

**SẢN XUẤT KHÍ SINH HỌC TỪ CÂY HƯƠNG DƯƠNG
(*HELIANTHUS ANNUUS* L.) SAU KHI DÙNG ĐỂ XỬ LÝ
ĐẤT BỊ NHIỄM BẮN BỞI KIM LOẠI NẶNG**

CHU THỊ THU HÀ

Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật

Kim loại nặng có thể gây nguy hại cho sinh vật ngay ở hàm lượng thấp và có xu hướng khuếch đại sinh học trong chuỗi thức ăn do tính chất không bị phân hủy sinh học của nó. Một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm kim loại nặng nghiêm trọng cho môi trường là việc khai thác các mỏ khoáng sản. Hậu quả là tình trạng ô nhiễm/nhiễm bẩn kim loại nặng và nước axit cho cả khu vực rộng lớn. Hương dương (*Helianthus annuus* L.) là loài thực vật được đánh giá là có khả năng loại bỏ kim loại nặng trong môi trường sống, đặc biệt là urani. Vấn đề đặt ra là sau khi dùng thực vật để làm sạch môi trường bị ô nhiễm bởi kim loại nặng thì các vật chất còn lại của thực vật sẽ được xử lý ra sao? Hương dương được xếp vào danh mục loài cây trồng năng lượng, được dùng cho các quá trình sản xuất năng lượng sinh học. Sản xuất và tiêu thụ khí sinh học được đánh giá là các quá trình cân bằng khí cacbon điôxít - một loại khí thải gây hiệu ứng nhà kính - vì hoạt động vật chất của vòng tuần hoàn liên tục giữa cây trồng/thức ăn động vật → phân động vật → khí sinh học. Sự kết hợp giữa công nghệ xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong đất và sản xuất khí sinh học từ cùng một nguồn nguyên liệu là thực vật sẽ góp phần tiết kiệm chi phí tài chính và giảm thiểu ô nhiễm, đồng thời mang lại lợi ích về năng lượng sinh học. Hiệu quả của quá trình làm sạch môi trường bằng thực vật không nằm trong phạm vi của bài viết. Năng suất khí sinh học và metan thu được từ vật chất thực vật sau quá trình xử lý ô nhiễm đất là mục tiêu được chú trọng nhất của nghiên cứu này.

I. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Đối tượng nghiên cứu: Là Cây hương dương (Cây quỳ, Hoa mặt trời), tên khoa học *Helianthus annuus* L. thuộc họ Cúc (*Asteraceae*).

2. Địa điểm nghiên cứu: Khu vực khai thác urani trước kia tại Ronneburg, Thuringia, Cộng hòa Liên bang Đức được biết là một nguồn cung cấp urani rất lớn, với hơn 113000 tấn urani đã được khai thác từ năm 1946 đến năm 1990. Khu vực này đã được công ty Wismut xử lý ô nhiễm từ những năm 90 của thế kỉ trước nhưng ngày nay sự nhiễm bẩn kim loại nặng ở đó vẫn là mối quan tâm của các nhà khoa học do nguy cơ ảnh hưởng đến cây trồng. Mẫu Hương dương thu hoạch tại đây được mang về phòng thí nghiệm ở Viện Quản lý Chất thải và Xử lý Các vùng Ô nhiễm - trường Đại học Tổng hợp Kỹ thuật Dresden tiến hành lên men yếm khí tạo khí sinh học.

3. Phương pháp nghiên cứu

Bố trí thí nghiệm trồng cây: Tại khu vực nghiên cứu ở Ronneburg, 100 m³ đất được đào lên (10 m x 10 m x 1 m), làm đồng nhất bằng cơ học rồi đổ trở lại để khắc phục hiện trạng quá khác biệt về hàm lượng kim loại nặng trong đất. Hoa hương dương được gieo trồng từ tháng 4/2009 và 4/2010 và thu hoạch vào tháng 9/2009 và 9/2010.

Bố trí thí nghiệm lên men tạo khí sinh học: Cây hương dương sau khi dùng để hấp thụ nhôm và kim loại nặng trong đất được thu hoạch ở giai đoạn trưởng thành. Các bộ phận trên mặt đất của Cây hương dương tươi được cắt nhỏ đến kích thước < 8 mm bằng máy cắt

Retsch SM 2000. Sau đó rẫu cây này được dùng làm nguyên liệu cho các quá trình lên men yếm khí cùng với dung dịch phân bò - nguồn chứa sẵn các loài vi sinh vật (Bảng 1).

