

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

-----

**MAI THỊ NGA**

**NGHIÊN CỨU VAI TRÒ CỦA PHYTOLITH TỪ CÂY  
GUỘT (*Dicranopteris linearis*) ĐỐI VỚI KHẢ NĂNG TÍCH  
LŨY CACBON TRONG ĐẤT**

**Chuyên ngành:** Khoa học môi trường

**Mã số:** 9440301.01

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ  
KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG**

**Hà Nội - 2021**

Công trình được hoàn thành tại: Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Nguyễn Ngọc Minh

Phản biện: .....

Phản biện: .....

Phản biện: .....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia  
chấm luận án tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên  
vào hồi            giờ            ngày            tháng            năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của đề tài

Sự gia tăng lượng phát thải khí CO<sub>2</sub> trên toàn cầu đang là một trong những vấn đề ngày càng trở nên cấp bách vì đây là nguyên nhân góp phần làm cho trái đất nóng lên. Sự tích lũy cacbon trong các hệ sinh thái trên cạn là hướng tiếp cận đầy triển vọng nhằm giảm thiểu lượng phát thải khí CO<sub>2</sub> vào bầu khí quyển, từ đó giảm nhẹ các tác động tiêu cực của biến đổi khí hậu. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng sự lưu giữ cacbon trong phytolith là một cơ chế sinh hóa tích lũy cacbon hiệu quả trong một thời gian dài. Phytolith là Si sinh học hình thành từ quá trình hút thu và tích lũy trong mô thực vật (Rovner, 1971). Quá trình kết tủa Si trong các mô bào thực vật được tăng cường (do lượng Si được bổ sung tăng thêm trong quá trình sinh trưởng), cấu trúc phytolith được mở rộng và chi phối các quá trình khác diễn ra trong thực vật (vận chuyển, chuyển hóa các chất, quang hợp, thoát hơi nước...). Mặt khác, sự mở rộng của cấu trúc phytolith có thể tạo ra các vách ngăn vật lý “khóa” một phần các hợp chất hữu cơ của thực vật trong các không gian kín. Chất hữu cơ trong các không gian kín của cấu trúc phytolith còn được gọi là *phytolith occluded carbon* (PhytOC) và trở thành một trong những đối tượng nghiên cứu nhận được sự quan tâm trong lĩnh vực khoa học môi trường.

Nghiên cứu này sẽ góp phần cung cấp dữ liệu khoa học về phytolith và khả năng tích lũy cacbon trong phytolith của cây guột - loài thực vật bậc thấp phổ biến có mặt ở hầu hết các vùng sinh thái trên Trái đất. Đề tài luận án với nội dung “*Nghiên cứu vai trò của phytolith từ cây guột (Dicranopteris linearis) đối với khả năng tích lũy cacbon trong đất*” trước hết tập trung vào những vùng đất đồi núi có đặc điểm thổ nhưỡng khác nhau ở miền Bắc Việt Nam để đánh giá vai trò của phytolith đối với sự tích lũy cacbon.

### 2. Mục tiêu nghiên cứu

#### 1. Mục tiêu chung

Nghiên cứu được sự hình thành, đặc điểm và sự phân bố của phytolith trong cây guột (D-Phyt); làm sáng tỏ cơ chế bảo vệ của D-Phyt đối với phần cacbon hữu cơ tích lũy trong phytolith (D-PhytOC), đánh giá được vai trò của D-Phyt đối với sự tích lũy cacbon trong đất, đặc biệt là các vùng đất nơi cây guột đóng vai trò quan trọng trong quá trình phục hồi thoái hóa đất.

#### 2. Mục tiêu cụ thể

- Nghiên cứu và làm sáng tỏ các đặc tính cơ bản của D-Phyt, bao gồm các đặc điểm về hình thái, cấu trúc và thành phần hóa học.
- Nghiên cứu sự tồn tại, chuyển hóa của D-Phyt trong đất bao gồm

các đặc điểm về hình thái, cấu trúc, thành phần hóa học và nguồn gốc của D-Phyt trong đất.

- Nghiên cứu đánh giá được mối quan hệ của D-Phyt với các tính chất lý hóa học đất, đặc biệt là cacbon hữu cơ trong đất. Kết quả nghiên cứu về tương quan giữa D-PhytOC trong cây và D-PhytOC trong đất cho phép đánh giá được ý nghĩa của D-Phyt đối với quá trình cố định và tích lũy cacbon trong đất.
- Đề xuất giải pháp nâng cao khả năng tích lũy cacbon hữu cơ trong đất thông qua việc nghiên cứu thành phần, tính chất của một số dạng D-Phyt chứa cacbon bền (D-PhytBiochar).

### **3. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của đề tài**

#### **1. Ý nghĩa khoa học**

Đề tài đóng góp cơ sở dữ liệu chi tiết về hàm lượng, thành phần, cấu trúc và đặc tính lý hóa học của D-Phyt cho mảng nghiên cứu chuyên sâu về phytolith ở Việt Nam cũng như trên thế giới. Bên cạnh đó, đề tài cũng cung cấp những bằng chứng khoa học giúp làm sáng tỏ “số phận” của D-Phyt trong hệ đất - cây ở các hệ sinh thái nơi cây guột phát triển. Nội dung cốt yếu nhất của luận án là đã xác minh được cơ chế bảo vệ cacbon hữu cơ của D-Phyt nhờ một số kỹ thuật phân tích tiên tiến (MicroCT; XPS; SEM-EDS), để từ đó chứng minh vai trò của D-Phyt đối với quá trình tích lũy cacbon hữu cơ trong đất.

#### **2. Ý nghĩa thực tiễn**

- Cung cấp các thông tin và cơ sở khoa học phục vụ quản lý và sử dụng sinh khối cây guột một cách hiệu quả hơn, đặc biệt trong công tác cải tạo và phục hồi môi trường đất.
- Là tiền đề cho nghiên cứu các dạng vật liệu lai D-PhytBiochar, có khả năng ứng dụng rộng rãi trong khoa học đất, nông nghiệp và môi trường.
- Kết quả nghiên cứu đã được bảo trợ bởi VinGroup/ĐSQ Hoa Kỳ và đang được chuyển giao sang giai đoạn R&D để phát triển thành các sản phẩm cung cấp ra thị trường.

#### **4. Những đóng góp mới của luận án**

- Là nghiên cứu đầu tiên về phytolith từ cây guột với các thông tin cập nhật nhất về hình thái và cấu trúc (từ kỹ thuật phân tích chụp cắt lớp siêu hiển vi microCT thực hiện tại Synchrotron Center tại Viện Paul Scherrer, Thụy Sĩ).
- Cung cấp được các thông tin về tính chất, thành phần hóa học, đặc điểm điện động học của D-Phyt trong cây, trong môi trường đất và

mối liên hệ của D-Phyt với sự tích lũy chất hữu cơ trong môi trường đất.

- Cung cấp thông tin về chuyển hóa, biến đổi về thành phần, cấu trúc và đặc tính của D-Phyt dưới tác động của quá trình xử lý nhiệt từ đó đề xuất được điều kiện tối ưu cho sự bền vững của phytolith trong đất.
- Kết nối được nghiên cứu cơ bản về D-Phyt và nghiên cứu chuyển giao phát triển (R&D) để ứng dụng vào thực tiễn sản xuất.

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

### 1. Phytolith trong thực vật và trong đất.

Phytolith là dạng oxit silic vô định hình có công thức tổng quát là  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Alexandre và nnk, 1997) hình thành trong cả nội hay ngoại bào của tế bào thực vật (Jones và nnk, 1967). Nhiều họ thực vật hạt kín, hạt trần và một vài họ của thực vật không có hoa, đặc biệt là guột được biết đến như các nhà máy sản xuất phytolith với lượng khác nhau từ 0,1 đến 16% (Epstein và Bloom, 2005). Sự hình thành và phát triển của phytolith trong thực vật liên quan đến một số yếu tố, bao gồm điều kiện khí hậu, tính chất đất, lượng nước trong đất, độ tuổi của cây và quan trọng nhất là sự tương tác qua lại giữa các thành tố này. Quá trình hình thành phytolith được bắt đầu khi thực vật hấp thụ Si hòa tan trong đất qua rễ và kết thúc khi Si bị polyme hóa hình thành oxit silic dạng rắn trong thành tế bào, nội bào và các gian bào. Quá trình này đôi khi ở giai đoạn rất sớm hoặc cũng có thể rất muộn trong vòng đời phát triển của thực vật tùy thuộc vào loài thực vật và điều kiện môi trường sống của chúng.

Các loài thực vật khác nhau và môi trường sống khác nhau cũng sẽ tạo ra phytolith có đặc điểm khác nhau cả về hình thái, hàm lượng, cấu trúc, thành phần hóa học và cả sự phân bố của phytolith, từ đó đóng góp vào bồn phytolith trong đất cũng khác nhau (Strömberg, 2004; Buján, 2013). Hàm lượng phytolith trong cây trồng thay đổi theo mô (Li và nnk, 2013) tuổi (Ma và Yamaji, 2006) các loài (Parr và Sullivan, 2005). Trong thực vật, kích thước phytolith dao động trong khoảng từ 10 đến 30  $\mu\text{m}$  đôi khi có đường kính lên tới 1000  $\mu\text{m}$  (Sommer và nnk, 2006). Tùy thuộc vào khả năng tích lũy cacbon trong phytolith và độ phủ của cacbon mà màu sắc của phytolith cũng khác nhau, phytolith có thể trong suốt, hơi nâu hoặc thậm chí hoàn toàn mờ đục (Prychid và nnk, 2003). Mặc dù Si là thành phần chính của phytolith nhưng chúng cũng chứa ít nhất từ 20 đến 30 nguyên tố khác trong Si và chất hữu cơ bị giữ lại trong cấu trúc của phytolith (Hodson, 2016). Thành phần hóa học của phytolith chủ yếu là  $\text{SiO}_2$  (chiếm 66 - 91%) và một số các nguyên tố khác như C, N, P, Al, Fe, K, Ca, Mg và Cu (Bartoli và

*Wilding, 1980*). Hàm lượng cacbon hữu cơ (OC) của phytolith dao động từ dưới 0,1% đến hơn 10%, thường là từ 0,2 đến 5,8% (*Jones và Milne, 1963; Wilding và nnk, 1967*).

