

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E41048

USE OF CATIONS BINDING ON ATMOSPHERIC PM_{10} AS
TRACERS OF BIOMASS BURNING

PIYAPHONG SOMSAP

MASTER OF SCIENCE
IN ENVIRONMENTAL SCIENCE

THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
MAY 2011

600255243

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



**USE OF CATIONS BINDING ON ATMOSPHERIC PM₁₀ AS TRACERS OF
BIOMASS BURNING**

PIYAPHONG SOMSAP



**A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL IN
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
IN ENVIRONMENTAL SCIENCE**

**THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY**

MAY 2011

**USE OF CATIONS BINDING ON ATMOSPHERIC PM₁₀ AS TRACERS OF
BIOMASS BURNING**

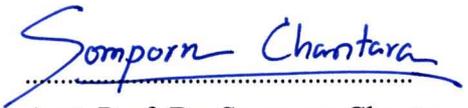
PIYAPHONG SOMSAP

THIS THESIS HAS BEEN APPROVED
TO BE A PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ENVIRONMENTAL SCIENCE

EXAMINING COMMITTEE

THESIS ADVISOR


..... CHAIRPERSON
Assoc. Prof. Dr. Prasak Thavornnyutikarn


.....
Asst. Prof. Dr. Somporn Chantara


..... MEMBER
Asst. Prof. Dr. Somporn Chantara


..... MEMBER
Dr. Pitchaya Mungkornasawakul

24 MAY 2011

© Copyright by Chiang Mai University

ACKNOWLEDGEMENT

The completion of this thesis would not be succeeded without the help of many people whom I would like to thank. I would like to express my sincere thanks to my advisor, Asst. Prof. Dr. Somporn Chantara, for her efficient supervision, invaluable guidance and constant inspiration throughout this study. Furthermore, thanksgiving and best regards to Assoc. Prof. Dr. Prasak Thavornytikarn and Dr. Pitchaya Mungkornasawakul for helpful suggestions.

I gratefully acknowledge the Graduate School of Chiang Mai University, CMU Environmental Science Program and the Environmental Chemistry Research Laboratory (ECRL), Chemistry Department, Faculty of Science, Chiang Mai University for provision of research facilities. Thanks to all my friends in the ECRL for their needed help, useful suggestions and lots of Encouragement. Especially thanks to Ms. Chanakarn Khamkaew for great help to the long time data collection. I also thanks to Ms. Sopittaporn Sillapapiromsuk for guidance and training of using ion chromatograph.

Finally, I would like to give my deeply thanks from all in my heart to my parents who take care of me since I was a child until today. They always support and respect to my decisions and help everything by truly love.

Piyaphong Somsap

Thesis Title	Use of Cations Binding on Atmospheric PM ₁₀ as Tracers of Biomass Burning
Author	Mr. Piyaphong Somsap
Degree	Master of Science (Environmental Science)
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Somporn Chantara

ABSTRACT

E 41048

The main purpose of this study was to determine PM₁₀ concentrations and its major cation content from ambient air of Chiang Mai and their correlation to find out a possibility of using cations binding on PM₁₀ as tracers of biomass burning. PM₁₀ samples were collected from two sites of Chiang Mai using mini volume air sampler. The first sampling site was at Yupparaj Wittayalai School (YP), representing urban air quality with high traffic density (urban area). The other one was at Mae Hia Research Center (MH), representing lower pollution area with low anthropogenic activities (background site). Each sample was collected within a period of 24 hours. Sampling was conducted twice a week, including a working day and a weekend day. Sampling was carried out for 6 months in the dry season (February - April 2009) and the rainy season (June - August 2009). Total of 59 samples of PM₁₀ were collected from the two sampling sites. The number of samples at the YP site was 22 in the dry season and 25 in the wet season, while that at the MH site was 12 samples, gathered only in the dry season. The average PM₁₀ concentrations at YP site were lowest in June (38.4 $\mu\text{g m}^{-3}$) and highest in February (147.5 $\mu\text{g m}^{-3}$), while those at MH site were 46.5 and 47.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ in March and April, respectively. To obtain information of

