

ĐÁNH GIÁ SỰ HIỆN DIỆN CỦA MỘT SỐ KIM LOẠI (Cu, Fe, Mn, Pb và Zn) TRONG THỨC ĂN VÀ CHẤT THẢI TỪ TRANG TRẠI CHĂN NUÔI LỢN

ASSESSMENT STUDY ON THE PRESENCE OF METALS (Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) IN FEED AND WASTE FROM PIG FARM

Đoàn Văn Hưởng^{1*}, Đỗ Quang Trung¹, Nguyễn Thị Nhân¹, Nguyễn Quang Minh^{1,2}
Nguyễn Ngọc Khánh³

¹Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Khoa học tự nhiên - Trường Đại học Hải Phòng, ³Cục Cảnh sát phòng chống tội phạm về môi trường

Đền Tòa soạn ngày 25/12/2019, chấp nhận đăng ngày 19/3/2020

Tóm tắt: Trong bài báo này, sự hiện diện của một số kim loại có trong các mẫu thức ăn chăn nuôi lợn thịt, nước giếng khoan sử dụng làm nước uống cho lợn và vệ sinh chuồng trại mẫu, mẫu phân lợn, bùn sau biogas đã được phân tích và đánh giá. Các kết quả nghiên cứu cho thấy các kim loại Pb và Cd không có mặt, trong khi đó hàm lượng Cu cao trong giai đoạn 1 và 4 (230-231 mg/kg), hàm lượng Zn trong giai đoạn 3 và 4 cao (233-252 mg/kg), Fe thay đổi không đáng kể (238-284 mg/kg) trong các mẫu thức ăn. Hàm lượng kim loại trong nguồn nước uống cho lợn và vệ sinh chuồng trại không đáng kể trừ Fe và Mn. Phân tích mối tương quan giữa hàm lượng kim loại trong thức ăn và chất thải trong các giai đoạn cho thấy Fe có hàm lượng cao nhất (948,73-981,68 mg/kg), tiếp theo là Zn (918,31-896,10 mg/kg); Mn (656,91-721,03 mg/kg); Cu (586,22-643,89 mg/kg) và Pb (0,74-1,23 mg/kg). Bên cạnh đó, mẫu bùn thải sau biogas có hàm lượng kim loại tăng lên đáng kể (hàm lượng Cu cao gấp 1,58 lần; Fe cao gấp 3,38 lần; Mn gấp 1,66 lần và Zn gấp 3,35 lần) so với mẫu phân thải trước khi đi vào hầm biogas. Kết quả này cho thấy có sự tích lũy các kim loại trong bùn thải sau biogas, do đó cần có những biện pháp loại bỏ trước khi tái sử dụng trong trồng trọt.

Từ khóa: Chất thải chăn nuôi, kim loại nặng, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb.

Abstract: In this study, the presence of several metals in of pig feed, underground water, pig manure, biogas digestate samples were analyzed. The results showed that Pb and Cd is not detected, while Cu concentration is rather high in the period 1 and 4 (230-231 mg/kg), Zn concentration is also high in the period 3 and 4 (233-252 mg/kg), Fe concentration is a minor change (238-284 mg/kg) in all pig feed samples. Except Fe and Mn, the concentration of metals in groundwater supplying for pigs is unnoticeable. Analysis of the relationship of metal concentration between pig feed and pig manure in the periods showed that Fe has highest concentration (948,73-981,68 mg/kg), following Zn (918,31-896,10 mg/kg); Mn (656,91-721,03 mg/kg); Cu (586,22 - 643,89mg/kg) và Pb (0,74-1,23mg/kg). Besides, the biogas digestate has a significant increase in metal content (Cu 1.58; Fe 3.38; Mn 1.66 and Zn 3.35 times higher) compared to the samples before biogas process. These results showed that there is the accumulation of metals in biogas digestate, therefore metals should be removed before using in agricultural activities...

