

## บทที่ 5 มลพิษทางอากาศ (Air Pollution)

### 5. มลพิษทางอากาศ

#### 5.1. บทนำ

บรรยากาศจะมีอยู่เป็นชั้น ๆ รอบโลกที่เราอาศัยอยู่ คอยปกป้องสิ่งมีชีวิตให้พ้นจากศัตรูจากสิ่งแวดล้อมในอวกาศภายนอก เป็นแหล่งให้แก่สออกซิเจนสำหรับหายใจ

% v/v		ppm v/v		ppb v/v	
N <sub>2</sub>	78.1	CO <sub>2</sub>	330	H <sub>2</sub>	500
O <sub>2</sub>	20.9	Ne	20	N <sub>2</sub> O	300
Ar	0.934	He	5	CO	100
CO <sub>2</sub>	0.033	CH <sub>4</sub>	2	Xe	90
		Kr	1	O <sub>3</sub>	40
		H <sub>2</sub>	0.5	NO <sub>2</sub>	20
				NH <sub>3</sub>	6
				SO <sub>2</sub>	2
				CH <sub>3</sub> Cl	0.5
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.2
				CCl <sub>4</sub>	0.1
				CCl <sub>3</sub> F	0.1

Decreasing concentration

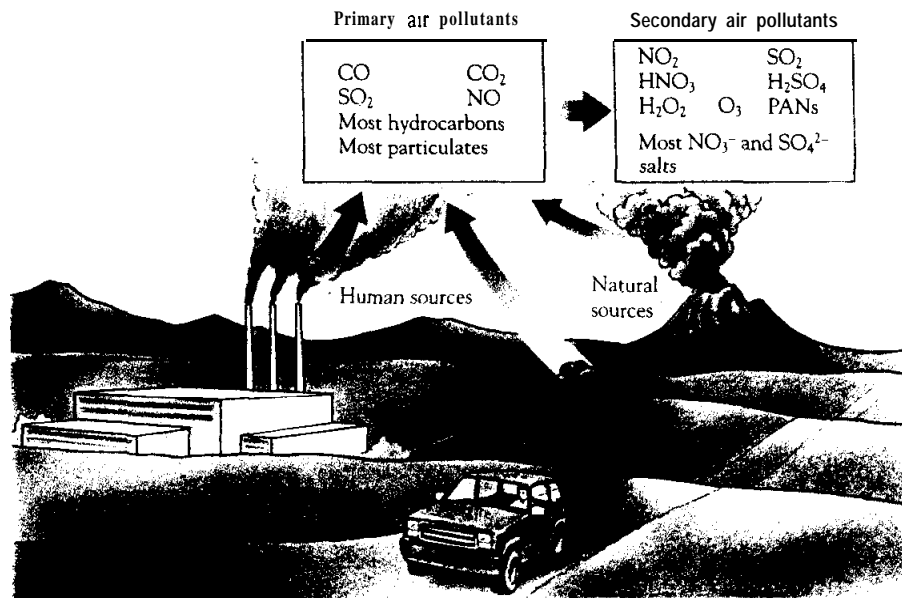
รูปที่ 5.1 องค์ประกอบต่างๆของบรรยากาศ

คาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืชสีเขียวและไนโตรเจนสำหรับ nitrogen Fixation เป็นส่วนสำคัญยิ่งยวดของวัฏจักรของน้ำ จะดูดซับรังสีคอสมิกและอัลตราไวโอเล็ตจากอวกาศภายนอก และช่วยควบคุมอุณหภูมิที่ถูกต้องสำหรับสิ่งมีชีวิตบนโลก องค์ประกอบของแก๊สหลัก ๆ ในบรรยากาศดังได้แสดงในรูปที่ 5.1

