

Ảnh hưởng của cacbon hữu hòa tan đến sự rửa giải các nguyên tố trong đất ruộng bị ngập

Trịnh Thu Hà^{1*}, Bjarne W. Strowble², Nguyễn Quang Trung³, Lê Trường Giang⁴

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Copenhagen, Đan Mạch

³Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁴Ban hợp tác Quốc tế, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 22-12-2015; Chấp nhận đăng 25-10-2016

Abstract

Elements release from initial soil column into flooding water was studied under oxidized and reduced condition, and combining with added dissolve organic carbon in flooding water. When dissolve organic carbon presented in flooding water, element release as Cr, Pb, Ni, As, Co, Al, Cu were increased in both under condition oxidized and reduced. Pb, As, Co and Sb release were highest under reduced condition comparing under oxidized condition, meanwhile, meanwhile Cr, Cu and Al release were highest under oxidized condition.

Keywords. Release of elements, rice field, dissolve organic carbon, flooding water.

1. GIỚI THIỆU

Lúa nước thường được trồng ở các vùng đất thấp và gần như toàn bộ thời gian canh tác đất trồng lúa bị ngập vì điều kiện ngập rất quan trọng cho quá trình phát triển của cây lúa [1]. Ở trong môi trường đất ngập một số các nhân tố có thể ảnh hưởng đến pha và sự rửa giải của chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ khác nhau trong đất như sự thay đổi điều kiện khử (thế khử) [2], hàm lượng cacbon hữu cơ hòa tan (DOC) [3]. DOC có thể ảnh hưởng đến sự linh động của các nguyên tố trong đất và làm tăng nồng độ hòa tan của các cation kim loại hóa trị 2 và 3 do DOC có thể tạo các phức kim loại này và tăng cường sự gắn kết của chúng với các bề mặt khoáng [4-7].

Bên cạnh đó của nồng độ oxi giảm dần khi diễn ra ngập, kết quả là dẫn đến thế khử (Eh) sẽ tăng lên và xảy ra sự khử của Mn(III/IV), Fe(III) và SO_4^{2-} thành Mn(II), Fe(II) và HS^- [8]. Dưới điều kiện khử cùng với sự oxi hóa các hợp chất hữu cơ trong đất, sự rửa giải một số các nguyên tố trong nước lợ cũng sẽ được tăng lên [9-11].

Chính vì vậy nhiệm vụ của nghiên cứu này là nghiên cứu sự ảnh hưởng của DOC trong nước lợ dưới điều kiện có oxi (oxi hóa) và điều kiện không có oxi (khử) đến sự rửa giải của các nguyên tố trong cột đất trồng lúa bị ngập để hiểu hơn về thành phần và nồng độ của các nguyên tố này trong nước lợ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thu nhận mẫu

Các cột đất nguyên dạng được lấy từ ruộng lúa ở xã Hương Toàn, ngoại ô Thành phố Huế. Các cột đất được lấy vào trong các ống nhựa polyvinyl clorua có đường kính 10 cm, dài 25 cm, được đậy nắp và bảo quản trong thùng đá vận chuyển về phòng thí nghiệm. Sau đó chuyển đến trường Đại học Copenhagen, Đan Mạch, bảo quản ở -4°C cho đến khi tiến hành thí nghiệm.

2.2. Hóa chất, dụng cụ thiết bị

Các dung dịch chuẩn kim loại Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, và Zn của Sigma-aldrich. HNO_3 (Baker Instra).

Dung dịch DOC nồng độ 765 mg/l được chuẩn bị từ dung dịch DOC đã phân lập từ nền đất rừng ở Tisted Nørskov, Na Uy theo Strobel [12]. Dung dịch DOC được lọc qua giấy lọc nylon 0,45 μm (Millipore) và xác định lại nồng độ trên thiết bị đo TOC trước khi sử dụng.

Mẫu nước giả lợ được chuẩn bị với thành phần theo tỷ lệ 1/4 của tiêu chuẩn nước mặt theo khuyến cáo của OECD. Chuẩn bị dung dịch nước giả lợ: Hòa tan 73,5 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 15 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

16,2 mg NaHCO₃ and 1,4 mg KCl trong 1 lít nước Milli Q, và siêu âm trong 15 phút để đồng nhất mẫu.

