

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC AXIT HỮU CƠ VÀ ION PO_4^{3-} ĐẾN TÍNH LINH ĐỘNG CỦA ĐỒNG (CU) TRONG ĐẤT XÁM FERALIT

Trần Thị Tuyết Thu*, Phạm Mạnh Hùng, Huỳnh Thị Hoài Hương,
Nguyễn Thị Thảo

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Email: tranthituyetthu@hus.edu.vn

TÓM TẮT

Sự hiện diện của ion H^+ , PO_4^{3-} và các nhóm chức hữu cơ trong dung dịch đất ảnh hưởng đến dạng tồn tại và tính linh động của Cu^{2+} , gây rủi ro đến sức sản xuất và môi trường sống. Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của nồng độ axit citric, humic, EDTA và ion PO_4^{3-} đến tính linh động của Cu^{2+} trong đất xám feralit nhằm cung cấp cơ sở khoa học trong quản lý đất ô nhiễm Cu. Kết quả cho thấy tính linh động của Cu^{2+} trong đất tăng khi bổ sung thêm axit citric và EDTA, ngược lại, giảm khi tăng hàm lượng axit humic và PO_4^{3-} . Ở nồng độ 2-12 mM citric thì hàm lượng Cu^{2+} tăng mạnh từ $2,6 \pm 0,3$ đến $9,8 \pm 1,6$ ppm, còn khi thêm 0,25-3 mM EDTA thì khả năng linh động của Cu^{2+} tăng từ $56,75 \pm 1,62$ đến $136,50 \pm 2,76$ ppm. Bổ sung axit humic 5, 10, 15 và 20 (mg/l) thì hàm lượng Cu^{2+} giảm dần so với đối chứng lần lượt là 6,81; 17,02; 51,06 và 75,32 (%). Hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} ở các công thức bổ sung PO_4^{3-} đều trên 99%.

Từ khóa: Axit hữu cơ, lân, Cu tổng số, Cu linh động.

1. GIỚI THIỆU

Cu là nguyên tố vi lượng thiết yếu đối với nhu cầu sinh hóa của thực vật và không thể thiếu được trong các quá trình sinh lý sinh hóa của cây (Adress và cs, 2015; Inmaculada và cs, 2005). Tuy nhiên, ô nhiễm Cu trong đất nông nghiệp Việt Nam ngày càng gia tăng, tình trạng tích lũy Cu trong đất trồng cam ở Cao Phong, Hòa Bình, trong đó hàm lượng Cu tổng số ở độ sâu 0-100 cm thì dao động từ $133 \pm 3,3$ đến $194,49 \pm 66,2$ ppm (Trần Thị Tuyết Thu và cs, 2018).

Độc học của Cu phụ thuộc vào dạng tồn tại và hàm lượng linh động của Cu trong mỗi loại đất. Trong đó, Cu^{2+} linh động tăng khi dung dịch đất có nhiều gốc muối tan, ion H^+ và các axit hữu cơ phân tử thấp, và giảm khi hình thành các liên kết bền với chất hữu cơ cao phân tử như axit humic, fulvic, oxit/hydroxit Fe/Al/Mn, các khoáng sét và PO_4^{3-} (Pérez-Esteban và cs, 2013, Baldia và cs, 2018; Hernandez-Allica và cs, 2007). Nghiên cứu này được thực hiện nhằm góp phần đưa ra một số giải pháp quản lý các vùng đất bị ô nhiễm đồng.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đất sử dụng trong nghiên cứu này là đất xám feralit phát triển trên nền đá mẹ là magma bazơ giàu Cu tại huyện Cao Phong, tỉnh Hòa Bình. Đất được lấy ở độ sâu 0-40 cm bằng cách đào phẫu diện tại vườn trồng giống cam Xã Đoài lùn 17 năm, chu kỳ trồng cam thứ nhất. Xử lý, bảo quản và phân tích các chỉ tiêu lý hóa của đất theo đúng quy trình chuẩn trong phòng thí nghiệm. Thời gian lấy mẫu và thực hiện nghiên cứu từ tháng 3/2017 đến tháng 12/2018.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng Cu tổng số (Cu_{ts}) được xác định bằng phương pháp phân tích tia X trên máy gia tốc 5 SDH-2pelletron; Hàm lượng Cu linh động được chiết bằng hỗn hợp dung dịch CH_3COONH_4 và EDTA 0,5 N (pH=4,65); Dạng Fe, Al tự do và vô định hình được chiết bằng dung dịch muối Oxalat 0,2M (pH=3). Dịch lọc chứa Cu, Fe, Al và Cu từ các mẫu đất thí nghiệm được xác định bằng máy ICP-OES (PE 7300 V-ICP PerkinElmer). Kết quả nghiên cứu tính chất đất trước thí nghiệm được trình bày tại bảng 1.