air pollutant sources during the sampling period, the backward trajectory model was applied. From one-day backward trajectory, southwest direction was the main transport patterns coming to Chiang Mai. At the beginning of hot-dry season especially in February and March, a short range transport pattern was observed. Therefore, sources of air pollutant in the dry season was from local activities including biomass burning and forest fire. Sodium, ammonium and calcium were major cation constituents of PM_{10} at YP and MH sites, while calcium was the greatest contributor. The mean concentrations of cations in a descending order were $Ca^{2+} > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+}$. The correlation of forest fire damage area (DA), PM_{10} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were analysed. In dry season, correlation of PM_{10} and DA values was strong ($r = 0.829$) as well as PM_{10} and NH_4^+ ($r = 0.958$) and PM_{10} and K^+ ($r = 0.964$), DA and NH_4^+ ($r = 0.788$) and DA and K^+ ($r = 0.833$). In wet season the main cations, correlated with PM_{10} , were Ca^{2+} ($r = 0.449$) and Mg^{2+} ($r = 0.563$). Potassium was more related to number of forest fire and PM_{10} concentrations than other cations. Thus K^+ was an important species emitted by biomass burning and therefore it was suited to be used as a tracer for biomass burning.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การใช้ไอออนบวกที่เกาะกับพีเอ็ม 10 ในบรรยากาศเป็น ตัวตามรอยของการเผาชีวมวล
ผู้เขียน	นายปิยะพงศ์ สมทรัพย์
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมพร จันทระ

บทคัดย่อ

E 41048

จุดประสงค์หลักของงานวิจัยนี้ คือ การหาปริมาณพีเอ็ม₁₀ และองค์ประกอบไอออนบวกในอากาศของเชียงใหม่ รวมถึงการหาความสัมพันธ์ของปริมาณของสารสองกลุ่มนี้เพื่อหาความเป็นไปได้ในการนำไอออนบวกบางตัวมาใช้ในการเป็นตัวตามรอยของการเผาชีวมวล โดยทำการเก็บพีเอ็ม₁₀ จากสองพื้นที่ของเชียงใหม่ โดยใช้เครื่องเก็บอากาศแบบปริมาตรต่ำ สถานที่เก็บตัวอย่างตั้งอยู่ที่โรงเรียนยุพราชวิทยาลัย (YP) เป็นตัวแทนคุณภาพอากาศในเขตเมืองซึ่งเป็นพื้นที่ที่มีการจราจรหนาแน่น (เขตเมือง) และศูนย์วิจัยการเกษตรแม่เหียะ (MH) ซึ่งเป็นตัวแทนของบริเวณที่มีแหล่งกำเนิดมลพิษทางอากาศต่ำและกิจกรรมในพื้นที่น้อย (แบคกราวนด์) โดยใช้เวลาในการเก็บตัวอย่าง 24 ชั่วโมง ทำการเก็บตัวอย่างทุกสัปดาห์ละ 2 ครั้ง ในวันทำงาน และวันหยุดสุดสัปดาห์ รวมระยะเวลา 6 เดือน แบ่งเป็นฤดูแล้ง (กุมภาพันธ์ – เมษายน 2552) และฤดูฝน (มิถุนายน – สิงหาคม 2552) ได้จำนวนตัวอย่างพีเอ็ม₁₀ จำนวน 59 ตัวอย่างจากสองสถานีเก็บตัวอย่างโดยจากสถานีโรงเรียนยุพราชวิทยาลัย 22 ตัวอย่าง ในฤดูแล้ง และ 25 ตัวอย่าง ในฤดูฝน ในขณะที่สถานีศูนย์วิจัยการเกษตรแม่เหียะ ซึ่งทำการเก็บเฉพาะฤดูแล้ง มีตัวอย่างทั้งหมด 12 ตัวอย่าง ค่าเฉลี่ยของปริมาณพีเอ็ม₁₀ ที่สถานีโรงเรียนยุพราชวิทยาลัย ต่ำสุดในเดือนมิถุนายน (38.4 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร) และสูงสุดในเดือนกุมภาพันธ์ (147.5 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร) ในขณะที่ปริมาณพีเอ็ม₁₀ ที่สถานีวิจัยการเกษตรแม่เหียะ คือ 46.5 และ 47.7 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ในเดือน มีนาคม และเมษายน ตามลำดับ เพื่อทราบข้อมูลของแหล่งกำเนิดของมลพิษในอากาศในช่วงการเก็บข้อมูลได้นำการจำลองการวิเคราะห์การเคลื่อนที่ของมวลอากาศย้อนหลังมาใช้ประมวลผล

