

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG



ISO 9001 : 2015

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Trần Thị Út Thảo

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Thị Kim Dung

HẢI PHÒNG, 2018

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

BUỚC ĐẦU KHẢO SÁT KHẢ NĂNG TÍCH LŨY Mn, Cu CỦA
CÂY RAU CẢI

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Trần Thị Út Thảo

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Thị Kim Dung

HẢI PHÒNG, 2018
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên : Trần Thị Út Thảo

Mã SV: 1412301019

Lớp : MT1801

Ngành: Kỹ Thuật Môi Trường

Tên đề tài : Bước đầu khảo sát khả năng tích lũy Mn, Cu của rau cải

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

- Nghiên cứu

- Đánh giá khả năng sinh trưởng của cây rau cải trong môi trường đất có chứa kim loại nặng(Mn, Cu)

- Đánh giá sự tích lũy Cu, Mn của rau cải trong môi trường đất ở các nồng độ và thời gian khác nhau

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

Phòng thí nghiệm F205 Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn:

Họ và tên : Nguyễn Thị Kim Dung

Học hàm, học vị : Tiến sĩ

Cơ quan công tác : Khoa Môi trường, Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn : “Bước đầu khảo sát khả năng tích lũy Mn, Cu của rau cải”

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày tháng năm 2018

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2018

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2018

Hiệu trưởng

GS.TS.NGUT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:.....

.....
.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

.....
.....
.....

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ):

.....
.....
.....

Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2018

Cán bộ hướng dẫn
(Ký và ghi rõ họ tên)

TS. Nguyễn Thị Kim Dung

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn cô giáo Tiến sĩ Nguyễn Thị Kim Dung đã tận tình giúp đỡ em hoàn thành đề tài này.

Em cũng xin chân thành cảm ơn tới các thầy cô trong ban lãnh đạo nhà trường, các thầy cô trong Bộ môn kỹ thuật Môi trường đã tạo điều kiện giúp đỡ cho em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Vì khả năng và sự hiểu biết của em còn có hạn chế nên đề tài của em không tránh khỏi sự sai sót. Vậy em kính mong các thầy cô góp ý để đề tài của em được hoàn thiện hơn. Em xin chân thành cảm ơn!

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 5

Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU..... 6

1.1 Cơ sở khoa học của đề tài 6

1.2. Cơ sở thực tiễn của đề tài 6

1.3. Tổng quan về rau an toàn 7

1.3.1 Tình hình sản xuất rau và rau an toàn trên thế giới..... 7

1.3.2 Tình hình sản xuất rau và rau an toàn ở Việt Nam 8

1.3.3. Tiêu chuẩn chung của rau an toàn 8

1.3.3.1. Tiêu chuẩn về rau an toàn..... 8

1.3.3.2. Giới thiệu về cải xanh..... 12

1.4. Đặc điểm, tính chất của một số kim loại nặng 14

1.4.1. Đặc điểm chung 14

1.4.2. Các dạng kim loại nặng trong đất 15

1.4.3. Nguồn gốc phát sinh kim loại nặng trong đất 16

1.4. 4. Đồng, mangan và một số vấn đề liên quan 17

1.4. 4. 1. Đồng..... 17

1.4. 4. 2. Mangan..... 19

Chương 2: THỰC NGHIỆM 21

2.1. Dụng cụ và hóa chất..... 21

2.1.1. Dụng cụ..... 21

2.1.2. Hóa chất 21

2.2. Phương pháp xác định đồng 22

2.2.1. Nguyên tắc 22

2.2.2. Cách tiến hành xây dựng đường chuẩn của đồng 22

2.3. Phương pháp xác định mangan 23

2.3.1. Nguyên tắc 23

2.3.2. Cách tiến hành xây dựng đường chuẩn của mangan 23

2.4. Quy trình thực hiện 25

2.5. Nghiên cứu khả năng tích lũy Cu, Mn trong đất và cây ở hàm lượng khác nhau..... 28

2. 5. 1. Nghiên cứu khả năng hấp thu Cu và Mn ở hàm lượng khác nhau	28
2.5.2. Nghiên cứu khả năng hấp thu Cu và Mn ở thời gian khác nhau	29
Chương 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	30
3.1. Kết quả phân tích mẫu đất và rau cải ban đầu (mẫu nền)	30
3.2. Kết quả nghiên cứu khả năng tích lũy đồng và Mn trong rau cải	31
3.2.1. Đặc điểm cây rau cải trước và sau khi phun bổ sung Cu vào đất trồng ..	31
3.2.2. Kết quả khảo sát khả năng tích lũy đồng trong đất	34
3.3 . Kết quả khảo sát khả năng tích lũy Mn trong rau cải xanh	36
3.3.1. Đặc điểm của cây rau cải trước và sau khi phun Mn bổ sung	36
3.3.2. Kết quả khảo sát khả năng tích lũy của Mn trong rau cải	39
KẾT LUẬN	42
Tài liệu tham khảo	43

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Hình ảnh rau cải xanh.....	13
Hình 1. 2. Hình ảnh của Đồng.....	17
Hình 1.3. Hình ảnh mangan.....	19
Hình 2.1: Đồ thị đường chuẩn đồng.....	23
Hình 2.2: Đồ thị đường chuẩn mangan.....	24
Hình 2.3. Hình ảnh đất vi sinh trồng cây.....	26
Hình 2.4: Hình ảnh phát triển của cây sau 7 ngày trồng trên đất vi sinh.....	26
Hình 2.5. Hình ảnh xử lý đất trước khi phân tích.....	27
Hình 2.6: Hình ảnh mẫu rau khi phá mẫu.....	29
Hình 2.7: Hình ảnh mẫu đất sau khi phá mẫu.....	29
Hình 3.1: Hình ảnh phát triển rau cải trước và sau phun Cu ở hàm lượng 25 mg/kg.....	31
Hình 3.2. Hình ảnh phát triển rau cải trước và sau phun Cu ở hàm lượng 100 mg/kg.....	32
Hình 3.3: Hình ảnh phát triển của rau cải trước và sau phun bổ sung Cu ở hàm lượng 150 mg/kg.....	32
Hình 3.4: Hình ảnh phát triển của rau cải trước và sau phun bổ sung Cu ở hàm lượng 200 mg/kg.....	33
Hình 3.5 : Hình ảnh phát triển của rau cải trước và sau phun bổ sung Cu ở hàm lượng 300 mg/kg.(sau 1 tuần cây đã bị chết).....	33
Hình 3.6. Biểu đồ biểu diễn khả năng tích lũy đồng trong đất.....	35
Hình 3.7. Biểu đồ biểu diễn kết quả tích lũy đồng trong cây rau cải.....	36
Hình 3.8: Hình ảnh của rau cải trước và sau khi phun Mn ở hàm lượng 30 mg/kg.....	37
Hình 3.9: Hình ảnh của cây rau cải trước và sau khi phun Mn hàm lượng 150 mg/kg.....	37
Hình 3.10: Hình ảnh của rau cải trước và sau khi phun Mn ở hàm lượng 250 mg/kg.....	38
Hình 3.11: Hình ảnh của cây rau cải trước và sau khi phun Mn ở hàm lượng 350 mg/kg.....	38
Hình 3.12: Hình ảnh cây rau cải có hiện tượng lá cây bị xoắn nhẹ sau 10 ngày phun bổ sung Mn.....	39
Hình 3.13. Hình biểu diễn khả năng tích lũy Mn trong đất.....	40
Hình 3.14. Hình biểu diễn khả năng tích lũy Mn trong cây rau.....	41

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1 : Ngưỡng NO_3^- trong một số loại rau quả.....	9
Bảng 1.2: Ngưỡng cho phép của một số kim loại nặng và độc tố trong rau quả tươi	10
Bảng 1.3: Nồng độ thường thấy của các kim loại nặng trong một số loại chế phẩm nông nghiệp	11
Bảng 1.4: Hàm lượng tối đa cho phép (MAC) của các kim loại nặng được xem là độc đối với thực vật trong đất nông nghiệp	12
Bảng 1.5: Thành phần dinh dưỡng trong 100 g rau cải.....	13
Bảng 1.6: Giới hạn tối đa hàm lượng tổng số của đồng trong tầng đất mặt.....	18
Bảng 2.1: Bảng số liệu xây dựng đường chuẩn Cu.....	22
Bảng 2.2. Kết quả xây dựng đường chuẩn đồng.....	23
Bảng 2.3. Kết quả xây dựng đường chuẩn mangan	24
Bảng 3.1: Kết quả xác định độ ẩm của đất nền.....	30
Bảng 3.2: Kết quả phân tích Cu trong mẫu đất và rau ban đầu (Mẫu nền)	30
Bảng 3.3 : Kết quả phân tích Mn trong mẫu đất và rau ban đầu (mẫu nền).....	30
Bảng 3.4: Đặc điểm sinh trưởng của cây rau cải trước khi phun Cu	31
Bảng 3.5: Kết quả khảo sát khả năng tích lũy Cu(II) trong đất.....	34
Bảng 3.6: Kết quả khảo sát hàm lượng đồng tích lũy trong lá, thân	35
Bảng 3.7 : Đặc điểm sinh trưởng của rau cải trước khi phun bổ sung mangan.	36
Bảng 3.8. Kết quả khảo sát hàm lượng Mn trong đất sau 5 ngày phun	39

MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển về nhu cầu của xã hội, thì tốc độ đô thị hóa, công nghiệp hóa nhanh chóng tạo ra một sức ép to lớn với môi trường sống Việt Nam. Chúng ta đều biết rằng rau xanh là nhu cầu không thể thiếu trong mỗi bữa ăn hàng ngày của con người trên khắp hành tinh. Rau cung cấp cho cơ thể con người nhiều loại vitamin, muối khoáng, đường, tinh bột, protein....ngoài vai trò là nguồn thực phẩm thì rau xanh còn được dùng như một nguồn thuốc chữa bệnh. Tuy nhiên dù mô hình trồng rau có hiện đại đến đâu, hay ở đất nước có phát triển thế nào đi chăng nữa thì chúng ta cũng không thể có mô hình trồng rau mà không sử dụng đến thuốc bảo vệ thực vật. Do vậy các khái niệm rau sạch đang được thay thế bằng khái niệm rau an toàn. Theo đó rau được gọi là an toàn nếu không có chứa dư lượng thuốc trừ sâu bệnh, hóa chất khác gây nguy hiểm cho con người, đồng thời có hàm lượng kim loại nặng, Nitrat trong mức cho phép và không có các vi khuẩn gây bệnh tiêu chảy, trứng giun sán,..