Phytolityth có vai trò quan trọng đối với thực vật như: Tăng khả năng quang hợp và điều hòa dinh dưỡng khoáng; Tăng cường sức chống chịu cơ học; Tăng sức chống chịu với điều kiện bất lợi của môi trường; Tăng năng suất và chất lượng cây trồng; Tăng sức đề kháng, ngăn ngừa sâu bệnh

## **2. Vai trò của phytolith đối với sự tích lũy cacbon trong đất.**

Trên thế giới có rất nhiều các công trình khoa học đã đề cập và minh chứng về mối quan hệ giữa lượng bổ sung phytolith từ thực vật vào đất và sự tăng lên của cacbon hữu cơ trong đất. Cấu trúc phytolith có thể được hình dung như một “thể nhúng” trong các mô hữu cơ của cây, bị bao quanh bởi chất hữu cơ và cũng có thể bọc một lượng chất hữu cơ nhất định (*Parr và Sullivan, 2005*). Lượng chất hữu cơ bị bọc bởi phytolith được gọi là PhytOC và đây là lượng chất hữu cơ bị chi phối bởi phytolith khi phytolith được hoàn trả về đất (*Wen và nnk, 2018*).

Phytolith có thể tích lũy khoảng từ 0,2 - 5,8% cacbon hữu cơ trong quá trình hình thành của chúng trong các mô của tế bào thực vật (*Wilding và nnk, 1967*) đặc biệt là phần cacbon tích lũy trong phytolith có khả năng chống lại sự phân hủy cao hơn so với thành phần cacbon khác trong môi trường đất (*Parr và Sullivan, 2005*). Sự tích lũy cacbon trong phytolith hứa hẹn là một cơ chế cô lập cacbon sinh học hiệu quả trong đất giảm thiểu lượng cacbon giải phóng trong khí quyển (*Song và nnk, 2016*). Ước tính tỷ lệ tích lũy của PhytOC trong khoảng từ 15 đến 37% lượng tích lũy cacbon trung bình trong đất toàn cầu là 2,4 gC.m<sup>-2</sup>yr trong 1000 năm qua (*Wilding, 1967; Parr và Sullivan, 2005*). Do đó, PhytOC đóng một vai trò quan trọng trong chu trình cacbon và giảm thiểu sự nóng lên của trái đất (*Parr và nnk, 2010*).

## **3. Nghiên cứu về phytolith trong thực vật ở Việt Nam và trên thế giới**

Ở Việt Nam, nghiên cứu về phytolith còn khá mới mẻ. Nghiên cứu của Nguyễn Ngọc Minh Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN và các cộng sự đã bước đầu khái quát hoá về sự hiện diện của phytolith trong hệ sinh thái đất lúa, sự hình thành của phytolith trong rơm rạ, và quá trình chuyển hoá cũng như giải phóng các chất dinh dưỡng cho đất. Ngoài ra, một số nghiên cứu khác liên quan đến phytolith trong đất lúa của Việt Nam, so sánh với philipin và Thái Lan cũng được triển khai trong vài năm trở lại đây trong khuôn khổ dự án LEGATO do Đại học Halle (CHLB Đức) chủ trì.

Trên thế giới, nghiên cứu về hình dạng của phytolith hình thành trong thực vật đã được thực hiện từ cách đây khoảng hơn 150 năm tại Đức bởi

*Piperno (1988)*. Kể từ đó, phytolith ngày càng được quan tâm trong nhiều lĩnh vực khoa học khác nhau. Các nghiên cứu về phytolith được tổng hợp từ nhiều nghiên cứu trong giai đoạn từ năm 1978 đến năm 2017. Nghiên cứu về phytolith được tiến hành ở 6 lục địa ngoại trừ Nam Cực. Các nghiên cứu về lĩnh vực này cung cấp một sự hiểu biết sơ bộ về đặc điểm hình thái, và đóng góp của phytolith ở các lớp đất bề mặt và tương quan giữa chúng với thảm thực vật và điều kiện khí hậu. Tuy nhiên dưới góc độ toàn cầu, phạm vi không gian đối với các nghiên cứu về phytolith ở lớp đất mặt vẫn còn hạn chế và hơn 90% đất chưa được phân tích một cách có hệ thống.

#### **4. Đặc điểm sinh học của cây guột**

Cây guột *Dicranopteris linearis (Burn.f)* hay còn được biết đến với các tên gọi khác như giàng giàng, tế hay co cút (tiếng tày), là loài cây học hoang ở khắp vùng đồi núi nước ta. Cây guột chiếm lĩnh và bao phủ khắp các vùng đồi núi đặc biệt cho tới thời điểm hiện tại nghiên cứu về phytolith hiện được tập trung chủ yếu cho các hệ sinh thái nông nghiệp giàu Si (ngũ cốc) hay các hệ sinh thái tự nhiên có các loài siêu tích lũy Si (rừng tre, đồng cỏ, lau sậy). Hiện có rất ít thông tin khoa học liên quan đến phytolith trong cây guột, loài thực vật bậc thấp rất phổ biến ở những vùng đất trống đồi núi trọc, nghèo dinh dưỡng của Việt Nam.

## **CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

#### **1.1. Đối tượng nghiên cứu**

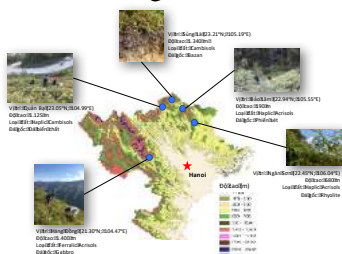
Đề tài tập trung vào ba đối tượng nghiên cứu: (1) Cây guột (*D. linearis*) bao gồm toàn bộ phần sinh khối trên mặt đất được đề tài lấy tại các khu vực miền núi phía Bắc Việt Nam; (2) Mẫu đất được lấy ở hai tầng 0-20 và 20-40 cm tại các vị trí lấy mẫu guột; (3) D-Phyt được tách ra từ sinh khối cây guột hoặc từ trong đất và (4) Các dạng vật liệu D-PhytBiochar được tạo ra từ các quá trình nhiệt phân khác nhau với mục tiêu tìm ra giải pháp tối ưu cho việc tăng cường tích lũy cacbon hữu cơ cho đất.



Hình 2.1: Đồi guột huyện Trùng Khánh tỉnh Cao Bằng

### 2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

Các mẫu guột được thu thập trong khoảng thời gian từ 2016 - 2017 ở 5 địa điểm chính rải rác trên các vùng đồi núi phía Bắc Việt Nam (Hình 2.2) và 11 địa điểm bổ sung ở các khu vực Đông Bắc và Tây Bắc.



Hình 2.2: Sơ đồ địa điểm lấy mẫu nghiên cứu chính



Hình 2.3: Sơ đồ địa điểm lấy mẫu nghiên cứu bổ sung

## 2. Nội dung nghiên cứu

Nội dung 1: Nghiên cứu về sinh khối cây guột và D-Phyt trong sinh khối cây guột. Trong đó, luận án tập trung: xác định thành phần hóa học của sinh khối cây guột; đặc điểm hình thái, cấu trúc, và sự phân bố của D-Phyt trong cây guột. Bên cạnh đó, luận án đánh giá khả năng tích lũy Si của cây guột so với các loài thực vật khác.

Nội dung 2: Nghiên cứu về D-Phyt trong đất nơi cây guột sinh trưởng và phát triển. Trong đó, luận án: xác định các tính chất lý hóa học cơ bản của đất; tách D-Phyt ra khỏi đất; xác định thành phần hóa học, hình thái và cấu trúc của D-Phyt.

Nội dung 3: Xây dựng mối tương quan giữa D-Phyt với các tính chất lý hóa học của đất đặc biệt là cacbon hữu cơ từ đó đánh giá vai trò của D-Phyt đối với khả năng tích lũy cacbon trong đất.

Nội dung 4: Nghiên cứu một số giải pháp tăng cường tích lũy cacbon hữu cơ trong D-Phyt để ứng dụng trong cải tạo đất. Nội dung nghiên cứu này liên quan chủ yếu đến các phương pháp kỹ thuật tạo biochar, sử dụng biochar để cải tạo đất. Đồng thời đánh giá những tác động khác có thể xảy ra khi hoàn trả D-Phyt/Biochar lại cho đất.

## 3. Phương pháp nghiên cứu

Chi tiết về các phương pháp phân tích được trình bày trong bảng 2.1.