Bảng 1

Các công thức lên men tạo khí sinh học

Năm	Nồi phản ứng (R)	Nguyên liệu
2009	R1 (Phân 1)	Phân 100% (4 kg)
	R2 (HD 1)	Phân + Hướng dương (4 kg + 240,26g)
2010	R3 (Phân 2)	Phân 100% (1,6 kg) (2 lần lặp lại)
	R4 (HD 2)	Phân + Hướng dương (1, 6 kg + 86,58 g) (2 lần lặp lại)

Khối lượng nguyên liệu phân và hoa Hướng dương trong các nồi lên men chung được tính dựa trên thành phần chất rắn bay hơi (VS) với tỉ lệ khối lượng VS của phân : VS của cây hoa hướng dương là 2.3:1 (2009) và 2.5:1 (2010). Những giá trị về tỉ lệ này nằm trong khoảng tỉ lệ theo hướng dẫn của VDI 4630 (2006). Thiết bị sử dụng cho quá trình lên men là hệ thống các nồi phản ứng BIOGASOMAT 3 / 5000 MT do công ty Lehmann sản xuất. Nhiệt độ và tốc độ khuấy của hệ thống được duy trì ở 38°C ± 1°C và 50 vòng quay/1 phút. Do nhiệt độ lên men được duy trì thấp nên sự bay hơi của các kim loại nặng lên khí sinh học được cho là không xảy ra. Thời gian lưu của quá trình lên men yếm khí là 70 ngày (2009) và 34 ngày (2010). Thành phần của khí sinh học thu được trong các túi pôliêtilen mạ nhôm được đo bằng thiết bị Visit 03 nối với máy bơm và máy đo thể tích.

Xử lý mẫu và phân tích

Mẫu phân và mẫu bã còn lại sau lên men được làm đồng nhất, sau đó được ly tâm. Phần chất lỏng được lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh (kích thước lỗ 1 µm) và giấy lọc xenlulô axêtat (kích thước lỗ 0,2 µm) bằng cách sử dụng phễu lọc Büchner với bơm hút chân không, sau đó được phân tích hàm lượng kim loại nặng. Để phân tích các thông số khác trong dung dịch, mẫu chất lỏng được lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh (kích thước lỗ 1 µm) và giấy lọc xenlulô axêtat (kích thước lỗ 0,45 µm) bằng cách sử dụng hệ thống lọc áp suất.

Mẫu hoa Hướng dương và phần chất rắn của phân và của bã sau lên men được sấy khô ở nhiệt độ ≤ 60°C trong 2 - 3 ngày, sau đó nghiền thành dạng bột. Sự khoáng hóa mẫu bằng axit HNO₃ đặc 65% và H₂O₂ 30% được tiến hành trong lò vi sóng chuyên biệt với các ống Teflon. Sau đó mẫu dưới dạng dung dịch được lọc giống như mô tả ở trên đây. Xác định hàm lượng nhôm và 11 kim loại nặng trong những mẫu này bằng máy ICP-MS.

II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Đặc điểm của nguyên liệu

Bảng 2

Đặc điểm của nguyên liệu trong nồi phản ứng trước khi lên men (g/kg tươi)

Nồi phản ứng (R)	VS	TKN	P _{tổng}	S _{tổng}	COD
R1 (Phân 1)	39,10	4,10	0,72	0,46	52,40
R2 (HD 1)	52,90	3,98	0,75	0,53	72,50
R3 (Phân 2)	33,94	3,68	0,73	0,43	47,00
R4 (HD 2)	45,07	3,57	0,74	0,45	60,43

Ghi chú: VS: chất rắn bay hơi; TKN: Ni tơ kjeldahl tổng số.

Một số chỉ tiêu của nguyên liệu trước khi lên men yếm khí được trình bày trong Bảng 2. Hàm lượng chất rắn bay hơi (VS) và nhu cầu oxy hóa học (COD) trong nguyên liệu hỗn hợp có chứa Hường dương cao hơn trong mẫu phân riêng lẻ, nhưng nitơ kjeldahl tổng số thì ngược lại. Phốt pho tổng đo được từ 0,72 đến 0,75 g/kg tươi, đây là nguyên tố cần thiết để hình thành các hợp chất như ATP và NADP, những chất quan trọng trong việc cung cấp năng lượng cho vi sinh vật.