Thiết bị khối phổ plasma cảm ứng cao tần (ICP/MS), Thiết bị phân tích các bon hữu cơ hòa tan TOC-Vcpn (Shimadzu), máy đo quang Lambda 25 UV/VIS (Perkin Elemer), máy đo pH điện cực thủy tinh (Metrohm, 6.0228.000). Thiết bị Glove box (COY Vinyl Anaerobic Chamber type B, TG-Instrument AB) và máy khuấy.

2.3. Phân tích

Các mẫu nước xác định hàm lượng các nguyên tố được phân tích trên thiết bị ICP/MS, hàm lượng DOC được thực hiện trên thiết bị phân tích các bon hữu cơ hòa tan TOC-Vcpn (Shimadzu). Thông số pH được đo trên máy đo pH điện cực thủy tinh (Metrohm, 6.0228.000).

2.3. Kiểm soát chất lượng

Để kiểm soát chất lượng trong quá trình phân tích các nguyên tố trên thiết bị ICP/MS, sử dụng mẫu trắng và mẫu đất chuẩn Montana soil (NIST 2711) từ National Institute of Standards and Technology (NIST). Độ thu hồi của các nguyên tố Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, và Zn từ 85 đến 110 % so với các giá trị chứng nhận công bố bởi NIST.

2.4. Hệ thí nghiệm

Trước khi tiến hành thí nghiệm các cột đất được để ở nhiệt độ phòng trong 1 ngày, sau đó chèn 1 ống Teflon vào trong cột đất để tránh sự hấp thụ các nguyên tố vào ống nhựa, một đầu ống Teflon ngập sâu 1 cm vào trong đất.

2.4.1. Thí nghiệm dưới điều kiện oxi hóa

400 ml nước lựt được cho vào trong cột đất, sau đó một thanh khuấy Teflon được đặt cách bề mặt cột đất 5 cm và khuấy với tốc độ 2000 vòng/phút trong suốt quá trình thí nghiệm. Sau 24 giờ, mẫu nước được lấy để phân tích: 5 ml để đo pH, 30 ml được lọc qua giấy lọc nylon 0,45 µm (Millipore), trong đó 15 ml dùng để xác định DOC, 15 ml được axit hóa với 0,4 ml HNO₃ đặc để xác định các nguyên tố. Sau đó mẫu nước lựt lại được thêm vào đến 400 ml và mẫu mới được lấy tương tự sau 48 giờ, và tiếp tục đến 72 giờ. Trong suốt quá trình thí nghiệm nhiệt độ của hệ thí nghiệm được giữ ở 20±1 °C.

2.4.2. Thí nghiệm dưới điều kiện khử

Thí nghiệm dưới điều kiện khử (không có oxi) được thực hiện theo cách tương tự như dưới điều kiện oxi hóa, ngoại trừ hệ thí nghiệm được cài đặt trong Glove box có thiết bị kiểm soát oxi liên tục (COY model 10 gas analyser) với 95 % N₂ và 5 % H₂. Nước lựt và các dung dịch khác sử dụng trong những thí nghiệm này được loại khí bởi sục khí N₂ trong 30 phút. Các cột đất được đặt trong Glove box qua 1 đêm trước khi bắt đầu thí nghiệm để loại bỏ hết oxi. Mẫu nước được lấy để xác định pH, DOC và các nguyên tố sau 24, 48 và 72 giờ như trong thí nghiệm dưới điều kiện oxi hóa. Nhiệt độ được giữ ở 20±1 °C trong quá trình thí nghiệm.

2.4.3. Thí nghiệm với DOC

Ảnh hưởng khác nhau của nồng độ DOC đến sự rửa giải của các nguyên tố trong cột đất bị ngập được nghiên cứu trong cả 2 điều kiện oxi hóa và khử với 3 mức nồng độ DOC. Nước lựt sẽ được bơm dung dịch DOC 765 mg/l với một thể tích tương ứng với nồng độ DOC cuối cùng là 0 (chỉ có DOC có mặt trong đất), 5 và 25 mg/l. Các mẫu nước được lấy như mô tả ở trên, sau khi lấy mẫu lượng DOC 765 mg/l mới được thêm vào trong nước lựt để giữ cho nồng độ DOC trong nước lựt không đổi trong suốt thời gian thí nghiệm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

