



Original Article

Effects of Soil Properties on the Accumulation and Bioavailability of Copper in the Orange Growing Soil in Cao Phong, Hoa Binh

Tran Thi Tuyet Thu^{1,*}, Trieu Khanh Ly¹, Nguyen Thi Hue²

¹*Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science,
334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

²*Institute of Geography, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

Received 02 August 2024

Revised 26 August 2024; Accepted 23 October 2024

Abstract: This study focuses on investigating the crucial influence of some soil properties on the adsorption capacity and fractions of Cu in the citrus-growing soil in Cao Phong district, Hoa Binh province. Batch experiments were conducted by adding 0, 100, 500, and 1000 mgCu/L to soil samples with different characteristics. In the 100 mgCu/L added experiment, we found the highest Cu adsorption rate (> 93.76%) in soil samples with loamy texture, high pH_{KCl}, %OC, and low nutrients. Conversely, the lowest Cu adsorption rates (78.32-79.23%) were observed in soil samples with lower pH, and higher %OC and nutrient availability. Noting that the total adsorbed Cu has a negative correlation with the amount of Cu added to the soil, gradually decreasing from (78.32-95.67%) to (26.67-34.19%) and the lowest (22.48-28.56%) in soil samples with the added levels of 100, 500, and 1000 mgCu/L, respectively. In soil samples with total Cu > 200 mg/kg, pH_{KCl} 4.79-5.32, and OC 1.34-2.06%, the bioavailable Cu ranged from 2.29-4.29 mg/kg, which is safe for the soil environment and ecosystem, and sufficient as a micronutrient for citrus plants. It is necessary to find the best solutions for managing Cu-polluted soils.

Keywords: Copper accumulation, copper fractions, copper bioavailability, citrus growing soil.

* Corresponding author.

E-mail address: tranthituyetthu@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5194>

Ảnh hưởng của tính chất đất đến tích lũy và dạng tồn tại của đồng trong đất trồng cây có múi ở Cao Phong, Hòa Bình

Trần Thị Tuyết Thu^{1,*}, Triệu Thị Khánh Ly¹, Nguyễn Thị Huệ²

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 02 tháng 8 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 26 tháng 8 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 10 năm 2024

Tóm tắt: Nghiên cứu này tập trung vào đánh giá ảnh hưởng của một số tính chất đất đến khả năng hấp phụ và dạng tồn tại của Cu trong đất trồng cây có múi ở huyện Cao Phong, tỉnh Hòa Bình. Thí nghiệm bổ sung 0, 100, 500, 1000 mgCu/L vào đất có một số tính chất khác nhau. Kết quả, ở lượng bổ sung 100 mgCu/L đạt hiệu suất hấp phụ cao nhất (> 93,76%) trong đất có tỷ lệ cát 28,44%, limon 40,45% và sét 31,11%; pH_{KCl} và %OC cao hơn và hàm lượng N, P, K, Ca, Mg dễ tiêu thấp hơn. Ngược lại, ở đất có pH_{KCl} thấp hơn, %OC và hàm lượng N, P, K, Ca, Mg dễ tiêu cao hơn thì có hiệu suất hấp phụ thấp hơn (78,32-79,23%). Tổng lượng Cu được hấp phụ tương quan nghịch với lượng Cu bổ sung vào đất 100, 500 và 1000 mgCu/L, theo thứ tự giảm dần từ (78,32-95,67%) xuống (26,67-34,19%) và thấp nhất (22,48-28,56%). Ở đất có Cu tổng số > 200 mg/kg, pH_{KCl} 4,79-5,32 và OC 1,34-2,06% cho kết quả Cu dễ tiêu sinh học 2,29-4,29 mg/kg, ở mức an toàn và đảm bảo đủ nhu cầu vi lượng đối với cây có múi. Cần đưa ra giải pháp phù hợp để quản lý đất ô nhiễm đồng.

Từ khóa: Tích lũy đồng, các dạng đồng, khả năng dễ tiêu sinh học, đất trồng cây có múi.

1. Mở đầu

Cây ăn quả có múi (cam, quýt, bưởi, chanh), gọi tắt là cây có múi, thuộc họ Rutaceae, có tên khoa học *Citrus sp.* là nhóm cây ăn quả lâu năm cho giá trị kinh tế cao, được trồng ở nhiều vùng sinh thái, trong đó có huyện Cao Phong, tỉnh Hòa Bình. Diện tích cây có múi ở Cao Phong năm 2020 ~3000 ha (chiếm 26% diện tích cây có múi toàn tỉnh), đến năm 2023 chỉ còn 1740 ha, giảm 1260 ha so với năm 2020 [1]. Nguyên nhân do suy thoái sức khỏe đất và dịch bệnh gia tăng. Đề án Tái canh cây ăn quả có múi của tỉnh Hòa Bình đến năm 2025 đang tập trung trồng tái canh ~1500 ha cây cam, quýt tại vùng Cao Phong [2].