Hàm lượng lưu huỳnh tổng số trong các nguyên liệu nghiên cứu rất cao, từ 0,43 đến 0,53 g/l. Những giá trị này đều vượt quá hàm lượng tối ưu cho hoạt động của vi khuẩn tạo metan, thậm chí cao hơn ngưỡng ức chế đối với sự sản sinh khí sinh học (Khan and Trottier, 1978; Deublein and Steinhauser, 2008).

Ngoài các chất dinh dưỡng đa lượng như nitơ, phốt pho và lưu huỳnh, các nguyên tố vết ở hàm lượng thấp cũng cần thiết cho vi sinh vật trong vai trò các chất vi lượng. Một số nguyên tố khác gây độc cho vi khuẩn yếm khí thông qua việc ức chế trao đổi chất hoặc có thể làm chết vi sinh vật ngay cả khi ở hàm lượng thấp. Bảng 3 thể hiện hàm lượng kim loại/kim loại nặng trong nguyên liệu và các giá trị giới hạn đối với vi sinh vật yếm khí.

Bảng 3

Nhôm và kim loại nặng trong nguyên liệu trước khi lên men (mg/kg tươi)

Nguyên tố	R1 Phân 1	R2 (HD1)	R3 Phân 2	R4 (HD2)	Hàm lượng cần	Hàm lượng gây ức chế	Hàm lượng gây độc
Al	60,6	64,4	78,4	78,2	-	346,15 (i)	-
Cr	0,75	0,77	0,65	0,66	0,0052 - 52 (b)	100 - 300 (*) (g) 100 - 110 (†) (d)	200 - 500 (*) 200 - 420 (†) (d)
Fe	70,2	69,7	79,6	81,5	1-10 (j); 11,2 -112 (a)	5650 (e)	-
Mn	17,97	19,05	6,84	9,57	0,006 - 55 (b)	-	-
Co	0,28	0,33	0,65	0,74	0,003 - 0,06 (j)	70 & 280 (f)	-
Ni	1,55	1,64	1,44	1,63	0,005 - 0,5 (j)	10- 300 (j)	30 -1000 (d)
Cu	6,48	6,3	7,48	7,21	0,006 - 64 (b)	40 - 250 (d)	170 -300 (d)
Zn	22,1	21,6	18,7	18,7	-	150 - 400 (d)	200 - 500 (l)
As	0,059	0,055	0,063	0,061	-	0,26 - 0,77 (k)	-
Cd	0,031	0,038	0,025	0,05	-	1 - 10(c)	56 (h)
Pb	0,305	0,301	0,221	0,221	0,021- 207 (b)	-	-

Ghi chú: (*): Cr (III) ; (†) : Cr (VI)

(a): Hoban and van den Berg (1979)

(c): Ahring and Westermann (1985)

(e): Jackson-Moss and Duncan (1990)

(g): Köhler (1996)

(i): Cabirol *et al.* (2003)

(k): Sierra-Alvarez *et al.* (2004) (inorganic As, III)

(b): Sahm (1981)

(d): Konzeli-Katsiri and Kartsona (1986)

(f): Bhattacharya *et al.* (1995)

(h): Mori *et al.* (2000)

(j): Mudrack and Kunst (2003)

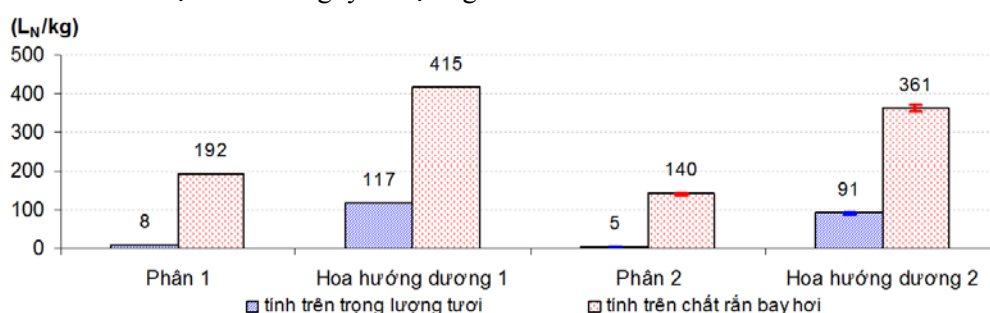
(l): Bischofsberger *et al.* (2005)