Bảng 2.1. Mẫu và phương pháp phân tích

TT	Mục tiêu nghiên cứu	Phương pháp phân tích	Mẫu			
			Cây Giọt	Đất	D-Phyt trong đất	D-PhytBiochar
1	Nghiên cứu đặc điểm hình thái, cấu trúc D-Phyt	1) Kỹ thuật chụp cắt lớp microCT	●	○	○	○
		2) Sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM)	○	○	●	●
2	Thành phần hóa học	1) Phương pháp nhiễu xạ huỳnh quang tia X (XRF)	●	○	○	○
		2) Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)	○	○	●	●
3	Nghiên cứu tốc độ phá hủy của D-Phyt từ cây giọt	Nghiên cứu tốc độ hòa tan của các mẫu D-Phyt từ phương pháp xử lý nhiệt và xử lý bằng H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	●	○	○	○
4	Nghiên cứu các tính chất lý-hóa học đất	Carbon hữu cơ bằng phương pháp walkey-black; pH <sub>KCl</sub> phương pháp trao đổi bằng KCl; EC sử dụng máy đo; Thành phần cơ giới theo phương pháp Atterberg; Phương pháp chiết amonioxalat xác định Al <sub>ox</sub> và Fe <sub>ox</sub> ; Si hòa tan trong dung dịch đất bằng phương pháp so màu xanh molipden.	○	●	○	○
5	Định lượng D-Phyt	Tách chiết hóa học ( <i>Demaster, 1981</i> ) và tách chiết vật lý ( <i>Alexandre, 1997</i> )	○	●	○	○
6	Đánh giá vai trò của D-Phyt đối với khả năng tích lũy carbon hữu cơ	Phân tích tương quan Pearson, PCA, Hồi quy đa biến	○	●	○	○

7	Xác định nguồn gốc D-Phyt	Phương pháp xác định tỷ lệ đồng vị bền $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ( $\delta^{13}\text{C}$ ).	●	○	●	○
8	Độ hút khối (LOI)	Phân tích nhiệt vi sai TGA	●	○	○	●
9	Phân tích hàm lượng cacbon cố định, chất dễ bay hơi, hàm lượng tro	Phương pháp tiêu chuẩn D-176284	●	○	○	●
10	Các nhóm hoạt động bề mặt	Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR)	○	○	○	●
11	Điện tích bề mặt	Thiết bị phân tích bề mặt (PCD)	○	○	○	●
12	Diện tích bề mặt	Phương pháp hấp thụ nitơ (BET)	○	○	○	●
13	Phân tích cấu trúc bề mặt	Phương pháp phổ kế quang điện tử tia X (XPS)	○	○	○	●

(Trong đó: ●: Phân tích; ○: Không phân tích)

### Chương 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Thành phần hóa học và đặc điểm hình thái, cấu trúc của D-Phyt trong sinh khối cây guột

##### 1.1. Thành phần sinh khối của cây guột

Kết quả phân tích thành phần hóa học của cây guột *D. linearis* được mô tả ở bảng 3.1.

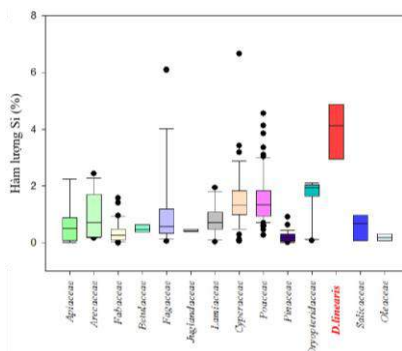
Bảng 3.1: Thành phần hóa học của sinh khối cây guột *D. linearis* (n = 3)

Mẫu	Thành phần hóa học (%)										Sinh khối (Kgm <sup>-2</sup> )
	OC	N	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI <sup>*</sup>	
Ngân Sơn-Cao Bằng	46,2 (0,23)	0,82 (0,06)	2,93 (0,10)	0,89 (0,03)	0,29 (0,02)	0,17 (0,01)	0,01 (0,01)	0,38 (0,01)	0,05 (0,01)	94,3 (0,1)	2,07 (0,31)
Bảo Lâm-Cao Bằng	44,1 (0,42)	0,73 (0,05)	5,01 (0,69)	1,57 (0,21)	0,50 (0,11)	0,39 (0,08)	0,07 (0,01)	0,78 (0,14)	0,09 (0,01)	90,6 (1,2)	0,92 (0,24)
Sùng Là-Hà Giang	42,6 (0,23)	0,62 (0,16)	4,14 (0,12)	1,36 (0,05)	0,38 (0,01)	0,25 (0,01)	0,02 (0,01)	0,77 (0,01)	0,06 (0,01)	92,0 (0,2)	1,80 (0,44)

Quản Bạ - Hà Giang	43,7 (1,24)	0,62 (0,09)	2,98 (0,05)	1,49 (0,02)	0,56 (0,01)	0,46 (0,01)	0,05 (0,01)	0,55 (0,01)	0,06 (0,01)	92,8 (0,1)	0,92 (0,16)
Háng Đòng Sơn La	56,4 (1,06)	0,77 (0,13)	4,74 (0,82)	1,17 (0,24)	0,36 (0,07)	0,26 (0,05)	0,07 (0,01)	0,39 (0,07)	0,08 (0,02)	91,9 (1,3)	0,87 (0,45)

Luận án tiến hành so sánh hàm lượng Si trong cây guột với các loài thực vật khác thông qua việc tổng hợp số liệu về hàm lượng SiO<sub>2</sub> của các loài đã được phân tích từ các nghiên cứu trước đó. Hình 3.1 là biểu đồ biểu diễn phần trăm hàm lượng Si tương đối của 735 loài thực vật thuộc 114 họ khác nhau (Hodson và nmk, 2005).

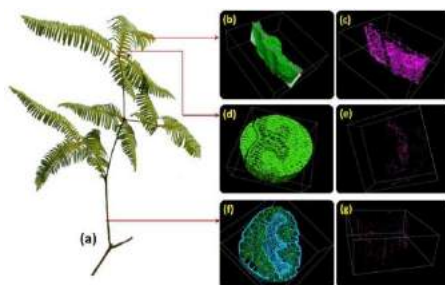
Kết quả cho thấy hàm lượng Si trong cây guột (biểu thị bằng cột màu đỏ) cao hơn đáng kể so với những họ còn lại. Kết quả chi tiết được thống kê tại phụ lục 11 cho thấy, hàm lượng Si cao nhất tập trung ở một số loài thuộc họ Poaceae dao động trong khoảng từ 0,13 đến 8,03%, tiếp đến là họ Cyperaceae dao động từ 0,11 đến 6,67% và thấp nhất là một số họ như họ Acoraceae dao động từ 0,002 đến 0,06% và họ Fabaceae dao động từ 0,002 đến 1,96%.



Hình 3.1: So sánh hàm lượng Si trong cây guột (*D. linearis*) với các loài thực vật khác (Số liệu Si trong các loài thực vật khác được tham khảo từ 54 tài liệu, chi tiết trình bày trong phụ lục 11)

### 1.2. Phân bố, hình thái và cấu trúc của D-Phyt

Kỹ thuật chụp cắt lớp microCT cho thấy sự phân bố và hình thái của của D-Phyt trong các bộ phận khác nhau của cây guột (Hình 3.2).



Hình 3.2: Hình ảnh chụp microCT mẫu lá và thân cây guột *D. linearis*

Từ hình ảnh chụp cắt lớp cho thấy cấu trúc xốp rỗng được tạo nên bởi sự gắn kết xen kẽ giữa D-Phyt và chất hữu cơ trong thân và lá của cây guột *D. linearis*. Cấu trúc xốp rỗng này có các lỗ rỗng, khoảng hổng khác nhau về kích thước và có hình thù như các bó mạch dạng sợi trong thân cây. Chất hữu cơ gồm 2 pha khác nhau có màu xanh lơ và xanh lục tương ứng biểu thị cho xenlulozơ và chất hữu cơ có mật độ nguyên tố thấp (Hình 3.2b). Chất hữu cơ chiếm phần lớn của thân và lá cây, và bị xen kẽ bởi D-Phyt (đặc biệt quan sát rõ ràng ở phần lá trong Hình 3.2f). Không giống như ở cây lúa, Si được tìm thấy để tạo ra một cấu trúc kết nối với mật độ dày đặc để tạo ra các không gian kín (Nguyen và nnk, 2012), trong cây guột *D. linearis*, Si dường như xảy ra sự chia tách, phân mảnh như được trình bày ở hình 3.2e cho thân và hình 3.2g cho lá.

### 1.3. Nghiên cứu tốc độ phá hủy (hòa tan) của D-Phyt từ cây guột

Để đánh giá được tốc độ phá hủy D-Phyt và so sánh với tốc độ phá hủy phytolith của một số loài thực vật đã được nghiên cứu trước đó, đề tài luận án tiến hành các thí nghiệm hòa tan đối với các mẫu D-Phyt.