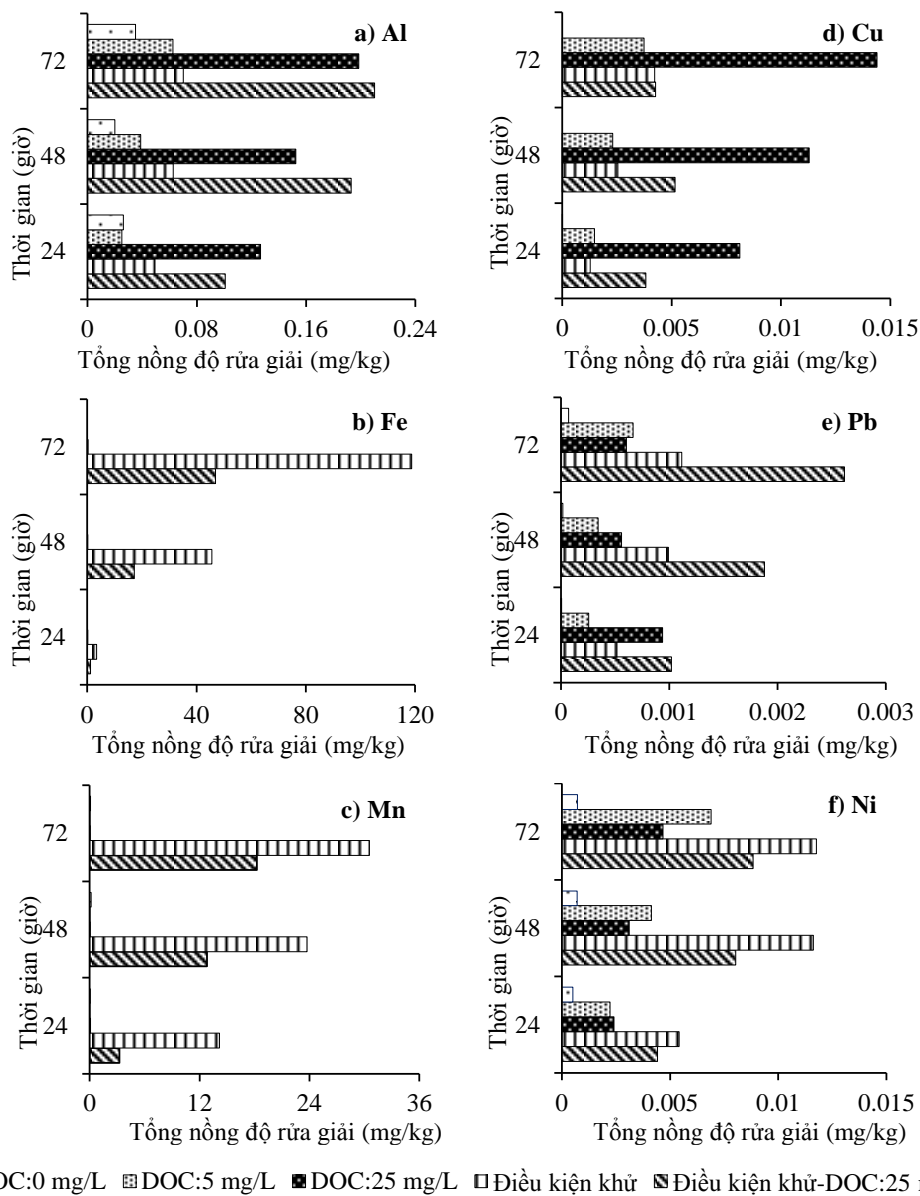
Rửa giải các nguyên tố Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, và Zn từ cột đất đến nước lựt được tính toán là tổng nồng độ rửa giải ở 3 lần lấy mẫu sau 24, 48 và 72 giờ. Nồng độ rửa giải của các nguyên tố được tính toán dựa trên giả thiết các quá trình rửa giải này diễn ra ở 1 cm lớp bề mặt của cột đất [13-15].