Hàm lượng của Cr, Mn, Cu và Pb trong nguyên liệu của quá trình phân hủy yếm khí nằm trong khoảng hàm lượng phù hợp với nhu cầu cần thiết của vi sinh vật, đặc biệt là vi khuẩn tạo metan (Sahm, 1981). Coban và niken có hàm lượng cao hơn nhu cầu về dinh dưỡng nhưng thấp hơn giới hạn gây ức chế đối với vi khuẩn yếm khí (Bhattacharya *et al.*, 1995; Mudrack and Kunst, 2003). Nhu cầu về Fe của vi sinh vật được công bố không thống nhất giữa các tác giả khác nhau. So với dãy hàm lượng nhu cầu 1 - 10 mg/kg tươi (Mudrack and Kunst, 2003), hàm lượng Fe trong tất cả các loại nguyên liệu nghiên cứu đều vượt. Tuy nhiên chúng đều thấp hơn khi so với dãy hàm lượng nhu cầu 11,2 - 112 mg/kg tươi (Hoban and van den Berg, 1979). Nhìn chung hàm lượng Fe trong tất cả các nguyên liệu thí nghiệm đều thấp hơn nhiều so với ngưỡng gây ức chế cho vi sinh vật yếm khí (Jackson-Moss and Duncan, 1990).

Đối với Al, Zn, As và Cd, không thấy dữ liệu về nhu cầu của vi sinh vật, nhưng hàm lượng của những nguyên tố này trong nguyên liệu thấp hơn hàm lượng gây ức chế (Ahring and Westermann, 1985; Konzeli-Katsiri and Kartsona, 1986; Caribol *et al.*, 2003; Sierra-Alvarez *et al.*, 2004). Không có giới hạn nào về U đối với vi sinh vật được tìm thấy. Đây là một kim loại nặng rất độc, tuy nhiên hàm lượng của nó trong các mẫu nghiên cứu rất thấp. Ngoại trừ U không thấy tài liệu nào công bố về nhu cầu, giới hạn đối với vi sinh vật, 11 nguyên tố kim loại/kim loại nặng trong nguyên liệu của quá trình lên men yếm khí đều thấp hơn giới hạn gây ức chế. Vì vậy sự tác động của các nguyên tố này lên hoạt động của vi khuẩn yếm khí được cho là không có. Tuy nhiên, tác động cộng hưởng do sự có mặt đồng thời của nhiều kim loại/kim loại nặng lên vi sinh vật cần phải được quan tâm xem xét.

2. Năng suất khí sinh học

Năng suất khí sinh học từ các nguyên liệu khác nhau là thể tích khí sinh học đo được tại điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn (norm) (VDI 4630, 2006) được sinh ra từ một khối lượng nhất định của nguyên liệu tính trên trọng lượng tươi và trọng lượng chất rắn bay hơi. Sản lượng khí sinh học của cây Hướng dương được tính bằng cách trừ sản lượng của nguyên liệu hỗn hợp (gồm phân và cây Hướng dương) cho sản lượng của riêng mẫu phân. Hình 1 thể hiện năng suất khí sinh học của các nguyên liệu nghiên cứu.



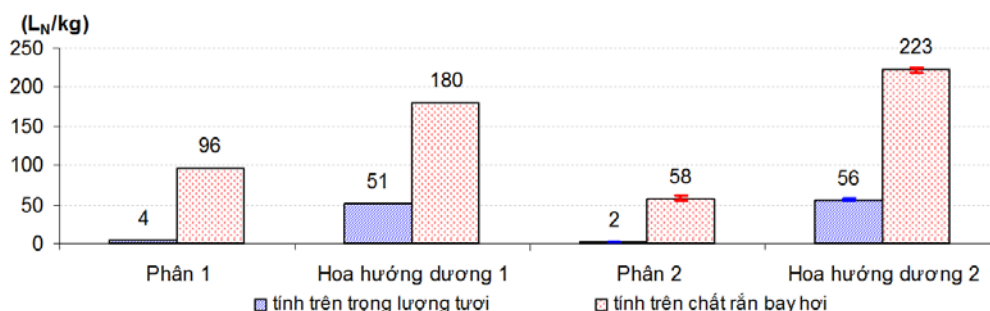
Hình 1: Năng suất khí sinh học từ các nguyên liệu khác nhau

Mẫu phân trong thí nghiệm lên men yếm khí năm 2009 và 2010 cho năng suất khí sinh học 8 và 5 L_N/kg trọng lượng tươi, hay 192 và 140 L_N/kg chất rắn bay hơi. Năng suất khí sinh học từ dung dịch phân bò được báo cáo trước đây là trong khoảng 100 - 800 L/kg chất rắn bay hơi (Deublein and Steinhauser, 2008).