Bảng 3.2. Tốc độ phá hủy của các mẫu D-Phyt

Ngày	Tốc độ hòa tan Si ( $\text{mg L}^{-1}$ )			Tốc độ hoàn tan Al ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
	400	600	800	400	600	800
1	0,95	0,99	1,22	0,80	1,47	1,29
2	1,06	1,04	1,28	0,60	1,03	1,76
3	1,09	1,14	1,42	0,39	1,60	1,55
4	1,20	1,19	1,53	0,95	1,54	1,32
5	1,30	1,29	1,50	1,01	1,46	1,67
6	1,34	1,34	1,56	1,08	1,76	1,41
7	1,38	1,34	1,54	1,34	1,53	1,16

(Mẫu được lấy ở Hàng Đông)

## 2. D-Phyt trong đất

### 2.1. Hàm lượng D-Phyt trong đất

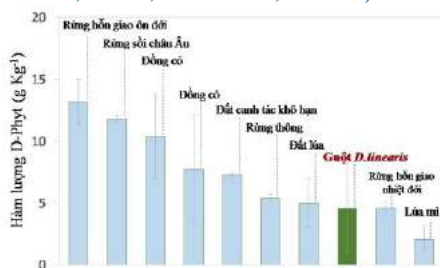
Để xác định hàm lượng D-Phyt trong đất, đề tài sử dụng phương pháp tách chiết hóa học của DeMaster (1981). Kết quả cho thấy, hàm lượng D-

Phyt trong đất ở các địa điểm nghiên cứu khác nhau là khác nhau. Sự tích lũy D-Phyt có xu hướng giảm dần theo chiều sâu phẫu diện. Kết quả thí nghiệm cho thấy hàm lượng trung bình D-Phyt ở các địa điểm nghiên cứu là  $4,56 \pm 3,73$  và  $3,36 \pm 2,94$  g Kg<sup>-1</sup> tương ứng cho tầng mặt (0 - 20 cm) và tầng dưới (20 - 40 cm) (chi tiết trình bày trong Bảng 3.3).

Địa điểm / Mẫu	Độ sâu (cm)	Trung bình	Độ lệch chuẩn
Ngân Sơn - Cao Bằng	0 - 20	1,65	0,65
	20 - 40	1,80	0,31
Bảo Lâm - Cao Bằng	0 - 20	7,48	2,41
	20 - 40	7,58	2,47
Sủng Là - Hà Giang	0 - 20	5,81	3,47
	20 - 40	2,55	0,60
Quản Bạ - Hà Giang	0 - 20	0,90	0,49
	20 - 40	0,81	0,55
Háng Đồng - Sơn La	0 - 20	6,94	4,74
	20 - 40	4,06	3,47

Bảng 3.3: Hàm lượng D-Phyt trong các mẫu đất nghiên cứu

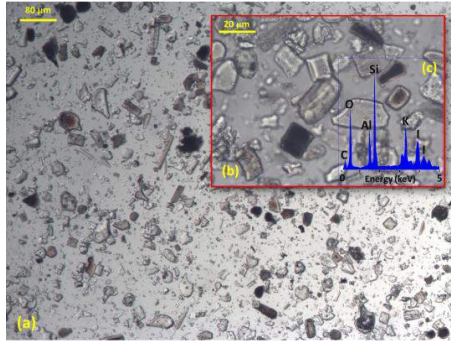
Khi so sánh với các hệ sinh thái, kết quả hình 3.6 cho thấy guột có khả năng cung cấp D-Phyt ở mức độ tương đối cao so với một số hệ sinh thái khác đã được nghiên cứu như rừng tre, ruộng lúa, đồng cỏ và đầm lầy ôn đới (*Blinnikov và nnk, 2013; Li và nnk, 2013b*).



Hình 3.6: So sánh hàm lượng D-Phyt trong đất ở các hệ sinh thái thực vật khác nhau (Kết quả so sánh là dữ liệu thu được từ các nghiên cứu cùng sử dụng phương pháp tách chiết hóa học của DeMaster (1981))

## 2.2. Đặc điểm hình thái và thành phần hóa học của D-Phyt trong đất

Để xác định đặc điểm hình thái và thành phần hóa học của D-Phyt để tài sử dụng phương pháp tách chiết vật lý (chi tiết về phương pháp được trình bày trong phụ lục 04). D-Phyt sau khi tách ra khỏi đất được quan sát đặc điểm hình thái trên kính hiển vi điện tử, kết quả cho thấy các “tế bào D-Phyt” có kích thước không đồng đều và hình dạng khá đa dạng (Hình 3.7).



Hình 3.7: D-Phyt trong đất: (a) hình ảnh thu được trên kính hiển vi quang học, (b) thành phần hóa học từ phổ tán xạ năng lượng tia X

Kết quả thể hiện trên hình 3.7 cũng cho thấy rõ màu sắc của D-Phyt, những vùng màu đen biểu thị cho phần cacbon bị giữ lại bên trong cấu trúc của D-Phyt. Kích thước D-Phyt trong đất biến động từ một vài μm đến nhỏ hơn 100 μm. Kết quả này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây ở nhiều vùng khác trên thế giới (*Fishkis và nnk, 2010*). Phân tích thành phần hóa học bề mặt EDS (Hình 3.7b) cho thấy D-Phyt trong đất chứa các nguyên tố Si, Al, K, C và O trong đó Si và O là hai thành phần chính chiếm tỷ lệ cao nhất. Sự có mặt của nguyên tố C trong cấu trúc của D-Phyt chiếm 11,3% như một minh chứng rõ ràng nhất về khả năng tích lũy cacbon của D-Phyt trong đất.

### 2.3. Xác định nguồn gốc D-Phyt trong đất

Để chứng minh nguồn gốc D-Phyt trong đất là từ cây guột, luận án sử dụng phương pháp phân tích đồng vị cacbon của mẫu cây guột và mẫu D-Phyt tách trong đất nơi lấy mẫu cây guột (Bảng 3.4).

Bảng 3.4: Kết quả phân tích tỷ lệ đồng vị cacbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) của mẫu D-Phyt trong đất

Mẫu		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Độ sâu (cm)			
Ngân Sơn - Cao Bàng	0 - 20	-19,96	-29,47 (0,05)
	20 - 40	-18,26	
Bảo Lâm - Cao Bàng	0 - 20	-23,88	-32,07 (0,09)
	20 - 40	-21,56	
Sùng Là - Hà Giang	0 - 20	-25,42	-29,75 (0,16)
	20 - 40	-23,16	
Quản Bạ - Hà Giang	0 - 20	-23,56	-29,88

	20 - 40	-24,05	(0,07)
Háng Đồng - Sơn La	0 - 20	-21,80	-27,29
	20 - 40	-23,28	(0,17)

*Trong đó: Các giá trị trong ngoặc đơn biểu diễn độ lệch chuẩn*

Kết quả phân tích đồng vị cacbon (Bảng 3.4) cho thấy, giá trị đồng vị  $\delta^{13}\text{C}$  của mẫu cây guột tại các khu vực nghiên cứu đạt từ -32,07 đến -27,29‰. Giá trị đồng vị  $\delta^{13}\text{C}$  cho mẫu D-Phyt trong đất đạt giá trị từ -25,4 đến -19,9‰ và -24,1 đến -18,3‰ tương ứng ở độ sâu (0 - 20 cm) và (20 - 40 cm). Theo Boutton (1996), đặc trưng của những loài thực vật  $\text{C}_4$  có giá trị  $\delta^{13}\text{C}$  từ -32 đến -20‰. Như vậy, kết quả phân tích đồng vị cacbon cho mẫu cây guột và mẫu phytolith trong đất đã chứng minh được phytolith trong đất là có nguồn gốc từ cây guột loài thực vật  $\text{C}_4$ .

### 3. Mối quan hệ giữa D-Phyt với cacbon hữu cơ (OC) và một số tính chất lý hóa học đất

#### 3.1. Các đặc tính lý hóa học của đất nghiên cứu

Kết quả phân tích các đặc tính cơ bản của mẫu đất nghiên cứu bao gồm pH, OC, EC, thành phần cơ giới, hàm lượng Al và Fe linh động được trình bày trong bảng 3.5.

Bảng 3.5: Hàm lượng D-Phyt và một số tính chất cơ bản của mẫu đất khu vực nghiên cứu (n=3)

Mẫu Độ sâu (cm)	D-Phyt (g Kg <sup>-1</sup> )	pH <sub>KCl</sub>	OC (g Kg <sup>-1</sup> )	EC μS cm <sup>-1</sup>	Sét (%)	Al <sub>ox</sub> (g Kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>ox</sub> (g Kg <sup>-1</sup> )	Si <sub>ox</sub> (g Kg <sup>-1</sup> )	Si <sub>li</sub> (g Kg <sup>-1</sup> )
Ngân Sơn -Cao Bằng	0 - 20	1,65 (0,65)	3,5 (0,01)	37,5 (0,9)	20,0 (1,9)	30,4 (0,3)	3,20 (1,85)	6,36 (0,03)	0,22 (0,01)
	20 - 40	1,80 (0,31)	3,5 (0,02)	19,8 (5,1)	15,2 (1,8)	30,8 (1,7)	2,85 (0,32)	4,21 (1,17)	0,23 (0,09)
Bảo Lâm -Cao Bằng	0 - 20	7,48 (2,41)	3,4 (0,08)	17,5 (1,6)	17,5 (3,1)	34,0 (3,6)	2,33 (0,11)	1,93 (0,50)	0,14 (0,02)
	20 - 40	7,58 (2,47)	3,4 (0,03)	10,3 (1,0)	14,0 (1,9)	35,2 (4,6)	2,05 (0,19)	1,56 (0,30)	0,14 (0,01)
Sùng Là - Hà Giang	0 - 20	5,81 (3,47)	3,2 (0,05)	62,7 (4,9)	18,7 (3,6)	35,6 (3,5)	4,48 (1,51)	8,55 (0,86)	0,36 (0,13)
	20 - 40	2,55 (0,60)	3,2 (0,04)	21,9 (1,4)	18,0 (2,6)	36,5 (5,9)	4,09 (0,29)	7,74 (0,47)	0,17 (0,02)
Quản Bạ - Hà Giang	0 - 20	0,90 (0,49)	3,4 (0,04)	5,3 (0,6)	13,8 (1,2)	15,6 (3,4)	1,90 (0,50)	4,35 (0,35)	0,24 (0,04)
	20 - 40	0,81 (0,55)	3,5 (0,06)	2,3 (0,7)	10,3 (2,9)	14,5 (4,5)	2,09 (0,17)	4,05 (0,20)	0,26 (0,05)
Háng Đồng - Sơn La	0 - 20	6,94 (4,74)	3,4 (0,19)	51,5 (10,5)	21,4 (2,6)	26,9 (6,3)	6,04 (0,96)	9,95 (1,71)	0,23 (0,09)
	20 - 40	4,06 (3,47)	3,7 (0,11)	24,4 (15,8)	12,4 (5,3)	22,7 (5,5)	6,08 (2,28)	6,74 (3,21)	0,43 (0,35)