Keywords: Pig waste, heavy metals, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngành chăn nuôi lợn tại Việt Nam trong những

năm vừa qua đã góp phần quan trọng vào sự phát triển kinh tế của khu vực nông thôn nói

riêng và đất nước nói chung. Theo số liệu của Tổng cục Thống kê, tổng đàn lợn năm 2013 là 26,3 triệu con, đến 2016 là 29,1 triệu con. Tuy nhiên, bên cạnh những lợi ích kinh tế, môi trường đã và đang bị ô nhiễm gây ảnh hưởng trực tiếp đến cộng đồng dân cư và hệ sinh thái xung quanh khu vực chuồng trại. Mặc dù hầu hết các trang trại nuôi lợn hiện nay đều được trang bị các hệ thống xử lý chất thải - sử dụng hầm biogas - nhưng chất lượng đầu ra của các hệ thống còn nhiều hạn chế. Đã có nhiều nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước nghiên cứu về các công nghệ xử lý cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình lên men yếm khí trong xử lý chất thải có tải trọng hữu cơ cao và chất thải chăn nuôi [1,2,7,9]. Trong đó, Nguyễn Đình Tôn và cộng sự đã đánh giá hiệu quả xử lý chất thải bằng bể biogas của một số trang trại chăn nuôi lợn vùng đồng bằng sông Hồng [1]. Miriam và cộng sự (2016) đã nghiên cứu khắc phục sự quá tải hữu cơ và nitơ trong quá trình phân hủy kỵ khí chất thải chăn nuôi lợn [2]. Một trong những yếu tố được quan tâm trong thời gian gần đây là ảnh hưởng của các kim loại. Trong nghiên cứu của mình, Huayong Zhang và các cộng sự (2016) đã đánh giá ảnh hưởng của sắt clorua đến khả năng sinh khí biogas và hoạt động của các enzym đến quá trình lên men yếm khí phân bỏ và rom rạ. Kết quả thu được cho thấy, khi bổ sung lượng nhất định sắt (II) clorua thì sản lượng khí sinh học thu được tăng đáng kể (18,1%), đồng thời kéo dài thời gian của giai đoạn sinh khí cao điểm [3]. Một nghiên cứu khác, Tereza Dokulilova và cộng sự (2014) đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số kim loại nặng đến quá trình sản xuất khí sinh học của quá trình phân phân hủy kỵ khí của bùn. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng các kim loại như Hg, Cd và Cr (III) làm giảm khả năng sản xuất khí sinh học của quá trình và gây ức chế nhóm

vi khuẩn methanogen [4]. Nhóm nghiên cứu của Gonzalo M. Figueroa-Torres (2014) đã đánh giá tác dụng của đồng và sắt đến các sinh khối trong quá trình lên men axit hóa trong bể phản ứng kỵ khí. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, trong khoảng nồng độ từ 100-300 mg/l, đồng và sắt ức chế không đáng kể đến quá trình chuyển hóa sinh khối, mặt khác đồng và sắt cũng được loại bỏ đáng kể trong bể phản ứng [5]. Ereza Dokulilova và cộng sự (2016) đã đánh giá ảnh hưởng của kẽm đến quá trình lên men yếm khí và sản sinh khí sinh học. Ba nồng độ khác nhau của kẽm clorua được thêm vào là 75, 312 và 650 mg/l. Kết quả cho thấy, không có sự khác biệt lớn về sản lượng khí ở các nồng độ kẽm thêm vào, tuy nhiên so với mẫu đối chứng (không bổ sung kẽm clorua) thì lượng khí metan giảm $6,3 \pm 2,5\%$ [6]. Lê Thị Hoàng Oanh và cộng sự (2016) cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion kim loại đến hiệu suất xử lý nước thải giàu hữu cơ bằng hệ yếm khí cao tải, kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng ở nồng độ phù hợp ($300 \text{ mgCa}^{2+}/\text{L}$, $100\text{-}1000 \text{ mgMg}^{2+}/\text{L}$), thể tích khí CH_4 thu được tăng mạnh (13-25%). Tuy nhiên, khi nồng độ cao như Mg^{2+} lên đến 2400 mg/L có xuất hiện dấu hiệu ức chế quá trình kỵ khí. Khác với Ca^{2+} và Mg^{2+} , Cu^{2+} gây ức chế ở mọi nồng độ nghiên cứu (từ 0,5-4,0 mg/l), khi nồng độ Cu^{2+} càng cao thì hiệu quả xử lý COD càng giảm [7].

