorbic có nồng độ dư so với nồng độ Ag^+ vào dung dịch trên, và tiếp tục khuấy đều dung dịch trong 45 phút thì kết thúc phản ứng. Khi cho dung dịch ascorbic vào thì dung dịch chuyển từ không màu sang màu vàng nhạt. Sự hình thành nano Ag được kiểm tra bằng phổ UV - Vis trên máy Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies).

2.3. Chế tạo giấy kháng khuẩn

Giấy Dó thương mại được cắt nhỏ (4 cm²), và ngâm 2 mẫu giấy Dó này vào 2 dung dịch nano bạc Ag được tổng hợp trước đó: bình 1 chứa nano Ag được tổng hợp từ dung dịch có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-3} M và bình 2 có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-2} M được tổng hợp ở trên. Ngâm qua 12 h để các hạt nano bạc bám dính trên bề mặt của giấy. Sau đó, giấy dó được sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 24 h. Kết thúc quá trình ngâm giấy trong dung dịch nano Ag các mẫu giấy có màu vàng đậm hơn so với giấy ban đầu do hiện tượng plasmon bề mặt của nano Ag.

2.4. Khảo sát tính chất vật liệu

Sự hình thành nano Ag được khẳng định bằng đo phổ UV - Vis trong phạm vi bước sóng từ 350 đến 500 nm. Hạt nano Ag hình thành sẽ cho dãy phổ với đỉnh cao nhất xung quanh 400 - 410 nm. Màu vàng nhạt của dung dịch cũng là chỉ dấu cho sự hình thành nano Ag.

Kích thước của hạt nano Ag được đo trên giấy Dó sử dụng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, gọi tắt là máy SEM, loại JSM-6010 Plus/LV, Jeol). Giấy Dó thương mại, giấy Dó tẩm nano Ag, và giấy Dó tẩm nano Ag - đánh siêu âm được khảo sát. Vì giấy Dó được làm từ nguyên liệu (cellulose và nhựa cây) không dẫn điện nên trước khi đo tất cả các mẫu được mạ bởi kim loại platin nhằm mục đích phân tán điện tích tụ để có hình rõ nét hơn.

2.5. Khảo sát tính kháng khuẩn của giấy

Tính kháng khuẩn của giấy Dó, giấy Dó mạ nano Ag và giấy Dó mạ nano Ag qua đánh siêu âm được đánh giá bằng phương pháp khuếch tán đĩa agar (dish diffusion method) [9] dựa trên số đơn vị vi khuẩn phát triển trên đĩa (colony - forming unit, viết tắt là CFU). Vi khuẩn gram dương *Bacillus subtilis* được chọn làm vi khuẩn mô hình cho khảo sát này vì đây là loại vi khuẩn được sử dụng phổ biến trong các nghiên cứu lọc khí [9, 36]. Các bước tiến hành được mô tả như sau:

Chuẩn bị môi trường nuôi cấy vi khuẩn

Chuẩn bị môi trường dinh dưỡng nuôi vi khuẩn bằng cách trộn Pepton 0.05g, cao thịt 0.1g, NaCl 0.05g vào trong 10 ml nước cất đã được đun sôi ở 100°C trong 30 phút, hấp khử trùng môi trường 30 phút. Tiếp theo cho 0.01g men vi sinh sống (có thành phần là vi khuẩn *Bacillus Subtilis*) vào dung dịch dinh dưỡng và ủ ở 37°C trong 24 h và lắc liên tục với tốc độ 100 vòng/phút.

Chuẩn bị môi trường thạch agar bằng cách cho 0.5g Pepton, 1 g cao thịt, và 0.5g NaCl vào trong 100 ml nước, khuấy tan đều rồi điều chỉnh pH của môi trường về 7-7.2 bằng dung dịch loãng NaOH. Tiếp theo, cho 2g bột agar vào dung dịch, khuấy tan đều rồi hấp khử trùng môi trường thạch cùng với các đĩa petri trong 1 h ở nhiệt độ 120°C. Sau khi hấp xong, các đĩa petri được sấy

khô trước khi đổ thạch. Đổ thạch khoảng 2/3 đĩa petri và sử dụng đèn cồn để khử trùng trong quá trình đổ thạch. Sau 30 phút làm nguội tự nhiên thì đĩa agar đóng rắn.

Thí nghiệm khảo sát tính kháng khuẩn của giấy

Cấy 0,1 ml dịch chứa vi khuẩn ở trên vào đĩa thạch agar, trải đều. Đặt các mẫu giấy (diện tích tằm 0.4 cm²) cần kiểm tra tính kháng khuẩn lên đĩa thạch: (1) giấy Dó thương mại không tẩm nano Ag, (2) giấy được ngâm trong dung dịch nano Ag. Mỗi đĩa đặt 3 mẫu giấy giống nhau để tăng độ tin cậy của kết quả thí nghiệm. Trong quá trình cấy, đèn cồn được sử dụng để vô trùng môi trường xung quanh. Cuối cùng các mẫu được ủ ở 37°C trong 24 h. Vòng ức chế xung quanh các mẫu giấy được sử dụng làm căn cứ xác minh tính kháng khuẩn.

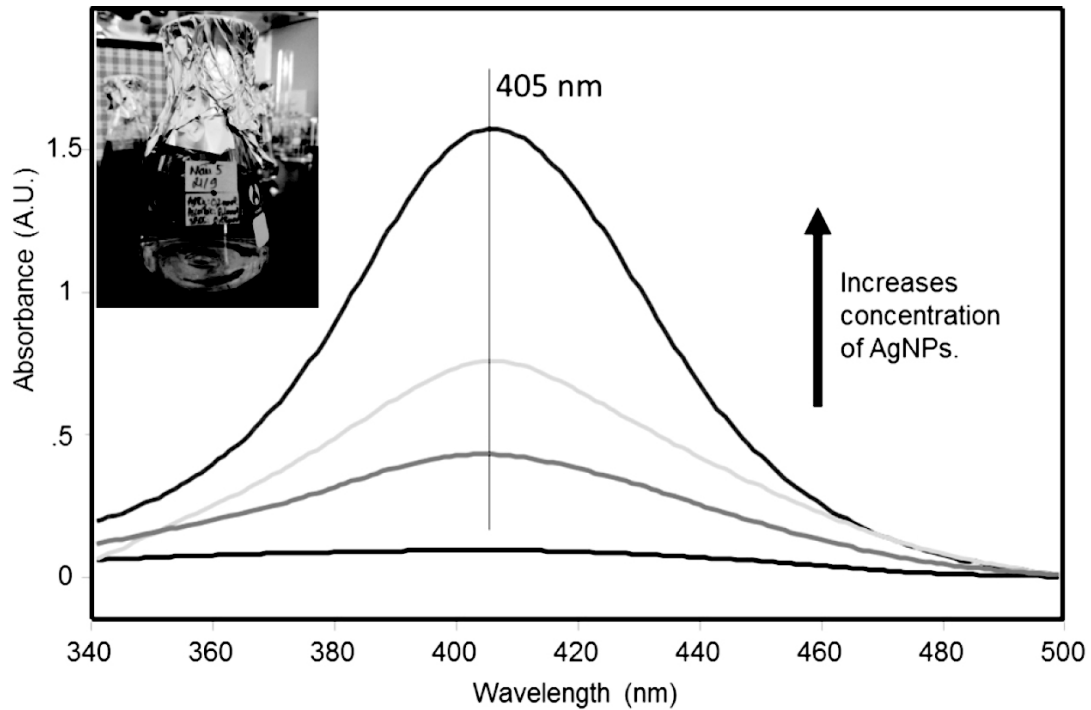
Thí nghiệm khảo sát độ bền của tính kháng khuẩn

Vì tính kháng khuẩn của giấy Dó tẩm nano Ag có được là do có nano Ag. Do đó, đánh siêu âm với mục đích kiểm tra độ bền của nano Ag trên giấy Dó. Tính kháng khuẩn của mẫu giấy sẽ giảm nếu lượng nano bị tách bớt ra khỏi giấy. Trong thí nghiệm này giấy Dó tẩm nano Ag sẽ trải qua đánh siêu âm 10 phút. Và tính kháng khuẩn của giấy sau đánh siêu âm được kiểm tra theo quy trình tương tự như trên.

3. Kết quả và thảo luận

Dung dịch và kích thước hạt nano Ag

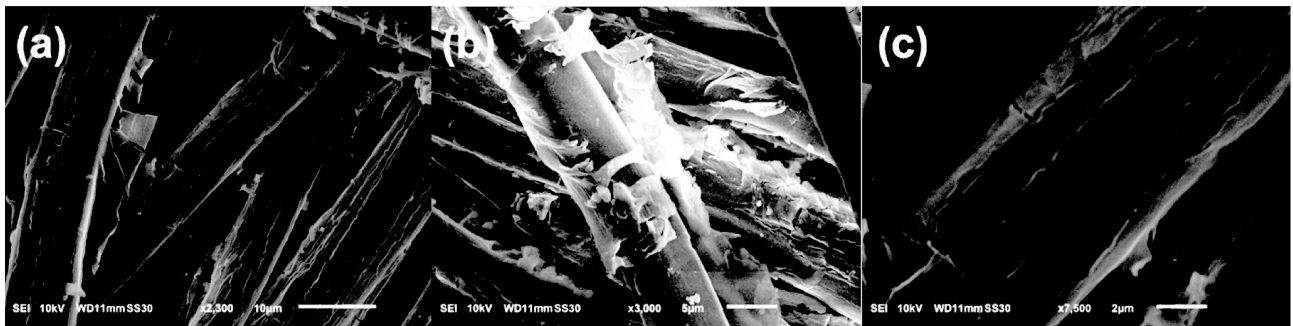
Dung dịch nano Ag được tổng hợp thành công và dung dịch có màu vàng nhạt là do hiện tượng cộng hưởng plasmon ở bề mặt của hạt nano Ag [37]. Phổ UV-Vis của dung dịch nano Ag cho đỉnh pic ở 405 nm, đặc trưng cho dung dịch hạt Ag có kích thước trong phạm vi nano [38 - 42].



Hình 1. Phổ UV-Vis của dung dịch nano Ag với dung dịch vàng nhạt của dung dịch nano Ag tăng theo nồng độ Ag⁺ ban đầu: dung dịch trắng (màu đen), dung dịch 5x10⁻⁴ M (màu đỏ), dung dịch 10⁻³ M (màu xanh lá), và dung dịch 10⁻² M (màu xanh).

Để đo kích thước hạt của nano Ag sau quá trình tổng hợp, nano Ag được tẩm lên giấy Dó thương mại (Hình 2). Sợi giấy Dó có kích thước từ 5 đến 10µm. Bề mặt sợi gồ ghề với các vân dọc theo chiều dài sợi. Do giấy làm

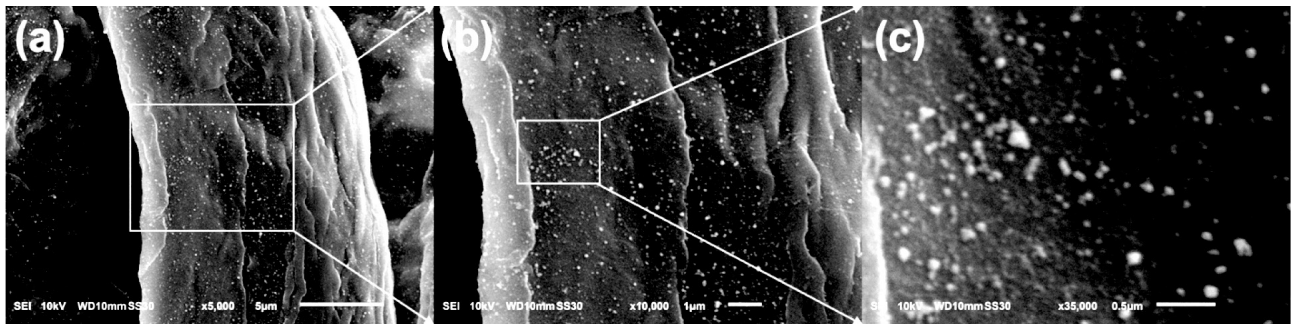
từ quy trình thủ công nên vẫn còn nhiều lớp vỏ chưa được loại bỏ nên bong ra (Hình 2(b)). Các vân và sự gồ ghề bề mặt này có thể góp phần tạo sự kết dính tốt với nhau khi có mặt của nhựa cây.



Hình 2. Giấy Dó thương mại với độ phóng đại tăng dần theo thứ tự (a) x2300, (b) x3000 và (c) x7500.

Hạt nano Ag có kích thước tầm 30 - 70 nm (Hình 3) và phân bố khá đều trên mặt giấy Dó. Tuy nhiên kích thước hạt nano Ag không được đồng đều, một số hạt có kích thước lớn hơn 100 nm, có thể do trong quá trình tổng hợp các hạt nhỏ kết dính lại với nhau tạo hạt lớn hơn. Cơ chế bám dính của hạt nano Ag lên sợi giấy Dó đến nay chưa được nghiên cứu. Thông thường, cellulose tinh khiết có nhóm

chức -OH bậc một, bậc 2 và -O- là chủ yếu [26, 43, 44]. Xét về mức độ hoạt tính, các nhóm chất này không hoạt tính nhiều. Như trong quy trình tổng hợp cellulose formate, phải sử dụng môi trường acid, có xúc tác hay nhiệt độ cao để thực hiện phản ứng [45]. Hay để tổng hợp cellulose acetate Filho phải sử dụng anhydride có hoạt tính cao để thực hiện phản ứng ester hóa vì nhóm -OH của cellulose ít hoạt tính [46].



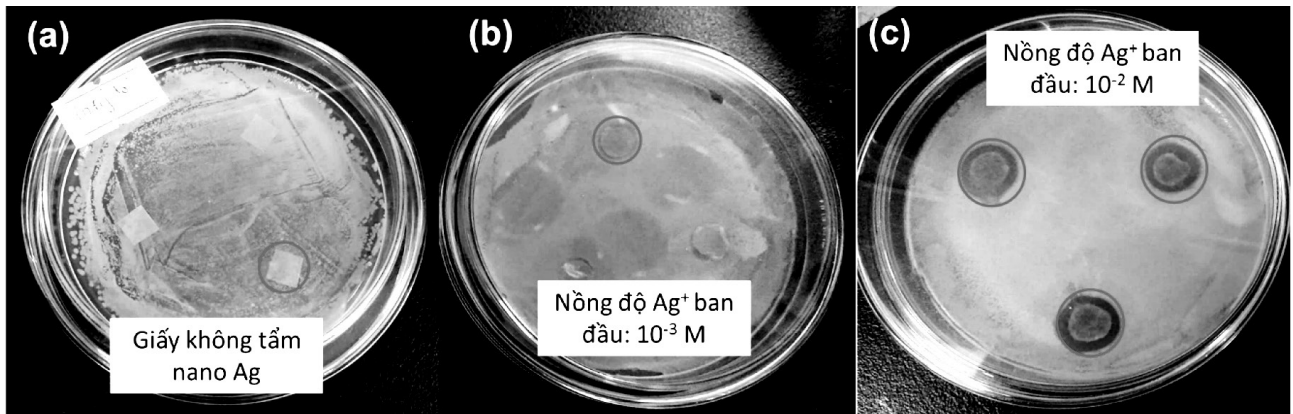
Hình 3. Hạt nano Ag tẩm trên mặt giấy Dó quan sát với máy SEM: (a) x5000, (b) x10000 và (c) x35000 tương ứng với độ phóng đại tăng dần.

Trong trường hợp giấy Dó thì hoàn toàn khác, thành phần của giấy Dó rất phức tạp do quy trình sản xuất thủ công. Theo quy trình này, giấy Dó chỉ trải qua quá trình rửa, giã trong nước vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), và rửa qua nước thông thường sẽ không làm sạch các thành phần chính khác trong vỏ cây như hemicellulose, lignin, pectin và các carbohydrate, protein có mặt trong tế bào thân cây [44]. Đó là chưa tính đến thành phần hóa học của nhựa cây (Mò, Bìm bịp) cũng góp phần làm cho các nhóm chức hóa học trong giấy Dó trở nên đa dạng hơn. Do đó, chúng tôi dự đoán rằng thành phần của giấy Dó thương mại có nhiều chất khác bên cạnh cellulose. Vì vậy các nhóm chức như $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ từ protein [47] cũng có mặt bên cạnh các nhóm hydroxyl, ether của cellulose. Ngoài ra hemicellulose cũng mang nhóm $-\text{COOH}$ [48]. Và các nguyên tử oxy trên các nhóm chức này giàu electrons tự do và có thể tạo liên kết ion với Ag^+ trên bề mặt hạt nano Ag. Nghiên cứu đã chứng minh trên mặt hạt nano Ag có các ion Ag^+ [36]. Theo Lagutschenkov và cộng sự cho thấy nhóm $-\text{OH}$ trên phenol có thể liên kết với ion Ag^+ qua liên kết xích ma với cặp electron tự do trên nhóm $-\text{OH}$ hay liên kết π với vòng thơm [49]. Lignin cũng chứa các vòng thơm [50] và liên kết π nên hệ electron π này có thể tạo liên kết với ion Ag^+ . Chen và đồng nghiệp sử dụng alkali lignin để liên kết ion Ag^+ lên sợi cellulose nhờ các nhóm

chức phenolic hydroxyl trên lignin [51]. Hơn nữa, dung dịch nano Ag tổng hợp trong nghiên cứu này sử dụng SDBS làm chất ổn định và chất này có thể đã bám lên bề mặt của nano Ag làm cho nano Ag tích điện âm. SDBS có vòng thơm, và có các nguyên tử oxy mang nhiều cặp electron tự do dễ dàng tham gia tạo liên kết hydrogen (H-liên kết) với các nhóm hydroxyl trên giấy dó, nhóm $-\text{NH}_2$, nhóm $-\text{COOH}$. Vì vậy, hạt nano Ag bám lên bề mặt giấy Dó có thể là do cả lực hấp phụ vật lý, liên kết hydro, liên kết π và liên kết ion.

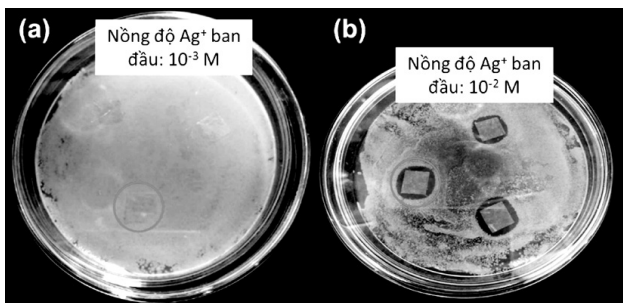
Tính kháng khuẩn của giấy Dó tẩm nano Ag

Khả năng kháng khuẩn của giấy Dó thương mại và giấy Dó mạ nano Ag được thể hiện ở Hình 4. Kết quả cho thấy giấy Dó thương mại không có tính kháng khuẩn (Hình 4 (a)) trong khi giấy tẩm nano Ag có tính kháng khuẩn (Hình 4 (a, b)). Tính kháng khuẩn trên giấy dó là do tác dụng của nano Ag và ion Ag^+ khuếch tán ra từ hạt nano [48]. Các ions Ag^+ tạo ra một khu vực xung quanh mảnh giấy, mà ở đó nồng độ Ag^+ đủ lớn để diệt hay hạn chế sự phát triển của vi khuẩn trong khu vực này [36]. Kết quả này cho thấy tính kháng khuẩn của giấy Dó mạ nano Ag là rất tiềm năng cho ứng dụng diệt khuẩn. Khi nồng độ dung dịch AgNO_3 ban đầu tăng lên, thì tính kháng khuẩn của giấy dó tẩm Ag cũng tăng lên. Điều này là do lượng nano Ag đã bám lên giấy Dó tăng lên.



Hình 4. Vòng ức chế (vòng tròn đỏ) thể hiện tính kháng khuẩn của giấy: (a) giấy dó thương mại không tẩm nano Ag, (b) giấy ngâm trong dung dịch nano Ag có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-3} M, và (c) giấy ngâm trong dung dịch nano Ag có nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-2} M.

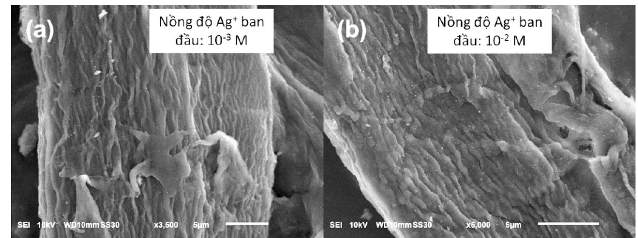
Độ bền tính kháng khuẩn của giấy Dó tẩm nano Ag được thể hiện ở Hình 5. Sau khi đánh siêu âm, mẫu giấy Dó tẩm nano Ag ở nồng độ 10^{-2} M vẫn còn hoạt tính quan sát được qua vòng ức chế (Hình 5 (b)), trong khi đó, mẫu ngâm trong dung dịch chứa ít nano Ag hơn (nồng độ ban đầu của AgNO_3 là 10^{-3} M) thì vòng ức chế không còn quan sát được (Hình 5 (a)).



Hình 5. Tính kháng khuẩn của giấy dó tẩm nano Ag sau khi đánh siêu âm 10 phút. Giấy dó ngâm trong dung dịch nano Ag tổng hợp từ nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-3} M (a) và 10^{-2} M (b).

Có thể một lượng nano Ag ban đầu trên giấy dó đã bị tách ra khỏi giấy trong quá trình đánh siêu âm. Với nồng độ ban đầu của AgNO_3 thấp nên lượng nano Ag tạo ra cũng thấp, và sau khi đánh siêu âm lượng nano Ag mất đi nhiều vì vậy giấy ngâm trong dung dịch có nồng độ bạc thấp không còn nhiều hoạt tính. Kết quả quan sát trên máy SEM cũng cho thấy lượng nano Ag giảm đi so với ban đầu (Hình 6). Điều này chứng tỏ một phần hạt nano Ag đã bị tách ra khỏi sợi giấy dó dưới tác dụng của sóng siêu âm và đó cũng là

nguyên nhân dẫn đến sự giảm khả năng kháng khuẩn của giấy.



Hình 6. Giấy Dó tẩm nano Ag sau khi đánh siêu âm: giấy Dó ngâm trong dung dịch nano Ag tổng hợp từ nồng độ AgNO_3 ban đầu là 10^{-2} M (a) và 10^{-3} M (b).

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công giấy kháng khuẩn dựa trên giấy Dó truyền thống của Việt Nam và nano Ag. Phương pháp tiến hành tẩm nano Ag lên giấy được tiến hành đơn giản, nano Ag phân bố khá đều lên bề mặt giấy. Và độ bám dính của nano Ag là bền đủ cho các ứng dụng trong điều kiện thông thường như làm giấy trang trí dán tường, các đồ bao bì bọc thực phẩm, và có thể dùng lọc nước. Giấy có tính kháng khuẩn tốt với vi khuẩn gram dương *Bacillus subtilis*. Kết quả sơ bộ của nghiên cứu này đã mở ra tiềm năng ứng dụng mới cho loại giấy Dó truyền thống lâu đời của người Việt. Tuy nhiên tính kháng khuẩn của giấy cần được kiểm tra đối với vi khuẩn gram âm *Escherichia coli* để kiểm tra khả năng áp dụng của loại giấy này vì hai loại vi khuẩn này khác nhau về cấu trúc màng tế bào nên có thể tương tác khác nhau với nano Ag [26].

Ngoài ra, cơ chế bám dính của hạt nano Ag lên giấy Dó, tối ưu hàm lượng nano Ag trên giấy, sự khuếch tán của nano Ag trong môi trường giấy tiếp xúc, và đặc biệt là nghiên cứu hướng đến xử lý vi khuẩn trong không khí, lọc nước là hướng nghiên cứu tiếp theo của đề tài này.

Tài liệu tham khảo

- [1] Deng W, Chai Y, Lin H, So WWM, Ho KWK, Tsui AKY, et al. Distribution of bacteria in inhalable particles and its implications for health risks in kindergarten children in Hong Kong. *Atmos Environ* 2016;128:268–75. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.017.
- [2] H.E. Burroughs, Hansen SJ. *Managing Indoor Air Quality*. 5th ed. Lilburn: The Fairmont Press, Inc; 2011.
- [3] Smets W, Moretti S, Denys S, Lebeer S. Airborne bacteria in the atmosphere: Presence, purpose, and potential. *Atmos Environ* 2016;139:214–21. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.038.
- [4] Le TS, Dao TH, Nguyen DC, Nguyen HC, Balikhin IL. Air purification equipment combining a filter coated by silver nanoparticles with a nano-TiO₂ photocatalyst for use in hospitals. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol* 2015;6. doi:10.1088/2043-6262/6/1/015016.
- [5] Brągoszewska E, Mainka A, Pastuszka JS. Bacterial aerosols in an urban nursery school in Gliwice, Poland: a case study. *Aerobiologia (Bologna)* 2016;32:469–80. doi:10.1007/s10453-015-9419-x.
- [6] Brągoszewska E, Mainka A, Pastuszka JS, Lizończyk K, Desta YG. Assessment of bacterial aerosol in a preschool, primary school and high school in Poland. *Atmosphere (Basel)* 2018;9:1–15. doi:10.3390/atmos9030087.
- [7] Kadaifciler DG. Bioaerosol assessment in the library of Istanbul University and fungal flora associated with paper deterioration. *Aerobiologia (Bologna)* 2017;33:151–66. doi:10.1007/s10453-016-9457-z.
- [8] Zemouri C, De Soet H, Crielaard W, Laheij A. A scoping review on bio-Aerosols in healthcare & the dental environment. *PLoS One* 2017;12:1–25. doi:10.1371/journal.pone.0178007.
- [9] Joe YH, Ju W, Park JH, Yoon YH, Hwang J. Correlation between the antibacterial ability of silver nanoparticle coated air filters and the dust loading. *Aerosol Air Qual Res* 2013;13:1009–18. doi:10.4209/aaqr.2012.07.0191.
- [10] Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *J Colloid Interface Sci* 2004;275:177–82. doi:10.1016/j.jcis.2004.02.012.
- [11] Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol Adv* 2009;27:76–83. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
- [12] Franci G, Falanga A, Galdiero S, Palomba L, Rai M, Morelli G, et al. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules* 2015;20:8856–74. doi:10.3390/molecules20058856.
- [13] Suryawanshi AD, Sanap VB, Padampalle AS, Suryawanshi DD. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Int Res J Sci Eng* 2009;27:76–83. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
- [14] Lem KW, Choudhury A, Lakhani AA, Kuyate P, Haw JR, Lee DS, et al. Use of Nanosilver in Consumer Products Products Delivery Systems Hierarchy Formulation/Compounding Clusters/Structures Molecules Features Identify the Unmet Needs from Materials to/from Applications. *Bentham Sci Publ* 2012;6:60–72.
- [15] Maneerung T, Tokura S, Rujiravanit R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Carbohydr Polym* 2008;72:43–51. doi:10.1016/j.carbpol.2007.07.025.
- [16] Schoen DT, Schoen AP, Hu L, Kim HS, Heilshorn SC, Cui Y. High speed water sterilization using one-dimensional nanostructures. *Nano Lett* 2010;10:3628–32. doi:10.1021/nl101944e.
- [17] Joe YH, Park DH, Hwang J. Evaluation of Ag nanoparticle coated air filter against aerosolized virus: Anti-viral efficiency with dust loading. *J Hazard Mater* 2016;301:547–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.017.
- [18] Durán N, Durán M, de Jesus MB, Seabra AB, Fávaro WJ, Nakazato G. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol Med* 2016;12:789–99. doi:10.1016/j.nano.2015.11.016.
- [19] Jung JH, Hwang GB, Lee JE, Bae GN. Preparation of airborne Ag/CNT hybrid nanoparticles using an aerosol process and their application to antimicrobial air filtration. *Langmuir* 2011;27:10256–64. doi:10.1021/la201851r.
- [20] Joe YH, Woo K, Hwang J. Fabrication of an anti-viral air filter with SiO₂-Ag nanoparticles and performance evaluation in a continuous airflow condition. *J Hazard Mater* 2014;280:356–63. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.013.
- [21] Kumar A, Vemula PK, Ajayan PM, John G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on

- vegetable oil. *Nat Mater* 2008;7:236–41. doi:10.1038/nmat2099.
- [22] Smiechowicz E, Kulpinski P, Niekraszewicz B, Bacciarelli A. Cellulose fibers modified with silver nanoparticles. *Cellulose* 2011;18:975–85. doi:10.1007/s10570-011-9544-9.
- [23] Smiechowicz E, Niekraszewicz B, Kulpinski P, Dzitko K. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica. *Cellulose* 2018;25:3499–517. doi:10.1007/s10570-018-1796-1.
- [24] Praveena SM, Han LS, Than LTL, Aris AZ. Preparation and characterisation of silver nanoparticle coated on cellulose paper: evaluation of their potential as antibacterial water filter. *J Exp Nanosci* 2016;11:1307–19. doi:10.1080/17458080.2016.1209790.
- [25] Praveena SM, Karupiah K, Than LTL. Potential of cellulose paper coated with silver nanoparticles: a benign option for emergency drinking water filter. *Cellulose* 2018;25:2647–58. doi:10.1007/s10570-018-1747-x.
- [26] Ghali A El, Chaabane A, Baouab MH V. Novel in-situ synthesis of cellulose agnps characterization and antibacterial properties. *J Text Eng Fash Technol* 2018;4:2–5. doi:10.15406/jteft.2018.04.00117.
- [27] Martins NCT, Freire CSR, Pinto RJB, Fernandes SCM, Neto CP, Silvestre AJD, et al. Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products. *Cellulose* 2012;19:1425–36. doi:10.1007/s10570-012-9713-5.
- [28] Barud HS, Regiani T, Marques RFC, Lustrri WR, Messaddeq Y, Ribeiro SJL. Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes. *J Nanomater* 2011;2011. doi:10.1155/2011/721631.
- [29] Gottesman R, Shukla S, Perkas N, Solovyov LA, Nitzan Y, Gedanken A. Sonochemical coating of paper by microbicidal silver nanoparticles. *Langmuir* 2011;27:720–6. doi:10.1021/la103401z.
- [30] Dankovich TA. Bacterial paper containing silver nanoparticles for water treatment. McGill University, 2012.
- [31] Ling Y, Luo Y, Luo J, Wang X, Sun R. Novel antibacterial paper based on quaternized carboxymethyl chitosan/organic montmorillonite/Ag NP nanocomposites. *Ind Crops Prod* 2013;51:470–9. doi:10.1016/j.indcrop.2013.09.040.
- [32] Chen Q, Liu G, Chen G, Chen T, Mi T. Green synthesis of silver nanoparticles with corn straw for the Preparation of Antibacterial Paper. *Bioresour* 2017;12:9063–74.
- [33] Carpenter BL, Scholle F, Sadeghifar H, Francis AJ, Boltersdorf J, Weare WW, et al. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Efficacy of Photomicrobicidal Cellulose Paper. *Biomacromolecules* 2015;16:2482–92. doi:10.1021/acs.biomac.5b00758.
- [34] Mao BH, Tsai JC, Chen CW, Yan SJ, Wang YJ. Mechanisms of silver nanoparticle-induced toxicity and important role of autophagy. *Nanotoxicology* 2016;10:1021–40. doi:10.1080/17435390.2016.1189614.
- [35] Trần L. Loại giấy truyền thống “trăm năm không mục nát.” *Báo Pháp Luật Online* 2017.
- [36] Hsueh YH, Lin KS, Ke WJ, Hsieh C Te, Chiang CL, Tzou DY, et al. The antimicrobial properties of silver nanoparticles in bacillus subtilis are mediated by released Ag⁺ ions. *PLoS One* 2015;10:1–17. doi:10.1371/journal.pone.0144306.
- [37] A. L. Gonzaler, Cecilia N, J B, Barnard AS. Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles. *J Phys Chem C* 2014;118. doi:dx.doi.org/10.1021/jp5018168.
- [38] Jin R, Cao Y charles, Hao E, Metraux GS, Schatz GC, Mirkin CA. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* 2003;425:1–10. doi:10.1038/nature02014.1.
- [39] Amendola V, Bakr OM, Stellacci F. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly. *Plasmonics* 2010;5:85–97. doi:10.1007/s11468-009-9120-4.
- [40] Mogensen KB, Kneipp K. Size-dependent shifts of plasmon resonance in silver nanoparticle films using controlled dissolution: Monitoring the onset of surface screening effects. *J Phys Chem C* 2014;118:28075–83. doi:10.1021/jp505632n.
- [41] Peng S, McMahon JM, Schatz GC, Gray SK, Sun Y. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proc Natl Acad Sci* 2010;107:14530–4. doi:10.1073/pnas.1007524107.
- [42] Agnihotri S, Mukherji S, Mukherji S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv* 2014;4:3974–83. doi:10.1039/c3ra44507k.
- [43] Rinaldi R, Schüth F. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. *ChemSusChem* 2009;2:1096–107. doi:10.1002/cssc.200900188.
- [44] Chen H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose. *Biotechnol. Lignocellul. Theory Pract.*, Beijing: Chemical Industry Press; 2014, p. 25–69.
- [45] Fedorova AF, Rogovin ZA. A study of the relative

- reactivity of the hydroxyl groups of cellulose in esterification in an acidic medium. *Polym Sci USSR* 1963;4:1189–94. doi:10.1016/0032-3950(63)90350-2.
- [46] Rodrigues Filho G, Monteiro DS, Meireles C da S, de Assunção RMN, Cerqueira DA, Barud HS, et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydr Polym* 2008;73:74–82. doi:10.1016/j.carbpol.2007.11.010.
- [47] Cassab GI. Plant Cell Wall Proteins. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 1998;49:281–309. doi:10.1146/annurev.arplant.49.1.281.
- [48] Díez I, Eronen P, Österberg M, Linder MB, Ikkala O, Ras RHA. Functionalization of Nanofibrillated Cellulose with Silver Nanoclusters: Fluorescence and Antibacterial Activity. *Macromol Biosci* 2011;11:1185–91. doi:10.1002/mabi.201100099.
- [49] Lagutschenkov A, Sinha RK, Maitre P, Dopfer O. Structure and infrared spectrum of the Ag⁺-phenol ionic complex. *J Phys Chem A* 2010;114:11053–9. doi:10.1021/jp100853m.
- [50] McCarthy JL, Islam A. Lignin chemistry, Technology, and utilization: a brief history. *Lignin Hist. Biol. Mater. Perspect.*, Washington, DC: American Chemical Society; 1999, p. 4–7.
- [51] Hu S, Hsieh Y Lo. Synthesis of surface bound silver nanoparticles on cellulose fibers using lignin as multifunctional agent. *Carbohydr Polym* 2015;131:134–41. doi:10.1016/j.carbpol.2015.05.060.

Cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 pha tạp bởi các nguyên tố N, Fe

Electronic structures of rutile TiO_2 doped with N, Fe

Phạm Lê Minh Thông^{a,*}, Nguyễn Thị Thu^b
Minh Thong Pham Le, Thi Thu Nguyen

^a*Viện nghiên cứu & Phát triển công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*
Institute for Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

^b*Khoa Dược, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*

Department of Pharmacy, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 29/12/2018, ngày phản biện xong: 08/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Trong nội dung bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 pha tạp bởi các nguyên tố N và Fe bằng các tính toán sử dụng lý thuyết hàm mật độ với phần mềm WIEN2k. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, việc pha tạp làm thay đổi đáng kể cấu trúc điện tử rutile TiO_2 , pha tạp N làm giảm năng lượng vùng cấm từ 2.93 eV đối với chất nền rutile TiO_2 tinh khiết xuống còn 1.85 eV trong khi pha tạp Fe tạo nên hợp chất có tính chất bán kim loại.

Từ khoá: Rutile TiO_2 , pha tạp N, pha tạp Fe, cấu trúc điện tử, độ rộng vùng cấm, LDA+U

Abstract

The electronic structure of rutile TiO_2 doped with N, Fe has been investigated by density functional theory calculations employing WIEN2k package. DFT calculations show that doping rutile TiO_2 with N or Fe results in significant changes in the electronic structure. For instance, N-doped TiO_2 has a bandgap of 1.85 eV in comparison with that of 2.93 eV in pure rutile TiO_2 . Moreover, our DFT calculated results also indicate that Fe-doped TiO_2 is a half-metallic compound.

Keywords: Rutile TiO_2 , N-doped TiO_2 , Fe-doped TiO_2 , electronic structure, bandgap, LDA+U

1. Mở đầu

Rutile TiO_2 [1] là một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm vào khoảng 3.0 eV [2]. Nếu rutile TiO_2 hấp thụ một bức xạ ánh sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm (tương ứng với bước sóng nhỏ 380 nm, thuộc vào vùng tử ngoại) thì một electron sẽ bị kích thích và chuyển từ vùng hóa trị đến vùng dẫn tạo ra cặp điện tử - lỗ trống là nguyên nhân tạo ra khả năng xúc tác quang hóa của TiO_2 . Sử dụng rutile TiO_2 làm chất

xúc tác quang hóa hiện nay chưa đạt hiệu quả cao vì bức xạ ánh sáng có bước sóng nhỏ hơn 380 nm chỉ chiếm một tỉ lệ nhỏ trong quang phổ của ánh sáng mặt trời. Để có thể tận dụng nguồn ánh sáng mặt trời một cách hiệu quả trong các phản ứng quang xúc tác của rutile TiO_2 , làm giảm năng lượng vùng cấm của rutile TiO_2 là cách tiếp cận được nhiều nhà khoa học quan tâm chủ yếu bằng cách pha tạp rutile TiO_2 với các nguyên tố hóa học khác nhau [3, 4]. Tính toán cấu trúc điện tử

sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ giúp cho việc nhận diện các nguyên tố có khả năng giúp làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 một cách nhanh nhất. Vì vậy trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 được pha tạp lần lượt bởi các nguyên tố N và Fe bằng các tính toán sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ.

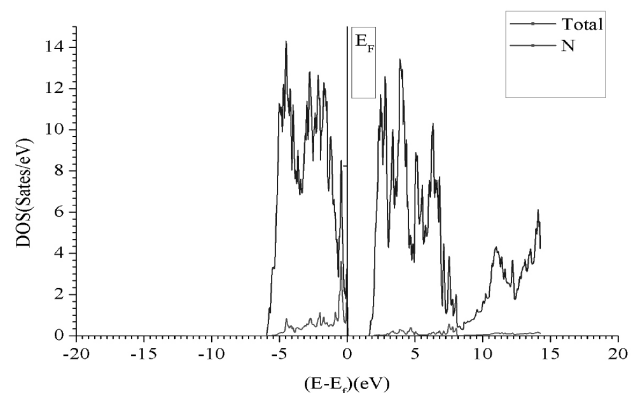
2. Phương pháp nghiên cứu

Các tính toán trong bài báo này được thực hiện dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ xấp xỉ mật độ địa phương LDA [5] và phương pháp LDA+U với tham số Hubbard, sử dụng phần mềm WIEN2k [6-9]. Như chúng ta biết, phương pháp LDA+U [10] có thể xử lý tốt các tương tác Coulomb mạnh trên cùng một nút giữa các electron định xứ, đặc biệt là giữa các electron 3d. Trong bài báo trước đây [11], chúng tôi đã xác định được giá trị của tham số Hubbard $U = 8.5$ eV đối với nguyên tố Titan (Ti) là phù hợp cho các tính toán về cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 . Vì vậy, chúng tôi tiếp tục sử dụng $U = 8.5$ eV đối với nguyên tố Ti và $U = 4.0$ eV đối với nguyên tố Fe trong các tính toán trong nghiên cứu này. Giá trị K-mesh = 200 và RMT. $K_{\text{max}} = 7.0$ cũng tiếp tục được sử dụng trong các tính toán của nghiên cứu này. Ô mạng tinh thể rutile TiO_2 được xây dựng dựa trên các thông số cấu trúc xác định từ thực nghiệm như sau: rutile TiO_2 có cấu trúc mạng tinh thể tứ giác, với các thông số mạng $a = b = 4.584$ Å, $c = 2.953$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; nhóm không gian 136_P42/mnm [12]. Mỗi ô đơn vị có chứa hai nguyên tử Ti ở các vị trí (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5) và bốn nguyên tử oxi ở các vị trí (0.3, 0.3, 0), (0.7, 0.7, 0), (0.2, 0.8, 0.5), (0.8, 0.2, 0.5). Bán kính Muffin - tin của các nguyên tố lần lượt là: RMT(Ti) = 1.94, RMT(O) = 1.72. Các electron hóa trị của Ti và Oxi (O) lần lượt là 3d²4s² và 2s²2p⁴. Để tỉ lệ pha tạp vào rutile TiO_2 có ý nghĩa so với các nghiên cứu thực nghiệm, chúng tôi sử dụng siêu ô mạng TiO_2 có kích thước 2x2x1, tức là có chứa 8 nguyên tử Ti và 16 nguyên tử O. Sau đó chúng tôi tạo ra cấu trúc rutile TiO_2

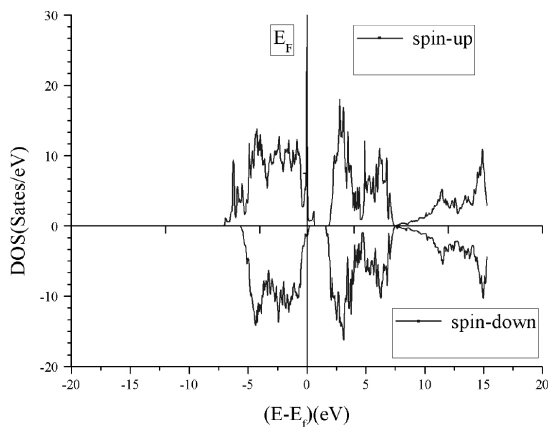
pha tạp bằng cách thay thế một nguyên tử O bằng một nguyên tử N ($\text{Ti}_8\text{O}_{15}\text{N}$) hoặc thay thế một nguyên tử Ti bằng một nguyên tử Fe ($\text{Ti}_7\text{O}_{16}\text{Fe}$). Cấu trúc rutile TiO_2 pha tạp N, Fe sẽ được tối ưu hóa để đạt đến trạng thái cân bằng. Tính toán cấu trúc điện tử của TiO_2 pha tạp N, Fe được thực hiện trên các cấu trúc đã được tối ưu tối ưu này.

3. Kết quả và thảo luận

Mật độ trạng thái (density of states, DOS) tổng của các electron trong hợp chất $\text{Ti}_8\text{O}_{15}\text{N}$ và DOS riêng phần của các electron trong nguyên tử N được biểu diễn trên Hình 1. Dựa trên Hình 1 ta thấy, DOS tổng trải dài trên vùng năng lượng từ khoảng -6 eV đến 15 eV với vùng dẫn lớn hơn so với độ rộng của vùng hóa trị. DOS tổng cũng cho thấy TiO_2 pha tạp N là chất bán dẫn với năng lượng vùng cấm vào khoảng 1.85 eV. Như vậy, việc pha tạp N vào rutile TiO_2 làm giảm bề rộng của vùng cấm từ 2.93 eV [11] đối với chất nền TiO_2 xuống còn 1.85 eV đối với TiO_2 pha tạp N. Hình 1 cũng cho thấy các electron trong nguyên tử N đóng góp vào DOS tổng ở vùng hóa trị nhiều hơn ở vùng dẫn. Như vậy, kết quả tính toán của chúng tôi cho thấy việc pha tạp N vào rutile TiO_2 có khả năng làm tăng hiệu quả quang xúc tác so với rutile TiO_2 tinh khiết. Các nghiên cứu thực nghiệm gần đây đã xác nhận quan điểm này, Oliver Diwald và các cộng sự đã tổng hợp được mẫu TiO_2 có pha tạp N và phát hiện hiệu quả quang xúc tác của mẫu ở vùng ánh sáng khả kiến [13].

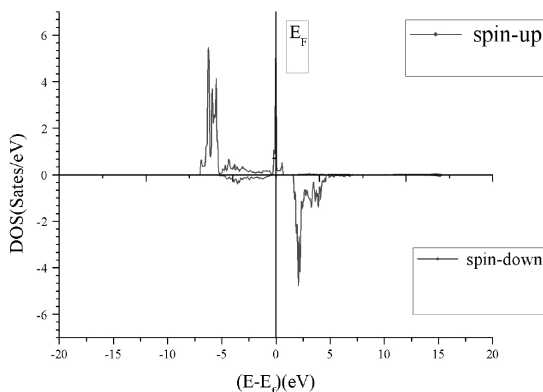


Hình 1. DOS tổng và DOS riêng phần của nguyên tử N đối với hợp chất TiO_2 pha tạp N



Hình 2. DOS tổng của hợp chất TiO₂ pha tạp Fe

DOS tổng và DOS riêng phần của các electron trên orbital 3d của nguyên tử Fe trong hợp chất Ti₇O₁₆Fe được biểu diễn lần lượt trên Hình 2 và Hình 3. Dựa vào Hình 3 ta thấy, DOS tổng của các electron trong tính toán với spin-up và spin-down là không hoàn toàn đối xứng với nhau, điều này thể hiện rutile TiO₂ pha tạp Fe có tính chất từ. Đối với trường hợp DOS tổng tính toán với spin-up ta nhận thấy có một số trạng thái vượt qua vị trí năng lượng Fermi, thể hiện tính kim loại của TiO₂ pha tạp Fe. Trong khi đó, kết quả tính toán với spin-down lại cho thấy không có trạng thái nào vượt qua vị trí năng lượng Fermi, thể hiện tính bán dẫn của TiO₂ pha tạp Fe với giá trị năng lượng vùng cấm vào khoảng $E_g = 1.4$ eV. DOS riêng phần của Fe-3d orbital cũng thể hiện điều này và cho thấy trạng thái của electron vượt qua vị trí năng lượng Fermi là do các electron trên orbital 3d của nguyên tử Fe. Vậy có thể kết luận TiO₂ pha tạp Fe có tính bán kim loại (half-metallic).



Hình 3. DOS riêng phần của các electron 3d của Fe trong cấu trúc TiO₂ pha tạp Fe

4. Kết luận

Bằng các tính toán sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ dựa trên xấp xỉ mật độ địa phương và phương pháp LDA+U, chúng tôi đã xác định được cấu trúc điện tử của rutile TiO₂ pha tạp lần lượt bởi các nguyên tố N và Fe. Kết quả nghiên cứu cho thấy, pha tạp N vào rutile TiO₂ làm giảm năng lượng vùng cấm từ 2.93 eV xuống còn 1.85 eV. Pha tạp Fe vào rutile TiO₂ tạo thành cấu trúc có tính bán kim loại. Như vậy, nghiên cứu của chúng tôi cho thấy hợp chất rutile TiO₂ pha tạp N có khả năng được ứng dụng làm xúc tác quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến.

Tài liệu tham khảo

- [1] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports, 48 (2003) 53-229.
- [2] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase, Journal of the American Chemical Society, 118 (1996) 6716-6723.
- [3] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 331-349.
- [4] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, Chemical Reviews, 95 (1995) 735-758.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, 140 (1965) A1133-A1138.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, (2001).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, Computer Physics Communications, 59 (1990) 399-415.
- [8] K. Schwarz, P. Blaha, G. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, Computer Physics Communications, 147 (2002) 71-76.

