การระบุสัดส่วนแหล่งที่มาของสารอินทรีย์ระเหยได้ในบรรยากาศกรุงเทพมหานคร



นางพรรณวดี สุวัฒิกะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547 ISBN 974-17-6433 -2 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SOURCE APPORTIONMENT	OF VOLATILE	ORGANIC COMPOUNDS	S IN BANGKOK AMRIENT AIR

Mrs. Panwadee Suwattiga

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Environmental Management (Inter-Department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6433-2

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	Source Apportionment of Volatile Organic Compounds
	In Bangkok Ambient Air
Ву	Mrs. Panwadee Suwattiga
Field of study	Environmental Management
Thesis Advisor	Associate Professor Wongpun Limpaseni
Thesis Co-advisor	Shigeru Futamura, Ph.D.
Accept	ed by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
,	rements for the Doctor's Degree
'	•
	Dean of the Graduate School
	(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)
THESIS COMMITTEE	\mathcal{M}
	(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)
	Wan Kin Thesis Advisor
	(Associate Professor Wongpun Limpaseni)
	S. Feutamuro Thesis Co-advisor
	(Shigeru Futamura, Ph.D.)
	SIT PL Member
	(Sangsant Panich, Ph.D.)
	S. Wangwong T. Member
	(Supat Wangwongwatana, Ph.D.)
	Orin Pa Member
	(Assistant Professor Sirima Panyametheekul, Ph.D.)
	honga k Member
	(Pichaya Rachdawong, Ph.D.)

พรรณวดี สุวัฒิกะ : การระบุสัดส่วนแหล่งที่มาของสารอินทรีย์ระเหยได้ในบรรยากาศ กรุงเทพมหานคร. (SOURCE APPORTIONMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN BANGKOK AMBIENT AIR) อ. ที่ปรึกษา : รศ. วงศ์พันธ์ ลิมปเสนีย์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : Shigeru Futamura, Ph.D. จำนวนหน้า 144 หน้า. ISBN 974-17-6433-2

สารอินทรีย์ระเหยได้มีการระบายออกจากแหล่งกำเนิดต่างๆ มากมายหลายแหล่ง กิจกรรมของมนุษย์ และจากธรรมชาติ สารอินทรีย์ระเหยได้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโต เคมิคัล ทำให้เกิดมลพิษโอโซนที่ระดับพื้นโลก เกิดการรวมตัวเป็นละอองไอทุติยภูมิ ซึ่งเป็นอันตรายต่อ สุขภาพ และสภาพแวดล้อม ในการควบคุมโอโซนจำเป็นต้องมีการแจกแจงแหล่งกำเนิดของสารตั้งต้น ในการศึกษานี้ ได้นำแบบจำลองแหล่งรับมาใช้ในการแจกแจงแหล่งกำเนิดของสารอินทรีย์ระเหยได้ใน บรรยากาศของกรุงเทพมหานคร ข้อมูลที่ใช้ในแบบจำลองได้แก่ ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ระเหยได้ ชนิดต่างๆ ในบรรยากาศ และสัดส่วนของสารอินทรีย์ระเหยได้ชนิดต่างๆ จากแหล่งกำเนิดประเภท ต่างๆ ในการศึกษานี้ได้เก็บตัวอย่างอากาศ ณ สถานีตรวจวัดคุณภาพอากาศของกรมควบคุมมลพิษ 4 สถานี เป็นระยะเวลา 8 เดือน ตั้งแต่เดือนกรกฎาคม 2546 ถึง เดือนกุมภาพันธ์ 2547 ครอบคลุมช่วงฤดู ลมมรสุมตะวันตกเฉียงใต้ และตะวันออกเฉียงเหนือ โดยเก็บตัวอย่างอากาศในช่วงเช้า 8.00-12.00 น. ทุก 6 วัน ตลอดช่วงเวลา 8 เดือน แหล่งกำเนิดสารอินทรีย์ระเหยได้ที่ศึกษา ได้แก่ ไอเสียรถยนต์เบนซิน และรถยนต์ดีเซล ไอระเหยน้ำมันเบนซิน ก๊าซเสียจากหม้อไอน้ำที่ใช้น้ำมันเตาเป็นเชื้อเพลิง ไอระเหย ของสีน้ำมัน และทินเนอร์ ควันจากการเผามวลชีวภาพ ควันจากการย่างอาหารบนเตาถ่าน อากาศจากกองขยะชุมชน ผลของแบบจำลอง (ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ 0.95-1.00) พบว่า ในช่วง ฤดูลมมรสุมตะวันตกเฉียงใต้ สารอินทรีย์ระเหยได้มีแหล่งที่มาจาก ไอเสียรถยนต์เบนซิน 21% ไอเสียรถ ยนต์ดีเซล 5% ไอระเหยน้ำมันเบนซิน 12% หม้อไอน้ำ 22% ไอระเหยสีน้ำมันและทินเนอร์ 8% ควันจาก การเผามวลชีวภาพ 19% ควันจากการย่างอาหารบนเตาถ่าน 2% อากาศจากกองขยะชุมชน 4% ใน ช่วงฤดูลมมรสุมตะวันออกเฉียงเหนือ สารอินทรีย์ระเหยได้มีแหล่งที่มาจาก ไอเสียรถยนต์เบนซิน 50% ไอเสียรถยนต์ดีเซล 6% ไอระเหยน้ำมันเบนซิน 12% หม้อไอน้ำ 2% ไอระเหยสีน้ำมันและทินเนอร์ 3% ควันจากการย่างอาหารบนเตาถ่าน 5% อากาศจากกองขยะชุมชน 12%