Trong khi đó, cây Hướng dương tạo ra năng suất khí sinh học cao hơn so với mẫu phân bò từ 16 - 19 lần (tính trên trọng lượng tươi) hay 2,2 - 2,6 lần (tính trên trọng lượng chất rắn bay hơi). 117 và 91 L_N/kg trọng lượng tươi tương đương với 415 và 361 L_N/kg chất rắn bay hơi là năng suất đã đo được từ cây Hướng dương. So với các bộ phận trên mặt đất của các loài cây khác, năng suất khí sinh học của Hướng dương thấp hơn (Chu *et al.*, 2010). Theo dữ liệu từ Keymer (2004), Cây hướng dương ở giai đoạn chưa trưởng thành cho năng suất khí sinh học là 76 L_N/kg trọng lượng tươi tương đương với 537 L_N/kg chất rắn bay hơi. Có thể Hướng dương ở giai đoạn non cho năng suất khí sinh học cao hơn ở giai đoạn trưởng thành giống như kết quả nghiên cứu trên cây triticale (Heiermann *et al.*, 2009).

Nhìn chung năng suất khí sinh học của nguyên liệu năm 2009 cao hơn so với năm 2010. Đặc biệt là mẫu phân có sự chênh lệch lớn giữa 2 năm.

3. Năng suất mêtan



Hình 2: Năng suất mêtan từ các nguyên liệu khác nhau

Mêtan là một thành phần khí mục tiêu quan trọng trong sản xuất khí sinh học. Căn cứ trên tỉ lệ thành phần mêtan đo được trong thể tích khí sinh học, năng suất mêtan được tính cho các nguyên liệu nghiên cứu và được trình bày trên Hình 2.

Mẫu phân năm 2009 có năng suất mêtan cao hơn năm 2010, giống như thứ tự về năng suất khí sinh học. Tính trên trọng lượng tươi, phân bò tạo ra năng suất mêtan là 4 và 2 L_N/kg , còn tính trên trọng lượng chất rắn bay hơi là 96 và 58 L_N/kg .

Hướng dương cho năng suất mêtan cao hơn nhiều so với phân bò, và đặc biệt năm 2010 cao hơn 2009 mặc dù năng suất khí sinh học thì thấp hơn. 51 và 56 L_N/kg trọng lượng tươi hay 180 và 223 L_N/kg trọng lượng chất rắn bay hơi chính là năng suất mêtan tương ứng của Hướng dương thu hoạch năm 2009 và 2010. Giá trị năng suất mêtan này cao hơn từ 14 - 28 lần (tính trên trọng lượng tươi) hay 1,9 - 3,8 lần (tính trên trọng lượng chất rắn bay hơi) so với năng suất mêtan của phân bò. Nhìn chung năng suất mêtan tính trên trọng lượng chất rắn bay hơi từ Cây hướng dương nghiên cứu tương đương với kết quả của Amon *et al.* (2007) trên 2 thứ Hướng dương khác nhau (154 - 272 L_N/kg trọng lượng chất rắn bay hơi) được thu hoạch ở giai đoạn trưởng thành tương tự trên đất không bị ô nhiễm kim loại nặng.

III. KẾT LUẬN

Sinh khối còn lại của Cây hướng dương thu được sau khi sử dụng làm sạch môi trường đất bị nhiễm bản bởi kim loại/kim loại nặng có thể sản xuất khí sinh học khá hiệu quả. Hàm lượng nhôm và 11 kim loại nặng tích tụ trong phần sinh khối trên mặt đất của cây không gây cản trở các hoạt động của vi sinh vật yếm khí trong quá trình lên men. Nhiệt độ lên men được duy trì thấp nên không gây ra hiện tượng bay hơi của các kim loại nặng làm ảnh hưởng đến chất lượng của khí sinh học.