- [9] K. Schwarz, P. Blaha, Solid state calculations using WIEN2k, Computational Materials Science, 28 (2003) 259-273.
- [10] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, Physical Review B, 44 (1991) 943-954.
- [11] Journal of Science and Technology 3(22) (2017) 89-94
- [12] G.V. Samsonov, The Oxide handbook, IFI/Plenum, 1973.
- [13] O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, S.D. Walck, J.T. Yates, Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO₂(110) in Visible Light, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 6004-6008.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2017.370. Xin chân thành cảm ơn Tiến sĩ Nguyễn Thanh Lộc - Khoa Công nghệ Vật Liệu - Trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh, đã hỗ trợ trong việc sử dụng phần mềm Wien2k để chúng tôi hoàn thành.

Một hướng tiếp cận nâng cao hiệu quả phát hiện mặt người trong ảnh

An effective approach to face detection

Nguyễn Thị Bích Hạnh^{a,*}, Trần Lê Thăng Đông^b, Trương Văn Trương^a

Bich Hanh Nguyen, Thang Dong Tran Le, Van Truong Truong

^aKhoa Điện Điện tử, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Faculty of Electrical & Electronics Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

^bTrung tâm Điện - Điện tử, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Center of Electrical Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 07/12/2018, ngày phản biện xong: 21/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 16/02/2019)

Tóm tắt

Phát hiện khuôn mặt là một trong những mắc xích quan trọng trong quy trình nhận dạng mặt người. Đã có nhiều hướng tiếp cận phát hiện khuôn mặt đã và đang được nghiên cứu, theo đó bài báo này đề xuất một hướng tiếp cận phát hiện mặt người theo cấu trúc khuôn mặt. Chúng tôi sử dụng đặc trưng Ridge và Valley để tìm ra các điểm lồi lõm trên khuôn mặt như mắt, mũi, miệng làm cơ sở cho việc xác định khuôn mặt. Các kết quả thực nghiệm so với các phương pháp khác cho thấy đây là hướng tiếp cận hiệu quả với độ chính xác cao, có thể ứng dụng trong các ứng dụng phát hiện thời gian thực, đặc biệt là trong các ứng dụng phát hiện cảnh báo ngủ gật trên xe ô tô.

Từ khóa: Phát hiện mặt người; Ridge and Valley; tăng cường; Haar-like;

Abstract

Face detection is one of the important phases in the face recognition process. There have been many approaches to face detection that have been studied. In this paper, we propose an approach to detect human face according to face structure. We use Ridge and Valley features to find the convex and concave points on the face such as eyes, nose, and mouth as a basis for facial identification. The experimental results compared with other methods show that this is an effective approach with high accuracy, and can be applied in real-time detection applications, especially in system of drowsiness on cars.

Keywords: Face detection; Ridge and Valley; Boosting; Haar-like.

1. Giới thiệu

Bài toán phát hiện và nhận dạng đối tượng là một trong những vấn đề cơ bản thuộc lĩnh vực thị giác máy. Phát hiện và nhận dạng mặt người trong dữ liệu ảnh và video là bài toán có nhiều ứng dụng thực tiễn như hệ thống giám sát an ninh, hệ thống giao tiếp người máy, hỗ trợ lái xe an toàn... Là một trong những mắc xích quan trọng trong

hệ thống nhận dạng mặt người, bài toán phát hiện khuôn mặt đã và đang dành được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà nghiên cứu trong suốt nhiều thập kỷ qua. Tuy nhiên, bài toán phát hiện khuôn mặt vẫn gặp nhiều khó khăn do tư thế, góc chụp, thiếu hoặc bị che một số thành phần của khuôn mặt... nên cho đến nay các nghiên cứu vẫn chưa đạt được kết quả như mong muốn.

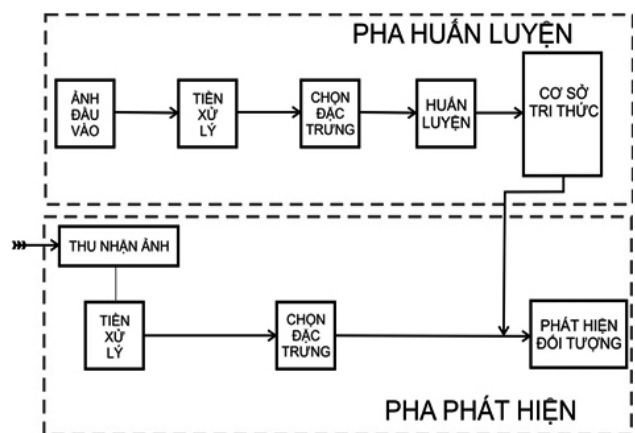
Đã có nhiều hướng tiếp cận được đề xuất đối với bài toán phát hiện khuôn mặt: dựa trên các đặc trưng bất biến của khuôn mặt [1], mối quan hệ giữa các thành phần trên khuôn mặt [2], mô hình hỗn hợp Gaussian hỗn hợp [7], mô hình Markov ẩn (HMM) [10], mạng nơ-ron nhân tạo [9], máy véc tơ tựa (SVM) [8], các mô hình xác suất [11]... hoặc gần đây là Hong Du [6] với kỹ thuật phân tích Ridge và Valley hiểu theo nghĩa thật sự của nó là lồi (chòm) là các điểm cao nhất trên dãy núi và lõm (thung lũng) là các điểm có độ cao thấp nhất, các điểm này dùng để biểu diễn được các vùng như: mắt, chân mày, mũi, và miệng. Tuy nhiên, Canton-Ferrer [12] tuyên bố rằng điều kiện ánh sáng, môi trường, các góc camera hướng mặt về phía máy sẽ ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất của các mô hình. Do đó chúng tôi đề xuất cải tiến phương pháp của Hong Du bằng cách rút trích các điểm Ridge và Valley và mô hình hóa chúng thành các khung lưới mô hình hóa 3D mô phỏng khuôn mặt từ đó cải thiện hiệu suất phát hiện khuôn mặt.

Bài báo này được cấu trúc như sau: Phần 2 sẽ giới thiệu các kết quả và các công trình có liên quan đến bài toán phát hiện khuôn mặt, hướng tiếp cận đặc trưng Ridge và Valley. Phần 3 đề xuất hướng tiếp cận mô hình hóa 3D cho việc phát hiện đối tượng dựa trên đặc trưng Ridge và Valley. Phần 4 trình bày các kết quả thực nghiệm và so sánh hiệu quả giữa các hướng tiếp cận. Cuối cùng là phần kết luận và hướng phát triển.

2. Các kết quả và công trình liên quan

2.1. Hướng tiếp cận học máy

Học máy là một trong các hướng tiếp cận hiệu quả đối với bài toán phát hiện và nhận dạng đối tượng. Mô hình học máy có 2 pha: pha huấn luyện (training) và pha phát hiện (testing). Pha huấn luyện được thực hiện trước để tạo ra cơ sở tri thức phục vụ cho pha testing (Hình 1).



Hình 1. Phát hiện đối tượng dựa trên mô hình học máy

A. Tiền xử lý

Ảnh đầu vào có thể bị nhiễu do nhiều nguyên nhân. Vì vậy cần nâng cao chất lượng ảnh để tăng độ chính xác cho hệ thống. Chức năng chính của bộ tiền xử lý là lọc nhiễu, nâng độ tương phản để làm ảnh rõ hơn, nét hơn [15]...

B. Lựa chọn đặc trưng

Có nhiều phương pháp lựa chọn đặc trưng cho bài toán phát hiện đối tượng. Một trong những đặc trưng hiệu quả được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm, đó là đặc trưng Haar Like, sử dụng đặc trưng này có thể đảm bảo yêu cầu đáp ứng thời gian thực cho hệ thống. Đặc trưng Haar-like do Viola và Jones đề xuất [4], gồm 4 đặc trưng cơ bản. Mỗi đặc trưng Haar-like là sự kết hợp của hai hay ba hình chữ nhật “trắng” hay “đen”. Đặc trưng Haar-like là sự chênh lệch giữa tổng của các pixel của các vùng đen và các vùng trắng như trong công thức sau:

$$f(x) = \sum_{\text{Vùngđen}} \text{pixels} - \sum_{\text{Vùngtrắng}} \text{pixels}$$

Để tính các giá trị của đặc trưng Haar-like, cần phải tính tổng của các điểm ảnh trên ảnh. Nhưng việc tính các giá trị của các đặc trưng Haar-like cho tất cả các vị trí trên ảnh đòi hỏi chi phí tính toán khá lớn, không đáp ứng được cho các ứng dụng thời gian thực. Do đó Viola và Jones đưa ra một khái niệm gọi là “ảnh tích hợp” (Integral Image) [4]. Ảnh tích hợp có các tính chất sau: giá

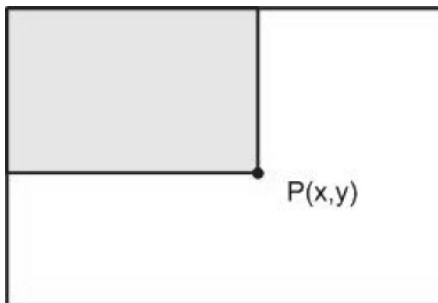
trị pixel tại vị trí (x, y) bất kỳ trong ảnh tích hợp bằng tổng số các pixel thuộc hình chữ nhật được tạo bởi góc trái trên cùng của ảnh $(0, 0)$ và điểm đang xét.

$$P(x, y) = \sum_{x' \leq x, y' \leq y} i(x', y')$$

Trong đó:

i: ảnh ban đầu.

P: ảnh tích hợp của i.



Hình 2. Ảnh chia nhỏ tại tọa độ (x, y)

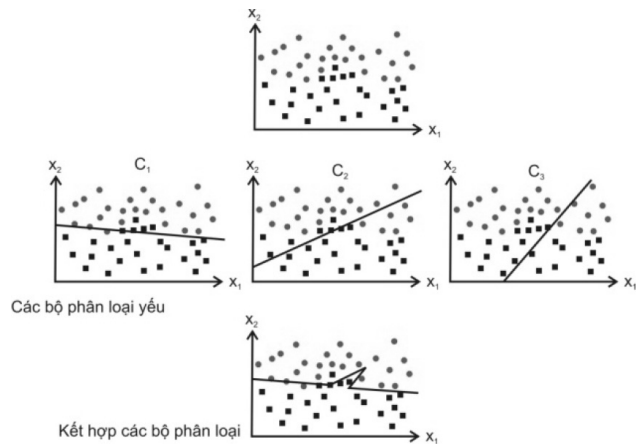
Việc tính ảnh tích hợp sẽ được thực hiện theo kỹ thuật quy hoạch động.

C. Huấn luyện

Các thuật toán học máy thường áp dụng kỹ thuật phân tích, thống kê để xấp xỉ với một hàm phân lớp tuyến tính. Có nhiều mô hình học máy đã được đề xuất cho bài toán phát hiện khuôn mặt: Mô hình mạng Nơ-ron do H. Rowley và cộng sự đề xuất năm 1998 [9], phương pháp máy vectơ tựa (SVM - Support Vector Machine do nhóm E. Osuna đề xuất năm 1997 [8], mô hình phân lớp Bayes do H. Schneiderman và T. Kanade đề xuất năm 1998 [11], mô hình Markov ẩn do A. Rajagopalan và các cộng sự đề xuất năm 1998 [10]. Đặc biệt là mô hình học tăng cường (Boosting) do P. Viola và M. Jones đề xuất năm 2001 [4] và mô hình FloatBoost do StanZ. Li và Zhen Qiu Zhang 2004 [12].

Nguyên lý cơ bản của học tăng cường là tổ hợp tuyến tính của các máy phân loại yếu để hình thành một máy phân loại mạnh (Hình 3). Với phương pháp này, một máy phân loại yếu (với

tỉ lệ thành công nhỏ hơn 50%) có thể được nâng cấp (“boost”) thành một máy phân loại mạnh với mục tiêu là lỗi huấn luyện của máy phân loại mới sẽ tiệm cận đến Zero với thời gian thực hiện đa thức.



Hình 3. Kết hợp các bộ phân loại yếu thành bộ phân loại mạnh

D. Cơ sở tri thức

Sau khi huấn luyện xong sẽ có được một “cơ sở tri thức” (Knowledge base) để phục vụ cho pha testing tìm kiếm và phát hiện đối tượng. Đây là yếu tố xương sống của toàn bộ hệ thống. Nó được tạo ra ở bước huấn luyện và được lưu trữ dưới dạng file dữ liệu có cấu trúc.

E. Phát hiện đối tượng (Pha testing)

Pha phát hiện đối tượng được thực hiện dựa vào cơ sở tri thức thu được sau quá trình huấn luyện.

2.2. Hướng tiếp cận đặc trưng Ridge và Valley

Hướng tiếp cận này quan tâm đến các đặc trưng lõm của các đối tượng trong ảnh. Như vậy các đối tượng trong ảnh sẽ được trích chọn và biểu diễn dưới dạng khung lưới 3D. Mô hình khung lưới được kiến tạo bằng cách xác định các cạnh của vật thể, hoặc bằng cách nối các điểm đỉnh hợp thành của một đối tượng dùng đường thẳng hoặc cong. Đối với đặc trưng khuôn mặt, chỉ cần sử dụng các đối tượng điểm và đường thẳng.

Liên quan tới việc biểu diễn chiều thứ ba bằng độ sâu của màu, James L. Crowley đã đề xuất các khái niệm *Ridge* và *peak* năm 1983 [1]. Trong đó, *Ridge* là các điểm lồi trên ảnh, tập các điểm *Ridge* sẽ tạo thành những đường xương sống và các đường này sẽ tạo thành các chùm tia gọi là *peak*. James L. Crowley đã sử dụng phép hiệu của lọc thông thấp để rút ra các điểm lồi trên ảnh, sau đó sử dụng một thuật toán duyệt để kết nối chúng lại với nhau thành các đặc trưng *Ridge* và *peak*.

Quan Yuan đã áp dụng các loại đặc trưng này cho bài toán phát hiện khuôn mặt [13] và đưa ra khái niệm đặc trưng *tựa thung lũng hay đặc trưng có dạng rãnh (Valley-like feature)*. Đặc trưng này dựa trên hiệu mức sáng của các điểm xung quanh và điểm đang xét ở trung tâm để xác định xem điểm này có dạng rãnh hay không. Hướng tiếp cận này giúp nhận biết được các vị trí trên ảnh có đặc điểm của mắt, mũi, miệng. Liên quan đến đặc trưng *Ridge*, Hai Tran và A.Lux [3] đã đề xuất phương pháp sử dụng bộ lọc Laplacian để tăng cường thông tin cạnh sau đó dò tìm *Ridge* và *peak* dưới nhiều mức khác nhau. Trong hướng tiếp cận này, các đặc trưng *Ridge* và *peak* được biểu diễn dưới dạng các đồ thị quan hệ hoặc cây phân cấp với các tầng là các *Ridge* và *peak* được dò tìm tại các mức khác nhau.

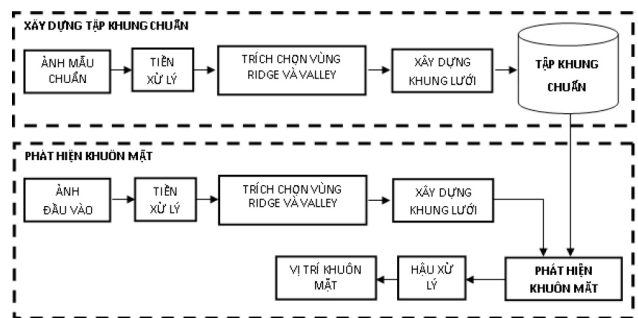
Gần đây nhất, Hong Du [6] xây dựng cây cấu trúc *Ridge* và *Valley* để phát hiện mặt người trong ảnh kỹ thuật số. Theo cách tiếp cận này Hong Du cấu trúc lại khuôn mặt theo cây phân cấp của các điểm *Ridge* và *Valley*. Các điểm lồi lõm được phát hiện ở nhiều mức khác nhau để dò tìm chi tiết các vùng trên khuôn mặt từ mức cao đến mức thấp nhất.

Với các hướng tiếp cận trên, ảnh khuôn mặt trong ảnh 2D có thể biểu diễn được bằng phương pháp mô hình hóa theo dạng 3D.

3. Đề xuất mô hình phát hiện khuôn mặt

Khuôn mặt sẽ được biểu diễn dựa trên mô hình khung lưới theo một cấu trúc bao gồm các cạnh

liên kết với nhau qua các đỉnh được tạo thành bởi các vùng *Ridge* và *Valley*. Mỗi nút trong khung lưới sẽ có thể là nút *Ridge* hoặc nút *Valley*, điều này sẽ giúp nhận biết được độ cao hoặc thấp của các vị trí trên khung lưới. Dựa vào mô hình khung lưới này để dò tìm và phát hiện các khuôn mặt có trên ảnh với nhiều mức khác nhau.

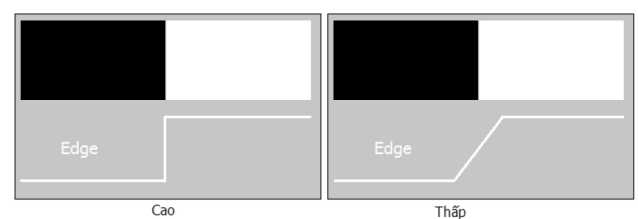


Hình 4. Mô hình phát hiện khuôn mặt dựa trên đặc trưng Ridge và Valley

3.1. Tiền xử lý

Ảnh đầu vào sẽ được chuyển sang ảnh đa cấp xám và lọc nhiễu. Trong phần này chúng tôi sử dụng kết hợp bộ lọc Trung bình (mean filter) và bộ lọc Gaussian vì hai bộ lọc này không làm mờ các cạnh.

Tùy chất lượng ảnh đầu vào, ảnh đầu ra nhận được sau khi lọc nhiễu sẽ được làm mịn tương đối, từ đó ảnh cũng có độ nét khác nhau.



Hình 5. Độ nét của ảnh

Hình 5 thể hiện tốc độ chuyển tiếp thông tin của hình ảnh tại biên, vì vậy độ nét cao cho kết quả là các chuyển tiếp hình dạng và chi tiết biên được thể hiện một cách rõ ràng. Độ nét của ảnh có thể nhận dạng qua các đường biên trong ảnh, và điều này sẽ ảnh hưởng tới việc trích chọn các vùng *Ridge* và *Valley*. Do đó để tăng cường độ nét của ảnh và làm nổi bật các đường viền trong ảnh, chúng tôi áp dụng hai thuật toán cơ bản là phép giãn (Dilation) và phép co (Erosion) trong phương

pháp hình thái. Bước xử lý này sẽ làm rõ một số phần trong ảnh và một số phần khác sẽ mờ đi.

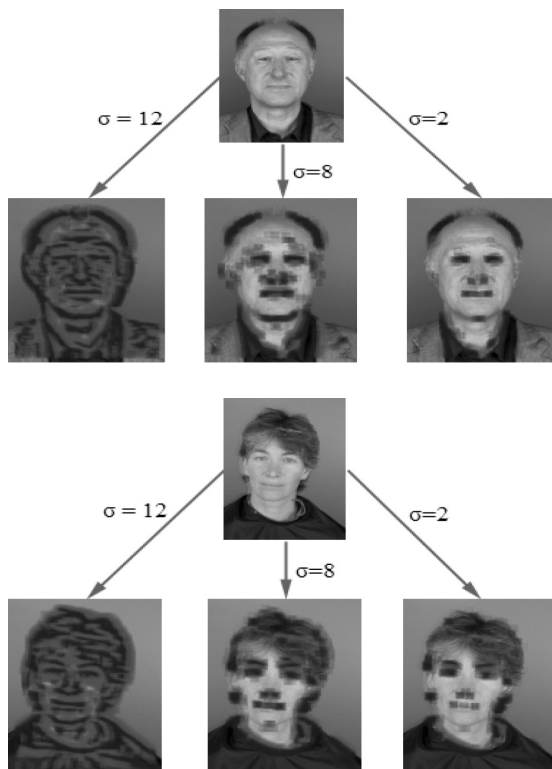
3.2. Trích chọn đặc trưng Ridge và Valley

Trong ảnh khuôn mặt, mũi và các phần nhô của hai má được xem là Ridge còn các phần hốc mắt, lỗ mũi, miệng được xem là Valley. Các ảnh sau bước tiền xử lý sẽ được phân tích để dò tìm quỹ tích của các điểm cực trị. Hình 6 và Hình 7 biểu diễn các đặc trưng Ridge và Valley tương tự như các kết quả của Hai Tran [3].



Hình 6. Tìm thông tin Ridge và Valley trên khuôn mặt sử dụng LoG với $\sigma = \sqrt{2}$.

Các điểm Ridge được tô màu đỏ và Valley được tô màu xanh. Với kết quả này, chúng ta lưu ý rằng các điểm Ridge và Valley rút trích được chỉ biểu diễn được các vùng Ridge và Valley nhỏ và chi tiết, chẳng hạn như: mắt, chân mày, mũi, và miệng.

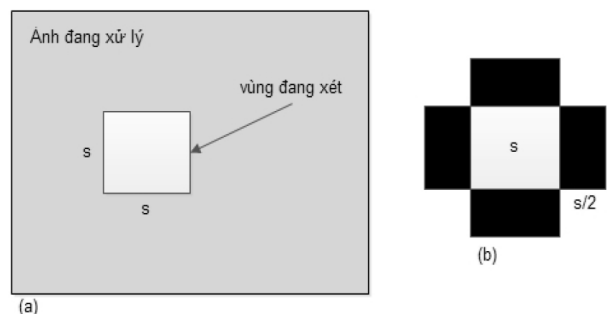


Hình 7. Rút trích vùng Ridge và Valley với mức σ đã chọn.

Trong [6], để cải thiện mức độ dò tìm thông tin Ridge và Valley trên ảnh, Hong Du đã đề xuất ý tưởng dò tìm các đặc trưng Ridge và Valley tại các mức khác nhau. Với phương pháp này, tại mức thấp thì dò tìm các đặc trưng Ridge và Valley có kích thước nhỏ và chi tiết như mắt, mũi... Trong những mức độ cao hơn kế tiếp, sẽ dò tìm các vùng Ridge và Valley lớn hơn. Đến mức lớn nhất, toàn bộ khuôn mặt có thể trở thành một vùng Ridge. Tức là, ở mức lớn sẽ dò được vùng Ridge và Valley kích thước lớn và ít chi tiết hơn. Tương tự như khi nhìn một người ở rất xa thì chỉ có thể thấy được dáng, gần hơn ta có thể nhìn được mặt nhưng không nhìn được các chi tiết mắt mũi, miệng, và gần hơn nữa ta mới có thể nhìn thấy rõ toàn bộ các chi tiết trên khuôn mặt.

1. Dò tìm và rút trích vùng Ridge và vùng Valley

Theo [6], để đánh giá một vùng có phải là Ridge hay là Valley hay không Ridge cũng không Valley, ta chọn bộ lọc sau (Hình 8):



Hình 8. Dò tìm vùng trên ảnh: (a) vùng đang xét trên ảnh; (b) bộ lọc vuông.

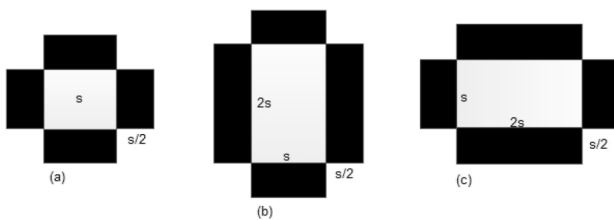
Ứng với vùng đang xét, với hình vuông $s \times s$, tính giá trị của bộ lọc trên vùng này theo công thức (1). Đặt S_1, S_2, S_3 , và S_4 là các hình chữ nhật đen xung quanh hình vuông R (Hình 8b), giá trị lọc $F(R)$ được định nghĩa như sau:

$$F(R) = 2 \sum(R) - \sum_{i=1}^4 \sum(S_i) \quad (1)$$

Trong công thức (2), hàm $sum(x)$ tính tổng độ sáng trong vùng x . Dựa trên giá trị $F(R)$ vừa tính được, đánh giá xem vùng R là Ridge hay Valley theo công thức sau:

$$R = \begin{cases} \text{Ridge} \Leftrightarrow |F(R)| \geq \delta \wedge F(R) > 0 \\ \text{Valley} \Leftrightarrow |F(R)| \geq \delta \wedge F(R) < 0 \\ \text{Normal} \Leftrightarrow (\text{vùng khác}) \end{cases} \quad (2)$$

Công thức (2) dùng để dò tìm các vùng Ridge và Valley trên ảnh. Bằng cách thay kích thước của bộ lọc, có thể dò tìm các vùng Ridge và Valley ứng với nhiều kích cỡ, mức độ khác nhau. Ngoài ra, để dò tìm và rút trích các vùng Ridge và Valley có hình dạng khác nhau, chúng tôi sử dụng một tập các lọc hình học có hình dạng như trong hình 9 thay vì chỉ sử dụng một bộ lọc vuông [6].



Hình 9. Tập các bộ lọc kích thước S: (a) lọc vuông; (b) lọc chữ nhật đứng; (c) lọc chữ nhật ngang.

Với tập bộ lọc được bổ sung như trên, công thức (1) được viết lại như sau:

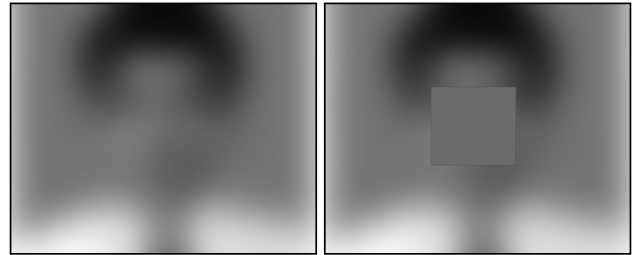
$$F_S(R) = 2 \sum_{i=1}^4 \text{sum}(S_i) \quad (3)$$

$$F_S(R) = 3 \sum_{i=1}^4 \text{sum}(S_i) \quad (4)$$

$F_S(R)$ được sử dụng để tính giá trị lọc vuông $F_R(R)$ sử dụng để tính giá trị các lọc hình chữ nhật. Trong công thức (3) và (4), hệ số đứng trước hàm $\text{sum}(R)$ có được là do tỷ lệ giữa diện tích vùng ở tâm (vùng đang xét) và tổng diện tích của vùng lân cận. Trong Hình 9(a), tổng diện tích của các vùng đen xung quanh gấp đôi diện tích phần ở giữa, vì vậy chúng ta có hệ số 2. Trong Hình 9(b) và 9(c), tổng diện tích các vùng đen gấp rưỡi diện tích phần hình chữ nhật ở giữa. Một thông số quan trọng khác trong công thức (2) là ngưỡng δ . Ngưỡng δ phải phụ thuộc tuyến tính vào diện tích của vùng đang xét. Chọn $\delta_1 = KS^2$ đối với lọc hình vuông có kích thước S và $\delta_2 = 4KS^2$ đối với các lọc hình chữ nhật có kích thước s. K là một thông số thực nghiệm. Ngưỡng δ_1 là tích của K và s^2 là diện tích của lọc vuông.

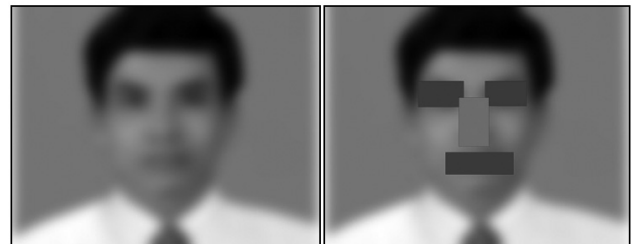
2. Dò tìm và phát hiện vùng Ridge và Valley tại nhiều mức

Với nhiều kích thước bộ lọc khác nhau, ta sẽ dò tìm được các vùng Ridge và Valley ở nhiều mức khác nhau. Trong đó các vùng được rút mỗi mức thấp hơn sẽ được dò tìm dựa trên các vùng ở mức cao hơn.



(a1) $\sigma=10$, ảnh sau khi smooth bằng Gaussian $60\sqrt{2}$.

(b1) Các vùng Ridge và Valley dò tìm được với kích thước 60.



(a1) $\sigma=10$, ảnh sau khi smooth bằng Gaussian $20\sqrt{2}$.

(b1) Các vùng Ridge và Valley dò tìm được với kích thước 20.



(a1) $\sigma=10$, ảnh sau khi smooth bằng Gaussian $10\sqrt{2}$.

(b1) Các vùng Ridge và Valley dò tìm được với kích thước 10.

Hình 10. Dò tìm Ridge và Valley ở nhiều mức khác nhau.

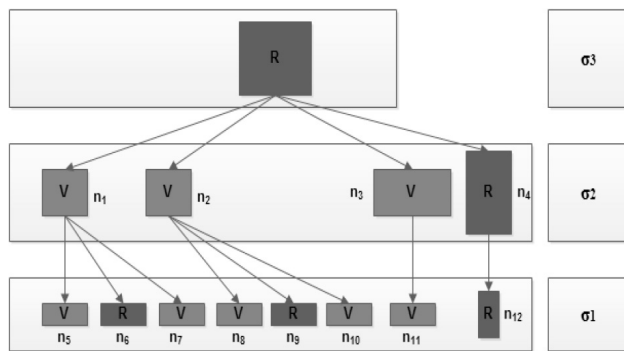
Trong Hình 10, các hình vuông và hình chữ nhật màu đỏ là vùng Ridge, còn các hình vuông và hình chữ nhật màu xanh là các vùng Valley.

Đặt $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ là các mức được cho trước và có độ lớn tăng dần từ σ_1 đến σ_n . Trong đó, σ_1 là mức có thể dò tìm các vùng Ridge và Valley có kích thước nhỏ và chi tiết nhất. σ_n là mức cao nhất mà tại đó các vùng Ridge và Valley dò tìm được chi tiết lớn và ít nhất. Tại mỗi mức, trước tiên áp dụng bộ lọc Gaussian với kích thước σ_i , sau đó sử dụng 3 bộ lọc hiệu với kích thước $s = \sigma_i$.

3. Không gian nút và khoảng cách giữa các nút

Với các vùng *Ridge* và *Valley* đã được rút trích, các vùng ở mức σ_n cao nhất, ứng với mỗi vùng như vậy ta có một “không gian nút” (*node-space*), không gian này sẽ là cơ sở để xây dựng khung lưới xác định khuôn mặt.

Với mỗi không gian nút được xây dựng, ta cấu trúc chúng thành một khung lưới để tạo thành một ứng viên cho việc xét tìm khuôn mặt trong đó. Trong không gian nút này, tâm của mỗi vùng *Ridge* và *Valley* đã rút trích được xem là một điểm (nút) trong không gian. Vùng giới hạn được xác định bởi vùng *Ridge* và *Valley* được rút trích ở mức σ_n cao nhất. Các vùng *Ridge* và *Valley* rút trích sẽ xây dựng thành không gian nút được phân chia theo mức như Hình 11.



Hình 11. Không gian nút với các nút được phân theo mức.

Trong Hình 11, vùng giới hạn được xác định là vùng *Ridge* ở mức σ_3 . Với mỗi nút bất kỳ trong không gian này, chúng đều có mối liên hệ với nhau bằng khoảng cách, mức σ của nó và vùng giới hạn mà nó nằm trong đó. Để xác định được khoảng cách giữa các nút, ta xây dựng hàm khoảng cách được định nghĩa như sau:

Hàm khoảng cách: Đặt N_1 có tọa độ (x_1, y_1) và N_2 có tọa độ (x_2, y_2) là các tâm của hai nút. Khoảng cách $D(N_1, N_2)$ là hàm khoảng cách (*Distance*) giữa các nút nếu như:

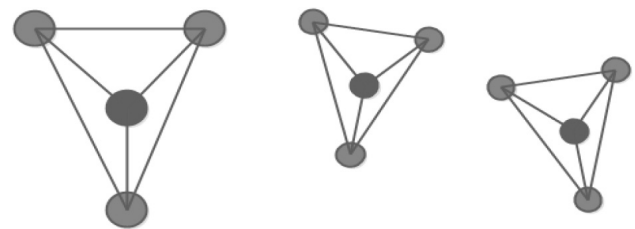
$$\begin{cases} D(N_1, N_2) \geq 0 \text{ với mọi nút thuộc không gian;} \\ D(N_1, N_2) = D(N_2, N_1) \text{ với mọi nút thuộc không gian;} \\ D(N_1, N_2) = 0 \text{ khi và chỉ khi } N_1 = N_2; \\ D(N_1, M) \leq D(N_1, N_2) + D(N_2, M); \text{ M là một nút khác} \end{cases}$$

Khoảng cách Euclide: Xét về mặt toán học, đây là khoảng cách thường giữa hai điểm. Do đó, khoảng cách euclide giữa hai nút $N_1(x_1, y_1)$ và $N_2(x_2, y_2)$ được định nghĩa như sau:

$$De(N_1, N_2) = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}$$

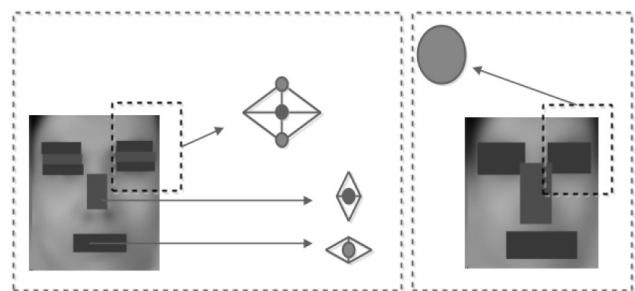
3.3. Xây dựng khung lưới mô hình hóa 3D

Tại mỗi không gian nút, dựa vào dữ liệu đã có để xây dựng một khung lưới. Trước hết, những nút ở mức σ cao sẽ được đưa vào khung lưới và nối với nhau bằng các cạnh vô hướng để tạo khung cơ bản. Kích thước của khung cơ bản này có thể lớn nhỏ tùy khoảng cách Euclide giữa các nút.



Hình 12. Khung lưới cơ bản biểu diễn không gian nút.

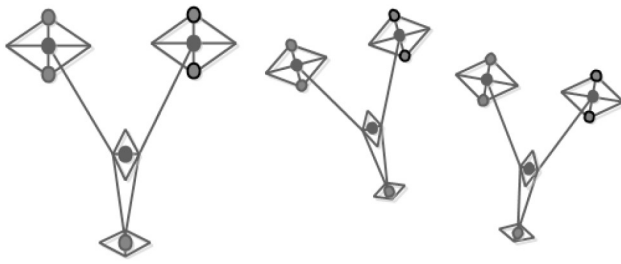
Sau đó, những nút ở mức σ thấp hơn sẽ được chèn vào trong khung và được nối với nút cha của chúng. Với các nút có cùng nút cha, nếu nút *Ridge* nằm giữa hai nút *Valley* theo chiều dọc thì ta vẽ thêm cạnh nối hai biên của nút *Ridge* này với hai nút *Valley* kia. Có thể dễ dàng nhận ra điều này sẽ tạo nên một hình thoi nằm trong vùng *Ridge* hoặc *Valley* của nút cha.



Hình 13. Các nút tạo thành từ các vùng *Ridge* và *Valley* rút trích được theo mức

Sau khi chèn hết các nút ở một mức, xóa các nút cha và các cạnh tương ứng để rút gọn khung lưới. Lúc này với mỗi vùng *Ridge* và *Valley* rút trích ở mức cao nhất sẽ đạt được một khung lưới theo định dạng 3D với độ cao vào thấp của các

nút được thể hiện qua tính chất của các nút (nút *Ridge* hay *Valley*).



Hình 14. Khung lưới chi tiết được rút trích từ các vùng *Ridge* và *Valley*.

Trong Hình 13, dễ dàng nhận thấy rằng các khung lưới tùy thuộc vào trạng thái, độ nghiêng của khuôn mặt cũng sẽ được biểu diễn với những góc nghiêng khác nhau. Điều này giúp tăng việc xác định các khuôn mặt được chụp trong ảnh hiệu quả hơn so với nhiều phương pháp khác.

4. Thử nghiệm

Với mô hình khung như trên, chúng tôi xây

dựng mô hình phát hiện để dò tìm và phát hiện khuôn mặt. Bên cạnh đó, nếu có thể áp dụng thêm một số thuật toán nhằm tăng cường khả năng rút trích các vùng *Ridge* và *Valley* có độ chính xác cao hơn thì mô hình này có thể mở rộng để dùng cho bài toán nhận dạng cơ quan trên khuôn mặt chẳng hạn như mắt, mũi, chân mày...

4.1. Tập mẫu xây dựng tập khung chuẩn

Để xây dựng tập khung chuẩn, chúng tôi sử dụng tập dữ liệu ảnh khuôn mặt được tổng hợp bởi Peter Hancock [17]. Chúng tôi lựa chọn tập ảnh gồm có 131 ảnh chụp khuôn mặt của 49 người đàn ông và 20 người nữ. Các khuôn mặt được chụp ở góc nhìn trực tiếp, biểu cảm tự nhiên hoặc cười.

Việc lựa chọn tập ảnh này giúp cho quá trình trích lọc các vùng *Ridge* và *Valley* vào tạo khung lưới mô tả khuôn mặt được chính xác, không bị nhiễu.



Hình 15. Một số hình khuôn mặt trong tập ảnh của Peter Hancock.

4.2. Tập ảnh thử nghiệm

Để thử nghiệm chương trình, chúng tôi sử dụng tập ảnh chụp khuôn mặt được thu thập bởi Markus Weber [15] gồm có 450 ảnh kích thước 896×592 mm lưu ở định dạng JPEG. Đây là tập dữ liệu ảnh chụp các khuôn mặt thẳng, chụp dưới nền phức tạp, đa dạng gồm cả ngoại cảnh và trong nhà với các điều kiện chiếu sáng đa dạng...



a) Ảnh chụp trong nhà.

b) Ảnh chụp ngoài trời.



Hình 16. Một số ảnh trong tập ảnh của Weber.

Bên cạnh đó chúng tôi cũng sử dụng thêm tập ảnh từ cơ sở dữ liệu ảnh của CMU/VASC [16]. Tập ảnh này gồm có 4 phần với 180 ảnh đen trắng lưu ở định dạng GIF. Các khuôn mặt được chụp trong nhiều khung cảnh khác nhau, ảnh chụp nhiều khuôn mặt, khuôn mặt chụp ở góc nghiêng hoặc ảnh chụp khuôn mặt trong tạp chí, ảnh chụp có độ nhiễu cao...



Hình 17. Một số ảnh trong tập ảnh CMU VASC.

4.3. Tạo tập khung chuẩn

Từ tập ảnh mẫu chỉ chứa khuôn mặt ở phần IV.1, chúng tôi rút trích các vùng Ridge và Valley trên ảnh. Trong thực nghiệm, chúng tôi đã lựa chọn các mức $\sigma_1=20$, $\sigma_2=30$, $\sigma_3=120$ là những mức đảm bảo độ chính xác tương đối khi rút trích các vùng Ridge và Valley.

5. Kết quả thực nghiệm

Để đánh giá kết quả thử nghiệm, từ ảnh đầu vào ta dùng phương pháp rút trích đặc trưng Ridge và Valley để nhận được một khung lưới.

Dựa vào tập khung chuẩn đã xây dựng để kiểm tra xem liệu đây có phải là khung biểu diễn khuôn mặt hay không. Nếu thỏa điều kiện đánh giá nó sẽ trở thành khung lưới ứng viên khuôn mặt.

Bảng 1. Kết quả thử nghiệm trên các tập ảnh Weber và CMU

Tập ảnh thử nghiệm	Số ảnh	Đúng	Sai	Tỷ lệ sai	Độ chính xác
Weber	450	446	4	0,08	99,92
CMU/VASC	180	159	21	16,4	83,6

Thời gian xử lý trung bình cho mỗi ảnh ở tập Weber là 1.03s và cho tập ảnh CMU/VASC là 1.24s. Lý do cho sự khác biệt này là các ảnh trong tập Weber có độ sáng tốt hơn, độ phân giải cũng cao hơn nhiều so với các ảnh trong tập CMU/VASC, yếu tố này ảnh hưởng lớn đến khả năng xác định các vùng Ridge và Valley nhanh hay chậm và ảnh hưởng đến tính chính xác của kết quả rút trích.

Để có sự so sánh chúng tôi cũng thử kiểm tra trên một chương trình phát hiện khuôn mặt với tiếp cận dựa trên diện mạo sử dụng mạng Nơ-ron và kết quả được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm theo tiếp cận mạng Nơ-ron trên các tập ảnh Weber và CMU

Tập ảnh thử nghiệm	Số ảnh	Đúng	Sai	Tỷ lệ sai (%)	Độ chính xác (%)
Weber	450	430	20	4,5	95,5
CMU/VASC	180	135	45	25	75

Thời gian thực hiện trung bình của các lần thử nghiệm so với các tiếp cận của chúng tôi là tương đối nhiều hơn với 3.046s cho tập ảnh Weber và 4,153s cho tập CMU/VASC. Và một điều chúng tôi nhận thấy khi thử nghiệm trên chương trình phát hiện khuôn mặt sử dụng mạng Nơ-ron này là với ảnh có độ phân giải càng cao thì tốc độ xử lý của chương trình càng chậm và dẫn đến thời gian xử lý tăng lên đây là một điều tối kỵ đối với các hệ thống phát hiện và nhận dạng.

Trong một số trường hợp, việc phát hiện khuôn mặt vẫn xảy ra nhầm lẫn các vùng khác. Điều này xảy ra do ảnh thu nhận có chứa nhiều vùng ảnh có lưới *Ridge* và *Valley* có kết cấu tương tự với kết cấu *Ridge* và *Valley* của khuôn mặt, do đó thuật toán hiểu nhầm như là một thành phần biểu diễn khuôn mặt.

6. Kết luận

Bài báo đã đề xuất và cài đặt thử nghiệm một phương pháp phát hiện khuôn mặt theo tiếp cận rút trích đặc trưng *Ridge* và *Valley*. Các kết quả thực nghiệm và so sánh cho thấy phương pháp này đạt độ chính xác cao hơn so với các hướng tiếp cận đã có.

Với khả năng mô phỏng khuôn mặt bằng một khung lưới, tiếp cận này giúp xác định được những khuôn mặt bị che khuất hoặc các hình họa khuôn mặt (không phải là khuôn mặt thật) được chụp từ người tốt hơn so với các cách tiếp cận khác.

Tài liệu tham khảo

- [1] James L. Crowley, Alice C. Parker, "A Representation for Shape based on Peaks and Ridges in the Difference of Low-Pass Transform", IEEE Transaction on PAMI, pp 156-170, Vol. 6, No. 2, Mar 1984.
- [2] T. K. Leung, M. C. Burl, and P. Perona, "Finding faces in cluttered scenes using random labeled graph matching," in Proc. 5th International Conference on Computer Vision (ICCV '95), pp. 637-644, Boston, Mass, USA, June 1995
- [3] Thanh Hai Tran Thi, Augustin Lux, "A method for Ridge Extraction", 6th Asian Conference on Computer Vision 2004 - ACCV'04, Vol. 2, Feb 2004, Korea.
- [4] Paul Viola, Michael Jones, "Robust Real-time Object Detection", Vancouver, Canada, July 13, 2001.
- [5] Hichem Sahbi, Donald Geman, "A Hierarchy of Support Vector Machines for Pattern Detection", Journal of Machine Learning Research 7 (2006) 2087-2123.
- [6] Tran Le Hong Du, Duong Anh Duc, Duong Nguyen Vu, "Ridge and Valley based Face Detection", IEEE International Conference on Computer Sciences Research, Innovation, Vision for the Future (RIVF'06), Ho-Chi-Minh city, Vietnam, 2006.
- [7] B. Moghaddam and A. Pentland, "Probabilistic visual learning for object representation," IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell., vol. 19, no. 7, pp. 696-710, 1997.
- [8] E. Osuna, R. Freund, F. Girosi, "Training Support Vector Machines: An Application to Face Detection", International Conference on Computer Vision and Pattern Recognition -CVPR'97, pp. 130-136, 1997.
- [9] H. Rowley, S. Baluja, T. Kanade, "Neural network-based face detection", IEEE Transaction on Pattern Analysis and Machine Intelligence (PAMI), Vol. 20, No. 1, pp.23-38, Jan 1998.
- [10] F. Samaria, Face recognition using hidden Markov models, Ph.D. dissertation, University of Cambridge, Cambridge, UK, 1994.
- [11] W. Zhao, R. Chellappa, P. J. Phillips, and A. Rosenfeld, "Face recognition: a literature survey," ACM Computing Surveys, vol. 35, no. 4, pp. 399-458, 2003.
- [12] C. Canton-Ferrer, J. R. Casas, and M. Pardàs, "Fusion of multiple viewpoint information towards 3D face robust orientation detection", IEEE International Conference on Image Processing, 2005, Vol. 2, pp. 366-369.
- [13] Quan Yuan, Wen Gao, Hongxun Yao, "Robust frontal face detection in complex environment", International Conference on Pattern Recognition 2002 - ICPR'02, pp 25-28, Aug 2002, Canada.
- [14] Phạm Thế Bảo, Nguyễn Thành Nhật, Cao Minh Thịnh, Trần Anh Tuấn, Phan Phúc Doãn, "Tổng quan các phương pháp xác định khuôn mặt người", Tạp chí Công nghệ thông tin & Truyền thông, 2007.
- [15] Markus Weber, "Frontal face dataset", California Institute of Technology, 2003. <http://www.vision.caltech.edu/html-files/archive.html>.
- [16] CMU/VASC Image Database, Vision and Autonomous Systems Center, Carnegie Mellon University, 2003.
- [17] Peter Hancock, Psychological Image Collection at Stirling (PICS), Psychology, School of Natural Sciences University of Stirling, 2008. http://pics.psych.stir.ac.uk/2D_face_sets.htm.
- [18] Luxand FaceSDK 4.0, Trial Version, Luxand. Inc, 2011. <http://www.luxand.com>.

Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp lên cấu trúc của vật liệu Zeolite 4A sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X kết hợp với phổ kế thời gian sống positron

Effects of synthetic conditions on internal structure of Zeolite 4A using X-ray diffraction method in combination with positron annihilation lifetime spectroscopy

Luu Anh Tuyen^{a,b}, Lê Chí Cường^c, Nguyễn Quang Hưng^{d,*}
Anh Tuyen Luu, Chi Cuong Le, Quang Hung Nguyen

^a Trung tâm Hạt nhân TP. Hồ Chí Minh - 217 Nguyễn Trãi, Quận 1, TP. Hồ Chí Minh

^b Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, TP. Hồ Chí Minh

^c Đại học Sư phạm Kỹ thuật, 01 Võ Văn Ngân, Quận Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh

^d Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng - Đại học Duy Tân, 10C Trần Nhật Duật, Quận 1, TP. Hồ Chí Minh

(Ngày nhận bài: 23/11/2018, ngày phản biện xong: 11/12/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu về sự ảnh hưởng của tỷ lệ Si/Al và thời gian kết tinh lên cấu trúc cũng như quá trình tinh thể hoá của vật liệu Zeolite 4A. Bằng cách sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) kết hợp với phổ kế thời gian sống positron (PALS), chúng tôi đã chứng minh được rằng sự thay đổi tỷ lệ Si/Al trong khoảng giữa 1/2 và 1/1 thực tế không ảnh hưởng tới quá trình hình thành khung cấu trúc cơ bản của Zeolite 4A sau khi tổng hợp. Tuy nhiên, tỷ lệ này sẽ ảnh hưởng trực tiếp lên quá trình kết tinh, cụ thể là kích thước và phân bố kích thước của các tinh thể hình thành trong mẫu. Ngoài ra, các kết quả phân tích trên PALS đã chỉ ra rằng phổ thời gian sống của positron khá nhạy với sự thay đổi của vật liệu Zeolite 4A từ trạng thái có cấu trúc vô định hình sang trạng thái có cấu trúc tinh thể. Đặc biệt, nhờ việc sử dụng kết hợp giữa XRD và PALS, chúng tôi đã phát hiện ra sự xuất hiện của các sai hỏng mạng và các lỗ rỗng trung bình có bán kính lớn hơn 2 nm trong vật liệu Zeolite 4A này. Phát hiện về sự tồn tại của lỗ rỗng trung bình trong vật liệu Zeolite 4A này chưa được công bố trong các nghiên cứu trước đó.

Từ khóa: Positron, nhiễu xạ tia X, Zeolite 4A, lỗ rỗng trung bình

Abstract

The present paper studies the effects of the synthetic conditions such as Si/Al ratio and crystallization time on the internal structure of Zeolite 4A by using the X-ray diffraction method (XRD) in combination with the positron lifetime annihilation spectroscopy (PALS). It has been found that the variation of the Si/Al ratio from 1/2 to 1/1 does not affect the basic framework structure of the synthetic Zeolite 4A. However, this variation affects the crystallization process, namely the size as well as the size distribution of the crystals formed in the material. Moreover, the analysis of the PALS has indicated that the lifetime spectra of the positron are very sensitive to the internal change of Zeolite 4A from its amorphous to crystalline structure. In particular, by simultaneously applying the XRD and PALS, we have observed the existence of defects and mesopores, whose average size is above 2 nm, in Zeolite 4A. This finding in Zeolite 4A has not been reported previously in any research works.

Keywords: Positron, X-ray diffraction method, Zeolite 4A, mesopores.

Email: nqhungdtu@gmail.com

I. Giới thiệu

Zeolite 4A là vật liệu được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng xử lý môi trường hiện nay. Cấu trúc và đặc trưng ứng dụng của Zeolite 4A cơ bản dựa trên liên kết tứ diện của SiO_4 và AlO_4 . Từ các liên kết này, hệ thống các lồng cấu trúc α (đường kính trung bình cỡ 11,4 Å) và β (đường kính trung bình cỡ 6,6 Å) được hình thành [1]. Các lồng cấu trúc này được gọi là các lỗ rỗng vi mô (micropore) trong cấu trúc của Zeolite 4A. Ngoài ra, trong Zeolite 4A cũng có thể tồn tại các lỗ rỗng trung bình (mesopore) nằm ngoài khung cấu trúc. Các lỗ rỗng này cũng có vai trò quan trọng trong các ứng dụng của Zeolite 4A. Tiêu biểu như trong công nghiệp hạt nhân, do khả năng trao đổi ion hiệu quả, Zeolite 4A được xem như là một loại vật liệu rất quan trọng, chưa thể thay thế trong việc hấp thụ và tách bỏ các đồng vị phóng xạ trong dung dịch thải từ lò phản ứng hay nhà máy điện hạt nhân [2].

Trong nghiên cứu tổng hợp Zeolite, ảnh hưởng của thời gian phản ứng và tỷ lệ Si/Al tới quá trình kết tinh thường được quan tâm đặc biệt bởi tỷ lệ này đóng vai trò quan trọng tới quá trình điều khiển kích thước tinh thể Zeolite sử dụng cho các mục đích ứng dụng khác nhau [1]. Đối với Zeolite 4A, kích thước tinh thể có thể thay đổi từ nm cho tới μm và phụ thuộc vào các điều kiện tổng hợp và tỷ lệ Si/Al trong hỗn hợp ban đầu. Cho đến nay, các quy trình tổng hợp Zeolite 4A đã được công bố rất rộng rãi, trong đó nhiệt độ cần thiết để phản ứng tổng hợp xảy ra là xấp xỉ 100°C và thời gian kết tinh đòi hỏi từ một đến vài ngày [2]. Các nghiên cứu gần đây nhằm mục đích cải tiến quy trình tổng hợp Zeolite 4A tập trung vào việc rút ngắn hơn nữa thời gian phản ứng nhưng vẫn điều khiển được các kích thước mong muốn [1, 2].

Một số tính chất đặc biệt của Zeolite 4A nói riêng và các loại zeolite nói chung như khả năng lựa chọn trong sàng phân tử, khả năng hấp phụ liên quan đến sự có mặt của các sai hỏng cấu trúc

tạo ra từ các điều kiện tổng hợp khác nhau đã được nghiên cứu khá chi tiết trong một số công trình nghiên cứu [3 - 5]. Trong các nghiên cứu này, các phương pháp vật lý và hoá học thông dụng như kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM), phương pháp hấp phụ khí, nhiễu xạ tia X (XRD)... đã được sử dụng để xác định các đặc trưng cơ bản của Zeolite 4A tổng hợp như mức độ tinh thể hóa, thể tích rỗng trung bình, và kích thước của các hạt tinh thể. Tuy nhiên, hạn chế của các phương pháp vật lý và hoá học nói trên là chúng thường được sử dụng một cách độc lập, do đó thông tin thu được trong vùng kích thước nm và nhỏ hơn theo các phương pháp này khá ít hoặc khó bổ sung thông tin cho nhau được. Cụ thể, phương pháp SEM có thể xác định được kích thước hạt nhưng không đánh giá được cấu trúc rỗng của Zeolite; phương pháp XRD có thể xác định được mức độ tinh thể hóa nhưng không đánh giá được các sai hỏng cấu trúc; phương pháp hấp phụ khí có thể xác định thể tích và kích thước rỗng trung bình rất tốt nhưng hạn chế trong đánh giá cấu trúc rỗng vi mô dạng lồng α và β của Zeolite 4A do sự khó xâm nhập của các phân tử khí vào các lồng qua các vòng liên kết (cửa sổ) của các lồng cấu trúc. Gần đây, phương pháp đo thời gian sống positron (PALS) được xem như là một trong những phương pháp nghiên cứu hiệu quả quá trình kết tinh, cấu trúc rỗng vi mô và các sai hỏng mạng của Zeolite [6 - 8]. Cụ thể, phương pháp PALS cơ bản dựa trên việc xác định bức xạ gamma thông qua quá trình hủy của positron với electron trong vật rắn. Trong môi trường đậm đặc, các không gian rỗng, các kênh, lồng và sai hỏng mạng có khả năng làm thay đổi phân bố các electron định xứ. Các thay đổi này đặc biệt nhạy với các quá trình hủy cặp giữa positron và electron. Positron có thể kết hợp với một electron để tạo ra các Positronium có thời gian sống khác nhau, tùy thuộc vào cấu trúc và môi trường bên trong vật liệu. Cụ thể, có hai loại Positronium là para-Positronium (p-Ps) với thời gian sống cỡ

125 ps và ortho-Positronium (o-Ps) với thời gian sống tối đa 142 ns. Thời gian sống của o-Ps liên quan chặt chẽ tới kích thước của các sai hỏng, các tạp chất làm thay đổi cấu trúc điện tích, và các cấu trúc rỗng vi mô và trung bình thông qua quá trình hủy pick-off (hủy của một o-Ps với một electron). Trong khi đó thời gian sống của p-Ps không bị ảnh hưởng bởi môi trường vật liệu. Do đó, PALS đã và đang trở thành một trong những phương pháp hữu dụng cho những nghiên cứu cấu trúc điện tích, các dạng sai hỏng mạng, hệ thống rỗng kích thước nm, và các trạng thái kim loại và tạp chất định xứ trong vật liệu Zeolite.

Tổng quan về các phương pháp nghiên cứu Zeolite cho thấy trong khi phương pháp XRD tương đối hiệu quả trong việc đánh giá mức độ tinh thể hóa và cấu trúc đặc trưng của Zeolite thì phương pháp PALS lại khá nhạy với các nghiên cứu về cấu trúc rỗng, các sai hỏng, và quá trình chuyển pha cấu trúc. Do vậy, việc kết hợp hai phương pháp này trong nghiên cứu cấu trúc của các vật liệu Zeolite chắc chắn sẽ mang lại cho chúng ta nhiều thông tin hơn về mặt cấu trúc tinh thể của vật liệu. Ưu điểm của việc kết hợp hai phương pháp này so với việc sử dụng độc lập các phương pháp khác nhau là giúp chúng ta có thể nghiên cứu cấu trúc của Zeolite một cách toàn diện, từ phía trong cấu trúc rỗng vi mô ra phía ngoài bề mặt tinh thể và ngược lại. Thực tế, trong công trình nghiên cứu gần đây nhất [6], bằng việc sử dụng kết hợp hai phương pháp XRD và PALS chúng tôi đã nghiên cứu thành công cấu trúc tinh thể của vật liệu Zeolite ZSM-5. Cụ thể, chúng tôi đã lần đầu tiên chỉ ra sự xuất hiện và tồn tại đồng thời của các sai hỏng và lỗ rỗng trung bình hình thành trong quá trình tổng hợp vật liệu Zeolite ZSM-5 trên. Kết quả này có ý nghĩa quan trọng đối với sự hiểu biết của chúng ta về cấu trúc nội tại của Zeolite ZSM-5 tổng hợp và thông qua đó góp phần quan trọng vào việc điều khiển quá trình tổng hợp vật liệu nhằm thu được các loại Zeolite mang những tính chất đặc biệt.

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng kết hợp phương pháp PALS và XRD nhằm nghiên cứu cấu trúc của hai loại mẫu Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al là 1/2 và 1/1. Các mẫu được tổng hợp tại các khoảng thời gian kết tinh khác nhau như 5 giờ (ký hiệu là $A_{1/2}$ -5), 21 giờ (ký hiệu là $A_{1/2}$ -21), và 22 giờ (ký hiệu là $A_{1/1}$ -22) và tại nhiệt độ 80 °C. Bên cạnh đó, các mẫu Zeolite 4A thương mại có cùng tỷ lệ Si/Al cũng được sử dụng trong nghiên cứu nhằm so sánh và đối chiếu với các mẫu đã tổng hợp. Các kết quả của nghiên cứu được hi vọng có thể làm rõ ảnh hưởng của tỷ lệ Si/Al tới quá trình kết tinh và cấu trúc của Zeolite 4A, đồng thời tìm kiếm sự tồn tại của các lỗ rỗng trung bình nằm ngoài khung cấu trúc (framework) của vật liệu này.

II. Thực nghiệm

1. Tổng hợp Zeolite 4A

a) Chuẩn bị hóa chất

Các hóa chất được chuẩn bị bao gồm:

- Nước cất (chưng cất 3 lần)
- Thủy tinh lỏng Na_2SiO_3 (98%, Merck)
- $NaAlO_2$ (Sigma Aldrich)
- NaOH (Sigma Aldrich)

b) Tổng hợp

Các hỗn hợp (gel) ban đầu được điều chế từ dung dịch $NaAlO_2$ kết hợp với thủy tinh lỏng Na_2SiO_3 (waterglass) trong môi trường dung dịch kiềm của NaOH với công thức hóa học được thể hiện trong Bảng 1. Các khảo sát thực tế trong phòng thí nghiệm đối với các mẫu Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al thấp (từ 1/2 đến 1/1) dưới nhiệt độ tổng hợp 80°C trước đó cho thấy trạng thái kết tinh sớm của họ vật liệu này thường xuất hiện sau thời gian từ 4 - 6 giờ. Tương tự, quá trình kết tinh hoàn toàn đối với mẫu có tỷ lệ Si/Al = 1/2 và 1/1 tương ứng là khoảng 21 giờ và 22 giờ. Do vậy, để có thể khảo sát được quá trình kết tinh sớm cũng như kết tinh hoàn toàn của hai dạng mẫu có tỷ lệ Si/Al kể trên, sau quá trình hòa tan

trên máy khuấy từ, các mẫu gel được đưa vào cho phản ứng kết tinh trong môi trường thủy nhiệt 80°C trong thời gian 5 giờ, 21 giờ, và 22 giờ [3].

Quá trình rửa mẫu được thực hiện trên máy li tâm cho đến khi độ pH đạt được khoảng bằng 7.

Bảng 1. Các mẫu Zeolite 4A được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau.

Tên mẫu	Công thức hóa học	Tỷ lệ Si/Al	Thời gian kết tinh (giờ)
A _{1/2} -5	3Na ₂ OAl ₂ O ₃ SiO ₂ 200H ₂ O	1/2	5
A _{1/2} -21			21
A _{1/1} -22	3Na ₂ OAl ₂ O ₃ 2SiO ₂ 200H ₂ O	1/1	22

2. Các thí nghiệm trên phổ kế nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu được ghi nhận trên hệ nhiễu xạ X'Pert Pro (Multi-Purpose Diffractometer) với ống phát Cu, bước sóng K_α = 1,54 Å, hoạt động tại cao thế 45 kV và cường độ dòng 40 mA. Chương trình điều khiển và thu nhận tín hiệu được sử dụng là X'Pert Data Collector. Các thông số thực nghiệm được thiết lập với góc nhiễu xạ 2θ trong khoảng 10° - 50° với bước quét 0,003° và thời gian cho mỗi bước quét là 3 giây. Chúng tôi đã sử dụng phương pháp hàm Gauss trên chương trình phân tích X'Pert HighScore kết hợp với thư viện dữ liệu nhiễu xạ quốc tế ICDD để phân tích các giản đồ XRD [6].

3. Các thí nghiệm trên phổ kế thời gian sống positron (PALS)

Đối với các thí nghiệm trên hệ phổ kế thời gian sống positron, chúng tôi sử dụng nguồn ²²Na với hoạt độ xấp xỉ 48 μCi. Nguồn này được đặt giữa hai viên mẫu (từng cặp) dạng kẹp (sandwich) và được bao bởi một lớp nhôm mỏng để cố định cấu hình. Sau đó, mẫu được đặt trong ống nhôm có kết nối với hệ thống hút chân không. Trong thí nghiệm này, chúng tôi sử dụng hệ trùng phùng nhanh (fast coincidence) với hai đầu dò (detector) nhấp nháy plastic có độ phân giải thời gian cỡ 200 ps nhằm mục đích giảm nhiễu và tăng chất lượng của phổ ghi nhận được. Các phổ thời gian

sống positron có tổng số đếm lớn hơn 3×10⁶ sẽ được sử dụng cho quá trình phân tích số liệu. Việc phân tích các thành phần thời gian sống được thực hiện trên chương trình LT (Version 9.0) với mô hình 5 thành phần thời gian sống được ký hiệu từ τ₁ tới τ₅. Quá trình chuẩn nguồn được thực hiện thông qua việc phân tích số liệu thực nghiệm sử dụng 2 thành phần đóng góp, bao gồm 167 ps (9,1%) cho lớp vỏ Al và 362 ps (0,8%) cho muối NaCl [6].

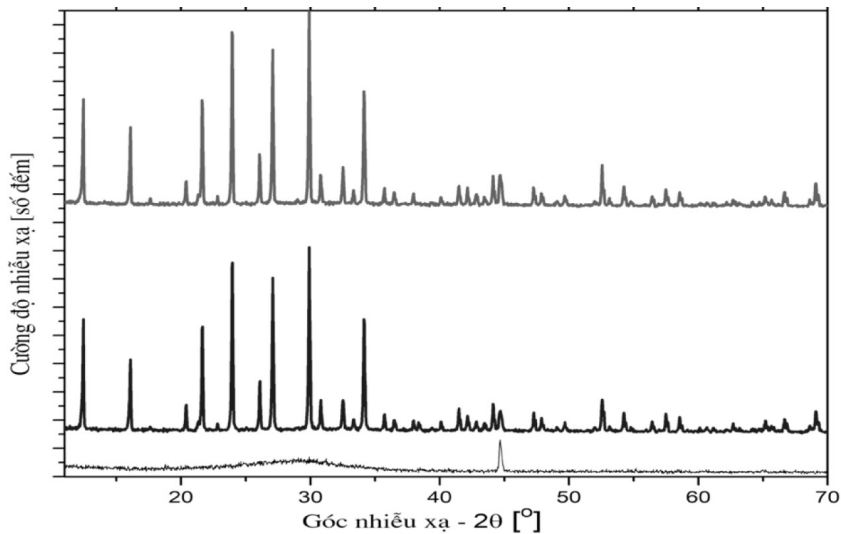
III. Kết quả và thảo luận

1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng và tỷ lệ Si/Al lên quá trình kết tinh và phân bố kích thước tinh thể của Zeolite 4A

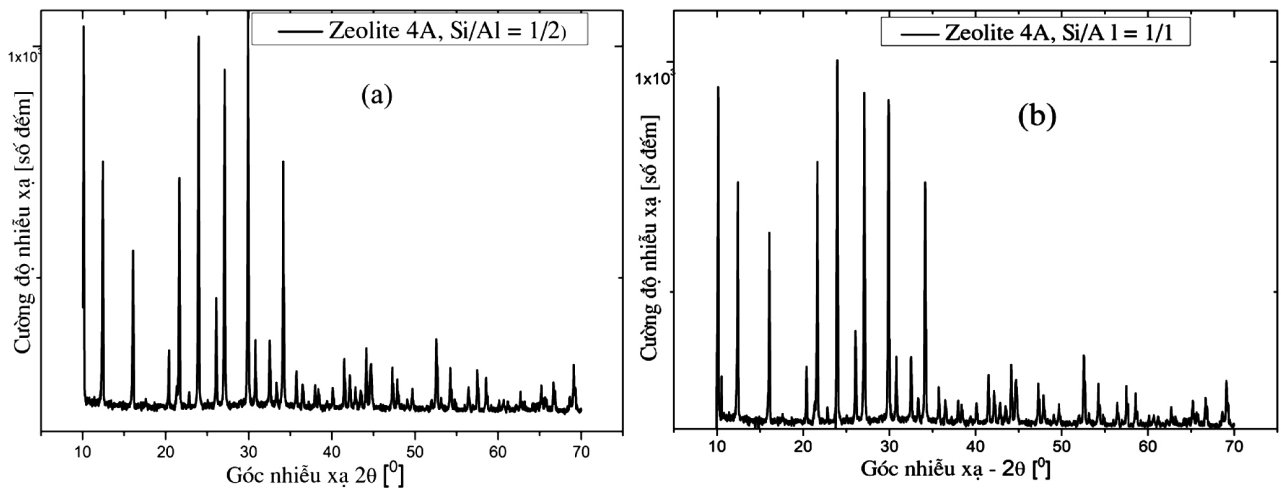
Kết quả phân tích XRD đối với hai mẫu A_{1/2}-5 và A_{1/2}-21 (cùng tỷ lệ Si/Al bằng 1/2) được thể hiện trên Hình 1. Từ hình vẽ này chúng ta có thể thấy rằng, quá trình kết tinh của Zeolite 4A phụ thuộc mạnh vào thời gian phản ứng. Sau 5 giờ kết tinh đầu tiên, các nhân tinh thể đã bắt đầu xuất hiện trong hỗn hợp vô định hình (dạng gel) của mẫu A_{1/2}-5. Phổ nhiễu xạ của mẫu A_{1/2}-5 được đặc trưng bởi hai vùng dữ liệu. Vùng dữ liệu thứ nhất trong khoảng 2θ từ 20° tới 40° với các đỉnh nhọn đặc trưng cho pha vô định hình của gel. Vùng dữ liệu thứ hai trong khoảng 2θ từ 40° tới 60° với đỉnh nhiễu xạ ở góc 44,5° đặc trưng cho pha tinh thể đầu tiên của các nhân cấu trúc xuất hiện với hàm lượng rất thấp và lẫn trong hỗn hợp gel. Tại thời gian kết tinh 21 giờ (mẫu A_{1/2}-21), quá trình

kết tinh xảy ra gần như toàn bộ khi so sánh với phổ nhiễu xạ của mẫu thương mại cùng tỷ lệ Si/Al. Đối với mẫu A_{1/1}-22, sau 22 giờ phản ứng, quá trình kết tinh đã xảy ra hoàn toàn với các tinh thể đặc trưng cho Zeolite 4A khi so sánh với mẫu thương mại cùng tỷ lệ Si/Al như trong Hình 2. Đặc biệt, khi so sánh giản đồ nhiễu xạ của hai loại mẫu kết

tinh hoàn toàn và khác nhau về tỷ lệ Si/Al (A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22), rất ít sự khác biệt về vị trí và cường độ các đỉnh nhiễu xạ được phát hiện. Điều này cho thấy rằng, mặc dù có tỷ lệ Si/Al khác nhau nhưng cả hai mẫu nói trên đều có chung khung cấu trúc LTA đặc trưng của Zeolite 4A (ô đơn vị $a = b = c = 24,61 \text{ \AA}$ và các hệ số $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al và thời gian kết tinh khác nhau: mẫu A1/2-5 (màu đen), mẫu A1/2-21 (màu xanh da trời), và mẫu A1/1-22 (màu xanh rêu).



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ của mẫu Zeolite 4A thương mại với tỷ lệ Si/Al = 1/2 (a) và 1/1 (b).

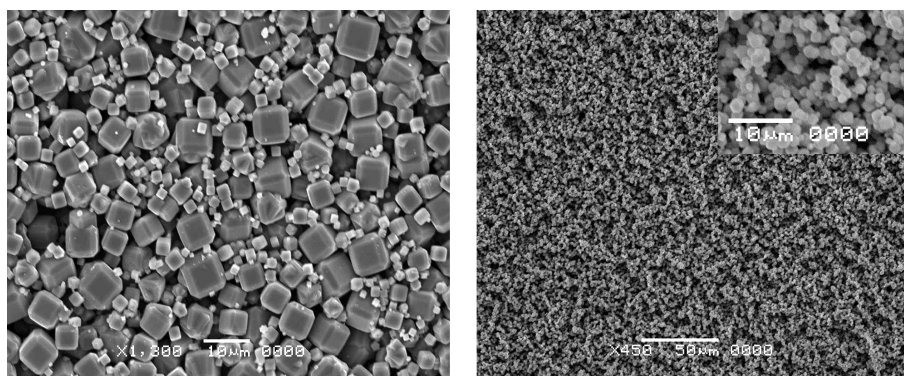
Phân bố kích thước tinh thể của hai mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22 sau quá trình tổng hợp có thể được tính toán từ phương trình Scherrer tại các vị trí góc nhiễu xạ là 22°, 27°, 30°, 34° và 38° [6]. Tuy nhiên, từ các dữ liệu nhiễu xạ ghi nhận được

trong Hình 1, độ nở rộng đỉnh phổ trên đường nhiễu xạ của cả hai mẫu hầu như không có sự khác biệt đáng kể. Điều này có nghĩa là nếu chỉ dựa trên dữ liệu về nhiễu xạ tia X chúng ta sẽ không thể phân biệt được sự khác nhau về kích

thước tinh thể của hai loại mẫu Zeolite có tỷ lệ Si/Al khác nhau. Trong trường hợp này sẽ xuất hiện hai giả thiết như sau: i) tỷ lệ Si/Al chưa đủ khác biệt để thay đổi kích thước tinh thể Zeolite 4A trong suốt quá trình phản ứng kết tinh ở nhiệt độ 80 °C và ii) kích thước tinh thể của cả hai mẫu quá lớn và vượt quá giới hạn xác định kích thước của phương trình Scherrer trong nhiễu xạ tia X (kích thước tinh thể phải nhỏ hơn 1 μm).

Để kiểm chứng hai giả thiết trên, chúng tôi tiến hành chụp ảnh SEM (trên thiết bị Phipps CM 20) hai mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22. Các hình ảnh SEM trên Hình 3 cho thấy cả hai mẫu đều có kích thước tinh thể lớn hơn 1 μm. Do vậy, giả thiết đầu tiên đã bị loại bỏ và giả thiết thứ hai có thể được xem xét chấp nhận. Đối với mẫu A_{1/2}-21, hình ảnh

SEM cho thấy kích thước tinh thể thay đổi từ 1 – 8 μm và tập trung chủ yếu ở vùng 4 – 8 μm. Như vậy, phản ứng kết tinh đã xảy ra không đồng nhất trong toàn bộ lượng gel đưa vào phản ứng. Quá trình này có thể được mô tả như sau. Đầu tiên, các nhân tinh thể xuất hiện sớm nhất (sau gần 5 giờ phản ứng của mẫu A_{1/2}-5) sẽ tách ra khỏi pha vô định hình của gel và dần thay đổi kích thước (quá trình mọc tinh thể). Cũng trong khoảng thời gian này, các nhân tinh thể tiếp theo lần lượt được hình thành. Các nhân tinh thể sẽ có thể tăng kích thước thông qua các phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt tinh thể khi chúng tiếp xúc với gel vô định hình. Quá trình này sẽ diễn ra liên tục cho đến khi tinh thể đạt kích thước tối đa hoặc hết nguyên liệu gel ban đầu như đã được chỉ ra trong công trình [9].



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu A_{1/2} -21 với tỷ lệ Si/Al=1/2 (trái) và mẫu A_{1/1} -22 với tỷ lệ Si/Al=1/1 (phải).

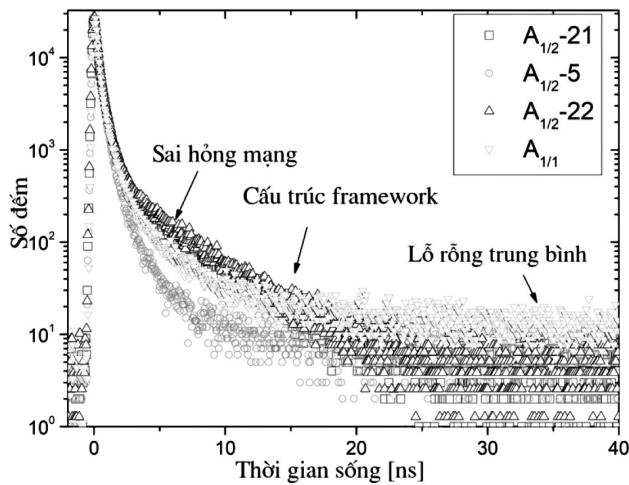
Quan sát hình ảnh SEM của hai mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22 (Hình 3) chúng tôi nhận thấy rằng kích thước tinh thể trong mẫu A_{1/1}-22 là khá đồng nhất (khoảng 2 μm), trong khi đó kích thước tinh thể trong mẫu A_{1/2}-21 không đồng nhất. Kích thước tinh thể của mẫu A_{1/1}-22 nhỏ hơn đáng kể so với kích thước tinh thể của mẫu A_{1/2}-21. Kết quả này cho thấy rằng, rất có thể phản ứng kết tinh trong mẫu A_{1/1}-22 đã xảy ra đồng bộ trong toàn bộ lượng gel ban đầu và kết quả là một phân bố khá đồng nhất về kích thước tinh thể đã được phát hiện trong mẫu này. Ngược lại, đối với mẫu A_{1/2}-21, phản ứng kết tinh xảy ra không đồng bộ trong lượng gel ban đầu (quá trình kết tinh xảy ra ngẫu nhiên và cục bộ) dẫn đến phân bố kích thước tinh

thể không đồng nhất sau khi hết nguyên liệu gel (phản ứng kết tinh xảy ra hoàn toàn).

2. Cấu trúc rỗng và sai hỏng mạng của Zeolite 4A tại thời gian kết tinh sớm và sau khi kết tinh hoàn toàn

Để nghiên cứu các cấu trúc rỗng và sai hỏng mạng, phổ thời gian sống positron trong các mẫu Zeolite A_{1/2}-5, A_{1/2}-21, A_{1/1}-22 và hai mẫu thương mại A_{1/1} (tỷ lệ Si/Al bằng 1/2) và A_{1/2} (tỷ lệ Si/Al bằng 1/2) đã được phân tích trên phần mềm LT 9.0 [6] và được thể hiện trong Hình 4. Bảng 2 trình bày các thành phần thời gian sống và cường độ hủy ở các trạng thái cấu trúc đo được trong các mẫu. Để xác định bán kính của các cấu trúc rỗng, chúng tôi đã sử dụng mô hình lượng tử [10]

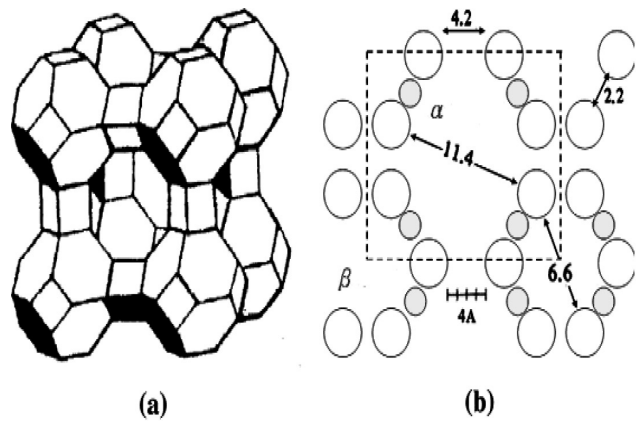
cùng mô hình kết hợp giữa lượng tử và bán lượng tử [11] để tính toán với các kết quả được trình bày trong Bảng 3.



Hình 4. Phổ thời gian sống positron đo được trong các mẫu.

Từ phân bố thời gian sống positron thực nghiệm (Hình 4), có thể phân biệt rất rõ các trạng thái hủy positron trong các mẫu tổng hợp và mẫu thương mại cũng như sự khác biệt giữa mẫu ở thời gian kết tinh sớm ($A_{1/2}$ -5) và các mẫu đã hoàn toàn kết tinh ($A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22). Đối với mẫu $A_{1/2}$ -5 (thời gian kết tinh chỉ mới được 5 giờ), cấu trúc của Zeolite lúc này hầu như ở trạng thái vô định hình như đã được chỉ ra từ kết quả phân tích XRD (Hình 1). Do chưa hình thành các cấu trúc với các không gian lồng đặc trưng của Zeolite 4A, thời gian sống positron trong mẫu $A_{1/2}$ -5 bao gồm hai phần. Phần thứ nhất là chông chập của các thành phần thời gian sống ngắn và phần thứ hai là thành phần thời gian sống dài như quan sát thấy tại phía trái của đỉnh phổ với cường độ thấp (Hình 4). Trong khi đó, phổ thời gian sống positron đối với hai mẫu $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 lại hoàn toàn khác biệt với sự xuất hiện của các thành phần sống trung bình đặc trưng cho cấu trúc framework của Zeolite 4A. Qua việc so sánh phổ thời gian sống positron của các mẫu tổng hợp ($A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22) với các mẫu thương mại ($A_{1/2}$ và $A_{1/1}$) trên Hình 4, chúng tôi nhận thấy rằng, thông tin về sự hình thành của cấu trúc rỗng trung bình liên quan đến thành phần thời gian sống dài của o-Ps và sự xuất hiện thêm

thành thành phần sống ngắn của positron liên quan đến sai hỏng mạng được thể hiện khá rõ rệt.



Hình 5. Cấu trúc lồng của Zeolite 4A [12]

Để đánh giá chi tiết các trạng thái hủy positron liên quan đến cấu trúc của các mẫu, các phổ thời gian sống positron được phân tích thành năm thành phần với hệ số tương quan làm khớp bình phương tối thiểu trong khoảng 0,99 - 1,03, dựa trên phần mềm LT 9.0 (Bảng 2). Trong nghiên cứu trước đó [12], thời gian sống của positron trong mẫu Zeolite 4A thương mại đã được phân tích dựa trên bốn thành phần. Tuy nhiên trong nghiên cứu này, kết quả phân tích cho tất cả các mẫu chỉ phù hợp với mô hình năm thành phần thời gian sống với sự có mặt của một thành phần mới, có thời gian sống dài của o-Ps. Các thành phần này được phân loại như sau: thành phần thời gian sống τ_1 (0,093 - 0,101 ns) là kết quả của quá trình hủy kết hợp giữa p-Ps và positron tự do trong mẫu; thành phần thời gian sống τ_2 (0,543 - 0,549 ns) liên quan đến sự hủy của positron trên các phân tử của Zeolite; thành phần thời gian sống τ_3 (2,02 - 2,22 ns) và τ_4 (4,78 - 7,78 ns) tương ứng với quá trình hủy của o-Ps trong lồng β và α ; và thành phần thời gian sống cuối cùng τ_5 (40,90 - 45,82 ns) xuất hiện do sự hủy của positron trong các thể tích mở không thuộc khung cấu trúc như các lỗ rỗng trung bình. Các kết quả về thời gian sống positron trong cả hai mẫu thương mại là phù hợp với các số liệu được công bố trong công trình [12], ngoại trừ việc xuất hiện thêm thành phần thời gian sống dài τ_5 .

Bảng 2. Thời gian sống và cường độ hủy positron trong các mẫu (A_{1/2} và A_{1/1} là mẫu thương mại có tỷ lệ Si/Al bằng 1/2 và 1/1). * là dữ liệu tham khảo [12]. Sai số thực nghiệm được tính trực tiếp trên phần mềm LT 9.0 từ quá trình làm khớp dữ liệu thực nghiệm

Mẫu	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	τ_4 (ns)	τ_5 (ns)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)	I_4 (%)	I_5 (%)
A _{1/2}	0,093 ± 0,002	0,543 ± 0,021	2,02 ± 0,01	4,78 ± 0,04	40,90 ± 1,09	25,30 ± 0,86	54,12 ± 2,01	10,73 ± 0,47	9,38 ± 0,51	0,34 ± 0,02
A _{1/1}	0,101 ± 0,003	0,549 ± 0,018	2,22 ± 0,02	7,78 ± 0,06	45,82 ± 1,13	24,32 ± 0,73	55,22 ± 2,23	10,42 ± 0,51	9,69 ± 0,42	0,31 ± 0,03
A _{1/2} -5	0,138 ± 0,004	0,337 ± 0,013	0,726 ± 0,014	3,20 ± 0,15	42,40 ± 1,50	39,28 ± 1,20	41,81 ± 1,61	15,92 ± 0,72	0,72 ± 0,01	2,28 ± 0,11
A _{1/2} -21	0,096 ± 0,003	0,274 ± 0,010	0,592 ± 0,022	2,08 ± 0,01	4,47 ± 0,02	23,67 ± 0,99	33,32 ± 1,10	27,51 ± 1,03	3,61 ± 0,10	11,79 ± 0,45
A _{1/1} -22	0,101 ± 0,004	0,302 ± 0,014	0,581 ± 0,023	2,42 ± 0,02	6,52 ± 0,03	27,83 ± 1,12	32,68 ± 0,12	25,69 ± 1,21	4,41 ± 0,21	9,49 ± 0,38
*	0,098 ± 0,001	0,554 ± 0,013	2,431 ± 0,376	4,918 ± 0,34	-	82,0 ± 0,3	12,9 ± 0,2	2,5 ± 0,3	2,7 ± 0,6	-

Đối với các mẫu Zeolite tổng hợp, có sự khác biệt đáng kể về các giá trị thời gian sống và các thành phần hủy so với các mẫu thương mại cũng như dữ liệu được công bố trước đó [12]. Trước tiên, chúng ta hãy xem xét về trường hợp của mẫu A_{1/2}-5. Như đã phân tích ở phía trên, mẫu A_{1/2}-5 với cấu trúc phần lớn là pha vô định hình của các gel ban đầu sẽ cho các đặc trưng hủy positron trong trạng thái vô định hình của hỗn hợp phản ứng trước khi kết tinh. Tuy nhiên, đáng chú ý trong kết quả phân tích của mẫu

này là sự xuất hiện của thành phần thời gian sống dài $\tau_5 \approx 42$ ns với cường độ hủy $I_5 \approx 2,4\%$. Thành phần này chắc chắn đến từ sự hủy o-Ps ở các lỗ rỗng trung bình trong hỗn hợp gel như đã được chỉ ra trong công trình [13]. Như vậy, ngoài cấu trúc vô định hình của các gel ban đầu, mẫu A_{1/2}-5 còn chứa một số lượng nhỏ các lỗ rỗng trung bình với bán kính cỡ 2,06 nm (Bảng 3). Điều này chứng tỏ các lỗ rỗng trung bình đã xuất hiện trong quá trình phản ứng kết tinh sớm của Zeolite 4A.

Bảng 3. Bán kính của các cấu trúc rỗng đo được trong các mẫu

Mẫu	Lỗ α (nm)	Lỗ β (nm)	Lỗ rỗng trung bình (nm)
A _{1/2} -5	-	-	2,06 ± 0,21
A _{1/2} -21	0,45 ± 0,02	0,29 ± 0,01	-
A _{1/1} -22	0,54 ± 0,02	0,32 ± 0,01	-
A _{1/2}	0,47 ± 0,02	0,29 ± 0,01	1,99 ± 0,20
A _{1/1}	0,59 ± 0,02	0,31 ± 0,01	2,30 ± 0,23

Đối với các mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22, so sánh dữ liệu hủy của chúng với các mẫu A_{1/2}-5 và các mẫu thương mại chúng tôi thấy rằng, có sự xuất hiện hoàn toàn mới của thành phần thời gian sống ngắn τ_2 và sự biến mất của thành phần thời gian sống dài $\tau_5 > 40$ ns. Để phân tích và làm rõ các điều này, các thành phần thời gian sống khác bao

gồm τ_1, τ_3, τ_4 , và τ_5 của các mẫu A_{1/2}-21 và A_{1/1}-22 cần được xem xét. Cụ thể, đối với thành phần thời gian sống ngắn nhất τ_1 , giá trị đo được trong khoảng từ 0,093 - 0,106 ns, chứng tỏ rằng không có sự khác biệt quá lớn về kết quả trong mẫu tổng hợp so với các mẫu thương mại. Đồng thời, điều này cũng chứng tỏ τ_1 mô tả đúng trạng thái hủy

của kết hợp của p-Ps và positron tự do. Đối với thành phần thời gian sống τ_3 , dữ liệu phân tích cho thấy τ_3 đo được với hai mẫu $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 (0,580 - 0,590 ns) tương đương với các giá trị τ_2 đo được với hai mẫu thương mại $A_{1/2}$ và $A_{1/1}$ (0,543 - 0,549 ns) và cũng như các kết quả tham khảo được công bố trước đó [12]. Điều này đồng nghĩa với việc τ_3 của hai mẫu tổng hợp $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 phản ánh quá trình hủy của positron trong phức hợp phân tử đặc trưng của Zeolite 4A. Đối với hai thành phần thời gian sống dài, τ_4 và τ_5 , có thể khẳng định τ_4 và τ_5 của $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 mô tả trạng thái hủy của o-Ps tương ứng trong không gian rỗng của lồng β và α (minh hoạ bằng Hình 5) [12]. Tuy nhiên, cũng cần phải để ý rằng, có sự khác biệt đáng kể về thời gian sống của o-Ps trong lồng β và α trong các mẫu có tỷ lệ Si/Al khác nhau đối với cả hai trường hợp là mẫu tổng hợp và mẫu thương mại. Hiện tượng này cũng được phản ánh tương tự qua các công bố trước đó [12, 14, 15]. Như vậy, rất có thể có sự liên quan giữa tỷ số Si/Al với mật độ electron trung bình trong lồng cấu trúc, một trong những nguyên nhân chính làm thay đổi quá trình hủy của o-Ps trong lồng cấu trúc β và α . Để có thể làm sáng tỏ được mối liên quan này chúng ta cần phải có một nghiên cứu mang tính hệ thống với số lượng mẫu đủ lớn. Các nghiên cứu như vậy sẽ được thực hiện trong thời gian tới.

Riêng đối với thành phần thời gian sống τ_2 , có thể dễ dàng nhận thấy rằng τ_2 được loại trừ ra khỏi tất cả các trạng thái hủy đã biết trong các mẫu thương mại cũng như các nghiên cứu trước đó trên mẫu Zeolite 4A [12]. Một nghiên cứu gần đây đã chỉ ra sự tồn tại của các sai hỏng mạng ở vị trí liên kết với O của Si và Al (sai hỏng điểm hoặc vài nút mạng) trong khung cấu trúc của Zeolite ZSM-5 trên phổ hồng ngoại [8]. Các nghiên cứu sử dụng phổ kế thời gian sống positron ngay sau đó cũng phát hiện thấy sự xuất hiện của thành phần thời gian sống ngắn xấp xỉ

0,30 ns và được cho là có nguồn gốc từ các sai hỏng mạng trong các Zeolite 4A và ZSM-5 [8, 15]. Ngoài ra, sự xuất hiện của thành phần thời gian sống trong vật liệu silica với giá trị lớn hơn gấp 2 tới 3 lần thời gian sống của positron tự do τ_1 cũng đã được chỉ ra trong công trình [7]. Tuy nhiên, tất cả các kết quả thu được từ các nghiên cứu trên đều mới chỉ dừng lại ở mức độ khảo sát ban đầu và các tác giả đã đưa ra khuyến nghị rằng những nghiên cứu tiếp sau nên tận dụng ưu thế của PALS trong việc đánh giá các sai hỏng dạng này trong một số vật liệu xốp như Zeolite và Silica [8, 15, 16]. Như vậy, chúng ta có thể khẳng định rằng thành phần thời gian sống τ_2 trong hai mẫu ($A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22) phản ánh sự tồn tại của các sai hỏng mạng trong cấu trúc của Zeolite 4A. Các sai hỏng mạng này có thể đã xuất hiện ngay từ quá trình hình thành các nhân tinh thể và tồn tại cho đến khi kết thúc phản ứng kết tinh.

Trái ngược với trường hợp của mẫu thương mại, các lỗ rỗng trung bình (được phản ánh dựa trên thành phần thời gian sống dài τ_3) của mẫu $A_{1/2}$ -5 (42 ns) đã không còn tồn tại sau quá trình kết tinh hoàn toàn như được thể hiện qua các mẫu $A_{1/2}$ -21 và $A_{1/1}$ -22 (Bảng 2). Đây là hiện tượng cần được nghiên cứu chi tiết hơn. Đối với các mẫu thương mại, quy trình tổng hợp có thể ít tạo ra các sai hỏng mạng nhưng các lỗ rỗng trung bình vẫn có thể hình thành và được xem như thành phần không nằm trong khung cấu trúc tinh thể [4]. Đây chính là nguyên nhân mà các mẫu thương mại được phân tích vẫn có thành phần sống dài cỡ vài chục ns của o-Ps trong lỗ rỗng trung bình nhưng không xuất hiện thành phần thời gian sống ngắn (giá trị khoảng 0,30 ns) của positron trong các sai hỏng mạng. Trong khi đó, đối với các mẫu tổng hợp, luôn có sự xuất hiện của thành phần thời gian sống ngắn đặc trưng cho các sai hỏng, tuy nhiên thành phần thời gian sống dài liên quan đến lỗ rỗng trung bình cỡ vài chục ns lại không xuất hiện như đã chỉ ra trong

Bảng 2. Sự biến mất của lỗ rỗng trung bình này có thể được giải thích là do chúng nằm trong các gel chưa xảy ra phản ứng kết tinh. Quá trình kết tinh đã chiếm các gel như một nguồn nguyên liệu và chuyển các pha cấu trúc vô định hình của gel sang pha tinh thể. Lúc này, pha gel không còn tồn tại và do đó dẫn đến sự biến mất của các lỗ rỗng trung bình. Các tinh thể Zeolite 4A sau khi kết tinh hoàn toàn chỉ có các cấu trúc rỗng của lồng β và α , nghĩa là thành phần thời gian sống liên quan đến lỗ rỗng trung bình đã biến mất. Đây là kết quả rất có ý nghĩa trong công trình nghiên cứu này bởi sự tồn tại của các sai hỏng và lỗ rỗng trung bình là rất quan trọng, liên quan mật thiết tới một số tính chất đặc biệt của Zeolite như khả năng vận chuyển nước, khả năng khuếch tán các phân tử khối lớn, trong lưu trữ năng lượng nhiệt, vật liệu chủ bán dẫn [1].