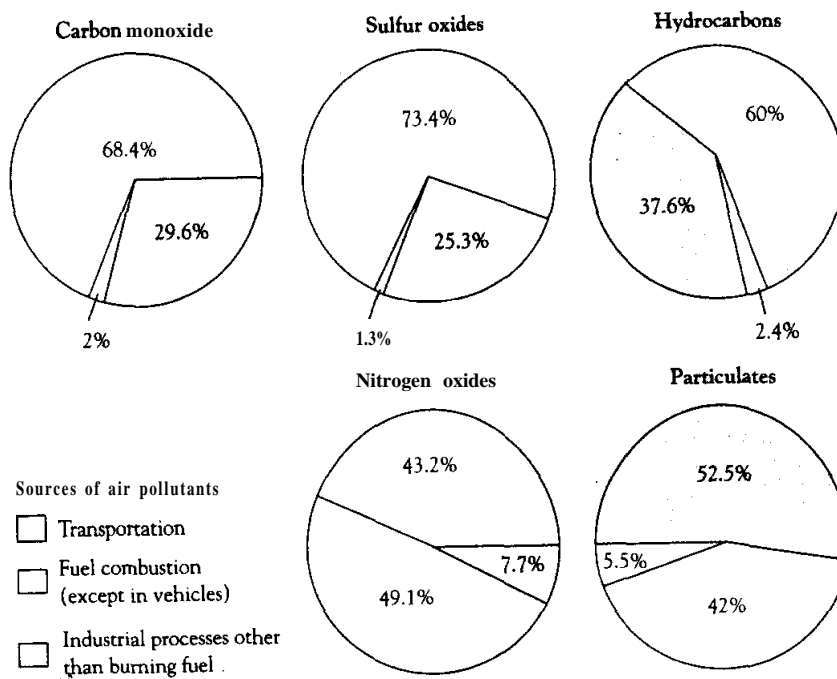
ดังนั้นมลพิษทางอากาศจึงมีผลโดยตรงต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ ถ้าหากเข้าไปรบกวนหรือทำลายกระบวนการใด ๆ ในบรรยากาศ สารมลพิษที่มีอยู่ในอวกาศที่เราหายใจเข้าไปจะก่อให้เกิดผลอย่างร้ายแรงต่อสุขภาพ บรรยากาศยังเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนย้ายถ่ายเทมลพิษระหว่าง biosphere, hydrosphere และ geosphere เนื่องจากอนุภาคต่าง ๆ และสารที่เป็นแก๊สจากแหล่งมลพิษอาจเคลื่อนที่ได้ระยะทางไกลๆ โดยลม ก่อนที่จะตกลงมาสู่ดินหรือน้ำโดยฝน

ตารางที่ 5.1 มลพิษในอากาศที่สำคัญ

Pollutant	Composition	Class	Primary or Secondary	Characteristics
Dust	Variable	Particulates	Primary	Solid particles
Lead	Pb	Particulates	Primary	Solid particles
Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Particulates	Secondary	Liquid droplets
Nitrogen dioxide	NO <sub>2</sub>	Nitrogen oxide	Secondary (mainly)	Reddish brown gas
Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>	Sulfur oxide	Primary	Colorless gas with strong odor
Carbon monoxide		Carbon oxide	Primary	Colorless, odorless gas
Methane	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \text{ or } \text{CH}_4$	Hydrocarbon	Primary	Colorless, odorless gas
Benzene	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}=\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \text{ or } \text{C}_6\text{H}_6$	Hydrocarbon	Primary	Liquid with sweet smell
Ozone	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O}-\text{O}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array} \text{ or } \text{O}_3$	Photochemical oxidant	Secondary	Pale blue gas with sweet smell