Bảng 1. Tính chất lý hóa của đất bố trí thí nghiệm

(%) cấp hạt			pH _{H2O}	pH _{KCl}	OM (%)	Cu _{ts}	Cu _{ld}	Alox	Feox
Sét	Limon	Cát							
55,3	26,8	17,9	6,6	5,7	4,31	194,9	75,77	1569,5	5196,2

2.2.1. Xác định ảnh hưởng của axit humic đến tính linh động của Cu trong đất

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của axit humic đến tính linh động của Cu với các dải nồng độ 0, 5, 10, 15 và 20 (ppm) được đưa vào đất duy trì với tỉ lệ đất:dung dịch là 1:25 (g/ml) (Güngör và Bekbölet, 2010).

2.2.2 Xác định ảnh hưởng của axit citric đến tính linh động của Cu trong đất

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của axit citric đến tính linh động của Cu với các dải nồng độ 0, 2, 4, 6, 8, 10 và 12 (mM) được pha trong môi trường KNO₃ 0,01M. Tiến hành cân 1,25g đất cho vào bình thủy tinh 500ml sau đó bổ sung 250ml dung dịch axit citric với các nồng độ khác nhau (Pérez-Esteban và cs, 2018).

2.2.3 Xác định ảnh hưởng của EDTA đến tính linh động của Cu trong đất

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của EDTA đến tính linh động của Cu với các dải nồng độ 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4 và 5 (mM EDTA). Tỉ lệ đất:dung dịch là 1:25 (g/ml), lắc 70 vòng/phút trong 24h. Sau đó, thu dịch lọc đi xác định hàm lượng Cu.

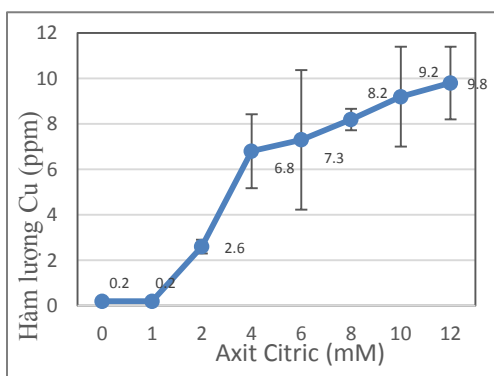
2.2.4. Xác định ảnh hưởng của PO₄³⁻ đến tính linh động của Cu trong đất

Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của PO₄³⁻ đến tính linh động của Cu được tiến hành trên nền đất được bổ sung dung dịch muối đồng axetat với lượng Cu²⁺ tương ứng 0, 100, 200, 300 ppm được lắc tại nhiệt độ phòng ở tốc độ 70 vòng/phút liên tục trong 24h để khả năng hấp phụ Cu²⁺ của đất đến trạng thái bão hòa, tỷ lệ đất : dung dịch là 1 : 25 (g/ml) (Baldia và cs, 2018). Sau 24h, 5ml dung dịch chứa PO₄³⁻ được bổ sung với lượng tương ứng từ 0, 50, 100 mgP/kg và tiếp tục được lắc ở tốc độ 70 vòng/phút liên tục trong 24h.

