

SPATIAL AND TEMPORAL VARIATIONS, AND SOURCE IDENTIFICATION
OF TOXIC TRACE METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATES
IN BANGKOK

Miss Thitima Rungratanaubon

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Environmental Science
(Interdisciplinary Program)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

การผันแปรเชิงพื้นที่และเวลา และการจำแนกแหล่งที่มาของโลหะปริมาณน้อยที่เป็นพิษ
ในอนุภาคจากอากาศในกรุงเทพฯ

นางสาว จีติมา รุ่งรัตนอุบล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

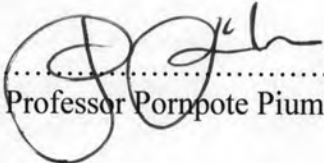
ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

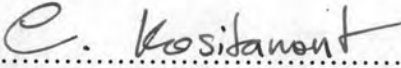
511536

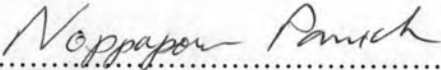
Thesis Title SPATIAL AND TEMPORAL VARIATIONS, AND
SOURCE IDENTIFICATION OF TOXIC TRACE
METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATES IN
BANGKOK
By Miss Thitima Rungratanaubon
Field of study Environmental Science
Thesis Advisor Associate Professor Noppaporn Panich, D.Eng.
Thesis Co-advisor Supat Wangwongwatana, Ph.D.

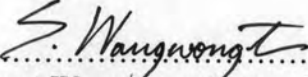
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Doctoral Degree


 Dean of the Graduate School
(Associate Professor Pornpote Piumsomboon, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE

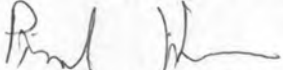
 Chairman
(Assistant Professor Charnwit Kositanont, Ph.D.)

 Thesis Advisor
(Associate Professor Noppaporn Panich, D.Eng.)

 Thesis Co-advisor
(Supat Wangwongwatana, Ph.D.)

 Member
(Associate Professor Wongpun Limpaseni)

 Member
(Assistant Professor Surat Bualert, Ph.D.)

 External Member
(Pinsuda Viravathana, Ph.D.)

ฐิติมา รุ่งรัตนอุบล : การผันแปรเชิงพื้นที่และเวลา และการจำแนกแหล่งที่มาของโลหะปริมาณน้อยที่เป็นพิษในอนุภาคจากอากาศในกรุงเทพฯ (SPATIAL AND TEMPORAL VARIATIONS, AND SOURCE IDENTIFICATION OF TOXIC TRACE METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATES IN BANGKOK) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. นภาพพร พานิช อ. ที่ปรึกษาร่วม: ดร. สุพัฒน์ หวังวงศ์วัฒนา, 107 หน้า.