IV. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã sử dụng kết hợp hai phương pháp phổ kế hạt nhân, bao gồm XRD và PALS, nhằm mục đích nghiên cứu cấu trúc của Zeolite 4A có tỷ lệ Si/Al và thời gian kết tinh khác nhau. Các kết quả từ phân tích XRD cho thấy quá trình kết tinh của Zeolite 4A ở nhiệt độ 80°C phụ thuộc vào thời gian phản ứng. Theo đó, thời gian kết tinh càng cao, hàm lượng tinh thể càng tăng cho đến khi kết thúc phản ứng. Tỷ lệ Si/Al thay đổi giữa 1/2 và 1/1 không ảnh hưởng tới quá trình hình thành khung cấu trúc cơ bản của Zeolite 4A sau khi tổng hợp. Tuy nhiên, tỷ lệ này có ảnh hưởng trực tiếp tới cách thức xảy ra phản ứng kết tinh, dẫn đến sự khác biệt về kích thước cũng như phân bố kích thước của tinh thể trong các mẫu. Các kết quả phân tích trên PALS cho thấy phương pháp này nhạy với sự thay đổi từ trạng thái vô định hình sang trạng thái cấu trúc tinh thể Zeolite. Cụ thể, trong cấu trúc rỗng của Zeolite 4A tổng hợp có chứa các pha vô định hình của hỗn hợp phản ứng, cấu trúc đặc trưng của các lồng β và α , và

đặc biệt là các sai hỏng mạng và các lỗ rỗng trung bình có bán kính trên 2 nm. Quá trình hình thành các sai hỏng mạng của Zeolite 4A có thể diễn ra ngay từ khi xuất hiện các nhân tinh thể cho đến khi kết thúc phản ứng (các sai hỏng này không phát hiện thấy trong các mẫu thương mại). Ngoài ra, quá trình hình thành các lỗ rỗng trung bình có thể đã xảy ra trong thời gian phản ứng nhưng không còn xuất hiện sau khi quá trình kết tinh xảy ra hoàn toàn. Các kết quả nghiên cứu trên sẽ đóng góp quan trọng trong sự hiểu biết của chúng ta về ảnh hưởng của tỷ lệ Si/Al tới quá trình kết tinh cũng như sự hình thành các cấu trúc đặc trưng, các sai hỏng, và các lỗ rỗng trung bình trong vật liệu Zeolite 4A.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bradley S.A., Broach R.W., Mezza T.M., Prabhakar S., Sinkler W. (2010), Zeolite characterization. In: Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] Dinar Attiah A.R., Blackburn R., Dyer A., Williams C.D. (2011), "Synthesis of Zeolites in the presence of radioisotopes: a novel approach to aqueous nuclear waste treatment", J. Radioanal Nucl. Chem., 288, pp. 97-99.
- [3] Hui K.S., Chao C.Y.H. (2006), "Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of Zeolite 4A from coal fly ash", Microporous and Mesoporous Materials 88, pp.145-151.
- [4] Fodor D., Belouqui R.A., Krumeich F., Jeroen V. B. A. (2015), "Role of defects in pore formation in MFI Zeolites", J. Phys. Chem. C, 119, pp. 5447-5453.
- [5] Yamagishi K., Namba S., Yashima T. (1991), "Defect sites in highly siliceous HZSM-5 Zeolites: a study performed by alumination and IR spectroscopy", J. Phys. Chem., 95, pp. 872-877.
- [6] Tuyen L.A., Hung N.Q., Cuong L.C., Khiem D.D., Phuc P.T., Nguyen L.L., Hue N.T.N., Hue P.T., and Phuc D.V. (2017), "Simultaneous existence of defects and mesopores in nanosized ZSM-5 Zeolite studied by positron annihilation and X-ray diffraction spectroscopies", J. Appl. Phys., 121, pp. 084303 1 - 084303 9.
- [7] Hasegawa M., Tabata M., Fujinami M., Ito Y., Sunaga H., Okada S., Yamaguchi S. (1996), "Positron

- annihilation and ESR study of irradiation-induced defects in silica glass”, Nucl. Instr. Meth. Phys., 116, pp. 347–354.
- [8] Jentys A., Lercher J.A. (2001), Techniques of Zeolite characterization, In: van Bekkum H, Flanigen EM, Jacobs PA, Jansen JC (eds) Stud Surf Sci Catal 137. Elsevier Science, Amsterdam.
- [9] Nan. R. et al. (2012), “Unusual Pathway of Crystallization of Zeolite ZSM-5 in heterogeneous system: phenomenology and starting considerations”, Chem. Mater. 24, pp. 1726–1737.
- [10] Eldrup M., Lightbody D. and Sherwood J.N. (1981), “The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid”, Chem. Phys., 63, pp. 51–58.
- [11] Thanh N.D, Dung T.Q., Tuyen L.A, Tuan K.T. (2008), “Semi-empirical formula for large pore- size estimation from o-Ps annihilation lifetime”, Int. J. Nucl. Ener. Sci. Tech., 4, pp. 81-87.
- [12] Lo Ch.H., Liao K.S., Hung W.S., Guzman M.D., Hu C.C., Lee K.R., Lai J.Y. (2011), “Investigation on positron annihilation characteristics of CO₂-exposed Zeolite”, Micropor. Mesopor. Mater., 141, pp. 140.
- [13] Perkal, M.B., Walters W.B. (1970), “Positron annihilation in synthetic Zeolites 4A and 13X”, The Jour. Chem. Phys., 53, pp. 190–198.
- [14] Debowski M., Abbé J.Ch., Duplâtre G. (1988), “Positron annihilation studies in Zeolites”, Phys. Stat. Sol. B, 146, pp. 91.
- [15] Kajcsos Zs., Liszka L., Duplâtre G., Lázár K., Lohonyai L., Varga L., Gordo P.M., de Lima A.P., Lopes De Gil C., Ferreira Marques M.F., Bosnar D., Bosnar S., Kosanovic C., Subotic B., (2007), “Competitive positron and positronium trapping in porous media”, Rad. Phys. Chem., 76, pp. 231–236.
- [16] Gu B., Wang L., Wang S., Zhao D., Rotberg V.H., Ewing R.C. (2000), “The effect of H⁺ irradiation on the Cs-ion exchange capacity of Zeolite-NaY”, J. Mater. Chem., 10, pp. 2610–2616.

Đào tạo theo dự án giải pháp xanh tái sử dụng vỏ chai nhựa (Poly Ethylene Terephthalate - PET)

Outcome based education about Go Green Reuse plastic bottle
(Poly Ethylene Terephthalate - PET)

Vũ Dương^{a,*}, Đặng Ngọc Sỹ^a, Đinh Hữu Quang^a, Phan Đức Yên^a
Duong Vu, Sy Dang Ngoc, Huu Quang Dinh, Duc Yen Phan

^aTrung tâm Điện - Điện tử (CEE), Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Center of Electrical - Electronic Engineering (CEE), Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 20/12/2018, ngày phản biện xong: 21/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 30/1/2019)

Tóm tắt

Bài báo nêu ra những giải pháp có triển vọng sau đây: (a) thiết lập và tổ chức một hệ thống thu gom chất dẻo từ Poly Ethylene Terephthalate (PET) đã qua sử dụng đựng nước uống, đồ giải khát; (b) thiết kế và chế tạo dây chuyền sản xuất để tự động xử lý các vỏ chai từ chất dẻo tạo ra những dải nhựa kích thước khác nhau; (c) dùng các dải chất dẻo làm ra bán thành phẩm để chế tạo sản phẩm như bàn, ghế tựa, tấm phủ (mái), rô, v.v.

Bài báo nêu thiết kế chi tiết 03 máy chính để thực hiện thành công dự án: Máy thứ nhất (Hình 1) biến chất thải nhựa (vỏ chai) thành dải băng nhựa; Máy thứ hai (Hình 2) là phẳng băng dây nhựa; Máy cuối cùng (Hình 3) để đan từ dây nhựa ra bán thành phẩm đa dạng.

Về mặt kinh tế thì nó sẽ giảm thiểu mọi chi phí xử lý chất thải liên quan đến tiêu hủy chất thải, tạo thêm công ăn việc làm, đặc biệt tại các vùng quê và đem lại các sản phẩm từ chất dẻo với giá phải chăng dành cho người có thu nhập thấp. Về mặt xã hội, nó sẽ cải thiện điều kiện môi trường, giảm việc chôn lấp rác và hạn chế phát tán bệnh tật từ chất độc hại do việc đốt hoặc nấu chảy các chất dẻo. Bài báo còn mang lại lợi ích thêm do các cách tiếp cận để làm cho người học tích cực can dự vào mọi khía cạnh trong sáng tạo và thiết kế.

Từ khóa: polyethylene terephthalate, chất dẻo, môi trường, ô nhiễm, tái chế.

Abstract

This paper describes the following promising solutions: (a) set up and organize a system for collecting plastic from waste polyethylene terephthalate (PET) bottles, (b) design and manufacture an automatic production line to make customized-size plastic ribbons from waste PET bottles, (c) use plastic ribbons to make useful products such as tables, chairs, roofing, basket.

This paper covers the design details of three tandem machines used to implement the project successfully: The first machine (Fig. 1) converts waste PET bottles into individual PET ribbons; The second machine (Fig. 2) straightens PET ribbons; The last one (Fig. 3) knits straightened plastic ribbons into various textiles to make useful products.

In terms of the economical aspect, our method provides cost-effectiveness for waste PET treatment, creates more jobs, especially in rural areas and provides plastic products with reasonable price for low income population. Regarding the social aspect, this will reduce environmental effects by PET waste, reduce landfill waste and eliminate the spread of diseases due to contamination from burning and melting plastics. The work also elaborates the benefits derived from the pedagogical approaches of keeping learners actively engaged in all aspects of creation and design.

Keywords: polyethylene terephthalate, plastic, environment, pollution, recycle.

Email: duongvuaustralia@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Vỏ chai nhựa rất thông dụng trong đời sống hàng ngày dùng cho những mục đích khác nhau. Hệ quả là việc sản xuất và sử dụng chúng ngày một tăng theo thời gian. Nhu cầu về chai nhựa tăng cao, đặc biệt trong ngành đồ uống và nước uống, nên nó đặt ra vấn đề về khá nghiêm trọng về rác thải môi trường do việc xử lý chất thải thiếu cẩn trọng [1]. Số liệu thống kê cho thấy hàng năm người ta thải ra chừng 8 - 9 tấn chất thải nhựa ra môi trường, trong đó gồm 40% là chất Polyethylene Ethylene terephthalate (PET), một loại chất dẻo thông dụng dùng làm chai đựng nước uống hoặc nước giải khát. PET là vật liệu rẻ và được sản xuất với sản lượng lớn. Lượng chất thải dạng này đổ ra biển Đông tại Việt nam khoảng 0,28 - 0,73 triệu tấn/năm, xếp thứ 4 trên thế giới [2]. Đây là mối nguy cơ đe dọa an toàn hàng hải và hủy hoại môi sinh trên biển. Thông thường thì chất thải nhựa được xử lý bằng cách đốt tiêu hủy hoặc chôn lấp. Nhưng tác động của việc đốt tiêu hủy mỗi tấn chất thải rắn sẽ tạo ra chừng 62m³ khí metan, tương đương 1 tấn khí CO₂ [3]. Còn việc chôn lấp tràn lan các nguồn chất thải này chính là nguồn gốc của những vấn đề đe dọa đến an sinh xã hội. Các chất độc hại có thể gây ô nhiễm trên diện rộng dọc theo những con sông, hệ thống tưới tiêu, cuối cùng là ô nhiễm biển, do sự thiếu cẩn trọng cũng như hiểu biết của con người. Phải cần đến 450 năm mới bắt đầu phân hủy được chất PET [4] và cần thêm 50 - 80 năm nữa để chúng bị phân hủy hoàn toàn.

Cho nên chúng ta rất cần một giải pháp thân thiện với môi trường trong xử lý loại chất thải này nhằm giảm thiểu ô nhiễm bằng việc tái chế hiệu quả vỏ chai PET. Dựa trên dự án này, nhóm nghiên cứu tại Trung tâm CEE gợi ý lồng ghép phương pháp đào tạo chuyên ngành thiết kế công nghệ, đánh giá theo chuẩn đầu ra.

2. Giải pháp

Nhóm nghiên cứu tại Trung tâm CEE - trường Đại học Duy Tân có ý tưởng lồng ghép trong một

dự án thiết kế trong đó khuyến khích cách học tập tích cực dựa trên phương pháp OBE (Outcome Based Education) [5]. Theo phương pháp OBE, kết quả cuối cùng là những dự án thiết kế của sinh viên cuối khóa. Khóa học được tiến hành trong cả môi trường phòng thí nghiệm lẫn giảng dạy lý thuyết được gắn kết hữu cơ. Sinh viên được tương tác, trao đổi, giúp cho họ hình thành kỹ năng trong giai đoạn thiết kế sản phẩm, quản lý dự án, các nguyên tắc chế tạo, đi đôi với những tính toán hiệu quả kinh tế của thiết kế. Các kỹ năng làm việc theo nhóm giúp cho sinh viên được trao đổi ý tưởng thiết kế, tương tác trong quá trình cùng làm việc và giao tiếp [6]. Ngoài ra, việc thực hiện dự án này cũng đóng vai trò quan trọng trong thiết kế chương trình đào tạo đáp ứng các tiêu chí chung của ABET, tiêu chuẩn 3 - chuẩn đầu ra a-k [7].

Dĩ nhiên là việc tái sử dụng và tái chế sẽ cho phép hạ giá thành sản phẩm mới nhưng chất lượng vật tư đầu vào cũng sẽ thấp hơn so với yêu cầu. Việc tái sử dụng có thể giảm chi phí vật tư và năng lượng khi chế tạo ra sản phẩm mới và ít gây ô nhiễm hơn.

Chu trình này bao gồm một hệ thống các máy và công nghệ chế tạo riêng biệt. Cụ thể, quy trình gồm 3 giai đoạn chính:

1/ Thiết lập một hệ thống thu gom chất thải nhựa (vỏ chai) dùng đựng nước và đồ giải khát.

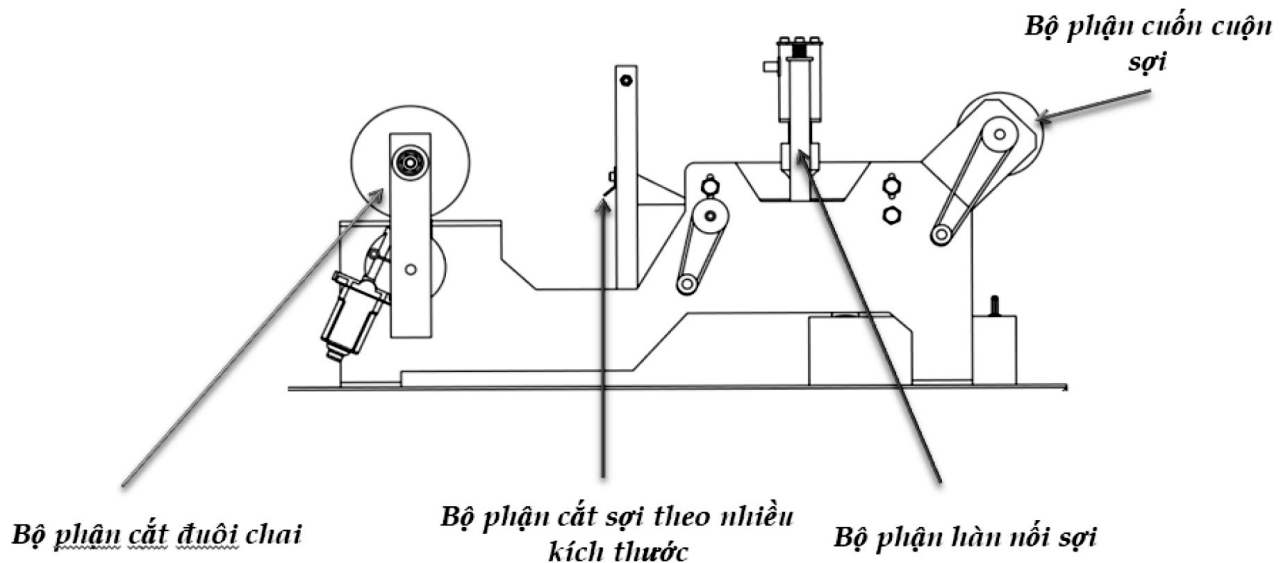
2/ Thiết kế và chế tạo dây chuyền có thể tự động xử lý các vỏ chai nhựa để tạo ra các dải sợi nhựa có kích cỡ khác nhau (bán thành phẩm).

3/ Dùng những dải sợi này để làm ra các sản phẩm (bán thành phẩm) kiểu vật dụng đơn giản như bàn, ghế, mái che, vật trang trí v.v.

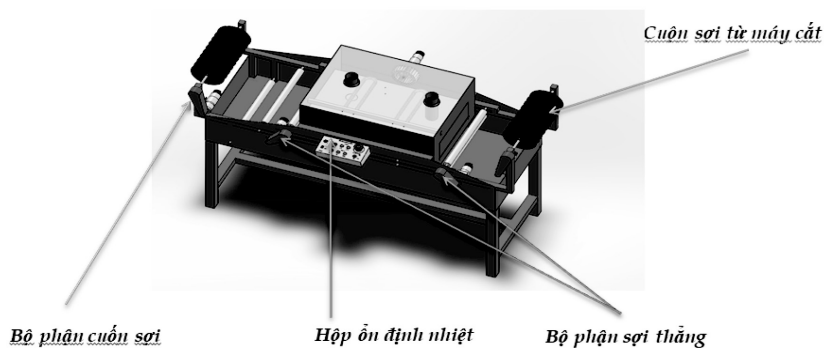
Việc thu gom chất thải dẻo tạo đầu vào ổn định cho dây chuyền hoạt động đang là một thử thách của nhóm dự án, do thói quen có

hữu trong cộng đồng dân cư. Nhóm dự án đề xuất biện pháp khuyến khích người dân mang đổi vỏ chai nhựa để được nhận lại tiền (thu mua) gần khu vực đặt dây chuyền. Có thể tuyển dụng ngay chính một số đại diện cộng đồng làm nhiệm vụ thu gom, phát triển thành mạng lưới.

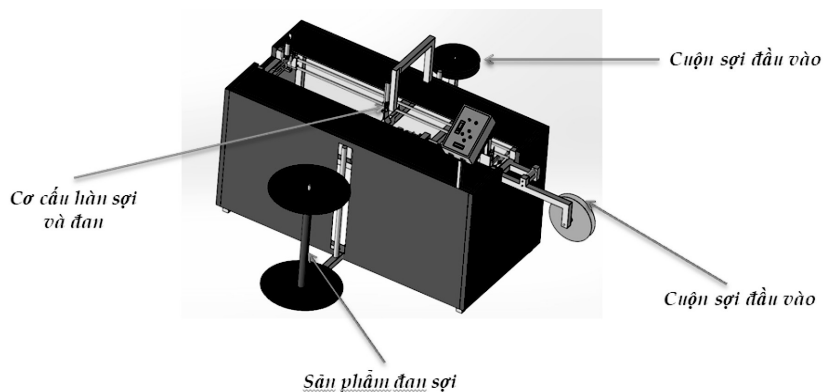
Việc xử lý các vỏ chai nhựa được thực hiện trên 1 dây chuyền (bán tự động) do sinh viên cùng chuyên viên của Trung tâm CEE thiết kế chế tạo, gồm 3 công đoạn chính: cắt vỏ chai thành các đoạn sợi và hàn nối thành cuộn sợi, nắn thẳng sợi nhựa, đan sợi thành bán thành phẩm.



Hình 1. Máy cắt vỏ chai nhựa và nối sợi



Hình 2. Máy là phẳng sợi dây nhựa



Hình 3. Máy đan sợi thành bán thành phẩm

Khâu chế tạo ra sản phẩm cuối cùng không nằm trong khuôn khổ của dự án này, tuy nhiên các thành viên nhóm dự án cũng đã thử chế tạo một vài sản phẩm đơn giản từ sợi nhựa tái sử dụng.

Phương pháp đào tạo (OBE) dựa trên chuẩn đầu ra hướng người học đạt được mục tiêu như chuẩn đầu ra định hướng. Nguyên lý căn bản của OBE là từng người học đều có thể nghiên cứu theo bước mà họ có thể, chỉ cần đảm bảo mọi điều kiện trong suốt quá trình đào tạo. Giảng viên đơn giản chỉ làm người đồng hành, gợi mở và dẫn dắt tinh thần sáng tạo, tự củng cố kiến thức người học và tư duy tích cực. Kết thúc đồ án môn học thì từng sinh viên phải đạt được chuẩn đầu ra kỳ vọng. Một đồ án có thể được chia nhỏ thành các nhóm thiết kế. Cách làm này khuyến khích mô hình học tập theo kiểu hàng ngang, thay vì thụ động “từ trên xuống” theo kiểu truyền thống. Các nhóm được phân chia dựa trên sở trường, sở thích và kinh nghiệm của họ. Tại buổi đầu tiên, giảng viên giải thích ý nghĩa bản chất của dự án, trao đổi các mục tiêu cần đạt được của dự án và hỏi ý kiến xem những ai có thể đóng vai trò gì trong nhóm dự án. Mỗi nhóm nhỏ có trưởng nhóm, chịu trách nhiệm hướng nhóm đi đúng mục tiêu và sử dụng các nguồn lực hợp lý, và từng thành viên còn lại chịu trách nhiệm về mặt kỹ thuật. Cả lớp học được chia thành những nhóm nhỏ khi thực hiện một đồ án lớn. Từng sinh viên tự chịu trách nhiệm nghiên cứu, tuy nhiên giảng viên có định hướng gợi mở để họ nắm được nhiệm vụ thiết kế và đảm bảo để họ hoàn thành nhiệm vụ đúng hạn định. Sinh viên học tập bằng cách gắn bó tương tác suốt quá trình, đưa ra những sáng kiến riêng, có kiểm chứng với lý thuyết để xem có hay không áp dụng điều đó vào bối cảnh cụ thể tức là dựa trên thực tiễn nhiều hơn là những kiến thức trừu tượng.

Bộ tiêu chí đánh giá (Bảng 1) dựa trên các mô hình đào tạo đã áp dụng [6] được dùng để kiểm chứng xem có đạt được chuẩn đầu ra hay không.

Ví dụ, tiêu chuẩn 3 của ABET về chuẩn đầu ra (a, b, c, d, e, g, i, h, k) [7]. Năng lực thiết kế hệ thống, bộ phận, đối với các vấn đề công nghệ chế tạo đáp ứng chuẩn đầu ra của chương trình đào tạo, được đánh giá dùng nhóm tiêu chí sau:

Bảng 1. Các chỉ số đánh giá

Chỉ số thực hiện	Trọng số (%)
Xác định nhu cầu của khách hàng	12
Xác định các giới hạn thiết kế	8
Đề xuất những giải pháp tương tự	8
Xác định những vấn đề cần phải giải quyết	12
Xác định phạm vi của dự án	10
So sánh các giải pháp tương tự	6
Bảo vệ bản thiết kế cuối cùng được lựa chọn	10
Chế tạo mô hình đáp ứng nhu cầu	12
Đánh giá tính năng của mô hình	10
Hiệu quả chi phí	12

Phương pháp đánh giá dựa trên hướng dẫn [8]. Thước đo hiệu quả chất lượng công việc từng nhóm nhỏ trong toàn bộ dự án được đánh giá dựa trên phần đóng góp của họ vào kết quả chung cuộc là sản phẩm cuối cùng - đánh giá sản phẩm cuối cùng. Để đánh giá hiệu quả của kỹ năng làm việc theo nhóm đối với từng cá nhân và sự tương tác, phối hợp với nhóm thiết kế khác, cùng toàn bộ dự án cũng được dựa trên phương pháp đánh giá toàn bộ cả quá trình [9].

3. Kết luận

Đây là một gợi ý cho phương pháp đào tạo theo dự án khi học các môn học chuyên ngành thiết kế chế tạo, thông qua đồ án môn học, kết nối các kiến thức mà sinh viên tích lũy được trong các năm đầu vào một dự án thực tế. Nó giúp bù đắp khoảng thiếu hụt trong đào tạo giữa giảng đường và thực tiễn công nghiệp, cho phép sinh viên áp dụng kiến thức, kỹ năng của họ trước những thách thức thực tế đặt ra. Mặt khác, thông qua đây, giúp cho các giảng viên nhận thực được rõ thêm trách nhiệm của họ trong đào tạo gắn liền với thực tiễn công nghiệp, nhất là cho những chuyên ngành thiết kế chế tạo. Bản thân ý nghĩa

của giải pháp kỹ thuật xử lý chất thải rắn (PET) này sẽ còn được phát triển trong những dự án tiếp theo nhằm hoàn thiện quy trình xử lý tự động, góp phần cải thiện môi trường sống và nâng cao an sinh xã hội, đặc biệt trong cộng đồng dân cư vùng nông thôn. Dự án này đề ngỏ khả năng tiếp tục phát triển cho những sản phẩm tương tự và được tự động hóa hoàn toàn từ khâu phân loại đầu vào theo kích thước đến đầu ra theo từng sản phẩm mục tiêu.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.Hopewell, R.Dvorak, and E.Kosior, "Plastics recycling: challenges and opportunities", Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences, Jul 2009.
- [2] C.Kieule, S.Emilie, and P.Morgane, "Life cycle of floating debris in the canals of Ho Chi Minh city", horizon.documentation.ird.fr, November 2016.
- [3] Working paper of Urban Development Management Support Centre - PADDI, <https://en.wikipedia.org/wiki/Incineration>.
- [4] <http://www.thebalance.com>>...>Suistanable Businesses>Resources
- [5] O.Farook, C.Sekhar, J.Agrawal, E.Bouktache and A.Ahmed, "Outcome based education and assessment" ASEE 2006 Annual Conference & Exposition, Chicago, Illinois, June 2006.
- [6] J.R.Goldberg, "Senior design capstone courses and ABET outcomes," IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine, July/August 2006.
- [7] Criteria for Accrediting Engineering Technology Programs, 2-16-2017.ABET, Inc.
- [8] S.Beyerlein, D.Davis, M.Trevisan, P.Thompson and K.Harrison, "Assessment Framework for Capstone Design Courses," ASSE Annual Conference, 2006.
- [9] Lejk, M et al. A Survey of Methods of Deriving Individual Grades from Group Assesment. In Assessment & Evaluation in Higher Education . Vol.21, No.3, 1996

Giới thiệu hệ thống tự động kiểm tra khuyết tật hàn với bản đồ 3D

Introduction of automatical inspection system of welding seam using 3D mapping

Vũ Dương^{a,*}, Đặng Ngọc Sỹ^a, Phạm Quyền Anh^a, Hoàng Thái Hòa^a, Võ Hoàng Anh^a
Duong Vu, Sy Dang Ngoc, Quyen Anh Pham, Thai Hoa Hoang, Hoang Anh Vo

Trung tâm Điện - Điện tử, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Center of Electrical - Electronic Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam
(Ngày nhận bài: 20/12/2018, ngày phản biện xong: 17/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 25/1/2019)

Tóm tắt

Trong bài viết đăng tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân số 03(28) xuất bản tháng 5/2018, nhóm nghiên cứu đã giới thiệu robot kiểm tra khuyết tật mối hàn [1]. Trong bài báo này, nhóm tác giả bàn về một hệ thống mới tự động kiểm tra mối hàn tập trung vào công nghệ quét 3D để xây dựng bản đồ 3D đường hàn trên vỏ tàu.

Từ khóa: Robot, hàn, siêu âm, khuyết tật

Abstract

In the paper published on DTU Journal of science & technology 3(28) in May 2018, our research team introduced the robot for inspection of the quality of welding seams [1]. In this paper we discuss the new system for automatical inspection of welding seam focusing on 3D scanning method to set up 3D map for welding ship hull.

Keywords: Robot, welding, ultrasonic, defect

Mở đầu

Hiện nay trên thế giới chưa có thông tin chính thức giới thiệu một thiết bị hoàn toàn tự động kiểm tra khuyết tật mối hàn bằng phương pháp siêu âm, mà chỉ có phương tiện mang và máy dò siêu âm, song chúng chưa được tích hợp với nhau thành một hệ thống. Cho nên việc thiết kế chế tạo hoàn chỉnh một hệ thống tự động (robot) để kiểm tra khuyết tật mối hàn có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

1. Mục tiêu

1.1. Thiết lập hệ thống thiết bị ứng dụng công nghệ quét 3D bằng Laser Scanner trong việc xây dựng bản đồ 3D các đường hàn phục vụ việc lưu

trữ các vị trí khuyết tật đã được đánh dấu.

1.2. Lắp đặt máy quét siêu âm màu mảng pha hiện đại, model OmniScan MX2 của hãng Olympus [4].

2. Các giải pháp thiết kế

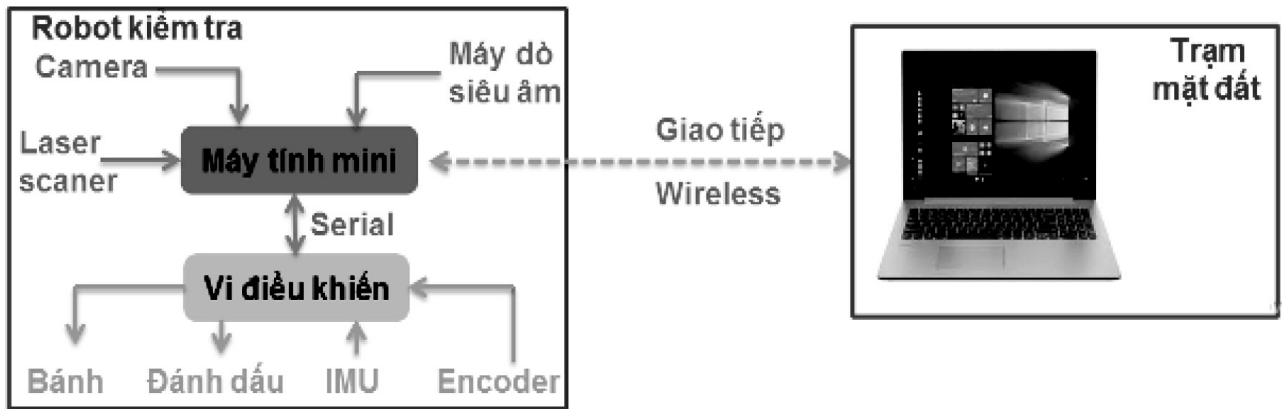
2.1. Phần mềm điều khiển robot

Hệ điều hành ROS (Robot Operating System) [3].

Máy tính mini trên robot và trạm mặt đất đều được cài đặt hệ điều hành ROS (Hình 1) ROS là một hệ điều hành mở, cho phép điều hành và phát triển các tính năng mới của robot. Về cơ bản nó là một hệ điều hành có khả năng thực hiện các tác

vụ (task) song song giao tiếp, trao đổi dữ liệu với nhau giữa các tác vụ; quản lý dữ liệu; bên cạnh

đó nó là công cụ dành cho việc thu thập, xử lý, hiển thị, điều khiển...



Hình 1. Hệ điều hành ROS

Mô hình ROS gồm có ba tầng: FileSystem, Computation Graph và Community.

Tầng ROS Filesystem

Filesystem là nguồn tài nguyên ROS được lưu trữ trên bộ nhớ hệ thống, bao gồm những thành phần như:

- Packages: Các gói dữ liệu là đơn vị chính trong tổ chức phần mềm của hệ điều hành ROS. Một package có thể chứa các lệnh thực thi của ROS (các nodes), một thư viện phụ thuộc ROS, tập dữ liệu, các file cấu hình, hoặc các dữ liệu cần thiết khác trong hệ thống.
- Manifests: là các bảng kê khai thông tin dữ liệu của package (manifest.xml), cung cấp cơ sở dữ liệu về package đó, bao gồm điều kiện cho phép (license) và những yếu tố phụ thuộc của gói dữ liệu đó. Manifest còn chứa thông tin về đặc trưng của ngôn ngữ lập trình ví dụ như các cờ báo (flags) của trình biên dịch.
- Stacks: là tập hợp các packages phối hợp với nhau để thực hiện một chức năng cụ thể, chẳng hạn như “navigation stack” là tập hợp các packages dẫn hướng cho robot. Stack còn mô tả cách thức phần mềm ROS được xây dựng và chứa thông tin về phiên bản ROS đang sử dụng.
- Stack Manifests: (stack.xml) cung cấp cơ sở dữ liệu về một stack, bao gồm điều kiện cho phép (license) và các thông số phụ thuộc vào những stack khác.

Tầng ROS Computation Graph

“Computation Graph” tạm gọi là lược đồ tính toán, là một mạng peer to peer của ROS trong đó các dữ liệu được xử lý với nhau. Computation Graph cơ bản gồm các thành phần:

- các nút (nodes), Master, ParameterServer, messages, service topics và bags. Tất cả các thành phần này đều cung cấp dữ liệu cho Graph bằng những phương thức khác nhau.
- Nodes: là đơn vị thực hiện các lệnh tính toán, xử lý dữ liệu. Hệ điều hành ROS được thiết kế mô-đun hoá, các mô-đun được xây dựng rất chi tiết và chuyên biệt, một hệ thống điều khiển robot thường sẽ bao gồm nhiều nodes. Ví dụ, một node điều khiển hệ thống cảm biến, một node điều khiển động cơ bánh xe, một node thực hiện việc tác vụ định vị, một node hoạch định đường đi, một node vẽ quỹ đạo của hệ thống... Mỗi node của ROS được xây dựng nhờ sử dụng một ROS client library, chẳng hạn như roscpp hoặc rospy.
 - Master: Các ROS Master cung cấp tên đăng ký và tra cứu đến phần còn lại của Computation Graph. Nếu không có Master, các node sẽ không thể tìm thấy nhau, trao đổi thông tin, hay gọi services đều không thực hiện được.
 - Parameter Server: là một phần của Master.
 - Message: Các node giao tiếp với nhau thông qua các message. Một message C đơn giản là

một cấu trúc dữ liệu, bao gồm các trường được định kiểu. Các kiểu dữ liệu chuẩn (như integer, floating point, boolean) và mảng (array) với kiểu chuẩn đều được hỗ trợ. Message có thể bao gồm các cấu trúc và các mảng lồng nhau (giống như kiểu structs trong ngôn ngữ C).

Topics: Messages được định tuyến thông qua một hệ thống trao đổi (transport system), trong đó phân loại các thông điệp thành 2 dạng: *publish* (đưa tin) và *subscribe* (đăng ký nhận thông tin). Một node gửi đi một message bằng việc đưa thông tin tới một *topic* (chủ đề). Tên của topic được dùng để quy định nội dung của message. Một node liên quan đến loại dữ liệu như thế nào sẽ đăng ký nhận tin từ topic tương ứng. Một topic có thể có nhiều đối tượng đưa tin (*publishers*) cũng như nhiều đối tượng đăng ký nhận tin (*subscribers*); và mỗi node cũng có thể truyền tin nhiều topic khác nhau, cũng như có thể nhận tin từ nhiều topic. Các nguồn truyền tin và các đối tượng nhận tin nhìn chung không cần phải biết về sự tồn tại của nhau. Ý tưởng xây dựng ROS ở đây là tách biệt nguồn tạo ra thông tin với bộ phận sử dụng thông tin đó. Topic được xem như là một kênh truyền các thông điệp được định kiểu. Mỗi kênh truyền này có một tên riêng, và node nào cũng có thể kết nối với kênh này để gửi/nhận thông điệp, miễn là thông điệp cùng kiểu với topic đó.

Services: Mô hình truyền thông theo mẫu *publish/subscribe* như trình bày ở trên là một mô hình rất linh hoạt, tuy vậy, đặc điểm của nó là thông tin được truyền đa đối tượng, một chiều (*many-to-many, one-way*) đôi khi lại không phù hợp với các trường hợp cần tương tác theo kiểu *request/reply* (yêu cầu/đáp ứng), kiểu tương tác này thường gặp trong các hệ thống phân phối. Do vậy, cần có thêm một thành phần nữa trong ROS Graph, đó là “*services*”, nhằm thực hiện được các yêu cầu tương tác theo kiểu *request/reply*. *Services* là một cặp cấu trúc thông điệp: một thông điệp để gửi yêu cầu và một thông

điệp dành cho đáp ứng. Một node cung ứng một service với một thuộc tính “*name*”, một client sử dụng service đó bằng cách gửi đi một thông điệp yêu cầu (*request message*) rồi đợi phản hồi. Trong thư viện client của ROS, phương thức tương tác này thường được cung cấp như một hàm được gọi từ xa.

Bags: là một định dạng để lưu và phát lại dữ liệu từ các ROS messages. Bags là một cơ chế quan trọng để lưu trữ dữ liệu, chẳng hạn như dữ liệu cảm biến, những dữ liệu này là cần thiết để phát triển và thử nghiệm các thuật toán.

ROS Master hoạt động như một *nameservice* trong ROS Computation Graph, lưu trữ các topics và thông tin đăng ký services cho nodes. Một node giao tiếp với Master để báo thông tin đăng ký của node. Khi giao tiếp với Master, các nodes cũng có thể nhận thông tin về các nodes khác đã đăng ký với Master từ đó thực hiện kết nối phù hợp để trao đổi dữ liệu. Master cũng sẽ gửi lại thông tin (*callbacks*) đến các nodes trong trường hợp có thay đổi thông tin đăng ký với Master, cho phép các node tự động tạo kết nối khi có nodes mới tham gia vào mạng.

Cách xây dựng hệ thống như trong ROS cho phép nguồn cung cấp tin và đối tượng nhận tin có thể tách rời nhau, và mỗi liên hệ được thực hiện thông qua thuộc tính “*name*”. “*Name*” là thuộc tính đóng vai trò rất quan trọng trong ROS: các nodes, topics, services và các parameters đều được đặt tên. Mỗi thư viện ROS Client đều hỗ trợ *command-line* để liên kết các tên này (*remapping names*), nhờ đó mà chương trình đã được biên dịch có thể cấu hình lại được chạy ngay cả khi hoạt động trong một cấu trúc Computation Graph khác.

Ví dụ, để điều khiển một thiết bị chẳng hạn như bộ cảm biến laser Hokuyo laser range-finder, ta có thể khởi động driver *hokuyo_node*, driver này có nhiệm vụ đọc các thông số từ laser rồi gửi đi (*publish*) các messages dạng *sensor_msgs/LaserScan* tới topic có tên là *scan*. Để xử lý dữ

liệu từ cảm biến, ta có thể viết một node sử dụng package `laser_filters`, node này sẽ đăng ký nhận thông tin (subscribe) từ topic `scan`. Sau khi đăng ký, bộ lọc `filter` sẽ tự bắt đầu nhận messages từ cảm biến laser.

2.2. Xây dựng bản đồ 3D mới hàn

Việc này có mục đích tạo ra một bản đồ 3 chiều (3D) có chi phí thấp trong khi vẫn giữ lại tất cả độ chính xác, độ tin cậy và tốc độ quét. Thông thường các máy quét 3D đòi hỏi chi phí và giá thành lên đến hàng chục nghìn dola và càng đắt khi đòi hỏi độ chính xác và chi tiết.

Nói về chức năng, một giải pháp để hạ giá thành sản phẩm là tận dụng máy quét laser 2D nhưng tạo nên dữ liệu 3D. Cảm biến được gắn kết cố định, khi robot dịch chuyển theo 1 trục, dữ liệu quét 2D sẽ được tái tạo chồng lớp, phân tích và kết hợp những dữ liệu 2D này lại sẽ dựng được bản đồ 3D hoàn chỉnh, dữ liệu này được gửi qua kết nối mạng trong hệ thống cho phép phát trực tiếp và tái tạo theo thời gian thực trên cùng một mạng, kết hợp với camera quan sát trợ giúp cho việc giám sát và vận hành (Hình 2).



Hình 2. Xây dựng bản đồ 3D mới hàn

Để lập ra bản đồ 3D, giải pháp được chia làm 3 phần: (1) Bản đồ số hóa và ánh xạ cùng đồng thời (SLAM - Simultaneous Localization and Mapping) cho phép robot nhận thức được môi trường xung quanh và vị trí của nó khi di chuyển; (2) Thuật toán tái lập bản đồ 3D dựa trên dữ liệu cảm biến thu về và môi trường xung quanh robot; (3) Thuật toán điều hướng robot để tránh chướng ngại vật và nhận các dữ liệu cần thiết mà không có sự can thiệp của con người.

2.3. Dò tìm và di chuyển theo đường hàn

Việc đảm bảo robot phải di chuyển dọc theo đường hàn đòi hỏi phải có cảm biến chính xác để tránh robot đi chệch ra khỏi đường hàn, gây mất thời gian và ảnh hưởng đến chất lượng kiểm tra. Dựa vào máy quét laser và thuật toán dò đường, có thể xác định được độ nhô đường hàn với độ phân giải cao (1 mm), giúp robot có thể được định hướng và dò tìm đường hàn chính xác (Hình 3).



Hình 3. Nguyên tắc di chuyển theo đường hàn

Song song một node trích xuất dữ liệu để sử dụng thiết lập bản đồ 3D, một node khác được thiết lập để dành cho bộ dò đường. Dữ liệu phân tích từ scan laser sẽ được lọc và tái dựng lại đường hàn dựa vào độ cao so với mặt phẳng (ở đây mặt phẳng có thể là thân tàu hoặc thùng chứa nhiên liệu). Ngoài ra hai cảm biến từ hỗ trợ tăng độ chính xác khi dò đường hàn được gá trên một bộ điều chỉnh nằm ngang, phía dưới có bi đỡ trên bề mặt vỏ tàu nhằm giữ khoảng cách cố định giữa bộ cảm biến với bề mặt vỏ tàu giúp cho việc xác định đường hàn và di chuyển của robot.

2.3. Giao tiếp giữa robot và máy dò siêu âm mảng pha

Trong phương pháp NDT rất nhiều công nghệ được sử dụng, cũng như có các phương pháp khác nhau để đáp ứng theo từng ứng dụng như phương pháp từ tính – MT, phương pháp thẩm thấu – PT, phương pháp chụp ảnh bức xạ - RT và phương pháp siêu âm – UT. Trong đó phương pháp sử dụng siêu âm để thực hiện việc kiểm tra – đánh giá khuyết tật bên trong các mối hàn nối “Ultrasonic Method” thường được sử dụng rộng rãi.

Và trong phương pháp siêu âm này sẽ bao gồm 2 công nghệ và thiết bị được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới cũng như tại Việt Nam:

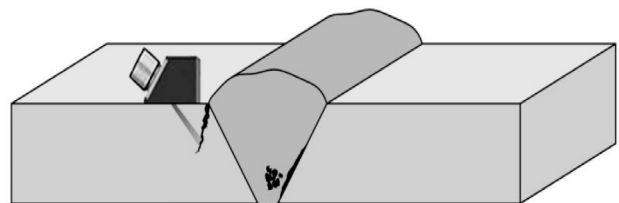
+ Phương pháp Siêu âm thường “Ultrasonic Testing – UT” (Hình 4)

+ Phương pháp Siêu âm Mảng Pha “Phased Array Ultrasonic Testing – PAUT” [3].

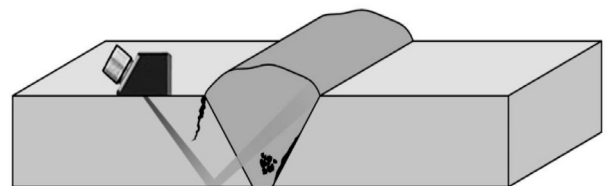
Đối với phương pháp UT, đầu dò siêu âm thông thường cho NDT thường bao gồm hoặc là một biến tử vừa tạo ra vừa thu sóng âm tần số cao, hoặc cặp hai biến tử, một cho phát và một cho thu. Sử dụng sóng dọc với góc 0° và sóng ngang với với các góc khúc xạ cơ bản như 45° hoặc 60° hoặc 70° trong mỗi đầu dò để phát chùm âm duy nhất đi vào chi tiết kiểm tra để

phát hiện và đánh giá chúng. Khi bên trong chi tiết kiểm tra có bất kỳ một lỗi khuyết tật như: nứt, không thấu, ngậm xỉ, rỗ khí ... thì sóng âm sẽ phản xạ từ bề mặt ngăn cách của chúng quay về bộ vi xử lý của thiết bị và sau đó đồng thời dữ liệu sẽ hiển thị dạng sóng A-Scan (biểu diễn theo thời gian và biên độ tín hiệu siêu âm) trên màn hình. Ưu điểm của phương pháp siêu âm thường: (1) Chi phí đầu tư hợp lý và phù hợp; (2) Thiết bị gọn nhẹ và có tính linh hoạt cao. Nhược điểm của phương pháp siêu âm thường (Hình 5): (1) Phát hiện không tốt hoặc có thể sẽ không phát hiện được các khuyết tật nằm gần hoặc khuyết tật nứt trên bề mặt chi tiết kiểm tra (vùng ảnh hưởng nhiệt), do đó rất dễ bị bỏ sót khuyết tật; (2) Dữ liệu kiểm tra chỉ hiển thị dưới dạng xung A-Scan cùng với các thông số liên quan, do đó phương pháp này phụ thuộc và dựa rất nhiều vào kinh nghiệm nhiều năm của thanh sát viên thực hiện ; (3) Vì bị hạn chế bởi số lượng chùm âm và góc phát nên phải quét nhiều hướng khác nhau để không bỏ sót khuyết tật cho toàn bộ khu vực cần kiểm tra, cho nên thời gian kiểm tra lâu và khối lượng không hiệu quả.

Ảnh minh họa về phương pháp UT:

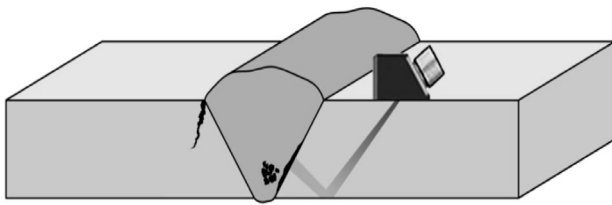


- ↓ Mẫu tấm, gồm các khuyết tật Nứt Cạnh, Ngậm Xỉ và Không Ngấu Vách:
- Đầu dò tại vị trí này chỉ có thể phát hiện được duy nhất khuyết tật Nứt Cạnh.
 - Di chuyển đầu dò ra xa dần mối hàn như hình bên dưới.

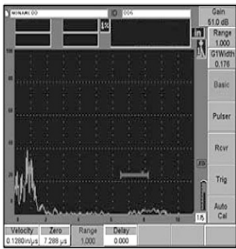


- ↓ Mẫu tấm, gồm các khuyết tật Nứt Cạnh, Ngậm Xỉ và Không Ngấu Vách:
- Đầu dò tại vị trí này sẽ không thể phát hiện được các khuyết tật trên.
 - Di chuyển đầu dò qua phía bên kia của mối hàn như hình bên dưới.

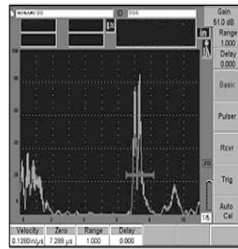
Hình 4. Phương pháp siêu âm thông thường (UT)



↓ Mẫu tấm, gồm các khuyết tật Nứt Cạnh, Ngậm Si và Không Ngấu Vách:
 • Đầu dò tại vị trí này chỉ có thể phát hiện được duy nhất khuyết tật Không Ngấu Vách.



Màn hình hiển thị khi UT không phát hiện được khuyết tật



Màn hình hiển thị khi UT phát hiện được khuyết tật

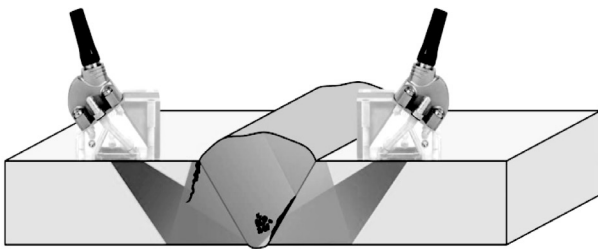
Hình 5. Nhược điểm của phương pháp UT

Từ những hình ảnh minh họa bên trên, chúng ta có thể thấy rằng: Phương pháp UT sẽ mất nhiều thời gian kiểm tra toàn bộ mỗi hàn, một điều rất nguy hiểm là nó có thể bỏ sót khuyết tật.

So với phương pháp siêu âm thường, phương pháp siêu âm mảng pha [2, 4] có đầu dò thường bao gồm từ 16 đến 256 biến tử nhỏ riêng biệt, mỗi biến tử có thể tạo xung riêng rẽ. Chúng có thể được sắp đặt theo dải, vòng tròn, hoặc có hình dạng phức tạp hơn. Cũng như đối với đầu dò thông thường, các đầu dò mảng pha có thể được thiết kế cho sử dụng tiếp xúc trực tiếp, hoặc kết nối với phần mềm để tạo các đầu dò góc, hoặc sử dụng cho kỹ thuật nhúng với sóng âm truyền qua nước tới chi tiết kiểm tra. Hệ thống mảng pha cũng bao gồm thiết bị máy tính tinh vi có khả năng điều khiển đầu dò đa biến tử, thu nhận và số hóa xung quay trở lại và biểu diễn thông tin của xung trên các khổ tiêu chuẩn khác nhau. Không giống như các thiết bị dò khuyết tật siêu âm thông thường, hệ thống mảng pha có thể quét chùm tia dưới cả dải góc khúc xạ hoặc dọc theo đường thẳng, hoặc hội tụ ở những độ sâu khác nhau, do đó tăng tính linh hoạt và khả năng trong thiết lập kiểm tra.