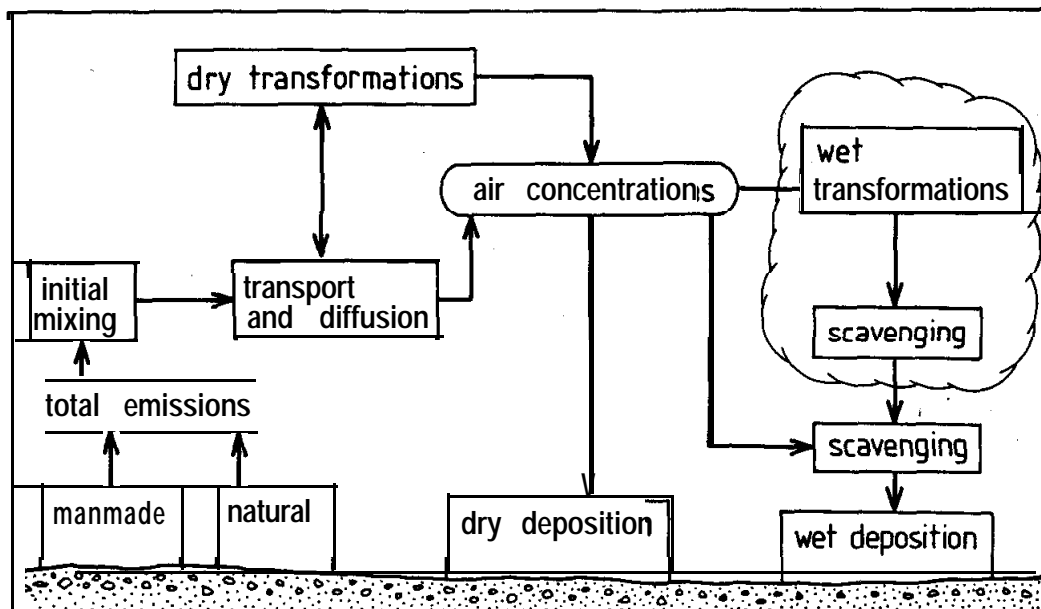


รูปที่ 5.2 Primary และ Secondary air pollutants



รูปที่ 5.3 แหล่งกำเนิดของ Primary air pollutants ที่สำคัญ 5 ชนิด

มลพิษในอากาศ (ตารางที่ 5.1 และรูปที่ 5.2) โดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ มลพิษปฐมภูมิ (primary air pollutants) และมลพิษทุติยภูมิ (secondary air pollutants) มลพิษปฐมภูมิ เป็นสารเคมีที่เป็นอันตรายที่ถูกปล่อยเข้าสู่บรรยากาศโดยตรงจากมนุษย์ หรือ แหล่งกำเนิดในธรรมชาติ (เช่น คาร์บอนไดออกไซด์, ไนโตรเจนออกไซด์, ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ อนุภาคต่าง ๆ และไฮโดรคาร์บอน) มลพิษในอากาศทุติยภูมิ ได้แก่ สารเคมีที่เป็นอันตรายที่เกิดจากการรวมตัวของสารอื่น ๆ ที่ได้ถูกปล่อยออกมาสู่บรรยากาศ (เช่น โอโซน ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์)



รูปที่ 5.4 วัฏจักรในอากาศของมลพิษต่างๆ

แหล่งที่มาหลัก ๆ ของมลพิษในอากาศ (รูปที่ 5.3) คือ กระบวนการเผาไหม้ โดยมากจากการเผาเชื้อเพลิงพวก Fossil ในอุตสาหกรรม โรงงานผลิตไฟฟ้าและเครื่องยนต์ ขั้วเคลื่อน ในการเผาขยะก็เป็นผลให้เกิดการปล่อยมลพิษอินทรีย์ที่ตกค้างออกสู่

บรรยากาศ ลองพิจารณาถึงสารประกอบคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (chlorofluorocarbons) ซึ่งไม่ได้เป็นพิษต่อมนุษย์หรือถูกผลิตจากกระบวนการเผาไหม้ แต่ทำลายบรรยากาศในวิธีที่มีผลรุนแรงต่อสุขภาพมนุษย์

ตารางที่ 5.2. เทคนิคหลักที่ใช้ในการวิเคราะห์มลพิษทางอากาศ

มลพิษ	วิธีการ	สารรบกวนที่มีศักยภาพ
SO <sub>2</sub> (Total S)	Flame Phoyometric (FPD)	H <sub>2</sub> S, CO
SO <sub>2</sub>	Gas Chromatography (FPD)	H <sub>2</sub> S, CO
SO <sub>2</sub>	Spectrophotometric (pararoaniline, wet chemical)	H <sub>2</sub> S, HCl, NH <sub>3</sub> , NO, O <sub>3</sub>
SO <sub>2</sub>	Electrochemical	H <sub>2</sub> S, HCl, NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
SO <sub>2</sub>	Conductivity	HCl, NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>
SO <sub>2</sub>	Gas-phase spectrophotometric	NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
O <sub>3</sub>	Chemiluminescent	H <sub>2</sub> S
O <sub>3</sub>	Electrochemical	NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
O <sub>3</sub>	Spectrophotometric (KI Reaction, wet chemical)	NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NO, SO <sub>2</sub>
O <sub>3</sub>	Gas-phase spectrophotometric	NO <sub>2</sub> , NO, SO <sub>2</sub>
CO	Infrared	CO <sub>2</sub> (ที่ระดับความเข้มข้นสูง)
CO	Gas Chromatography	-
CO	Electrochemical	NO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
CO	Catalytic Combustion-thermal detection	NH <sub>3</sub>

ตารางที่ 5.2 (ต่อ)