Hiện nay nhiều khu vực trồng rau đang bị đe dọa ô nhiễm bởi các chất thải công nghiệp, bởi nguồn nước tưới của các vùng có nhiều khoáng sản và cả cách sử dụng phân bón thiếu khoa học đã dẫn đến một số loại rau bị nhiễm các kim loại nặng làm ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Đã có nhiều trường hợp ngộ độc thực phẩm, mà trong đó nguyên nhân từ rau xanh đã xảy ra. Như vậy việc nghiên cứu khả năng tích lũy kim loại nặng trong rau trở nên vô cùng cần thiết.

Chính vì vậy mà em tiến hành nghiên cứu đề tài: Bước đầu khảo sát khả năng tích lũy Mn, Cu của Cây rau cải xanh nhằm đánh giá khả năng tích lũy đồng, mangan cũng như khả năng sống trong môi trường đất bị nhiễm kim loại nặng của rau cải. Từ đó đưa ra được các đề xuất, ứng dụng cụ thể vào thực tiễn.

Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1 Cơ sở khoa học của đề tài

Rau là thực phẩm không thể thiếu trong mỗi bữa ăn hàng ngày của con người, nó cung cấp phần lớn các khoáng chất, vitamin và các chất dinh dưỡng khác cho con người. Theo nghiên cứu của các nhà dinh dưỡng học thì hàng ngày chúng ta cần 2300 – 2500 calo cho năng lượng để hoạt động sống và làm việc. Để có đủ năng lượng đó thì mỗi ngày cần bổ sung thêm khoảng 300 g rau. Từ những nhu cầu về rau hàng ngày càng tăng, mỗi người nông dân đã không ngừng nâng cao năng suất rau nhờ áp dụng các biện pháp thâm canh tăng vụ, tăng cường phân bón và hóa chất bảo vệ thực vật làm cho năng suất và sản lượng của các loại rau ngày càng tăng mạnh. Bên cạnh đó việc sử dụng một lượng lớn và không đúng quy định về phân bón và hóa chất bảo vệ thực vật đã làm giảm chất lượng các loại rau. Ngoài ra do quá trình đô thị hóa và chất thải của các nhà máy, xí nghiệp công nghiệp đã dẫn đến tình trạng ô nhiễm đất, nước đặc biệt là ở khu công nghiệp tập trung hay ở các thành phố lớn.

Theo quy định về tiêu chuẩn chất lượng rau sạch của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (1993)[1] gồm có hai tiêu chuẩn chung:

1. Rau quả sạch đảm bảo chất lượng, không dập nát, héo úa, hư hại, không dầm ủ bằng hóa chất, sạch đất cát bám.
2. Hàm lượng nitrat, kim loại nặng, dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật và vi sinh vật gây bệnh trong mức cho phép

1.2. Cơ sở thực tiễn của đề tài

Trong thực tế các kim loại nặng trong đất hay trong nước luôn luôn diễn ra quá trình trao đổi các ion bề mặt keo đất, chúng tạo phức với các chất hữu cơ hoặc vô cơ khác và chịu ảnh hưởng của pH môi trường. Đó là các tác nhân quyết định khả năng di động của chúng và dạng kim loại nặng đó được cây hấp thu cùng quá trình trao đổi nước và muối khoáng trong cây. Chính do những nguy hiểm vì hàm lượng kim loại nặng cao trong thực phẩm nên trên thế giới đã nghiên cứu về sự tích lũy kim loại nặng vào cây trồng. Hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong cây phụ thuộc vào khả năng đồng hóa kim loại nặng của cây này,

phụ thuộc vào pH môi trường, hàm lượng kim loại nặng trong đất và phụ thuộc vào thời gian sinh trưởng cũng như loại cây trồng và từng loại kim loại nặng khác nhau.

Qua rất nhiều nghiên cứu thì kim loại nặng có trong các sản phẩm rau quả tươi và rau quả đã chế biến tồn dư thông qua nhiều con đường khác nhau. Có rất nhiều nguyên nhân nhưng có một số nguyên nhân chủ yếu sau:

- Qua quá trình canh tác, kim loại nặng xâm nhập vào rau quả từ đất canh tác, nước tưới, và từ các hóa chất sử dụng diệt cỏ, sâu hại.

- Quá trình chế biến, bao gói, bảo quản cũng làm tăng hàm lượng kim loại nặng trong sản phẩm rau quả, đặc biệt đối với rau quả có lượng lớn axit hữu cơ, rau quả muối chua. Kim loại nặng đưa vào thông qua nước rửa, các thiết bị sành sứ tráng men có chứa chì monoaxit cao, các hộp sắt mạ thiếc, hàn thiếc....[2]

Nồng độ kim loại nặng quá ngưỡng ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và sự phát triển của cây trồng cũng như của con người và động vật. Khi hàm lượng kim loại nặng trong cơ thể thiếu hay thừa cũng đều gây ra những bệnh lý nguy hiểm. Hàm lượng kim loại nặng đối với cơ thể khác nhau thì cũng khác nhau. Ở người và động vật thì sự tích lũy kim loại nặng phụ thuộc vào hàm lượng của chúng có trong thành phần thức ăn, thời gian tiêu thụ cũng như thời gian sinh trưởng và vị trí của loài trong chuỗi thức ăn. Vị trí của một loài trong chuỗi thức ăn ở bậc càng cao thì sự tích lũy kim loại nặng càng lớn[3]

1.3. Tổng quan về rau an toàn

1.3.1 Tình hình sản xuất rau và rau an toàn trên thế giới

Hiện nay trên thế giới nhu cầu về rau xanh là rất lớn. Theo tổ chức Nông – Lương thế giới (FAO) hiện nay trên thế giới có khoảng 15 triệu ha đất sử dụng cho trồng rau, bao gồm hơn 120 chủng loại khác nhau với sản lượng lên tới 426187 triệu tấn. Trong đó những chủng loại rau quan trọng chiếm diện tích lớn nhất là cà chua 2,7 triệu ha, dưa hấu 1,93 triệu ha, hành 1,91 triệu ha, cải bắp 1,7 triệu ha, ớt 1,1 triệu ha,...[4]. Tuy nhiên, trình độ phát triển nghề trồng rau của các nước không giống nhau. Ở các nước phát triển cây rau được chú trọng hơn so với các nước đang phát triển.

Ở Nhật và các nước Tây Âu, rau sản xuất đại trà thường được sản xuất theo quy trình canh tác tiên tiến, hợp lý và được các cơ quan quản lý, thanh tra nông nghiệp kiểm tra hết sức chặt chẽ. Do vậy, chất lượng rau sản xuất đại trà của họ tương đương với chất lượng rau sạch nước ta. Còn rau sạch ở các nước phát triển thường là rau sạch tuyệt đối, được sản xuất theo công nghệ thủy canh trong nhà kính hoặc cao hơn là sản xuất theo công nghệ sinh học trong nhà kính (gần như là không dùng phân hóa học, thuốc hóa học)[5]

1.3.2 Tình hình sản xuất rau và rau an toàn ở Việt Nam

Việt Nam là một nước có tiềm năng phát triển ngành rau quả. Theo số liệu thống kê, diện tích trồng rau cả nước năm 1985 là 224.000 ha, năm 1990 là 241.000 ha, năm 1997 là 377.000 ha, năm 2000 là 445.000 ha. Tổng sản lượng rau xanh 10 năm gần đây tăng từ 3.225.000 tấn lên 6.007.000 tấn. Trung bình cứ mỗi năm tăng 278.200 tấn. Năng suất rau nước ta năm cao nhất (1997) đạt 138,8 tạ/ha bằng 74% so với năng suất trung bình toàn thế giới (178 tạ/ha). Nhưng năng suất rau vẫn bấp bênh, năm 2000 năng suất rau của chúng ta là 135 tạ/ha. Sở dĩ năng suất bấp bênh như vậy là do chúng ta chưa có bộ giống tốt chủ yếu là do nông dân tự để giống. Chủng loại rau của chúng ta tuy phong phú nhưng cơ cấu cây trồng lại không phù hợp với nhu cầu của người tiêu dùng. Ngoài ra mức độ an toàn của sản phẩm chưa cao, sản phẩm rau và môi trường canh tác bị ô nhiễm ngày một gia tăng. Đó là nguyên nhân làm cho sản phẩm rau của chúng ta chưa hấp dẫn được người tiêu dùng trong nước cũng như quốc tế.[6]

1.3.3. Tiêu chuẩn chung của rau an toàn

1.3.3.1. Tiêu chuẩn về rau an toàn

❖ *Tiêu chuẩn chung*

- Rau an toàn là loại rau quả thương phẩm chất, tươi, không bị dập nát, héo úa, sạch đất cát,...

- Rau phải có hàm lượng NO_3^- , kim loại nặng và dư lượng thuốc bảo vệ thực vật, vi sinh vật ở trong mức cho phép của tổ chức y tế thế giới (WHO)

❖ *Ngưỡng hàm lượng NO_3^-*

Lượng phân bón hóa học được sử dụng ở Việt nam không vào loại cao so với các nước trong khu vực và so với bình quân toàn thế giới. Tuy nhiên ảnh hưởng của phân hóa học nhất là đạm với sự tích lũy nitrat trong rau có thể dẫn đến rau được xem là không sạch.

Thực tế kết quả kiểm nghiệm của hàm lượng Nitrat trên một số loại rau vào thời điểm sử dụng 1-2 ngày sau thu hoạch đều vượt quá chỉ số cho phép là mối quan tâm đối với chúng ta. NO_3^- đi vào cơ thể ở mức độ bình thường không gây độc nhưng khi hàm lượng vượt tiêu chuẩn cho phép mới nguy hiểm cho cơ thể, gây bệnh ‘ trẻ xanh’ đối với trẻ em và gây bệnh ung thư dạ dày đối với người lớn. Hàm lượng Nitrat nếu có trong rau không được vượt mức quy định.