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่อนิสิต *Yrnwadie Suns Itg*. ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Norm Am* ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม *S Tectamuro*

V

4389659820: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: Source Apportionment / VOCs / Bangkok Ambient Air / Receptor Model

PANWADEE SUWATTIGA: SOURCE APPORTIONMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN BANGKOK AMBIENT AIR. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. WONGPUN LIMPASENI,

THESIS CO-ADVISOR: SHIGERU FUTAMURA, Ph.D., 144 pp. ISBN 974-17-6433-2

Volatile Organic Compounds are emitted from a variety of both anthropogenic and biogenic sources. They are important precursors in photochemical reactions leading to high ground level ozone concentrations, and the formation of secondary aerosols. Therefore in controlling ozone concentration, sources of precursors need to be defined. In this study the U.S. EPA receptor model, CMB7, was used to complement the emission inventory by identifying various sources contributing to ambient VOC concentration. The receptor model methodology requires investigation of the concentration of VOCs at receptors (ambient), and the composition of VOCs at sources, which are then input to a statistical model. Ambient air samplings took place at the 4 PCD air monitoring stations. The air sampling was conducted for 8 months during July 2003 to February 2004 covering the two prevailing wind directions in Thailand, the southwest and northeast monsoon seasons. The air samples were collected in the morning between 8:00 -12:00 a.m. every 6 days at each station. VOC emission source profiles included in this study are exhaust gases from tailpipes of gasoline vehicles, exhaust gases from tailpipes of diesel vehicles, gasoline vapors, flue gas from fuel oil boilers, vapors of solvent-based paints, thinners, smoke from burning biomass, smoke from food barbequing on charcoal stoves, and air samples from municipal waste disposal. The results from CMB receptor modeling (R²=0.95-1.00) showed that during the southwest monsoon season the ambient VOC concentration contribution at all stations were from the exhaust gas from tailpipes of gasoline vehicles 21%, the exhaust gas from tailpipes of diesel vehicles 5%, the vapor of gasoline 12%, flue gas from fuel oil boilers 22%, the vapor of solvent-based paint and thinner 8%, smoke from biomass burning 19%, smoke from food barbequing 2%, air samples from municipal waste disposal 4% and unexplained sources 7%. During the northeast monsoon season the ambient VOC concentration contribution at all stations were from the exhaust gas from tailpipes of gasoline vehicles 50%, the exhaust gas from tailpipes of diesel vehicles 6%, the vapor of gasoline 12%, flue gas from fuel oil boilers 2%, the vapor of solvent-based paint and thinner 3%, smoke from food barbequing 5%, air samples from municipal waste disposal 12% and unexplained sources 10%.