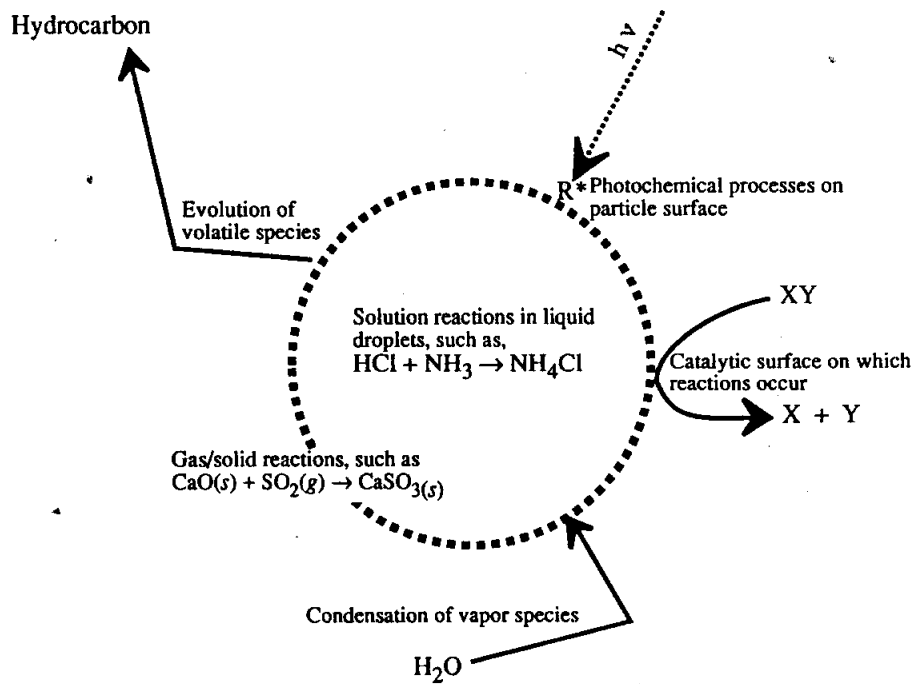
มลพิษ	วิธีการ	สารรบกวนที่มีศักยภาพ
CO	Mercury replacement ultraviolet photometric	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
NO <sub>2</sub>	Chemiluminescent	NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NO, SO <sub>2</sub>
NO <sub>2</sub>	Spectrophotometric (azo-dye reaction, wet chemical)	NO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
NO <sub>2</sub>	Electrochemical	HCl, NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO
NO <sub>2</sub>	Gas-phase spectrophotometric	NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , CO
NO <sub>2</sub>	Conductivity	HCl, NH <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>

## 5.2 อนุภาคต่าง ๆ ( *Particulates* )

### 5.2.1 แหล่งที่มา (Sources)

ในบรรยากาศประกอบด้วยอนุภาคที่แขวนลอยอยู่มากมายซึ่งมีขนาดแตกต่างกัน (จากขนาดเท่าโมเลกุลจนถึงขนาด 1 mm ) มีขนาดเท่าคอลลอยด์เรียกว่า แอโรซอล (aerosol) ที่มีสารต่าง ๆ อยู่มากมาย รวมทั้งคาร์บอนและองค์ประกอบอื่น ๆ ของเขม่า เกลืออนินทรีย์ โลหะ สารประกอบอินทรีย์และฝุ่นละอองที่ถูกพัดพาโดยลม หรือระเหยมาจากพืช อนุภาคที่น่าเป็นห่วงที่สุดก็คือพวกที่มาจากกระบวนการเผาไหม้ เช่น จาก

การเผาไหม้ถ่านหิน และจากเครื่องยนต์ขับเคลื่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกแอโรซอล ก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆในบรรยากาศ เช่น การรวมตัวเป็นเมฆ หมอก