Ở các nước trên thế giới, tất cả các loại rau tươi nhập khẩu đều được kiểm tra chặt chẽ hàm lượng NO_3^- theo ngưỡng tiêu chuẩn quy định, ở Việt Nam bước đầu cũng đã khởi thảo thực hiện theo hướng này. Ngưỡng hàm lượng NO_3^- trong một số loại rau quả như sau

Bảng 1.1 : Ngưỡng NO_3^- trong một số loại rau quả

Đơn vị: mg/kg sản phẩm

Dưa hấu	60
Dưa bở	90
Ngô	300
Cải bắp	500
Súp lơ	300
Dưa chuột	250
Bầu bí	400

(Nguồn: QĐ 04/2007 – Bộ Nông Nghiệp, 2007 [1]

❖ Ngưỡng hàm lượng kim loại nặng

Những kim loại nặng khi xâm nhập vào cơ thể quá ngưỡng cho phép sẽ gây độc hại cho cơ thể, Al có thể gây bệnh còi xương, Zn và Cd gây nôn mửa, Pb gây thiếu máu, giảm hồng cầu, đau bụng, tăng huyết áp, Asen chỉ gây hại khi ở dạng hợp chất, quá ngưỡng sẽ gây triệu chứng khó chịu, đau bụng, ngứa, đau

khớp, suy nhược,... ngoài ra có thể gây tổn thương tới gan, thận hoặc làm tan máu

Bảng 1.2: Ngưỡng cho phép của một số kim loại nặng và độc tố trong rau quả tươi

Đơn vị: mg/kg sản phẩm tươi

Nguyên tố	Hàm lượng	Nguyên tố	Hàm lượng
Asen	0,2	Kẽm	10
Chì	0,5 – 1	Bo	1,8
Cadimi	0,02	Titan	0,3
Thủy ngân	0,005	Aflatoxin	0,005
Đồng	5	Patulin	0,05

(nguồn: QĐ 04/2007 – Bộ Nông Nghiệp, 2007)[1]

Bảng 1.3: Nồng độ thường thấy của các kim loại nặng trong một số loại chế phẩm nông nghiệp*Đơn vị: mg/kg*

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Bùn cặn	8-46000	60-3900	1-260	6-5300	50-8000	91-49000	<1-3410	0,1-55	2-7000
Phân ủ	1,8-410	-	-	0,9-279	13-3580	82-5894	0,01-100	0,09-21	1,3-2240
Phân chuồng	1,1-55	30-969	0,3-24	2,1-30	2-172	15-566	0,1-0,8	0,01-0,36	0,4-27
Phân photphat	66-245	40-2000	1-12	7-38	1-300	1-42	0,1-190	0,01-2	4-1000
Phân nitrat	3,2-19	-	5,4-12	7-34	-	10-450	0,005-8,5	0.3-2,9	2-120
Vôi	10-15	40-1200	0,4-3	10-20	2-125	-	0,04-0,1	0,05	20-1250
HCBVTV	-	-	-	-	-	-	-	0,6-6	11-26
Nước tưới	-	-	-	-	-	-	<0,05	-	<20

Nguồn: Kabata – pendias, 1985[7]

❖ **Tiêu chuẩn môi trường đất để sản xuất rau an toàn**

Đất trồng rau phải ở địa hình cao, thoát nước, có thành phần cơ giới nhẹ, độ dày tầng đất trên 1m, tầng canh tác dày trên 20 cm, pH từ 6-7. Về vị trí phải xa đường quốc lộ ít nhất 100 – 200 m, xa các khu công nghiệp, không bị ảnh hưởng bởi các nguồn nước thải thành phố

Đất phải được cày bừa kỹ, làm sạch, không có các nguồn lây bệnh, đảm bảo các chỉ tiêu vệ sinh, trong đất không có dư lượng thuốc trừ sâu và kim loại nặng.

Bảng 1.4: Hàm lượng tối đa cho phép (MAC) của các kim loại nặng được xem là độc đối với thực vật trong đất nông nghiệp

Đơn vị: mg/kg

Nguyên tố	Áo	Canada	Balan	Nhật	Anh	Đức
Cu	100	100	100	125	50	50
Zn	300	400	300	250	150	300
Pb	100	200	100	400	50	500
Cd	5	8	3	-	1	2
Hg	5	0,3	5	-	2	10

Nguồn: Kabata – pendias, 1985

1.3.3.2. Giới thiệu về cải xanh

Cải xanh có tên là ‘ Brassica juncea’ thuộc họ thập tự ‘ Brasicaceae’, là cây rau được sử dụng rộng rãi và chiếm vị trí quan trọng trong các loại rau nhờ chủng loại phong phú. Lợi ích của cải xanh không thể phủ nhận được, rau là thực phẩm không thể thiếu trong đời sống con người. Rau nói chung và cải xanh nói riêng là nguồn cung cấp vitamin A, vi tamin C, riboflavin, tiamin và các chất khoáng như: Ca, Fe... ngoài việc dùng trong bữa ăn hàng ngày rau còn là nguyên liệu chế biến bánh kẹo, nước giải khát, hương liệu, dược liệu... Vì nó là món ăn ngon miệng, bổ và hợp khẩu vị người Việt Nam nên người dân đã mở rộng diện tích, phát triển sản xuất đại trà để phục vụ lợi ích kinh tế nhất là ở các tỉnh phía bắc nước ta với khí hậu phù hợp cho sự phát triển của rau cải xanh.



Hình 1.1. Hình ảnh rau cải xanh

Cải xanh là loại rau thuộc họ cải rất dễ ăn và giàu chất dinh dưỡng. Theo đông y cải xanh có tính ôn hòa, có công dụng thông lợi trường vị, làm đỡ tứ ngực, tiêu thực hạ khí... có thể dùng để chữa các chứng ho, táo bón, ăn nhiều cải xanh giúp cho việc phòng ngừa bệnh trĩ, ung thư ruột kết, ngăn ngừa ung thư gan và kết hợp điều trị bệnh ung thư và xơ cứng gan. Cải xanh được trồng quanh năm, vụ chính là đông xuân, thời gian sinh trưởng 30 – 40 ngày.

Bảng 1.5: Thành phần dinh dưỡng trong 100 g rau cải

Thành phần	Dinh dưỡng
Protein	1,1 mg
Lipit	0,2 mg
Cacbonhydrat	2,1 mg
Canxi	61 mg
Phot pho	37 mg
Sắt	0,5 mg
Caroten	0,01 mg
Thiamin (B1)	0,02 mg
Riboplavin (B2)	0,04 mg
Niaxin (B3)	0,3 mg
Axit ascorbic (C)	20 mg

Chất dinh dưỡng: có chất đường, vitamin B1, axit pamic, coban, iot. Rễ và lá có nhiều chất kiềm thúc đẩy sự tiêu hóa, thúc đẩy cơ thể hấp thu albumin bảo vệ gan, chống mỡ trong gan. Khả năng chế biến các món ăn: cải xanh có thể chế biến thành các món ăn như: rau cải xào thịt, canh cải nấu tôm, rau cải luộc, cải xào thịt bò, ... làm lẩu cá, lẩu thịt.

1.4. Đặc điểm, tính chất của một số kim loại nặng

1.4.1. Đặc điểm chung

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5g/cm^3 . Chúng có thể tồn tại trong khí quyển (dạng hơi), thủy quyển (các muối hòa tan), địa quyển (dạng rắn không tan, khoáng, quặng), và sinh quyển (trong cơ thể con người, động thực vật). Cũng như nhiều nguyên tố khác, các kim loại nặng có thể cần thiết cho sinh vật, cây trồng và động vật hoặc không cần thiết. Những kim loại cần thiết cho sinh vật nhưng chỉ có nghĩa “cần thiết ở một hàm lượng nhất định nào đó, nếu ít hơn hoặc nhiều hơn thì lại gây tác động ngược lại”. Những kim loại không cần thiết, khi vào cơ thể sinh vật ngay cả ở dạng vết (rất ít) cũng có thể gây tác động độc hại.

KLN trong môi trường thường không bị phân huỷ sinh học mà tích tụ trong sinh vật, tham gia chuyển hoá sinh học tạo thành các hợp chất độc hại hoặc ít độc hại hơn. Chúng cũng có thể tích tụ trong hệ thống phi sinh học (không khí, đất nước, trầm tích) và được chuyển hoá nhờ sự biến đổi của các yếu tố vật lý và hoá học như nhiệt độ áp suất dòng chảy, oxy, nước...

Ảnh hưởng sinh học và hoá học của KLN trong môi trường còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố như độ hoà tan của các muối, tính oxy khử, khả năng tạo phức và khả năng tích tụ sinh học. Một số hợp chất kim loại có tính oxy hoá mạnh sẵn sàng tham gia các phản ứng trao đổi tạo nên các chất mới. Các dẫn xuất của N, S dễ kết hợp với các cacbua KLN (Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ...) tạo thành các phức chất bền vững. Một số KLN lại có thể tạo nên các bậc oxy hoá khác nhau bền vững trong điều kiện môi trường để tham gia phản ứng oxi hoá khử chuyển hoá thành chất ít độc hơn ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Một số kim loại tham gia phản ứng chuyển hoá sinh học với thành phần trong cơ thể sống tạo nên các hợp chất cơ - kim loại

(alkyl hoá như $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3Hg^+ ...) tích tụ trong sinh vật và gây tác động độc hại.

Các KLN không phân bố đều trong các thành phần môi trường cũng như ngay cả trong một thành phần môi trường cho nên hàm lượng KLN ở một số khu vực địa phương thường rất có ý nghĩa trong quá trình tuần hoàn của kim loại.

Một số KLN tồn tại trong nước ở dạng hoà tan nhưng cũng có nhiều KLN lại tạo thành trong nước ở dạng khó hoà tan và tham gia vào các chuyển hoá sinh học.

Trong đáy biển có nhiều mỏ quặng kim loại (ví dụ Mangan...)

1.4.2. Các dạng kim loại nặng trong đất

Kim loại nặng có thể tồn tại ở nhiều dạng khác nhau nhưng chủ yếu ở các dạng sau đây: dạng linh động, liên kết với hữu cơ, liên kết với gốc cacbonat, với oxit sắt, với oxit mangan và dạng còn lại.

- Dạng linh động: các KLN được hấp phụ trên bề mặt các hạt đất (hạt sét, các oxit sắt và oxit mangan bị solvat hoá, các axit mùn). Đây là dạng mà cây trồng dễ hấp thu trong quá trình hút dinh dưỡng và nước vào cơ thể.

- Dạng liên kết cacbonat: các KLN tồn tại dưới dạng các muối cacbonat (CO_3^{2-}) trong đất. Sự tồn tại và liên kết của các dạng này phụ thuộc rất nhiều vào pH của đất cũng như lượng cacbonat trong đất.

- Dạng liên kết oxit sắt, oxit mangan: dạng này dễ hình thành do các oxit sắt và oxit mangan tồn tại trong đất như kết von đá ong, vật liệu gắn kết giữa các hạt đất. Các oxit này là những chất loại bỏ rất tốt các KLN nhờ quá trình nhiệt động học không ổn định dưới điều kiện khử.