*Trong đó: Các giá trị trong ngoặc đơn biểu diễn độ lệch chuẩn*

Kết quả phân tích cho thấy pH đất ít dao động và có phản ứng rất chua từ (3,19 đến 3,68). Giá trị pH trung bình là 3,4 với độ lệch chuẩn bằng 0,16. Thấp nhất là mẫu ở Sùng Là và cao nhất ở Háng Đồng có giá trị pH lần lượt

là 3,19 và 3,68. Theo *Song và nnk, (2013)* ở điều kiện pH thấp sẽ cản trở phản ứng thủy phân bề mặt phytolith do đó phytolith thường được gia cố vững chắc hơn và ít bị phân hủy hơn. Như vậy, với kết quả đo pH của tất cả các khu vực nghiên cứu đều có pH thấp sẽ là điều kiện thuận lợi để ngăn cản quá trình phân hủy của D-Phyt.

Độ dẫn điện (EC) có khoảng thay đổi khá lớn trong các mẫu đất nghiên cứu, có giá trị từ 10,3 – 21,4  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Độ dẫn điện EC được xác định thấp nhất ở mẫu đất Quán Bạ và cao nhất ở Háng Đồng lần lượt là 10,3  $\mu\text{S cm}^{-1}$  và 21,4  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Giá trị EC trung bình là  $16,13 \pm 4,52 \mu\text{S cm}^{-1}$ . EC càng cao biểu thị lượng muối tan trong đất càng lớn và điều này càng góp phần làm cản trở sự phân hủy của D-Phyt.

Các mẫu đất nghiên cứu có hàm lượng chất hữu cơ (OC) trung bình  $2,53 \pm 2,01\%$ . Một số mẫu đất có hàm lượng OC như Sùng Là, Tà Xùa lần lượt là 6,27% và 5,15%. Các mẫu còn lại có hàm lượng chất hữu cơ trung bình đến giàu (1,03 – 3,75%). Riêng mẫu đất ở Quán Bạ có hàm lượng OC thấp ( $\leq 0,6\%$ ) biểu thị đất nghèo dinh dưỡng. Kết quả này phản ánh chính xác khả năng thích nghi của cây guột, loài cây có thể sinh trưởng và phát triển trong những điều kiện đất nghèo kiệt dinh dưỡng cho đến những khu vực đất bị suy thoái và tác động nặng nề của điều kiện ngoại cảnh. Tuy nhiên, sau một thời gian dài nơi cây guột tồn tại và phát triển đất ở những khu vực này thường có hàm lượng chất hữu cơ trung bình đến rất giàu.

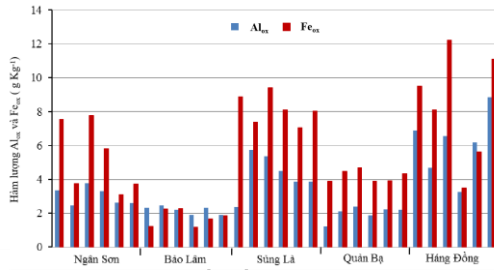
Hàm lượng  $\text{Al}_{\text{ox}}$  trong đất chịu ảnh hưởng rất lớn của pH đất. Giá trị pH  $< 5,5$  làm gia tăng tính linh động của Al. Hàm lượng  $\text{Al}_{\text{ox}}$  trung bình là  $3,51 \pm 1,82 \text{ g Kg}^{-1}$ . Hàm lượng  $\text{Al}_{\text{ox}}$  cao nhất là mẫu Háng Đồng ( $6,08 \text{ g Kg}^{-1}$ ). Mẫu ở Quán Bạ có hàm lượng thấp nhất ( $1,9 \text{ g Kg}^{-1}$ ). Hàm lượng trung bình của Fe linh động là  $5,54 \pm 3,04 \text{ g Kg}^{-1}$ . Giá trị Fe cao nhất là  $9,95 \text{ g Kg}^{-1}$ . Theo Koranteng và nnk (2013) hàm lượng Fe trong đất dao động từ  $8,19 \pm 0,292 \text{ g Kg}^{-1}$  đến  $119,16 \pm 0,135 \text{ g Kg}^{-1}$ . Do đó, hàm lượng Fe trong các mẫu đất nghiên cứu nằm trong phạm vi trung bình và không có bằng chứng cho thấy ảnh hưởng của Fe trong các mẫu đất.

Trong môi trường đất, ngoài các yếu tố pH, EC, thành phần cơ giới, các chất hữu cơ thì các oxit sắt nhôm là những yếu tố quan trọng nhất tác động đến sự hòa tan của phytolith. Bởi các oxit sắt nhôm là các keo dương có điện tích trái dấu với phytolith do đó nó có thể ảnh hưởng đến độ bền vững của phytolith (*Fraysse và nnk, 2009*). Mối liên hệ giữa D-Phyt với các oxit sắt nhôm sẽ được làm rõ trong các nội dung tiếp theo của luận án.

Kết quả phân tích  $\text{Si}_{\text{ox}}$  và  $\text{Si}_{\text{di}}$  để tính toán hàm lượng Si bị hòa tan trong quá trình xử lý mẫu với oxalat và dithionit. Kết quả cho thấy,  $\text{Si}_{\text{ox}}$  dao động trong khoảng  $0,14 \pm 0,01 \text{ g Kg}^{-1}$  đến  $0,43 \pm 0,35 \text{ g Kg}^{-1}$  còn  $\text{Si}_{\text{di}}$  dao động trong



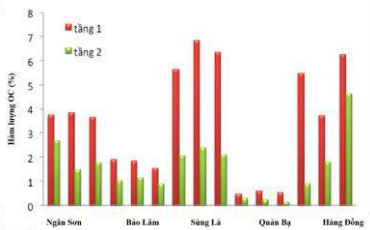
khoảng từ  $0.07 \pm 0.01 \text{ g Kg}^{-1}$  đến  $0.13 \pm 0.04 \text{ g Kg}^{-1}$ . Như vậy quá trình xử lý mẫu cũng đã làm hòa tan một phân D-Phyt tuy nhiên lượng D-Phyt bị hòa tan là không đáng kể.



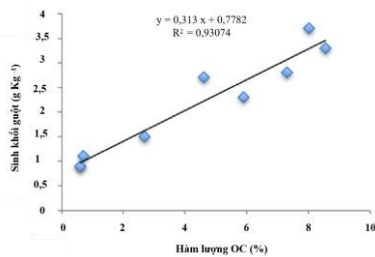
Hình 3.8: Hàm lượng Al và Fe chiết bằng oxalat của các mẫu đất nghiên cứu

### 3.2. Tương quan giữa hàm lượng cacbon hữu cơ trong đất với sinh khối cây guột

Kết quả nghiên cứu về hàm lượng cacbon hữu cơ trong mẫu đất nghiên cứu (Bảng 3.5) cho thấy có sự chênh lệch rất lớn giữa các mẫu đất nghiên cứu và giữa các vị trí lấy mẫu khác nhau. Hàm lượng cacbon hữu cơ của các mẫu nghiên cứu dao động từ 0,14 – 6,83% OC (trung bình là  $2,53 \pm 2,01\%$ ). Đất trong khu vực nghiên cứu có hàm lượng OC từ nghèo cho đến rất giàu. Mô tả sự khác nhau của hàm lượng OC giữa các tầng đất và giữa các vị trí được thể hiện trên hình 3.9.



Hình 3.9. So sánh kết quả OC tích lũy ở các tầng đất 0 – 20 cm và 20 – 40 cm

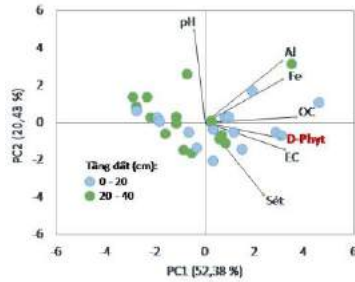


Hình 3.10. Tương quan giữa hàm lượng OC trong đất và sinh khối của guột ở các ô tiêu chuẩn.

### 3.3. Tương quan PCA giữa D-Phyt với cacbon hữu cơ và các đặc tính lý hóa học của đất

Để đánh giá mối quan hệ giữa hàm lượng D-Phyt với hàm lượng OC và các đặc tính lý hóa học của đất được biểu diễn trên biểu đồ phân tích thành phần chính PCA (Hình 3.12).