Khó khăn chính trong sản xuất cây có múi ở Cao Phong là quản lý dịch hại, có trên 30 loài sâu, bệnh hại cây, gồm: sâu đục thân, đục quả, vẽ bùa, thối rễ, thối nhũn, vàng lá gân xanh, cháy gom,... Để phòng trừ bệnh hại, người dân sử dụng nhiều loại thuốc bảo vệ thực vật (BVTV), trong đó dùng rất nhiều thuốc BVTV chứa đồng (Cu). Kết quả điều tra năm 2015-2017, lượng Cu nguyên chất được bổ sung vào đất từ nguồn thuốc trừ bệnh tại các vườn cam cao hơn 3-4 lần so với quy định của Châu Âu (lượng Cu bổ sung tối đa 4 kg Cu/ha/năm). Hệ quả đã làm tăng tích lũy Cu trong đất tại nhiều vườn cam trên địa bàn huyện Cao Phong ở mức cao đến rất cao, trung

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: tranhtuyetthu@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5194>

bình từ 100 đến 300 mg/kg đất, vượt QCVN 03:2023/BTNMT nhiều hơn 1-2 lần [3].

Cu rất cần thiết cho thực vật nhưng khi vượt giới hạn sinh thái sẽ gây độc tính mạnh, tăng sản sinh các chất chống oxy hóa, gây bất hoạt enzym và biến tính cấu trúc protein [4]. Hàm lượng Cu tổng số trong các bộ phận khí sinh của thực vật ~5-20 mg/kg, khi Cu > 20 mg/kg thì cây có biểu hiện ngộ độc Cu [5]. Quá trình chuyển hóa và các dạng tồn tại của Cu trong đất phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng Cu tổng số và tính chất đất, như: thành phần cấp hạt (%cát, %limon và %sét), tỷ lệ oxit/hydroxit Fe/Al/Mn, pH, CEC và thành phần chất hữu cơ cũng như các cation và anion trong dung dịch đất,... [6-9]. Khi chiết Cu bằng $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M tại pH = 4,5-5 (phù hợp với pH vùng rễ thực vật) sẽ chiết được tối đa Cu dễ tiêu sinh học (Cu_{dt}). Khi Cu_{dt} đạt ~5-10 mg/kg đất thì ở mức ô nhiễm nhẹ, khi Cu_{dt} đạt ~10-50 mg/kg đất thì ở mức ô nhiễm trung bình, cần phải đưa ra cảnh báo sớm [10].

Nghiên cứu này được thực hiện với giả thuyết trong một loại đất có tỷ lệ thành phần cấp

hạt và thành phần khoáng vật đồng nhất nhưng khác nhau về pH, CEC, %OC và hàm lượng các chất dễ tiêu sẽ tác động như thế nào đến sự tích lũy và các dạng tồn tại của Cu trong đất. Từ kết quả đạt được, sẽ cung cấp dữ liệu khoa học giúp đề xuất một số giải pháp quản lý Cu trong đất trồng cây có múi ở Cao Phong và các vùng trồng trên cả nước, góp phần đảm bảo sản xuất an toàn và bền vững.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Đất thí nghiệm: là loại đất xám feralit (Ferralic Acrisols) ở vùng trồng cam Cao Phong, tỉnh Hòa Bình, đã trồng cam liên tục từ năm 1980 đến nay. Đất được lấy ở độ sâu 0-30 cm, nơi tập trung ~80% bộ rễ ngang và rễ hút. Thời điểm lấy mẫu vườn đang trồng giống cam Xã Đoài chu kỳ 4, cây cam 5 năm tuổi. Đất sau lấy về được xử lý và bảo quản cẩn thận để dùng trong nghiên cứu.

Bảng 1. Kết quả tính chất đất ở thời điểm trước thí nghiệm bổ sung đồng

CTTN	Độ chua			Hàm lượng các chất tổng số (%)					Hàm lượng các chất dinh dưỡng dễ tiêu (mg/100g đất)			Cation trao đổi (meq/100g đất)		Khả năng hấp phụ trao đổi (cmol/kg đất) CEC
	Hiện tại	Trao đổi	Thủy phân	OC	(H+F)	N_{ts}	P_2O_{5s}	K_2O_{ts}	N_{dt}	P_2O_{5dt}	K_2O_{dt}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
	pH _{H2O}	pH _{KCl}	H _{ip}											
CT0	4,97	4,34	3,56	0,83	0,076	0,094	0,438	0,821	7,01	31,06	38,56	1,69	0,91	11,54
CT1	6,27	5,02	2,82	1,34	0,093	0,103	0,462	0,853	9,94	29,96	58,34	2,17	1,28	12,40
CT2	6,47	5,32	2,54	1,42	0,087	0,105	0,460	0,836	9,81	30,53	54,29	2,55	1,13	12,53
CT3	6,29	5,31	2,81	1,54	0,088	0,112	0,464	0,854	10,36	31,59	58,61	2,18	1,21	12,74
CT4	5,87	4,79	3,37	1,71	0,095	0,121	0,459	0,823	9,52	40,36	68,27	2,04	1,51	13,02
CT5	5,89	5,17	3,49	2,06	0,103	0,133	0,469	0,852	10,08	43,51	63,53	2,48	1,52	13,61

