# BIOAVAILABLE CADMIUM AND ZINC IN SOIL IN SUGARCANE CULTIVATION AREA: MAE SOT, TAK PROVINCE

**Miss Thammananya Sakcharoen**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements**
**for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management**
**(Interdisciplinary Program)**
**Graduate School**
**Chulalongkorn University**
**Academic Year 2007**

**Copyright of Chulalongkorn University**

# การดูดซึมได้ของแคดเมียมและสังกะสีในดินในพื้นที่การเพาะปลูกอ้อยที่ อำเภอแม่สอด จังหวัดตาก

นางสาวธรรมนัญญา ศักดิ์เจริญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

501950

| | |
|---|---|
| Thesis Title | BIOAVAILABLE OF CADMIUM AND ZINC IN SOIL IN SUGARCANE CULTIVATION AREA: IN MAE SOT, TAK PROVINCE |
| By | Miss Thammananya Sakcharoen |
| Field of study | Environmental Management |
| Thesis Principal Advisor | Chantra Tongcumpou, Ph.D. |
| Thesis Co-advisor | Associate Professor Wasant Pongsapich, Ph.D. |

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Vice President
Acting Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairperson
(Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

.....Thesis Principal Advisor
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Associate Professor Wasant Pongsapich, Ph.D.)

.....External Member
(Preecha Phrammanee, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Jin Anotai, Ph.D.)

**ธรรมนัญญา ศักดิ์เจริญ : การดูดซึมได้ของแคดเมียมและสังกะสีในดินในพื้นที่การเพาะปลูกอ้อยที่ อำเภอแม่สอด จังหวัดตาก. (BIOAVAILABLE CADMIUM AND ZINC IN SOIL IN SUGARCANE CULTIVATION AREA: MAE SOT, TAK PROVINCE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร.จันทรา ทองคำเภา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ.ดร. วสันต์ พงศาพิชญ์,88 หน้า.**

**ปัจจุบันนี้มีหลายวิธีเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่ดูดซึมได้โดยพืชในดิน วิธีสกัดด้วย อีดีทีเอ ดีพีเอ และแคลเซียมคลอไรด์ ซึ่งจัดเป็นสารสกัดที่นำมาใช้สกัดโลหะที่อยู่ในรูปแบบที่ดูดซึมได้โดยพืช และการสกัดลำดับส่วนด้วยลำดับแรกโดยใช้กรดแอซีติกเป็นสารสกัดตามมาตรฐานวิธีการสกัดลำดับส่วนของดินและตะกอนดินของยุโรป (Community Bureau of Reference: BCR) เป็น 4 วิธีการสกัดที่เลือกใช้ในการศึกษาครั้งนี้ โดยการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีการสกัดดังกล่าวที่เหมาะสมที่สุดในการตรวจหาแคดเมียมและสังกะสีที่อยู่ในรูปแบบที่ดูดซึมได้โดยพืช ในตัวอย่างดินที่เก็บจากพื้นที่ปนเปื้อนในอำเภอแม่สอด จังหวัดตาก ซึ่งปัจจุบันทำการปลูกอ้อย ตัวอย่างดินและอ้อยจากตำแหน่งเดียวกันจำนวน 78 ตัวอย่างในพื้นที่การเพาะปลูกอ้อยถูกเก็บมาเพื่อการศึกษาในครั้งนี้ ตัวอย่างอ้อยถูกแบ่งออกเป็น 6 ส่วนเพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของเคดเมียมและสังกะสี ได้แก่ ราก ลำต้นใต้ดิน ชานอ้อย น้ำอ้อย ใบ และยอด โดยตัวอย่างทั้งหกส่วนถูกนำมาย่อยสลายให้อยู่ในรูปสารละลายและวิเคราะห์หาปริมาณโลหะทั้งสองด้วย เครื่องวิเคราะห์ Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) นอกจากนี้ในการศึกษาครั้งนี้ได้มีการตรวจวัด คุณสมบัติของตัวอย่างดินได้แก่ ค่าพีเอช ค่าออกซิเดชั่น- รีดักชั่นและปริมาณอินทรียวัตถุ ทั้งนี้ผลการศึกษาปริมาณแคดเมียมและสังกะสีเฉลี่ยในอ้อยพบว่า สำหรับส่วนที่อยู่ใต้ดิน ได้แก่ รากและลำต้นใต้ดิน มีปริมาณความเข้มข้นของแคดเมียมและสังกะสีสูงกว่าทุกส่วนที่อยู่เหนือดิน อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาและวิเคราะห์ในด้านปริมาณโลหะสะสม พบว่าในส่วนที่อยู่เหนือดินมีปริมาณแคดเมียมและสังกะสีที่สะสมโดยน้ำหนักจะมีมากกว่า (ชานอ้อย น้ำอ้อย ใบ และยอด)**