ซึ่งพบว่าทิศทางการเคลื่อนที่ของมวลอากาศเข้าสู่เมืองเชียงใหม่มาจากทิศตะวันตกเฉียงใต้ โดยเฉพาะในช่วงต้นของฤดูแล้งคือเดือนกุมภาพันธ์และมีนาคมนั้น การเคลื่อนที่ของมวลอากาศมีน้อย ดังนั้นแหล่งกำเนิดของมลพิษทางอากาศในพื้นที่ในช่วงดังกล่าวเกิดจากกิจกรรมในท้องถิ่น เช่น การเผาชีวมวลและการเกิดไฟฟ้า ไอออนบวกที่เป็นองค์ประกอบหลักในตัวอย่างพีเอ็ม₁₀ จากทั้งสองสถานี คือ โซเดียม แอมโมเนียมและแคลเซียม โดยพบว่าปริมาณของไอออนบวกของแคลเซียมที่เกาะติดกับพีเอ็ม₁₀ มีปริมาณมากที่สุดในทั้งสองสถานี ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของไอออนบวกเรียงจากมากไปหาน้อย คือ แคลเซียม > โซเดียม > แอมโมเนียม > โพแทสเซียม > แมกนีเซียม และพบว่าในฤดูแล้งซึ่งเป็นช่วงที่มีปัญหาไฟฟ้าและหมอกควันมากที่สุดนั้นมีความสัมพันธ์ของพีเอ็ม₁₀ กับพื้นที่เสียหายจากไฟป่ามีค่าสูง ($r = 0.829$) เช่นเดียวกับค่าความสัมพันธ์ของพีเอ็ม₁₀ กับแอมโมเนีย ($r = 0.958$) พีเอ็ม₁₀ กับโพแทสเซียม ($r = 0.964$) พื้นที่เสียหายจากไฟป่ากับแอมโมเนียม ($r = 0.788$) และพื้นที่เสียหายจากไฟป่ากับโพแทสเซียม ($r = 0.833$) ส่วนในฤดูฝนนั้นค่าไอออนบวกที่มีค่าความสัมพันธ์เชิงบวกกับพีเอ็ม₁₀ นั้นคือแคลเซียม ($r = 0.449$) และแมกนีเซียม ($r = 0.563$) สรุปได้ว่าโพแทสเซียมนั้นมีค่าความสัมพันธ์กับการเกิดไฟฟ้าและปริมาณพีเอ็ม₁₀ มากที่สุด เนื่องจากโพแทสเซียมเป็นส่วนประกอบสำคัญซึ่งถูกปล่อยออกมาจากการเผาชีวมวล ดังนั้นจึงเหมาะที่จะใช้เป็นตัวตามรอยของการเผาชีวมวล