- Dạng liên kết với chất hữu cơ: KLN liên kết với các chất hữu cơ khác nhau trong đất như: sinh vật đất, sản phẩm phân giải của chất hữu cơ, chất hữu cơ bao phủ bên ngoài hạt đất... Do đặc tính tạo phức và peptiz hoá của các chất hữu cơ làm cho các kim loại tích lũy lại trong đất (các chất hữu cơ bị oxy hoá, phân giải dẫn đến sự giải phóng các KLN vào đất).

- Dạng còn lại: bao gồm các KLN nằm trong cấu trúc tinh thể của các khoáng vật nguyên sinh và thứ sinh. Dạng này rất khó giải phóng ra môi trường

dưới các điều kiện tự nhiên bình thường. Do tác dụng của các quá trình phong hoá, đặc biệt là phong hoá hoá học và phong hoá sinh học mà các KLN dần dần được giải phóng ra môi trường đất.

1.4.3. Nguồn gốc phát sinh kim loại nặng trong đất

Kim loại trong đất ban đầu một phần được sinh ra từ các quá trình hoạt động địa hoá của khoáng vật mẹ và đi vào đất thông qua quá trình phong hoá hoá học. Tuy nhiên, với quá trình phong hoá hoá học thì lượng kim loại đi vào đất là không đáng kể mà chủ yếu kim loại đi vào đất là do các hoạt động sản xuất của con người. Các hoạt động đó bao gồm:

- Hoạt động sản xuất công nghiệp
 - + Công nghiệp nhựa: Co, Cr, Cd, Hg
 - + Công nghiệp dệt: Zn, Al, Ti, Sn
 - + Công nghiệp sản xuất vi mạch: Cu, Ni, Cd, Zn, Sb
 - + Bảo quản gỗ: Cu, Cr, As
 - + Mỹ nghệ: Pb, Ni, Cr
- Hoạt động sản xuất nông nghiệp
 - + Sử dụng phân bón hoá học: As, Cd, Mn và Zn trong một số phân photphát.
 - + Sử dụng phân chuồng: As, Cu, As, Zn
 - + Sử dụng hoá chất BVTV: Cu, Mn và Zn trong thuốc trừ nấm, As và Pb trong thuốc sử dụng đối với cây ăn quả.
 - + Nước tưới: có thể thải ra Cd, Pb, Se
- Hoạt động khai khoáng quặng chứa kim loại
 - + Đào, xói và cặn thải - nhiễm bản thông qua phong hoá, xói mòn do gió thải ra As, Cd, Hg, Pb. Cặn thải khếch tán do sông - trầm tích trên đất do lũ, nạo vét sông...thải ra As, Cd, Hg, Pb.
 - + Vận chuyển trong quá trình tuyển quặng - vận chuyển theo gió lên trên đất thải ra As, Cd, Hg, Pb. Khai khoáng - nhiễm bản do bụi thải ra As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se.
- + Công nghiệp sắt thép: Cu, Ni, Pb

- Do trầm tích từ không khí
- + Nguồn từ đô thị và khu công nghiệp, bao gồm chất thải, thiêu hủy cây trồng: Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V.
- + Công nghiệp luyện kim: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb
- + Khói linh động: Mo, Pb cùng với Br, Cl và V
- + Đốt cháy xăng, dầu (bao gồm các trạm xăng): As, Pb, Sb, Se, U, Zn và Cd
- Kim loại từ rác thải
- + Bùn cặn: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn
- + Rửa trôi từ đất: As, Cd, Fe, Pb
- + Phế thải: Cd, Cr, Cu, Pb, Zn
- + Đốt rác, bụi than: Cu và Pb

1.4. 4. Đồng, mangan và một số vấn đề liên quan

1.4. 4. 1. Đồng

Đồng là một kim loại màu vàng, ánh đỏ, có độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao. Đồng có thể được tìm thấy như là đồng tự nhiên hoặc trong dạng khoáng chất như là: chacopyrit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), Covellit (CuS), chacocit (Cu_2S), và các oxit như cuprit (Cu_2O)



Hình 1. 2. Hình ảnh của Đồng

Bảng 1.6: Giới hạn tối đa hàm lượng tổng số của đồng trong tầng đất mặt

Đơn vị: mg/kg đất

Thông số	Đất nông nghiệp	Đất lâm nghiệp	Đất dân sinh	Đất công nghiệp	Đất thương mại, dịch vụ
Đồng	100	150	100	300	200

Nguồn: QCVN 03-MT:2015/BVMT[8]

Đối với thực vật : quá trình hấp thu Cu vào thực vật phụ thuộc vào Ca^{2+} . Trong cây Cu chủ yếu tham gia liên kết với các chất hữu cơ có trong chất nguyên sinh. Hàm lượng đồng trong cây biến động từ 5 – 20 ppm. Thời kỳ cây con hàm lượng đồng trong cây là cao nhất sau đó giảm dần trong suốt quá trình sinh trưởng và phát triển. Đồng có vai trò trong trao đổi nito, hơn 70% đồng trong cây là ở trong các phân tử diệp lục tố, nó có vai trò quan trọng trong quá trình đồng hóa của cây. Đồng xúc tiến cho quá trình hình thành vitamin A, protein và trao đổi hydrat cacbon trong cây. Cây trồng thiếu đồng thường có tỷ lệ quang hợp bất thường, quá trình oxi hóa acid ascorbic bị chậm. Triệu chứng thiếu đồng xuất hiện đầu tiên ở các loại lá non trên ngọn đồng trong thời kỳ đẻ nhánh, nảy chồi. ban đầu các lá non trên ngọn chuyển màu vàng trắng, các lá non xoắn lại, cây lùn. Ngoài những ảnh hưởng do thiếu Cu, thì việc thừa Cu cũng xảy ra những biểu hiện ngộ độc mà chúng có thể dẫn tới tình trạng cây chết.

Đối với con người: tổng hàm lượng đồng trong cơ thể người khoảng 100 – 150 mg. Đồng là một thành phần cần thiết cho cơ thể do thức ăn đưa vào hàng ngày từ 0,033 đến 0,05mg/kg thể trọng. Liều lượng đồng chấp nhận hàng ngày cho đồng là 0,05 mg/kg thể trọng. Đồng không gây ngộ độc tích lũy nhưng nếu ăn phải một lượng lớn muối đồng, thì bị ngộ độc cấp tính. Đồng là thành phần của nhiều enzyme oxy hóa như cytochrome oxidase, superoxide dismutase, tyrosinase, amine oxidase.... Trong máu đồng sẽ gắn với ceruloplasmin để tham gia vào phản ứng oxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} . Đây chính là phản ứng rất quan trọng vì chỉ có dạng ion Fe^{3+} được transferrin protein vận chuyển đến nơi dự trữ sắt ở gan. Thiếu đồng dẫn đến thiếu máu, da tái nhợt, chậm phát triển trí tuệ.

1.4. 4. 2. Mangan

Mangan, là nguyên tố hóa học trong bảng tuần hoàn có kí hiệu Mn và số nguyên tử 25. Nó được tìm thấy ở dạng tự do trong tự nhiên (đôi khi kết hợp với sắt), và trong một số khoáng vật. Trữ lượng Mn trong vỏ trái đất là 0,032%. mangan là kim loại màu trắng xám giống sắt. Nó là kim loại cứng và rất giòn, khó nóng chảy nhưng lại dễ dàng bị oxi hóa



Hình 1.3. Hình ảnh mangan

Mangan là một nguyên tố kim loại nặng không độc hại như các kim loại nặng khác nên nó ít tác động đến môi trường đất. Hàm lượng mangan trong đất thường dao động từ 20 – 300 mg/kg[9]. Mn cũng là một chất dinh dưỡng cần thiết cho vi sinh vật, thực vật và động vật. Mangan là thành phần của một số enzyme chiếm vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi chất, nhu cầu dinh dưỡng cho cây trồng trên mặt đất là khoảng 10 – 50 mg mangan/kg mô. Đất có chứa canxi, đặc biệt là những đất có hệ thống thoát nước nghèo và các chất hữu cơ cao, là loại đất sản xuất, cây trồng thiếu mangan. Mangan thiếu hụt xảy ra ở các cấp độ pH là 6,8, duy trì pH đất ở 6 cung cấp môi trường tốt cho sự phát triển của thực vật mà không cần bón phân mangan. Mức độ tối ưu của mangan dao động giữa 12 và 15 mg/kg lá

- Triệu chứng thiếu mangan ở cây trồng:
 - Xuất hiện trước tiên ở các lá non và không giống nhau ở các loại cây, xảy ra ở chân đất hữu cơ.

- Thiếu Mn gây vết vàng ở lá, lá bị cong và nhăn, cây trở nên cằn cỗi
- Triệu chứng ngộ độc mangan ở cây trồng:
 - Các đốm nâu khô dần trên các lá già làm cho lá nhăn lại
 - Các đốm nâu dần lan khắp bề mặt lá
 - pH nhỏ hơn 5 hoặc nghèo canxi cây dễ bị ngộ độc mangan

Mangan là nguyên tố vi lượng cần thiết đối với cây trồng, tuy nhiên nồng độ Mn^{2+} trong đất quá cao có thể gây độc tính cho cây trồng. Sự phong phú của các điện tử (e^-) trong đất chua cũng làm cho Mn có khả năng hòa tan và có khả năng gây độc cho cây trồng. Trường hợp ngộ độc Mangan ở các loại đậu trồng trên đất với hàm lượng Mn cao được chuyển hóa bởi phân chuồng đã được quan sát thấy ngay ở cả pH=7.

Chương 2: THỰC NGHIỆM**2.1. Dụng cụ và hóa chất****2.1.1. Dụng cụ**

- Cân phân tích
- Máy đo quang
- Tủ sấy
- Tủ hút
- Bình định mức: 50ml, 100 ml
- Bình nón 250 ml
- Buret và pipet các loại
- Phễu lọc và giấy lọc
- Một số dụng cụ phụ trợ khác

2.1.2. Hóa chất

- Dung dịch natri diethylthiocabanat 0,1%: cân 1 g diethylcacbanat (loại tinh khiết) cho vào cốc thủy tinh và hòa tan trong một ít nước cất. Lọc và thêm nước cất đến 1 lít. Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh tối màu

- Dung dịch amon hydroxit 1:4 : dùng nước cất pha loãng dung dịch amon hydroxit 25% với tỷ lệ 1:4

- Dung dịch Ka-Na tacrat (muối Raynhet) : cân 50g Ka-Na tacrat ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) và hòa tan vào trong 50 ml nước cất.