Field of study Environmental Management

Academic year 2004

Student's signature Tamardie Smuz High

Co-advisor's signature. & Fulumur e

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express my deepest gratitude to my advisor, Associate Professor Wongpun Limpaseni, for his supervision, guidance and inspiration throughout this thesis. I am also grateful to my co-advisor, Dr. Shigeru Futamura, who provided the opportunity for me to work at the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan. Thanks are also acknowledged to the thesis committee for their useful comments and suggestions.

I express my profound thanks to National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) for providing the study program, tuition and research grant. Many thanks to Dr. Ian Weeks who provided the expensive mixed standard gases which were crucial for the analytical work.

Acknowledgements are also extended to Department of Environmental Policy and Planning, Environmental Research and Training Center (ERTC) for their support in providing research facilities. I wish to express my sincere thanks to Dr. Hathairatana Garivait and Ms. Wanna Laowagul for their kind support.

Thanks to Pollution Control Department for providing air sampling sites and all necessary meteorological data.

Most of all, I would like to give special thanks to my family, my friends and many people surrounding me for helping hands, spiritual support and encouragement.

CONTENTS

		Page
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
	DGEMENTS	
CONTENTS		vii
LIST OF TAB	BLES	xi
	URES	
LIST OF ABE	BREVIATIONS	xvi
CHAPTER 1	INTRODUCTION	1
	1.1 Rationale	1
	1.2 Objectives	3
	1.3 Hypothesis	3
	1.4 Expected Outcomes	6
CHAPTER 2	LITERATURES REVIEW	7
	2.1 Ozone Formation and Its precursors	7
	2.1.1 Ozone Formation	7
	2.1.2 Ozone Precursors	8
	2.2 Volatile Organic Compound Concentration in Ambient Air.	10
	2.3 Emission Inventory of VOCs	12
	2.4 Receptor Model	13

CONTENTS (Con't)

			Page
CHAPTER 3	RESEARCE	H METHODOLOGY	18
	3.1 Ambient	t Air Sampling	18
	3.1.1	Sampling Procedures	18
	3.1.2	Analytical Procedures	22
	3.2 Emission	n Source Profiles	28
	3.2.1	Sampling Procedures	30
	3.2.2	Analytical Procedures	32
	3.3 CMB M	odeling	34
CHAPTER 4	RESULTS.		37
	4.1 Samples	Integrity and Analytical Quality	37
	4.2 VOC Co	oncentrations in Bangkok Ambient Air	41
	4.2.1	VOC Concentrations during the Southwest	
		Monsoon Season	41
	4.2.2	VOC Concentrations during the Northeast	
		Monsoon Season	45
	4.2.3	VOC Concentrations during the SW & NE	
		Monsoons	49
	4.3 Total Ic	dentified VOCs (TVOC) in Bangkok Ambient Air	52
	4.4 Emission	on Source Profiles	53
	4.5 Source	Contribution	64
	4.5.1	During SW and NE Wind Directions	64
	4.5.2	All Wind Directions	71

CONTENTS (Con't)

				Page
CHAPTER 5	DISC	CUSSIC	ON	.79
	5.1	Total Ide	entified VOCs (TVOC)	.79
		5.1.1	Spatial and Temporal Distribution of TVOC in	
			Bangkok	79
		5.1.2	Comparison to Other Studies	80
		5.1.3	Relationship of TVOC and Ozone Concentration	81
		5.1.4	Relationship of TVOC and NMHC Concentration	82
	5.2	Benze	ne Concentration and the Benzene to Toluene Ratio	82
		5.2.1	Spatial and Temporal Distribution of	
			Benzene Concentrations	82
		5.2.2	Comparison to Other Studies	84
		5.2.3	Fraction of Benzene in Emission Sources	85
		5.2.4	Health Implications	86
		5.2.5	Benzene to Toluene Ratio	86
	5.3	Specia	ated VOC Ambient Concentration	88
		5.3.1	Spatial & Temporal Distribution of Speciated	
			VOC Ambient Concentration	88
		5.3.2	Comparison to Other Studies	90
	5.4	Emiss	ion Source Profiles	91
	5.5	Source	e Contribution	94
	5.6	Contro	ol Strategy Development	104

CONTENTS (Con't)