3.1. Rửa giải của Al, Fe và Mn

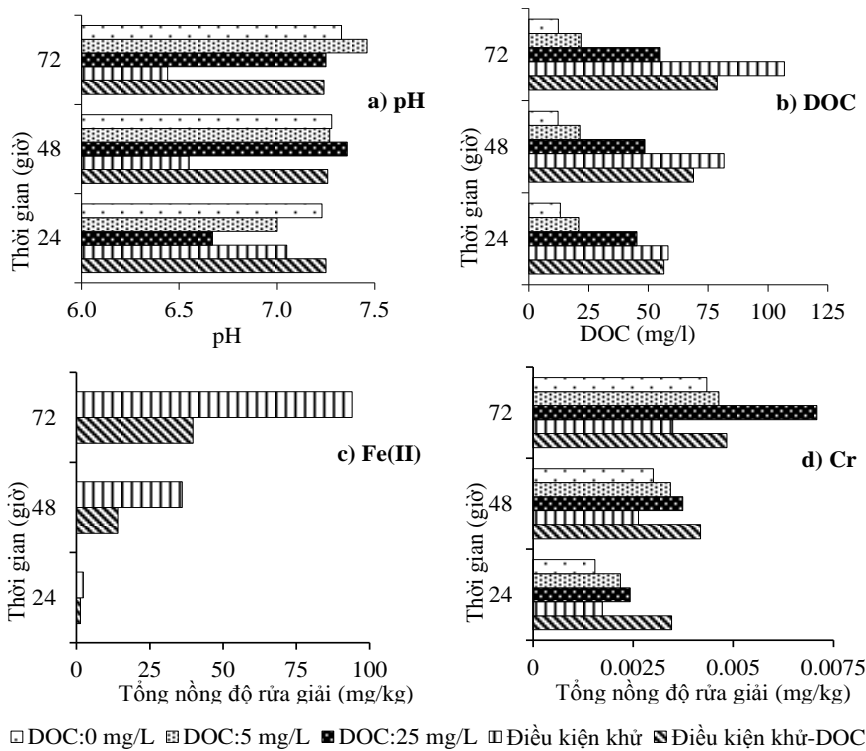
Tổng nồng độ rửa giải của Al, Fe và Mn trong nước lựt dưới các điều kiện thí nghiệm khác nhau được chỉ ra ở hình 1a, b và c. Al được rửa giải vào nước lựt ở tất cả các thí nghiệm khác nhau: điều kiện oxi hóa và điều kiện khử, thêm và không thêm DOC vào nước lựt. Rửa giải cao nhất của Al được nhìn thấy khi thêm DOC. Ở DOC nồng độ 5 mg/l dưới điều kiện oxi hóa làm tăng rửa giải của Al lên gần 2 lần so với không thêm DOC, và tăng lên 5 lần khi nồng độ DOC thêm vào 25 mg/l. Điều kiện khử cũng làm tăng rửa giải của Al ở tất cả các thí nghiệm mà không thêm DOC. Mặt khác khi DOC 25 mg/l có mặt trong nước lựt ở điều kiện khử thì không có sự ảnh hưởng rõ ràng đến rửa giải của Al.

Ở trong thí nghiệm với cột đất bị ngập rửa giải của Al và Fe được tăng cường bởi sự có mặt của DOC trong nước lựt. Điều này là vì DOC tạo phức với các cation kim loại hóa trị 2 và 3 ở bề mặt khoáng và có thể làm tăng cường sự gắn kết của các phức kim loại và vì vậy làm tăng tổng nồng độ hòa tan của các cation này trong nước [4, 5, 7]. Rửa giải lớn nhất của Fe và Mn được nhìn thấy dưới điều kiện khử (hình 1b, c) và lượng rửa giải trên ngày tăng lên với việc tăng thời gian bị ngập của cột đất, nó giống như là hệ được khử nhiều hơn và kết quả là tăng sự khử của Fe (III) và Mn(III/IV) thành Fe (II) và Mn(II) và tăng sự hòa tan của Fe(OH)₂, và Mn(OH)₂ [16-19], điều này cũng được nhìn thấy khi tổng nồng độ rửa giải của Fe(II) cao nhất sau 72 giờ ở điều kiện khử (hình 2c).

