

EFFECTS OF OTHER METALS ON CADMIUM UPTAKE BY SUGARCANE

Miss Pensiri Akkajit

**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

แคลเซียมในรูปดูดซึมได้และผลกระทบของโลหะอื่น ๆ ต่อการดูดซึมของแคลเซียม โดยอ้อย

นางสาวเพ็ญศิริ เอกจิตต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

501955

เพ็ญศิริ เอกจิตต์ : แคลเมียมในรูปดูดซึมได้และผลกระทบของโลหะอื่นๆต่อการดูดซึมของ
แคลเมียมโดยอ้อย. (EFFECTS OF OTHER METALS ON CADMIUM UPTAKE BY
SUGARCANE) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร. จันทรา ทองคำเภา, อ.ที่ปริกษา
วิทยานิพนธ์ร่วม: รศ.ดร. วสันต์ พงสาพิชญ์, 105 หน้า.

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาผลกระทบของโลหะอื่นๆ (ทองแดง เหล็ก แมงกานีส ตะกั่ว และ สังกะสี) และพารามิเตอร์ของดิน (ค่าพีเอช ค่ารีด็อก และปริมาณสารอินทรีย์ในดิน) ต่อการดูดซึมของแคลเมียมโดยอ้อย ตัวอย่างดินและอ้อยในการศึกษานี้เก็บจากพื้นที่ปนเปื้อนแคลเมียมและสังกะสีซึ่งอยู่ในบริเวณใกล้เคียงที่ตั้งเหมืองสังกะสี ในเขตอำเภอแม่สอด จังหวัดตาก ทั้งนี้ทั้งตัวอย่างดินและอ้อยวิเคราะห์หาโลหะทั้ง 6 ตัวในรูปปริมาณรวม (Total concentration) ทำโดยวิธีการย่อย (US EPA, Method 3052) และในรูปแบบที่สามารถดูดซึมได้ (Bioavailability) โดยวิธีสกัดลำดับชั้น ชั้นที่หนึ่งและสอง (the Standards, Measurements and Testing Programme, SM&M) โดยตรวจวัดความเข้มข้นของโลหะในห้องปฏิบัติการด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers (ICP-OES) ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า ดินมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีค่อนข้างแปรปรวน ดินส่วนใหญ่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (ค่า พีเอช) อยู่ระหว่าง 5.79 ถึง 8.07 ค่าปริมาณสารอินทรีย์ในดิน (OM) อยู่ระหว่าง 0.52 ถึง 4.16 กรัมต่อกิโลกรัมดิน และค่ารีด็อก อยู่ระหว่าง -291.1 ถึง 347.9 มิลลิโวลต์ ค่าดัชนีของโลหะที่สกัดลำดับชั้นที่ 1 (BCR1) คือแคลเมียม แมงกานีส สังกะสี ตะกั่ว ทองแดง และเหล็ก ตามลำดับ ความเข้มข้นของโลหะทุกตัวพบมากในราก เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำอ้อยและชานอ้อยซึ่งบอกเป็นนัยว่าโลหะถูกดูดซึม เก็บ และสะสมไว้ในรากมากกว่าโยกย้ายไปที่หน่อของอ้อย

การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (PCA) และการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ (correlation analysis) ได้แสดงผลที่สอดคล้องกันโดยแสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาและหรือความสัมพันธ์ระหว่างโลหะทั้งสามตัวนี้ (แคลเมียม สังกะสี ตะกั่ว) ทั้งรูปปริมาณรวมและรูปดูดซึมได้ อีกทั้งแคลเมียมทั้งหมดในส่วนต่างๆ (ราก ลำต้น ใต้ดิน ชานอ้อย น้ำอ้อย ยอด และใบ) ของตัวอย่างอ้อยอายุ 10 เดือน ถูกนำมาวิเคราะห์ความสัมพันธ์และพบว่าผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์ในส่วนแรกที่พบว่าแคลเมียมและสังกะสีในรูปดูดซึมได้ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของสเปียร์แมน เท่ากับ 0.473* และ 0.431* อย่างมีนัยสำคัญตามลำดับ

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม
ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อนิสิต.....*Pensin A.*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....*P.*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....*วสันต์*

4989487720 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: BCR SEQUENTIAL EXTRACTION / CADMIUM / PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA) / SOIL PROPERTIES / SUGARCANE

PENSIRI AKKAJIT: EFFECTS OF OTHER METALS ON CADMIUM

UPTAKE BY SUGARCANE. THESIS PRINCIPAL ADVISOR: CHANTRA

TONGCUMPOU, Ph.D., THESIS COADVISOR: ASSOC. PROF. WASANT

PONGSAPICH, Ph.D., 105 pp.