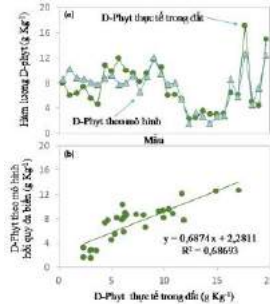
Hình 3.12: Biểu đồ PCD biểu diễn sự khác biệt giữa hàm lượng D-Phyt trong đất và tính chất đất đã chọn



### 3.5. Phân tích thống kê hồi quy đa biến

Sự phụ thuộc của hàm lượng D-Phyt vào các biến số (các tính chất đất) được biểu diễn theo phương trình sau:

$$\begin{aligned} \text{Hàm lượng D-Phyt} \\ (\% \text{SiO}_2) = & 6,256 \cdot \text{pH} + \\ & 0,094 \cdot \text{EC} + 0,871 \cdot \text{OC} + \\ & 0,198 \cdot \text{sét} + 0,384 \cdot \text{Al} - \\ & 0,371 \cdot \text{Fe} - 22,601 \quad [R^2 = \\ & 0,687]. \end{aligned}$$



Hình 3.13 : Mối quan hệ giữa hàm lượng D-Phyt thực tế trong đất và hàm lượng D-Phyt tính toán từ phương trình hồi quy đa biến

Kết quả là đồ thị dao động giữa các điểm cực đại và điểm cực tiểu thấp hơn so với thực tế, trừ một số điểm có giá trị phytolith cao bất thường, giá trị tính toán không chênh quá lớn với giá trị đo thực tế. Điều này chứng tỏ rằng các số liệu đo đạc, phân tích và tính toán được là tương đối chính xác và phù hợp với điều kiện thực tế.

### 3.6. Đánh giá vai trò của D-Phyt đối với sự tích lũy cacbon trong đất

Kết quả phân tích hàm lượng D-Phyt trong đất cho thấy, D-Phyt tích lũy ở tầng mặt (0 - 20cm) dao động trong khoảng  $4,56 \pm 3,73 \text{ g Kg}^{-1}$  tương ứng khoảng 13,8 tấn/hecta và tích lũy ở tầng dưới (20 - 40 cm) dao động trong khoảng  $3,36 \pm 2,94$  tương ứng khoảng 10,08 tấn hecta<sup>-1</sup>. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.6 cho thấy cây guột cũng có khả năng tích lũy hàm lượng D-Phyt tương đối cao so với các hệ sinh thái đã được nghiên cứu trước đó. Số liệu được thu thập dựa trên cùng một phương pháp tách chiết hóa học của *DeMaster (1981)* trên cùng tầng đất mặt có độ sâu từ 0-20 cm.

Bảng 3.7. Đánh giá khả năng tích lũy phytolith ở các hệ sinh thái khác nhau

Hệ sinh thái	D-Phyt E-(g Kg <sup>-1</sup> )	SD	Phytolith (Tân ha <sup>-1</sup> )	Tài liệu tham khảo
Rừng hỗn giao ôn đới	13,2	1,8	39,6	Clymans và nnk., 2011
Đồng cỏ	10,4	3,4	31,20	Blinnikov và nnk., 2012
Đồng cỏ	7,7	4,4	21,75	Clymans và nnk., 2011
Đất canh tác khô hạn	7,25	0,25	21,75	Clymans và nnk., 2011
Đất lúa	4,8	2	14,4	Nguyen Ngoc Minh và nnk., 2016; 2017
<b>Đất ruộng</b>	<b>4,6</b>	<b>3,6</b>	<b>13,8</b>	
Rừng hỗn giao nhiệt đới	4,6	0,55	13,8	Saccone và nnk., 2008
Lúa mì	2,1	1	6,3	Guntzer và nnk., 2012

*Nguồn: Blinnikov et al., 2013; Keller et al., 2012; Klotzbücher et al., 2016.*

Ngoài ra, kết quả phân tích tương quan *Pearson*, PCA và phương trình hồi quy đa biến đã thể hiện rất rõ ràng mối tương quan giữa D-Phyt với cacbon hữu cơ đất. D-Phyt có mối tương quan chặt chẽ với EC, OC, hàm lượng sét và hàm lượng Al. Thông qua hệ số *Pearson* và PCA, tương quan giữa D-Phyt với các yếu tố đất giảm dần theo thứ tự OC > EC > Al<sub>ox</sub> > hàm lượng sét > Fe<sub>ox</sub>. Đối với pH đất, hàm lượng D-Phyt không thực sự có tương quan rõ rệt. Tuy nhiên, nó vẫn có thể ảnh hưởng gián tiếp đến D-Phyt bằng cách làm tăng khả năng linh động của Al như là một chất ngăn cản sự hòa tan D-Phyt. Từ việc xác định hệ số tương quan *Pearson* cho tới việc sử dụng phương pháp phân tích thành phần chính PCA biểu diễn dữ liệu đa chiều lên không gian 2 chiều nhằm tối ưu hóa việc thể hiện sự biến thiên của dữ liệu luận án đã tìm ra mối tương quan thuận giữa hàm lượng cacbon hữu cơ trong đất với hàm lượng D-Phyt và các tính chất lý hóa học khác của đất. Các kết quả này là cơ sở khoa học quan trọng để chứng minh cho vai trò tích lũy cacbon của D-Phyt.

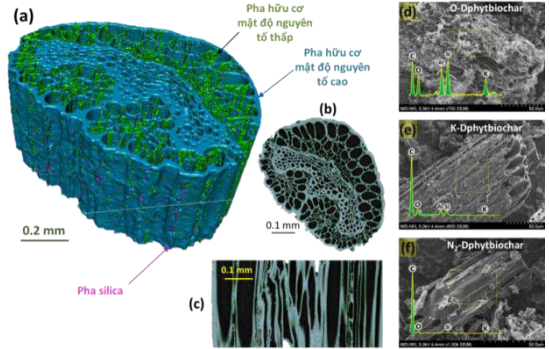
#### **4. Nghiên cứu giải pháp tăng cường tích lũy cacbon hữu cơ đất bằng vật liệu D-PhytBiochar.**

##### **4.1. Nghiên cứu sự biến đổi đặc tính của D-PhytBiochar dưới các điều kiện nhiệt phân khác nhau**

###### **4.1.1. Sự biến đổi hình thái và thành phần hóa học của D-PhytBiochar**

Để nghiên cứu sự biến đổi đặc điểm hình thái, cấu trúc và thành phần hóa học của vật liệu D-Phyt đề tài tiến hành nhiệt phân vật liệu D-Phyt ở ba điều kiện khác nhau: Nhiệt phân với có sự có mặt của oxy trong lò (O-

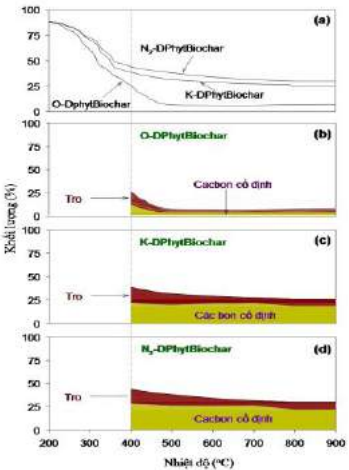
DPhytBiochar), nhiệt phân hạn chế sự có mặt của oxy (K-DPhytBiochar) và nhiệt phân có bổ sung dòng khí nitơ liên tục ( $N_2$ -DPhytBiochar). Kết quả thí nghiệm tiền đề về sự biến đổi của D-Phyt ở các điều kiện nhiệt phân cho thấy, ở điều kiện nhiệt độ thấp và trong môi trường khí  $N_2$  sẽ tạo ra vật liệu giàu carbon trong khi ở nhiệt độ cao và trong môi trường hiếu khí (có oxy) sẽ tạo ra vật liệu giàu D-Phyt. Kết quả được thể hiện ở hình 3.14



Hình 3.14: Hình thái, cấu trúc của thân cây guột và biochar từ thân cây guột: (a) ảnh chụp cắt lớp 3D phần thân cây, (b) mặt cắt ngang, (c) mặt cắt dọc, (d) biochar từ phương pháp nhiệt phân hở, (e) biochar từ phương pháp nhiệt phân kín, (f) biochar từ phương pháp nhiệt phân trong môi trường bão hòa  $N_2$

4.1.2. Hàm lượng carbon cố định

Quá trình phân hủy của vật liệu dưới tác động của nhiệt độ được thể hiện thông qua biểu đồ phân tích nhiệt vi sai TGA (Hình 3.15a). Kết quả phân tích hàm lượng carbon cố định, hàm lượng tro và hàm lượng chất dễ bay hơi từ các vật liệu D-Phyt được tạo ra từ ba phương pháp nhiệt phân khác nhau được thể hiện trên hình 3.15 b,c,d.



Hình 3.15: Mối quan hệ giữa nhiệt độ nhiệt phân với sự hụt khối và sự biến đổi thành phần (tro/carbon cố định) của cây guột

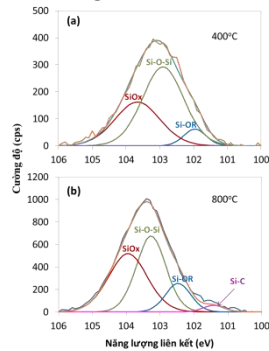
4.1.3. Tương quan giữa hàm lượng cacbon và D-Phyt (Si) ở các điều kiện nhiệt phân khác nhau

Bảng 3.8: Thành phần liên kết hóa học bề mặt của các mẫu D-PhytBiochar theo phương pháp phân tích XPS (%)

Mẫu	C1s	Si2p	O1s	O/C	O/Si	Si/C
Nhiệt phân trong điều kiện có oxy						
400°C	12,1	16,5	59,2	4,89	3,59	1,36
600°C	7,7	16,2	60,7	7,88	3,75	2,1
800°C	9,1	15,2	58,0	6,37	3,82	1,67
Nhiệt phân trong điều kiện có dòng khí N <sub>2</sub>						
400°C	73,2	0,83	21,9	0,3	26,4	0,01
600°C	86,8	1,4	9,9	0,11	7,07	0,02
800°C	74,2	2,2	20,5	0,28	9,32	0,03

Kết quả ở bảng 3.8 không những chỉ ra mối tương quan giữa hàm lượng Si và C từ hai quá trình nhiệt phân mà còn xác định được vai trò của nhóm liên kết bề mặt trong việc tạo điều kiện quá trình bảo vệ hay phân hủy của Si và C. Điều này được minh chứng rõ hơn trong hình 3.16.