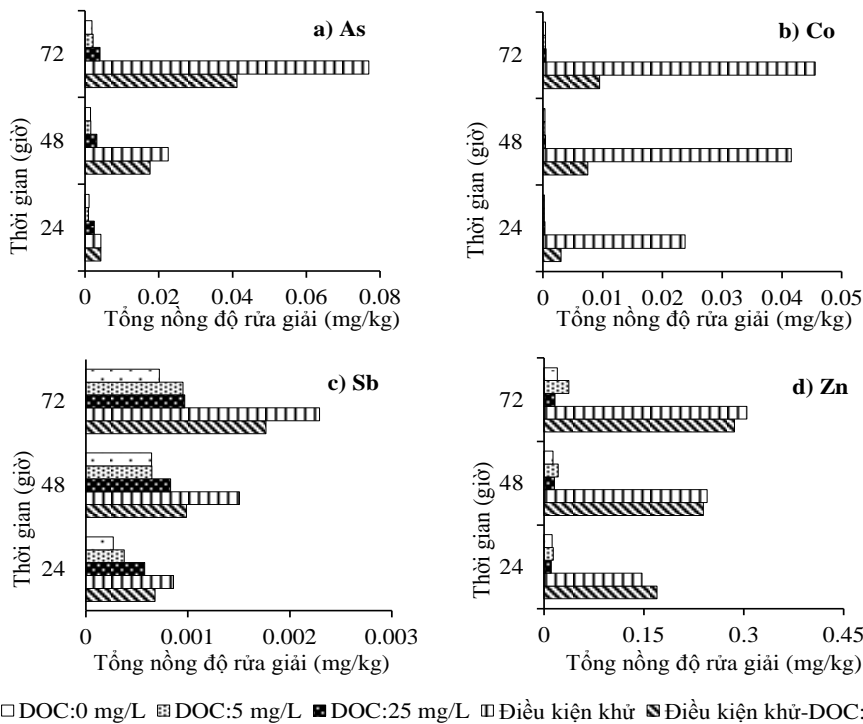
Khi thêm DOC với nồng độ 25 mg/l dưới điều kiện khử thì rửa giải của Fe, Mn, và Fe(II) bị giảm đi 2,5; 1,7; và 2,4 lần sau 72 giờ so với không thêm DOC (hình 1b, c và 2c). Dưới điều kiện khử các chất hữu cơ bị oxi hóa, và pH trong nước lựt tăng lên (hình 2a, b) nó làm tăng sự hấp thụ của các kim loại đến các vị trí bề mặt hoạt động của các chất hữu cơ hòa tan, các chất hữu cơ trong đất và hydroxit-kim loại [20] do đó nó làm giảm quá trình hòa tan của Mn(OH)₂ và Fe(OH)₂ vì vậy mà giảm nồng độ của chúng trong nước lựt. Dưới điều kiện oxi hóa, sự có mặt của DOC vào trong nước lựt làm tăng sự rửa giải của Fe và Mn (hình 1b, c). Sau 72 giờ rửa giải của Fe từ đất tăng lên 7 lần trong sự có mặt của 5 mg/l DOC, và tăng lên 20 lần trong sự có mặt của 25 mg/l DOC so với thí nghiệm mà không thêm DOC.



□ DOC:0 mg/L ▨ DOC:5 mg/L ■ DOC:25 mg/L ▤ Điều kiện khử ▥ Điều kiện khử-DOC:25 mg/L
 Hình 1: Nồng độ DOC ảnh hưởng đến rửa giải của Al, Fe và Mn (a, b, c), và rửa giải của Cu, Pb và Ni từ cột đất bị ảnh hưởng dưới điều kiện khử kết hợp với sự có mặt của DOC (d, e, f)



Hình 2: (a) và (b) là sự thay đổi của pH và DOC trong nước lút trong các thí nghiệm có DOC, dưới điều kiện khử và điều kiện khử kết hợp với DOC. (c) và (d) là rửa giải của Fe(II) và Cr, tương ứng dưới điều kiện khử và điều kiện khử kết hợp với DOC



Hình 3: (a), (b), (c) và (d) là rửa giải của As, Co, Sb và Zn, tương ứng từ cột đất vào nước bị ngập dưới sự có mặt của DOC, điều kiện khử và điều kiện khử kết hợp với DOC

3.2. Rửa giải của Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb và Zn

Rửa giải của Cu, Pb và Ni từ đất vào trong nước lút được tăng cường khi có mặt của DOC trong nước

lút (hình 1d, e và f). Kim loại nặng được biết là tạo phức mạnh với nhiều loại chất hữu cơ tự nhiên và có thể gắn kết với các vị trí hoạt động của bề mặt đất kết hợp các kim loại do đó sẽ làm tăng sự hòa tan

của chúng [21].