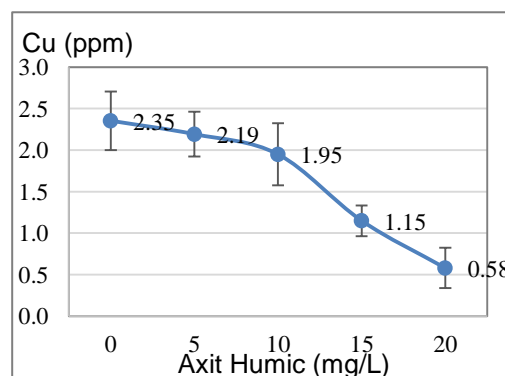
Tất cả các thí nghiệm và kết quả nghiên cứu được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Bộ môn Tài nguyên và Môi trường đất, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội. Số liệu nghiên cứu trong mỗi thí nghiệm là kết quả trung bình của 3 lần lặp lại sau đó được xử lý thống kê, mô tả bằng phần mềm máy tính Excel 2016.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của axit citric đến tính linh động của Cu trong đất trồng cam Cao Phong



Hình 1. Kết quả ảnh hưởng của axit citric đến sự linh động của Cu trong đất.



Hình 2. Kết quả ảnh hưởng của axit humic đến sự linh động của Cu trong đất.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của axit citric đến tính linh động của Cu trong đất cho thấy hàm lượng Cu_{ld} trong đất tăng tỷ lệ thuận với nồng độ axit citric được bổ sung vào dung dịch (Hình 1). Tại nồng độ axit citric được bổ sung trong khoảng từ 0-1 mM thì hàm lượng Cu_{ld} không có sự

dao động rõ rệt. Hàm lượng Cu^{2+} tăng mạnh từ $2,6 \pm 0,3$ đến $6,8 \pm 1,63$ ppm khi bổ sung từ 2 đến 4 mM citric; còn trong khoảng 4-12 mM axit citric thì tăng chậm từ $6,8 \pm 1,63$ đến $9,8 \pm 1,6$ ppm. pH của đất nghiên cứu có xu hướng giảm dần khi tăng nồng độ axit citric bổ sung, trong đó ở nồng độ 6, 8, 10 (mM) axit citric, pH lần lượt là 6,75; 6,65 và 5,93. Nguyên nhân khi bổ sung axit citric vào đất, quá trình hình thành các phức chelat Cu linh động đã đẩy H^+ từ nhóm chức $-\text{COOH}$ làm tăng nồng độ $[\text{H}^+]$ tự do có thể hấp phụ trao đổi trên bề mặt keo đất, kết quả là đẩy Cu^{2+} ra ngoài dung dịch đất, làm tăng lượng Cu_{ld} (Pérez-Esteban và cs, 2018).

3.2. Ảnh hưởng của axit humic đến tính linh động của Cu trong đất trồng Cam Cao Phong

Có thể thấy rằng, ngược lại với axit citric, khi tăng lượng axit humic đưa vào thì hàm lượng Cu linh động (Cu_{ld}) giảm dần. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng Cu linh động trong đất thí nghiệm giảm dần từ mẫu đối chứng không bổ sung axit humic đến mẫu có bổ sung nồng độ axit humic cao nhất 20 mg/L, giảm từ $2,35 \pm 0,35$ ppm xuống $0,58 \pm 0,24$ ppm, pH của đất không có sự biến động nhiều, trong khoảng 6,22-6,9.