Effect of other metals (Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) and soil properties (pH, organic matter (OM) and oxidation-reduction potential (ORP)) on bioavailable cadmium uptake to sugarcane grown in contaminated area nearby the zinc mine deposit, Mae Sot, Tak province, was investigated. Soil and sugarcane samples (root, bagasse and juice) were collected to characterize the bioavailable fraction by comparing weakly bound fraction with the total metal content using ICP-OES spectrometer. Acid digestion (US EPA, Method 3052) and the first-two steps of BCR sequential extraction proposed by the Standards, Measurements and Testing Programme (SM&M) had been applied for determination of total metals and available metals, respectively. Studied soil samples showed a wide range of physicochemical properties: pH (5.79 to 8.07); OM (0.52 to 4.16 g/kg soil); ORP (-291.1 to 347.9). Of the elements studies, cadmium has a highest mobility since it presents the highest content in the first fraction (BCR1) followed by Mn, Zn, Pb, Cu and Fe, respectively. The concentration of all metals was high in root rather than juice and bagasse of sugarcane. This may imply that metals were absorbed, accumulated, and retained by the roots rather than translocated through shoot.

Principal Component Analysis (PCA) together with correlation analysis showed supporting results to each other, implying that some interactions and/or relations existed among these metals (Cd, Pb and Zn) in both available and total forms. In addition, total Cd accumulated in 10 months sugarcane samples were analyzed for whole parts (root, underground stem, bagasse, juice, top and leave) and the result agrees with the first part that available Cd and available Zn in soil exhibits the correlation coefficient (r) = 0.473* and 0.431* at significant level 0.05, respectively.

Field of study: Environmental Management

Academic year: 2007

Student's signature: *Pensiri A.*

Principal Advisor's signature:..... *Chantra Tongcum*

Co-advisor's signature:..... *Wasant.*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep sincere gratitude to my thesis advisor, Dr. Chantra Tongkumpou for her valuable suggestion, assistance and strong encouragement throughout the thesis work. I am deeply indebted to my co-advisor Associate Prof. Dr. Wasant Pongsapich whose help, stimulating suggestions for the writing of this thesis. Special respect and thanks are also extended Mr. Mongkonchai Assawadithalerd for his great help in the field and laboratory throughout the studies. The author is thankful to Ms. Chantana Intim for the assistance and guidance with the ICP-OES. Suggestions and assistance from others are gratefully appreciated.

I also extend my warm and sincere thanks to the thesis committee chairman, Assistant Prof. Dr. Manaskorn Rachakornkij, and the thesis committee members, Dr. Pipat Weerathaworn and Associate Prof. Dr. Jin Anotai for their detailed review, encouragement, helpful suggestions, and constructive criticism.

Moreover, I would like to express gratitude to all staffs and friends at International Postgraduate Programs in the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management (NCE-EHWM). My colleagues Ms. Thammananya Sakjareon was of great help in difficult times, interest and valuable hints. Most of all, this work would not have been possible without their moral support. Especially I am obliged to Ms. Pipan Pitayanon for all her help and assistance on the statistical studies, importantly, NCE-EHWM for funding.

CONTENTS

	page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	xi
List of Figures.....	xii
List of Abbreviations.....	xiii

CHAPTER

I	INTRODUCTION.....	1
	1.1 General statement.....	1
	1.2 Objectives.....	3
	1.3 Hypothesis.....	3
	1.4 Scope of work.....	3
	1.5 Benefits of this study.....	5
II	THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS.....	6
	2.1 Bioavailability.....	6
	2.2 Sequential Extraction.....	7
	2.3 Soil parameters affecting metal uptake.....	10
	2.3.1 Soil pH.....	11
	2.3.2 Oxidation-reduction potential (ORP).....	12
	2.3.3 Soil Organic matter (OM).....	12
	2.4 Six interested metals.....	13
	2.4.1 Cadmium (Cd).....	13
	2.4.2 Copper (Cu).....	14
	2.4.3 Iron (Fe).....	14

