

NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM HÌNH THÁI, CẤU TRÚC VÀ THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA PHYTOLITH TRONG MỘT SỐ LOÀI THỰC VẬT GIÀU SILIC

Nguyễn Thị Quỳnh Anh^{1,2}

Hoàng Nguyễn Bình, Nguyễn Ngọc Minh¹ |⁽¹⁾

TÓM TẮT

Phytolith là cấu trúc oxit silic hình thành trong các loài thực vật siêu tích lũy silic (Si). Mặc dù ngày càng thu hút sự quan tâm (trong các lĩnh vực nông nghiệp, môi trường) nhưng hiện có khá ít thông tin đối sánh về hàm lượng và đặc điểm của phytolith trong các loài thực vật khác nhau. Nghiên cứu này phân tích các đặc tính hình thái, cấu trúc, hóa học của phytolith ngô, lúa, mía dựa trên các phân tích SEM, EDS và FTIR. Kết quả cho thấy, hàm lượng phytolith trong lá ngô cao hơn so với lá mía và lúa. Hình thái chung của phytolith ở ngô, mía và lúa đều có dạng các phiến xếp sát nhau với khoảng lỗ rỗng có kích thước dao động từ 2 - 10 μm với bề mặt chủ yếu gồm các liên kết Si-O-Si, C=O. Cấu trúc của phytolith chứa các nguyên tố dinh dưỡng như K, Ca và Mg. So với mía, lúa, lá ngô với hàm lượng phytolith và các nguyên tố dinh dưỡng đi kèm cao hơn, có thể là nguyên liệu tiềm năng để phát triển các vật liệu cải tạo đất.

Từ khóa: *Phytolith, hình thái phytolith, thành phần hóa học phytolith, lúa, mía, ngô.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Si là nguyên tố phong phú thứ hai trong lớp vỏ Trái đất [1], nhưng hầu hết ở dạng oxit hoặc Si không hòa tan. Nồng độ axit silic hòa tan trong đất thường ở khoảng 0,1 - 0,6 mmol L^{-1} [2]. Axit monomeric silic được rễ cây hấp thu cùng với các nguyên tố khác trong dung dịch đất và được vận chuyển lên các bộ phận của cây qua mô dẫn nước, rồi kết tủa dưới dạng Si vô định hình ở thành tế bào, nội chất tế bào và các khoảng gian bào [3]. Trong một số trường hợp, kết tủa Si ngoại bào có thể xảy ra do sự cô đặc của nhựa do mất nước qua đường hô hấp từ chồi, dẫn đến quá trình bão hòa axit silic trong tế bào chất. Trong số các thực vật có mạch, đặc biệt ở bộ hòa thảo và bộ cỏ tháp bút [4], thành phần vách tế bào hemixenlulô đóng vai trò tạo khuôn cho quá trình Si hóa. Sau khi thực vật chết, thối rữa, phytolith được tích lũy vào đất và trầm tích dưới dạng các mảnh rời rạc. Hình thái khác nhau của phytolith là do có nguồn gốc từ các họ thực vật khác nhau và thậm chí cả loài riêng lẻ [3]. Thành phần hóa học của phytolith có thể bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố, ví dụ, đơn vị phân loại thực vật, điều kiện khí hậu, thổ nhưỡng [5]. Phytolith có thành phần chủ yếu là C, Si, O, bên cạnh đó, chúng có thể bao gồm một lượng nhỏ các nguyên tố khác như K, P, Al, Fe, Ca,

Mg [6]. Các nguyên tố trong cấu trúc của phytolith, được trả vào đất khi Phytolith bị phân hủy xác thực vật [7]. Phytolith có thể tích tụ trong đất và trầm tích qua nhiều thế kỷ, hoặc hòa tan giải phóng axit monosilicic tái cung cấp Si cho cây [8].