Rửa giải của Cu bị ảnh hưởng nhiều hơn so với Pb và Ni khi thêm DOC vào trong nước lựt vì Cu tạo phức mạnh hơn với các chất hữu cơ [6, 22-25], trong nghiên cứu trước đây của Stroble [12] cũng đã chỉ ra rằng sự có mặt của DOC trong dung dịch tăng cường tốc độ rửa giải của Cu một cách đáng kể khi pH > 5, trong khi đó pH của nước lựt trong các điều kiện thí nghiệm đều lớn hơn 5 (hình 2a). Hơn nữa DOC dường như có thể chiết nhiều Ni hơn Pb từ đất dưới điều kiện oxi hóa bởi liên kết mạnh của Pb với các pha vô cơ của đất. Dưới điều kiện khử sự rửa giải của Cu, Pb và Ni cũng được tăng lên, do sự hấp phụ và cộng kết của các kim loại vết bị ảnh hưởng bởi liên kết của các chất hữu cơ đất và các hydroxit-kim loại [20].

3.3. Rửa giải của As và Sb

Nồng độ của DOC trong nước lựt dường như có ít ảnh hưởng đến sự rửa giải của As và Sb (hình 3a, b). Như đối với As rửa giải tương tự khi không thêm DOC và thêm 5 mg/l DOC, và rửa giải As chỉ tăng lên 2 lần khi thêm 25 mg/l DOC. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng As và đặc biệt là Sb liên kết với các chất hữu cơ bởi các liên kết yếu hơn so với các nguyên tố khác [28].

Rửa giải của As và Sb được tăng lên 41 và 3 lần sau 72 giờ dưới điều kiện khử so với thí nghiệm dưới điều kiện oxi hóa mà không có DOC thêm vào. Hơn nữa nếu thế khử đủ thấp thì As và Sb có thể bị khử từ trạng thái +V đến +III và tạo thành $\text{As}(\text{OH})_3$ và $\text{Sb}(\text{OH})_3$ thay vì dạng mang điện tích âm H_2AsO_4^- , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ và $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Dạng As và Sb trung tính có ái lực hấp phụ với đất thấp hơn so với dạng mang điện tích [28] do đó nó dễ nhả hấp thụ vào nước và hàm lượng trong nước lựt tăng lên. Trong điều kiện ngập lựt dù hàm lượng DOC trong nước lựt lớn hay nhỏ, thì rửa giải của As và Sb vẫn được tăng cường.

4. KẾT LUẬN

Cacbon hữu cơ hòa tan trong nước lựt tăng cường sự rửa giải của các nguyên tố ở mức độ nhiều hoặc ít dưới cả 2 điều kiện oxi hóa và điều kiện khử. Trong đó Cu, Cr và Al rửa giải nhiều hơn dưới điều kiện oxi hóa, còn Zn và Pb rửa giải nhiều hơn dưới điều kiện khử. Nước lựt làm tăng cường sự rửa giải của As và Sb. Vì vậy phải có những nghiên cứu sâu hơn về phân tán của các nguyên tố này trong nước lựt, cũng như là các yếu tố khác trong nước lựt có thể gây ảnh hưởng đến nhả hấp thụ của nguyên tố này từ đất, đặc biệt là những vùng đất có hàm cao các nguyên tố này và có nguy cơ bị ngập lựt cao.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi dự án ODA giữa Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam và Trường Đại học Copenhagen Đan mạch: Nghiên cứu công nghệ tiên tiến để xử lý nước uống cung cấp cho dân trong thời gian ngập lựt, mã số 10.PO4.VIE.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. Kögel-Knabner, W. Amelung, Z. Cao, S. Fiedler, P. Frenzel, R. Jahn. *Biogeochemistry of paddy soils*, *Geoderma*, **157(1-2)**, 1-14 (2010).
2. T. Borch, R. Kretzschmar, A. Kappler, P. V. Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin. *Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics*, *Environmental Science & Technology*, **44(1)**, 15-23 (2010).
3. J. Luo, M. Ma, C. Liu, J. Zha, Z. Wang. *Impacts of particulate organic carbon and dissolved organic carbon on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and nonylphenols in a wetland*, *J. Soils Sediments*, **9(3)**, 180-187 (2009).
4. G. Tyler. *Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil*, *Water Air Soil Pollut.*, **15(3)**, 353-369 (1981).
5. N. V. Hue, G. R. Craddock, F. Adams. *Effect of Organic Acids on Aluminum Toxicity in Subsoils*, *Soil Sci. Soc Am. J.*, **50(1)**, 28-34 (1986).
6. D. Berggren. *Speciation of copper in soil solutions from podzols and cambisols of S. Sweden*, *Water Air Soil Pollut.*, **62(1-2)**, 111-123 (1992).
7. A. A. Pohlman, J. G. McColl. *Soluble Organics from Forest Litter and their Role in Metal Dissolution*, *Soil Sci Soc Am J.*, **52(1)**, 265-271 (1988).
8. J. Murase, M. Kimura. *Anaerobic reoxidation of Mn^{2+} , Fe^{2+} , S^0 and S^{2-} in submerged paddy soils*, *Biol Fertil Soils*, **25(3)**, 302-306 (1997).
9. F. Amery, F. Degryse, W. Degeling, E. Smolders, R. Merck. *The Copper-Mobilizing-Potential of Dissolved Organic Matter in Soils Varies 10-Fold Depending on Soil Incubation and Extraction Procedures*, *Environmental Science & Technology*, **41(7)**, 2277-2281 (2007).
10. G. F. Koopmans, J. E. Groenenberg. *Effects of soil oven-drying on concentrations and speciation of trace metals and dissolved organic matter in soil solution extracts of sandy soils*, *Geoderma*, **161(3-4)**, 147-158 (2011).
11. Y. L. Phyu, M. S. J. Warne, R. P. Lim. *Toxicity and bioavailability of atrazine and molinate to the freshwater fish (*Melanotenia fluviatilis*) under laboratory and simulated field conditions*, *Sci. Total Environ.*, **356(1-3)**, 86-99 (2006).