ตัวอย่างฝุ่นในอากาศถูกเก็บจากพื้นที่ในกรุงเทพฯ โดยใช้เครื่องเก็บตัวอย่างอากาศชนิด High Volume โดยมีระยะเวลาในการเก็บตั้งแต่ มีนาคม 2549 ถึง มีนาคม 2550 พื้นที่ในการเก็บตัวอย่างได้แก่ โรงพยาบาลจุฬาลงกรณ์ (CH) เคหะชุมชนห้วยขวาง (HCH) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (MST) และ ที่ทำการไปรษณีย์ราชग्रบูรณะ (RPO) ซึ่งเป็นตัวแทนของพื้นที่ย่านธุรกิจและการค้า พื้นที่ชุมชนที่พักอาศัย พื้นที่หน่วยงานราชการที่มีการจราจรหนาแน่น และ พื้นที่อุตสาหกรรม ตามลำดับ ทำการตรวจวัดปริมาณโลหะจำนวน 11 ชนิด ได้แก่ Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb และ Zn โดยใช้เครื่อง ICP-AES จากการศึกษาพบว่า ค่าเฉลี่ยปริมาณฝุ่นรวม (TSP) ในอากาศที่เก็บได้ มีค่า 114.96, 110.93, 111.11, และ 144.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ สำหรับพื้นที่ CH, HCH, MST, และ RPO ตามลำดับ โลหะที่พบในปริมาณมาก ได้แก่ Na, K, Al, Fe และ Zn ในขณะที่ Cd และ Cr มีปริมาณน้อยในทุกพื้นที่ ปริมาณของฝุ่น TSP และโลหะที่เป็นองค์ประกอบในฝุ่นที่พบในพื้นที่ RPO จะมีค่ามากกว่าในพื้นที่อื่น รูปแบบของการผันแปรตามฤดูกาลของความเข้มข้นฝุ่น TSP และโลหะในทุกพื้นที่มีความคล้ายคลึงกัน โดยพบว่าความเข้มข้นของโลหะมีค่าต่ำในช่วงฤดูฝนและเพิ่มขึ้นในช่วงฤดูแล้ง โดย Na พบมากในช่วงฤดูฝน ในขณะที่ Al, K และ Zn พบมากในช่วงฤดูร้อน Cu เป็นโลหะชนิดเดียวที่มีปริมาณค่อนข้างคงที่ในทุกฤดู โลหะที่ตรวจวัดแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม ตามค่า Enrichment Factor (EF) ซึ่งใช้ Fe เป็นธาตุมาตรฐาน ได้แก่ กลุ่มที่มีค่า EF ต่ำกว่า 10 ซึ่งบ่งว่าเป็นโลหะที่มีแหล่งกำเนิดจากเปลือกโลก ได้แก่ Al, Cr, K, และ Mn กลุ่มที่มีค่า EF ในช่วง 10 ถึง 100 ได้แก่ Na และ Ni และกลุ่มที่มีค่า EF มากกว่า 100 ซึ่งบ่งว่าเป็นโลหะที่มีแหล่งกำเนิดจากกิจกรรมของมนุษย์ ได้แก่ Cd, Cu, Pb, และ Zn การวิเคราะห์สหสัมพันธ์ทางสถิติของเพียร์สัน (Pearson's correlation) แสดงให้เห็นว่า โลหะส่วนใหญ่มีความสัมพันธ์กันระดับปานกลางถึงน้อย นอกจากนี้ โลหะยังมีแนวโน้มที่ไม่สัมพันธ์กับค่าพารามิเตอร์ทางอุตุนิยมวิทยา จากการสกัดปัจจัยโดยวิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (Principle Component Analysis: PCA) ซึ่งเป็นแบบจำลองตัวรับหลายตัวแปร พบว่ามี 3 ปัจจัยในพื้นที่ HCH และ CH และมี 4 ปัจจัยในพื้นที่ RPO และ MST ผลลัพธ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ปัจจัย แสดงถึงแหล่งกำเนิดหลักที่เป็นไปได้ที่มีผลต่อความเข้มข้นของฝุ่น TSP โดยพบว่า แหล่งที่มาหลักของอนุภาคในอากาศที่พบในทุกพื้นที่ ได้แก่ ฝุ่นดิน การเผาชีวมวล และการจราจรของยานพาหนะ

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อนิสิต..... *ฐิติมา รุ่งรัตนอุบล*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *สุพัฒน์ หวังวงศ์วัฒนา*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

##4689707520: MAJOR ENVIRONMENTAL SCIENCE

KEY WORD: AIR POLLUTION / TSP / PARTICULATE / ELEMENT / BANGKOK
 THITIMA RUNGRATANAUBON: SPATIAL AND TEMPORAL
 VARIATIONS, AND SOURCE IDENTIFICATION OF TOXIC TRACE
 METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATES IN BANGKOK. THESIS
 ADVISOR: ASSOC. PROF. NOPPAPORN PANICH, D.Eng, THESIS
 COADVISOR: SUPAT WANGWONGWATANA, Ph.D 107 pp.