Hai phương pháp phổ biến sử dụng để tách phytolith từ thực vật gồm tro hóa khô và tro hóa ướt (phân hủy axit) [9]. Cả hai phương pháp đều tồn tại những hạn chế nhất định. Parr và nnk (2001) không tìm thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về hình thái phytolith được tạo ra bởi tro hóa khô và ướt [9]. Tuy nhiên Jenkins và nnk (2009) chỉ ra mức độ phong phú của phytolith tách bằng tro hóa khô cao hơn so với tro hóa ướt [10]. Quy trình tro hóa ướt chiết xuất phytolith có thể được đẩy nhanh bằng cách kết hợp với phân hủy bằng vi sóng [11]. Trong nghiên cứu này, phương pháp tro hóa khô được sử dụng để tách phytolith từ lá ngô, lúa và lá mía. Sau đó, mẫu phytolith được phân tích bằng các phương pháp hiện đại như SEM, EDS, FTIR để xác định sự đa dạng cấu trúc, thành phần hóa học và các nhóm hóa học bề mặt. Kết quả nghiên cứu sẽ cung cấp những thông tin cơ bản về phytolith trong các phụ phẩm nông nghiệp giàu Si để làm cơ sở khoa học cho việc sử dụng hiệu quả nguồn “tài nguyên” này.

¹ Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

² Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

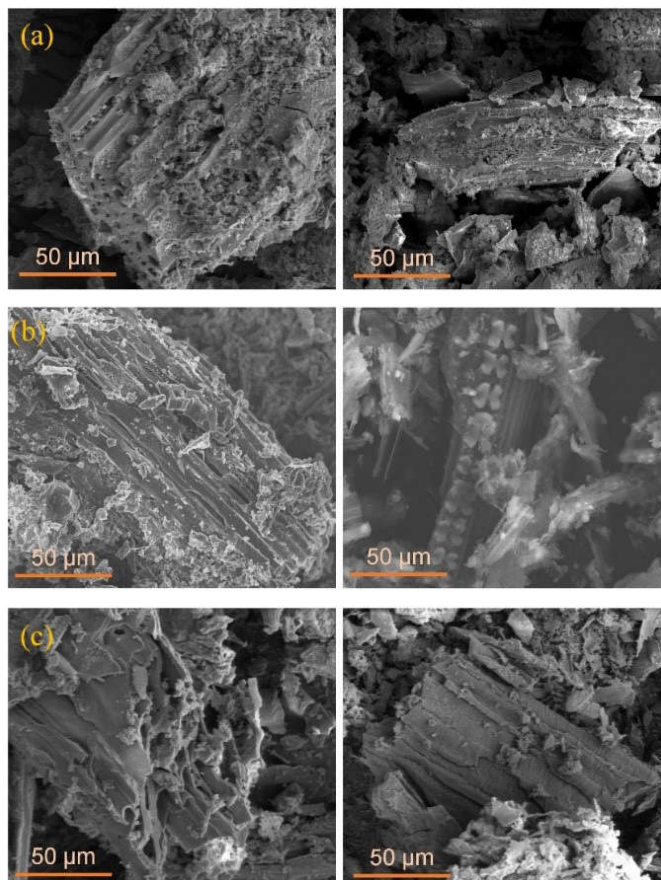
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