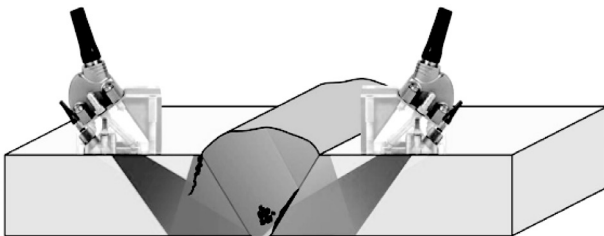
Tiện lợi của công nghệ mảng pha (Hình 6) so với siêu âm thông thường là khả năng sử dụng

nhiều biến tử để hướng, hội tụ và quét chùm tia chỉ với một đầu dò đơn. Hướng chùm tia, thường nói tới quét dạng quạt, có thể sử dụng để vẽ chi tiết ở những góc thích hợp. Điều đó đơn giản đi rất nhiều khi kiểm tra chi tiết có hình dạng phức tạp. Diện tích tiếp xúc của đầu dò nhỏ và khả năng quét chùm tia mà không cần dịch chuyển đầu dò cũng giúp cho việc kiểm tra các chi tiết mà sự tiếp cận cho quét cơ học bị hạn chế. Quét hình quạt cũng được sử dụng nhiều để kiểm tra mối hàn. Khả năng kiểm tra mối hàn với nhiều góc quét từ một đầu dò đã tăng đáng kể khả năng phát hiện các bất thường liên tục. Hội tụ điện tử cho phép tối ưu hình dạng và kích thước của chùm tia tại vị trí có thể xuất hiện khuyết tật, do đó tối ưu khả năng phát hiện. Khả năng hội tụ tại nhiều độ sâu cũng tăng khả năng xác định kích thước các khuyết tật quan trọng cho những kiểm tra lớn. Hội tụ cũng cải thiện được tỉ lệ tín hiệu/nhiều trong các ứng dụng, và quét điện tử qua nhiều các nhóm biến tử cho phép tạo ra hình ảnh C-scan (C-scan là hình ảnh hai chiều biểu diễn hình chiếu từ trên xuống chi tiết kiểm tra) rất nhanh. Tóm lại, ưu điểm của phương pháp siêu âm mảng pha (Hình 7, Hình 8, Hình 9, Hình 10) là: (1) Phát hiện tốt và ít khi bỏ sót các khuyết tật nằm trên/gần bề mặt hoặc sâu bên trong chi tiết kiểm tra; (2) Dữ liệu kiểm tra hiển thị dưới dạng hình ảnh màu 3 chiều trực quan nên giúp các thanh sát viên dễ dàng giải đoán – đánh giá chi thị mà không cần phải có nhiều kinh nghiệm; (3) Có thể kiểm tra được toàn bộ mối hàn và vùng ảnh hưởng nhiệt trong một lần quét nên tiết kiệm được thời gian, do đó có thể đáp ứng được các dự án cần tiến độ nhanh; (4) Đặc biệt, nó có thể thay thế được phương pháp UT và RT mà vẫn đáp ứng được các chuẩn NDT hiện nay như ASME, AWS, API, BS EN,...Nhược điểm: (1) Chi phí đầu tư ban đầu cao; (2) Thiết bị hơi cồng kềnh so với thiết bị siêu âm thường.



- ↓ Mẫu tấm, gồm các khuyết tật Nứt Cạnh, Ngậm Sỉ và Không Ngẫu Vách:
- Sử dụng 02 đầu dò PA và đặt chúng nằm hai bên mỗi hàn, mỗi đầu dò có thể tùy chọn các góc từ 30° đến 70° để phát cùng lúc đi vào chi tiết kiểm tra.
 - Chỉ cần thực hiện quét tuyến tính 02 đầu dò PA này dọc theo mỗi hàn trong một lần quét.
 - Và sự kết hợp này có thể phát hiện hầu như tất cả các khuyết tật bên trong mỗi hàn.

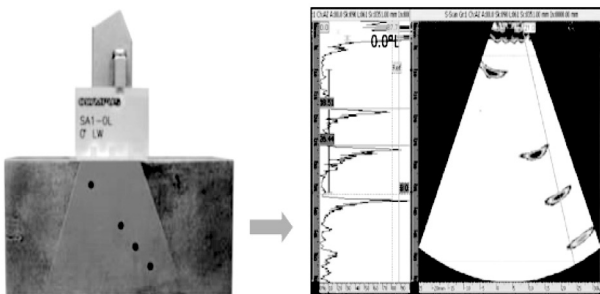
Hình 6. Phương pháp siêu âm mảng pha (PAUT)



- ↓ Mẫu tấm, gồm các khuyết tật Nứt Cạnh, Ngậm Sỉ và Không Ngẫu Vách:
- Khi kết hợp 02 đầu dò PA và 02 đầu dò TOFD, chúng ta hầu như sẽ kiểm tra và phát hiện được tất cả các khuyết tật nằm trong vùng ảnh hưởng nhiệt và mỗi hàn.
 - Sự kết hợp này là một giải pháp lý tưởng để kiểm tra và phát hiện tốt các khuyết tật Nứt trên bề mặt (tại vùng ảnh hưởng nhiệt thuộc vật liệu kim loại cơ bản).

Hình 7. Ưu điểm của phương pháp PAUT

Sử dụng sóng dọc và kết quả hiển thị:

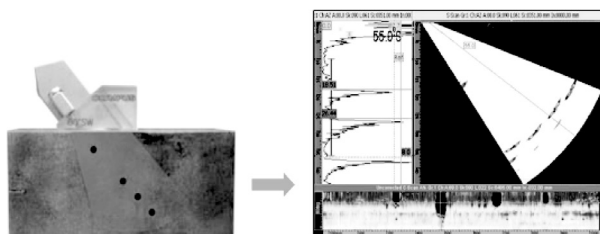


Chùm sóng âm dọc với góc quét kiểu hình quạt tùy chọn từ 30° đến 70° nên bao phủ toàn bộ 04 khuyết tật

Dữ liệu A-Scan và tổ hợp tạo thành ảnh màu với mặt cắt chiếu đứng B-Scan kiểu hình quạt cho 04 vị trí khuyết tật hiển thị trên màn hình thiết bị

Hình 8. Chùm sóng dọc và hiển thị mặt cắt chiếu đứng B-Scan

Sử dụng sóng ngang và kết quả hiển thị:

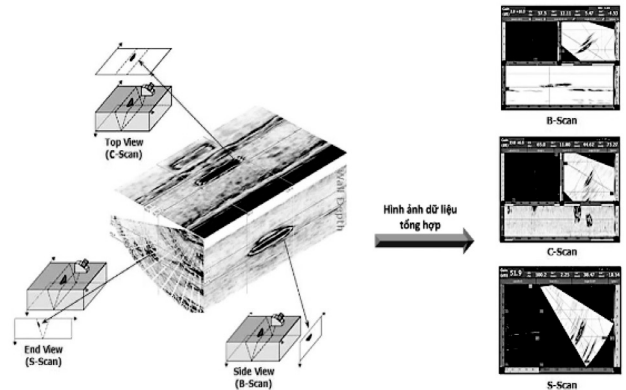


Chùm sóng âm ngang với góc quét kiểu hình quạt tùy chọn từ 30° đến 70° nên bao phủ toàn bộ 4 khuyết tật

Dữ liệu A-Scan và tổ hợp tạo thành ảnh màu với mặt cắt chiếu trên C-Scan và mặt chiếu bên S-Scan cho 4 vị trí khuyết tật hiển thị trên màn hình thiết bị

Hình 9. Chùm sóng ngang và hiển thị mặt cắt chiếu trên

Sử dụng hình ảnh mô phỏng các mặt cắt B-Scan, C-Scan và S-Scan



Hình 10. Lợi thế khai triển 3 mặt cắt hiển thị kết quả quét PAUT

3. Lợi ích kinh tế

Với qui mô hiện tại của xưởng cơ khí thì công suất chế tạo một năm là 10 hệ thống, dựa vào giá vật tư, nguyên liệu, nhiên liệu, năng lượng và khấu hao tài sản, thì chi phí chế tạo 01 hệ thống dựa vào Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 1. Tính cho 1 năm công suất 100% chi phí sản xuất hệ thống robot kiểm tra

STT	Nội dung	Chi phí sản xuất (ngàn đồng)
A. Tổng chi phí sản xuất trong năm đạt 100% công suất		
1	Nguyên vật liệu chính	9.200.000
	Nguyên vật liệu phụ	1.130.000
3	Điện , nước, xăng dầu	50.000
4	Lương, phụ cấp, thuê khoán chuyên môn	620.000
5	Sửa chữa, bảo trì thiết bị, kiểm định, kiểm nghiệm	280.000
6	Chi phí quản lý	200.000
	Cộng A:	11.480.000
B. Chi phí gián tiếp và khấu hao TSCĐ trong năm đạt 100% công suất		
7	Khấu hao thiết bị: - Khấu hao thiết bị cũ - Khấu hao thiết bị mới - Thuê thiết bị	580.000
8	Khấu hao nhà xưởng: - Khấu hao nhà xưởng mới - Khấu hao nhà xưởng cũ	240.000

	Khấu hao chi phí hoàn thiện công nghệ và đào tạo	100.000
10	Tiếp thị, quảng cáo, chi khác	500.000
	Cộng B:	1.420.000
	Tổng chi phí A+B:	12.900.000

Chi phí cho 1 hệ thống:

Tổng chi phí + 20% = 1.290.000 (ngàn đồng)
 + 258.000 (ngàn đồng) = 1.548.000 (ngàn đồng).

Bảng 2. Giá bán dự kiến (tính cho 1 năm đạt công suất 100 %)

STT	Tên sản phẩm	Đơn vị tính	Số lượng	Đơn giá bán (ngàn đồng)	Thành tiền (ngàn đồng)
1	Hệ thống robot kiểm tra khuyết tật	Hệ thống	10	1.750.000	17.500.000

Bảng 3. Hiệu quả kinh tế cho 1 năm đạt công suất 100 %

STT	Nội dung	Thành tiền (ngàn đồng)
1	Tổng số tiền đối ứng thực hiện dự án	6.363.000
2	Tổng chi phí (tính từ bảng 2)	15.480.000
3	Tổng doanh thu (bảng 2)	17.500.000
4	Lãi gộp (3) - (2)	2.020.000
5	Thuế thu nhập doanh nghiệp (25% lãi gộp)	505.000
6	Lãi ròng (4) - (5)	1.515.00
7	Thời gian thu hồi vốn cố định, T, năm	4,2 năm

4. Hướng phát triển

Nhóm nghiên cứu đặt mục tiêu đưa sản phẩm này vào thương mại trong 2 năm tới, đi theo chương trình hỗ trợ thương mại hóa của chính phủ. Thị trường trước mắt nhằm vào ngành đóng tàu biển, tuy nhiên sẽ phát triển sang các ngành khác như dầu khí, kết cấu kim loại trong xây dựng, nhà máy điện v.v. Tiếp theo, kế thừa kinh nghiệm của dự án này, sẽ thăm dò loại robot có thể lặn dưới nước để thực hiện những chức năng đặc thù khác và sẽ được công bố trong những số sau của tạp chí.

Tài liệu tham khảo

- [1] Vũ Dương, Đặng Ngọc Sỹ, Phạm Quyền Anh, Hoàng Thái Hòa và Võ Hoàng Anh “Thiết kế và chế tạo Robot kiểm tra khuyết tật hàn”, Tạp chí Khoa học và công nghệ - Đại học Duy Tân, số 3(28), tr 89-97, tháng 5/2018.
- [2] P.Pugalendhi, D.Veeraraju ,” Use of Phased Array Ultrasonic Testing (PAUT) & Time of Flight Diffraction (TOFD) in Lieu of Radiography Testing on ASME U Stamp Pressure Vessel Fabrication Pfojects, Singapore International NOT Conference & Exhibition 2013, 19-20 July.
- [3] Hung Manh La, Tran Hiep Dinh, Nhan Huu Pham, Quang Phuc Ha, Anh Quyen Pham, “Automated robotic Monitoring and Inspection of Sleel Structure and Bridges”, Robotica (2016) Cambridge University Press 2016.
- [4] Michael Moles, ”Phase array training in Olympus NDT, Olympus NDT, 48 Woerd Avenue, Waltham Massachusetts, USA 02453, 18 Conference on Nondestructive Testing, 16-20 April 2012, Durban, South Africa.

Kết hợp phương pháp phân ngưỡng và Graphcut trong phân tích ảnh y khoa để hỗ trợ chẩn đoán

A combination of threshold and Graphcut method in medical image analysis to assist diagnosis

Nguyễn Lê Mai Duyên^{a,*}, Trương Minh Thuận^a
Mai Duyen Nguyen Le, Minh Thuan Truong

Khoa Điện - Điện tử, Đại Học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Faculty of Electrical & Electronics Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 13/12/2018, ngày phản biện xong: 19/12/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương pháp phân đoạn ảnh dựa vào ngưỡng và Graphcut. Các đặc trưng dựa trên ngưỡng và biên là hướng tiếp cận đối với các bài toán trích xuất đối tượng trong ảnh. Qua đó bài báo tiến hành thực hiện ứng dụng trích xuất, đo kích thước khối u tự động thông qua kỹ thuật phân đoạn dựa vào ngưỡng và Graphcut. Kết quả thực nghiệm cho thấy việc trích xuất khối u khi kết hợp hai phương pháp thì sẽ chính xác hơn.

Từ khóa: phân đoạn, ngưỡng, biên, Graphcut, trích xuất đối tượng, khối u.

Abstract

In this paper, we present a method of segmenting images based on thresholds and Graphcut. Characteristics based on threshold and boundary are the approach to the problem of object extraction in images. Also, we proceed to perform the extracting application, automatically measure the tumor size through threshold-based and graphcut-based techniques. Experimental results show that tumor extraction using a combination of two methods is more accurate.

Keywords: segmentation, threshold, edge, Graphcut, object extraction, brain tumor.

1. Giới thiệu

Xử lý ảnh được ứng dụng trong việc xử lý các ảnh chụp trên không từ máy bay, vệ tinh và các ảnh vũ trụ hoặc xử lý các ảnh trong Y học như ảnh siêu âm, ảnh chụp cắt lớp, vv... Đối với ảnh Y học thường chụp các bộ phận bên trong cơ thể người bằng các thiết bị chuyên dụng như máy X-Quang, máy chụp cắt lớp vi tính, máy chụp cộng hưởng từ, máy chụp mạch não, ... nên ảnh thường không rõ, không sắc nét và quá nhiều thông tin gây khó khăn cho các chuyên gia Y học trong việc chẩn đoán bệnh. Do đó, bài toán nhận dạng ảnh trong Y

học là một bài toán có rất nhiều ý nghĩa thực tiễn và ta có thể thấy rằng để công việc nhận dạng trở nên dễ dàng thì ảnh phải được tách thành các đối tượng riêng biệt, đây là mục đích chính của bài toán phân đoạn ảnh. Nếu phân đoạn ảnh không tốt sẽ dẫn đến sai lầm trong quá trình nhận dạng ảnh, bởi vậy công đoạn phân đoạn ảnh là quá trình then chốt trong quy trình xử lý ảnh nói chung. Trên cơ sở đó, bài báo cũng sẽ trình bày ứng dụng “trích xuất và đo kích thước khối u tự động” và phân tích kết quả thu được thông qua ngôn ngữ Python và thư viện mã nguồn mở OpenCV.

Đã có rất nhiều nghiên cứu đã đưa ra vấn đề phát hiện và trích xuất khối u trong não. Nhìn chung, để thực hiện vấn đề trên thì có rất nhiều phương pháp. Ban đầu, Jean Stawiaski Etienne Decenciere và Francois Bidault [1] sử dụng phương pháp Graphcut và watershed thì kết quả cho thấy chỉ mới vẽ được biên của khối u. Sau đó, Madhumantee Naskar [3] đề xuất phương pháp phân đoạn dựa vào ngưỡng và watershed trên ảnh khối u não, kết quả của phương pháp này giải quyết được bài toán trích xuất khối u.

Tuy nhiên, đối với một số ảnh có khối u nằm ở sát vỏ não thì kết quả trích xuất vẫn chưa hiệu quả. Để giải quyết vấn đề trên thì Wanda Benesova [8] đề xuất phương pháp phân đoạn dựa vào ngưỡng cố định và Graphcut kết hợp với thuật toán loại bỏ vỏ não thì kết quả trích xuất khối u đối với ảnh có khối u nằm sát vỏ não vẫn chính xác.

Qua quá trình nghiên cứu so sánh đối chiếu các phương pháp trích xuất khối u trong não, người ta thường gặp vấn đề là giá trị pixel giữa khối u và phần não còn lại là gần như bằng nhau nên quá trình phân ngưỡng gặp khó khăn. Để giải quyết vấn đề này thì chúng tôi đề xuất một phương pháp cải thiện độ chính xác của kết quả phân tách đối tượng bằng cách kết hợp giải thuật phân ngưỡng tự động Otsu, phân đoạn theo phương pháp Graphcut và chọn độ tương phản thích hợp để tạo mặt nạ lọc khối u ra khỏi ảnh ban đầu.

Ngoài ra, chúng tôi cũng thực hiện việc đo kích thước khối u nhằm giúp các Bác sĩ có thêm thông tin khi chẩn đoán.

Phần còn lại của bài báo được sắp xếp như sau: Phần 2 giới thiệu phương pháp phân đoạn ảnh Y khoa, phần 3 là đề xuất phương pháp phân đoạn ảnh Y khoa, phần 4 là kết quả mô phỏng và thảo luận. Cuối cùng là phần kết luận.

2. Phương pháp phân đoạn ảnh Y khoa

Phân đoạn (segmentation) là một quá trình chia ảnh ra các vùng con khác nhau mà trong mỗi vùng chứa các thực thể có ý nghĩa cho việc phân lớp - mỗi thực thể được xem là một đối tượng

mang những thông tin đặc trưng riêng. Có rất nhiều kỹ thuật phân đoạn ảnh, trong phần này chúng tôi giới thiệu một số kỹ thuật tiêu biểu như: Phân đoạn dựa vào ngưỡng, phân đoạn dựa vào biên, phân đoạn theo miền đồng nhất. Cũng có thể thấy rằng không có một kỹ thuật phân đoạn nào là vạn năng - theo nghĩa là có thể áp dụng cho mọi loại ảnh và cũng không có một kỹ thuật phân đoạn ảnh nào là hoàn hảo.

Phân đoạn ảnh là các thao tác chia nhỏ bức ảnh đầu vào thành các miền hoặc các vật thể con với mức độ tùy theo nhu cầu xử lý. Có rất nhiều kiểu phân đoạn như xác định biên của vật thể, xử lý các vùng ảnh, tách biệt rõ ràng vật thể và nền bằng một ngưỡng,... nhưng tóm lại mục tiêu của phân đoạn ảnh là làm nổi bật hoặc tách hẳn vật thể cần quan tâm ra từ ảnh ban đầu.

Trong các thao tác về xử lý ảnh thì phân đoạn ảnh được xem là thao tác khó nhất và là thao tác quan trọng vì độ chính xác của quá trình phân đoạn ảnh có ý nghĩa quyết định tới các xử lý tính toán sau đó. Phân đoạn có thể đóng vai trò trung tâm trong một số xử lý kỹ thuật như phân tích chất lượng sản phẩm, hoặc là một khâu trung gian cần thiết cho các quá trình xử lý tiếp theo như các xử lý trong Y học.

2.1. Phân đoạn dựa vào ngưỡng

Ngưỡng (threshold) là một khái niệm khá quen thuộc trong xử lý ảnh cũng như rất nhiều giải thuật khác. Nó dùng để chỉ một giá trị mà người ta dựa vào để phân hoạch một tập hợp thành các miền phân biệt.

Biên độ của các tính chất vật lý của ảnh (như là độ phản xạ, độ truyền sáng, màu sắc...) là một đặc tính đơn giản và rất hữu ích. Nếu biên độ đủ lớn đặc trưng cho ảnh thì chúng ta có thể dùng ngưỡng biên độ để phân đoạn ảnh. Ví dụ, biên độ trong bộ cảm biến hồng ngoại có thể phản ánh vùng có nhiệt độ thấp hay vùng có nhiệt độ cao. Đặc biệt, kỹ thuật phân ngưỡng theo biên độ rất có ích đối với ảnh nhị phân như văn bản in, đồ họa, ảnh màu hay ảnh X-quang.

Việc chọn ngưỡng trong kỹ thuật này là một bước vô cùng quan trọng, thông thường người ta tiến hành theo các bước chung như sau:

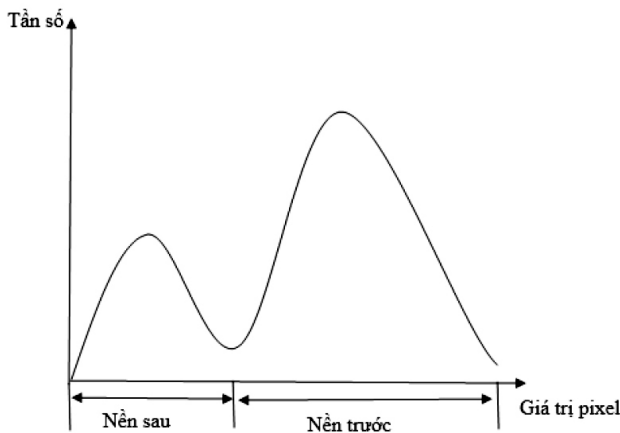
- Xem xét lược đồ xám của ảnh để xác định đỉnh và khe. Nếu ảnh có nhiều đỉnh và khe thì các khe có thể sử dụng để chọn ngưỡng.
- Chọn ngưỡng T sao cho một phần xác định trước η của toàn bộ số mẫu là thấp hơn T.
- Điều chỉnh ngưỡng dựa trên xét lược đồ xám của các điểm lân cận.
- Chọn ngưỡng bằng cách xem xét lược đồ xám của những điểm thỏa tiêu chuẩn đã chọn.

Một thuật toán đơn giản trong kỹ thuật này là: giả sử rằng chúng ta đang quan tâm đến các đối tượng sáng (object) trên nền tối (background), một tham số T - gọi là ngưỡng độ sáng, sẽ được chọn cho một ảnh $f[x,y]$ theo cách:

$$\begin{aligned} \text{If } f[x,y] \geq T \text{ then } f[x,y] &= \text{object} = 1 \\ \text{Else } f[x,y] &= \text{Background} = 0. \end{aligned}$$

Ngược lại, đối với các đối tượng tối trên nền sáng chúng ta có thuật toán sau:

$$\begin{aligned} \text{If } f[x,y] < T \text{ then } f[x,y] &= \text{object} = 1 \\ \text{Else } f[x,y] &= \text{Background} = 0. \end{aligned}$$



Hình 1. Ngưỡng chia các pixel thành nền trước và nền sau

2.1.1. Chọn ngưỡng cố định

Đây là phương pháp chọn ngưỡng độc lập với dữ liệu ảnh. Nếu chúng ta biết trước là chương trình ứng dụng sẽ làm việc với các ảnh có độ tương phản rất cao, trong đó các đối tượng quan tâm rất tối còn nền gần như đồng nhất và rất sáng

thì việc chọn ngưỡng $T=128$ (xét trên thang độ sáng từ 0 đến 255) là một giá trị chọn phù hợp. Phù hợp ở đây hiểu theo nghĩa là số các điểm ảnh bị phân lớp sai là cực tiểu.

Ưu điểm: Đơn giản dễ lập trình.

Nhược điểm: Khó chọn ngưỡng thích nghi với nhiều loại ảnh trong điều kiện ánh sáng khác nhau.

2.1.2. Chọn ngưỡng dựa trên lược đồ (Histogram)

Trong hầu hết các trường hợp, ngưỡng được chọn từ lược đồ độ sáng của vùng hay ảnh cần phân đoạn. Có rất nhiều kỹ thuật chọn ngưỡng tự động xuất phát từ lược đồ xám $\{h[b]\}$ trong đó $b = 0, 1, \dots, 2b-1$ đã được đưa ra. Những kỹ thuật phổ biến sẽ được trình bày dưới đây. Những kỹ thuật này có thể tận dụng lợi thế dữ liệu lược đồ ban đầu mang lại nhằm loại bỏ những dao động nhỏ về độ sáng. Tuy nhiên, các thuật toán làm tron cần phải cẩn thận, không được làm dịch chuyển các vị trí đỉnh của lược đồ.

Lược đồ là một đồ thị dạng thanh biểu diễn tần suất xuất hiện các mức xám của ảnh. Trong đó, trục hoành biểu diễn giá trị mức xám của ảnh có giá trị từ 0 đến 255, trục tung biểu diễn tần suất xuất hiện mức xám của ảnh.

Công thức tổng quát:

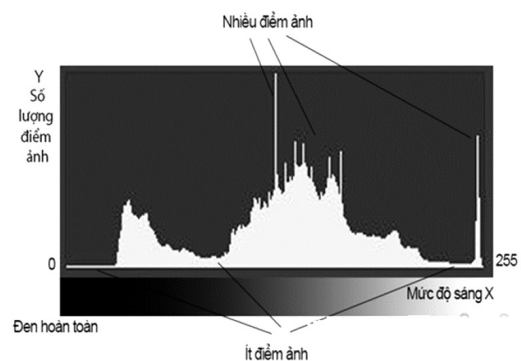
$$P(r_k) = \frac{n_k}{n} \tag{1}$$

Trong đó:

$P(r_k)$: là tần suất xuất hiện mức xám.

n_k : giá trị điểm ảnh tại vị trí k.

n : tổng số điểm ảnh.



Hình 2. Lược đồ xám của ảnh

❖ Thuật toán Otsu's

Otsu's là tên một nhà nghiên cứu người Nhật đã nghĩ ra ý tưởng cho việc tính ngưỡng một cách tự động dựa vào giá trị điểm ảnh của ảnh đầu vào nhằm thay thế cho việc sử dụng ngưỡng cố định.

Trước tiên, sau khi thống kê mức xám trên ảnh ban đầu, chúng ta sẽ nhận được một đồ thị biểu diễn mức xám có hai đỉnh, một đỉnh biểu diễn cho những vùng đối tượng, đỉnh còn lại biểu diễn cho những vùng là nền của ảnh. Theo Otsu's ngưỡng k^* tốt nhất được chọn là giá trị mà tại đó nó làm cho sự chênh lệch σ_b^2 giữa hai đoạn trên đồ thị đạt cực đại. Giá trị σ_b^2 được định nghĩa như sau:

$$\sigma_b^2 = a_1(m_1 - m_t)^2 + a_2(m_2 - m_t)^2 \quad (2)$$

Thay $y a_1 + a_2 = 1$ và $m_t = a_1 m_1 + a_2 m_2$ ta được:

$$\sigma_b^2 = a_1 a_2 (m_1 - m_2)^2 \quad (3)$$

Trong đó, m_1 và m_2 biểu diễn giá trị trung bình

tương ứng với đoạn 1 và đoạn 2, a_1 và a_2 là tần suất xuất hiện của m_1 và m_2 . Tỷ lệ a_j của diện tích đoạn j với tổng diện tích được tính như sau:

$$a_j = \sum_{i \in C_j} p_i \quad j = 1, 2: \text{ tổng xác suất trên đoạn } j \quad (4)$$

Trong đó, p_i là thương của số lần xuất hiện của mức xám thứ i và tổng số lần xuất hiện của tất cả các mức xám cho nên:

$$\sum_{i=0}^{I-1} p_i = 1, \quad (5)$$

với I biểu diễn tổng số những mức xám.

Thông thường, đối với ảnh văn bản, I có giá trị là 256. $C_1(C_2)$ biểu diễn tập hợp tất cả những điểm có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng (lớn hơn) ngưỡng k . Mức xám trung bình m_j được tính như sau:

$$m_j = \sum_{i \in C_j} i * \frac{p_i}{a_j} \quad j = 1, 2 \quad (6)$$

Ngưỡng k^* tốt nhất sẽ được xác định bằng cách tìm ra đỉnh của σ_b^2 .



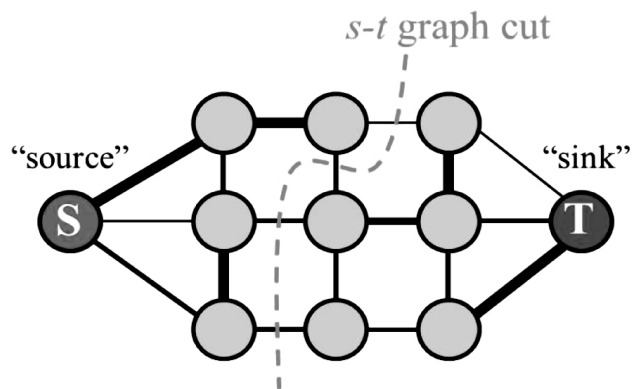
Hình 3. Phân đoạn dựa vào ngưỡng với thuật toán Otsu's

2.2. Phân đoạn với Graphcut

Graphcut là một phương pháp phân đoạn hình ảnh dựa trên việc cắt giảm đồ thị bắt đầu với một hộp giới hạn do người dùng chỉ định xung quanh đối tượng được phân đoạn. Graphcut có nhiều ứng dụng khác nhau trong các vấn đề về thị giác máy tính, ví dụ: phân đoạn hình ảnh, khôi phục hình ảnh và các ứng dụng khác có thể được xây dựng trong điều kiện giảm thiểu năng lượng. Do đó việc cắt giảm đồ thị được sử dụng như là thuật toán phân đoạn cơ bản.

Giả sử $G = \{V, E\}$ là một đồ thị có trọng số trong đó V là một tập hợp các đỉnh và E là một tập hợp các cạnh có trọng số kết nối các nút trong V . Có hai đỉnh đầu cuối đặc biệt, đỉnh nguồn s và đỉnh cuối t . Một s - t cắt $C = (S; T)$ khi loại bỏ một

tập con của các cạnh C từ E , tất cả các đỉnh được phân chia thành hai bộ phận tách, $s = S$ và $t = T$ và không có đường từ s đến t . Vấn đề cắt s - t tối thiểu là tìm một vết cắt C với giá trị tối thiểu, đó là tổng trọng lượng của các cạnh đã loại bỏ.



Hình 4. Một s - t cắt trên đồ thị với hai điểm đầu cuối

Bài báo này nhằm mục đích phân đoạn các mô khối u từ các mô khỏe mạnh khác. Vì chỉ có hai lớp, tức là khối u và các mô khỏe mạnh, đây là một nhiệm vụ phân đoạn nhị phân. Mỗi điểm ảnh được gán một nhãn từ một bộ nhãn $L = \{0; 1\}$, trong đó 1 đại diện cho nhãn của khối u và 0 tương ứng với nhãn của nền. Hàm năng lượng cho phân đoạn nhị phân là:

$$E(f) = \sum_{p \in \Omega} D_p(f_p) + \lambda \sum_{pq \in N} V_{pq}(f_p, f_q) \quad (7)$$

Trong đó, Ω là tập hợp của tất cả các điểm ảnh trong hình ảnh và N là hệ thống vùng lân cận trên Ω và các cặp pixel $(p; q)$ là các điểm ảnh lân cận trong hệ thống vùng lân cận được chấp nhận. $f_p \in L$ biểu thị nhãn được gán cho pixel p . $V_{pq}(f_p, f_q)$ là hình phạt cho các pixel lân cận khi chúng được gán cho các nhãn khác nhau:

$$V_{pq}(f_p, f_q) = w_{pq} * \delta(f_p, f_q) \quad (8)$$

Trong đó:

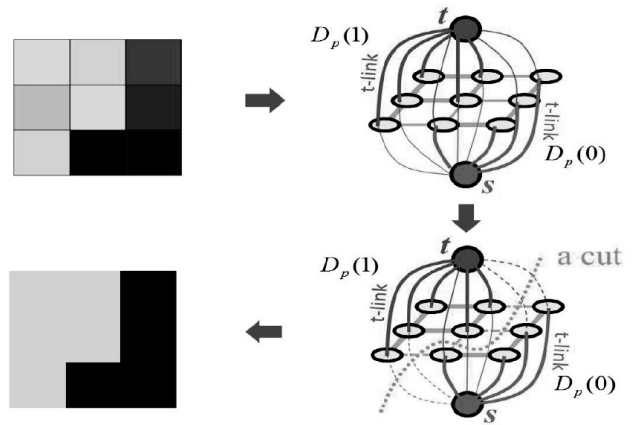
$$\delta(f_p, f_q) = \begin{cases} 1 & \text{với } f_p \neq f_q \\ 0 & \text{với } f_p = f_q \end{cases}$$

Đối với i $V_{pq}(f_p, f_q)$ khi các pixel lân cận có cùng nhãn thì $V_{pq} = 0$ ví dụ: $V_{pq}(0, 0) = 0$.

Hình ảnh 3x3 có nền được gán nhãn là B và đối tượng là O. Sử dụng GMM để mô hình hóa nền trước và sau, GMM sẽ học và tạo phân phối pixel mới. Biểu đồ được tạo từ phân phối pixel này. Các nút trong biểu đồ là pixel. Bổ sung hai nút được thêm vào nút nổi và nút chìm.

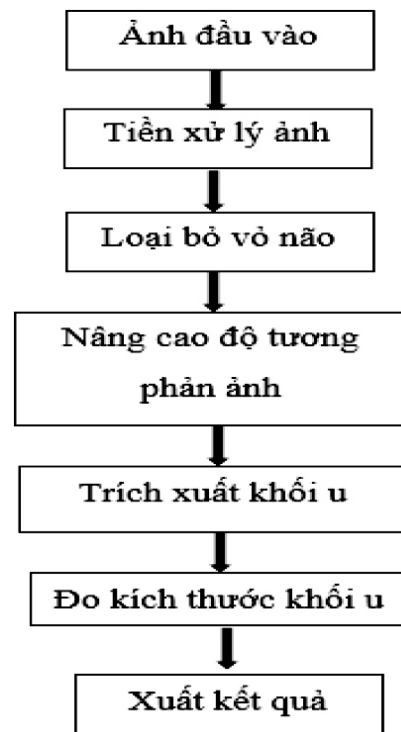
Mỗi điểm ảnh nền trước được kết nối với nút nổi và mỗi điểm ảnh nền được kết nối với nút chìm. Trọng số của các cạnh nối các điểm ảnh với nút nổi được xác định bởi xác suất của pixel là nền trước. Trọng số giữa các pixel được xác định bởi cạnh hoặc điểm tương đồng pixel. Nếu có sự khác biệt lớn về màu pixel, cạnh giữa chúng sẽ có trọng lượng thấp.

Sau đó, thuật toán mincut được sử dụng để phân đoạn biểu đồ. Nó cắt biểu đồ thành hai nút nổi và nút chìm với hàm giá trị tối thiểu. Sau khi cắt, tất cả các điểm ảnh kết nối với nút nổi trở thành tiền cảnh và những điểm kết nối với nút chìm trở thành nền.



Hình 5. Quá trình graphcut

3. Đề xuất phương pháp phân đoạn ảnh Y khoa



Hình 6. Sơ đồ khối quá trình phân đoạn ảnh Y khoa

Ảnh đầu vào: Đây là công đoạn đầu tiên mang tính quyết định đối với quá trình xử lý ảnh Y khoa. Ảnh đầu vào sẽ được thu nhận qua các thiết bị như máy X-Quang, máy chụp cắt lớp vi tính, máy chụp cộng hưởng từ, máy chụp mạch não...

Tiền xử lý ảnh: ở bước này, ảnh sẽ được resize về kích thước chuẩn 330x310 để dung lượng và kích thước ảnh giảm đi, đồng thời rút ngắn được thời gian xử lý ảnh. Khi đưa về kích thước chuẩn thì việc đo kích thước các khối u theo tỉ lệ tương đối với não sẽ chính xác.

Loại bỏ vỏ não: Trước khi vào phân đoạn thì vỏ não phải được loại bỏ. Nếu không loại bỏ vỏ não thì kết quả phân đoạn khối u không chính xác.

Nâng cao độ tương phản: Với những ảnh có độ tương phản giữa khối u và phần não còn lại là tốt thì có thể để độ tương phản mặc định. Tuy nhiên khi tiến hành thực nghiệm trong phần lớn các trường hợp thực tế thì chất lượng ảnh đầu vào không như mong muốn. Vì vậy cần phải tăng độ tương phản ảnh lên để tăng độ chính xác trong quá trình phân đoạn.

Trích xuất khối u: Việc trích xuất đối tượng trong ảnh có rất nhiều kỹ thuật phân đoạn như: phân đoạn dựa vào ngưỡng, phân đoạn dựa vào biên, phân đoạn theo miền đồng nhất, phân đoạn dựa vào đồ thị. Nhưng ở bài báo này chúng tôi sử dụng tập ảnh chuẩn khối u não và nhận thấy rằng kỹ thuật phân đoạn dựa vào ngưỡng và Graphcut là phù hợp cho việc trích xuất khối u.

Đo kích thước khối u: Mục đích nhằm giúp

bác sỹ có thêm thông tin cụ thể về kích thước khối u khi chẩn đoán.

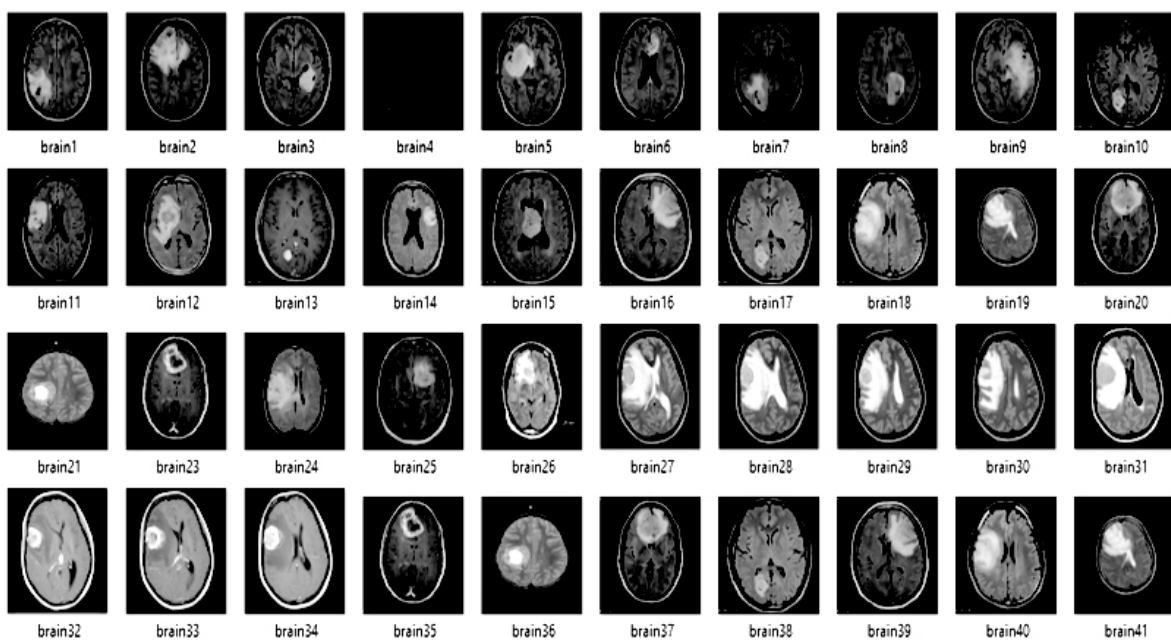
Xuất kết quả: Kết quả phân đoạn ảnh Y khoa sẽ được hiển thị trên màn hình máy tính.

Chúng tôi tiến hành thực nghiệm trên các thông số khác nhau từ đó chọn ra bộ thông số tốt nhất.

Quy trình thực hiện diễn ra theo các bước sau:

3.1. Chuẩn bị tập dữ liệu

Các nguồn ảnh được sử dụng: tập ảnh Y khoa chuẩn từ cơ sở dữ liệu <https://radiopaedia.org/playlists>, ảnh từ Google image. Bài báo thu thập được một số ảnh Y khoa có kích thước và hình dạng các khối u khác nhau. Việc lựa chọn này giúp bài báo khảo sát quá trình phân đoạn ảnh Y khoa sẽ chính xác hơn. Các ảnh được lưu trữ ở định dạng .jpg, .png. Kích thước ảnh có thể rất khác nhau, độ phân giải từ vài trăm Kb đến vài Mb. Việc thu thập ảnh có độ phân giải khác nhau giúp đánh giá khả năng chính xác trong điều kiện thiết bị thu ảnh có chất lượng thấp.

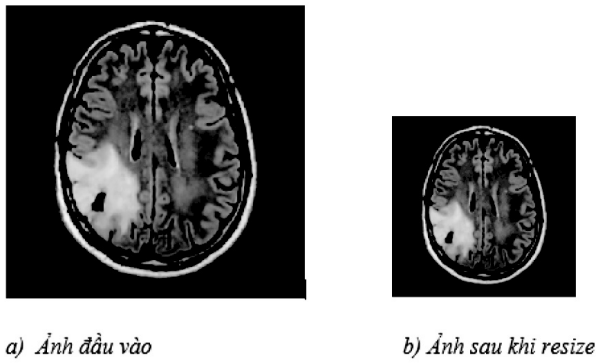


Hình 7. Tập dữ liệu

3.2. Tiền xử lý ảnh

Chuẩn hóa ảnh: Các ảnh đầu vào được resize để dung lượng và kích thước ảnh giảm đi, đồng thời rút ngắn được thời gian xử lý ảnh.

Tất cả ảnh đều được chuẩn hóa với kích thước 330x310. Khi đưa về kích thước chuẩn thì việc đo kích thước các khối u theo tỉ lệ tương đối với não sẽ chính xác.

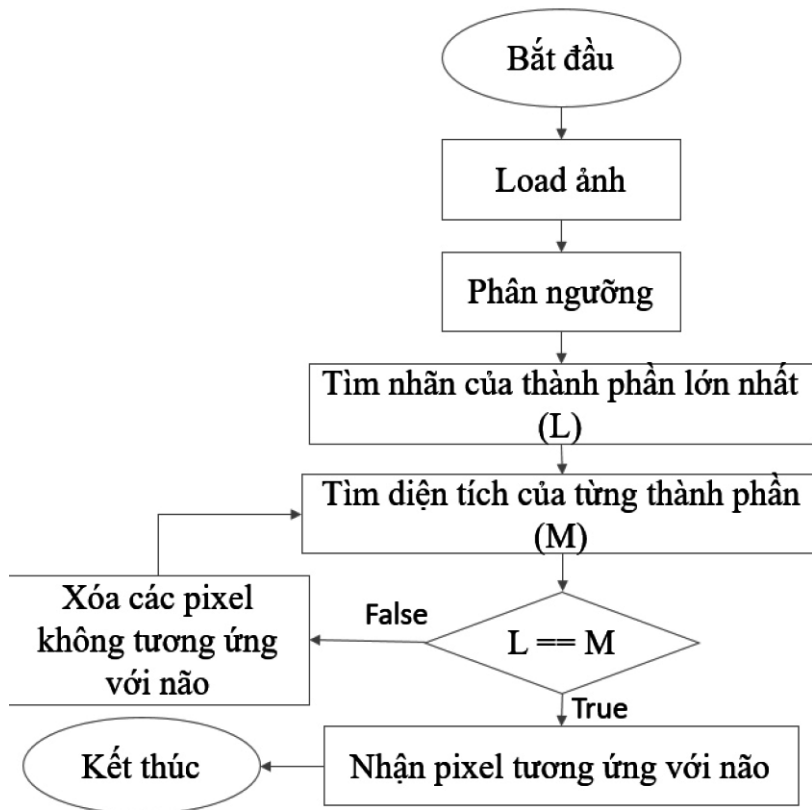


Hình 8. Quá trình chuẩn hóa

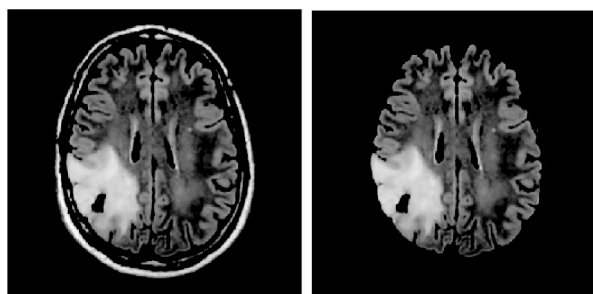
3.3. Loại bỏ vỏ não

Trước khi phân đoạn, vỏ não phải được loại bỏ khỏi ảnh. Trong trường hợp khi các pixel vỏ não có giá trị tương đương với các giá trị của khối u sẽ dẫn đến kết quả xấu trong quá trình phân đoạn.

Vỏ não được loại bỏ tùy thuộc vào mặt nạ được tạo ra. Tạo mặt nạ có nguồn gốc từ kết quả của phương pháp thống kê được gọi là hỗn hợp Gaussians và Otsu's thresholding.



Hình 9. Thuật toán loại bỏ vỏ não

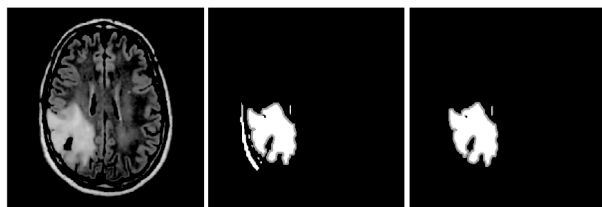


Hình 10. Não đã loại bỏ vỏ não

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy khi không loại bỏ vỏ não thì kết quả của quá trình trích xuất

khối u sẽ không được chính xác. Giá trị pixel của vỏ não và khối u gần như tương đương nên trong

quá trình trích xuất khối u kết quả sẽ có một phần vỏ não đi kèm với khối u.



a) Ảnh đầu vào b) Kết quả không loại bỏ vỏ não c) Kết quả loại bỏ vỏ não

Hình 11. Kết quả thực nghiệm khi không loại bỏ vỏ não và loại bỏ vỏ não

3.4. Nâng cao độ tương phản ảnh

Đầu vào cho phương pháp này là một hình ảnh từ cộng hưởng từ. Bối cảnh của hình ảnh thường có màu đen và các khối u có cường độ cao. Tuy nhiên, dữ liệu được quét với các cài đặt khác nhau gây ra sự khác biệt về cường độ. Nó có nghĩa là trên một số nền hình ảnh không phải là màu đen và các khối u không quá rõ. Nó rất hữu ích cho việc xử lý trong bước kế tiếp, bởi vì hình ảnh có đặc điểm tương tự. Do đó, hình ảnh

được chỉnh sửa phạm vi từ 0 đến 255.



a) Ảnh đầu vào b) Ảnh sau khi tăng độ tương phản

Hình 12. Nâng cao độ tương phản ảnh

Với những ảnh có độ tương phản giữa khối u và phần não còn lại là tốt thì có thể đặt giá trị ngưỡng mặc định. Tuy nhiên trong phần lớn các trường hợp thực tế thì chất lượng ảnh đầu vào không như mong muốn, vì vậy khi tiến hành thực nghiệm, chúng tôi nhận thấy rằng việc chọn ngưỡng và độ tương phản phù hợp là khá quan trọng, góp phần nâng cao thêm chất lượng phân đoạn ảnh. Các kết quả sau là minh chứng cho việc đặt các giá trị contrast phù hợp cho từng ảnh cụ thể:

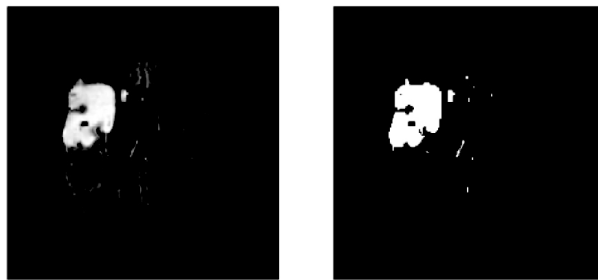
Thông số	Ảnh đầu vào	Loại bỏ vỏ não	Phương pháp Otsu's	Graphcut	Khối u
Contrast = 50					
Contrast = 100					
Contrast = 200					

Bảng 1. Kết quả thực nghiệm điều chỉnh độ tương phản

3.5. Trích xuất khối u

Để trích xuất khối u thì có rất nhiều phương pháp nhưng ở đây chúng tôi kết hợp phương pháp Otsu's và Graphcut. Ảnh được phân ngưỡng để

đưa về ảnh nhị phân (chỉ chứa các giá trị 0 và 1). Vùng ảnh khối u và nền ngoài khối u sẽ có giá trị mức xám 0 (màu đen), phần vùng ảnh khối u có giá trị 1 (màu trắng).