- Dung dịch đồng tiêu chuẩn: Cu^{2+} 0,01 mg/ml: cân chính xác 0,393 g đồng sunfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) cho vào cốc thủy tinh, hòa tan trong một ít nước cất có pha 1 ml axit sunfuric 1:5 và định mức thành 1 lít. Ta được 1 ml dung dịch này chứa 0,1 mg Cu^{2+} .

- Dung dịch hồ tinh bột 0,25%: cân 0,25 g tinh bột hòa tan vào trong 100 ml nước cất lạnh sau đó đun sôi, để nguội và lọc dung dịch.

• Hóa chất xác định mangan

- Dung dịch mangan chuẩn: hòa tan 0,0775g $MnSO_4 \cdot H_2O$ trong 5 ml H_2SO_4 1:4. Thêm nước cất hai lần đến 250 ml được dung dịch chuẩn mangan 0,1 mg/ml

- Axit photphoric đặc
- AgNO₃ 10%: hòa tan 10 g AgNO₃ trong 100 ml nước cất
- Amonipesunfat (NH₄)₂S₂O₈ dạng rắn
- Axit sunfuric đặc

2.2. Phương pháp xác định đồng

2.2.1. Nguyên tắc

Dựa trên tác dụng của ion đồng hóa trị hai với natri diethylthiocacbanat cho phức màu đỏ gạch. Đo mật độ quang của phức màu xác định được hàm lượng đồng có trong mẫu chuẩn.

2.2.2. Cách tiến hành xây dựng đường chuẩn của đồng

Chuẩn bị 7 bình định mức dung tích 100 ml, lấy lần lượt mỗi bình 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6ml dung dịch đồng chuẩn có nồng độ 0,1 mg/ml, sau đó tiến hành cho vào mỗi bình lượng chất như sau:

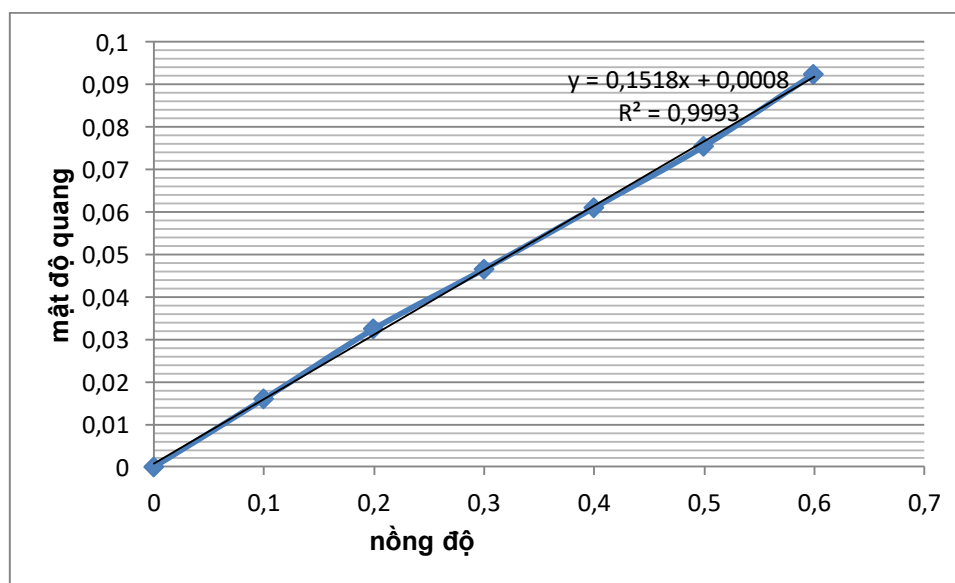
Bảng 2.1: Bảng số liệu xây dựng đường chuẩn Cu

Stt	Cu ²⁺ 0,01 mg/ml (ml)	Raynhet (ml)	NH ₄ OH (ml)	Hồ tinh bột	Natri Dietyl cacbamat (ml)	Nước cất (ml)
1	0	1	5	1	5	100
2	1	1	5	1	5	100
3	2	1	5	1	5	100
4	3	1	5	1	5	100
5	4	1	5	1	5	100
6	5	1	5	1	5	100
7	6	1	5	1	5	100

Để các dung dịch ổn định màu từ 5 -10 phút rồi tiến hành đo độ hấp thụ quang trên máy trắc quang ở bước sóng 430 nm.

Bảng 2.2. Kết quả xây dựng đường chuẩn đồng

Stt	Thể tích Cu ²⁺ (ml)	Nồng độ Cu ²⁺ (mg/ml)	D
1	0	0	0
2	1	0,1	0,016
3	2	0,2	0,0325
4	3	0,3	0,0465
5	4	0,4	0,61
6	5	0,5	0,0755
7	6	0,6	0,925



Hình 2.1: Đồ thị đường chuẩn đồng

2.3. Phương pháp xác định mangan

2.3.1. Nguyên tắc

Dùng chất oxy hóa mạnh amonipensunfat (NH₄)₂S₂O₈ và chất xúc tác Ag⁺ trong môi trường axit để oxy hóa Mn²⁺ thành Mn⁷⁺. Sau phản ứng dung dịch có màu hồng và đem đo mật độ quang trên máy trắc quang ở bước sóng 525 nm

2.3.2. Cách tiến hành xây dựng đường chuẩn của mangan

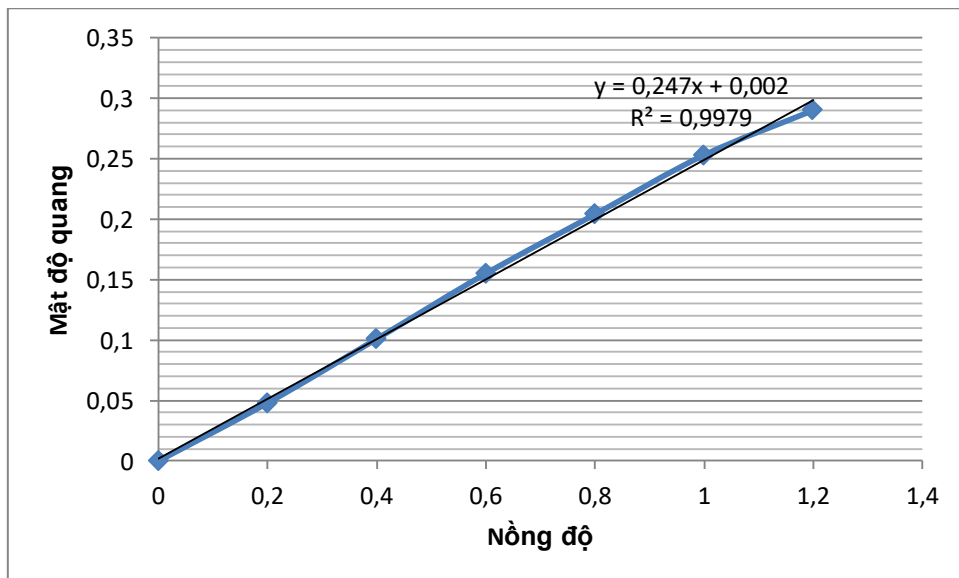
Lấy 7 bình tam giác cho vào mỗi bình một lượng dung dịch Mn²⁺ chuẩn 0,1mg/ml theo lần lượt thể tích sau: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12ml

Thêm vào mỗi bình lần lượt 1 ml H₂SO₄ đặc, 2 giọt AgNO₃ 10%, 1 g amonipiesunfat, vài giọt axit photphoric đặc sau đó thêm nước cất 2 lần vào mỗi bình tới khoảng 30 ml rồi đun sôi 1 phút. Làm nguội nhanh bằng nước máy. Sau đó chuyển vào bình định mức 100 ml. Thêm nước cất đến vạch.

Đo mật độ quang các bình trên máy đo quang ở bước sóng 525 nm

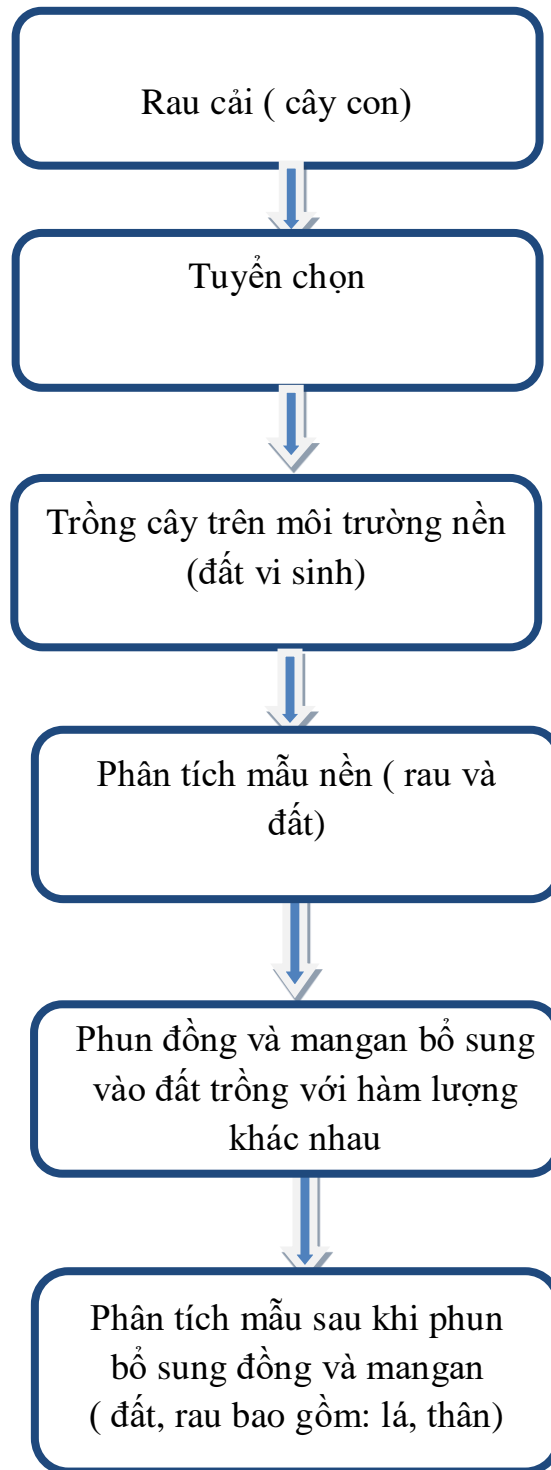
Bảng 2.3. Kết quả xây dựng đường chuẩn mangan

Stt	Thể tích Mn ²⁺ (ml)	Nồng độ Mn ²⁺ (mg/ml)	D
1	0	0	0
2	2	0,1	0,048
3	4	0,4	0,101
4	6	0,6	0,155
5	8	0,8	0,204
6	10	1	0,253
7	12	1,2	0,29



Hình 2.2: Đồ thị đường chuẩn mangan

2.4. Quy trình thực hiện



1. Trồng cây

Sau khi gieo hạt cải sẽ nảy mầm và phát triển thành cây cải non. Cây cải thí nghiệm sẽ lấy sau 14 ngày tuổi để đảm bảo sự phát triển của cây trong giai đoạn thí nghiệm.