รูปที่ 5.5 กระบวนการทางเคมีต่างๆที่เกี่ยวข้องกับอนุภาค

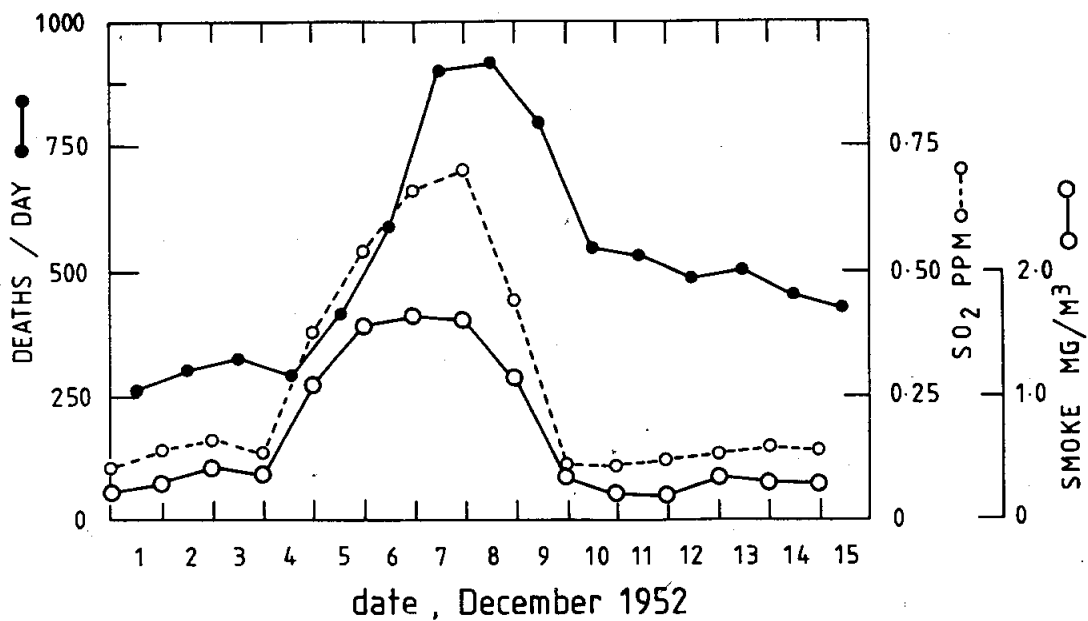
### 5.2.2 การวิเคราะห์ (Analysis)

วิธีการที่เป็นพื้นฐานที่สุดสำหรับการวัดระดับของอนุภาคโดยการเก็บบน กระจาดกรอง ความเข้มข้นของอนุภาคสามารถจะประมาณได้จากความดำบนกระจาด กรอง (นั่นคือ ปริมาณของแสงที่สะท้อนออกมา) หรือโดยการชั่งกระจาดกรองก่อนและ หลังการเก็บ ถ้าใช้อนุกรมของกระจาดกรองที่มีขนาดของรูพรุนต่างกัน อนุภาคก็

สามารถแบ่งแยกได้โดยขนาด ซึ่งเป็นสิ่งที่สำคัญเพราะอนุภาคที่มีขนาดเล็กที่สุดจะมีผลต่อสุขภาพของมนุษย์มากที่สุด

### 5.2.3 ผลกระทบ ( Effects )

ผลของอนุภาคต่าง ๆ ในอากาศที่มีต่อสุขภาพของมนุษย์ที่เห็นได้ชัดเจนที่สุดจากการสังเกตใน 'London smogs' ซึ่งทำให้มีคนไทยตายเกือบ 400 คน ภายในระยะเวลาเพียง 4 วันในเดือนธันวาคม 1952 smog เกิดเนื่องมาจากการเผาไหม้ถ่านหินจากอาคารบ้านเรือนและอุตสาหกรรม เงื่อนไขของอากาศในขณะนั้นได้ป้องกันการกระจายของควัน



รูปที่ 5.6 ความเข้มข้นของควันและ SO<sub>2</sub> กับอัตราการตายในแต่ละวัน (London Smog)



ในขณะที่มีหมอก ( smog = smoke + fog ) นำไปสู่ทัศนวิสัยที่เลวมาก อนุภาคของควันได้ก่อให้เกิดผลรวมกับ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีอยู่แล้วในควัน โดยจะประพติเป็นตัวพาแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เข้าสู่ส่วนที่ลึกที่สุดในปอด ทั้งอนุภาคของควันและซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะไปทำให้เกิดอาการระคายเคืองในปอด เป็นสาเหตุทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับระบบทางเดินหายใจ เช่น asthma ผลกระทบรวมทำให้มีความรุนแรงมากขึ้น (รูปที่ 5.6).