Phụ phẩm thực vật: sinh khối cỏ Vetiver và cây Đậu tương DT2008 được phủ hoặc vùi vào đất 12 tháng theo các tỷ lệ khác nhau để đảm bảo sự khác biệt về tính chất đất trong thí nghiệm này. Tất cả các mẫu đất trong các công thức thí nghiệm (CTTN), từ CT0 đến CT5 đều có sự đồng nhất về thành phần khoáng vật (Khoáng sét Kaolinite, Vermiculite và Chlorite) và tỷ lệ thành phần cấp hạt (28,44% cát; 40,45% limon; 31,11% sét) và hàm lượng Cu tổng số 144 ± 5 mg/kg đất [11]. Tính chất của đất ở thời điểm trước thí nghiệm được phân tích theo phương pháp chuẩn trong phòng thí nghiệm phân tích đất

[12]. Sự khác nhau về tính chất đất trong mỗi CTTN (chi tiết trong Bảng 1) cho biết mẫu đất tại công thức CT0 rất nghèo hữu cơ, độ chua thấp hơn các mẫu đất tại công thức CT1 đến CT5. Tổng hàm lượng acid humic và acid fulvic rất thấp, dao động 0,076-0,103% H+F so với tổng %OC trong đất. Nguyên nhân do đất được lấy tại vườn trồng cam bị thoái hóa nặng, rất nghèo hữu cơ (0,86%OC), sau 12 tháng không bổ sung vật liệu hữu cơ còn lại 0,83%OC tại CT0. Đất tại công thức CT1 đến CT5 được bổ sung sinh khối cỏ Vetiver và cây Đậu tương DT2008 12 tháng ở trong điều kiện phòng thí nghiệm nên các chất

hữu cơ vẫn còn đang tồn tại ở trạng thái phân hủy và chuyển hóa nên nghèo các acid mùn.

Hóa chất thí nghiệm: sử dụng muối $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết của hãng Merck sản xuất tại Đức để bổ sung Cu vào các CTTN nghiên cứu động thái tích lũy Cu trong đất.

2.2. Phương pháp bố trí thí nghiệm

+ Thí nghiệm 1: xác định ảnh hưởng của tính chất đất đến khả năng hấp phụ Cu trong đất.

Phương pháp tiến hành: tại mỗi CTTN, từ CT0 đến CT5, cân 2 g đất đã rây qua 1 mm rồi cho vào ống Falcon 50 ml. Sau đó, bổ sung 20 ml dung dịch (chứa 100, 500 và 1000 mgCu/L) vào mỗi ống Falcon, 3 ống chỉ bổ sung 20 ml nước cất (đôi chứng, không bổ sung Cu). Lắc mẫu đất 24 giờ ở tốc độ 150 vòng/phút, ly tâm 10 phút ở tốc độ 4000 vòng/phút, để lắng 1 giờ rồi lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ rỗng 0,45 μm , xác định Cu trong dung dịch chiết. Căn cứ vào lượng Cu bổ sung và lượng còn lại trong dung dịch chiết để tính lượng Cu được hấp phụ vào đất. Đất trên giấy lọc được sấy khô ở 60 °C đến khối lượng không đổi rồi bảo quản để thực hiện thí nghiệm 2. Tất cả các CTTN đều được lặp lại 3 lần ở các dải nồng độ Cu^{2+} khác nhau, 6 công thức thí nghiệm, tổng số 72 mẫu thí nghiệm (72 ống Falcon).

+ Thí nghiệm 2: xác định ảnh hưởng của tính chất đất đến các dạng tồn tại của Cu trong đất.

Phương pháp tiến hành: lựa chọn mẫu đất thu được trong thí nghiệm 1 để tiến hành thí nghiệm 2. Các dạng tồn tại của Cu trong các mẫu đất được tiến hành thực hiện theo quy trình chiết rút liên tục của Tessier và nnk (1979) [13], có điều chỉnh cho phù hợp với mục tiêu thí nghiệm theo các bước như sau:

Dạng Cu dễ tiêu sinh học (F1): bao gồm Cu ở dạng cation và chelate trong dung dịch đất, được chiết bằng nước cất và dạng Cu hấp phụ trao đổi trên bề mặt keo đất cùng với dạng Cu hấp phụ đặc biệt hoặc liên kết với CO_3^{2-} . Cân chính xác 1 g đất cho vào ống Falcon 50 ml và thêm 10 ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M tại pH 5, lắc mẫu trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng rồi ly tâm 10 phút ở tốc độ 4000 vòng/phút, để lắng 1 giờ rồi lọc

qua giấy lọc có kích thước lỗ rỗng 0,45 μm , thu dung dịch lọc để xác định dạng Cu (F1).