CHAPTER

	2.4.4 Manganese (Mn).....	15
	2.4.5 Lead (Pb).....	15
	2.4.6 Zinc (Zn).....	16
	2.5 Interaction of Cadmium with Other Metals.....	17
	2.6 Principal Component Analysis (PCA).....	18
	2.7 Literature Reviews.....	19
III	METHODOLOGY.....	26
	3.1 Introduction.....	26
	3.2 Study Sites.....	27
	3.3 Sample collection and preparation.....	27
	3.3.1 Soil sample collection and preparation.....	27
	3.3.2 Sugarcane sample collection and preparation.....	28
	3.4 Soil Analysis.....	28
	3.4.1 Soil properties determination.....	28
	3.4.1.1 Soil pH.....	28
	3.4.1.2 Soil organic matter content (OM).....	28
	3.4.1.3 Oxidation-reduction potential (ORP).....	28
	3.4.2 Metal determination in soil samples.....	29
	3.4.2.1 Total digestion (EPA 3052).....	29
	3.4.2.2 BCR sequential extraction.....	29
	3.5 Sugarcane analysis	31
	3.5.1 Total digestion (EPA 3052).....	32
	3.5.2 Total digestion (Tri-acid digestion).....	32
	3.6 Quality Control.....	32

CHAPTER	page
3.7 Analytical methods.....	32
3.8 Data analysis.....	33
 IV RESULTS AND DISCUSSION.....	 34
4.1 The physicochemical parameters.....	34
4.2 Total Metal concentrations in soil samples.....	35
4.3 Uptake of metals by sugarcane.....	36
4.4 Sequential Extraction.....	40
4.5 The Fractionation Patterns of the Metals.....	44
4.6 Validation of the method	47
4.7 Correlation Analysis.....	47
4.7.1 Principal Component Analysis (PCA).....	47
4.7.2 Correlation of available Cd in soil (BCR1) and soil properties.....	 51
4.7.3 Correlation of available Cd in soil (BCR1) and factors in the first component (PC1)	 52
4.7.4 Correlation of available (BCR1) and total metals in sugarcane.....	 54
 V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	 56
5.1 Conclusions.....	56
5.2 Recommendations.....	57
 REFERENCES.....	 59
 APPENDICES.....	 68
APPENDIX A	69

	page
APPENDIX B.....	70
APPENDIX C.....	71
APPENDIX D.....	72
APPENDIX E.....	74
APPENDIX F.....	77
APPENDIX G.....	79
APPENDIX H.....	97
APPENDIX I.....	101
BIOGRAPHY.....	105

LIST OF TABLES

Table		page
2.1	The three-step BCR sequential extraction.....	10
4.1	Physicochemical parameters of studied soils.....	34
4.2	Descriptive statistics of elemental concentrations (mg/kg) in 81 soil samples by total digestion	36
4.3	Descriptive statistics of elemental concentrations (mg/kg) in 81 sugarcane samples (root, bagasse and juice).....	37
4.4	Descriptive statistics of elemental concentrations in 81 soil samples (mg/kg) by BCR1 and 2.....	40
4.5	Relative chemical distribution (%) of six interested metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) in BCR1, BCR2 and the sum of BCR1 and 2...44	44
4.6	The certified and measured reference material (CRM025-050).....	47
4.7	Structure matrix.....	49
4.8	Spearman correlation coefficients (r) of available Cd and soil parameters.....	52
4.9	Spearman correlation coefficients (r) of available Cd and factors in the first component (PC1) of principal component analysis(PCA)..	53
4.10	Spearman Correlation coefficients (r) of available (BCR1) and total metals concentrations in sugarcane (root, underground stems, bagasse, juice, top, and leaves).....	54

LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	The association of micronutrient (M) in soil solution.....	9
3.1	Experimental design in this study	26
3.2	First-two steps BCR Sequential Extraction Scheme.....	31
4.1	The mean metal concentrations in 81 soil and sugarcane samples (root, bagasse and juice).....	38
4.2	The six elements (Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) concentration by Total, BCR1 and BCR2 (a) Total and the sum of BCR1 and 2 (b).....	43

LIST OF ABBREVIATIONS

μM	micromole
μm	micrometer
BCR	Community Bureau of Reference
BCR1	Exchangeable Fraction
BCR2	Reducible Fraction
CEC	Cation Exchange Capacity
CRM	Certified Reference Material
DTPA	Diethylene triamine pentaacetic acid
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
g	Gram
g/kg	Gram per kilogram
GPS	Global Positioning System
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers
L	Liter
M	Mole
mg/dm^3	milligram per cubic decimeter
mg/kg	Milligram per kilogram
mL	Milliliter
mol/L	Mole per liter
mV	Millivolt
$\text{M}\Omega$	Mega ohm
OM	Organic Matter
ORP	Oxidation-Reduction Potential
PCA	Principal Component Analysis
PCs	Principal Components
PTFE	polytetrafluoroethene
<i>r</i>	Spearman correlation coefficient
rpm	Round per minute