Kết quả nghiên cứu ở các nồng độ axit humic bổ sung 5, 10, 15 và 20 (mg/l) cho thấy có sự giảm dần lượng Cu_{ld} lần lượt là 6,81; 17,02; 51,06 và 75,32 (%) so với đối chứng. Nguyên nhân do axit humic có cấu trúc hoá học phức tạp và có các gốc tự do khác nhau vì vậy chúng có thể liên kết với các cation kim loại thông qua vị trí của các nhóm chức, cầu nối hidro, lực Van der van, hoặc các liên kết nội phức. Theo Yate và Wandruszka Von (1999), axit humic có ái lực lớn nhất đối với Cu^{2+} và Pb^{2+} trong các đất ô nhiễm.

3.3. Ảnh hưởng của EDTA đến tính linh động của Cu trong đất trồng Cam Cao Phong

Kết quả chỉ ra hàm lượng Cu_{ld} tăng tỷ lệ thuận với nồng độ EDTA bổ sung vào đất (Hình 3), cụ thể tại nồng độ 0,25 mM EDTA, là $56,75 \pm 1,62$ ppm, tại 2 mM EDTA, lên đến $121,75 \pm 2,46$ ppm, và ở nồng độ 5 mM EDTA là 134,25 ppm. Điều này chứng tỏ, khi bổ sung lượng EDTA thích hợp sẽ làm tăng ái lực phá vỡ liên kết của các dạng Cu trong đất và chuyển vào dung dịch đất.

Khi bổ sung EDTA từ 1-3 mM cho hàm lượng Cu linh động tăng gấp 2 lần so với khi bổ sung 0,5 mM. Tương tự với nghiên cứu của Hernández-Allica và cs (2007), khi tăng lượng EDTA bổ sung vào đất, một số KLN như Pb, Cd và Zn có xu hướng liên kết với EDTA hình thành phức EDTA-kim loại, ít gây độc đối với cây trồng hơn so với tồn tại ở dạng tự do. Như vậy, trong trường hợp các vùng đất nông nghiệp đã bị ô nhiễm Cu nếu cần phải sử dụng thực vật để xử lý ô nhiễm thì có thể ứng dụng việc bổ sung EDTA 1-3 mM để tăng khả năng hút thu Cu vào thực vật và không ảnh hưởng đến sự phát triển của thực vật, làm tăng hiệu quả xử lý ô nhiễm.

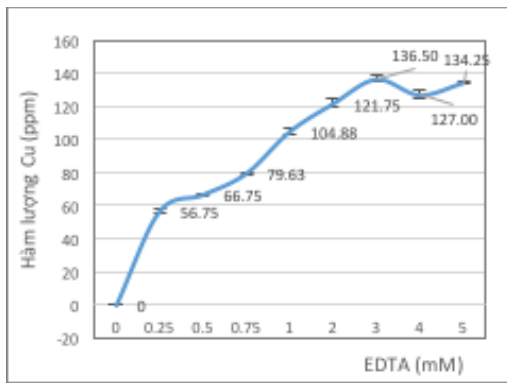
3.4. Ảnh hưởng của ion PO_4^{3-} đến tính linh động của Cu trong đất

Thông qua các cơ chế như hấp phụ trao đổi ion, hấp phụ trên bề mặt keo đất ion photphat (PO_4^{3-}) ở trong đất có thể liên kết với Cu tạo thành các dạng cố định bền vững làm giảm tính linh động của Cu trong đất (Baldia và cs, 2018). Vì vậy, giải pháp sử dụng các hợp chất chứa PO_4^{3-} đã làm tăng hiệu quả trong việc cố định Cu^{2+} trong đất bị ô nhiễm là cần thiết.