		Page
CHAPTER 6	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	105
	6.1 Conclusions	105
	6.2 Recommendations	106
	6.3 Future Works	106
REFERENCE	S	108
APPENDICES	<u>S</u>	111
APPEN	IDIX A Chemical Properties of Target VOC species	112
APPEN	IDIX B VOC Concentrations in Ambient Air	115
APPEN	IDIX C Emission Source Profiles	124
APPEN	IDIX D Example of CMB Modeling	134
APPEN	IDIX E Chromatogram of All Samples	143
	(Electronic files on CD)	
RIOGRAPHY		144

LIST OF TABLES

TABI	LES	pages
1.1	Ozone Concentration in Bangkok 1996 - 2004	2
1.2	Target Volatile Organic Compounds	4
2.1	Simplified Photochemical Reaction	8
2.2	Ambient VOC Concentrations Observed in Some Cities	9
2.3	Average Total Non-methane Hydrocarbon Concentration	
	Observed in Some Cities	11
2.4	Emission Inventories of VOCs in Bangkok and the EU	13
2.5	Source Apportionment of VOCs in Selected Cities from	
	Previous Studies	15
3.1	Retention Times of the 5 standard gases from the GC/MS and	
	the GC/FID	24
3.2	VOC Species used in This Study	25
3.3	Retention Times of 18 VOCs Quantified in This Study	27
3.4	Summary of the Goodness of Fit Criteria	36
4.1	The Number of Samples Collected and Analyzed	37
4.2	Detail of the Sampling Plan and Actual Sampling Dates	38
4.3	Day of Analyzed Samples with Wind Direction	39
4.4	Analytical Results of the Mixed Standard Gases	40
4.5	VOC Concentrations at 4 Stations during the Southwest Monsoon	42
4.6	VOC Concentrations at 4 Stations during the Northeast Monsoon	46
4.7	TVOC Concentrations at Each Station during the 2 Monsoon Seasons	52
4.8	Emission Source Profiles of VOC Species	54
4.9	Number of Samples Collected, Analyzed and Used in CMB Modeling	65
4.10	Source Contribution of VOCs at DD Station (Specific Wind Direction)	66
4.11	Source Contribution of VOCs at JK Station (Specific Wind Direction)	68
4.12	Source Contribution of VOCs at BS Station (Specific Wind Direction)	69
4.13	Source Contribution of VOCs at RB Station (Specific Wind Direction)	70

LIST OF TABLES (Con't)

TABL	LES	pages
4.14	Source Contribution of VOCs at DD Station (All Wind Directions)	71
4.15	Source Contribution of VOCs at JK Station (All Wind Directions)	73
4.16	Source Contribution of VOCs at BS Station (All Wind Directions)	75
4.17	Source Contribution of VOCs at RB Station (All Wind Directions)	77
5.1	TVOC Concentrations in Bangkok and Other Cities	80
5.2	Benzene Concentrations	83
5.3	Benzene Concentrations found in Selected Locations	85
5.4	Fraction of Benzene in the 9 Emission Sources	85
5.5	Benzene to Toluene Ratios in Ambient Air	87
5.6	Benzene to Toluene Ratios of the 9 Emission Sources	87
5.7	Fractions of 18 VOCs in Ambient Air	88
5.8	Fractions of the 9 Emission Source Profiles	89
5.9	Comparison of VOC species in Bangkok Ambient Air to Other Studies	90
5.10	Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	(Specific SW Wind Direction)	94
5.11	Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	(Specific NE Wind Direction)	95
5.12	Average Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	(Specific Wind Direction)	96
5.13	Source Apportionment of VOCs at DD Station	
	(All Wind Directions)	97
5.14	Source Apportionment of VOCs at JK Station	
	(All Wind Directions)	97
5.15	Source Apportionment of VOCs at BS Station	
	(All Wind Directions)	98
5.16	Source Apportionment of VOCs at RB Station	
	(All Wind Directions)	98

LIST OF TABLES (Con't)

TABL	LES	pages
5.17	Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	(All Wind Direction during the SW Monsoon Season))	99
5.18	Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	(All Wind Direction during the NE Monsoon Season))	99
5.19	Average Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	(All Wind Directions)	100
5.20	Comparison of Source Contribution by the Difference Approach	102
5.21	Comparison of Source Contribution between Emission Inventories and	
	the Receptor Model	103