Airborne particulate samples were collected in Bangkok, Thailand using High Volume air samplers for a year from March 2006 to March 2007. The sampling sites were the Chulalongkorn Hospital (CH), the Huay-Khwang Community Housing (HCH), the Ministry of Science and Technology (MST) and the Ratburana Post Office (RPO) represented as business and commercial, residential, government offices with congested traffic and industrial areas, respectively. The 11 metals, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb and Zn are quantified by ICP-AES in the study. The average concentrations of Total Suspended Particulate (TSP) at CH, HCH, MST, and RPO are 114.96, 110.93, 111.11, and 144.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Major metals found in the study are Na, K, Al, Fe and Zn, while Cd and Cr are hardly found in sites. The amount of TSP and metal compositions found at RPO are higher than other sites. The seasonal variation pattern for the concentrations of TSP and metals at all sites are quite similar. The metal concentrations are low during rainy season and increase through dry season. Na is mostly found in winter while Al, K and Zn are mostly found in summer. Cu is observed the only metal which has similar amount in all different seasons. Metals measured in the study can be classified into three groups according to their EF values using Fe as reference material. The first group with EF values lesser than 10 which indicate metals from crustal sources includes Al, Cr, K, and Mn. The second group with intermediately enriched EF (EF values between 10 and 100) is Na, and Ni. The last group is metals with EF values greater than 100 which indicate metals from anthropogenic sources include Cd, Cu, Pb, and Zn. The statistical Pearson's correlation analysis demonstrates that most of the metals exhibit their moderate to weak relationship. Besides, the metals tend to be not correlated with the meteorological parameters. Three factors are extracted by a multivariate receptor model, principle component analysis (PCA) at the HCH and the CH, while four factors are extracted at the RPO and the MST. The results from factor analysis show the possible major sources contributing to TSP concentrations. The major sources of airborne particulate found at all sites are soil dust, biomass burning and vehicular traffic.

Field of study Environmental Science

Academic year 2008

Student's signature...*Thitima Rungratanaubon*

Advisor's signature...*Noppaporn Panich*

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her sincere thanks to her advisors Associate Professor Dr. Noppaporn Panich and Dr. Supat Wangwongwatana for guidance and encouragement during the study. The author would also like to express much gratitude to all committee members, Assistant Professor Dr. Charnwit Kositanont, Associate Professor Wongpun Limpaseni, Assistant Professor Dr. Surat Bualert, and Dr. Pinsuda Viravathana for their expert reviews and comments.

Sincerely thanks are delivered to Pollution Control Department, Thailand for providing equipments and lab space, and to the Interdisciplinary Environmental Science Program and Graduate School of Chulalongkorn University for partially financial support.

Finally, the author would like to express her deepest gratitude and dedicate this research work to her mum, dad and to all her family members, whose love assisted her through difficult times and contributed to the success of this study.

CONTENTS

	PAGES
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 General background.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scope of this study.....	3
1.4 Benefits of this study.....	4
CHAPTER II LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Ambient air quality standards.....	5
2.2 SEM (Scanning electron microscope).....	6
2.3 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)	8
2.4 Receptor methods.....	11
2.5 Anthropogenic sources of elements.....	19
2.6 Source apportionment studies.....	23
2.7 Source apportionment and profiles inventory in Thailand.....	26
CHAPTER III METHODOLOGY.....	31
3.1 Material and methods.....	31
3.1.1 Study area.....	31
3.1.2 Sample collection and analysis.....	34
3.2 Statistical analysis.....	36
3.2.1 Pearson correlation.....	36
3.2.2 Receptor Model.....	37
3.2.3 Principal component analysis (PCA).....	37

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	39
4.1 Ambient TSP concentrations in Bangkok.....	39
4.2 Morphology of Particulate Matters.....	41
4.3 Analysis of metals.....	43
4.4 Elemental compositions.....	46
4.5 Temporal variations of particulates and elements.....	51
4.6 Enrichment factors and sources of trace element.....	69
4.7 Correlation among elements and meteorological parameters.....	73
4.8 Principal component analysis.....	78
4.9 Comparison with other studies.....	83
CHAPTER V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	86
5.1 Conclusion.....	86
5.2 Recommendation for further study.....	89
REFERENCES.....	90
APPENDIX	100
BIOGRAPHY.....	107