12. B. W. Strobel, H. C. B. Hansen, O. K. Borggaard, M. K. Andersen, K. Raulund-Rasmussen. *Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65(8)**, 1233-1242 (2001).
13. F. Ferdinand, K. T. Fajardo. *Pattern and rate of dissipation of pretilachlor and Mefenacet in plow layer and paddy water under lowland field conditions: A-three year study*, *J. Pesticide Sci.*, **25(2)**, 94-100 (2000).
14. K. F. F. Takagi, K. Inao, Y. Kitamura. *Predicting pesticide behavior in a lowland environment using computer simulation*, *Rev. Toxicol*, **2**, 269-286 (1998).
15. H. Watanabe, K. Takagi. *A Simulation Model for Predicting Pesticide Concentrations in Paddy Water and Surface Soil. I. Model Development*, *Environmental Technology*, **21(12)**, 1379-1391 (2000).
16. T. Guo, R. D. DeLaune, Jr. W. H. Patrick. *The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment*, *Environment international*, **23(3)**, 305-316 (1997).
17. S. Miao, R. D. DeLaune, A. Jugsujinda. *Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake*, *Science of The Total Environment*, **371(1-3)**, 334-343 (2006).
18. R. J. Donahoe, C. Liu. *Pore water geochemistry near the sediment-water interface of a zoned, freshwater wetland in the southeastern United States*, *Environmental Geology*, **33(2-3)**, 143-153 (1998).
19. W. H. Patrick, A. Jugsujinda. *Sequential Reduction and Oxidation of Inorganic Nitrogen, Manganese, and Iron in Flooded Soil*, *Soil Sci. Soc Am. J.*, **56(4)**, 1071-1073 (1992).
20. L. P. Weng, E. J. M. Temminghoff, W. H. Riemsdijk. *Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil*. *EnvironSci. Technol.*, **35**, 4436-4443 (2001).
21. V. Cappuyns, R. Swennen. *The Use of Leaching Tests to Study the Potential Mobilization of Heavy Metals from Soils and Sediments: A Comparison*, *Water Air Soil Pollut.*, **191(1-4)**, 95-111 (2008).
22. J. A. Davis. *Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48(4)**, 679-691 (1984).
23. D. Berggren. *Speciation of Aluminum, Cadmium, Copper, and Lead in Humic Soil Solutions-A Comparison of the Ion Exchange Column Procedure and Equilibrium Dialysis*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **35(1)**, 1-15 (1989).
24. E. J. M. Temminghoff, F. A. M. D. Haan. *Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter*, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1109-1115 (1997).
25. M. McBride, S. Sauve, W. Hendershot. *Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils*, *European Journal of Soil Science*, **48(2)**, 337-346 (1997).
26. S. C. Wilson, P. V. Lockwood, P. M. Ashley, M. Tighe. *The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review*, *Environmental pollution*, **158(5)**, 1169-1181 (2010).

Liên hệ: Trịnh Thu Hà

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: trinhthuha80@gmail.com; Điện thoại: 0917896119.