**ข้อมูลวิเคราะห์จากการทดลองระหว่างแคดเมียมและสังกะสีที่มีในอ้อยและในดิน ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ความสัมพันธ์กับปริมาณการดูดซึมได้ของแคดเมียมและสังกะสีในดินที่ได้จากการสกัดด้วยวิธีการสกัดทั้ง 4 วิธีดังกล่าวข้างต้น โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป SPSS เวอร์ชั่น 11.5 โดยการหาสัมประสิทธ์ความสัมพันธ์แบบเสปียร์แมน ของแปดคู่ความสัมพันธ์ของแต่ละโลหะ ผลการวิเคราะห์โดยโปรแกรม SPSS พบว่าวิธีการสกัดด้วยอีดีทีเอ เป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีค่าความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่ดูดซึมได้ของแคดเมียมและสังกะสีในดินและในอ้อย มากกว่าการสกัดด้วยวิธีอื่นๆ ทั้งนี้จึงสรุปได้ว่าวิธีการสกัดด้วยการสกัดลำดับส่วนด้วยลำดับแรกโดยใช้กรดแอซีติกและอีดีทีเอ เป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดสำหรับพื้นที่นี้ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการตรวจหาแคดเมียมและสังกะสีในดินเพื่อลดความยุ่งยากในการวิเคราะห์ในอ้อยได้**

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....
ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

##4989428720:MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD:BIOAVAILABLE / CADMIUM AND ZINC / SINGLE EXTRACTION PROCEDURES / SUGARCANE

THAMMANANYA SAKCHAROEN: BIOAVAILABLE CADMIUM AND ZINC IN SOIL IN SUGARCANE CULTIVATION AREA: MAE SOT, TAK PROVINCE. THESIS PRINCIPAL ADVISOR: CHANTRA TONGCUMPOU, Ph.D., THESIS COADVISOR: ASSOC. PROF. WASANT PONGSAPICH, Ph.D., 88 pp.

There are several methods for determination of metals in soil. Among these, EDTA, DTPA and $CaCl_2$ as a single extractant and another sequential extract using the first step of Community Bureau of Reference (BCR) procedure (using acetic acid) were selected for this study to determine bioavailable of cadmium (Cd) and zinc (Zn) from contaminated soil samples from Mae Sot, Tak Province. In order to examine which procedure is the most suitable for this contaminated area, sugarcane samples were also collected from the same site of soil sampling. Total Cd and Zn concentrations were analyzed from six parts of sugarcane; root, underground stem, bagasse, juice, leave and top. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) was used for determination concentrations of the metals. In addition, soil properties were measured such as pH, oxidation-reduction potential (Eh) and organic matter content (OM). The result shows that for the underground part (root) has highest concentration of Cd and Zn. However, if it is considered in term of metal accumulated in mass, both total quantities of the two metals accumulated more in above ground parts.

The correlation coefficient analysis was performed using SPSS version 11.5. Spearman correlation coefficient was determined by correlating total metal contents in soil and sugarcane with extractable metals from soil by four different extraction procedures. To examine the most suitable extraction procedures used in this area at Mae Sot, Tak province. The results shows that most suitable extraction method that yield high correlation with the bioavailable Cd and Zn are BCR1 and EDTA extraction procedure. The result gives a significant correlation both; between total Cd and Zn in soil with available Cd and Zn in soil; as well as available Cd and Zn in soil with Cd and Zn in sugarcane. This may indicate that to predict Cd and Zn uptake to sugarcane, BCR1 and EDTA methods may be the suitable procedures in order to avoid complication of determination in sugarcane.