TABLE OF CONTENTS

	Page
ACKNOWLEDGEMENT	iii
ABSTRACT	iv
LIST OF TABLES	xii
LIST OF FIGURES	xiv
ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	xvi
CHAPTER 1 INTRODUCTION	
1.1 Air pollution	1
1.2 Airborne particulate matter	4
1.2.1 Sources	5
1.2.2 Composition of particulate matter	5
1.2.3 Health effects	6
1.3 Forest fire	7
1.4 Water-soluble ions in particulate matter	9
1.5 Particulate matter monitoring and analytical method	10
1.5.1 Particulate matter monitoring	10
1.5.2 Particulate matter analytical method	12
1.5.2.1 Ion chromatography	12
1.6 Air quality monitoring station of Pollution Control Department, Thailand	13
1.6.1 Taper Element Oscillating Microbalance (TEOM)	13

1.7 Study site	17
1.7.1 Geographical background, population and economic structure of Chiang Mai Province	17
1.8 Literature Review on Atmospheric PM ₁₀ and PM ₁₀ Binding Cations	18
1.9 Research Objectives	22
1.9.1 To determine PM ₁₀ and PM ₁₀ bound cation concentrations in ambient air of Chiang Mai.	22
1.9.2 To find out correlation of PM ₁₀ , its cations content and tracer of biomass burning in different seasons.	22
 CHAPTER 2 EXPERIMENTAL	
2.1 Apparatus, Chemicals and Instruments	23
2.1.1 Appartus	23
2.1.2 Chemicals	23
2.1.3 Instruments	24
2.2 Sampling method	25
2.2.1 Sampling site	25
2.2.2 Sampling duration	26
2.3 Analytical characteristics	29
2.3.1 Repeatability and Reproducibility	29
2.3.2 Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ)	29
2.4 Preparation of solutions for analysis of PM ₁₀	30
2.4.1 Analysis of cations in PM ₁₀ samples	30

2.5 Sampling of atmospheric PM ₁₀	31
2.5.1 PM ₁₀ sampling	31
2.6 PM ₁₀ Sample extraction	32
2.6.1 Optimization of PM ₁₀ extraction conditions	32
2.6.2 Extraction and analysis of PM ₁₀ samples	33
2.7 Data analysis	34
2.7.1 Chemical analysis	34
2.7.2 Satellite data and trajectory analysis	35
 CHAPTER 3 RESULTS AND DISCUSSION	
3.1 Analytical Characteristics of Ion Chromatograph and Spectrophotometer	36
3.1.1 Repeatability and Reproducibility	36
3.1.2 Limit of detection and limit of quantification	37
3.2 Preparation of solutions	38
3.3 Percent recovery of ions from sample preparation	40
3.4 Fire maps and Backward Trajectory mode	42
3.4.1 Fire maps	42
3.4.2 Backward Trajectory model	44
3.5 PM ₁₀ concentrations	45
3.5.1 Comparison of PM ₁₀ concentrations obtained from mini volume and Taper Element Oscillating Microbalance (TEOM)	46
3.5.2 PM ₁₀ concentrations and their monthly variation	49
3.6 Values of pH and Electro Conductivity of PM ₁₀ samples	52
3.6.1 pH of PM ₁₀ samples	52

3.6.2 Electro conductivity (EC) of PM ₁₀ samples	54
3.7 Cation concentrations in PM ₁₀ samples	56
3.8 The seasonal variation of PM ₁₀ , PM ₁₀ -bound concentrations and forest fire area	61
3.9 Correlation analysis	64
3.9.1 Yupparaj Wittayalai School station	64
3.9.2 Mãe Hia Research Center site	67
CHAPTER 4 CONCLUSION	69
REFERENCES	71
APPENDICES	79
Appendix A	80
Appendix B	86
Appendix C	99
Appendix D	110
Appendix E	112
CURRICULUM VITAE	115

LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 Particulate matter size fractions	4
2.1 Sampling duration and number of samples	26
2.2 Condition of ion chromatograph for cation	34
3.1 Repeatability and reproducibility of ion chromatograph	35
3.2 Limit of detection and limit of quantification of IC for each ion	38
3.3 Percent recoveries of standard solution cations	41
3.4 Twenty-four hour PM ₁₀ concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtained from Taper Element Oscillating Microbalance (PCD) and mini volume air sampler (this study)	47
3.5 PM ₁₀ concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) collected from two sampling sites	51
3.6 pH values of PM ₁₀ extracted solution from two sampling sites	53
3.7 EC values of PM ₁₀ extracted solution from two sampling sites	55
3.8 Monthly average concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) of inorganic ions in PM ₁₀ samples from two sampling sites	59
3.9 Chiang Mai forest fire frequency and damage area from Feb-Apr 2009	61
3.10 Pearson's correlation of PM ₁₀ and PM ₁₀ -bound cations at YP site and damage area in Chiang Mai Province in dry season	65
3.11 Pearson's correlation of PM ₁₀ and PM ₁₀ -bound cations at YP site and damage area in Chiang Mai Province in wet season	66
3.12 Pearson's correlation of PM ₁₀ and PM ₁₀ -bound cations at YP site and damage area in Chiang Mai Province in dry and wet season	66

3.13 Pearson's correlation of PM_{10} and PM_{10} -bound cations at MH site
and damage area in Chiang Mai Province in dry season

68

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 The Airmetrics Minivol™ Portable Air sampler	11
1.2 Basic components of an ion chromatograph	12
1.3 Schematic diagram of a tapered element oscillating microbalance (TEOM)	16
2.1 Land used profile of Yupparaj Wittayalai School (a) and Mae Hia Research Center (b)	27
2.2 Sample collection at Yupparaj Wittayalai School (a) and Mea Hia Research Center (b)	28
3.1 Calibration curve for determination of cations: Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ and Mg ²⁺ (a,b,c,d and e)	39
3.2 Fire count map detected by MODIS satellite image	43
3.3 Fire count maps of Thailand and perimeter regions in dry (a) and wet (b) season	43
3.4 Air mass transport patterns to Chiang Mai during February to August 2009	45
3.5 PM ₁₀ concentrations obtained from mini volume air sampler and Taper Element Oscillating Microbalance (TEOM)	47
3.6 The correlation between PM ₁₀ collected by mini volume air sampler (a) and Taper Element Oscillating Microbalance (TEOM) (b)	48
3.7 Monthly average PM ₁₀ concentrations (μg m ⁻³)	52
3.8 Variation of pH of PM ₁₀ extracted solutions from February to August 2009	53
3.9 Monthly average EC vales from February to August 2009	55

3.10 Chromatogram of 0.80 $\mu\text{g/mL}$ mixed cations standard	57
3.11 The variation of the PM_{10} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations; a) YP and b) MH stations	60
3.12 Variation of PM_{10} ($\mu\text{g/m}^3$), forest fire frequency and damage area (rai)	62

ABBREVIATION AND SYMBOLS

ANOVA	Analysis of Variance
Ca^{2+}	Calcium
Cl^-	Chloride
CO	Carbon monoxide
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalate ion
ha	Hectare
IC	Ion Chromatography
K^+	Potassium
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of Quantification
Mg^{2+}	Magnesium
MH	Mae Hia Research Center
mg/L	Milligrams per liter
mL	Milliliters
mM	Millimolar
Na^+	Sodium
NH_4^+	Ammonium
NO_2	Nitrogen dioxide
NO_2^-	Nitrite
NO_3^-	Nitrate

O ₃	Ozone
PAHs	Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons
PCD	Pollution Control Department, Thailand
PM _{2.5}	Particulate Matter, aerodynamic diameter ≤ 2.5 μm
PM ₁₀	Particulate Matter, aerodynamic diameter ≤ 10 μm
RSD	Relative Standard Deviation
SD	Standard Deviation
SO ₂	Sulfur dioxide
SO ₄ ²⁻	Sulfate
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
TSP	Total Suspended Particulate
US-EPA	United State-Environmental Protection Agency
μg m ⁻³	Micrograms per cubic meter
μL	Microliters
μm	Micrometer
WHO	World Health Organization
WSI	Water Soluble Ions
YP	Yupparaj Wittayalai School