Tương tác giữa hai pha Si và C có thể bao gồm cả hai quá trình lý – hóa học. (1) Tương tác vật lý có thể là kết quả của quá trình lắng đọng của Si trong các khoảng gian bào, thành tế bào và lớp Si này được giữ lại trong các khoang chứa chất hữu cơ. Quá trình nhiệt phân có thể dẫn đến sự tích hợp hoặc phân rã của Si và cacbon hữu cơ và nó phụ thuộc vào điều kiện nhiệt phân (ví dụ nhiệt độ).

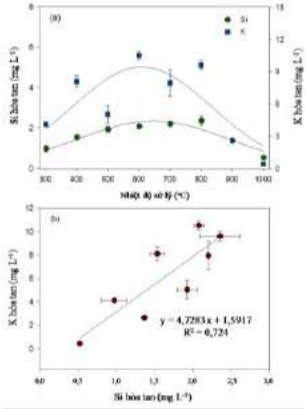


Hình 3.16: Phổ XPS (Si2P) của các mẫu D-PhytBiochar thu được từ quá trình nhiệt phân trong điều kiện N<sub>2</sub> ở (a) 400°C và (b) 800°C

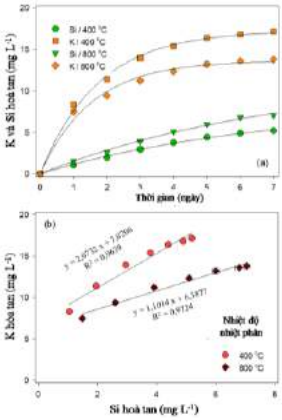
4.2. Một số tác động khác khi hoàn trả D-Phyt cho đất

4.2.1. Tác động tích cực thông qua việc bổ sung chất dinh dưỡng K và Si cho đất

Để nghiên cứu khả năng giải phóng K, Si của D-Phyt đề tài nghiên cứu trên vật liệu D-Phyt biochar được tạo ra từ quá trình nhiệt phân hồ (O-DPhytBiochar) ở nhiệt độ từ 300°C đến 1000°C. Kết quả mô tả sự giải phóng K, Si ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên hình 3.17.



Hình 3.17: Sự hòa tan và giải phóng K từ D-Phyt: (a) Mối quan hệ giữa nhiệt độ nhiệt phân với hàm lượng Si và K hòa tan; (b) tương quan giữa Si và K hòa tan



Hình 3.18: Tốc độ hòa tan D-Phyt và giải phóng K: (a) Nồng độ Si và K hòa tan theo thời gian, (b) tương quan giữa Si và K hòa tan

Kết quả phân tích lượng K và Si hòa tan theo sự biến đổi nhiệt độ xử lý đã trả lời được phần nào câu hỏi mà ta giả thiết. Lượng Si và K hòa tan trong dung dịch có mối quan hệ tuyến tính với nhau. Như vậy, kết quả nghiên cứu đã cung cấp những thông tin quan trọng về “bồn” K hình thành trong cây guột và quá trình giải phóng K từ D-Phyt. Đây sẽ là những căn cứ khoa học vô cùng quan trọng ứng dụng trong công tác quản lý dinh dưỡng đất đối với các khu vực miền núi.

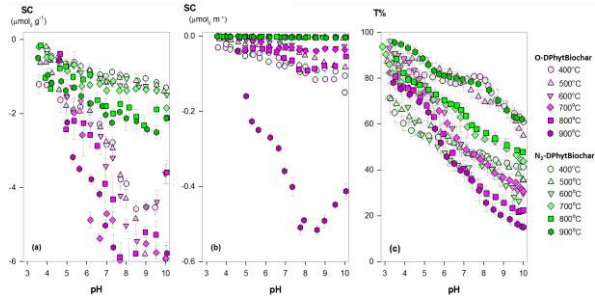
4.2.2. Tác động tới hệ keo sét trong đất

Trong nghiên cứu này, bằng việc thực hiện các phản ứng keo giữa D-PhytBiochar với các hạt khoáng sét trong đất đề tài sẽ mang đến một cái nhìn mới, một khía cạnh khác về tác động của biochar đối với đất. Kết quả nghiên cứu sẽ góp phần làm sáng tỏ hơn vai trò cũng như những tác động tiêu cực có thể có khi hoàn trả biochar cho đất.

Để nghiên cứu tác động của D-PhytBiochar tới sự phân tán của khoáng sét đề tài tiến hành nghiên cứu trên hai vật liệu D-PhytBiochar được nhiệt phân ở hai điều kiện khác nhau. 1) O-DPhytBiochar) và 2) N<sub>2</sub>-DPhytBiochar) ở nhiệt độ thay đổi từ 400 đến 900°C. Đề tài đánh giá tác động của hai dạng vật liệu này đối với sự phân tán của khoáng sét thông

qua kết quả phân tích điện tích bề mặt và sự phân tán của vật liệu trước và sau khi trộn với khoáng sét.

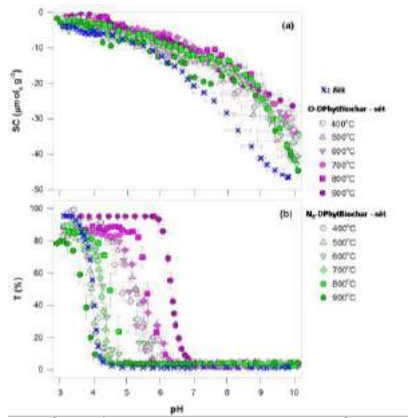
- Điện tích bề mặt của D-PhytBiochar ở các điều kiện nhiệt phân.



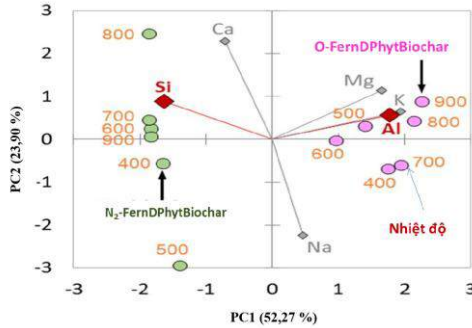
Hình 3.3: Mối quan hệ giữa pH dung dịch với: (a) điện tích bề mặt; (b) mật độ điện tích; (c) độ truyền qua (độ truyền qua thấp chỉ thị cho trạng thái phân tán và độ truyền qua cao biểu diễn trạng thái keo tụ)

- Tác động của D-PhytBiochar đến sự phân tán của khoáng sét

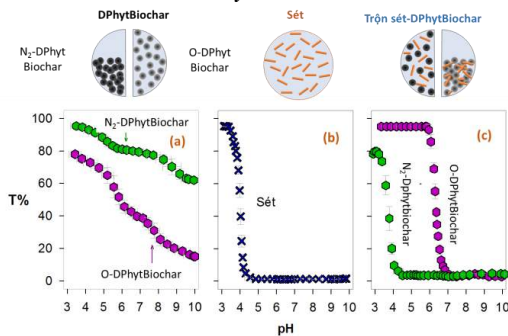
Tác động của vật liệu D-PhytBiochar đến sự phân tán của khoáng sét được thể hiện ở hình 3.20. Điểm T<sub>5</sub> (giá trị T ở 50% sử dụng để so sánh tốc độ tụ keo của các công thức thí nghiệm) được quan sát ở một khoảng pH rộng từ 3,6 đến 6,3. Giữa các vật liệu D-PhytBiochar có sự ảnh hưởng khác nhau đến sự tán keo và tụ keo của sét trong dung dịch. Đường cong của hỗn hợp N<sub>2</sub>-DPhytBiochar gần với mẫu sét cho thấy ảnh hưởng thấp của N<sub>2</sub>-DPhytBiochar. Ngược lại, mẫu O-DPhytBiochar lại đóng vai trò quan trọng đến sự phân tán của khoáng sét. Đặc biệt các mẫu được tạo ra ở nhiệt độ càng cao thì càng có khả năng tụ keo lớn hơn. Ở pH >7, T duy trì ở mức ~ 0% cho thấy tất cả hỗn hợp đều ở trạng thái phân tán.



Hình 3.20: Xu hướng biến đổi điện tích và độ truyền qua dưới ảnh hưởng của pH: (a) Điện tích; (b) Độ truyền qua (của hỗn hợp sét và D-phytBiochar)



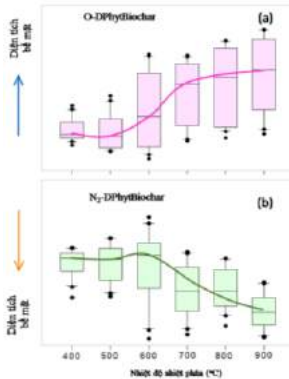
Hình 3.21. Biểu đồ PCD biểu diễn mối quan hệ giữa các thành phần trong cấu trúc D-PhytBiochar



Hình 3.22. Mối quan hệ giữa pH và đặc tính keo của: (c) Biochar; (b) sét và (c) hỗn hợp biochar - sét



Với sự tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 400 đến 900°C các mẫu O-DPhytBiochar chuyển điểm  $T_{50}$  từ pH ~5 đến pH ~6,5 trong khi mẫu N<sub>2</sub>-DPhytBiochar từ pH 4,5 xuống pH 3,5 (Hình 3.20b). Điều này cho thấy rằng ở nhiệt độ cao dù trong điều kiện nhiệt phân hiếu khí hay yếm khí đều dẫn đến khả năng phân tán của khoáng sét cao hơn và ở nhiệt độ thấp hoặc trong điều kiện nhiệt phân hơ sẽ tăng cường phản ứng tụ keo. Đây cũng là cơ sở quan trọng để đề xuất các ứng dụng của biochar trong việc chống lại quá trình xói mòn rửa trôi của khoáng sét trong đất. Mặt khác, kết quả quan sát về O-DPhytBiochar trái ngược với những phát hiện trước đây về đặc tính keo của D-PhytBiochar trong đó việc tăng nhiệt độ nhiệt phân sẽ làm giảm điện tích bề mặt và làm cho biochar giảm khả năng linh động (Hình 3.23).