ผลของ London Smog นำไปสู่การออกกฎหมาย Clean Air Act มาในปี 1956 ซึ่งจะจำกัดการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่ก่อให้เกิดควันในอากาศของเขตเมือง ผลจากกฎหมายฉบับนี้ ผลรวมของการปล่อยควันออกมาในประเทศอังกฤษได้ลดลงไปมากกว่า 75 % ในช่วง 30 ปีต่อมา อย่างไรก็ตามก็ยังคงมีความหวังใจว่าตัวเลขเหล่านี้ อาจก่อให้เกิดความเข้าใจผิด การลดลงโดยรวมมาจากอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ (ซึ่งรวมเป็นควันที่มองเห็นได้) แต่สำหรับอนุภาคที่มีขนาดเล็กซึ่งมีผลรุนแรงต่อสุขภาพของมนุษย์ เนื่องจากมันสามารถที่จะทะลุแทรกไปส่วนที่ลึกที่สุดของปอดได้ (อนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะถูกกรองโดยขนในจมูกและส่วนบนของปอด)

นอกจากนี้ในบรรยากาศยังมีอนุภาคของมลพิษอื่น ๆ เช่น Polycyclic Aromatic Hydrocarbons จะอธิบายในหัวข้อแยกออกไป มลพิษอื่น ๆ ที่น่าห่วงใยรวมถึงโลหะหนัก สารหนู แคดเมียม นิกเกิล ตะกั่ว วานาเดียม สังกะสี โคบอลต์ โครเมียม ทองแดงและเหล็กทุกชนิด พบในระดับค่อนข้างสูงในอากาศในเมืองมากกว่าในอากาศตามชนบท ตัวที่มีผลรุนแรงที่สุดได้แก่ ตะกั่ว ซึ่งพบว่ามีความสูงถึง 10,000 นาโนกรัม/m<sup>3</sup> ในอากาศในเมืองเปรียบเทียบกับ 5-500 นาโนกรัม/m<sup>3</sup> ในอากาศชนบท แหล่งที่มาหลักก็คือการใช้ tetraethyl lead ในน้ำมันเชื้อเพลิง แม้ว่าการปล่อยของเสียต่าง ๆ เหล่านี้จะมีแนวโน้มลดลงในประเทศที่พัฒนาแล้วในระยะนี้ เนื่องจากการนำเอาการควบคุมทางกฎหมายที่เข้มงวดขึ้นมาใช้ (เช่น ระดับของตะกั่วที่ยอมรับได้ในเชื้อเพลิงลด

ลงถึง 80% ในประเทศอังกฤษระหว่างปี 1972 จนถึงปัจจุบัน ) และใช้ระบบภาษีในการส่งเสริมการใช้น้ำมันไร้สารตะกั่ว

แม้จะเป็นน้ำมันไร้สารตะกั่วก็ยังมีปัญหาอยู่ ในน้ำมันไร้สารตะกั่วมีปริมาณสารอื่นที่เป็นพิษในระดับสูงกว่า ( รวมถึงเบนซิน เพื่อทดแทนการขาดตะกั่วในกระบวนการเผาไหม้ ) ในจุดนี้ได้ถูกจากบริษัทผู้ผลิตน้ำมัน ( ผู้ซึ่งได้รับประโยชน์จากการที่สามารถเพิ่มกำไร จากน้ำมันไร้สารตะกั่วเพราะซื้อได้เปรียบทางด้านภาษี )

### 5.3 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs )



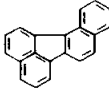
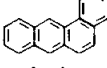


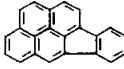


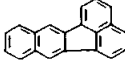




#### 5.3.1 แหล่งที่มา (sources)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) ถูกผลิตขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้ต่าง ๆ และเป็นองค์ประกอบหลักในอนุภาคเขม่าเป็นสารประกอบอะโรมาติก โครงสร้างพื้นฐานดังแสดงในตารางที่ 5.3