LIST OF FIGURES

FIGU	RES	page
3.1	Ambient Air Sampling Locations	19
3.2	Sorbent Tube for Collecting Air Samples	20
3.3	Ambient Air Sampling Train	21
3.4	Tube Cleaning Device	21
3.5	GC/MS with Thermal Desorption	22
3.6	Air Sampling of Food Barbequing on Charcoal Stoves	31
3.7	Air Sampling at On-Nuch Municipal Waste Disposal Site	32
3.8	Identification of VOCs from Vapors of Gasoline	33
4.1	VOC Concentrations at DD Station during the SW Monsoon	43
4.2	VOC Concentrations at JK Station during the SW Monsoon	43
4.3	VOC Concentrations at BS Station during the SW Monsoon	44
4.4	VOC Concentrations at RB Station during the SW Monsoon	44
4.5	VOC Concentrations at the 4 Stations during the SW Monsoon	45
4.6	VOC Concentrations at DD Station during the NE Monsoon	47
4.7	VOC Concentrations at JK Station during the NE Monsoon	47
4.8	VOC Concentrations at BS Station during the NE Monsoon	48
4.9	VOC Concentrations at RB Station during the NE Monsoon	48
4.10	VOC Concentrations at the 4 Stations during the NE Monsoon	49
4.11	Seasonal VOC Concentrations at DD Station	50
4.12	Seasonal VOC Concentrations at JK Station	50
4.13	Seasonal VOC Concentrations at BS Station	51
4.14	Seasonal VOC Concentrations at RB Station	51
4.15	Emission Source Profile of Exhaust Gas from Gasoline Vehicles	55
4.16	Emission Source Profile of Exhaust Gas from Diesel Vehicles	56
4.17	Emission Source Profile of Flue Gas from Fuel Oil Boilers	57
4.18	Emission Source Profile of Biomass Burning	58

LIST OF FIGURES (Con't)

FIGU	RES	pages
4.19	Emission Source Profile of the Vapor of Gasoline	59
4.20	Emission Source Profile of Smoke from Food Barbequing	60
4.21	Emission Source Profile of Liquid Thinners	61
4.22	Emission Source Profile of Vapor of Solvent-based Paints	62
4.23	Emission Source Profile of Air Samples from the Municipal Waste	
	Disposal	63
5.1	Spatial and Temporal Distribution of TVOC in Bangkok	79
5.2	Relationship of TVOC and Ozone at DD Station	81
5.3	Relationship of TVOC and NMHC at DD Station	82
5.4	Spatial and Temporal Distribution of Benzene in Bangkok	83
5.5	Comparison of Emission Source Profile of GV, VG and DV	91
5.6	Comparison of Emission Source Profile of FB, LT and VP	92
5.7	Comparison of Emission Source Profile of BB, BBQ and MW	92
5.8	Fraction of VOCs in Ambient Air during the SW Monsoon	93
5.9	Fraction of VOCs in Ambient Air during the NE Monsoon	93
5.10	Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	During the SW Monsoon Season	101
5.11	Source Apportionment of VOCs in Bangkok Ambient Air	
	During the NE Monsoon Season	101

LIST OF ABBREVIATIONS

Emission Sources

BB = Biomass burning

BBQ = Smoke from food barbequing

DV = Diesel vehicles

FB = Flue gas from fuel oil boilers

GV = Gasoline vehicles

LT = Liquid thinner

MW = air samples from municipal waste

disposal

VG = Vapor of gasoline

VP = Vapor of solvent-based paint

Organizations

CSIRO = Commonwealth Scientific and Industrial

Research Organization

EU = European Union

PCD = Pollution Control Department

U.S. EPA = U.S. Environmental Protection Agency

WHO = World Health Organization

Sampling Stations

BS = Ban Somdej Chao Praya

DD = Din Daeng

JK = Chandrakasem

RB = Ratburana

Scientific Terms

CMB = Chemical Mass Balance

DF = Degree of freedom

GC/FID = Gas Chromatography Flame Ionization

Detector

GC/MS = Gas Chromatography Mass Spectrometry

HC = Hydrocarbon

NMHC = Non-methane Hydrocarbon

LIST OF ABBREVIATIONS (Con't)

TDU = Thermal Desorption Unit

TVOC = Total Volatile Organic Compounds

VOCs = Volatile Organic Compounds

Wind Directions

NE = Northeast

SW = Southwest