Dạng Cu liên kết với oxit/hydroxit Fe/Al/Mn (F2): từ phần đất còn lại trên giấy lọc sau khi chiết dạng F1, đất được chuyển vào ống Falcon và thêm 10 ml $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,04M pha trong acid CH_3COOH 25%. Lắc mẫu 1 giờ rồi đặt các ống Falcon vào trong bể ổn nhiệt Memmert ở 60 °C trong 6 giờ, sau đó ly tâm 10 phút ở tốc độ 4000 vòng/phút, để lắng 1 giờ rồi lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ rỗng 0,45 μm , thu dung dịch lọc để xác định dạng Cu (F2).

Dạng Cu liên kết bền với chất hữu cơ (F3): Từ phần đất còn lại sau khi chiết dạng F2, đất được chuyển vào ống Falcon và thêm 7,5 ml H_2O_2 30% tại pH 2. Lắc mẫu 1 giờ rồi đặt các ống Falcon vào trong bể ổn nhiệt Memmert ở 80 °C trong 5,5 giờ, sau đó ly tâm 10 phút ở tốc độ 4000 vòng/phút, để lắng 1 giờ rồi lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ rỗng 0,45 μm , thu dung dịch lọc để xác định dạng Cu (F3).

Dạng Cu liên kết với các khoáng sét và hợp phần khác (F4): dạng này được chiết bằng dung dịch cường thủy (hỗn hợp acid đặc $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$ tỷ lệ 1:3). Chuyển phần đất còn lại sau khi đã chiết dạng F3 vào bình thủy tinh chịu nhiệt và bổ sung 10 ml dung dịch cường thủy, đun trên bếp cách cát đến khi mẫu chuyển sang màu sáng trắng hoàn toàn rồi chuyển mẫu sang bình định mức 50 ml, định mức đến vạch mức, lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ rỗng 0,45 μm , thu dung dịch lọc xác định dạng Cu (F4).

Các thí nghiệm được thực hiện tại Bộ môn Tài nguyên và Môi trường đất, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các mẫu dịch lọc có chứa Cu được đo bằng máy ICP-MS 7900 tại phòng thí nghiệm của Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3. Phương pháp tính toán kết quả và xử lý số liệu

Kết quả xác định khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong đất thí nghiệm được tính toán theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir: $C_e/Q_e = 1/(Q_{\text{max}} K) + C_e/Q_{\text{max}}$ và phương trình hấp phụ

đẳng nhiệt Freundlich: $Q_e = KF \cdot C_e^{1/\beta}$ (hoặc dạng: $\ln Q_e = \beta \cdot \ln C_e + \ln KF$). Xử lý thống kê và vẽ đồ thị trên phần mềm Excel và chạy chương trình Python trên Visual Studio Code.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Kết quả xác định năng lực hấp phụ của đồng trong đất thí nghiệm

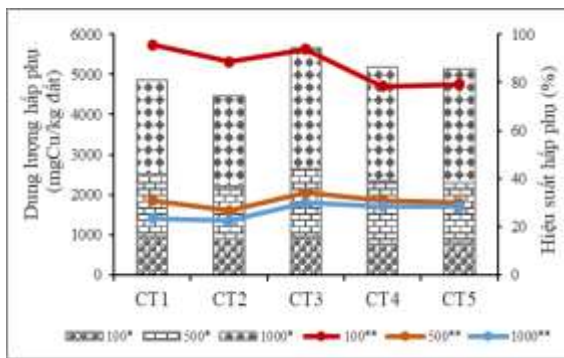
Kết quả thí nghiệm 1 cho thấy tổng lượng Cu được hấp phụ vào đất tăng lên ở các CTTN và tỷ lệ thuận với lượng Cu bổ sung. Theo thứ tự tương ứng với 3 mức bổ sung 100, 500 và 1000 mgCu/L, tổng lượng Cu hấp phụ vào đất là 737,7-956,7 mg/kg đất; 1333-1709 mg/kg đất và

2247-3001 mg/kg đất. Kết quả này thấp hơn so với đất cùng trồng cam ở Cao Phong chứa 53,5% sét; 0,95% OC và pH_{KCl} 5,81 đã hấp phụ được 5400 mgCu/kg đất [14]. Như vậy, tính chất đất đã ảnh hưởng rõ đến năng lực hấp phụ Cu vào đất. Trong công thức CT0, đất nghèo chất hữu cơ, pH_{KCl} thấp nhất và độ chua thủy phân (H_p) cao nhất có lượng Cu hấp phụ thấp nhất. Ngược lại, đất ở các CTTN giàu chất hữu cơ và có pH_{KCl} cao hơn, H_p thấp hơn đã hấp phụ được nhiều Cu hơn. Ở nồng độ Cu bổ sung 100 mg/L, lượng Cu hấp phụ vào đất đạt cao nhất tại CT1 là 956,7 mg/kg đất, còn ở 2 nồng độ bổ sung 500 và 1000 mgCu/L đạt kết quả hấp phụ Cu vào đất cao nhất tại CT3 lần lượt là 1709,4 mg/kg đất và 3001,8 mg/kg đất (Bảng 2).