2. Tuyển chọn

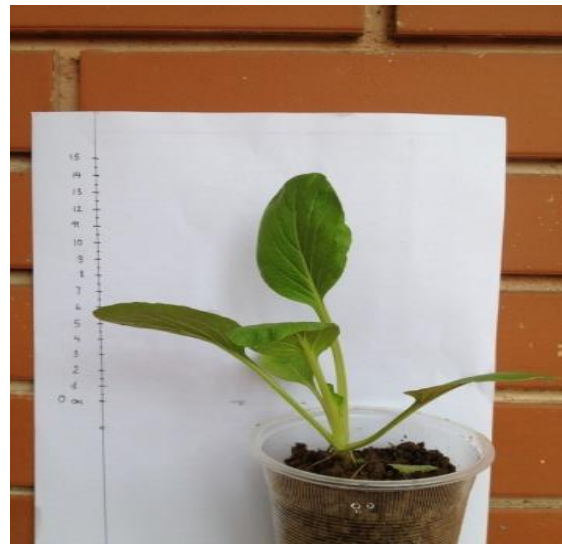
Để cho quá trình thí nghiệm đạt kết quả tốt nhất thì bước đầu ta phải chọn được những cây cải non sống khỏe, không bị úa, dập, lá không bị sâu để tránh được những rủi ro trong quá trình sinh trưởng và phát triển của cây.

3. Trồng cây trên môi trường nền(đất vi sinh)

Sau khi cây cải đã được tuyển chọn kỹ lưỡng sẽ đem trồng trong các cốc có cùng khối lượng đất như nhau cùng loại đất vi sinh.



Hình 2.3. Hình ảnh đất vi sinh trồng cây



Hình 2.4: Hình ảnh phát triển của cây sau 7 ngày trồng trên đất vi sinh

4. Phân tích mẫu đất và cây ban đầu (mẫu nền)

Phân tích Xác định hàm lượng kim loại nặng (Cu, Mn) có trong đất ban đầu và cây cải bắt đầu trưởng thành sau 14 ngày tuổi.

- Đối với mẫu đất trước khi phân tích ta phải xác định độ ẩm của đất.
- Phương pháp xác định độ ẩm trong đất

Bước 1: Mẫu đất được nghiền và sàng trên sàng 0,5 mm



Hình 2.5. Hình ảnh xử lý đất trước khi phân tích

Bước 2: Xác định khối lượng cốc cân

- Sấy cốc cân bằng thủy tinh ở 105° C đến khối lượng không đổi. Cho cốc vào bình hút ẩm để ở nhiệt độ trong phòng. Cân chính xác khối lượng cốc bằng cân phân tích (W_1).

Bước 3: Xác định khối lượng đất trước khi sấy

- Cho vào cốc 10 g đất đã sàng qua sàng 0,5 mm. Cân khối lượng cốc bao gồm cả đất và cốc (W_2).

Bước 4: Sấy khô đất đến khối lượng không đổi

Cho cốc chứa đất vào tủ sấy ở 105 – 110°C trong 8h đến khối lượng không đổi rồi lấy ra cho vào bình hút ẩm để hạ nhiệt độ tới nhiệt độ phòng

Bước 5: Xác định khối lượng đất sau khi sấy

Cân khối lượng cốc và đất sau khi sấy (W_3)

▪ Tính kết quả:

Độ ẩm của đất được xác định như sau:

$$\text{Độ ẩm (\%)} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1}$$

5. Phun bổ sung đồng và mangan vào đất với hàm lượng khác nhau như mục 2.5.

6. Theo dõi sự phát triển của cây sau thời gian 5 ngày và 10 ngày

7. Lấy mẫu phân tích xác định khả năng tích lũy của đồng và mangan trong rau và đất ở hàm lượng khác nhau và thời gian khác nhau

8. Quy trình phá mẫu:

Mẫu rau và mẫu đất sau khi lấy như mục 5.1 và 5.2. tiếp tục cho vào bình kadal phá mẫu. Quy trình phá mẫu như sau:

Bước 1: Cân chính xác 0,3 g đất và 1,5 g rau cho vào bình kandal

Bước 2: Thêm 0,2 g FeSO_4 , 0,3 g CuSO_4 và 15 ml H_2SO_4

Bước 3: Tiến hành phá mẫu trên bình phá mẫu ở nhiệt độ 125°C . Thời gian phá mẫu hoàn toàn là 1,5 h.

Bước 4: Mẫu sau khi dung dịch chuyển hoàn toàn màu trắng đã phá hoàn toàn để nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển dung dịch sau khi phá vào định mức 100ml, định mức bằng nước cất đến vạch rồi tiến hành lọc mẫu bằng giấy lọc.

Bước 5: Phân tích mẫu

Mẫu sau khi lọc xong để 5-10 phút rồi đem đi phân tích ở máy UV-VIS Spectrophotometer ở các bước sóng tương ứng của đồng: 430 nm và mangan: 525 nm

2.5. Nghiên cứu khả năng tích lũy Cu, Mn trong đất và cây ở hàm lượng khác nhau

2. 5. 1. Nghiên cứu khả năng hấp thu Cu và Mn ở hàm lượng khác nhau

- Sau khi cây đã phát triển tốt sau 15 ngày sẽ tiến hành phun bổ sung Cu và Mn ở các hàm lượng khác nhau vào đất trồng

* Đối với Cu

- Lấy mẫu tại cùng một thời điểm với các cốc trồng cây cải hàm lượng đồng khác nhau: 25; 100, 150, 200 và 300 mg/kg

* Đối với Mn

Lấy mẫu tại cùng một thời điểm sau 5 ngày với các cốc trồng cây Cải có hàm lượng mangan khác nhau: 30; 150, 250, 200 và 350 mg/kg

2.5.2. Nghiên cứu khả năng hấp thu Cu và Mn ở thời gian khác nhau

Tương tự thí nghiệm trên. Lấy mẫu xác định Cu và Mn các cốc trồng Cải phun bổ sung ở cùng một hàm lượng nhưng ở thời gian khác nhau sau 5 ngày và 10 ngày.

Theo dõi quá trình phát triển, biến đổi của cây trước và sau khi phun Cu và Mn và ở khoảng thời gian và hàm lượng khác nhau



Hình 2.6: Hình ảnh mẫu rau khi phá mẫu



Hình 2.7: Hình ảnh mẫu đất sau khi phá mẫu

Chương 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích mẫu đất và rau cải ban đầu (mẫu nền)

Tiến hành lấy mẫu và phân tích như mục 2.4 và 2.5 kết quả xác định Cu và Mn trong mẫu đất và rau ban đầu như trong các bảng sau:

Bảng 3.1: Kết quả xác định độ ẩm của đất nền

Khối lượng cốc (W ₁)	Khối lượng cốc và đất (W ₂)	Khối lượng cốc và đất sau khi sấy (W ₃)	Độ ẩm của đất (%)
41,909	51,909	49,915	19, 94%

Bảng 3.2: Kết quả phân tích Cu trong mẫu đất và rau ban đầu (Mẫu nền)

STT	Mẫu	Khối lượng mẫu (g)	Hàm lượng Cu (mg/kg)
1	Đất	0,3	46,27
2	Rau	5	4, 86

Bảng 3.3 : Kết quả phân tích Mn trong mẫu đất và rau ban đầu (mẫu nền)

STT	Mẫu	Khối lượng mẫu (g)	Hàm lượng Mn(mg/kg)
1	Đất	0,3	72,53
2	Rau	5	2,43

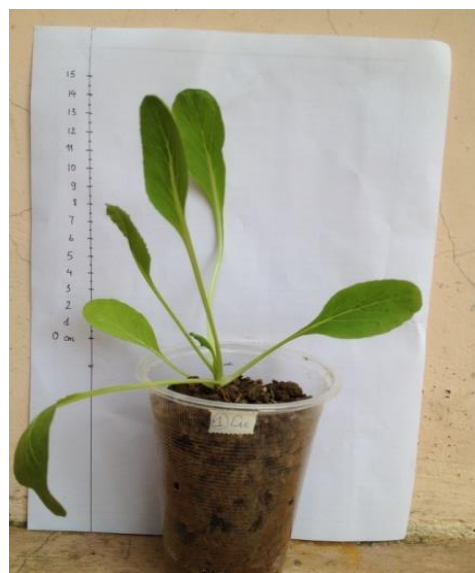
3.2. Kết quả nghiên cứu khả năng tích lũy đồng và Mn trong rau cải

3.2.1. Đặc điểm cây rau cải trước và sau khi phun bổ sung Cu vào đất trồng

Quan sát các hiện tượng và đo các kích thước cây trong quá trình phát triển của Cây khi bổ sung thêm Cu(II) với hàm lượng khác nhau vào đất kết quả thể hiện trong bảng sau:

Bảng 3.4: Đặc điểm sinh trưởng của cây rau cải trước khi phun Cu

STT	Hàm lượng Cu phun bổ sung (mg/kg)	Chiều cao của cây (cm)	Bề rộng mặt lá(cm)	Số lượng lá trên cây
1	25	14,3	3	6
2	100	12	4	3
3	150	10,5	4	4
4	200	14	3,5	5
5	300	7	3	4



Hình 3.1: Hình ảnh phát triển rau cải trước và sau phun Cu ở hàm lượng 25 mg/kg



Hình 3.2. Hình ảnh phát triển rau cải trước và sau phun Cu ở hàm lượng 100 mg/kg



Hình 3.3: Hình ảnh phát triển của rau cải trước và sau phun bổ sung Cu ở hàm lượng 150 mg/kg



Hình 3.4: Hình ảnh phát triển của rau cải trước và sau phun bổ sung Cu ở hàm lượng 200 mg/kg



Hình 3.5 : Hình ảnh phát triển của rau cải trước và sau phun bổ sung Cu ở hàm lượng 300 mg/kg.(sau 1 tuần cây đã bị chết)

Nhận xét: Quan sát 5 cốc đất trồng cây rau cải khi phun bổ sung Cu với 5 hàm lượng khác nhau: 25; 100; 150; 200; 300 (mg/kg) nhận thấy: Cây trồng trong cốc đất có hàm lượng Cu 25 (mg/kg) phát triển tốt nhất cây cao nhất và phát triển nhiều lá nhất. Cốc 2: đất có hàm lượng Cu 100mg/kg cây vẫn phát triển tốt, lá xanh. Nhưng cốc 3 phun bổ sung Cu: 150 mg/kg cây bắt đầu có 1 lá bị úa. Cốc thứ 4 phun bổ sung Cu có hàm lượng 200 mg/kg cây có hiện tượng

lá héo vàng bị rụng và Cốc thứ 5 lượng Cu bổ sung cao nhất 300 mg/kg sau 5 ngày cây bị chết.