Field of study:Environmental Management.. Student's signature:Thammananya Sakcharoen.
Academic year:2007..... Principal advisor's signature:Ch.T.
Co-advisor's signature:Wasant

# ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to propose my first sincere gratitude to my advisor, Dr. Chantra Tongcumpou for her kindness to give me a good opportunity to carry out my thesis, providing useful information and suggestion during this work. Her continuous encouragement and support has always been an inspiration and a source of energy for me. It would not be successful without a kindness advisor. Also I would like to thank my co-advisors, Associate Prof. Dr. Wasant Pongsapich for proof reader my work and his guidance and valuable advice in this research.

I also extend my warm and sincere thanks to the thesis committee chairman, Associate Prof. Dr. Manaskorn Rachakornkij, and the thesis committee members, Dr. Preecha Phrammanee and Associate Prof. Dr. Jin Arnothai, for their detailed review, encouragement, helpful suggestions, and constructive criticism. Furthermore, I wish to express my thanks to the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous waste Management (NCE-EHWM) for providing me the research funding and supporting facilities to complete this work. I would also like to thank Graduate School, Chulalongkorn University for financial support to my research.

My gratefully sends to Miss Chantana Intim for instruction all instruments in laboratory, especially ICP measurements and Mr. Mongkonchai Atsavadithalert for his help to collect samples at Mae Sot District, Tak Province and his guidance in this research.

Finally, my gratitude goes to my parents for their love understanding, consolation, and encouragement for my success in this study and my friend, especially Miss Pensiri Akkajit for her helpful in everything during thesis time.

# CONTENTS

page


Abstract (Thai).....iv

Abstract (English).....v

Acknowledgements.....vi

Contents.....vii

List of Tables.....x

List of Figures.....xi

List of Abbreviations.....xii

CHAPTER I INTRODUCTION.....1

1.1 Introduction.....1

1.2 Objective.....3

1.3 Hypotheses.....3

1.4 Scope of the Study.....3

1.5 The benefits of the study.....5

CHAPTER II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW.....7

2.1 Zinc.....7

2.1.1 Zinc in Soil.....7

2.1.2 Zinc in Plants.....10

2.1.3 Factors Affecting Mobility and Bioavailability of Zinc.....12

2.2 Cadmium.....14

2.2.1 Cadmium in soils.....14

2.2.2 Cadmium in plant.....17

2.2.3 Factors Affecting Mobility and Bioavailability of Cadmium.....18

page

2.3 Extraction procedures.....20
2.3.1 Single Extraction Procedures.....21
2.3.1.1 EDTA .....22
2.3.1.2 DTPA.....22
2.3.1.3 $CaCl_2$.....23
2.3.2 Sequential extraction.....23
2.4 Literature reviews.....24

CHAPTER III METHODOLOGY.....30
3.1 Sample Collection.....30
3.1.1 Soil sample.....30
3.1.2 Sugarcane Sample.....31
3.2 Sample Preparations.....31
3.3 Reagents and glassware.....31
3.4 Total digestion.....32
3.5. Extraction Procedures.....32
3.5.1 EDTA procedure.....33
3.5.2 DTPA procedure.....33
3.5.3 $CaCl_2$ procedure.....33
3.5.4 First -step BCR procedure.....33
3.6 Quality Assurance and Quality control.....34
3.7 Statistic Analysis.....34

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....35
4.1 Soil properties.....35
4.2 Cd and Zn in soil.....36
4.3 Cd and Zn in sugarcane.....38
4.4 Correlation Analysis.....42

page

CHAPTER V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....48
5.1 Conclusions.....48
5.1 Recommendations.....51

REFERENCES.....52

APPENDICES.....58
APPENDIX A.....58
APPENDIX B.....61
APPENDIX C.....64
APPENDIX D.....70

BIOGARPHY.....88

# LIST OF TABLES



**Table** **Page**


3.1 Parameters and Analysis method for physical and chemical properties of soil samples.....30

3.2 Extraction procedures used in the experiment Physical and Chemical properties of the studied surfactants.....34

4.1 Some physical chemical properties of soils samples in this study....36

4.2 Concentrations of total and available Cd and Zn in soil samples determined by different procedures.....38

4.3 Concentration of total Cd in each parts of sugarcane samples.....40

4.4 Concentration of total Zn in each parts of sugarcane samples.....40

4.5 Accumulated amount of Cd (mg) in each parts of sugarcane samples41

4.6 Accumulated amount of Zn (mg) in each parts of sugarcane samples41

4.7 Analysis result of normal distribution test for Cd in soil, and sugarcane samples.....42

4.8 Analysis result of normal distribution test for Zn in soil, and sugarcane samples.....43

4.9 Spearman Correlation Coefficient between total Cd in soil and four extraction procedures (BCR1, EDTA, DTPA and $CaCl_2$).....43