Bảng 2. Kết quả tổng lượng đồng được hấp phụ vào đất tại các công thức thí nghiệm

CTTN	Tổng lượng Cu hấp phụ vào đất (mgCu/kg đất)			Hiệu suất hấp phụ (%)			Lượng Cu còn lại trong dung dịch đất (mgCu/L)		
	100*	500*	1000*	100*	500*	1000*	100*	500*	1000*
CT0	737,7	1362,6	2328,5	73,77	27,25	23,28	26,23	363,74	767,15
CT1	956,7	1548,5	2348,3	95,67	30,97	23,48	4,33	345,15	765,17
CT2	885,2	1333,3	2247,6	88,52	26,67	22,48	11,48	366,67	775,24
CT3	937,6	1709,4	3001,8	93,76	34,19	30,02	6,24	329,06	699,82
CT4	783,2	1546,6	2855,9	78,32	30,93	28,56	21,68	345,34	714,41
CT5	792,3	1501,6	2842,2	79,23	30,03	28,42	20,77	349,84	715,78

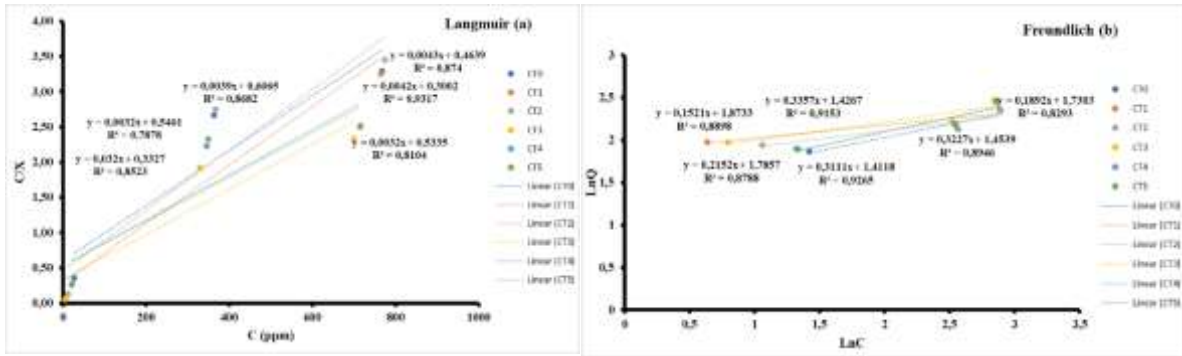
(*): Lượng Cu được bổ sung vào đất (mgCu²⁺/L)



Hình 1. Khả năng hấp phụ đồng vào đất ở các CTTN.

Hiệu suất hấp phụ Cu vào đất giảm dần ở các CTTN khi tăng lượng Cu bổ sung (Bảng 2). Cụ thể, khi bổ sung 100 mg/L thì Cu được hấp phụ vào đất nhiều nhất tại công thức CT1, CT2 và CT3, tiếp đến là CT4, CT5 và thấp nhất ở CT0,

đạt ~73,77-95,67%. Khi bổ sung 500-1000 mg/L thì lượng Cu hấp phụ đạt lớn nhất tại CT3, tiếp đến là CT4, CT5, CT1, CT2 và thấp nhất ở CT0 (Hình 1). Hiệu suất hấp phụ giảm xuống trung bình 1,74 lần khi bổ sung 500 mg/L và giảm xuống 3,03 lần khi bổ sung 1000 mg/L. Mặc dù mẫu đất ở công thức CT4 và CT5 giàu chất hữu cơ hơn nhưng lượng Cu hấp phụ lại thấp hơn so với CT3. Mẫu đất ở công thức CT0 không được bổ sung sinh khối Vetiver và cây Đậu tương DT2008 nên có CEC thấp nhất, tính chất đất cũng xấu hơn các CTTN khác. Từ nghiên cứu [9] và kết quả Bảng 1 cho thấy các mẫu đất ở công thức CT4 và CT5 giàu N, K dễ tiêu và Ca, Mg trao đổi hơn đã làm tăng hàm lượng các cation trao đổi trên bề mặt keo đất, trong đó NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺ và Mg²⁺ (Thành phần của CEC) là một trong các yếu tố góp phần làm giảm sự hấp phụ và tích lũy Cu trong đất.



Hình 2. Kết quả dung lượng hấp phụ Cu trong đất theo phương trình Langmuir (a) và Freundlich (b).

Bảng 3. Kết quả hấp phụ Cu trong đất theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

CTTN	Kết quả tính theo phương trình Langmuir		Kết quả tính theo phương trình Freundlich	
	K_L (L/mg)	Q_{max} (mgCu/kg)	K_F (mgCu/kg)	β
CT0	0,006	2564	4206	0,31
CT1	0,014	2381	7469	0,15
CT2	0,009	2325	5374	0,18
CT3	0,010	3125	6105	0,21
CT4	0,006	3125	2671	0,33
CT5	0,006	3125	2844	0,32

Kết quả dung lượng hấp phụ Cu trong đất thí nghiệm được trình bày trong Bảng 3 và Hình 2.