Như đã biết, trong ngành sản xuất thức ăn nuôi, người ta thường bổ sung loại phụ gia có chứa các khoáng hữu cơ và vô cơ trong đó có chứa các kim loại như Cu, Fe, Mn, Zn... Trong nghiên cứu này chúng tôi phân tích hàm lượng của một số kim loại kể trên trong thức ăn, nước uống và vệ sinh chuồng trại, phân, nước thải và bùn sau hệ biogas của trang trại chăn nuôi lợn thịt. Kết quả của nghiên cứu sẽ là cơ sở để đánh giá ảnh hưởng

của chúng đến quá trình lên men yếm khí chất thải chăn nuôi lợn trong các nghiên cứu tiếp theo.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu, hóa chất và thiết bị

Các hóa chất chuẩn $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$... có độ tinh khiết phân tích (PA) của hãng Merck (Darmstadt, Đức); nước cất hai lần được cất từ máy Hamilton – Anh; thiết bị phân hủy mẫu - lò vi sóng BERGHOF/ SPEEDWAVE; máy quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS Shimadzu AA7000.

Mẫu thức ăn chăn nuôi được lấy từ kho bảo quản trang trại chăn nuôi của gia đình ông Đặng Viết Tới, thôn Lương Xá, xã Lam Điền, huyện Chương Mỹ, Hà Nội.

Mẫu phân và nước thải được lấy tại hố gom, vị trí sau chuồng nuôi và trước khi xả vào bể biogas của trang trại, được bảo quản và xử lý theo TCVN 6663-3:2016.

2.2. Phương pháp phân tích

- Các mẫu nước được phân tích theo phương

pháp tiêu chuẩn SMEWW-3113B.

- Các mẫu thức ăn chăn nuôi, chất thải chăn nuôi, bùn sau biogas được phân tích bằng phương pháp EPA 3051a và SMEWW-3113B.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hàm lượng một số kim loại trong các mẫu thức ăn chăn nuôi công nghiệp và nước uống cho lợn thịt

Tùy từng giai đoạn phát triển mà thức ăn cho lợn thịt có thành phần khác nhau, về cơ bản được chia làm 4 giai đoạn (GD):

GD 1: Lợn từ 5 - 20 kg.

GD 2: Lợn từ 20 - 40 kg.

GD 3: Lợn từ 40 - 60 kg.

GD 4: Lợn từ 60 kg đến xuất chuồng.

Nhóm nghiên cứu đã tiến hành lấy mẫu để xác định hàm lượng các kim loại có trong các mẫu thức ăn qua các giai đoạn nêu trên. Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng một số kim loại có trong mẫu thức ăn chăn nuôi lợn

Chỉ tiêu	Đơn vị	GD1	GD2	GD3	GD4
Độ ẩm	%	12,06	11,51	10,01	9,75
Cu	mg/kg	230,20	117,96	178,96	231,46
Cd	mg/kg	-	-	-	-
Fe	mg/kg	268,97	238,48	351,35	284,60
Mn	mg/kg	150,31	156,93	100,95	140,15
Pb	mg/kg	-	-	-	-
Zn	mg/kg	144,95	150,30	251,92	232,62

Kết quả thu được cho thấy kim loại Cd, và Pb không có sự hiện diện trong toàn bộ các mẫu thức ăn, các kim loại còn lại có hàm lượng thay đổi khác nhau theo các thời kỳ. Cu trong giai đoạn 1 và 4 (230-231 mg/kg) có hàm lượng cao hơn so với giai đoạn 2 và 3 (118-179 mg/kg).

Hàm lượng Fe trong giai đoạn 1, 2 và 4 khá tương đồng (238-284 mg/kg) trong khi giai đoạn 3 cao vượt trội (351 mg/kg). Hàm lượng Zn trong giai đoạn 3 và 4 được phát hiện thấy cao hơn hẳn (233-252 mg/kg) so với giai đoạn 1 và 2 (145-150 mg/kg).

Như đã biết, các khoáng chất là thành phần vô cùng quan trọng trong thức ăn của vật nuôi. Chúng được chia làm 2 nhóm căn cứ vào hàm lượng và nhu cầu của động vật: nhóm khoáng đa lượng (Ca, P, Na, K, S, Mg...) và nhóm khoáng vi lượng (Fe, Zn, Mn, Cu, Mo, Co...), các khoáng chất này hầu hết đều có trong các thức ăn tự nhiên. Trong đó có khoảng 25 nguyên tố được cho là các khoáng chất thiết yếu bao gồm: Ca, P, K, Na, Cl, S, Mg, Fe, I, Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr, F, As, Bo, Pb, Li, Ni, Si, Sn và Va. Do đó, việc bổ sung các khoáng chất vào thức ăn công nghiệp cho vật nuôi là điều tất yếu [8].