Như vậy Cây rau cải có khả năng phát triển tốt khi cây cải có khả năng phát triển khi đất có hàm lượng đồng 25 – 150mg/kg. Đến khi hàm lượng đồng trong đất tăng 200mg/kg đã ảnh hưởng đến sự phát triển của cây và đến khi lượng Cu tăng đến 300 mg/kg cây không có khả năng tồn tại và bị chết.

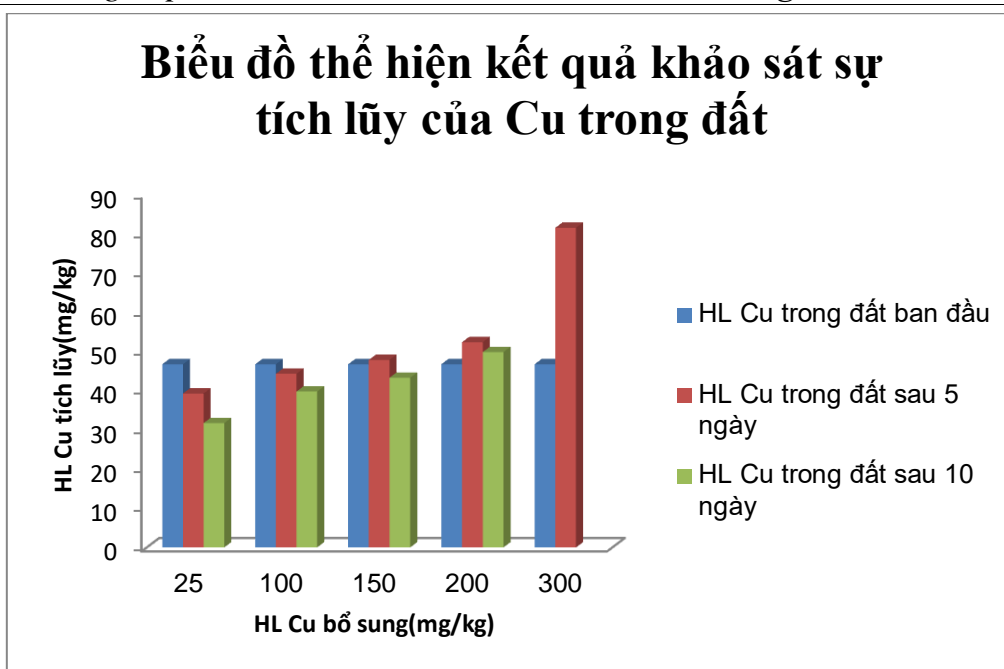
3.2.2. Kết quả khảo sát khả năng tích lũy đồng trong đất

Kết quả nghiên cứu khả năng tích lũy Cu theo thời gian

* Kết quả khảo sát khả năng tích lũy đồng trong đất sau khi phun 5 ngày và 10 ngày ở những hàm lượng khác nhau thể hiện trong bảng sau:

Bảng 3.5: Kết quả khảo sát khả năng tích lũy Cu(II) trong đất

STT	Hàm lượng Cu bổ sung(mg/kg)	Hàm lượng Cu trong đất ban đầu	Hàm lượng Cu trong đất sau 5 ngày (mg/kg)	Hàm lượng Cu trong đất sau 10 ngày (mg/kg)
1	25	46,27	39,26	31,71
2	100	46,27	44,29	39,76
3	150	46,27	47,82	43,28
4	200	46,27	52,35	49,83
5	300	46,27	81,54	-



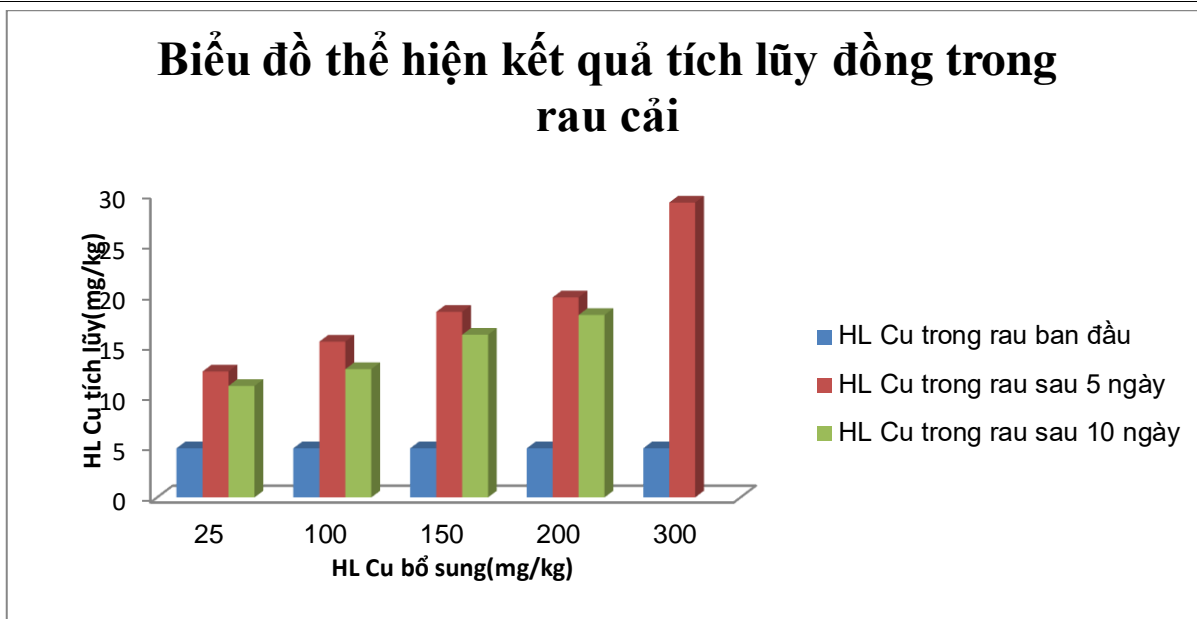
Hình 3.6. Biểu đồ biểu diễn khả năng tích lũy đồng trong đất

* Nhận xét: từ kết quả trên ta có thể thấy hàm lượng Cu trong đất tăng dần theo hàm lượng Cu bổ sung nhưng thời gian sau 10 ngày khả năng tích lũy Cu(II) trong đất giảm so kết quả sau 5 ngày. Nguyên nhân có thể do cây cũng có khả năng hấp thụ một lượng Cu trong đất để cây sinh trưởng

Kết quả khảo sát khả năng tích lũy đồng trong cây rau cải thể hiện trong bảng sau:

Bảng 3.6: Kết quả khảo sát hàm lượng đồng tích lũy trong lá, thân

STT	Hàm lượng Cu bổ sung (mg/kg)	Hàm lượng Cu trong rau trước khi phun	Hàm lượng Cu sau 5 ngày (mg/kg)	Hàm lượng Cu sau 10 ngày (mg/kg)
1	25	4, 86	12,45	11,023
2	100	4, 86	15,402	12,684
3	150	4, 86	18,35	16,08
4	200	4, 86	19,78	11,023
5	300	4, 86	29,143	Cây chết



Hình 3. 7. Biểu đồ biểu diễn kết quả tích lũy đồng trong cây rau cải

Nhận xét :

Kết quả trên cho thấy: Cu có khả năng tích lũy trong thân và lá rau cải. Khi lượng Cu phun bổ sung vào tăng dần thì lượng Cu tích lũy trong rau cũng tăng lên. Cây rau cải đã sử dụng Cu làm nguyên tố vi lượng cho sự phát triển của cây. Do đó sau 10 ngày hàm lượng Cu trong rau giảm đi so lượng Cu trong rau sau 5 ngày phun bổ sung.

3.3 . Kết quả khảo sát khả năng tích lũy Mn trong rau cải xanh

3.3.1. Đặc điểm của cây rau cải trước và sau khi phun Mn bổ sung

Quan sát các hiện tượng và đo các kích thước cây trong quá trình phát triển của Cây khi bổ sung thêm Mn với hàm lượng khác nhau vào cây kết quả thể hiện trong bảng sau:

Bảng 3.7 : Đặc điểm sinh trưởng của rau cải trước khi phun bổ sung mangan

STT	Hàm lượng Mn phun bổ sung (mg/kg)	Chiều cao cây(cm)	Bề rộng mặt lá(cm)	Số lượng lá
1	30	14,3	3	6
2	150	12	4	3
3	250	10,5	4	4
4	350	14	3,5	5



Hình 3.8: Hình ảnh của rau cải trước và sau khi phun Mn ở hàm lượng 30 mg/kg



Hình 3.9: Hình ảnh của cây rau cải trước và sau khi phun Mn hàm lượng 150 mg/kg



Hình 3.10: Hình ảnh của rau cải trước và sau khi phun Mn ở hàm lượng 250 mg/kg



Hình 3.11: Hình ảnh của cây rau cải trước và sau khi phun Mn ở hàm lượng 350 mg/kg.

Nhận xét: Quan sát 5 cốc đất trồng cây rau cải sau khi phun bổ sung Mn(II) 5 hàm lượng khác nhau: 30; 150; 250, 350 (mg/kg) nhận thấy: trong khi lượng Mn (II) bổ sung 30; 150 mg/kg cây vẫn phát triển bình thường. Còn các cốc đất có lượng man gan 250 - 350 mg/kg bắt đầu có hiện tượng xoắn lá nhẹ.