Kết quả xác định dung lượng hấp phụ Cu trong các mẫu đất tại các CTTN phù hợp với phương trình Langmuir và Freundlich và theo cơ chế hấp phụ đơn lớp [6]. Từ phương trình Langmuir, tại các CTTN, dung lượng hấp phụ cực đại (Q_{max}) đạt cao nhất ở các công thức CT3, CT4, CT5 > CT0 > CT1 > CT2 là 3125 > 2564 > 2381 > 2325 mg/kg, theo thứ tự (Bảng 3). Hằng số K_L chỉ rõ mối tương quan giữa ái lực của tâm hấp phụ trên bề mặt các phần tử đất với tổng dung lượng hấp phụ cực đại đạt được.

Kết quả tại công thức CT1 có K_L cao nhưng Q_{max} thấp hơn so với CT3, CT4 và CT5. Có thể hiểu rằng mẫu đất ở công thức CT1 có các vị trí hấp phụ có ái lực nhất định với ion Cu^{2+} . Khả năng hấp phụ xảy ra mạnh ở những vị trí giới hạn có thể dẫn đến quá trình bão hòa nhanh hơn [6, 14]. Tại các dải nồng độ khác nhau đều có giá trị K_L

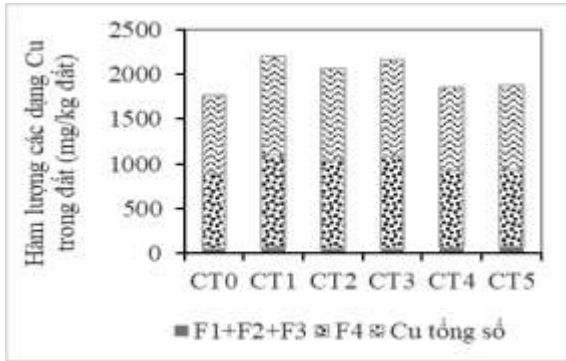
và K_F không quá khác biệt trong cả 6 CTTN, các mẫu đất đều thể hiện rõ ái lực liên kết với Cu^{2+} . Giá trị β trong khoảng $0 < \beta < 0,5$ đạt được từ phương trình Freundlich đã chỉ ra năng lượng hấp phụ giảm khi độ bão hòa tăng tại các điểm nồng độ trao đổi [15]. Đối sánh với nghiên cứu [14] cho thấy tính chất đất đã chi phối mạnh đến năng lượng hấp phụ và cố định Cu vào đất. Việt Nam có 21/30 nhóm đất chính của thế giới có những đặc điểm tính chất đất rất khác nhau, vì vậy, cần lưu ý đến sự phù hợp của QCVN 03:2023/BTNMT trong quản lý đất sản xuất nông nghiệp bị ô nhiễm đồng.

3.2. Kết quả xác định các dạng tồn tại của đồng trong đất thí nghiệm

Kết quả thí nghiệm 2 cho thấy dạng Cu liên kết với chất hữu cơ (F3) được chiết ra thấp nhất, đạt 2,3-8,0 mg/kg đất (~0,21-0,85%), tiếp đến là dạng F1 đạt 2,6-4,16% và dạng F2 đạt 1,59-4,13% và dạng còn lại F4 đạt cao nhất, chiếm 91,06-95,16% so với tổng số (Hình 3). Hàm lượng Cu dạng F1 thấp nhất 22,9 mg/kg đất tại CT0 và cao nhất 40,2 mg/kg đất tại CT1. Dạng Cu liên kết bền với khoáng sét F4 rất cao, đạt 827 mg/kg đất tại CT0 đến 1029,2 mg/kg đất tại CT3.

Như vậy, cấp hạt sét và các đặc trưng về tính chất đất đã chi phối rõ đến dạng tồn tại và cố định, tích lũy Cu trong đất thí nghiệm. Tỷ lệ % các dạng Cu chiết được hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về đất trồng cây có múi tại Cao Phong giai đoạn 2015-2020 [3]. Dạng Cu liên kết với khoáng sét và các hợp phần còn lại (F4) rất bền, có thời gian tồn lưu trong đất qua nhiều thập

ký [10]. Tuy nhiên, rất cần chú ý trong đất nghèo sét và chất hữu cơ sẽ đạt dung lượng hấp phụ cực đại thấp nên đất nhanh đạt đến trạng thái hấp phụ bão hòa, làm tăng hàm lượng Cu linh động, tiềm ẩn nhiều rủi ro đối với các thành phần môi trường, sức khỏe cây trồng, hệ sinh thái và chất lượng sản phẩm thu hoạch [3-5, 11].