LIST OF TABLES

ix

TABLES	PAGES
2.1 Thai standards for ambient air quality.....	5
2.2 Typical ICP operating parameters.....	10
2.3 Summary of receptor model source-apportionment models.....	13
2.4 Some Elements Found in Motor Oil.....	21
2.5 The compositions of emission sources in Samutprakarn district.....	27
3.1 Characteristics of sample sites.....	33
4.1 Summary of 24-hour TSP concentration in sampling sites.....	39
4.2 Measured and certified element concentrations (mg/Kg) in reference materials.....	46
4.3 Average concentrations (ng/m^3) of metallic element compositions of TSP at four sampling site.....	47
4.4 TSP and meteorological conditions at the CH, HCH, MST and the RPO (Meteorology data are available only at CHC and RPO).....	52
4.5 Analysis of Variance (ANOVA) by Non parametric method of the concentrations of TSP at the CH, HCH, MST and the RPO sites.....	53
4.6 Average values for TSP ($\mu\text{g/m}^3$) and eleven elements (ng/m^3) atmospheric concentrations for three seasons and each sampling site.....	56
4.7 The percentage ratio of each element per TSP (% Element / TSP) in each site at different seasons.....	57
4.8 Abundance of chemical elements in the continental crust averages (Taylor, 1964).....	70
4.9 Mean EF values of elements at sampling sites.....	71
4.10 Statistical summary of meteorological parameters prevailing during the study period.....	73
4.11 Pearson's correlation matrix of TSP metallic elements and meteorological parameters measured at (a) HCH and (b) RPO sites.....	75
4.12 Pearson's correlation matrix of TSP metallic elements measured at (a) CH and (b) MST sites.....	77

LIST OF TABLES

x

- 4.13 Rotated component matrix for the data of the metallic
element composition at the HCH, RPO, CH and MST sites
(factor loadings < 0.2 are omitted).....81
- 4.14 Comparison of heavy metal concentrations (ng/m^3)
in total suspended particulate in the world..... 84

LIST OF FIGURES

xi

FIGURES	PAGES
2.1	Diagram of scanning electron microscope (SEM).....6
2.2	The electron beam.....7
2.3	Diagram of the inductively coupled plasma torch.....9
2.4	Compares detection limits by various spectroscopic techniques.....9
2.5	Average source contributions to TSP at four Bangkok sites.....28
3.1	The location of the sampling sites in Bangkok.....34
3.2	Total Suspended Particulate (TSP) Air Sampler.....35
3.3	Filter Storage Chamber.....35
3.4	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).....36
3.5	Scanning Electron Microscopy (SEM).....36
4.1	Time series of 24-hour TSP concentrations in Bangkok ambient air at all sampling sites.....41
4.2	Micrographs and X-ray spectrum of particles on filter from CH site.....44
4.3	Quantitative results of particles on filter from CH site.....45
4.4	Comparison of each metallic element in TSP at four sampling site.....47
4.5	Mass percentages distribution of individual toxic trace metal in TSP at all four sites; a) CH, b) HCH, c) MST, d) RPO.....50
4.6	Seasonal variations of a)TSP, b)Al, c)Cd, d)Cr, e)Cu, f)Fe, g)K, h)Mn, i)Na, j)Ni, k)Pb, l)Zn at four sampling sites.....59
4.7	The monthly variations Concentrations of airborne trace metals and total suspended particles in air samples at the four stations on 12 sampling months.....63
4.8	Comparison of trace element concentrations between weekend and weekdays.....67
4.9	EF values for elements at all sampling sites using Fe as crustal reference.....71
4.10	PCA loading three dimension plot for eleven heavy metals (a) HCH and (b) RPO (c) CH and (d) MST.....82