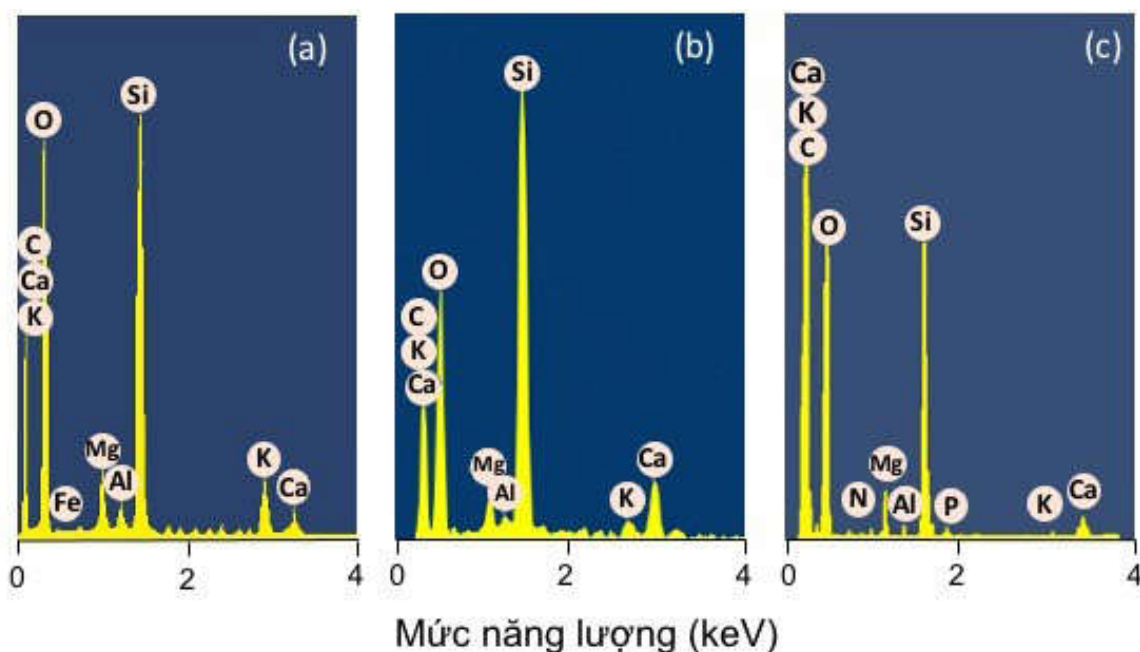
Các mẫu thực vật sử dụng trong nghiên cứu được thu thập tại khu vực Tây Bắc, Việt Nam vào tháng 10/2019. Tại mỗi điểm, mẫu thực vật được lấy hỗn hợp từ ba mẫu. Mẫu thực vật được thu thập tại các cánh đồng đang vụ thu hoạch, trong khi ngô và mía chỉ lấy lá, mẫu lúa được thu bằng cách cắt lấy toàn bộ phần sinh khối trên mặt đất cách góc 10 cm. Sau đó, mẫu thực vật được rửa sạch, phơi khô, nghiền nhỏ tới kích thước 1 mm. Mỗi 50g mẫu thực vật đã nghiền được nung ở nhiệt độ 600°C trong 1 giờ bằng lò nung Nabertherm LE 2/11 trong điều kiện “mở” (có oxy). Sản phẩm nung để nguội về nhiệt độ phòng, nghiền nhỏ bằng cối mã não và rây qua 0,25 mm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu phytolith được xác định đặc điểm hình thái, cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, FEI Quanta 600 FEG). Thành phần hóa học của phytolith được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS, Oxford ISIS 300). Nhóm chức bề mặt được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR, Nicolet™ iSTM5 FT-IR, Thermo Scientific).



▲ Hình 1. Ảnh SEM phytolith tro hóa ở nhiệt độ 600°C của (a) lá ngô, (b) lúa và (c) lá mía



▲ Hình 2. Phổ EDS phytolith của (a) ngô, (b) lúa và (c) mía

3. KẾT QUẢ

3.1. Đặc điểm hình thái và cấu trúc phytolith

Hình thái vi cấu trúc bề mặt phytolith của lá ngô, lúa và lá mía, được minh họa ở Hình 1. Hầu hết các mảnh phytolith thu được đều có cấu trúc lỗ rỗng chứa các mao quản kích thước macro hoặc meso với hình dạng khác nhau. Các cấu trúc này phản ánh cấu trúc rỗng trong sinh khối của các thực vật và sự chuyển hóa của các thành phần chính trong sinh khối, cụ thể là carbon và phytolith. Các cấu trúc vi mao quản không quan sát được trong nghiên cứu này do giới hạn của phương pháp SEM. Hình 1a cho thấy, bề mặt phytolith lá ngô có nhiều mảnh vụn, cấu trúc nền có độ xốp cao với các lỗ có kích thước từ 2 - 5 μm , các lỗ chia cách nhau bởi vách dày khoảng 1 - 2 μm . Trong khi đó, phytolith rơm (Hình 1b) có bề mặt nhẵn hơn, dường như chúng gồm các phiến xếp chồng lên nhau. Tại một số mảnh phytolith quan sát được các tế bào Si song tinh và tứ tinh đặc trưng của lúa. Đặc biệt, ở phytolith lá mía (Hình 1c), dễ dàng quan sát thấy các lỗ có kích thước lên đến 10 μm với các vách ngăn mỏng khoảng 0,5 μm . Mặt ngoài của các mảnh phytolith mía nhám, ít mảnh vụn và có dạng phiến rộng.