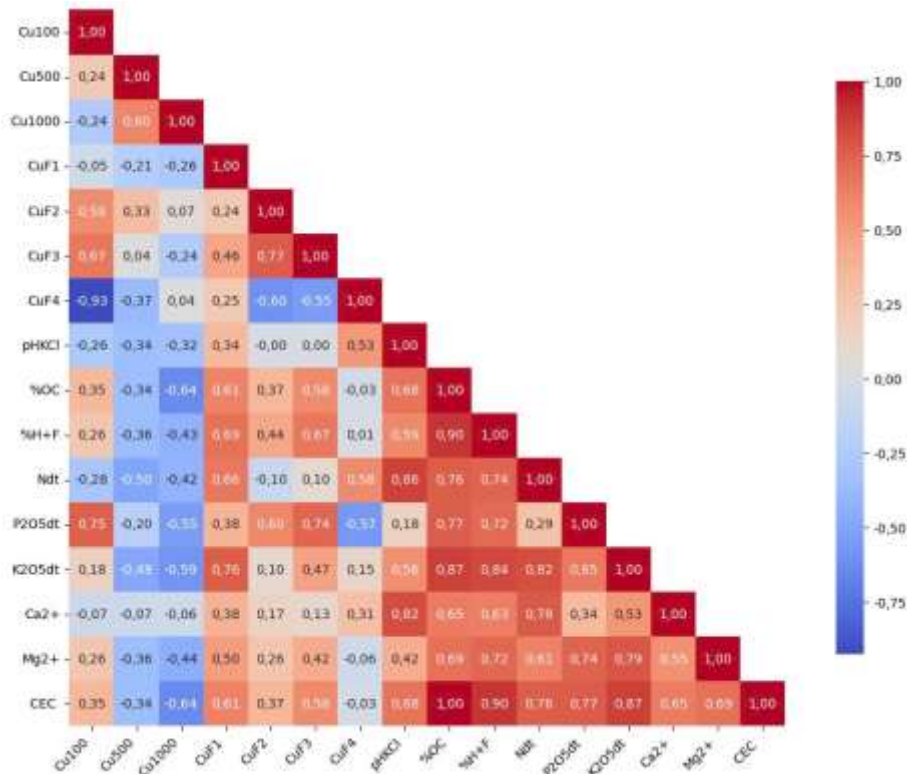


Hình 3. Các dạng tồn tại của Cu trong đất thí nghiệm.

3.3. Tương quan tính chất đất, năng lực hấp phụ và các dạng tồn tại của đồng trong đất thí nghiệm

Kết quả xử lý số liệu chạy chương trình Python trên Visual Studio Code đã chỉ rõ mối tương quan thuận, nghịch giữa các tính chất đất (Bảng 1) với năng lực hấp phụ và các dạng tồn tại của Cu trong các mẫu đất tại 6 công thức thí nghiệm (Hình 4).

Trong một loại đất thì năng lực hấp phụ Cu không chỉ phụ thuộc vào độ chua, chất hữu cơ mà còn bị ảnh hưởng bởi các ion trong dung dịch đất. Trong thực tiễn, tại các vườn bón nhiều vôi, dolomit, phân khoáng, phân hữu cơ hoặc phụ tàn dư sẽ làm tăng N dễ tiêu (NH_4^+), cation K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} và anion PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} có thể dẫn đến những thay đổi tương tác giữa các hợp phần keo đất. Khả năng liên kết của Cu với các hợp chất hữu cơ cao phân tử và các hợp phần khoáng sét/keo đất phụ thuộc rất nhiều vào đặc điểm hóa học của các nhóm chức, diện tích bề mặt và mật độ điện tích âm trên bề mặt keo đất [7, 9].



Hình 4. Kết quả tương quan giữa tính chất đất và năng lực hấp phụ, dạng tồn tại của Cu trong đất.

Từ những kết quả đạt được có thể thấy rõ sự hiện diện của các chất dinh dưỡng dễ tiêu, đặc biệt là khi đất giàu NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} và Mg^{2+} trao đổi sẽ chiếm chỗ tại các vị trí hấp phụ trên bề mặt keo đất. Đồng thời, trong đất có thành phần khoáng vật chính là Kaolinite, Vermiculite và Chlorite [11] nên dạng tồn tại của các ion phốt phát trong dung dịch đất đã làm tăng trạng thái phân tán của keo đất và giảm tính linh động của Cu nên ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ. Dạng Cu dễ tiêu sinh học (F1) có mối tương quan rất chặt với chất hữu cơ, một số chất dinh dưỡng dễ tiêu, CEC và độ chua của đất. Trong khi, dạng Cu liên kết với chất hữu cơ (F3) cũng tương quan chặt với các chất hữu cơ, %H+F thì dạng F2 và F4 không thể hiện được mối tương quan với các thông số này.

4. Kết luận và kiến nghị

Khả năng hấp phụ Cu trong đất thí nghiệm có tương quan thuận với sự gia tăng tỷ lệ nồng độ Cu được bổ sung vào đất. Tương ứng với 3 mức bổ sung 100, 500 và 1000 mgCu/L đạt tổng hàm lượng Cu được hấp phụ vào đất là 737,7-956,7 mg/kg đất, 1333-1709 mg/kg đất và 2247-3001 mg/kg đất. Dung lượng hấp phụ cực đại (Q_{\max}) đạt cao nhất ở các công thức CT3, CT4, CT5 > CT0 > CT1 > CT2, theo thứ tự lần lượt là 3125 > 2564 > 2381 > 2325 mgCu/kg đất.