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng phân tích một số mẫu nước sử dụng làm nước uống và vệ sinh chuồng trại. Hầu hết các trang trại chăn nuôi lợn hiện nay đều sử dụng nguồn nước ngầm làm nguồn nước uống và vệ sinh chuồng trại. Đối với nước sử dụng cho vệ sinh chuồng trại thường được bơm trực tiếp, trong khi, nước sử dụng cho lợn uống được xử lý sơ bộ qua giàn mưa và lọc cát (hoặc than sinh học) trước khi sử dụng vào các mục đích kể trên (có thể sử dụng một số chế phẩm sát trùng/điệt khuẩn khác). Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 2.

Có thể thấy, nước sau khi qua hệ xử lý, lượng sắt đã giảm đi đáng kể (từ 24,67 xuống còn 0,66), hàm lượng mangan (từ 0,98 xuống còn

0,80), trong khi các kim loại khác không được phát hiện.

Các kết quả thu được đã chỉ ra rằng, các kim loại nếu có trong mẫu phân, chủ yếu sẽ là từ nguồn thức ăn. Nguồn nước uống và vệ sinh chuồng trại ảnh hưởng không đáng kể ngoại trừ hai nguyên tố sắt và mangan.

Bảng 2. Hàm lượng kim loại trong mẫu nước giếng khoan trước và sau xử lý

Kim loại	Đơn vị	Trước xử lý	Sau xử lý
Cu	mg/l	KPH	KPH
Cd	mg/l	KPH	KPH
Fe	mg/l	24,67	0,66
Mn	mg/l	0,98	0,80
Pb	mg/l	KPH	KPH
Zn	mg/l	KPH	KPH

3.2. Hàm lượng kim loại trong mẫu phân và bùn sau biogas

Tương ứng với các mẫu thức ăn, chúng tôi cũng tiến hành phân tích mẫu phân trong các giai đoạn sinh trưởng của lợn để đánh giá mối liên hệ giữa hàm lượng kim loại trong thức ăn và chất thải. Các kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Hàm lượng kim loại trong mẫu phân lợn theo các giai đoạn sinh trưởng

Chỉ tiêu	Đơn vị	GD1	GD2	GD3	GD4
Độ ẩm	%	91,7	93,0	89,4	90,2
Cu	mg/kg	621,07	586,22	615,94	643,89
Cd	mg/kg	-	-	-	-
Fe	mg/kg	966,03	956,41	948,73	981,68
Mn	mg/kg	656,91	721,03	701,06	697,44
Pb	mg/kg	0,90	0,86	0,74	1,23
Zn	mg/kg	867,63	837,56	918,31	896,10

Trừ Cd, các kim loại còn lại đều hiện diện trong mẫu phân tích. Trong đó, Fe có hàm lượng cao nhất trong tất cả các mẫu (948,73-981,68

mg/kg), tiếp theo là Zn (918,31-896,10 mg/kg); Mn (656,91-721,03 mg/kg); Cu (586,22-643,89 mg/kg) và Pb (0,74-1,23

mg/kg). Có thể thấy, tất cả các kim loại nghiên cứu có trong mẫu thức ăn đều có mặt trong mẫu phân. Bên cạnh đó, Pb cũng xuất hiện với hàm lượng nhỏ trong tất cả các mẫu nghiên cứu.

Mẫu bùn sau phân hủy được lấy tại điểm đầu ra của bể biogas tại trang trại. Bể có thể tích 1500m³ và đã đi vào hoạt động 2 năm liên tục với tần suất 2 lứa lợn/năm, 1200 con/lứa. Số liệu phân tích được chỉ ra trong bảng 4.