3.2. Thành phần hóa học phytolith

Phân tích hóa học sử dụng phổ EDS (Hình 2a-c) cho thấy thành phần phytolith ngô, lúa và mía chủ yếu bao gồm Si, C, O và lượng nhỏ các nguyên tố khác như K, Ca, Mg, Al. Ngoài ra, ở mẫu phytolith ngô quan sát thấy tín hiệu của Fe trong khi mẫu phytolith lúa và mía không có. Bên cạnh đó, N và P chỉ xuất hiện trong phổ của phytolith mía. Sự hình thành phytolith diễn ra từ quá trình hấp thụ các khoáng chất trong dung dịch đất, dẫn đến thành phần của mỗi lớp phytolith lắng đọng có thể khác nhau giữa các loài, hoặc giữa các phần khác nhau của cùng một cây. Trong nghiên cứu này, hàm lượng Si tìm thấy trong phytolith khác nhau đáng kể giữa các mẫu, chiếm tới 18,91% về khối lượng ở ngô, 11,68% ở mía và thấp nhất ở lúa là 7,39%. Hàm lượng cacbon dao động lớn, có thể từ 29,02% (ngô) đến 47,54% (lúa) và cao nhất đến 52,71% (mía). Có thể thấy, sau khi nhiệt phân, hàm lượng cacbon còn lại trong các mẫu vẫn rất lớn. Điều này cho thấy vai trò của phytolith như một lớp vỏ bọc, tạo ra các không gian kín, hạn chế oxy xâm nhập, nhờ đó chất hữu cơ trong cấu trúc của nó có thể được bảo vệ trong quá trình nhiệt phân. Ngoài các nguyên tố chính được tìm thấy (C, Si, O),

phytolith còn bao gồm một số nguyên tố kim loại như K, Ca, Mg, Al, Fe với hàm lượng nhỏ hơn 5% (Bảng 1). Ngoài ra, các nguyên tố dinh dưỡng như N, P được quan sát thấy với hàm lượng thấp hơn 1% và chỉ tìm thấy ở mẫu phytolith mía. Với thành phần hóa học đa dạng phytolith có thể là vật liệu tiềm năng cho cải tạo đất.

3.3. Đặc điểm hóa học bề mặt phytolith

Những thay đổi về đặc tính bề mặt được biểu thị bằng phổ FTIR, như trong Hình 3. Tín hiệu thành phần Si được chứng minh bằng các dao động đặc trưng của liên kết Si-O-Si ở 1.080 và 800 cm^{-1} , được phát hiện cho tất cả các mẫu phytolith. Các liên kết khác như O=C=O (2350 cm^{-1}), C=O (1560 cm^{-1}) và Si-OH (880 cm^{-1}) có thể thấy ở phytolith lá ngô và lá mía rõ ràng hơn so với lúa. Quan sát thấy sự xuất hiện của các nhóm C=O thơm chỉ ra rằng chất hữu cơ (phần than) đã được “thơm hóa”, cùng với liên kết liên kết Si-O-Si rất rõ ràng, củng cố cho giả thuyết về cấu trúc xen kẽ của Si và chất hữu cơ trong phytolith của các thực vật giàu Si.