Cây hướng dương chứa nhôm và 11 kim loại nặng trong nghiên cứu lên men đã cho năng suất khí sinh học và năng suất mêtan cao hơn nhiều so với dung dịch phân bò. Mức độ chênh lệch về năng suất khí sinh học đo được từ 16 - 19 lần (tính trên trọng lượng tươi) hay 2,2 - 2,6 lần (tính trên trọng lượng chất rắn bay hơi). Trong khi năng suất mêtan cao hơn từ 14 - 28 lần (tính trên trọng lượng tươi) hay 1,9 - 3,8 lần (tính trên trọng lượng chất rắn bay hơi) so với mẫu phân.

Năng suất khí sinh học tính trên chất rắn bay hơi của Cây hướng dương trong nghiên cứu này thấp hơn so với kết quả từ Keymer (2004) trên Cây hướng dương được thu hoạch ở giai đoạn non hơn. Tuy nhiên năng suất mêtan lại tương đương với mẫu cùng giai đoạn trưởng thành nhưng được trồng trên đất không nhiễm bản kim loại nặng (Amon *et al.*, 2007). Điều này cho

thấy hiệu quả sản xuất khí sinh học kết hợp với làm sạch môi trường bị nhiễm bẩn bởi kim loại nặng mang lại lợi ích về mặt môi trường song song với lợi ích về kinh tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Ahring B.K., P. Westermann**, 1985: *Current Microbiology*, 12: 273-276.
2. **Amon T., B. Amon, V. Kryvoruchko, A. Machmueller, K. Hopfner-Sixt, V. Bodiroza, R. Hrbek, J. Friedel, E. Poetsch, H. Wagentristl, M. Schreiner, W. Zollitsch**, 2007: *Bioresource Technology*, 98: 3204-3212.
3. **Bhattacharya S.K., V. Uberoi, R.L. Madura, M.R. Haghghi-Podeh**, 1995: *Environmental Technology*, 16(3): 271 -278.
4. **Bischofsberger W., N. Dichtl, K.H. Rosenwinkel, C.F. Seyfried, B. Böhnke**, 2005: *Anaerobtechnik (Anaerobic Technique)*, 2. vollständig überarbeitete Auflage, Springer Berlin.
5. **Cabirol N., E.J. Barragán, A. Durán, A. Noyola**, 2003: *Water Sci. Technol*, 48(6): 235-240.
6. **Chu H.T.T., C. Dornack, V. Grundmann, A. Zentner, B. Bilitewski**, 2010: *Fachtagung anaerobe biologische Abfallbehandlung der TU Dresden, Beiträge zur Abfallwirtschaft und Altlasten*, Band 67: 115-135.
7. **Deublein D., A. Steinhäuser**, 2008: *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. Wiley-VCH, Weinheim.
8. **Heiermann M., M. Plöchl, B. Linke, H. Schelle, C. Herrmann**, 2009: *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript 1087, vol. XI.
9. **Hoban D.J., L. van den Berg**, 1979: *Journal of Applied Bacteriology*, 47: 153-159.
10. **Keymer U.**, 2004: Biogasausbeuten verschiedener Substrate (Biogas yields of different substrates), Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, www.lfl.bayern.de.
11. **Võ Văn Chi**, 2002: Từ điển thực vật thông dụng, tập 2. NXB. KH&KT, tr. 1344.

BIOGAS PRODUCTION FROM SUNFLOWER (*HELIANTHUS ANNUUS*) AFTER USING FOR REMEDIATION OF SOIL CONTAMINATED BY HEAVY METAL

CHU THI THU HA

SUMMARY

Sunflower (*Helianthus annuus* L.) after phytoremediation of soil area in Ronneburg, Thuringia, Germany that was contaminated by aluminium and heavy metal was used for anaerobic digestion process. The accumulation levels of metal/heavy metals in the aboveground parts of sunflower had no adverse effects on the activities of anaerobic microorganisms, in particular methane-forming bacteria.

Sunflower accumulating heavy metals produced higher biogas and methane yields than liquid cow manure. Biogas yields of sunflower were equal to 16 - 19 fold (per weight of fresh matter) or 2.2 - 2.6 fold (per weight of volatile solid), whereas methane yields were 14 - 28 fold or 1.9 - 3.8 fold compared to the ones of manure.

In comparison with the other reported results, biogas yield per volatile solid of investigated sunflower was lower than the one of green sunflower (Keymer, 2004). However, methane yield was similar to the ones of two sunflower varieties at the same stage of maturity that were cultivated on the uncontaminated soil (Amon *et al.*, 2007). The result of this research proved that the efficiency of biogas production in combination with phytoremediation resulted in both of the environmental and economic benefits.