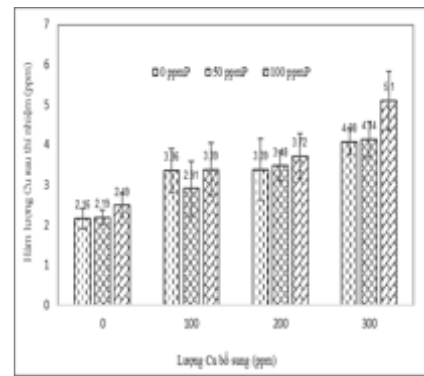
Sau 48 giờ thí nghiệm, hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} khi có mặt ion PO_4^{3-} ở các công thức bổ sung 100, 200, 300 ppm Cu^{2+} đều lớn hơn 99%, lớn nhất khi không có sự bổ sung thêm PO_4^{3-} và có xu hướng giảm khi hàm lượng PO_4^{3-} bổ sung tăng (Bảng 2). Điều này có thể liên quan đến nền đất nghiên cứu có hàm lượng sét cao, chiếm 55,3% và tỷ lệ Fe/Al ở dạng vô định hình cao (Bảng 1) là nguyên nhân gây tăng sự hấp phụ và giữ lại Cu^{2+} trên bề mặt keo đất.

Bảng 2. Hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} khi có mặt PO_4^{3-}

Bổ sung Cu^{2+} (ppm)	H_0P	$\text{H}_{50\text{P}}$	$\text{H}_{100\text{P}}$
	(%)		
100	98,80	99,28	99,10
200	99,39	99,36	99,39
300	99,36	99,35	99,13



Hình 3. Kết quả ảnh hưởng của EDTA đến sự linh động của Cu trong đất.



Hình 4. Kết quả ảnh hưởng của PO_4^{3-} đến tính linh động của Cu trong đất.

Tuy nhiên, ảnh hưởng của ion PO_4^{3-} đến tính linh động của Cu trong đất được trình bày trong hình 4 không thấy rõ về sự hiện diện của photpho đến tính linh động của hàm lượng Cu^{2+} được bổ sung vào đất thí nghiệm. Sự hiện diện của hàm lượng Cu linh động giữa các công thức thí nghiệm có sự khác biệt rất rõ so với đối chứng và không có quan hệ rõ về kết quả giảm hàm lượng Cu linh động với sự gia tăng hàm lượng ion PO_4^{3-} mà ngược lại khi tăng hàm lượng P lên 100 ppm thì hàm lượng Cu linh động cũng tăng, cao nhất ở hàm lượng Cu bổ sung 300 ppm (Hình 4). Nguyên nhân có thể liên quan đến sự hiện diện của K^+ và H^+ (trong dung dịch muối KH_2PO_4) thực hiện phản ứng hấp phụ trao đổi trên bề mặt keo đất, kết quả là đẩy lượng Cu^{2+} hấp phụ tạm thời trên bề mặt keo đất ra ngoài dung dịch ở thời điểm 24 giờ thí nghiệm tiếp theo.