#### 5.3.2 การวิเคราะห์ (Analysis)

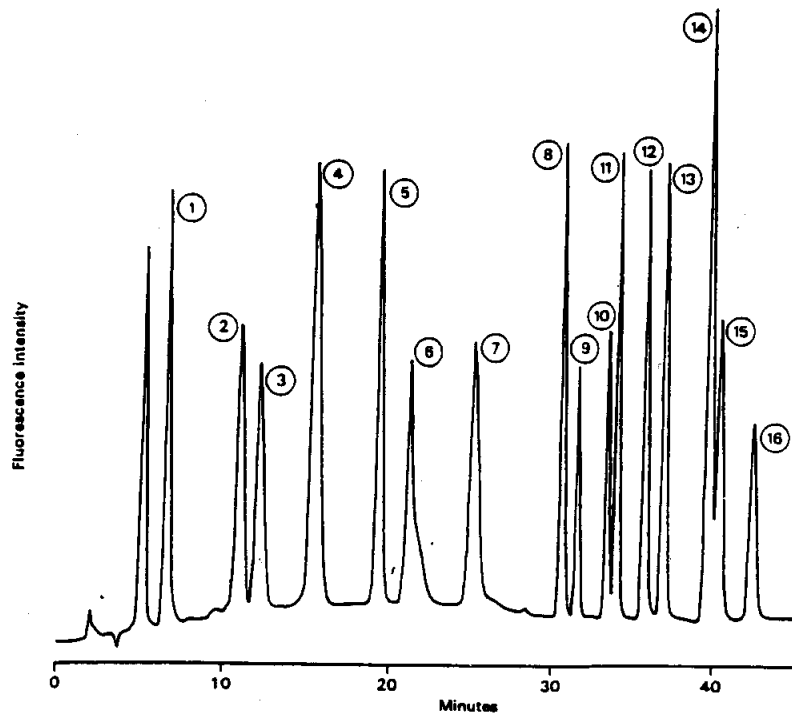
PAHs ถูกสกัดออกจากอากาศโดยการเก็บอนุภาคต่าง ๆ บนกระดาษกรอง แยก PAHs ออกจากกระดาษกรองโดยการรีฟลักซ์กับตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว และทำความสะอาดโดยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยใช้อะลูมินา หรือในปัจจุบันนี้จะใช้เทคนิค solid-phase extraction บน reverse-phase column ( octadecylsilane ) หรือ

ตารางที่ 5.3 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons ( PAHs)

Compound <sup>a</sup>	Abbreviation	Molecular weight	Structure	Relative toxicity <sup>b</sup>
Benzo(a)pyrene	B(a)P	252		+++
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	252		++
Benzo(j)fluoranthene	B(j)F	252		++
Benzo(a)anthracene	B(a)A	228		+
Benzo(e)pyrene	B(e)P	252		+
Chrysene	Ch	28		+
Indeno(1,2,3-c-d)-pyrene	IP	276		+
Anthracene	An	178		?
Phenanthrene	Ph	178		?
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	252		-
Benzo(g,h,i)-perylene	B(ghi)P	276		-
Fluoranthene	Fl	202		-
Perylene	Per	252		-
Pyrene	Pyr	202		-

<sup>a</sup> Names according to IUPAC nomenclature

<sup>b</sup> Scale of relative toxicity: +++ strong, ++ moderate, + weak, - nil, ? unknown



**รูปที่ 5.7 Chromatogram of 16 PAH standards using gradient elution (50 % aqueous acetonitrile to 100 % acetonitrile) :** 1. Acenaphthene; 2. Fluorene; 3. Phenanthrene; 4. Anthracene; 5. Fluoranthene; 6. Pyrene; 7. Benz[*a*]anthracene; 8. Chrysene; 9. Benzo[*e*]pyrene; 10. Benzo[*b*]fluoranthene; 11. Benzo[*k*]fluoranthene; 12. Benzo[*a*]pyrene; 13. Dibenzo[*a,h*]anthracene; 14. Benzo[*ghi*]perylene; 15. Indeno(123cd)pyrene; 16. Perylene

polar column (aminopropylsilica) การตรวจวัดอาจทำได้โดยใช้เทคนิค GC-FID, GC-MS หรือโดย HPLC สารประกอบเหล่านี้ส่วนใหญ่จะให้ฟลูออโรเรสเซนซ์ได้ดีทุกตัว สามารถตรวจวัดได้โดยใช้ตัวตรวจวัดอัลตราไวโอเล็ต (UV) หรือ ฟลูออโรเรสเซนซ์ที่ต่อจากคอลัมน์ HPLC สารประกอบที่ไม่มีขั้วสามารถแยกออกได้โดยใช้ reverse-phase HPLC เฟสประเภทนี้ที่มีความจำเพาะเจาะจงสำหรับการแยก PAHs ที่สำคัญทั้งหมดมี

จำหน่ายทางการค้า รูปที่ 5.7 แสดงการแยก PAHs โดยใช้ reverse-phase gradient HPLC ที่มีตัวตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์