Hình 3.23: Mối quan hệ giữa nhiệt độ nhiệt phân với: (a) điện tích bề mặt và (b) đặc tính keo của D-phytbiochar

Từ các kết quả nghiên cứu về đặc điểm keo tụ của D-PhytBiochar ở các điều kiện khác nhau khi tương tác với khoáng sét đã cung cấp những thông tin khoa học hết sức quan trọng và có ý nghĩa thực tiễn trong công tác quản lý và bảo vệ tài nguyên đất. Đặc biệt, khi trong thực tế việc bón biochar cho đất thay thế các loại phân bón hóa học từ xa xưa vẫn luôn là lựa chọn tối ưu để cải thiện tính chất lý hóa học của đất, giúp tăng cường chất hữu cơ cho đất thì những thông tin của luận án sẽ cung cấp thêm cơ sở khoa học trong việc lựa chọn loại biochar nào sẽ phù hợp hơn trong việc làm tăng hoặc giảm sự phân tán của khoáng sét trong đất từ đó có giải pháp cho công tác quản lý xói mòn đất.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 1. Kết luận

1. Cây guột có cấu trúc rỗng xốp và hệ vi mao quản lớn có khả năng tích lũy hàm lượng SiO<sub>2</sub> tương đối cao để hình thành nên D-Phyt. Sự phân bố của D-Phyt trong lá được thể hiện rõ nét nhất, lớp silica phủ kín bề mặt lá

tạo nên một lớp biểu bì giàu silic trong khi ở thân thì silica dường như có sự phân mảnh, chia tách và xen kẽ cùng với chất hữu cơ trong thân cây guột. Kết quả phân tích thành phần hóa học cho thấy cây guột có chứa hàm lượng cacbon hữu cơ cao chiếm gần 46,2% và hàm lượng  $\text{SiO}_2$  trung bình là  $3,96 \pm 0,97\%$ .

2. Kết quả phân tích hàm lượng D-Phyt trong đất cho thấy: ở các địa điểm nghiên cứu hàm lượng D-Phyt dao động trong khoảng từ  $4,56 \pm 3,73$  và  $3,36 \pm 2,94 \text{ g Kg}^{-1}$  tương ứng cho tầng mặt (0 - 20 cm) và tầng dưới (20 - 40 cm). Kết quả phân tích hàm lượng cacbon trong D-Phyt chiếm khoảng 11,39% tổng lượng phytolith. Như vậy, trên một hecta đất trồng guột có thể tích lũy được  $1,57 \pm 0,42$  tấn cacbon hữu cơ ở tầng mặt và khoảng  $0,38 \pm 0,33$  tấn cacbon hữu cơ đối với tầng dưới (20 - 40 cm).

3. Kết quả phân tích hệ số tương quan *Pearson* và phân tích thành phần chính PCA đều cho thấy phytolith và OC trong đất có mối tương quan chặt chẽ với nhau và là mối tương quan thuận. Đây là cơ sở quan trọng để đánh giá vai trò của phytolith đối với khả năng tích lũy cacbon trong đất.

4. D-PhytBiochar là vật liệu tiềm năng để bổ sung lại cho đất.

Guột chứa một lượng K rất đáng kể ( $3,2 \text{ g Kg}^{-1}$ ). Quá trình polyme hóa Si hình thành D-Phyt đã cố định một phần K vào cấu trúc của D-Phyt. Do đó, khi hoàn trả D-Phyt cho đất ngoài việc có khả năng tích lũy cacbon hữu cơ cho đất, D-Phyt còn hoàn trả lại cho đất một lượng K và Si tương đối lớn. Đây là nguồn bổ sung dinh dưỡng quan trọng cho đất giúp cải thiện chất lượng đất. Tuy vậy, bên cạnh những tác động tích cực vẫn tiềm ẩn một số tác động tiêu cực khác.

## **2. Một số kiến nghị**

Luận án nên mở rộng nghiên cứu đối với sự tích lũy và đặc điểm của phytolith các giai đoạn sinh trưởng và phát triển khác nhau của cây guột như ở giai đoạn trưởng thành, giai đoạn cây già và chết. Đồng thời so sánh được hàm lượng D-Phyt hoàn trả cho đất từ quá trình cây chết với quá trình đốt có sự khác biệt như thế nào.

Đánh giá vai trò của D-Phyt đối với khả năng tích lũy cacbon hữu cơ trong đất luận án sử dụng các phương pháp phân tích tương quan. Đây là các phương pháp phổ biến, được sử dụng rộng rãi và độ tin cậy cao. Tuy nhiên, luận án có lựa chọn 1 đến hai phương pháp chính thay vì sử dụng nhiều phương pháp.

Cần mở rộng nghiên cứu và làm rõ cơ chế bảo vệ về mặt hóa học giữa hai lớp cacbon và silica từ đó đưa ra những kết luận thuyết phục hơn.

## CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ VÀ MỘT SỐ THÀNH TỰU LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

### 1. Các công trình khoa học đã công bố trên các tạp chí thuộc danh mục ISI

1. **Mai T.N.**, Nguyen M.A., Pham T.T.N., Nguyen T.Q.A., Nguyen T.T., Do L.C., Nguyen H.N., Dultz S, Nguyen N.M. (2020), “Colloidal interactions of micro-sized biochar and kaolinitic soil clay”, *Science of the Total Environment*, 738, 139844. **(IF: 6,551; Q1)**.
2. **Mai T.N.**, Nguyen H.N., Tsubota T., Shinogi Y., Dultz S., Nguyen N.M. (2019), “Fern *Dicranopteris linearis*-derived biochar: Adjusting surface properties by direct processing of the silica phase” *Colloids and Surfaces A*, 583. 123937. **(IF: 3,99; Q1)**.
3. **Mai T.N.**, Tran T.C., Lai Q.T., Nguyen T.K.L., Nguyen X.H., Luong T.T.V., Nguyen M.K., Nguyen N.M. (2018), “Removal of iron from aqueous solution using phytolith-aided aggregation”, *Journal of Water Process Engineering*, 25, 39-44. **(IF: 3,365; Q1)**.
4. Tran T.C., **Mai T. N. (Co-first author)**, Nguyen T.V., Nguyen X. H., Meharg A. A., Carey M., Dultz S., Marone F., Cichy S.B., Nguyen N. M. (2018), “Phytolith-associated potassium in fern: Characterization, dissolution properties and implications for slash-and-burn agriculture”, *Soil Use and Management*, 34 (1), 28-36. **(IF: 1,69; Q1)**.
5. Nguyen N.M., Meharg A., Carey M., Dultz S., Marone F., Cichy S.B., Tran T.C., Le H.G., **Mai T.N.**, Nguyen T.H.T. (2019), “Fern, *Dicranopteris linearis*, derived phytoliths in soil: morphotypes solubility and content in relation to soil properties” *European Journal of Soil Science*, 70, 507-517. **(IF: 2,285; Q1)**.
6. Nguyen T.Q. A., Bui A.T., **Mai T.N.**, Tran T.H., Tran V.S., Nguyen H. N., Toshiki T., Yoshiki S., Dultz S., Nguyen N.M. (2020), “Release kinetics of potassium from silica-rich fern-derived biochars”, *Agronomy Journal*, 70, 1-13. **(IF: 1,683; Q1)**.

7. Trinh K. T., Toshiki Tsubota., Shuto Takahashi., **Mai T.N.**, Pham V.P Q., Nguyen. M, Nguyen H. N., (2020) “Carbonization and  $H_3PO_4$  activation of Fern *Dicranopteris linearis* and electrochemical properties related to electric double layer capacitor electrode”. *Scientific Report-nature, accepted, (IF:3,99; Q1)*.

## **2. Một số thành tựu đạt được trong quá trình nghiên cứu.**

1. Bằng sáng chế đối với “Quy trình sản xuất than hoạt tính từ cây Guột và than hoạt tính được sản xuất bằng quy trình này” (Quyết định số 7300/QĐ-SHTT, Mã số: 1-2019-07455).

2. Giải nhì cuộc thi “2018 Vietnam Challenge for Our Environment” do Đại sứ quán Mỹ tổ chức năm 2018 về than sinh học (D-PhytBiochar) có nguồn gốc từ cây guột.

3. Tham gia vòng chung kết của Quỹ tài trợ nghiên cứu khoa học công nghệ ứng dụng VintechFund và là 1 trong 6% dự án xuất sắc nhất (trong 200 dự án tham gia) được VintechFund lựa chọn đầu tư. Nội dung của nghiên cứu về than sinh học (D-PhytBiochar) ứng dụng trong các lĩnh vực khác của đời sống.