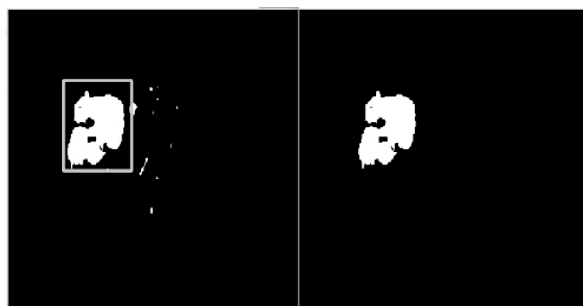
a) Ảnh đầu vào b) Ảnh sau khi sử dụng Otsu's

Hình 13. Phương pháp Otsu's

Ưu điểm:

- Đơn giản dễ lập trình.
- Thay vì việc chọn một ngưỡng cố định thì lớp thuật toán này dựa vào sự phân bố mức xám của các pixel trong ảnh sẽ tính toán một ngưỡng tối ưu phù hợp với từng ảnh Y khoa.

- Kết quả khả năng trích xuất khối u chính xác.
Sau khi sử dụng phương pháp Otsu's thì đã trích xuất được khối u nhưng vẫn còn một số phần tử không phải khối u vẫn còn vì vậy việc kết hợp phương pháp Graphcut và Otsu's sẽ cho kết quả trích xuất khối u chính xác hơn.

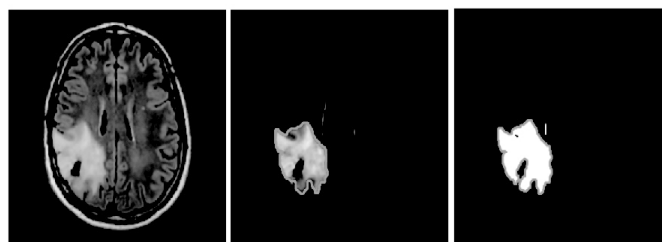


a) Ảnh đầu vào b) Ảnh sau khi sử dụng Graph cut

Hình 14. Phương pháp Graphcut

Graphcut cho phép giới hạn được đối tượng cần phân đoạn và xóa bỏ được những pixel không mong muốn.

Khi không sử dụng phân ngưỡng chỉ đơn thuần sử dụng phương pháp Graphcut thì kết quả trích xuất khối u vẫn còn một phần não đi theo khối u.

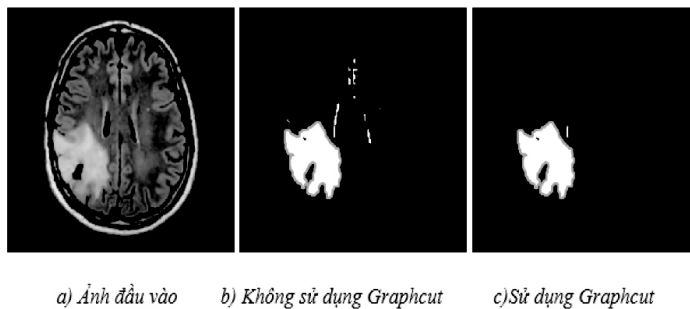


a) Ảnh đầu vào b) Không sử dụng phân ngưỡng c) Sử dụng phân ngưỡng

Hình 15. Kết quả thực nghiệm khi không phân ngưỡng và có phân ngưỡng

Tương tự khi không sử dụng phương pháp Graphcut thì kết quả trích xuất sẽ vẫn còn một số

phần tử não có giá trị pixel tương đương giá trị pixel khối u.



Hình 16. Kết quả thực nghiệm khi không sử dụng Graphcut và có Graphcut

3.6. Đo kích thước khối u

Để xác định kích thước của một đối tượng trong một hình ảnh, trước tiên chúng tôi thực hiện hiệu chuẩn bằng cách sử dụng một đối tượng tham chiếu. Đối tượng tham chiếu của chúng tôi phải có hai thuộc tính:

- Biết kích thước của đối tượng này (về mặt chiều rộng hoặc chiều cao) trong một đơn vị đo được (cm, mm, inches,...).
- Có thể dễ dàng tìm thấy đối tượng tham chiếu này trong một hình ảnh, dựa trên vị trí của đối tượng (chẳng hạn như đối tượng tham chiếu luôn được đặt ở góc trên cùng bên trái của hình ảnh) hoặc thông qua các lần xuất hiện (như là một màu sắc hoặc hình dạng đặc biệt, độc đáo

và khác với tất cả các đối tượng khác trong hình ảnh). Trong cả hai trường hợp, tham chiếu nên được nhận dạng duy nhất theo một cách nào đó.

Để chuyển pixel thành mm thì sử dụng công thức:

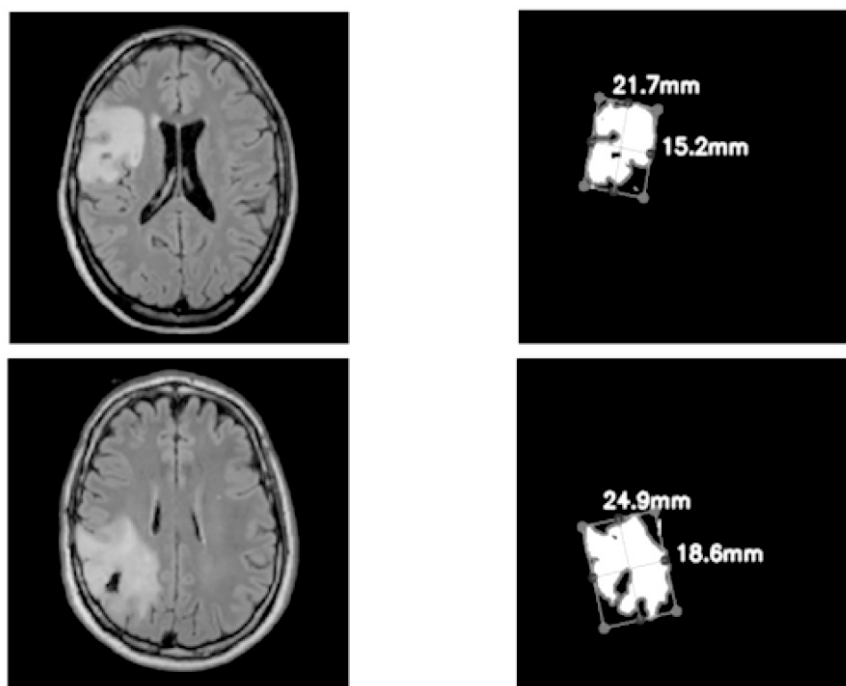
$$\text{pixel_per_metric} = \text{Object_width} * 0.26 \quad (9)$$

Trong đó:

Pixel_per_metric là kích thước của chiều dài (hoặc chiều rộng) của khối u (tính bằng đơn vị mm).

Object_width là chiều dài (hoặc chiều rộng) của khối u (tính bằng pixel).

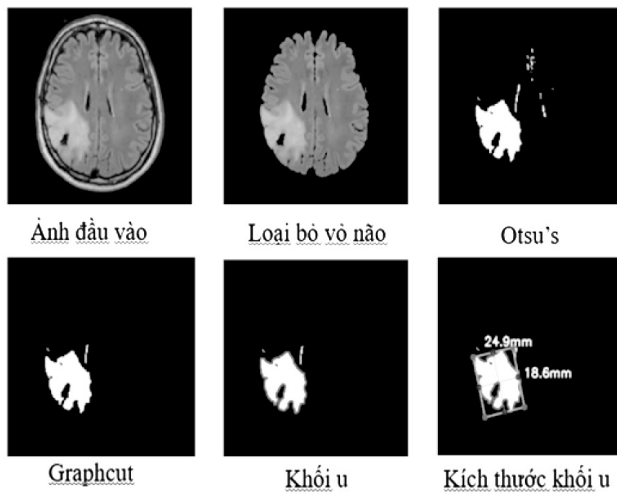
Bây giờ ta sử dụng tỉ lệ pixel_per_metric để đo kích thước khối u theo chiều dài và chiều rộng.



Hình 17. Đo kích thước khối u

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Kết quả



Hình 18. Kết quả các bước thực hiện trên một ảnh

Đầu tiên, ảnh đầu vào được lấy từ tập ảnh chuẩn trong bộ cơ sở dữ liệu. Sau đó, tiến hành loại bỏ vỏ não kết quả chỉ còn lại phần não và khối u bên trong.

Sau khi loại bỏ vỏ não thì tiến hành phân đoạn ảnh với kỹ thuật phân ngưỡng, sử dụng thuật toán tìm ngưỡng tự động với Otsu's. Kết quả của phân ngưỡng với thuật toán Otsu's là khối u và các phần não có giá trị pixel gần bằng với giá trị của khối u.

Sau đó sử dụng phân đoạn với Graphcut để giới hạn lại đối tượng cần phân đoạn để cho kết quả trích xuất chính xác khối u. Sau khi trích xuất được khối u thì tiến hành đo kích thước khối u. Kết quả của bước này cho biết được chiều dài và chiều rộng của khối u.

4.2. Đánh giá kết quả

Tập ảnh	Số lượng	Thông số	Tỉ lệ trích xuất chính xác hình dạng khối u		
			Phương pháp Otsu's	Phương pháp Graphcut	Kết hợp 2 phương pháp
Ảnh có độ tương phản cao	50	Contrast = 100	82%	85%	98%
Ảnh có độ tương phản thấp	50	Contrast = 200	80%	84%	97%

Hình 19. Kết quả thực nghiệm trên bộ cơ sở dữ liệu

Nhận xét:

- Tỉ lệ trích xuất chính xác hình dạng khối u theo phương pháp Otsu's là 82% và phương pháp Graphcut là 85%, cả hai tỉ lệ này thấp hơn tỉ lệ trích xuất chính xác hình dạng khối u khi kết hợp hai phương pháp với nhau. Khi kết hợp giữa hai phương pháp thì sẽ khắc phục được nhược điểm của từng phương pháp đó là vẫn còn phần tử không phải khối u dẫn đến kết quả chính xác thấp hơn.

- Tập ảnh có độ tương phản cao có tỉ lệ trích xuất chính xác hình dạng khối u hơn tập ảnh có độ tương phản thấp. Lý do là tập ảnh có độ tương phản cao thì giá trị pixel giữa khối u và não chênh lệch nhiều nên dễ dàng trích xuất được khối u hơn.

4.3. Kết luận

Bài báo đã thực hiện nghiên cứu một số kỹ thuật phân đoạn ảnh Y khoa cụ thể là tách khối u ra khỏi não. Bài báo đã thực hiện các công việc sau:

- So sánh đánh giá ưu, nhược điểm và khả năng phân đoạn ảnh não cụ thể ở đây là phương pháp Otsu's và Graphcut.

- Kết quả thử nghiệm đảm bảo được quá trình trích xuất ở một số loại ảnh khác nhau. Đối với các bộ dữ liệu được chuẩn bị tốt, điều kiện phù hợp các phương pháp từ bài báo đạt độ chính xác 98%.

- Kích thước của khối u được xác định chính xác dựa theo tỷ lệ tương đối giữa não và khối u.

4.4. Hướng phát triển

- Xử lý trên tập ảnh theo thời gian thực.

- Hình thành kho cơ sở dữ liệu để phục vụ cho khâu training trong machine learning.

- Trong tương lai, có thể mở rộng phân đoạn khối u tự động với tập ảnh 3D.

Tài liệu tham khảo

[1] Jean Stawiaski, Etienne Decenciere and Francois Bidault "Interactive Liver Tumor Segmentation Using Graph-cuts and Watershed ", 2008.

- [2] Vrishali A. Walan, V. K. Jadhav “Detection Of Brain Tumor Using Mri Image”, 2015.
- [3] Madhumantee Naskar “An automated system for brain tumor detection & segmentation “, 2015.
- [4] S. Sushma,R. Devi Kala “Brain tumor segmentation and classification using Graph Cut segmentation and DRLBP”. 2017.
- [5] Athency Antony, Ancy Brigit M.A, Fathima K.A, Dilin Raju, Binish M.C “Brain Tumor Detection and Classification in MRI Images”, 2017.
- [6] Zahra Sobhaninia, Safiyeh Rezaei, Alireza Noroozi, Mehdi Ahmadi, Hamidreza Zarrabi, Nader Karimi, Ali Emami, Shadrokh Samavi “Brain tumor segmentation using deep learning by type specific sorting of images “, 2017.
- [7] Victor Chen and Su Ruan “ Graph cut based segmentation of Brain tumor from MRI images”, 2009.
- [8] Ing. Wanda Benesova, PhD “Segmentation of Brain Tumors from Magnetic Resonance Images using Adaptive Thresholding and Graph Cut Algorithm.”,2016.
- [9] M. A. Balafar, A. R. Ramli, M. I. Saripan, and S. Mashohor. Review of brain MRI image segmentation methods. *Artificial Intelligence Review*,33(3):261–274, 2010.
- [10] N. Gordillo, E. Montseny, and P. Sobrevilla. State of the art survey on MRI brain tumor segmentation. *Magnetic Resonance Imaging*, 31(8):1426–1438, 2013.
- [11] J. Liu, M. Li, J. Wang, F. Wu, T. Liu, and Y. Pan. A Survey of MRI-Based Brain Tumor Segmentation Methods. *Tsinghua Science and Technology*,19(6):578–595, 2014.
- [12] B. H. Menze, A. Jakab, S. Bauer, J. Kalpathy-cramer, K. Farahani, J. Kirby, Y. Burren, et al. The Multimodal Brain Tumor Image Segmentation Benchmark (BRATS). *IEEE*, 34(10):1–32, 2014.
- [13] C. Rother, V. Kolmogorov, and A. Blake. ”Grab-Cut”: Interactive foreground extraction using iterated graph cuts. *ACM Trans. Graph.*, 23(3):309–314, August 2004.
- [14] N. Gordillo, E. Montseny, and P. Sobrevilla. State of the art survey on MRI brain tumor segmentation. *Magnetic Resonance Imaging*, 31(8):1426–1438, 2013.

Mô phỏng sự phát triển của tảo xanh trên bề mặt vữa xi măng bằng phương pháp học máy

Estimating algal colonization on mortar surface using machine learning approach

Hoàng Nhật Đức^{a,*}, Nguyễn Trần Mộng Thùy^b, Nguyễn Duy Tân^c, Trần Thu Hiền^d
Nhat Duc Hoang, Mong Thuy Nguyen Tran, Duy Tan Nguyen, Thu Hien Tran

^a*Viện Nghiên cứu phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*
Institute of Research and Development, Duy Tan University

^b*Công ty CP Tư vấn Đầu tư Xây dựng Hiệp Lực, Rạch Giá, Kiên Giang*
Hiep Luc Investment Consultation Joint-Stock Company, Rach Gia, Kien Giang

^c*Phòng Tài nguyên và Môi trường, Rạch Giá, Kiên Giang*
Department of Resource and Environment, Rach Gia city, Kien Giang province

^d*Khoa Xây Dựng, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*
Faculty of Civil Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 03/11/2018, ngày phản biện xong: 06/12/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/1/2019)

Tóm tắt

Sự phát triển của tảo xanh trên bề mặt công trình làm giảm hiệu suất năng lượng và gây ảnh hưởng lớn đến tính thẩm mỹ của tòa nhà. Vì vậy, sự phát triển của tảo phải được theo dõi và kiểm soát. Nghiên cứu của các tác giả áp dụng các mô hình tính toán dựa trên trí tuệ nhân tạo (AI) để dự báo quá trình phát triển của tảo trên bề mặt kết cấu công trình. Các kết quả thực nghiệm được thu thập từ 539 mẫu vữa bê tông có sự phát triển của tảo xanh. Các mô hình mạng nơ-ron nhân tạo (Artificial Neural Network - ANN) và mô hình phân tích hồi quy đa biến tự thích nghi (Multivariate adaptive regression splines - MARS) được sử dụng cho công tác mô phỏng. Kết quả tính toán cho thấy 2 mô hình AI là các công cụ hữu hiệu để dự báo mức độ phát triển của tảo xanh trên bề mặt vữa bê tông.

Từ khóa: Sự phát triển của tảo, bảo trì công trình, trí tuệ nhân tạo, mạng nơ-ron nhân tạo, mô hình phân tích hồi quy đa biến

Abstract

The development of green algae on mortar surface degrades the energy efficiency and aesthetics of buildings. Thus, the algal development must be monitored and controlled. This study applies artificial intelligence approaches to forecast the development of green algae on building surface. The research data is established by collecting 539 mortar samples. Artificial Neural Network and Multivariate adaptive regression splines have been employed. Experimental result points out that the two AI models are useful tools for predicting algal development on mortar surface.

Keywords: Algal development, building maintenance, artificial intelligence, Artificial Neural Network, multivariate regression analysis.

1. Giới thiệu

Tảo xanh có thể được phát tán bằng gió như bào tử, nấm, phấn hoa, hoặc các dạng hạt khác

và khuếch tán trên mặt tiền tòa nhà được làm bằng vữa [1, 2]. Trong nhiều trường hợp, sự tăng trưởng sinh học gây ra nhiều tác hại khác nhau

cho công trình. Một hậu quả rõ ràng của việc xâm nhập của tảo xanh là nó tạo điều kiện cho các vi sinh vật khác sống trên bề mặt tòa nhà. Theo thời gian, các màng sinh học trở nên phù hợp cho các vi sinh vật đa dạng và phức tạp hơn, bao gồm các vi khuẩn dị dưỡng và nấm [3].

Những màng sinh học này là tác nhân chính cho sự thay đổi hóa học và vật lý của bề mặt tòa nhà và gây ra các hiệu ứng không mong muốn khác nhau cho cấu trúc tòa nhà. Trong nhiều trường hợp, các chất ngoại lai có thể hòa tan các thành phần của vật liệu xây dựng và làm hỏng bề mặt thông qua các chu trình làm ướt và hong khô lặp đi lặp lại; các vi sinh vật dạng sợi có thể thâm nhập vào vật liệu xây dựng và tách các cấu trúc hạt của vật liệu.

Ngoài ra, các vi sinh vật này tăng cường khả năng giữ nước của vật liệu bề mặt và dẫn đến giảm hiệu suất năng lượng của các tòa nhà. Sự xâm nhập của độ ẩm gây nên cả vấn đề sức khỏe thể chất và tinh thần cho người dân. Xét về tính thẩm mỹ của tòa nhà, sự tăng trưởng của tảo xanh có thể ảnh hưởng đáng kể đến bề mặt của mặt tiền bằng sự đổi màu và sự bám dính của các hạt bụi bẩn.

Sự xâm chiếm của tảo thường tạo điều kiện cho sự hiện diện của lớp vỏ và lớp vỏ cứng phức tạp mà rất khó loại bỏ [4]. Do đó, sự xuất hiện và phát triển của vi sinh vật trên bề mặt công trình có thể dẫn đến tổn thất kinh tế đáng kể cho chủ sở hữu do chi phí bảo trì và sửa chữa. Vì vậy, sự phát triển của tảo phải được theo dõi và kiểm soát nghiêm ngặt để giảm thiểu hậu quả có hại cho kết cấu của các tòa nhà.

Các phương pháp điều trị dự phòng thường liên quan đến việc sử dụng các chất chống thấm và chất diệt khuẩn để chống lại sự phát triển của vi sinh vật. Tuy nhiên, các hóa chất này có thể bị rửa trôi hoặc có thể bị phân hủy do vi khuẩn và vi sinh vật [5]. Vì các biện pháp khác nhau đòi hỏi các chi phí khác nhau và mỗi biện pháp thích hợp cho một số giai đoạn phát triển của tảo trên bề mặt tòa nhà, sự hiểu biết và dự báo tốt hơn về sự tăng trưởng của tảo có thể rất hữu ích cho việc xây dựng bảo trì.

Các nghiên cứu khác nhau đã nghiên cứu sự phát triển của tảo trên các bề mặt của kết cấu xây dựng. Bên cạnh các yếu tố môi trường, tỷ lệ phát triển của tảo đã được minh chứng là có phụ thuộc vào khả năng tiếp nhận sinh học của vật liệu [6]. Khả năng tiếp nhận sinh học của vật liệu đề cập đến khả năng của một vật liệu được xâm chiếm bởi các sinh vật sống; và nó liên quan đến các đặc điểm vật chất ảnh hưởng đến sự neo đậu và sinh trưởng của sinh vật.

Ngoài ra, các thông số vật liệu bao gồm độ nhám bề mặt, độ xốp bề mặt, độ pH bề mặt, độ ẩm và cấu trúc/kết cấu của vật liệu đã được chứng minh là ảnh hưởng đến các yếu tố xâm nhập của tảo. Tuy nhiên, các nghiên cứu định lượng liên quan đến quá trình xâm nhập của tảo, nhằm dự báo sự tăng trưởng của tảo, hiếm khi được thực hiện do tính chất phức tạp của vấn đề.

Gần đây, phương pháp học máy dựa trên trí tuệ nhân tạo có khả năng mô phỏng các quá trình phi tuyến, có thể cung cấp các giải pháp thay thế khả thi cho mô hình định lượng của quá trình phát triển của tảo. Trí thông minh nhân tạo sử dụng các kỹ thuật thống kê để cung cấp cho hệ thống máy tính khả năng tự tìm hiểu và khai phá từ dữ liệu mà không được lập trình một cách rõ ràng. Do các ưu điểm của chúng, các phương pháp trí tuệ nhân tạo để ước lượng tốc độ phát triển của tảo trên bề mặt công trình cần được xây dựng và kiểm chứng thêm.

Mục tiêu của nghiên cứu là xây dựng các mô hình dự báo quá trình phát triển của tảo trên bề mặt kết cấu dựa trên mạng nơron nhân tạo (Artificial Neural Network - ANN) và mô hình phân tích hồi quy đa biến tự thích nghi (Multivariate adaptive regression splines - MARS) dựa trên các kết quả thực nghiệm. Các kết quả thực nghiệm được thu thập từ 539 mẫu vữa bê tông được thu thập từ các nghiên cứu trước [7, 8]. Nghiên cứu sẽ đánh giá mức độ chính xác của mô hình, so sánh kết quả mô phỏng của các mô hình trí tuệ nhân tạo (ANN và MARS) với phương pháp truyền thống

là phân tích hồi quy đa biến (Multiple Linear Regression - MLR).

2. Dữ liệu thực nghiệm

Một bộ số liệu, bao gồm 539 thí nghiệm trên tảo xanh *Klebsormidium flaccidum*, đã được thu thập từ các nghiên cứu trước đây [8]. Sự phát triển của tảo trên bề mặt vữa là biến số được đo đạc và khảo sát. Bốn mươi chín hỗn hợp vữa được làm bằng xi măng, cát silic và phụ gia. Hỗn hợp vữa được đúc thành các khuôn nhựa có kích cỡ $50 \times 50 \times 1$ cm, được lưu trữ ở $21 \pm 1^\circ\text{C}$ và $95 \pm 5\%$ độ ẩm tương đối trong 7 ngày trước khi được cắt thành các mẫu $20 \times 8 \times 1$ (cm). Tất cả các mẫu vữa được thực hiện theo tiêu chuẩn NF-EN 196-1. Các mẫu vữa này sau đó được thử nghiệm cho

khả năng sinh sản của tảo. Trên mỗi loại vữa, ba mẫu thử được thực hiện để nâng cao độ tin cậy của kết quả thí nghiệm.

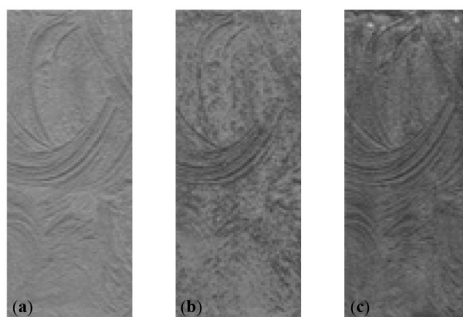
Trong quá trình thí nghiệm, bề mặt vữa đã được phun dung dịch từ một hệ thống treo tảo xanh. Lưu ý rằng trong suốt các thí nghiệm, các thông số bao gồm tốc độ phun dung dịch, cường độ ánh sáng, nhiệt độ, nồng độ ban đầu của huyền phù tảo, và độ nghiêng góc của mẫu được giữ cố định. Trong nghiên cứu này, sáu yếu tố ảnh hưởng (độ nhám bề mặt, độ xốp, độ pH bề mặt, độ thấm thấu, loại xi măng và giai đoạn phát triển của tảo) được sử dụng để mô hình hóa tốc độ sinh trưởng của tảo xanh *Klebsormidium flaccidum* trên bề mặt vữa.

Bảng 1. Mô tả thống kê của tập dữ liệu

Biến số		Đơn vị	Min	Trung bình	Trung vị	Độ lệch chuẩn	Max
X1	Độ nhám	(μm)	23.50	104.30	61.75	75.70	281.25
X2	Độ rỗng	(%)	10.64	25.28	31.00	10.17	37.18
X3	pH bề mặt		8.70	10.02	9.05	1.24	12.15
X4	Hệ số thấm	(10-10m/s)	4.05	19.13	17.07	14.46	53.07
X5	Loại xi măng		0.00	0.33	0.00	0.47	1.00
X6	Diện tích phát triển	(%)	0.50	50.05	50.00	31.55	100.00
Y	Thời gian phát triển	(day)	2.00	27.00	20.00	20.00	96.00

Hình 1 thể hiện ba mẫu khi 0,5% (a), 50% (b) và 100% (c) bề mặt vữa được thuộc địa bởi tảo xanh *Klebsormidium flaccidum*. Hơn nữa, thời gian thuộc địa (Y) là khoảng thời gian (được đo trong ngày) cần thiết cho tảo để đạt được các giai

đoạn thuộc địa (từ 0,5% đến 100%), được sử dụng như đầu ra mô hình (Y). Các mô tả thống kê về thời gian thuộc địa cũng như sáu yếu tố ảnh hưởng nói trên trong tập dữ liệu được cung cấp trong Bảng 1.



Hình 1. Minh họa các bề mặt vữa có tảo xanh: (a) 0.5% độ che phủ bề mặt; (b) 50% độ che phủ bề mặt; (c) 100% độ che phủ bề mặt

3. Các phương pháp trí tuệ nhân tạo

3.1. Mạng nơron nhân tạo

Mạng nơron nhân tạo (Artificial Neural Network), được gọi tắt là mạng nơron ANN, là một mô hình xử lý thông tin phỏng theo cách thức xử lý thông tin của các hệ nơron sinh học. Nó được tạo lên từ một số lượng lớn các phần tử (gọi là phần tử xử lý hay nơron) kết nối với nhau thông qua các liên kết (gọi là trọng số liên kết) làm việc như một thể thống nhất để giải quyết một vấn đề cụ thể nào đó [9]. Một mạng nơron nhân tạo được cấu hình cho một ứng dụng cụ thể (nhận dạng mẫu, phân loại dữ liệu,...) thông qua một quá trình học từ tập các mẫu huấn luyện [10]. Về bản chất, học chính là quá trình hiệu chỉnh trọng số liên kết giữa các nơron.

Nhiệm vụ đặt ra là huấn luyện mạng nơron để thực hiện xấp xỉ hàm số $f: X \in R^D \rightarrow Y \in R^1$; trong đó, D là số thuộc tính đầu vào [11]. Một mô hình ANN, bao gồm các lớp đầu vào, lớp ẩn và lớp đầu ra. $W1$ và $W2$ biểu diễn tương ứng các ma trận trọng lượng của lớp ẩn và lớp đầu ra; N biểu thị số lượng nơron trong lớp ẩn; $b_1 = [b_{11}, b_{12}, \dots, b_{1N}]$ biểu thị véc tơ phân cực của lớp ẩn; b_2 là véc tơ phân cực của lớp đầu ra; f_A biểu thị hàm kích hoạt (ví dụ, log-sigmoid).

Cấu trúc ANN được sử dụng để phân tích hồi quy được biểu diễn như sau [7]:

$$f(X) = b_2 + W_2 \times (f_A(b_1 + W_1 \times X)) \quad (1)$$

Nói chung, các ma trận trọng lượng và véc tơ phân cực của một ANN được thực hiện thông qua quá trình sử dụng quy tắc đẩy lùi lỗi. Hơn nữa, sai số quân phương (MSE) được sử dụng như một hàm mục tiêu để thực hiện cấu trúc ANN cho chức năng tính toán xấp xỉ hàm:

$$MSE = \min_{W_1, W_2, b_1, b_2} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M e_i^2 \quad (2)$$

3.2. Mô hình phân tích hồi quy đa biến tự thích nghi (MARS)

MARS, đề xuất bởi Friedman [12], là một phương pháp để xây dựng các phương trình dùng

để mô hình hóa dữ liệu. Phương pháp này chia không gian các biến số đa chiều thành các miền con của các biến dự đoán và thiết lập mối quan hệ ánh xạ giữa các biến dự đoán X và biến đầu ra Y [13].

MARS sử dụng các hàm tuyến tính từng phần để phù hợp với từng miền cục bộ và sử dụng một phương pháp thích ứng để xác định mô hình tổng hợp. Theo Friedman [12], MARS có thể được coi là sự tổng quát hóa hồi quy tuyến tính từng bước hoặc một biến thể của cây hồi quy với mục đích đạt được khả năng mô hình hóa tốt hơn so với phương pháp hồi quy thông thường. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra MARS là một công cụ AI có khả năng mô tả các mối tương quan phức tạp giữa các biến số [14 - 16].

Một mô hình MARS được thể hiện thông qua một loạt các hàm cơ bản đơn giản mô tả mối quan hệ giữa các biến đầu vào và đầu ra. Một hàm cơ sở được hiển thị như sau:

$$b_m(x) = \max(0, C - x) \text{ hoặc } b_m(x) = \max(0, x - C) \quad (3)$$

trong đó b_m biểu thị một hàm cơ sở; x là biến đầu vào; C đại diện cho tham số ngưỡng được sử dụng để chia phạm vi ban đầu của x thành các không gian cục bộ. Dạng tổng quát của mô hình được thể hiện như sau:

$$f(x) = \alpha_0 + \sum_{m=1}^M \alpha_m b_m(x) \quad (4)$$

với $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_M$ là hệ số trọng số của mô hình MARS; $f(x)$ đại diện cho đầu ra của mô hình. M là số lượng hàm cơ bản.

Việc thiết lập mô hình MARS được chia thành hai bước: bước 1 và bước 2. Trong bước 1, các hàm cơ sở được thêm vào mô hình để chúng có thể giúp giảm lỗi mô phỏng; quá trình này chấm dứt khi đạt đến số lượng hàm cơ bản tối đa. Bước thứ hai nhằm mục đích giảm hiện tượng 'overfitting' bằng cách cắt tỉa các hàm cơ bản dư thừa; mỗi mô hình con của MARS được đánh giá bằng chỉ số xác thực chéo tổng quát (GCV):

$$GCV = MSE / (1 - \frac{k + 0.5c(k-1)}{n})^2 \quad (5)$$

trong đó MSE là viết tắt của sai số trung bình của mô hình được tính toán với dữ liệu huấn luyện.

k biểu thị số hàm cơ sở. n đại diện cho số quan sát trong dữ liệu huấn luyện. c là hệ số phạt; Friedman [12] and Jekabsons [17] khuyến nghị nên tìm kiếm tham số này trong phạm vi [2, 4].

4. Kết quả mô phỏng sự phát triển của tảo xanh với ANN và MARS

Để đánh giá sự chính xác của các mô hình hồi quy đã được xây dựng, nghiên cứu, bài báo sử dụng 3 chỉ số $RMSE$ (căn bậc 2 của trung bình của tổng bình phương sai số), $MAPE$ (giá trị trung bình của tỷ lệ giữa sai số và giá trị thực tế của biến số), và R^2 (hệ số xác định) [18]. Chỉ số $RMSE$ cho biết giá trị của độ lệch chuẩn của sai khác giữa giá trị của giá trị tỷ lệ diện tích vừa bao phủ thực tế và giá trị tỷ lệ diện tích vừa bao phủ được tính toán ra từ mô hình. Nếu $RMSE$ càng nhỏ thì mô hình càng chính xác. Chỉ số $MAPE$ cho biết giá trị trung bình của tỷ lệ sai số (giữa giá trị thực tế và giá trị tính toán) và giá trị thực tế. Thêm vào đó, để phục vụ cho quá trình xây dựng mô hình tính toán, 90% dữ liệu được dùng để huấn luyện các mô hình, 10% còn lại được sử dụng cho quá trình kiểm chứng.

Để phục vụ cho việc kiểm chứng tính ưu việt của các mô hình ANN và MARS, kết quả của 2 mô

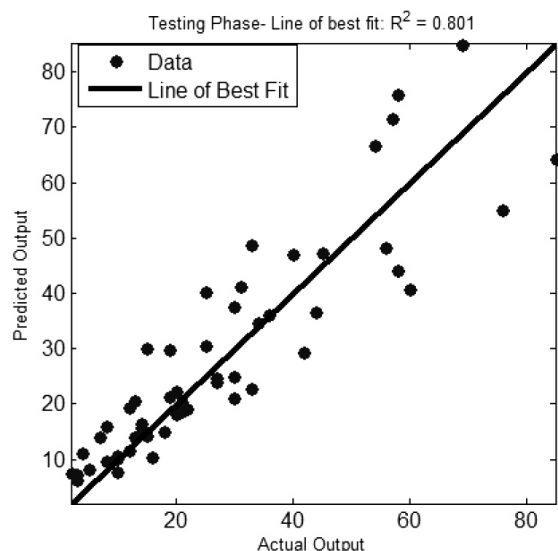
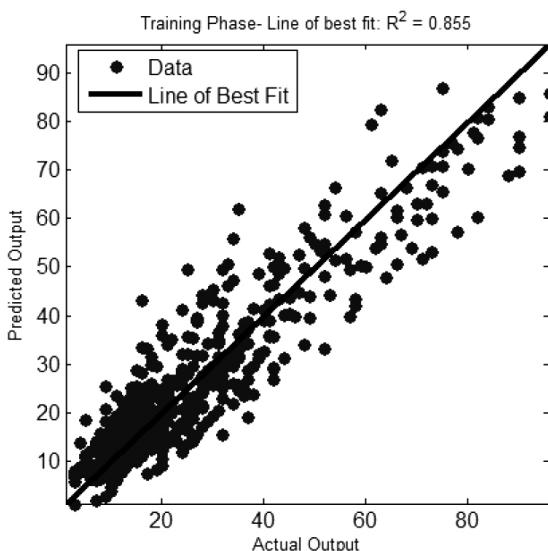
hình này được đem ra so sánh với mô hình phân tích hồi quy đa biến truyền thống. Kết quả của mô hình hồi quy đa biến sử dụng 6 biến dự báo ($X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$) cho kết quả như sau $RMSE = 13.203$, $MAPE = 75.716\%$, $MAE = 10.387$, và $R^2 = 0.581$. Thêm vào đó, mô hình ANN đã được huấn luyện với các thông số được cho như sau:

- Số nơron đầu vào NI = 6
- Số nơron đầu ra NO = 1
- Số nơron trong lớp ẩn NR = 3 đến 9
- Hàm kích hoạt: Sigmoid

Bảng 2. Kết quả tính toán từ mô hình ANN

Chỉ số	ANN						
	Nr = 3	Nr = 4	Nr = 5	Nr = 6	Nr = 7	Nr = 8	Nr = 9
RMSE (%)	12.04	11.66	11.52	10.95	9.00	10.86	12.42
MAPE	37.24	41.98	47.50	41.22	37.71	35.24	46.97
MAE	8.22	8.60	8.72	7.74	6.84	7.69	8.58
R ²	0.64	0.66	0.68	0.70	0.80	0.71	0.62

Kết quả tính toán của mô hình ANN được cho trong Bảng 2 với số nơron trong lớp ẩn là 7 cho kết quả tốt nhất: $RMSE = 9.00$, $MAPE = 37.71\%$, $MAE = 6.84$, và $R^2 = 0.80$. Kết quả này cho thấy sự cải thiện về độ chính xác so với mô hình truyền thống MLR. So sánh giữa dữ liệu thực tế và dữ liệu tính toán từ mô hình ANN được minh họa trong Hình 2.



Hình 2. Kết quả tính toán từ mô hình ANN: dữ liệu thực tế và dữ liệu tính toán từ mô hình (nơron = 7)

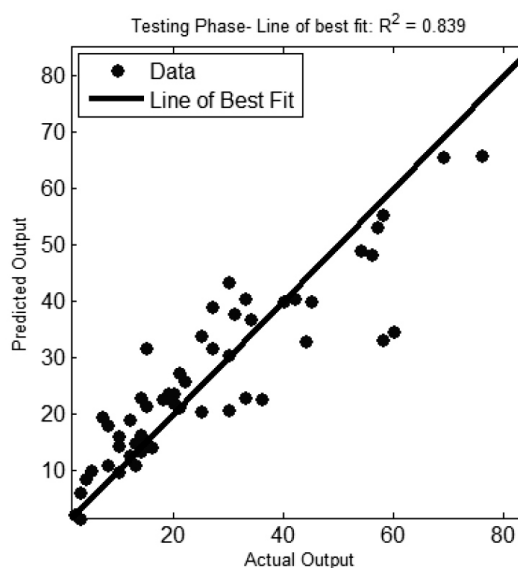
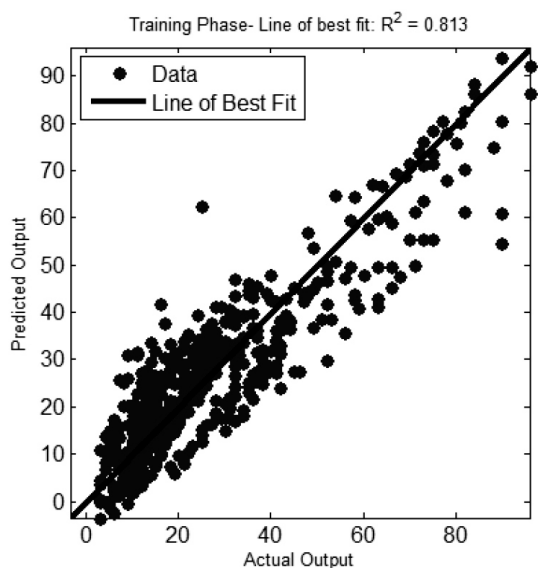
Mô hình MARS dùng cho quá trình tính toán sử dụng các hàm được viết bởi Jekabsons [17].

Kết quả của mô hình MARS trong quá trình huấn luyện kiểm chứng được tóm tắt trong Bảng 3

với số hàm cơ bản $f_{max} = 5, 10, 15,$ và 20 . Mô hình MARS với $f_{max} = 15$ cho kết quả tốt nhất: $RMSE = 8.25,$ $MAPE = 33.56\%,$ $MAE = 7.31,$ và $R^2 = 0.73$. Kết quả này cho thấy sự cải thiện về độ chính xác so với mô hình MLR ($RMSE = 13.203,$ $MAPE = 75.716\%,$ $MAE = 10.387$). So với mô hình ANN ($RMSE = 9.00,$ $MAPE = 37.71\%,$ $MAE = 6.84,$ và $R^2 = 0.80$), chỉ số $RMSE$ và $MAPE$ của MARS tốt hơn. Hình 3 mô tả kết quả tính toán từ mô hình MARS.

Bảng 3. Kết quả tính toán từ mô hình MARS

Chi số	MARS			
	$f_{max} = 5$	$f_{max} = 10$	$f_{max} = 15$	$f_{max} = 20$
RMSE (%)	14.29	10.41	8.25	8.26
MAPE	61.26	38.61	33.56	32.48
MAE	11.19	7.31	6.19	6.00
R^2	0.49	0.73	0.84	0.83



Hình 3. Kết quả tính toán từ mô hình MARS

5. Kết luận

Nghiên cứu trong bài báo đã áp dụng các mô hình tính toán dựa trên học máy để thực hiện dự đoán mức độ dự báo quá trình phát triển của tảo trên bề mặt kết cấu công trình, nhằm cung cấp cho các đơn vị bảo trì tòa nhà một công cụ hiện đại trong việc dự báo sự phát triển của tảo trên bề mặt vữa. Các kết quả thực nghiệm được thu thập từ 539 mẫu vữa bê tông được thu thập từ các nghiên cứu trước. Các mô hình ANN và MARS đã cho thấy tính ưu việt trong khả năng mô phỏng và dự báo so với phương pháp phân tích hồi quy đa biến truyền thống. Hướng nghiên cứu tiếp theo của đề tài là tiến hành các thí nghiệm để thu thập các dữ liệu về sự phát triển của tảo xanh tại môi trường Việt Nam đặc biệt là các vùng mưa nhiều và có khí hậu phù hợp cho sự phát triển của tảo trên bề mặt công trình.

Tài liệu tham khảo

- [1] H. Barberousse, B. Ruot, C. Yéprémian, G. Boulon, An assessment of façade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria, *Build. Environ.*, 42 (2007) 2555-2561.
- [2] E. Dalod, A. Govin, R. Guyonnet, P. Grosseau, C. Lors, D. Damidot, Influence of the chemical composition of mortars on algal biofouling, *In. Proc. of the International Conference on Calcium Aluminate*, May 2014 Palais des Papes, Avignon, France, 2014, pp. 523 - 534.
- [3] C.C. Gaylarde, Morton, L.H.G., Deteriogenic biofilms on buildings and their control: a review, *Biofouling*, 14 (1999) 59-74.
- [4] C. Saiz-Jimenez, Deposition of anthropogenic compounds on monuments and their effect on airborne microorganisms, *Aerobiologia*, 11 (1995) 161-175.
- [5] M. Burkhardt, T. Kupper, S. Hean, R. Haag, P. Schmid, M. Kohler, M. Boller, Biocides used in building materials and their leaching behavior to

- sewer systems, *Water Sci. Technol.*, 56 (2007) 63-67.
- [6] T.-H. Tran, N.-D. Hoang, Predicting algal appearance on mortar surface with ensembles of adaptive neuro fuzzy models: a comparative study of ensemble strategies, *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, (2018).
- [7] T.-H. Tran, N.-D. Hoang, Predicting Colonization Growth of Algae on Mortar Surface with Artificial Neural Network, *Journal of Computing in Civil Engineering*, 30 (2016) 04016030.
- [8] T.-H. Tran, N.-D. Hoang, Estimation of algal colonization growth on mortar surface using a hybridization of machine learning and metaheuristic optimization, *Sādhanā*, 42 (2017) 929-939.
- [9] N.-D. Hoang, D. Tien Bui, GIS-Based Landslide Spatial Modeling Using Batch-Training Back-propagation Artificial Neural Network: A Study of Model Parameters, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 239-254.
- [10] C.M. Bishop, *Pattern Recognition and Machine Learning (Information Science and Statistics)* Springer (April 6, 2011), ISBN-10: 03873107382011.
- [11] M.T. Hagan, H.B. Demuth, M.H. Beale, O.D. Jesús, *Neural Network Design (2nd Edition)*, Martin Hagan; 2 edition (September 1, 2014), ISBN-10: 09717321162014.
- [12] J.H. Friedman, Multivariate Adaptive Regression Splines, *Ann. Statist.*, 19 (1991) 1-67.
- [13] A. Parsaie, A.H. Haghiabi, M. Saneie, H. Torabi, Prediction of energy dissipation on the stepped spillway using the multivariate adaptive regression splines, *ISH J. Hydraul. Eng.*, 22 (2016) 281-292.
- [14] A. Gholampour, I. Mansouri, O. Kisi, T. Ozbakkaloglu, Evaluation of mechanical properties of concretes containing coarse recycled concrete aggregates using multivariate adaptive regression splines (MARS), M5 model tree (M5Tree), and least squares support vector regression (LSSVR) models, *Neural Computing and Applications*, (2018).
- [15] D.K. Roy, B. Datta, Multivariate Adaptive Regression Spline Ensembles for Management of Multilayered Coastal Aquifers, *Journal of Hydrologic Engineering*, 22 (2017) 04017031.
- [16] N.-D. Hoang, C.-T. Chen, K.-W. Liao, Prediction of chloride diffusion in cement mortar using Multi-Gene Genetic Programming and Multivariate Adaptive Regression Splines, *Measurement*, 112 (2017) 141-149.
- [17] G. Jekabsons, ARESLab: Adaptive Regression Splines toolbox for Matlab/Octave, Technical report, Riga Technical University, available at <http://www.cs.rtu.lv/jekabsons/>, (2016).
- [18] N.Đ. Hoàng, A.Đ. Phạm, Xây dựng mô hình hồi quy đa biến để tính toán cường độ chịu nén của hỗn hợp bê tông tính năng cao, *Journal of Science and Technology*, 2 (2016) 9-14.

Ảnh hưởng của biến dạng trục lên tính chất quang của đơn lớp GeS

Effect of uniaxial strain on optical properties of monolayer GeS

Nguyễn Văn Chương^a, Ngô Thị Anh^b, Cáp Kim Hoàng^c, Nguyễn Ngọc Hiếu^{d,*}
Van Chuong Nguyen, Thi Anh Ngo, Kim Hoang Cap, Ngoc Hieu Nguyen

^aKhoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Hà Nội, Việt Nam

Department of Mechanical Engineering, Le Quy Don Technical University, Ha Noi, Viet Nam

^bTrường Cao đẳng Giao thông Vận tải Trung ương V, Đà Nẵng, Việt Nam

The Central Transport College No. V, Da Nang, Viet Nam

^cKhoa Khoa học Tự nhiên, Trường Cao đẳng Sư phạm Quảng Trị, Quảng Trị, Việt Nam

Department of Natural Sciences, Quang Tri Teaching Training College, Quang Tri, Viet Nam

^dViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, Viet Nam

(Ngày nhận bài: 26/12/2018, ngày phản biện xong: 08/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng trục lên các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS. Các tính toán đã chỉ ra rằng, phổ quang học của đơn lớp GeS là có tính dị đẳng hướng cao. Hệ số hấp thụ của đơn lớp GeS có giá trị lớn trong miền năng lượng từ 4,5 eV đến 6,0 eV. Ảnh hưởng của biến dạng lên các tham số quang học của đơn lớp GeS thể hiện rõ trong miền năng lượng hơn 5 eV.