4. THẢO LUẬN

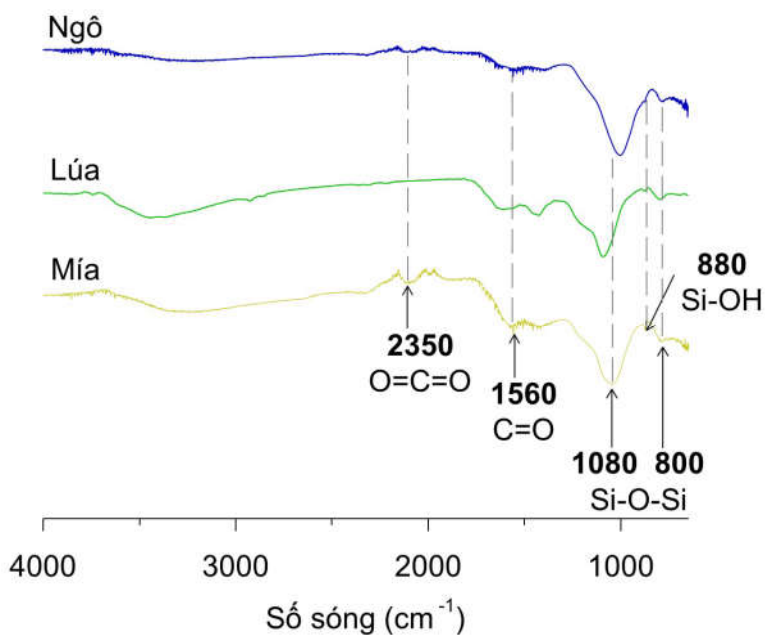
Về cơ bản, phytolith được hình thành theo cơ chế thụ động từ sự kết tủa của Si do cây hút thu từ môi trường đất. Vì Si rất sẵn có trong đất nên hầu hết các loài đều hút thu Si ở một mức độ nhất định, do đó ít nhiều đều có thể tích lũy phytolith. Tuy nhiên, ở những loài thực vật siêu tích lũy Si (đặc biệt trong các cây ngũ cốc), sự hiện diện của phytolith rõ ràng hơn. Kết quả phân tích trong nghiên cứu này cho thấy, tỷ lệ Si trong phytolith tách bằng phương pháp tro hóa khô dao động từ 18,91% ở ngô, 11,68% ở mía và thấp nhất là 7,39% ở lúa (Bảng 1). Phytolith được tách ra theo phương pháp tro hóa khô cũng làm tính chất của phytolith chịu ảnh hưởng đáng kể bởi nhiệt độ xử lý mẫu. Dưới tác động của nhiệt độ, trong khi chất hữu cơ (trong các mẫu sinh khối lá mía, lá ngô và lúa) bị phân hủy thành chất bay hơi hoặc ngưng kết lại thành dạng mạch vòng, phytolith trải qua quá trình dehydrat hóa nhưng về cơ bản vẫn giữ được hình thái (Hình 1) như trong sinh khối ban đầu. Sau khi kết thúc quá trình nhiệt phân, phytolith tách ra đi kèm với một lượng cacbon tương đối lớn (29,02% ở phytolith lá ngô; 47,54% phytolith lúa và 52,71% ở phytolith lá mía) (Bảng 1).

Hàm lượng cacbon cao gợi ý về khả năng phytolith bảo vệ chất hữu cơ khỏi sự phân hủy trong quá trình tro hóa. Sự ưu thế của các nguyên tố C và Si trong cấu trúc phytolith cũng được ghi nhận qua các kết quả phân tích phổ FTIR ở Hình 2. Hai nguyên tố này cùng với O tạo thành các liên kết hóa học bề mặt khác nhau có thể chi phối các đặc tính hóa học của phytolith. Trong đó, các nhóm siloxan (Si-O-Si) ở các đỉnh phổ 1100 và 810 cm^{-1} là các liên kết chính trên bề mặt của phytolith (Hình 3) và có vai trò quyết định các đặc tính hóa học của phytolith. Trong các nguyên tố dinh dưỡng bị giữ trong cấu trúc phytolith, K có thể chiếm tới 4,84% (đối với phytolith

Bảng 1. Tỷ lệ thành phần các nguyên tố trong cấu trúc phytolith (đơn vị: %)

Nguyên tố	Phytolith		
	Lá ngô	Lúa	Lá mía
C	29,02	47,54	52,71
O	40,47	42,71	30,12
Si	18,91	7,39	11,68
K	4,84	0,32	0,53
Ca	2,27	1,18	3,5
Mg	2,54	0,68	1,08
Al	1,14	0,18	0,14
Fe	0,81	n.d	n.d
P	n.d	n.d	0,06
N	n.d	n.d	0,18

▲ (n.d: Không phát hiện)



▲ Hình 3. Phổ FTIR của các mẫu phytolith ngô, lúa và mía

ngô) (Bảng 1). Lượng K trong phytolith này có thể xem là một nguồn tài nguyên có giá trị để bổ sung cho đất và cây trồng. Các kết quả nghiên cứu cũng gợi ý rằng, xử lý nhiệt phân các phần sinh khối thừa sau thu hoạch như lá ngô, rơm rạ, lá mía là phương pháp phù hợp để thu hồi phytolith và các nguyên tố khác bị nhốt giữ trong phytolith. Với các phương pháp nhiệt phân phù hợp (Ví dụ: yếm khí hoặc kết hợp hoạt hóa), các nguyên tố trong sinh khối sẽ được chuyển thành dạng dễ tiêu thuận lợi cho cây trồng hút thu.