4.10 Spearman Correlation Coefficient between total Zn in soil and four extraction procedures (BCR1, EDTA, DTPA and $CaCl_2$).....44

4.11 Spearman Correlation Coefficient between total Cd in sugarcane (root, underground stem, bagasse, juice, top and leaves) and four extraction procedures (BCR1, EDTA, DTPA and $CaCl_2$)... .....45

4.12 Spearman Correlation Coefficient between total Zn in sugarcane (root, underground stem, bagasse, juice, top and leaves) and four extraction procedures (BCR1, EDTA, DTPA and $CaCl_2$).....46

# LIST OF FIGURES



**Figure** **page**


1.1 Schematic diagram of scope of the study.....5

2.1 Ionic species and compounds of Zn occurring in soils.....8

2.2 Influence of soil pH on adsorption of Zn at (a) 20 ppm (b) 40 ppm Zn levels in initial solutions and on formation of soluble Zn-organic complexes in the solution of loamy silt soil.....8

2.3 Variation in Zn species in soils under sludge application: (A) unsludged soil, (B) sludged soil. Zn species: ($F_1$) easily soluble ;($F_2$)exchangeable; ($F_3$)associated with hydrous oxides; ($F_4$) bound to organic matter; and ($F_5$) residual.....9

2.4 Solubility of $Cd^{2+}$ in soils as a function of soil pH, equilibration with 15, 25, and 100 μg Cd per 2 g of soil.....15

2.5 Variation in Cd species in soils under sludge application: (A) unsludged soil, (B) sludged soil. Cd species: ($F_1$) easily soluble; ($F_2$) exchangeable; ($F_3$) associated with hydrous oxides; ($F_4$) bound to organic matter; and ($F_5$) residual.....16

# LIST OF ABBREVIATIONS

| | |
|---|---|
| Al | Aluminum |
| °C | Degree Celsius |
| µm | micrometer |
| BCR | Community Bureau of Reference |
| BCR1 | Exchangeable Fraction |
| $CaCl_2$ | Calcium Chloride |
| Cm | Centimeter |
| CEC | Cation Exchange Capacity |
| Cd | Cadmium |
| $CH_3COOH$ | Acetic acid |
| CRM | Certify reference material |
| DTPA | Diethylene triamine pentaacetic acid |
| E | End crop |
| EDTA | Ethylenediaminetetraacetic acid |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| Fe | Iron |
| GIS | Geographic Information System |
| g | Gram |
| GPS | Global Positioning System |
| HR | Half crop |
| Hr | Hour |
| HOAc | Acetic acid |
| $H_2O$ | Water |
| $H_2O_2$ | Hydrogen peroxide |
| $HNO_3$ | Nitric acid |
| ICP-OES | Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers |
| Kd | isotopic distribution coefficient |
| $KNO_3$ | Potassium Nitrate |
| L | Liter |

| | |
|---|---|
| M | Mole |
| mm | millimeter |
| mg/kg | Milligram per kilogram |
| mg/L | Milligram per liter |
| mL | Milliliter |
| Mn | Manganese |
| mol/L | Mole per liter |
| $NH_4OAc$ | Ammonium acetate |
| OM | Organic Matter |
| ORP | Oxidation-Reduction Potential |
| P | Phosphorus |
| ppm | Part per million |
| ug/l | microgram per liter |
| r | Spearman correlation coefficient |
| rpm | Round per minute |
| S | Sulfide |
| SM&T | Standards, Measurements and Test program |
| TEA | Triethanolamine |
| mV | Mill Volt |
| v/v | Volume per volume |
| v/v/v | Volume per volume per volume |
| w/v | Weight per volume |
| Zn | Zinc |