Từ khóa: Đơn lớp GeS, tính chất quang, biến dạng trục, lý thuyết phiếm hàm mật độ

Abstract

We studied the effect of uniaxial strain on the optical characteristics of monolayer GeS using density functional theory. Calculated results have shown that the optical spectrum of single-layer GeS is highly anisotropic. The absorption coefficient of the monolayer GeS is high in the energy region from 4.5 eV to 6.0 eV. The effect of uniaxial strain on the optical parameters of the monolayer GeS expresses clearly in the energy region greater than 5 eV.

Keywords: Monolayer GeS, optical properties, uniaxial strain, density functional theory

1. Mở đầu

Từ khi được khám phá vào năm 2001 [1], graphene đã trở thành một trong những đối tượng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trong suốt hơn 15 năm qua [2]. Tuy nhiên, là vật liệu bán kim loại với vùng cấm bằng không, graphene có những hạn chế nhất định trong việc ứng dụng

vào trong các thiết bị và linh kiện điện tử, chẳng hạn như các transistor dựa trên graphene [3] và sự không tương thích giữa graphene và các linh kiện điện tử silicon [4]. Bên cạnh việc tìm cách khắc phục nhược điểm này của graphene, một hướng nghiên cứu mới trong vài năm gần đây, đó là tìm kiếm các vật liệu có cấu trúc tương tự graphene để

thay thế nó. Các nghiên cứu này tập trung vào các vật liệu hai chiều như phosphorene, antimonene, các vật liệu kim loại chuyển tiếp (transition metal dichalcogenide - TMD), monochalcogenides... Khác với graphene, các vật liệu hai chiều này là các bán dẫn, với những tính chất thú vị và tiềm năng ứng dụng đầy hứa hẹn, như photodetector [5, 6], transistor hiệu ứng trường (FETs) [7, 8]. Những tiềm năng ứng dụng này đã thúc đẩy các nhà khoa học tiếp tục nghiên cứu các tính chất vật lý nổi trội của các loại vật liệu này và tìm kiếm các tiềm năng ứng dụng của chúng đối với các linh kiện điện tử và quang điện tử hiệu năng cao.

Vật liệu GeS ở dạng khối đã được nghiên cứu từ lâu [9] tuy nhiên, đến nay đơn lớp GeS vẫn chưa được thực nghiệm tổng hợp thành công. Một vài nghiên cứu thực nghiệm gần đây đã tổng hợp được các lớp nano GeS với kích thước khoảng 3 nm [10]. Tuy nhiên, đã có nhiều nghiên cứu lý thuyết về đơn lớp GeS trong thời gian qua [11 – 13]. Các nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, đơn lớp GeS là vật liệu bền cơ học và bền nhiệt. Các tính toán bằng mô phỏng động học đã tiên đoán được rằng đơn lớp GeS có thể tồn tại đến nhiệt độ 800 K và hoàn toàn có thể tổng hợp được bằng thực nghiệm trong tương lai gần [13]. Xu và các cộng sự đã chỉ ra rằng, đơn lớp GeS là vật liệu bán dẫn với vùng cấm xiên và các đặc trưng quang học của nó là rất bất đẳng hướng [14]. Tính chất dị đẳng hướng này của đơn lớp GeS có thể làm cho nó trở thành một vật liệu có khả năng ứng dụng cao trong các thiết bị quang điện tử như trong các bộ lọc phân cực tuyến tính. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu các tính chất quang học của đơn lớp GeS biến dạng trục bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Ảnh hưởng của các biến dạng trục theo các hướng khác nhau lên các đặc trưng quang học như hằng số điện môi, hệ số hấp thụ hay độ phản xạ quang học... của đơn lớp GeS cũng đã được tập trung nghiên cứu và thảo luận trong bài báo này.

2. Phương pháp tính toán

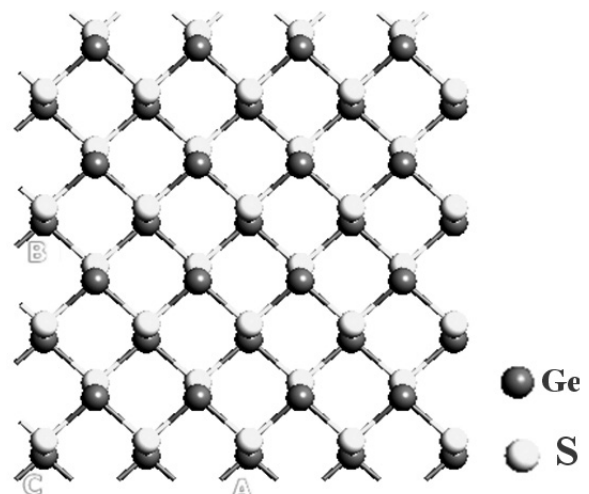
Trong bài báo này, các tính toán được thực hiện bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (density functional theory – DFT) với các gần

đúng gradient tổng quát (Generalized Gradient Approximations – GGA) của hàm Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15, 16]. Trong các tính toán DFT này, giá trị ngưỡng của năng lượng là 500 eV. Để loại bỏ các tương tác có thể giữa các lớp GeS lân cận, chúng tôi đã sử dụng một khoảng chân không 20 Å theo phương vuông góc với bề mặt hai chiều của vật liệu. Để tối ưu cấu trúc hình học của GeS, quá trình tối ưu được thực hiện cho đến lúc lực tác dụng lên mỗi nguyên tử là nhỏ hơn 10^{-3} eV/Å và ngưỡng hội tụ đối với năng lượng là 10^{-6} eV.

Sử dụng lý thuyết nhiễu loạn hàm mật độ, chúng tôi tập trung nghiên cứu các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS như hằng số điện môi, hệ số hấp thụ và độ dẫn quang của vật liệu. Để khảo sát ảnh hưởng của biến dạng trục lên các tham số quang học, chúng tôi sử dụng định nghĩa biến dạng $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, trong đó l_0 và l lần lượt là hằng số mạng của vật liệu trước và sau biến dạng.

3. Kết quả và thảo luận

Đơn lớp GeS là vật liệu có cấu trúc trục thoi (orthorhombic structure) được mô tả như Hình 1. Cấu trúc lục giác không đồng phẳng (puckered honeycomb lattice) của GeS là dị đẳng hướng theo các hướng dọc theo các trục zigzag và armchair. Ở trạng thái cân bằng, các hằng số mạng của đơn lớp GeS lần lượt là $a = 3,675$ Å và $b = 4,474$ Å. Kết quả tính toán này của chúng tôi phù hợp với số liệu đạt được của các nghiên cứu trước đây [17].



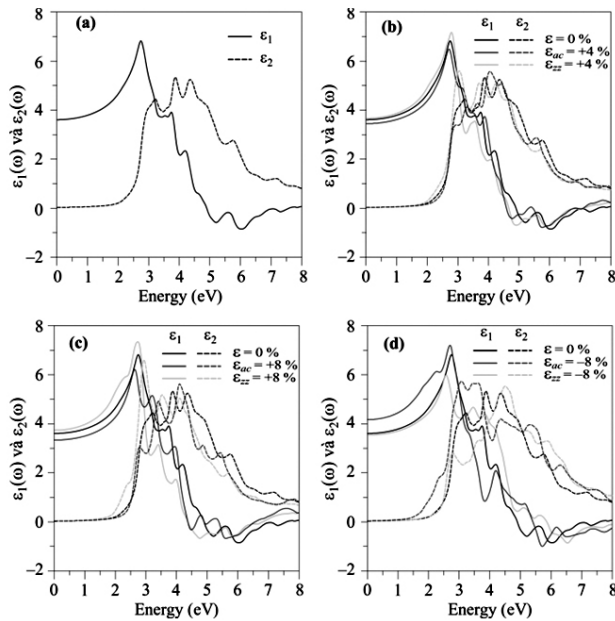
Hình 1. Cấu trúc hình học của vật liệu hai chiều đơn lớp GeS

Để bắt đầu cho các tính toán về các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS, chúng tôi tiến hành tính toán các hằng số điện môi của đơn lớp GeS $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, trong đó $\epsilon_1(\omega)$ và $\epsilon_2(\omega)$ lần lượt là phần thực và phần ảo của hằng số điện môi. Thông thường, phần ảo $\epsilon_2(\omega)$ sẽ được tính toán trước, sau đó, chúng ta sẽ tìm được phần thực $\epsilon_1(\omega)$ bằng phép biến đổi Kramers-Kronig. Thật vậy, phần ảo $\epsilon_2(\omega)$ của hằng số điện môi được tính theo công thức [18]

$$\epsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{mn'\sigma} \langle kn\sigma | p_i | kn'\sigma \rangle \langle kn'\sigma | p_j | kn\sigma \rangle \times f_{kn}(1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega), \quad (1)$$

trong đó, ω là tần số góc của bức xạ điện từ, V là diện tích của ô đơn vị, p là toán tử xung lượng, e và m lần lượt là điện tích và khối lượng của điện tử, $|kn\rangle$ là hàm sóng của tinh thể với vector sóng là \vec{k} . f_{kn} là hàm phân bố Fermi-Dirac và σ là spin tương ứng với trị riêng E_{kn} . Bằng phép dịch chuyển Kramers-Kronig, phần thực $\epsilon_1(\omega)$ của hằng số điện môi được viết dưới dạng [18, 19]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2)$$



Hình 2 (a) biểu diễn sự phụ thuộc của các phần thực và ảo của hằng số điện môi vào năng lượng của bức xạ điện từ ở trạng thái cân bằng. Từ Hình

2 (a), chúng ta thấy rằng, ở miền năng lượng thấp (nhỏ hơn 3 eV), trong hằng số điện môi thì phần thực $\epsilon_1(\omega)$ có giá trị lớn hơn phần ảo $\epsilon_2(\omega)$. Tuy nhiên, ở miền năng lượng lớn hơn thì ngược lại, và đặc biệt là trong miền năng lượng lớn hơn 5 eV, phần thực $\epsilon_1(\omega)$ của hằng số điện môi nhận giá trị âm. Khi đơn lớp GeS bị biến dạng theo hai hướng là dọc theo trục zigzag và dọc theo trục armchair, từ Hình 2 (b,c,d) chúng ta thấy rằng phổ quang học của đơn lớp GeS là dị đẳng hướng.

Hình 2. Phần thực và phần ảo của hằng số điện môi của đơn lớp GeS ở trạng thái cân bằng $\epsilon = 0$ (a), khi bị biến dạng kéo 4% (b), biến dạng kéo 8% (c), và biến dạng nén 8% (d). ϵ_{ac} và ϵ_{zz} dùng để chỉ biến dạng dọc theo trục armchair và zigzag trong mặt phẳng hai chiều của đơn lớp GeS.

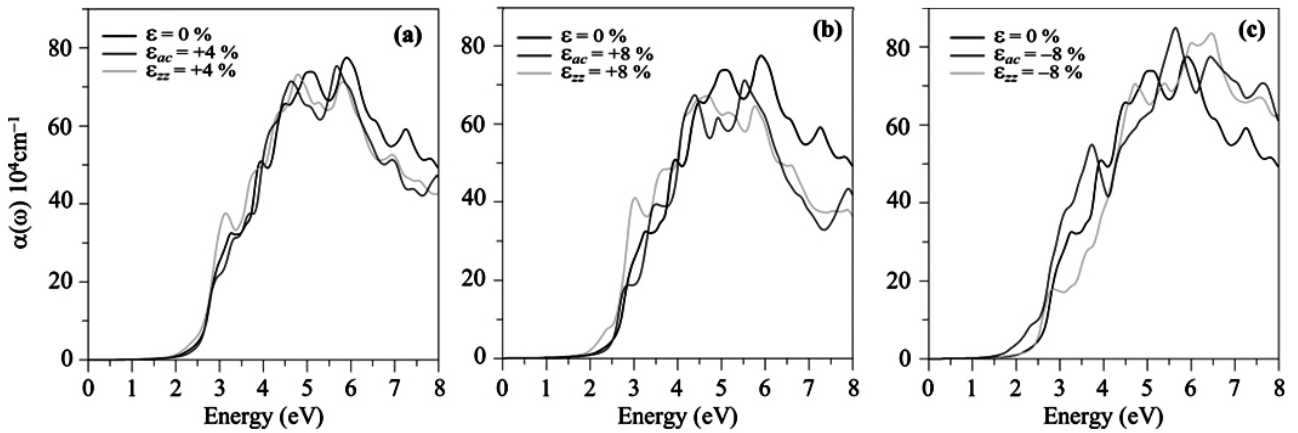
Hệ số hấp thụ được tính toán bằng biểu thức [20]

$$\alpha^{ij}(\omega) = \frac{2\omega k^{ij}(\omega)}{c}, \quad (3)$$

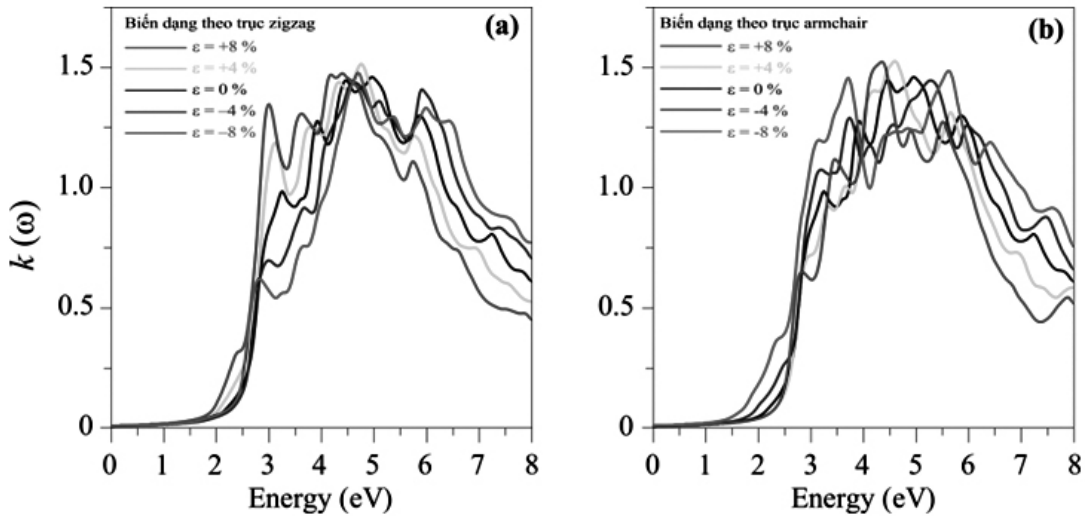
trong đó, c là vận tốc ánh sáng trong chân không và k^{ij} là chỉ số tắt dần. Chỉ số k^{ij} được tính thông qua hằng số điện môi theo biểu thức [20]

$$k^{ij}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2} - \epsilon_1^{ij}(\omega) \right]^{1/2}. \quad (4)$$

Các tính toán về hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ và chỉ số tắt dần $k^{ij}(\omega)$ của đơn lớp GeS bị biến dạng được biểu diễn lần lượt ở Hình 3 và 4. Từ Hình 3 chúng ta thấy rõ ràng rằng, tính chất dị hướng của trong phổ hấp thụ thể hiện càng rõ khi độ biến dạng càng lớn (xem Hình 3(c)). Bên cạnh đó, về mặt độ lớn, chúng ta thấy rằng, ảnh hưởng của biến dạng lên hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ và chỉ số tắt dần $k^{ij}(\omega)$ trong miền năng lượng từ 0 đến 2 eV là gần như không đáng kể và ở miền năng lượng cao hơn thì vai trò của biến dạng càng rõ ràng. Giá trị của hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ và chỉ số tắt dần $k^{ij}(\omega)$ tăng nhanh khi năng lượng của trường ngoài lớn hơn 2 eV. Đặc biệt, ở miền năng lượng từ 5 eV đến 8 eV, trong khi biến dạng kéo làm giảm hệ số hấp thụ của đơn lớp thì biến dạng nén lại làm tăng giá trị của hệ số hấp thụ.



Hình 3. Ảnh hưởng của biến dạng trục lên hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ của đơn lớp GeS: (a) khi bị biến dạng kéo 4% (b), biến dạng kéo 8% (c) và biến dạng nén 8% (d). $\epsilon = 0$ dùng để chỉ vật liệu không bị biến dạng.



Hình 4. Ảnh hưởng của biến dạng trục lên hệ số tắt dần $k(\omega)$ của đơn lớp GeS: (a) biến dạng dọc theo trục zigzag và (b) biến dạng dọc theo trục armchair.

Độ phản xạ quang học được tính thông qua các thành phần của hằng số điện môi và chỉ số tắt dần bằng biểu thức [20]

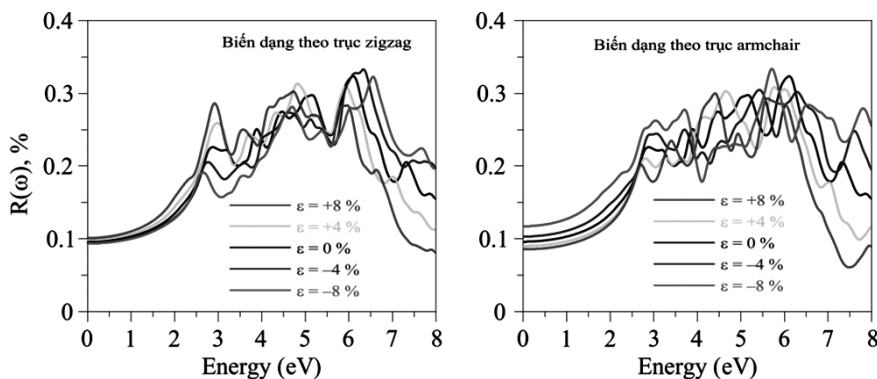
$$R^{ij}(\omega) = \frac{(n^{ij} - 1)^2 + k^{ij^2}}{(n^{ij} - 1)^2 - k^{ij^2}} = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1^{ij} + i\epsilon_2^{ij}} - 1}{\sqrt{\epsilon_1^{ij} + i\epsilon_2^{ij}} + 1} \right|^2, \quad (5)$$

trong đó, n^{ij} là hệ số phản xạ được tính thông qua biểu thức

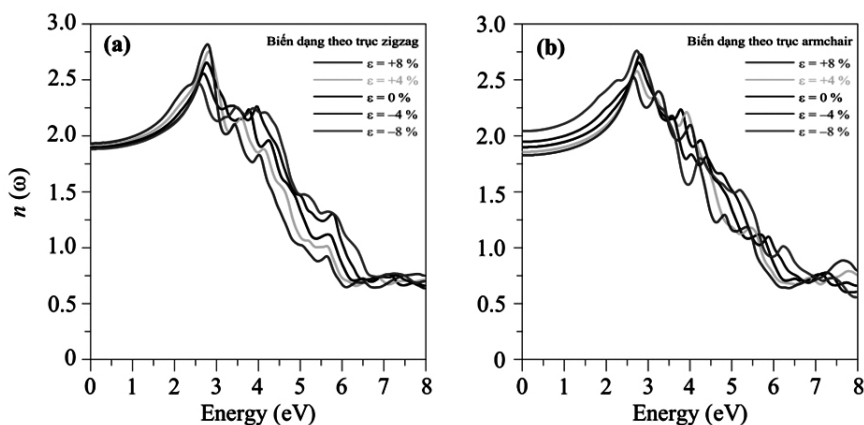
$$n^{ij}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2} + \epsilon_1^{ij}(\omega) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Từ Hình 5(a), chúng ta thấy rằng ảnh hưởng của biến dạng dọc theo trục zigzag lên độ phản xạ quang học trong miền năng lượng từ 0 đến 2,5 eV hầu như là không đáng kể. Trong khi đó, ảnh hưởng

của biến dạng dọc theo trục armchair trong miền năng lượng này đã là rõ nét (Hình 5(b)). Đặc biệt hơn, ở miền năng lượng thấp này, trong khi biến dạng dọc theo trục armchair làm tăng độ phản xạ quang học của đơn lớp GeS. Nhìn chung, vai trò của biến dạng thể hiện càng rõ ràng ở miền năng lượng lớn. Hệ số phản xạ n^{ij} của đơn lớp GeS biến dạng trong miền năng lượng từ 0 đến 8 eV cũng được trình bày trong Hình 6. Chúng ta thấy rằng, hệ số phản xạ tăng trong miền năng lượng thấp (nhỏ hơn 3 eV) rồi giảm khá nhanh trong miền năng lượng lớn hơn. So với các đặc trưng quang học khác, đường biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số phản xạ vào năng lượng là khá tron.



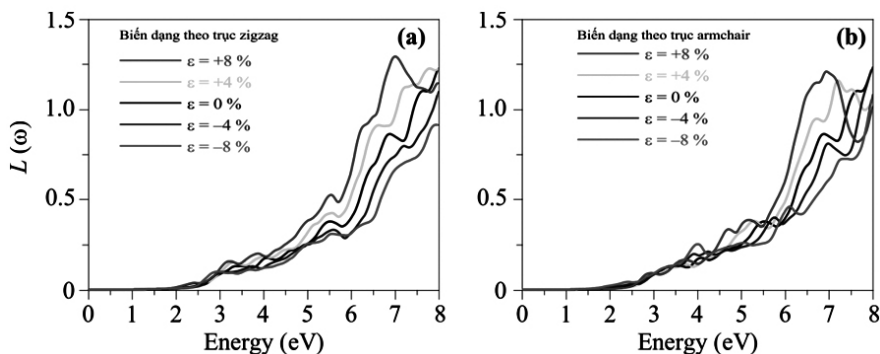
Hình 5. Độ phân xạ quang học $R(\omega)$ của đơn lớp GeS biến dạng: (a) biến dạng dọc theo trục zigzag và (b) biến dạng dọc theo trục armchair.



Hình 6. Hệ số phân xạ $n^j(\omega)$ của đơn lớp GeS biến dạng: (a) biến dạng dọc theo trục zigzag và (b) biến dạng dọc theo trục armchair.

Cuối cùng, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của biến dạng lên sự mất mát năng lượng của điện tử $L(\omega)$ (Electron energy loss spectrum). Sự mất mát năng lượng của điện tử cũng được tính thông qua hằng số điện môi $L(\omega) = -Im(\epsilon^{-1})^j$. Hình 7

cho thấy rằng, giá trị $L(\omega)$ tăng theo năng lượng của bức xạ điện từ. Khi bị biến dạng, theo cả hai hướng, chúng ta thấy rằng, trong khi biến dạng kéo làm tăng giá trị của $L(\omega)$ thì biến dạng nén lại làm giảm giá trị của $L(\omega)$.



Hình 7. Sự mất mát năng lượng trong đơn lớp GeS bị biến dạng dọc theo trục zigzag (a) và armchair (b).

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng trục lên các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS bằng lý thuyết hàm mật độ. Với những tính chất vật lý lạ thường, đơn

lớp GeS được kỳ vọng là sẽ có nhiều ứng dụng trong công nghệ, đặc biệt là trong công nghệ chế tạo các thiết bị quang điện tử. Các tính toán của chúng tôi đã chỉ ra rằng, đơn lớp GeS là vật liệu có tính dị đẳng hướng cao do đó ảnh hưởng của

biến dạng dọc theo các trục khác nhau là rất khác nhau. Bên cạnh đó, với hệ số hấp thụ lớn trong miền tử ngoại giữa, đơn lớp GeS có thể có nhiều ứng dụng trong các thiết bị quang điện tử.

Tài liệu tham khảo

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, *Science* **306** (2004) 666.
- [2] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *The electronic properties of graphene*, *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 109.
- [3] F. Schwierz, *Graphene transistors*, *Nat. Nanotechnol.* **5** (2010) 487.
- [4] N.B. Le, T.D. Huan, L.M. Woods, *Tunable spin-dependent properties of zigzag silicene nanoribbons*, *Phys. Rev. Appl.* **1** (2014) 054002.
- [5] F. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. Ferrari, M. Vitiello, M. Polini, *Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems*, *Nat. Nanotechnol.* **9** (2014) 780.
- [6] C. Xie, C. Mak, X. Tao, F. Yan, *Photodetectors based on two-dimensional layered materials beyond graphene*, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1603886.
- [7] L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen, Y. Zhang, *Black phosphorus field-effect transistors*, *Nat. Nanotechnol.* **9** (2014) 372.
- [8] V. Podzorov, M. Gershenson, C. Kloc, R. Zeis, E. Bucher, *High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides*, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3301.
- [9] J.D. Wiley, S. Pennington, E. Schönherr, *Electrical conductivity of GeS*, *Physica Status Solidi (b)* **96** (1979) K37.
- [10] C. Li, L. Huang, G.P. Snigdha, Y. Yu, L. Cao, *Role of boundary layer diffusion in vapor deposition growth of chalcogenide nanosheets: The case of GeS*, *ACS Nano* **6** (2012) 8868.
- [11] A.K. Singh, R.G. Hennig, *Computational prediction of two-dimensional group-IV mono-chalcogenides*, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 042103.
- [12] W. Hua, Q. Xiaofeng, *Two-dimensional multiferroics in monolayer group IV monochalcogenides*, *2D Mater.* **4** (2017) 015042.
- [13] L. Huang, F. Wu, J. Li, *Structural anisotropy results in strain-tunable electronic and optical properties in monolayer GeX and SnX (X = S, Se, Te)*, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 114708.
- [14] L. Xu, M. Yang, S.J. Wang, Y.P. Feng, *Electronic and optical properties of the monolayer group-IV monochalcogenides MX (M=Ge, Sn; X=S, Se, Te)*, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 235434.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple* *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1396.
- [17] L. Huang, F. Wu, J. Li, *Structural anisotropy results in strain-tunable electronic and optical properties in monolayer GeX and SnX (X = S, Se, Te)*, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 114708.
- [18] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, B.G. Svensson, *Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A density functional study*, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 155104.
- [19] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, *Full-potential optical calculations of lead chalcogenides*, *Int. J. Quantum Chem.* **69** (1998) 349-358.
- [20] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, J.M. Wills, *Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO₂*, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1776.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2017.309.

Hoạt tính sinh học tiêu biểu và ứng dụng thực tiễn của một số loài thực vật thuộc chi Viễn chí (*Polygala*)

Typical biological activities and applications of medicinal plants of genus *Polygala*

Nguyễn Huỳnh Phương Thảo^a, Tạ Thị Thanh^a, Phan Thị Kim Thoa^a,

Nguyễn Thành Trung^b, Nguyễn Huy Thuần^{b,*}

Phuong Thao Nguyen, Thi Thanh Ta, Kim Thoa Phan, Thanh Trung Nguyen, Huy Thuan Nguyen

^aKhoa Dược, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Faculty of Pharmacy, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

^bViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam.

Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam.

(Ngày nhận bài: 23/10/2018, ngày phản biện xong: 14/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Chi Viễn chí bao gồm nhiều loài thực vật phân bố rộng rãi trên thế giới trong đó có Việt Nam. Các hợp chất hóa học tách chiết từ chi thực vật Dược này đã được chứng minh có khả năng giúp hạ mỡ máu, chống xơ vữa động mạch, bảo vệ thần kinh trung ương, chống viêm, chống oxi hóa, chống ung thư, kháng virus, kháng khuẩn. Do đó, nhiều hoạt chất đã được ứng dụng rộng rãi trong việc phòng và chữa bệnh ở người. Bài viết này trình bày khái quát về một số hoạt tính sinh học chính của một số loài tiêu biểu trong chi *Polygala* cũng như những ứng dụng của chúng trong việc điều trị một số bệnh ở người.

Từ khóa: *Polygala*, Viễn chí, kháng khuẩn, hoạt tính sinh học, kháng virus.

Abstract

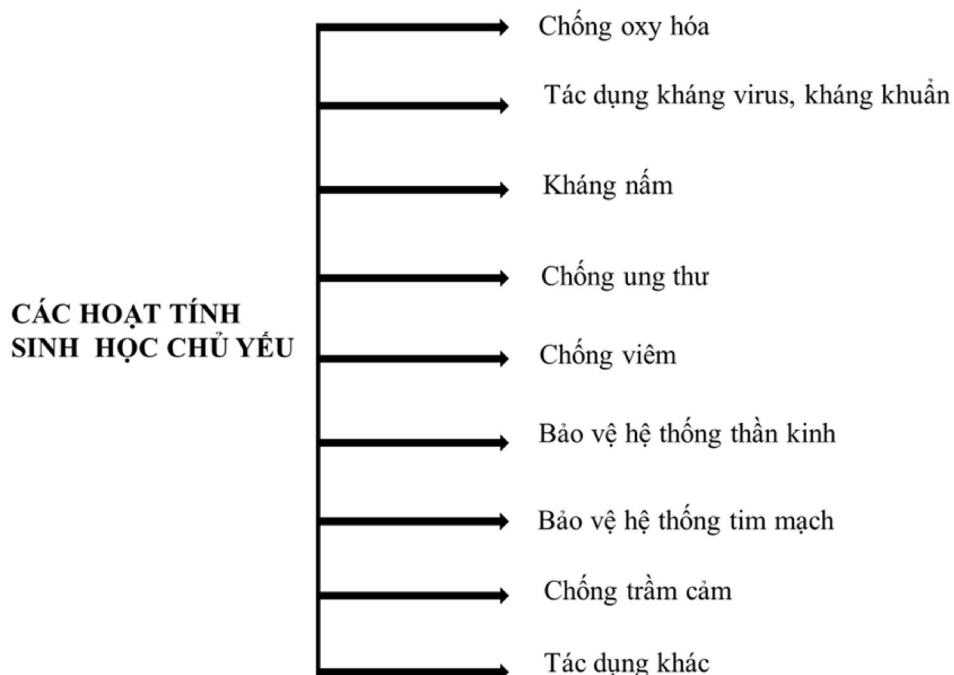
Polygala species are medicinal plants widely distributed around the world including Vietnam as well. *Polygala*-originated chemicals are shown to help lower blood cholesterol, anti-atherosclerosis, central nervous system protection, anti-inflammatory, anti-oxidant, anti-tumor, anti-viral and anti-bacterial activities. Therefore, many bioactive compounds derived from *Polygala* species have been extensively used for prevention and treatment of diseases in humans. This paper describes the most significant bioactivities of typical *Polygala* species and their clinical applications.

Keywords: *Polygala*, anti-bacterial, bioactivity, antiviral.

1. Hoạt tính sinh học chủ yếu của chi thực vật Viễn chí

Chi Viễn chí có sự đa dạng và phong phú về thành phần loài nên các công trình khoa học tiến hành trên chi này đã công bố nhiều thành phần

hóa học quý như flavonoid, xanthone, saponin triterpenoid, polysaccharide, v.v. [1]. Cho đến nay, nghiên cứu thử nghiệm trên các dòng tế bào và động vật đã cho thấy chúng có các hoạt tính sinh học cơ bản bao gồm (Hình 1):



Hình 1. Sơ đồ hoạt tính sinh y dược cơ bản của thực vật thuộc chi Viễn chí

1.1. Bảo vệ hệ thống tim mạch

Các loài thuộc chi *Polygala* có chứa rất nhiều hợp chất có khả năng làm giảm lượng cholesterol trong máu. Ví dụ, rutin ở loài *P. panniculata* là hợp chất đã được sử dụng phổ biến trong một số loại thuốc có tác dụng giảm cholesterol máu và bảo vệ thành mạch [2, 3]. Ngoài ra, quercetin ở hai loài *P. caudata* và *P. tenuifolia* cũng có khả năng làm giảm cholesterol máu [4 - 6].

Đặc biệt reinioside C (một loại saponin) tách chiết từ *P. fallax* có tác dụng hạ mỡ máu mạnh khi được thử nghiệm trên chuột [7]. Cụ thể, reinioside C có khả năng chống oxy hóa lipoprotein tỉ trọng thấp (LDL) và làm giảm sự tích tụ của các cholesterol trong đại thực bào. Do đó, nhóm nghiên cứu đã kết luận reinioside C là nguồn nguyên liệu tiềm năng trong việc phát triển thuốc hạ mỡ máu, bảo vệ thành mạch [7].

1.2. Bảo vệ hệ thống thần kinh trung ương

Các nghiên cứu tiến hành với cao chiết rễ từ *P. tenuifolia* cho thấy chúng chứa hoạt chất có khả năng điều trị chứng mất trí nhớ, mất ngủ và lo lắng ở người. Cụ thể, cao chiết phân đoạn butanol và ethanol có khả năng làm giảm hàm

lượng lactate và mức độ peroxid hóa lipid, từ đó làm giảm hiện tượng thoái hóa thần kinh, giảm tổn thương não trong thiếu máu cục bộ và tăng cường tuần hoàn não [8]. Cho Nam Ki cùng cộng sự đã tìm ra các hợp chất xanthone có trong dịch chiết methanol của rễ cây *P. tenuifolia* có khả năng ức chế đáng kể lipopolysaccharide (LPS), từ đó làm giảm lượng nitric oxide (NO) ở trong cơ thể. Khí NO rất quan trọng trong một số quá trình sinh lý của cơ thể nhưng hàm lượng khí NO quá nhiều lại gây ra các rối loạn thoái hóa thần kinh, là nguyên nhân gây nên các bệnh Alzheimer hoặc bệnh Parkinson. Vì vậy, việc phân lập ra các hợp chất xanthone có trong dịch chiết rễ *P. tenuifolia* có tiềm năng rất lớn trong việc phòng ngừa và điều trị viêm liên quan đến rối loạn thoái hóa thần kinh ở người [9].

1.3. Chống viêm

Trong chi *Polygala*, loài *P. japonica* chủ yếu được nghiên cứu về tác dụng chống viêm. Kết quả cho thấy dịch chiết của loài này có khả năng điều trị được viêm amidan, viêm họng cấp cũng như viêm loét miệng hay một số viêm nhiễm khác. Cụ thể thí nghiệm trên chuột cho thấy, cao

mềm loài *P. japonica* gây ức chế đáng kể tính thấm của phúc mạc và mao dẫn trên da được gây ra bởi acid acetic và phosphat histamin, cũng như có khả năng ức chế sự phù chân ở chuột gây ra bởi phosphat histamin. Do đó, người ta cho rằng cao chiết loài *P. japonica* có tác dụng chống viêm nhiễm đáng kể do dịch chiết có khả năng ức chế sự giải phóng histamin trong cơ thể mà histamin lại đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng quá mẫn trong các loại viêm như viêm gan hay viêm khớp ở người [10].

Năm 2003, Kou Junping và các cộng sự đã tiến hành thử nghiệm hoạt tính chống viêm của *P. fallax* trên chuột. Kết quả cho thấy cao chiết *P. fallax* có khả năng ức chế sự tăng tính thấm thành mạch do histamin và làm giảm mạnh phù tai chuột gây ra bởi xylen [11].

Dịch chiết rễ của *P. tenuifolia* cũng có khả năng làm giảm mức độ viêm đồng thời bảo vệ trực tràng [10]. Hongming và các cộng sự đã phân lập ra được tenuigenin (TNG) từ rễ loài *P. tenuifolia*. Kết quả cho thấy hợp chất này có tác dụng làm giảm khả năng tổng hợp các chất trung gian gây viêm như prostaglandin E2 (PGE2) và NO, từ đó ức chế sự biểu hiện của iNOS và COX-2 trong đại thực bào, dẫn tới giảm tình trạng viêm của cơ thể [12].

1.4. Chống oxy hóa

Hầu hết các loài trong chi *Polygala* đều có các hợp chất polyphenol như flavonoid, xanthone, saponin, v.v. có tác dụng loại bỏ dễ dàng các gốc tự do và chống oxy hóa [13]. Ví dụ, các nhà khoa học đã tìm thấy được một số hợp chất có trong dịch chiết toàn cây *P. javana* như squalene hay phytol. Trong đó, squalene đã được thử nghiệm và chứng tỏ khả năng chống oxy hóa tốt. Ngoài ra, squalene còn có khả năng phòng chống ung thư ruột kết ở người. Phytol có tác dụng hiệu quả trong việc điều trị các giai đoạn của viêm khớp nên tạo tiền đề cho việc phát triển các thuốc giúp

phòng ngừa và điều trị các bệnh về viêm khớp dạng thấp hay viêm khớp mãn tính ở người [14].

1.5. Chống ung thư

Cao chiết rễ cây *P. tenuifolia* có khả năng phục hồi các tế bào gan bị ngộ độc bởi rượu, đồng thời ức chế độc tính rượu và IL-1a, cũng như ức chế quá trình chết tế bào theo chương trình (apoptosis) của tế bào gan [15]. Nghiên cứu trên loài *P. senega* chỉ ra rằng các thành phần hóa học saponin glycosides, acid polygalic và senegin có khả năng ức chế đáng kể sự tăng sinh của tế bào, thúc đẩy nhanh hơn quá trình apoptosis và làm hoại tử các dòng tế bào ung thư phổi A549. Khi thử nghiệm cao chiết ethanol từ *P. senega*, các nhà khoa học đã nhận thấy cao chiết này có ái lực cao với các tế bào ung thư khiến cho chúng bị tiêu diệt, đồng thời chúng lại ít gây tác dụng lên tế bào bình thường. Vì vậy người ta gợi ý việc sử dụng dịch chiết của *P. senega* trong điều trị ung thư phổi [16].

1.6. Chống trầm cảm

Trong những năm gần đây, tỷ lệ người mắc bệnh trầm cảm, lo lắng, loạn thần kinh ngày một tăng lên. Bởi vậy, nhiều loại thuốc điều trị trầm cảm đã được sản xuất nhưng đa số những loại thuốc này đều được tổng hợp bằng con đường hóa học nên tiềm ẩn nhiều nguy cơ có hại cho sức khỏe. Do đó, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành nhằm tìm ra các thành phần hoạt chất có nguồn gốc từ thiên nhiên để tăng tác dụng điều trị và an toàn hơn. Thành phần hóa học oligosaccharide từ rễ cây *P. tenuifolia* bao gồm polygalatenoside A, polygalatenoside B, polygalatenoside C, polygalatenoside D và polygalatenoside E. Các oligosaccharide có khả năng ức chế RTI-55 (một chất ức chế tái hấp thu dopamine không chọn lọc có nguồn gốc từ methylecgonidine) gắn với protein trong vận chuyển norepinephrine. Từ đó làm giảm lượng norepinephrine trong não, giúp giảm sự lo âu, bồn chồn, lo lắng ở người bệnh trầm cảm, giúp người bệnh có thể hòa nhập lại

với cuộc sống hằng ngày. Việc tìm thấy các hợp chất oligosaccharide ở loài *P. tenuifolia* đã mở ra hướng phát triển mới cho việc tìm ra thuốc điều trị bệnh trầm cảm với hiệu quả cao cũng như an toàn hơn cho con người [17].

1.7. Hoạt tính kháng virus, kháng khuẩn

Nghiên cứu của Li Yao-Lan và cộng sự đã chứng minh ba hợp chất xanthone được phân lập từ dịch chiết của loài *P. fallax* là 1,3-dihydroxy-2-methylxanthone, 1,3-dihydroxy xanthone, 1,3-dihydroxy-2-methoxyxanthone có tác dụng kháng 2 chủng virus thử nghiệm là *Herpes simplex* type 1 (HSV-1) và virus B3 coxsackie 13 (Cox B3). Hai chủng virus trên là nguyên nhân gây bệnh mụn rộp da và bệnh chân tay miệng. Nghiên cứu còn chỉ ra rằng các dẫn xuất của xanthone có nhóm chức 1,3-dihydroxy cũng có tác dụng kháng cả 2 loại virus nêu trên [18].

Ngoài ra, cao mềm của dịch chiết loài *P. japonica* đã được chứng minh là có tác dụng kháng khuẩn, ức chế sự phát triển của một số vi khuẩn như *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus haemolyticus*, *Diplococcus pneumonia* [19].

1.8. Hoạt tính kháng nấm

Ngoài tác dụng kháng virus, kháng khuẩn của các hợp chất phân lập từ dịch chiết của các loài thuộc chi *Polygala*, Susana Johann cùng cộng sự đã nghiên cứu khả năng kháng nấm của năm loài gồm *P. campestris*, *P. cyparissias*, *P. paniculata*, *P. pulchella* và *P. sabulosa*, mọc tự nhiên ở Santa, tiểu bang Catarina, Brazil. Sử dụng các phương pháp chiết xuất khác nhau trên mỗi đối tượng như *P. paniculata*: đầu tiên sử dụng hexane ở nhiệt độ phòng ba lần (chiết xuất hexane), sau đó dùng ethanol 96% (chiết xuất EtOH). Trong khi đó hai loài *P. pulchella* và *P. campestris* được chiết với dichloromethan ba lần (chiết xuất CH₂Cl₂), sau đó sử dụng ethyl acetate (chiết xuất EtOAc) và cuối cùng là ethanol 96% (chiết xuất EtOH). Các loài *P. cyparissias* và *P. sabulosa* được chiết xuất bằng ethanol 96% ở nhiệt độ phòng (chiết xuất EtOH). Tiếp theo, dịch chiết EtOH của loài *P. sabulosa* lại được chia ra và chiết tiếp thành các phân đoạn hexane, dichloromethane và ethyl acetate. Từ những dịch chiết thu được này, các nhà khoa học đã làm các xét nghiệm sinh học để kiểm tra khả năng kháng nấm thuộc các chi: *Candida*, *Cryptococcus* và *Sporothrix*. Khả năng kháng nấm và nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) của năm loài thuộc chi *Polygala* được thể hiện ở Bảng 1 và Bảng 2 [20].

Bảng 1. Thử nghiệm khả năng kháng nấm của dịch chiết hóa học một số loài thuộc chi *Polygala* [20]

Loài	Chiết xuất	Các loài nấm						
		C. k	C. t	C. g	C. a	C. p	Cr. g.	S. s
<i>P. paniculata</i>	Hexan	-	+	+	+	+	+	-
	EtOH	-	+	-	-	-	-	+
<i>P. sabulosa</i>	EtOH	-	-	-	-	-	-	-
	Hexan	+	+	+	+	+	+	+
	CH ₂ Cl ₂	-	+	+	-	+	-	-
<i>P. campestris</i>	EtOAc	+	-	-	-	-	+	+
	CH ₂ Cl ₂	-	+	+	+	+	-	-
	EtOH	-	-	-	-	+	-	-
<i>P. pulchella</i>	CH ₂ Cl ₂	+	+	+	-	-	+	-
	EtOAc	-	+	-	+	-	+	-
	EtOH	-	+	+	-	-	-	-
<i>P. cyparissias</i>	EtOH	-	+	+	+	+	+	-

Trong đó:

- + : Có hoạt tính kháng nấm
- : không có hoạt tính kháng nấm
- C. k = *Candida krusei*
- C. t = *Candida tropicalis*

- C. g = *Candida glabrata*
- C. a = *Candida albicans*
- C. p = *Candida parapsilosis*
- Cr. g = *Cryptococcus gattii*
- S. s = *Sporothrix schenckii*

Bảng 2. Giá trị nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) (tính bằng µg/mL) của dịch chiết hóa học nấm loài thuộc chi *Polygala* trên nấm [20].

Loài	Chiết xuất	Nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) (µg/mL)						
		C. k	C. t	C. g	C. a	C. p	Cr. g.	S. s
<i>P. paniculata</i>	Hexan	-	60	250	>1000	250	125	>1000
	EtOH	-	250	>1000	-	-	-	1000
<i>P. sabulosa</i>	EtOH	-	-	-	-	-	-	1000
	Hexan	500	1000	500	1000	500	1000	>1000
	CH ₂ Cl ₂	-	500	250	-	>1000	-	250
	EtOAc	>1000	-	-	-	-	30	30
<i>P. campestris</i>	CH ₂ Cl ₂	-	>1000	>1000	>1000	>1000	-	500
	EtOAc	-	-	-	-	>1000	>1000	>1000
	EtOH	-	>1000	>1000	>1000	>1000	-	>1000
<i>P. pulchella</i>	CH ₂ Cl ₂	>1000	>1000	>1000	-	-	125	>1000
	EtOAc	-	>1000	-	>1000	-	>1000	>1000
	EtOH	-	>1000	>1000	-	-	-	>1000
<i>P. cyparissias</i>	EtOH	-	>1000	>1000	>1000	>1000	250	-

1.9. Một số tác dụng khác

Ngoài các tác dụng dược lý đã nêu trên, các loài thuộc chi *Polygala* còn được ứng dụng trong việc giảm ho. Thử nghiệm được tiến hành trên chuột nhắt bằng cách phun amoniac rồi cho uống cao mềm loài *P. japonica* cho kết quả giảm ho rõ rệt. Ngoài ra, dịch chiết còn có tác dụng long đờm, tác dụng giảm dịch tiết phế quản. Sử dụng dịch chiết 5% của rễ và bộ phận khí sinh của cây đã cho kết quả tán huyết rõ rệt [19].

Bên cạnh đó, sử dụng saponin triterpen ở dịch chiết rễ cây *P. senaga* đã cho thấy tác dụng làm tăng khả năng miễn dịch của cơ thể chuột khi được bổ sung vào vaccine như một thành phần tá dược. Trước đó, chỉ có saponin triterpen từ cây *Quillaja saponaria* ở Nam Mỹ được sử dụng làm tá dược để bổ sung vào các vaccine có nguồn gốc từ động vật, giúp làm tăng đáp ứng miễn dịch với một số loại kháng nguyên khác nhau.

Nhưng nghiên cứu của Georgios S. Katselis đã cho thấy các saponin triterpenoid phân lập từ loài *P. senaga* khi được bổ sung vào dưới dạng tá dược thì cũng giúp làm tăng đáng kể các loại kháng thể đặc hiệu trong cơ thể (IgG, IgG1, và IgG2a). Thành phần saponin này ít độc hơn so với saponin có nguồn gốc từ cây *Q. saponaria*. Do đó, nghiên cứu này giúp mở ra thêm hướng lựa chọn về thành phần tá dược được sử dụng trong điều chế vaccine trên người [21].

2. Một số sản phẩm ứng dụng trong điều trị từ chi Viễn chí

Hiện nay ở Việt Nam, các công ty sản xuất thuốc điều trị từ dược liệu đang ngày càng quan tâm đến những hợp chất có trong thành phần hóa học của loài trong chi Viễn chí như xanthone, flavonoid hay saponin triterpen, v.v. Nhiều công trình khoa học trên thế giới đã chứng minh được những hợp chất này có những tác dụng dược lý

vượt trội trong việc bồi bổ cơ thể, giúp loại bỏ các gốc tự do, giảm lo âu, mệt mỏi, điều hòa giấc

ngủ, an thần, bảo vệ và chăm sóc sức khỏe con người (Hình 2).



Hình 2. Một số sản phẩm trong thành phần có chứa Viền chí trên thị trường.

3. Kết luận

Kết quả nghiên cứu về thành phần hóa học cũng như các hoạt tính sinh học có trong dịch chiết của các loài thuộc chi Viền chí (*Polygala*) đã cho thấy đây là một nhóm thực vật có tiềm năng ứng dụng lớn trong thực tiễn với các khả năng về chống viêm, chống oxy hóa, kháng khuẩn, kháng virus, kháng nấm cùng tác dụng hạ mỡ máu, bảo vệ thành mạch, bảo vệ thần kinh trung ương và nhiều tác dụng có lợi khác. Vì vậy cần tiếp tục nghiên cứu để phân lập, xác định thêm nhiều hoạt chất hóa học mới ở nhiều bộ phận khác của cây ở mỗi loài để từ đó có thể sử dụng trong việc phòng và điều trị nhiều bệnh trên người trong tương lai.