5. KẾT LUẬN

Phytolith có nguồn gốc từ ngô, lúa, mía, với hàm lượng Si cao và thành phần hóa học đa dạng nguyên tố như K, Ca, Mg, Al, N, P có thể là một vật liệu thiết thực để giảm bớt sự thiếu hụt Si, đồng thời là nguồn bổ sung dinh dưỡng tốt trong đất và cây trồng. Tuy nhiên, các nghiên cứu sâu hơn về hình thái, biến đổi, sự hòa tan của Si và mối quan hệ của chúng với các nguyên tố dinh dưỡng khác vẫn cần tiếp tục được quan tâm.

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học & Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo đề tài mã số 105.08-2018.300.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. L. Rudnick and S. Gao, *Composition of the Continental Crust*, 2nd ed., vol. 4. Elsevier Ltd., 2013.
2. M. J. Hodson, P. J. White, A. Mead, and M. R. Broadley, "Phylogenetic variation in the silicon composition of plants", *Ann. Bot.*, vol. 96, no. 6, pp. 1027 - 1046, 2005.
3. D. Zurro et al., "Generation of crystalline silica from sugarcane burning", *Quat. Int.*, vol. 11, no. 2, pp. 1 - 10, Sep. 2020.
4. J. F. Ma and N. Yamaji, "Silicon uptake and accumulation in higher plants", *Trends Plant Sci.*, vol. 11, no. 8, pp. 392 - 397, 2006.
5. M. N. Nguyen, S. Dultz, F. Picardal, A. T. K. Bui, Q. Van Pham, and J. Schieber, "Release of potassium accompanying the dissolution of rice straw phytolith", *Chemosphere*, vol. 119, pp. 371 - 376, 2015.
6. C. T. Tran et al., "Phytolith-associated potassium in fern: characterization, dissolution properties and implications for slash-and-burn agriculture", *Soil Use Manag.*, vol. 34, no. 1, pp. 28 - 36, 2018.
7. A. T. Q. Nguyen and M. N. Nguyen, "Straw phytolith for less hazardous open burning of paddy straw", *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1 - 6, 2019.
8. J. T. Cornelis and B. Delvaux, "Soil processes drive the biological silicon feedback loop", *Funct. Ecol.*, vol. 30, no. 8, pp. 1298 - 1310, 2016.
9. J. F. Parr, C. J. Lentfer, and W. E. Boyd, "A comparative analysis of wet and dry ashing techniques for the extraction of phytoliths from plant material", *J. Archaeol. Sci.*, vol. 28, no. 8, pp. 875 - 886, 2001.
10. E. Jenkins, "Phytolith taphonomy: a comparison of dry ashing and acid extraction on the breakdown of conjoined phytoliths formed in *Triticum durum*", *J. Archaeol. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 2402 - 2407, 2009.
11. J. F. Parr, V. Dolic, G. Lancaster, and W. E. Boyd, "A microwave digestion method for the extraction of phytoliths from herbarium specimens", *Rev. Palaeobot. Palynol.*, vol. 116, no. 3 - 4, pp. 203 - 212, 2001.

MICROMORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PHYTOLITHS IN SILICON-RICH PLANTS

Nguyen Thi Quynh Anh^{1,2}, Hoang Nguyen Binh¹

Nguyen Ngoc Minh^{1*}

¹Faculty of Environmental Sciences, University of Science,
Vietnam National University, Hanoi

²Hanoi University of Natural Resources and Environment

ABSTRACT

Phytolith, a siliceous structure formed in many silicon-rich plants, has received much attention due to their potential applications in agriculture. However, there is relatively little comparative information on phytolith content and characteristics in different plant species. This study aims to evaluate the micromorphological, structural and chemical properties of phytoliths derived from corn, sugarcane, and rice plants. It was found that phytolith content of corn leaf was higher than those of sugarcane leaf or rice. Instrumental analysis using scanning electron microscopy, infrared and energy dispersive x-ray revealed that phytoliths from corn leaf, sugarcane leaf and rice were generally composed of lattices with pore size ranging from 2 to 10 μm and their surface comprises various functional groups, e.g., Si-O-Si, C=O. Containing various nutrient elements, e.g., K, Ca and Mg, phytoliths (particularly in corn) can be considered as a potential nutrient source to be utilized for soil improvement.

Keywords: *Phytolith, morphology, chemical composition, rice, sugarcane, corn.*