4. KẾT LUẬN

Trong đất trồng cam ở Cao Phong, Hòa Bình có hàm lượng Cu tổng số là 194,9 ppm, khi tăng lượng bổ sung 0-12 mM axit citric và 0-5 mM EDTA đã làm tăng tính linh động của Cu trong đất, ngược lại tính linh động của Cu giảm khi bổ sung thêm 0-20 mg/L axit humic và không thể hiện rõ khi có sự hiện diện của ion PO_4^{3-} với hàm lượng bổ sung là 50 và 100 ppm P. Dựa trên kết quả nghiên cứu có thể đưa ra các giải pháp hợp lý trong quản lý các vùng đất nông nghiệp bị ô nhiễm Cu cũng như xem xét đến những tác động của quá trình sử dụng phân bón hữu cơ, vô cơ đến tính linh động của Cu trong đất, góp phần vào giảm thiểu rủi ro đến sức khỏe của hệ sinh thái đất và môi trường đất nói chung. Trong trường hợp cần sử dụng thực vật để xử lý đất ô nhiễm Cu thì có thể bổ sung EDTA với hàm lượng 1- 3 mM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia-ur-Rehman, M., Irshad, M. K., Bharwana, S. A. (2015). The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. No 22, pp 8148-8162.
- [2]. Baldia E., Miotto, A., Cerretti, C.A., Quartieri, M., Sorrentia, G., Brunetti, G., Tosellia, M., (2018b). Soil-applied phosphorous is an effective tool to mitigate the toxicity of copper excess on grapevine grown in rhizobox". *Scientia Horticulturae*. No 227, pp. 102-111.
- [3]. Güngör, E. B. O., Bekbölet, M. (2010). Zinc release by humic and fulvic acids as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma*. Số 159, pp. 131-138.
- [4]. Hernández-Allica, J., Garbisu, C., Barrutia, O., & Becerril, J. M. (2007). EDTA-induced heavy metal accumulation and phytotoxicity in cardoon plants. *Environmental and Experimental Botany*. 60(1), pp.26-32
- [5]. Inmaculada Yruea (2005). Copper in plant, *Journal of Plant Physiology*. 17(1), pp. 145-156.
- [6]. Smith P. F. (1953). Heavy metal accumulation by citrus roots. *Bot. Gaz*, 114 (4), pp.426-436.
- [7]. Pérez-Esteban J., Escolástico C., Moliner A., Masaguer A. (2013). Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids. *Chemosphere*. 90(2), pp 276-283.

- [8]. Trần Thị Tuyết Thu, Phạm Mạnh Hùng, Nguyễn Thị Thảo, Nguyễn Xuân Huân, Nguyễn Thị Phương Loan, Trần Vũ Diễm Huyền, Cao Văn Chí, Trịnh Quang Pháp (2018). Nghiên cứu nguyên nhân suy thoái chất lượng đất trong cam Cao Phong, tỉnh Hoà Bình và đề xuất biện pháp cải tạo phục hồi', *Hội thảo Khoa học Đất, phân bón và nông nghiệp hữu cơ*. Bộ NN và PTNT, Hội Khoa học đất Việt Nam, TP. Hồ Chí Minh, tháng 12/2018, tr.182-198.
- [9]. Yates, L.M., Wandruszka Von R. (1999). Decontamination of polluted water by treatment with a crude humic acid blend". *Environmental Science and Technology*, 33(12), pp 2076-2080.

THE EFFECT OF SOME ORGANIC ACIDS AND ION PO_4^{3-} ON THE MOBILITY OF COPPER (CU) IN FERRALIC ACRISOLS

Tran Thi Tuyet Thu*, Pham Manh Hung, Huynh Thi Hoai Huong, Nguyen Thi Thao

*Department Soil Resource and Environment, Faculty of Environmental Science;
VNU University of Science, VNU, Email: tranthituyetthu@hus.edu.vn*

ABSTRACT

The presence of inorganic ions (H^+ , PO_4^{3-}) and organic functional groups affect the persistence and mobility of Cu in soil, leading to risks to soil ecosystems and healthy consumers. This study assessed the effect of the levels of PO_4^{3-} and some organic acids, including citric acid, humic acid, EDTA on the mobility of Cu in experimental soil to provide an important scientific basis to control Cu contaminated soils. The results showed that the mobility of Cu in soil increased with the addition of citric and EDTA acids, in contrast, decreased when the content of humic and PO_4^{3-} increased. At a concentration of 2-12 mM citric acid, Cu content increased significantly from 2.6 ± 0.3 ppm to 9.8 ± 1.6 ppm, adding EDTA from 0.25 to 3 mM increasing Cu_{ld} content from 56.75 ± 1.62 ppm to 136.50 ± 2.76 ppm. At the concentration of additional humic acid 5, 10, 15 and 20 (mg/l), there was a gradual decrease of Cu_{ld} content compared with the control, 6.81, 17.02, 51.06 and 75.32%, respectively. Cu adsorption efficiency of all formulations with PO_4^{3-} supplementation were greater than 99%.

Keywords: Organic acid, phosphate, total Cu, availability Cu.