Tài liệu tham khảo

- [1] Nguyễn Huỳnh Phương Thảo, Nguyễn Thành Trung, Nguyễn Huy Thuận. Thành phần hóa học chủ yếu của một số loài thực vật thuộc chi Viền chí (*Polygala*). Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Duy Tân. 2018; 6(31):110-119.
- [2] F. Lapa, V. Gadotti, F. Missau, M. Pizzolatti, M. Marques. Antinociceptive properties of the hydroalcoholic extract and the flavonoid rutin obtained from *Polygala paniculata* L. in Mice. Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology. 2009; 104(4):306-315.
- [3] N. A. Al-Dhabi, M. V. Arasu, C. H. Park, S. U. Park. An up-to-date review of rutin and its biological and pharmacological activities. EXCLI Journal. 2015; 14:59-63.
- [4] W. Li, C. Chan, H. Leung, H. Yeung, P. Xiao. Xanthones

- and Flavonoids of *Polygala caudata*. Pharmacy and Pharmacology Communication. 1998; 4:415–417.
- [5] T. Shi, Y. Li, Y. Jiang, P. Tu. Isolation of flavonoids from the aerial parts of *Polygala tenuifolia* Willd. and their antioxidant activities. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences. 2013; 22(1):36–39.
- [6] P. S. Anand David, R. Arulmoli, S. Parasuraman. Overviews of biological importance of quercetin: A bioactive flavonoid. Pharmacognosy Reviews. 2016; 10(20):84–89.
- [7] H. Li, D.N. Zhu, Y. Yang, Q. J. Wang. Reinoside C, a triterpene saponin of *Polygala aureocauda* Dunn, exerts hypolipidemic effect on hyperlipidemic mice. Phytotherapy research. 2009; 22:557–559.
- [8] H. J. Park, K. W. Lee, H. Heo, M. Lee, J. W. Kim. Effects of *Polygala tenuifolia* root extract hippocampal CA1 region. Phytotherapy research. 2008; 22: 1324-1329.
- [9] N. Cho, J. Huh, H. Yang, E. Jeong. Chemical constituents of *Polygala tenuifolia* roots and their inhibitory activity on lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in BV2 microglia. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. 2012; 27(1):1–4.
- [10] J. Kou, M. Si, G. Dai, Y. Lin, D. Zhu. Antiinflammatory activity of *Polygala japonica* extract. Fitoterapia. 2006; 77:411-415 .
- [11] J. Kou, R. Ma, D. Zhu, and Y. Yan. Blood-activating and anti-inflammatory actions of *Polygala fallax*. Article in Chinese. 2003; 26(4):268–271.
- [12] H. Lv, W. Ren, Y. Zheng, L. Wang. Tenuigenin exhibits anti-inflammatory activity via inhibiting MAPK and NF- κ B and inducing Nrf2/HO-1 signaling in macrophages. Food and Function. 2016; 7(1):355–363.
- [13] R. Cervellati, G. Innocenti, S. Dall’Acqua, S. Costa, E. Sartini. Polyphenols from *Polygala spp.* and their antioxidant activity. Chemistry and Biodiversity. 2004; 1(3):415–425.
- [14] M. Alagammal, P. S. Tresina, V. R. Mohan. GC-MS determination of bioactive components of *Polygala javana* DC. International Journal of Current Pharmaceutical Research. 2012; 4(2):2–4.
- [15] H. N. Koo, H. J. Jeong, K. R. Kim, J. C. Kim, K. S. Kim. Inhibitory effect of interleukin-1 α -induced apoptosis by *Polygala tenuifolia* in hep G2 cells. Immunopharmacology and Immunotoxicology. 2000; 22(3):531-544.
- [16] S. Paul, S. S. Bhattacharyya, N. Boujedaini, A. R. Khuda-Bukhsh. Anticancer potentials of root extract of *Polygala senega* and its PLGA Nanoparticles-Encapsulated form. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. 2011: 1–13.
- [17] M. C. Cheng, C. Y. Li, H. C. Ko, F. N. Ko, Y. L. Lin, T. S. Wu. Antidepressant principles of the roots of *Polygala tenuifolia*. Journal of Natural Products. 2006; 69(9):1305–1309.
- [18] Y. L. Li, J. Dai, W. H. Huang, Y. Z. Cen, X. Q. Zhang. Chemical constituents and antiviral activity of *Polygala fallax*. Chinese Traditional and Herbal Drugs. 2009; 3:345-348.
- [19] Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung, Bùi Xuân Chương và các cộng sự. Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam tập II. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà Nội. 2004; 1059-1060
- [20] S. Johann, B. G. Mendes, F. C. Missau, M. A. de Resende. Antifungal activity of five species of *Polygala*. Brazilian Journal of Microbiology. 2011: 1065–1075.
- [21] G. S. Katselis, A. Estrada, D. K.J. Gorecki, B. Bar. Adjuvant activities of saponins from the root of *Polygala senega* L. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology. 2007; 85(11):1184–1194.

Tổng quan thành phần hóa học của tinh dầu và hoạt tính sinh học trong họ Cỏ roi ngựa (Verbenaceae)

Chemical composition and biological activity of essential oils
from Verbenaceae species: A review

Tạ Thị Thanh^a, Phan Thị Kim Thoa^a, Huỳnh Thị Mỹ Dung^a, Hồ Thị Nhị^a, Nguyễn Phan Hoài Linh^a,
Nguyễn Thị Quỳnh Trang^a, Thiều Anh Tài^a, Phạm Anh Tuấn^b, Nguyễn Huy Hùng^{c,*}

Thi Thanh Ta, Kim Thoa Phan, My Dung Huynh, Thi Nhi Ho, Hoai Linh Nguyen, Quynh Trang
Nguyen, Anh Tai Thieu, Anh Tuan Pham, Huy Hung Nguyen

^aKhoa Dược, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Department of Pharmacy, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang, Vietnam

^bTrung tâm Nghiên cứu Côn trùng - Ký sinh trùng, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Center for Entomology & Parasitology Research, 03 Quang Trung, Duy Tan University, Da Nang, Vietnam

^cTrung tâm Hóa học Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân,
03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

Center for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, 03 Quang Trung,
Duy Tan University, Da Nang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 22/9/2018, ngày phản biện xong: 13/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Tinh dầu gồm các chất lỏng không tan trong nước nhưng tan trong các hợp chất hữu cơ, dễ bay hơi và có mùi thơm đặc trưng. Thành phần hóa học của tinh dầu chứa các terpen và các dẫn xuất chứa oxy của terpen như rượu, anđehyt, este, lacton. Tinh dầu chứa nhiều cấu tử nhưng thường chỉ có một vài cấu tử chính có giá trị về mùi đặc trưng cho tinh dầu đó. Họ Cỏ roi ngựa là một họ lớn, nhiều loài trong họ này đã được nghiên cứu về thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của tinh dầu. Các kết quả thử nghiệm hoạt tính sinh học đã cho thấy, tinh dầu một số loài có hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm, kiểm soát côn trùng, ức chế sinh trưởng thực vật rất có ý nghĩa. Nghiên cứu về các hợp chất không bay hơi và tinh dầu đối với họ này ở Việt Nam chưa nhiều. Tổng quan nhằm mục đích tổng hợp, so sánh các kết quả đã công bố về thành phần và hoạt tính sinh học của tinh dầu các loài thuộc họ Cỏ roi ngựa, gợi ý hướng nghiên cứu mới cho các nhà nghiên cứu ở Việt Nam.

Từ khóa: Tinh dầu, họ Cỏ roi ngựa, hoạt tính sinh học.

Abstract

Essential oils are soluble in alcohol, ether, and fixed oils, but insoluble in water, volatile and aromatic. Essential oil components belong mainly to the vast majority of the terpene and oxygen - contained derivatives of terpene such as alcohol, anedehyde, ether, ester and lactone. Essential oils contain many ingredients, however, only some main ingredients have characteristic odor which are responsible for different scents that plants emit. Verbenaceae family is a large family, of which many essential oils have been studied on chemical compositions and biological activities. The results of bio-activity tests indicated that some essential oils have antimicrobial, antifungal, insect control and plant growth inhibitory

properties. In Vietnam, there have been a few studies of the family on non - volatile compounds and essential oils. This review aims to summarize and compare published results on compositions and biological activities of essential oils from Verbenaceae and suggests new research directions for researchers in Vietnam.

Keywords: Essential oil, Verbenaceae, biological activity.

1. Giới thiệu

Họ Cỏ roi ngựa (Verbenaceae) là một họ lớn của ngành Ngọc Lan (Magnoliophyta) trên thế giới có 100 chi và 2.600 loài, phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới. Ở Việt Nam có 26 chi và 140 loài [1].

Họ Cỏ roi ngựa thường có các dạng: cây gỗ, cây bụi hay cỏ; sống một năm hay sống lâu năm. Các loài cây gỗ, cây bụi có rễ trụ phát triển, một số loài thân cỏ có rễ chùm (*Phyla*, *Verbena*, *Stachytarpheta*). Các loài sống trong môi trường ngập mặn như chi Mắm (*Avicennia*) lại có rễ thở, rễ này thường lộ trên mặt bùn, mặt nước. Thân thường hình trụ, cành mọc đối. Lá mọc đối, xếp chéo chữ thập, đôi khi mọc thành vòng, không có lá kèm. Cụm hoa được hình thành ở đỉnh cành hay ở nách lá và có các dạng khác nhau. Quả thường gặp là quả hạch với vỏ quả nạc hay khô, có 1 hạch hay có 2 - 4 hạch con [1].

2. Thành phần hóa học

Nghiên cứu thành phần hóa học tinh dầu của họ Cỏ roi ngựa (Verbenaceae) có các công trình điển hình như: Loài *Lantana camara* trồng ở Đông Bắc Brazil, kết quả cho thấy có sự khác biệt đáng kể ($p < 0,05$) giữa các thành phần tinh dầu thu được từ các thời điểm thu thập khác nhau. Thành phần chiếm nhiều nhất là: germacren D (24,5 - 6,2%), bicyclogermacren (33,3 - 14,3%), spathulenol (25,0 - 41,1%), elemophilen (20,6 - 1,9%), valencen (33,7 - 0,8%), viridifloren (19,5%) và 1,10-di-epi-cubenol (27,9 - 21,3%). Kết quả khác nhau được tìm thấy ở đây cho thấy sự tồn tại của các kiểu hóa học khác nhau của *Lantana camara* [2]. Năm 2008, Dua V. K. và cộng sự đã phân tích thành phần của tinh dầu loài này tại Ấn Độ với các thành phần chính là caryophyllen (16,4%), eucalyptol (10,8%), α -humelen (8,2%) và germacren (7,4%) [3]. Cũng tại vùng đất

Đông Bắc Brazil, De Oliveira J. C. và cộng sự đã nghiên cứu tinh dầu loài *Lantana fucata* và tìm ra các thành phần chính: caryophyllen oxit (27,9%), gossonorol (18,2%), β -caryophyllen (12,3%) và bulnesol (10,8%) [4]. Từ tinh dầu của lá *Lantana camara* ở Nigeria, Sonibare O. O. đã tìm ra các thành phần chính là 1,8-cineol (15,8%), sabinen (14,7%) và caryophyllen (8,9%). Thành phần chính trong tinh dầu loài *Lantana xenica* là (E)-caryophyllen (35,2%) [5]. Trong tinh dầu loài *Lantana montevidensis* có thành phần chính là β -caryophyllen (31,5%), germacren D (27,5%) và bicyclogermacren (13,9%) [6]. Kết quả nghiên cứu về tinh dầu của loài *Lantana indica* tại Ấn Độ thu được một số thành phần chính là α -humulen (17,8%), δ -3-careen (15,6%), sabinen (14,8%), (E)-nerolidol (9,2%), β -selinen (8,6%) và globulol (7,7%) [7]. Năm 2004, Ouamba J. M. và cộng sự đã phân tích mẫu tinh dầu của loài *Lantana salvifolia* mọc tại Congo, một số thành phần chính được tìm thấy là neral (15 - 20 %) và geranial (26 - 34 %) [8].

Trong chi *Vitex*, tinh dầu loài *Vitex diversifolia* từ Burkina Faso có hàm lượng limonen rất cao là 74,2% [9]. Tinh dầu từ lá *Vitex agnus-castus* gồm các thành phần chính là α -pinen (14,8%), limonen (10,3%), β -caryophyllen (6,9%), sabinen (5,3%) và β -farnesen (5,9%) [10 - 12]. Tinh dầu lá loài *Vitex negundo* tại Saharanpur có một số thành phần đặc trưng là sesquiterpen (47,1%) [13]. Cũng trong tinh dầu loài này ở phía Nam Ấn Độ có thành phần chính là sabinen (20,3%), β -caryophyllen (14,1%) và globulol (19,2%) [14]. Mẫu tinh dầu lá *Vitex limonifolia* tại Thái Lan được phân tích và xác định có caryophyllen (43%), caryophyllen oxit (13%) và pinen (6%) là các thành phần chính [15].

Khi phân tích các tinh dầu thuộc chi *Aloysia*,

các nhà khoa học cũng tìm ra được nhiều thông tin hay. Năm 2005, Simionatto E. và cộng sự đã đưa ra kết quả trong tinh dầu lá *Aloysia sellowii* có các thành phần chính là 1,8-cineol, β -pinen, sabinen và β -(Z)-santalol [16]. Năm 2013, Santos F. M và cộng sự phân tích thành phần tinh dầu lá và hoa của *Aloysia gratissima*. tại Brazil, các hợp chất chính của tinh dầu từ hoa là E-caryophyllen, germacren B, guaiol và bulnesol; trong khi đó, tinh dầu từ lá có các hợp chất chính là *trans*-pinocamphon, *trans*-pinocarveyl axetat và guaiol [17]. Tinh dầu lá loài *Aloysia triphylla* tại Brazil có các thành phần chính là geranial (29,5%), neral (27,0%), limonen (15,9%), geranyl acetat (4,0%) và geraniol (3,96%) [18]. Loài này ở Ma rốc có các thành phần chính là 1,8-cineol (12,4%), geranial (9,9%), 6-methyl-5-hepten-2-on (7,4%) và neral (6,9%) [19]. Các nhà khoa học đã phân tích tinh dầu *Lippia alba* và *Aloysia chamaedrifolia* từ Uruguay, kết quả cho thấy có camphor, 1,8-cineol và α -cubeben là thành phần chính trong *Lippia alba* và globulol; spathulenol, γ -elemen là thành phần chính trong *A. charnaedrifolia* [20]. Tinh dầu *Aloysia polystachya* và *Aloysia citriodora* tại Argentina có các thành phần chính là carvon (83,5%) đối với *A. polystachya* là citronellal (51,3%), sabinen (22,9%) [21]. Kết quả phân tích tinh dầu loài *Aloysia virgata* ở Cuba cho một số thành phần chính là germacren D (15,6%), β -caryophyllen (15,4%), bicyclogermacren (13,8%) và α -humulen (11,7%) [22].

Khi nghiên cứu tinh dầu từ lá của loài *Callicarpa japonica* tại Mississippi, Kobaisy M. (2002) đã công bố các thành phần chính của tinh dầu là spathulenol (18,1%), germacren B (13,0%), bicyclogermacren (11,0%), globulol (3,3%), viridiflorol (2,6%), α -guaien (2,3%) và γ -elemen (2,0%) [23]. Cũng tại vùng đất Mississippi, Tellez M. R. (2000) đã chỉ ra rằng, trong tinh dầu của loài *Callicarpa americana* có các thành phần chính là humulen epoxit II (13,9%), α -humulen (10,0%), 7-epi- α -eudesmol (9,4%), β -pinen (8,8%), và 1-octen-3-ol (8,5%) [24].

Trong chi *Caryopteris*, estragol (24,8%) và linalool (14,0%) là hai thành phần chính của tinh dầu loài *Caryopteris incana* [25]. Năm 2014, Singh D. và cộng sự đã phân tích tinh dầu từ các bộ phận thân, lá, hoa của loài *Caryopteris odorata* kết quả cho thấy sesquiterpen hydrocacbon có rất nhiều trong các bộ phận này: 83,8% trong thân, 54,1% trong lá và 67,4% trong hoa [26]. Tinh dầu *Caryopteris grata* tại Ấn Độ, thành phần chiếm nhiều nhất là spathulenol (30,1%), ngoài ra còn có một số thành phần khác là humulen epoxit II (8,4%), epi- α -cadinol (6,8%) [27].

Năm 2016, Ayeb-Zakhama E. và cộng sự đã nghiên cứu về tinh dầu loài *Citharexylum spinosum* tại Tunisia, phát hiện 84 hợp chất (90,1 - 98,4%) tổng thành phần tinh dầu. Tinh dầu từ gốc cây có hàm lượng hydrocacbon monotecpen cao (α -phellandren chiếm 30,8%); trong khi đó, tinh dầu từ thân có nhiều sesquiterpen hydrocacbon (cuparen chiếm 16,4%); tinh dầu từ lá giàu chất dẫn xuất apocarotenoid (hexahydrofarnesyl acetone; 26%) và hydrocacbon béo (n-nonadecan; 14,5%); tinh dầu từ hoa giàu este (2-phenylethyl benzoat, 33,5%) [28].

Tinh dầu từ quả *Gmelina arborea* tại Nigeria gồm các thành phần chính là (Z)-3-hexenol (17,9%), 1-octen-3-ol (8,4%) và hexanol (6,1%) [29].

Với chi *Lippia*, tinh dầu của *Lippia aff. juneliana* ở Argentina cũng đã được nghiên cứu về ảnh hưởng của thời điểm thu hoạch đến chất lượng của tinh dầu. Các nhà khoa học đã chứng minh thu hoạch loài cây này vào mùa thu cho sản lượng cao nhất. Thành phần chủ yếu có trong tinh dầu vào mùa hè và mùa thu của loài này là piperitenon oxit (22,9% và 47,7%), limonen (26,8% và 19,9%) và *trans* dihydrocarvon (0% và 16,0%) [30].

Chalchat J. C. (1995) đã phân tích tinh dầu loài *Verbena officinalis* trong đó chiếm ưu thế là limonen (7,5%), 1,8-cineol (7,5%), ar-curcumem (6,0%), caryophyllen oxit (7,3%) và spathulenol (10,8%) [31].

Trần Huy Thái và cộng sự, năm 2006 đã công bố thành phần tinh dầu từ lá và quả loài từ bi biển (*Vitex rotundifolia*), các thành phần chính gồm: α -pinen (10,3%), sabinen (12,8%), camphen (15,5%), 1,8-cineol (19,4%) và *trans*-anetol (5,9%) [32]. Năm 2002, Nguyễn Văn Bồi công bố thành phần tinh dầu lá và quả loài Mạn kinh (*Vitex trifolia*) thu thập ở Thừa Thiên Huế. Thành phần chính trong tinh dầu của lá gồm: 3-thujen (15,9%), 6-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-4,5-diazaspiro[2,4]hept-4-en (20,9%), (1S) α -pinen (5,4%), 1 β , 4 β H, 10 β H-guania-5,11-dien (13,4%). Các thành phần chính trong tinh dầu quả gồm: *cis*-ocimen (7,3%), eucalyptol (9,5%), α -terpinyl acetat (5,6%), isocaryophyllen (9,04%) [33]. Năm 2015, Đỗ Quyên nghiên cứu thành phần tinh dầu lá hoàng kinh (*Vitex negundo*) thu hái tại Hà Nội. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng tinh dầu lá hoàng kinh biến đổi theo mùa vụ thu hái, cụ thể, thu hái vào mùa hè (0,8%) cho lượng tinh dầu cao hơn vào mùa đông (0,2%). Trong khi caryophyllen oxide (23,4%)

và valencen (21,9%) là hai cấu tử chính của tinh dầu mẫu mùa hè thì β -caryophyllen (40,6%) và sabinen (12,1%) là hai hợp chất chính trong tinh dầu mẫu mùa đông [34]. Thành phần chính của tinh dầu từ lá của loài *Vitex quinata* ở Việt Nam được công bố bởi Đỗ Ngọc Đài và cộng sự đều là các hydrocarbon: β -pinen (30,1%), β -caryophyllen (26,9%) và β -elemen (7,4%) [35]. Nghiên cứu thành phần hóa học từ lá của cây ngũ sắc (*Lantana camara*), Trần Thị Kim Cang đã phân lập được ba hợp chất: axit lantanolic, linarosit, axit lantanilic [36].

3. Hoạt tính sinh học

3.1. Hoạt tính kháng khuẩn và kháng nấm

Tinh dầu lá *Lantana camara* từ Nigeria đã được thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn, kết quả cho thấy tinh dầu của loài này chống lại các chủng *Candida albican*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus typhi*, *Pseudomonas aeruginosa* và *Bacillus aureus* khá tốt với giá trị LC_{50} là 0.01 μ g/ml [37].

Bảng 1. Hoạt tính kháng khuẩn của tinh dầu *Lantana camara* từ Nigeria

Vi sinh vật	Nồng độ ức chế thấp nhất (ppm)	Vùng ức chế (mm)
<i>P. aeruginosa</i>	10000	11
<i>B. subtilis</i>	1000	12
<i>C. albican</i>	10000	14
<i>S. typhi</i>	10000	12
<i>B. aureus</i>	10000	11

Thành phần chính của tinh dầu loài *Lantana xenica* là (*E*)-caryophyllen có khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn *Bacillus cereus* và *Proteus mirabilis* với vùng ức chế lần lượt là 9,5mm và 11mm, nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) là 9,1mg/mL [38].

Tinh dầu từ lá của loài *Vitex negundo* đã được thử nghiệm với các chủng vi sinh vật, kết quả cho thấy những thành phần trong tinh dầu này có khả năng chống lại các chủng *S. aureus*, *E. coli*, *K.*

pneumoniae, *B. subtilis*, *M. luteus*, *Candida albicans* và cho hoạt tính cao nhất ở nồng độ 1,0 % v/v [39].

Kết quả thử nghiệm với tinh dầu từ lá và quả *Vitex agnus-castus* với các chủng vi khuẩn *M. flavus*, *B. subtilis*, *S. typhimurium*, *S. aureus*, *E. coli* cho thấy tinh dầu này chống lại các chủng vi khuẩn này khá tốt, trong đó nổi bật nhất là kháng chủng *S. typhimurium*, với nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) là 44,5 μ g/mL và nồng độ diệt khuẩn tối thiểu (MBC) là 89,0 μ g/mL [40].

Bảng 2. Nồng độ ức chế và diệt khuẩn tối thiểu của các tinh dầu từ lá và quả của *Vitex agnus-castus* ($\mu\text{g/ml}$).

Vi khuẩn	Quả sống MIC MBC	Quả chín MIC MBC	Lá MIC MBC
<i>M. flavus</i>	445.0 \pm 2.9	445.0 \pm 7.6	445.0 \pm 5.5
	890.0 \pm 26.5	890.0 \pm 26.5	890.0 \pm 23.1
<i>B. subtilis</i>	445.0 \pm 7.6	890.0 \pm 20.0	890.0 \pm 11.0
	890.0 \pm 15.3	890.0 \pm 30.0	890.0 \pm 5.8
<i>S. typhimurium</i>	44.5 \pm 0.9	44.5 \pm 0.5	44.5 \pm 0.9
	89.0 \pm 4.0	89.0 \pm 3.2	89.0 \pm 1.
<i>S. aureus</i>	219.0 \pm 3.0	219.0 \pm 1.0	219.0 \pm 1.7
	445.0 \pm 5.8	445.0 \pm 8.7	445.0 \pm 5.8
<i>E. coli</i>	219.0 \pm 6.2	219.0 \pm 1.7	219.0 \pm 3.0
	445.0 \pm 7.6	445.0 \pm 2.9	445.0 \pm 2.9

Lá từ loài *Aloysia sellowii* thu thập từ hai địa điểm khác nhau ở phía Nam Brazil được thử hoạt tính kháng khuẩn và kháng nấm. Kết quả thử nghiệm với chủng nấm *S. cerevisiae* cho thấy, tinh dầu từ mẫu thu thập ở địa điểm Livramento có hoạt tính kháng nấm mạnh hơn so với tinh dầu của mẫu thu tại Santa Maria, điều này có thể là do có sự hiện diện của carvacrol trong tinh dầu thu được từ Livramento. Đối với hoạt tính kháng khuẩn, cả hai mẫu tinh dầu đều kháng khuẩn *S. epidermidis* tốt (MIC = 1,7 mg/mL) [41].

Tinh dầu từ lá và hoa của loài *Aloysia gratissima* cũng được thử hoạt tính kháng khuẩn. Tinh dầu từ lá cho thấy hoạt tính chống lại *P. aeruginosa* (MIC = 0,8 mg/mL) và *S. pneumoniae* (MIC = 0,6 mg/mL). Trong khi đó, tinh dầu từ hoa có hoạt tính chống lại *P. aeruginosa* (MIC = 0,15 mg/mL), *S. pneumoniae* (MIC = 0,025 mg/ml) và *Candida albicans* (MIC = 0,02 mg/mL) [42].

3.2. Hoạt tính chống oxy hóa

Các nhà khoa học cho rằng, tinh dầu từ lá *Vitex negundo* với nhiều hợp chất thơm và những hợp chất này góp phần vào hoạt động chống oxy hóa của nó. Kết quả thử trên chuột chứng minh tinh dầu này có tác dụng ức chế hoạt động tyrosinase, qua đó làm giảm sản xuất melanin trong tế bào u

ác tính B16F10 và cho thấy hoạt tính chống oxy hóa mạnh. Do đó, tinh dầu này có chức năng như một chất ức chế tổng hợp melanin và cũng có thể hoạt động như một chất chống oxy hóa tự nhiên [43].

3.3. Hoạt tính chống côn trùng

Tinh dầu từ lá của loài *Lantana camara* tại Ấn Độ đã thể hiện hoạt tính chống muỗi trưởng thành với các giá trị LC₅₀ lần lượt là 0,06; 0,05; 0,05; 0,05 và 0,06 mg/cm² tương ứng với các loài muỗi *Ae. aegypti*, *Cx. quinquefasciatus*, *An. culicifacies*, *An. fluviatilis* và *An. Stephensi* [44].

Các nhà khoa học trên thế giới cũng đã phân tích thành phần tinh dầu *Vitex agnus - castus* và kết luận rằng tinh dầu này có khả năng tiêu diệt côn trùng gây hại. Cụ thể là đã thử trên *A. obtectus* và *T. castaneum* - các loài bọ cánh cứng gây bệnh cho nông sản, kết quả cho thấy với nồng độ 17 $\mu\text{g/L}$ và 34 $\mu\text{g/L}$ (trong 24 giờ) đã gây chết lần lượt 30% và 96,67% đối với *A. obtectus* trưởng thành; tuy nhiên, nồng độ này ảnh hưởng không đáng kể với *T. castaneum* (gây chết 3,34%). Thử nghiệm với *T. castaneum* trưởng thành, nồng độ 68 $\mu\text{g/L}$ và 136 $\mu\text{g/L}$ gây chết lần lượt là 20% và 70%. Như vậy, tinh dầu này tiêu diệt *A. obtectus* hiệu quả hơn *T. castaneum* [45].

Hoạt tính chống *Callosobruchus maculatus* một loại bọ cánh cứng trong họ *Bruchidae* được nghiên cứu cùng với tinh dầu *Carum copticum* và *Vitex pseudo-negundo*. Phân tích dữ liệu thí nghiệm, giá trị LC_{50} đối với trứng, ấu trùng và bọ trưởng thành lần lượt là 1,01; 2,50 và 0,90 $\mu\text{L/L}$ đối với tinh dầu *C. copticum* là 2,20; 8,42 và 9,39 $\mu\text{L/L}$ đối với tinh dầu *V. pseudonegundo*. Giữa hai loại tinh dầu này, *C. copticum* gần như độc hơn *V. pseudo-negundo* trên tất cả các giai đoạn sinh trưởng của *C. maculatus*. Nghiên cứu này cho thấy rằng những tinh dầu này có thể là bảo vệ nông sản một cách hiệu quả [46].

Trứng của loài *Nezara viridula* - một loài bọ xít trong họ *Pentatomidae* được thử nghiệm với tinh dầu các loài *Aloysia polystachya* và *Aloysia citriodora*. Hoạt tính của cả hai loại dầu được thử nghiệm tại các nồng độ khác nhau từ 1,2 đến 12,5 $\mu\text{g}/\text{trứng}$; tất cả các nồng độ đều có tác dụng độc hại. Giá trị LC_{50} đối với *A. polystachya* là 2,3 $\mu\text{g}/\text{trứng}$ và đối với *A. citriodora* là 1,9 $\mu\text{g}/\text{trứng}$ [47].

Tinh dầu từ các bộ phận trên mặt đất của loài *Caryopteris incana* có hoạt tính diệt côn trùng mạnh mẽ chống lại một ngô - *Sitophilus zeamais*. Trong thí nghiệm thử độc tính xông hơi, tinh dầu *Caryopteris incana* có hoạt tính khá mạnh đối với *Sitophilus zeamais* trưởng thành (giá trị LC_{50} là 10,05 mg/L). Hoạt tính diệt một ngô càng được khẳng định khi thử nghiệm độc tính tiếp xúc, giá trị LC_{50} là 122,65 $\mu\text{g}/\text{con}$ [48].

3.4. Hoạt tính ức chế sự phát triển của thực vật

Tinh dầu *Vitex agnus-castus* mọc ở phía Đông Địa Trung Hải, với 40 μL hoàn toàn ức chế sự nảy mầm của *L. sativa* và *L. sativum* (hai loài chính của Cần Sa). Tuy nhiên, với nồng độ này cũng làm giảm tỷ lệ nảy mầm của các hạt giống có ích *T. aestivum* (lúa mì), *P. oleracea* (rau sam) và *Z. mays* (ngô) lần lượt là 98%, 53% và 30%. Hơn nữa, còn làm giảm chiều dài hạt 73%, 93% và 98% và chiều dài lông 71%, 90% và 97% lần lượt của *Z. mays*, *P. oleracea* và *T. aestivum* [45].

4. Kết luận

Từ các kết quả đã được tổng hợp và phân tích cho thấy, tinh dầu họ Cỏ roi ngựa có giá trị tiềm năng trong việc ứng dụng vào thực tiễn ở nhiều lĩnh vực như y học, dược phẩm, mỹ phẩm, nông nghiệp. Với tổng số 2.600 loài, Việt Nam có 140 loài, họ Cỏ roi ngựa cần được quan tâm nghiên cứu để đánh giá đầy đủ giá trị khoa học, khả năng ứng dụng. Một số hướng nghiên cứu mới đối với nghiên cứu hoạt tính sinh học tinh dầu họ Cỏ roi ngựa ở Việt Nam như kiểm soát côn trùng gây hại trong nông nghiệp, côn trùng gây ảnh hưởng tiêu cực đến ngũ cốc, các loài muỗi truyền bệnh sốt xuất huyết, viêm não Nhật Bản, Zika, sốt rét.

Tài liệu tham khảo

- [1] Vũ Xuân Phương, *Thực vật chí Việt Nam*, tập 6, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2007.
- [2] Sousa, E. O., Viana, A. C., Rodrigues, F. F., Campos, A. R., Lima, S. G., & Costa, J. G. M. (2010), Effect of Collection Time on Essential Oil Composition of *Lantana camara* Linn (Verbenaceae) Growing in Brazil Northeastern, *Records of Natural Products*, 4(1): 31-37.
- [3] Dua V. K., Pandey A. C., Dash A. P. (2010), Adulticidal activity of essential oil of *Lantana camara* leaves against mosquitoes, *The Indian Journal of Medical Research*, 131: 434-439.
- [4] De Oliveira J. C., Neves I. A., da Camara C. A., Schwartz M. O. (2008), Essential oil composition of two *Lantana* species from mountain forests of Pernambuco (northeast of Brazil), *Journal of Essential Oil Research*, 20(6): 530-532.
- [5] Juliani Jr H. R., Biurrun F., Koroch A. R., Oliva M. M., Demo M. S., Trippi V. S., Zygadlo J. A. (2002), Chemical constituents and antimicrobial activity of the essential oil of *Lantana xenica*, *Planta Medica*, 68(08): 762-764.
- [6] De Sousa E. O., Rodrigues F. F. G., Campos A. R., Lima S. G., da Costa J. G. M. (2013), Chemical composition and synergistic interaction between aminoglycosides antibiotics and essential oil of *Lantana montevidensis* Briq, *Natural Product Research*, 27(10): 942-945.
- [7] Akhtar M. S., Ali M., Madhurima., Mir S. R. (2006), Chemical composition of essential oil of *Lantana indica* Roxb. leaves, *Journal of Essential Oil Research*, 18(6): 611-612.
- [8] Ouamba J. M., Ouabonzi A., Ekouya A., Bessière J.

- M., Menut C., Abena A. A., Banzouzi J. T. (2006), Volatile constituents of the essential oil leaf of *Lantana salvifolia* Jacq.(Verbenaceae), *Flavour and Fragrance Journal*, 21(1): 158-161.
- [9] Ch. Nébié R. H., Yaméogo R. T., Bélanger A., Sib F. S. (2005), Chemical composition of essential oils of *Vitex diversifolia* Bak. from Burkina Faso, *Journal of Essential Oil Research*, 17(3): 276-277.
- [10] Khalilzadeh E., Saiah G. V., Hasannejad H., Ghaderi A., Ghaderi S., Hamidian, G., Zangisheh M. (2015), Antinociceptive effects, acute toxicity and chemical composition of *Vitex agnus-castus* essential oil, *Avicenna Journal of Phytomedicine*, 5(3): 218.
- [11] Stojković D., Soković M., Glamočlija J., Džamić A., Ćirić A., Ristić M., Grubišić D. (2011), Chemical composition and antimicrobial activity of *Vitex agnus-castus* L. fruits and leaves essential oils, *Food Chemistry*, 128(4): 1017-1022.
- [12] Ulukanli Z., Çenet M., Öztürk B., Bozok F., Karabörklü S., Demirci S. C. (2015), Chemical characterization, phytotoxic, antimicrobial and insecticidal activities of *Vitex agnus-castus*' essential oil from East Mediterranean Region, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 18(6): 1500-1507.
- [13] Singh P., Mishra G., Jha K. K., Garg V. K., Khosa R. L. (2010), Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of leaves of *Vitex negundo* Linn.(Verbenaceae), *International Journal of ChemTech Research*, 2(3): 1686-1690.
- [14] Kaul P. N., Rajeswara Rao B. R., Bhattacharya A. K., Singh K., Syamasundar K. V., Ramesh S. (2005), Essential oil composition of *Vitex negundo* L. flowers, *Journal of Essential Oil Research*, 17(5): 483-484.
- [15] Suksamrarn A., Aphajitt S., Brophy J. J. (1990), The volatile leaf oil of *Vitex limonifolia* Wall, *Flavour and Fragrance Journal*, 5(1): 53-55.
- [16] Simionatto E., Porto C., Silva U. F. D., Squizani A., Dalcol I. I., Morel A. F. (2005), Composition and antimicrobial activity of the essential oil from *Aloysia sellowii*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(6B): 1458-1462.
- [17] Santos F. M., Pinto J. E. B. P., Bertolucci S. K. V., Alvarenga A. A., Alves M. N., Duarte M. C. T., Sartoratto A. (2013), Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil from the leaves and flowers of *Aloysia gratissima*, *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, 15(4): 583-588.
- [18] De Figueiredo R. O., Stefanini M. B., Ming L. C., Marques M. O. M., Facanali R. (2002), Essential Oil Composition of *Aloysia triphylla* (L'Herit) Britton leaves cultivated in Botucatu, São Paulo, Brazil, In *XXVI International Horticultural Congress: The Future for Medicinal and Aromatic Plants*, 629: 131-134.
- [19] Bellakhdar J., Idrissi A. I., Canigüeral S., Iglesias J., Vila R. (1994), Composition of lemon verbena (*Aloysia triphylla* (L'Herit.) Britton) oil of Moroccan origin, *Journal of Essential Oil Research*, 6(5): 523-526.
- [20] Dellacassa E., Soler E., Menéndez P., Moyna P. (1990), Essential oils from *Lippia alba* (Mill.) NE Brown and *Aloysia chamaedrifolia* Cham. (Verbenaceae) from Uruguay, *Flavour and fragrance journal*, 5(2): 107-108.
- [21] JO W. G., Gutierrez M. M., Murray A. P., Ferrero A. A. (2010), Biological activity of essential oils from *Aloysia polystachya* and *Aloysia citriodora* (Verbenaceae) against the soybean pest *Nezara viridula* (Hemiptera: Pentatomidae), *Natural Product Communications*, 5(2): 301-306.
- [22] Jorge A. Pino, Rolando Marbot, Victor Fuentes (2004), Essential Oil of *Aloysia virgata* Juss. from Cuba, *Journal of Essential Oil Research*, 16(1): 44-45.
- [23] Kobaisy M., Tellez M. R., Dayan F. E., Duke S. O. (2002), Phytotoxicity and volatile constituents from leaves of *Callicarpa japonica* Thunb, *Phytochemistry*, 61(1): 37-40.
- [24] Tellez M. R., Dayan F. E., Schrader K. K., Wedge D. E., Duke S. O. (2000), Composition and some biological activities of the essential oil of *Callicarpa americana* (L.), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7): 3008-3012.
- [25] Chu S. S., Liu O. Z., Zhou L., Du S. S., Liu Z. L. (2011), Chemical composition and toxic activity of essential oil of *Caryopteris incana* against *Sitophilus zeamais*, *African Journal of Biotechnology*, 10(42): 8476-8480.
- [26] Singh D., Mathela C. S., Panwar A., Pande, V. (2014), Sesquiterpene hydrocarbon rich essential oils of *Caryopteris odorata* (D. Don) Robin.: Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activity, *Journal of Essential Oil Research*, 26(4): 274-281.
- [27] Upadhyaya K., Dixit V. K., Padalia R. C., Mathela C. S. (2009), Chemical composition of the essential oil of *Caryopteris grata* Benth, *Journal of Essential Oil Research*, 21(1): 69-70.
- [28] Ayeb Zakhama E., Sakka Rouis L., Flamini G., Ben Jannet H., Harzallah Skhiri F. (2017), Chemical Composition and Allelopathic Potential of Essential Oils from *Citharexylum spinosum* L. grown in Tunisia, *Chemistry & Biodiversity*, 14(4).

- [29] Moronkola D. O., Ogunwande I. A., Başer K. H. C., Ozek T., Ozek G. (2009), Essential oil composition of *Gmelina arborea* Roxb., Verbenaceae, from Nigeria, *Journal of Essential Oil Research*, 21(3): 264-266.
- [30] Duschatzky C., Bailac P., Carrascull A., Firpo N., Ponzi M. (1999), Essential oil of *Lippia aff. Juneliana* grown in San Luis, Argentina. Effect of harvesting period on the essential oil composition, *Journal of Essential Oil Research*, 11(1): 104-106.
- [31] Chalchat J. C., Garry R. P. (1996), Chemical Composition of the Leaf Oil of *Verbena officinalis* L., *Journal of Essential Oil Research*, 8(4): 419-420.
- [32] Trần Huy Thái, Phùng Thị Tuyết, Đỗ Thị Minh (2006), Thành phần hóa học của tinh dầu từ Bì Biển (*Vitex rotundifolia* L.f) ở Việt Nam, *Tạp chí Sinh học*, 28(4): 93-95.
- [33] Nguyễn Văn Bồi (2002), Thành phần hóa học tinh dầu loài Mạn Kinh (*Vitex trifolia*) ở Thừa Thiên Huế, *Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa*, 269-273.
- [34] Đỗ Quyên, Nguyễn Tiến Tiệp (2015), Nghiên cứu thành phần tinh dầu lá Hoàng Kinh (*Vitex negundo* Linn.) thu hái tại Hà Nội, *Tạp chí Dược học*, 55(4).
- [35] Do N. Dai, Tran D. Thang, Isiaka A. Ogunwande, Oladipupo A. Lawal (2016), Study on essential oils from the leaves of two Vietnamese plants: *Jasminum subtripplinerve* C. L. Blume and *Vitex quinata* (Lour.) F. N. Williams, *Natural Product Research*, 30(7): 860-864.
- [36] Khảo sát thành phần hoá học của lá Ngũ Sắc (*Lantana camara* L.) họ Cỏ Roi Ngựa (Verbenaceae), *Luận văn tốt nghiệp cử nhân Hóa học*, T.P Hồ Chí Minh, 2011.
- [37] Sonibare O. O., Effiong I. , Antibacterial activity and cytotoxicity of essential oil of *Lantana camara* L. leaves from Nigeria, *African Journal of Biotechnology*, 7(15): 2618-2620, 2008.
- [38] Juliani Jr H. R., Biurrun F., Koroch A. R., Oliva M. M., Demo M. S., Trippi V. S., Zygadlo J. A. , Chemical constituents and antimicrobial activity of the essential oil of *Lantana xenica*, *Planta Medica*, 68(08): 762-764, 2002.
- [39] Singh P., Mishra G., Jha K. K., Garg V. K., Khosa R. L. , Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of leaves of *Vitex negundo* Linn. (Verbenaceae), *International Journal of ChemTech Research*, 2(3): 1686-1690, 2010.
- [40] Stojković D., Soković M., Glamčević J., Džamić A., Ćirić A., Ristić M., Grubišić D., Chemical composition and antimicrobial activity of *Vitex agnus-castus* L. fruits and leaves essential oils, *Food Chemistry*, 128(4): 1017-1022, 2011.
- [41] Simionatto E., Porto C., Silva U. F. D., Squizani A., Dalcol I. I., Morel A. F., Composition and antimicrobial activity of the essential oil from *Aloysia sellowii*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(6B): 1458-1462, 2005.
- [42] Santos F. M., Pinto J. E. B. P., Bertolucci S. K. V., Alvarenga A. A., Alves M. N., Duarte M. C. T., Sartoratto A., Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil from the leaves and flowers of *Aloysia gratissima*, *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, 15(4): 583-588, 2013.
- [43] Huang H. C., Chang T. Y., Chang L. Z., Wang H. F., Yih K. H., Hsieh W. Y., Chang T. M., Inhibition of melanogenesis versus antioxidant properties of essential oil extracted from leaves of *Vitex negundo* Linn and chemical composition analysis by GC-MS, *Molecules*, 17(4): 3902-3916, 2012.
- [44] Dua V. K., Pandey A. C., Dash A. P., Adulticidal activity of essential oil of *Lantana camara* leaves against mosquitoes, *The Indian Journal of Medical Research*, 131: 434-439, 2010.
- [45] Ulukanli Z., Çenet M., Öztürk B., Bozok F., Karabörklü S., Demirci S. C., Chemical characterization, phytotoxic, antimicrobial and insecticidal activities of *Vitex agnus-castus*' essential oil from East Mediterranean Region, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 18(6): 1500-1507, 2015.
- [46] Sahaf B. Z., Moharramipour S., Fumigant toxicity of *Carum copticum* and *Vitex pseudo-negundo* essential oils against eggs, larvae and adults of *Callosobruchus maculatus*, *Journal of Pest Science*, 81(4): 213-220, 2008.
- [47] JO W. G., Gutierrez M. M., Murray A. P., Ferrero A. A., Biological activity of essential oils from *Aloysia polystachya* and *Aloysia citriodora* (Verbenaceae) against the soybean pest *Nezara viridula* (Hemiptera: Pentatomidae), *Natural Product Communications*, 5(2): 301-306, 2010.
- [48] Chu S. S., Liu O. Z., Zhou L., Du S. S., Liu Z. L., Chemical composition and toxic activity of essential oil of *Caryopteris incana* against *Sitophilus zeamais*, *African Journal of Biotechnology*, 10(42): 8476-8480, 2011.

THẺ LỆ VIẾT VÀ GỬI BÀI

1. Bài nhận đăng là các công trình mới có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong các lĩnh vực khoa học và công nghệ, chưa công bố ở bất kỳ tạp chí nào.

2. Một số lưu ý về hình thức và bố cục của bài báo

2.1. Hình thức của bài báo

- Bài viết được soạn thảo bằng các phần mềm soạn thảo văn bản MS Word, không quá 10 trang giấy khổ A4. Hình ảnh trong bài viết rõ ràng, theo định dạng PNG, JPG hoặc WMF. Tên hình vẽ đặt ở phía dưới, tên bảng biểu đặt ở phía trên, hình và bảng được đánh số thứ tự.

2.2. Bố cục của bài báo

- Phần tiêu đề: chứa các thông tin sau:

- Tiêu đề bài báo: bằng tiếng Việt và tiếng Anh, súc tích, đầy đủ thông tin.
- Tên các tác giả: ghi đầy đủ theo thứ tự họ, chữ lót và tên. Phía trên tên tác giả liên lạc (corresponding author) được đánh dấu *.
- Cơ quan công tác: cung cấp địa chỉ thuận lợi cho việc liên hệ.
- Địa chỉ e-mail: địa chỉ e-mail (nếu có) của các tác giả có tên trong bài báo.

- Phần tóm tắt: bằng tiếng Việt và tiếng Anh giới thiệu một cách ngắn gọn về mục đích nghiên cứu và kết quả đạt được của bài báo.

- Phần nội dung: đầy đủ các mục: a. Đặt vấn đề (nêu rõ mục đích, đối tượng nghiên cứu, tính thời sự của vấn đề); b. Giải quyết vấn đề (phương pháp nghiên cứu, phương tiện sử dụng khi nghiên cứu, nội dung nghiên cứu đã thực hiện); c. Kết quả nghiên cứu và thảo luận; d. Kết luận.

- Phần tài liệu tham khảo: chỉ nêu các tài liệu trích dẫn đã được liệt kê, sắp thứ tự bằng số chứa trong các ngoặc vuông, định dạng như sau:

- Đối với sách, luận án, báo cáo: số thứ tự, họ và tên tác giả hoặc tên cơ quan ban hành, tên sách (luận án, báo cáo), nhà xuất bản, nơi xuất bản, năm xuất bản.
- Đối với bài báo: số thứ tự, họ và tên tác giả, tên bài báo, tên tạp chí, tập, số, năm xuất bản, số trang.

3. Địa chỉ gửi bài: Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng; ĐT: 0236.3827111- 413; Email: tapchikhen@duytan.edu.vn.

Lưu ý:

- Ban biên tập chỉ nhận những bài đã được chuẩn bị theo đúng các qui định trên. Nếu bài không được đăng, tòa soạn sẽ không trả lại bản thảo.

Giấy phép hoạt động báo chí in số 1245/GP-BTTTT ngày 05/08/2011

In tại Công ty CP In và Dịch vụ Đà Nẵng, 420 Lê Duẩn, TP Đà Nẵng

Số lượng 120 bản; Khổ 21 × 28,5 cm

In xong và nộp lưu chiểu ngày: 20/3/2019