Bảng 4. Hàm lượng kim loại trong mẫu bùn sau biogas

Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
Độ ẩm	%	95
Cu	mg/kg	976,09
Cd	mg/kg	KPH
Fe	mg/kg	3252,03
Mn	mg/kg	1150,98
Pb	mg/kg	1,91
Zn	mg/kg	2942,37

Các kim loại trong mẫu bùn sau biogas đều có hàm lượng cao hơn đáng kể so với mẫu phân qua các giai đoạn tương ứng, trong đó Fe là 3252,03 mg/kg; Mn là 1150,98 mg/kg; Zn là 2942,37 mg/kg; Cu là 976,09mg. Điều này có thể lý giải do sự tích tụ của các kim loại trong mẫu bùn sau phân hủy yếm khí trong quá trình hoạt động, bên cạnh đó là sự suy giảm khối

lượng các chất hữu cơ trong quá trình chuyển hóa thành khí sinh học.

Sự có mặt của các kim loại trong các mẫu phân, bùn có thể là một trong những nguyên nhân gây ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình lên men yếm khí chất thải chăn nuôi lợn.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu, có thể thấy, các kim loại hiện diện trong mẫu phân từ quá trình chăn nuôi lợn có mối liên quan mật thiết với các kim loại trong thức ăn. Bên cạnh đó, cũng có thể nhận thấy sự tích lũy đáng kể của các kim loại này trong mẫu bùn sau phân hủy. Đây là tiền đề để nhóm tiếp tục nghiên cứu sự ảnh hưởng của các kim loại nêu trên đến quá trình lên men yếm khí chất thải chăn nuôi lợn trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

- Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học tự nhiên trong đề tài mã số TN.18.23.
- Nhóm nghiên cứu cũng trân trọng cảm ơn gia đình ông Đặng Viết Tới, thôn Lương Xá, xã Lam Điền, huyện Chương Mỹ, TP. Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi trong suốt thời gian thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Vũ Đình Tôn, Lại Thị Cúc, Nguyễn Văn Duy (2008), “Đánh giá hiệu quả xử lý chất thải bằng bể biogas của một số trang trại chăn nuôi lợn vùng đồng bằng sông Hồng”, Tạp chí Khoa học và Phát triển 6(6), tr 556-561.
- [2] Míriam Cerrillo, Marc Viñas, August Bonmatí, “Overcoming organic and nitrogen overload in thermophilic anaerobic digestion of pig slurry by coupling a microbial electrolysis cell” Bioresource Technology 216 (2016) 362–372.
- [3] Huayong Zhang, Yonglan Tian, Lijun Wang, Xueyue Mi, Yang Chai., “Effect of ferrous chloride on biogas production and enzymatic activities during anaerobic fermentation of cow dung and Phragmites straw” Biodegradation (2016) 27:69–82.

- [4] Hussein I. Abdel-Shafy, Mona S.M. Mansour., “Biogas production as affected by heavy metals in the anaerobic digestion of sludge” Egyptian Journal of Petroleum (2014) 23, 409–417.
- [5] Gonzalo M. Figueroa-Torres et al., “Effect of Copper and Iron on Acidogenic Biomass in an Anaerobic Packed Bed Reactor” Advances in Bioscience and Biotechnology, 2014, 5, 564-571.
- [6] Ereza Dokulilova và Tomas Vitez., “ Effects of zinc on anaerobic fermentation of sewage sludge and biogas production,” Mendelnet.2016, pp. 853–857, 2016.
- [7] Lê Thị Hoàng Oanh, Đinh Duy Chinh, Nguyễn Thị Hà, “Ảnh hưởng của một số ion kim loại đến hiệu suất xử lý nước thải giàu hữu cơ bằng hệ yếm khí cao tải”, Tạp chí Khoa học - Đại học Quốc gia Hà Nội: Các khoa học trái đất và môi trường, Tập 32, Số 15 (2016) 38-44.
- [8] Giáo trình Dinh dưỡng vật nuôi, NXB Đại học Huế, 2014.
- [9] Minh Nguyen Quang, Cam Bui Duy, Thao Phuong, Huong Doan Van, Thi-Nham Nguyen, Minh Viet Nguyen, Hien Tran Thien and Do Quang Trung. Investigation of heavy metal effects on the anaerobic co-digestion process of waste activated sludge and septic tank sludge. International Journal of Chemical Engineering (2019).

Thông tin liên hệ: **Đoàn Văn Hưởng**

Điện thoại: 0983.873.299; Email: dvhuong@hus.edu

Đơn vị công tác: Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