Trong một loại đất đồng nhất về thành phần cấp hạt và khoáng vật thì năng lực hấp phụ Cu và các dạng Cu dễ tiêu sinh học (F1), Cu liên kết với chất hữu cơ (F3) có tương quan chặt với độ chua, chất hữu cơ và tổng lượng Cu bổ sung vào đất. Sự tồn tại của các ion, đặc biệt là các cation hấp phụ trao đổi trên bề mặt keo đất, trong đó NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} và Mg^{2+} là yếu tố góp phần làm giảm sự hấp phụ và tích lũy Cu trong đất.

Cần thực hiện thêm nghiên cứu về ảnh hưởng của tính chất đất đến khả năng hấp phụ, dạng tồn tại và khả năng dễ tiêu sinh học của Cu trong đất trồng cây có múi cũng như các đất sản xuất nông nghiệp khác để có giải pháp quản lý phù hợp.

Lời cảm ơn

Xin trân trọng cảm ơn đề tài 2024/ĐTCS01, Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí.

Tài liệu tham khảo

- [1] Hoa Binh Provincial Statistics Office, Results of the 2021 Perennial Crop Area Survey, BC/CTK, No. 879, 2021 (in Vietnamese).
- [2] Hoa Binh Provincial People's Committee, Project: Replanting Citrus Orchard Plants in Hoa Binh Province for the Period 2021-2025, with Orientation to 2030, Decision No. 2078/QĐ-UBND Dated September 16, 2021 (in Vietnamese).
- [3] T. T. T. Thu, N. T. Thao, N. T. Van, H. T. H. Huong, N. T. H. Thinh, N. N. Minh, Copper Encapsulated in Grass-derived Phytoliths: Characterization, Dissolution Properties and the Relation of Content to Soil Properties, *Journal of Environmental Management*, Vol. 249, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109423>.
- [4] R. X. Wang, Z. H. Wang, Y. D. Sun, L. L. Wang, M. Li, Y. T. Liu, H. M. Zhang, P. W. Jing, Q. F. Shi, Y. H. Yu, Molecular Mechanism of Plant Response to Copper Stress: A Review, *Environmental and Experimental Botany*, Vol. 218, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2023.105590>.
- [5] M. Adrees, S. Ali, M. Rizwan, M. Ibrahim, F. Abbas, M. Farid, M. Z. Rehman, M. K. Irshad, S. A. Bharwana, The Effect of Excess Copper on Growth and Physiology of Important Food Crops: A Review, in *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 22, Iss. 11, 2015, pp. 8148-8162, <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4496-5>.
- [6] D. Julich, S. Gäth, Sorption Behavior of Copper Nanoparticles in Soils Compared to Copper Ions, *Geoderma*, Vol. 235-236, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.07.003>.
- [7] E. Araújo, D. G. Strawn, M. Morra, A. Moore, L. R. F. Alleoni, Association Between Extracted Copper and Dissolved Organic Matter in Dairy-Manure Amended Soils, *Environmental Pollution*, Vol. 246, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.070>.
- [8] G. Wang, G. Ciss', S. Staunton, Changes in Chemical Fractionation of Copper and Zinc in Soil as a Function of Incubation Moisture Content and Organic Matter Amendments, *Chemosphere*,

- Vol. 351, 2024,
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141198>.
- [9] X. Zhang, J. Si, Y. Li, Z. Chen, D. Ren, S. Zhang, Effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} on Cu Binding in Hydrophilic and Hydrophobic Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Agricultural Soil, *Chemosphere*, Vol. 352, 2024,
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141441>.
- [10] J. A. Brain, *Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*, 3rd, Springer, 2013.
- [11] D. T. Trang, T. T. T. Thu, N. M. Anh, N. N. Ly, P. T. M. Phuong, T. Tsubota, N. N. Minh, Fungicide Application Can Intensify Clay Aggregation and Exacerbate Copper Accumulation in Citrus Soils, *Environmental Pollution*, Vol. 288, 2021,
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117703>.
- [12] L. V. Khoa, N. X. Cu, B. T. N. Dung, L. Duc, T. K. Hiep, C. V. Tranh, *Methods of Analysis of Soils, Waters, Fertilizers and Plants*, Vietnam Education Publishing House (in Vietnamese).
- [13] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, in *Analytical Chemistry*, Vol. 51, Iss. 7, 1979, pp. 844-851,
<https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- [14] P. T. M. Phuong, N. T. L. Anh, T. Q. Huy, D. T. Trang, D. T. Hoan, N. M. Phuong, T. T. T. Thu, Risk Investigation of Copper Accumulation in the Citrus Growing Soils, *Journal of Environment*, Ministry of Resource and Environment, Vietnam, 2021, pp. 46-50 (in Vietnamese).
- [15] K. Sonoda, Y. Hashimoto, W. S. Li, B. Takuya, Copper and Zinc in the Vineyard and Orchard Soils at Millimeter Vertical Resolution, *Science of the Environment*, Vol. 689, 2019,
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.486>.