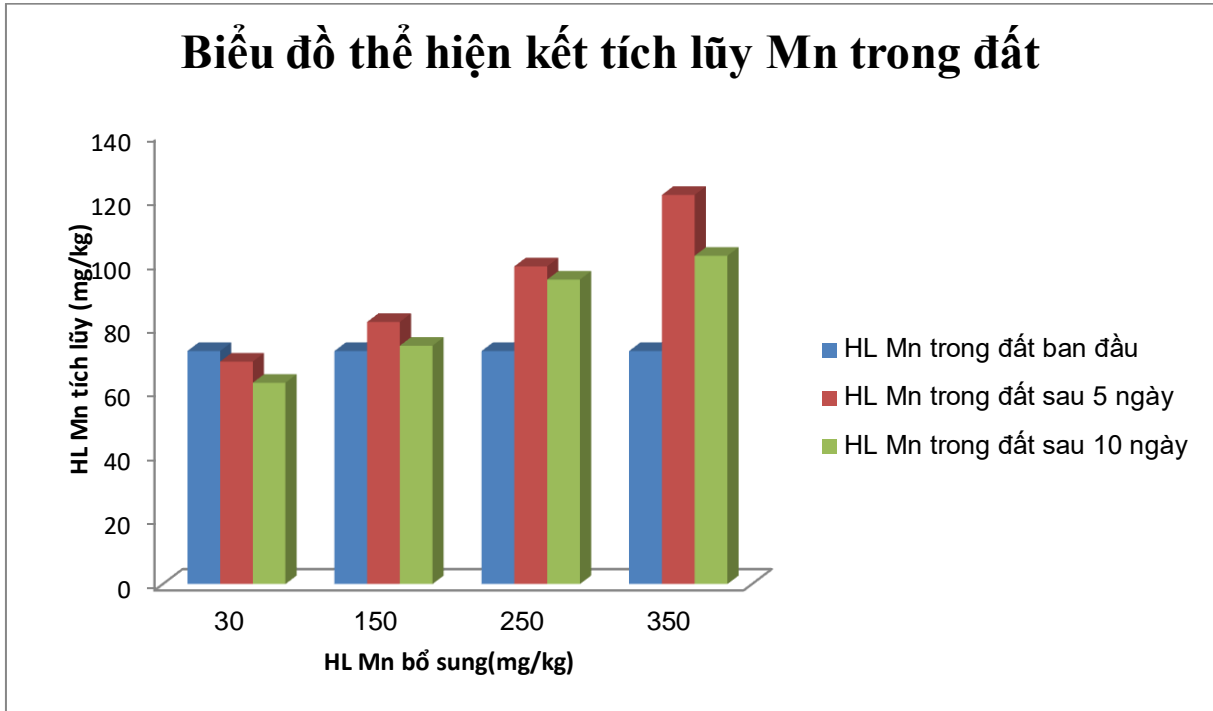
Hình 3.12: Hình ảnh cây rau cải có hiện tượng lá cây bị xoắn nhẹ sau 10 ngày phun bổ sung Mn

3.3.2. Kết quả khảo sát khả năng tích lũy của Mn trong rau cải

Tiến hành thí nghiệm như mục 2.5. Kết quả khảo sát hàm lượng Mn trong đất thể hiện trong bảng sau:

Bảng 3.8. Kết quả khảo sát hàm lượng Mn trong đất sau 5 ngày phun

STT	Hàm lượng Mn bổ sung (mg/kg)	Hàm lượng Mn trong đất ban đầu (mg/kg)	Hàm lượng Mn sau 5 ngày (mg/kg)	Hàm lượng Mn sau 10 ngày (mg/kg)
1	30	72,53	69,24	62,65
2	150	72,53	81,59	74,18
3	250	72,53	98,88	94,76
4	350	72,53	121,11	102,17



Hình 3.13. Hình biểu diễn khả năng tích lũy Mn trong đất

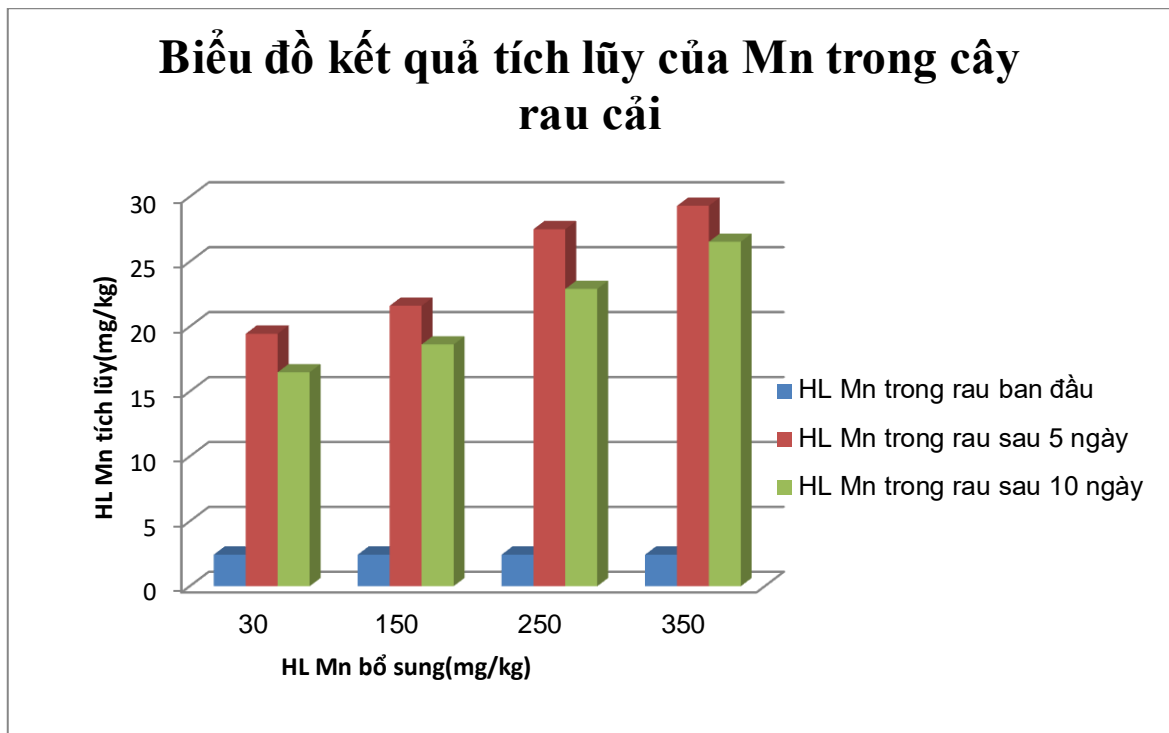
• **Nhận xét:**

Hàm lượng Mn tích lũy trong đất tăng dần theo hàm lượng Mn phun bổ sung.

Nguyên nhân hàm lượng Cu tích lũy trong đất giảm theo thời gian có thể do một phần đã bị cây hấp thụ.

Bảng 3.9: Kết quả khảo sát hàm lượng Mn trong (thân, lá) sau 5 ngày

Hàm lượng Mn bổ sung (mg/kg)	Hàm lượng Mn trong rau ban đầu (mg/kg)	Hàm lượng Mn trong rau sau 5 ngày (mg/kg)	Hàm lượng Mn trong rau sau 10 ngày (mg/kg)
30	2,43	19,45	16,48
150	2,43	21,6	18,62
250	2,43	27,5	22,9
350	2,43	29,3	26,53



Hình 3.14. Hình biểu diễn khả năng tích lũy Mn trong cây rau

*** Nhận xét:**

Hàm lượng Mn trong rau cải tăng dần theo hàm lượng Mn phun bổ sung. Sau 10 ngày rau vẫn xanh tốt, tuy nhiên trên lá bắt đầu có hiện tượng xoắn nhẹ

KẾT LUẬN

Sau khi nghiên cứu khả năng tích lũy đồng và mangan trong rau cải, em rút ra một số kết luận như sau:

1. Cây rau cải xanh có khả năng tích lũy đồng và mangan
2. Khi bổ sung một lượng đồng và mangan tăng dần trong đất thì khả năng tích lũy trong đất và rau cũng tăng dần
3. Khả năng tích lũy của Đồng và mangan trong đất và rau giảm dần theo thời gian (sau 10 ngày)
4. Đồng là nguyên tố vi lượng cần thiết cho sinh trưởng của rau cải. Rau cải xanh có khả năng chịu đựng trong môi trường đất có hàm lượng đồng lên 150 mg/kg, cây vẫn phát triển bình thường. Nhưng khi lượng đồng trong đất tăng đến 200mg/kg đất bị ô nhiễm gây ảnh hưởng đến sự phát triển của cây và đến khi lượng Cu tăng đến 300 mg/kg cây không có khả năng tồn tại trong môi trường này cây bị chết.
5. Mangan tương tự cũng là nguyên tố cần thiết cho sự sinh trưởng của cây rau cải xanh. Tuy nhiên khả năng chịu đựng đất ô nhiễm Mn cao hơn nhiều. Khi nồng độ Mn trong đất lên 350 mg/kg cây vẫn phát triển bình thường chỉ có hiện tượng xoắn lá nhẹ.

Tài liệu tham khảo

I. Tiếng Việt

- [1] Hoàng Anh Cung, Nguyễn Văn Hiền(1996), *nghiên cứu một số yếu tố ô nhiễm trên rau và xây dựng quy trình sản xuất rau sạch*. Báo cáo khoa học, Đại học Khoa học Tự Nhiên Hà Nội
- [4] Lê Thanh Nga(1995), *tóm tắt báo cáo Hội nghị khoa học về y học lao động toàn quốc lần thứ 2*, Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường.
- [5] Bộ Tài nguyên và Môi trường Việt Nam(2006), *Ảnh hưởng của KLN đến sức khỏe con người và vi sinh vật*.
- [6] Võ Văn Minh(2009), *Nghiên cứu khả năng hấp thụ một số KLN trong đất của cỏ vetiver và đánh giá hiệu quả cải tạo đất ô nhiễm*, luận án tiến sĩ khoa học môi trường, trường Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [8] Quy chuẩn Việt Nam QCVN 03- MT: 2015/BTNMT

II. Tiếng Anh

- [2] Alloway BJ and Ayres DC (1997), *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, London
- [3] Sylvia S.Mader (2004), *Biology*, TheMC Gran – Hill compaCues, American.
- [7] Kabata- pendias & Henryk Pendias, 1985, *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Inc, Flonda.
- [9] *Heavy metal toxicology*, Oxford, 1994
- [10] Packer & Walker, 1986