### 5.3.3 ผลกระทบ ( Effects)

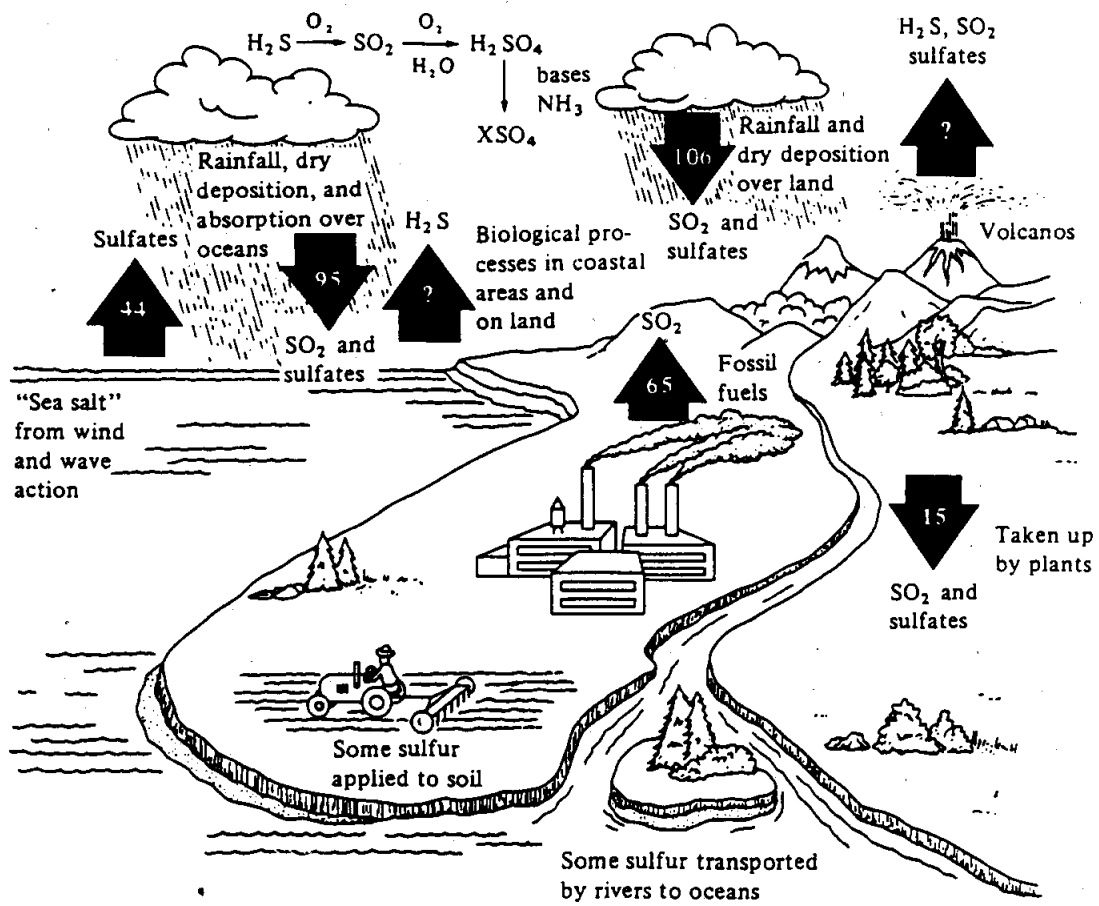
เหตุผลหลักในความกังวลเกี่ยวกับสารประกอบเหล่านี้คือสารประกอบ PAHs บางตัวเป็นที่ทราบกันดีว่าเป็นสารที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง เช่น Benzo-(a)-pyrene ได้มีการศึกษามากที่สุด เป็นตัวอย่างสารประกอบที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็งเนื่องจากถูกเปลี่ยนเป็น active metabolite ในกรณีนี้ cytochrome P-450 oxidases จะเร่งการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเป็น epoxides ซึ่งได้ถูกแสดงให้เห็นว่า เป็นตัวเหนี่ยวนำการเกิดมะเร็งอย่างรุนแรงในสัตว์ Benzo-(a)-pyrene โดยปกติพบว่ามีประมาณ 10% ของ PAHs ทั้งหมดในอากาศ

รายละเอียดของการวิเคราะห์ความเสี่ยงจาก Benzo-(a)-pyrene จะได้ศึกษาค่า ADI คือ 48 นาโนกรัมต่อวัน ในปริมาณที่ทานเข้าไปนี้จะประมาณว่า เป็นเหตุให้มีความเสี่ยงของชีวิตต่อการเกิดโรคมะเร็งเพิ่มขึ้นเป็น 1 ใน 100,000 มนุษย์ได้รับจริง ๆ ประมาณ 10-40 นาโนกรัมต่อวันจากอากาศ 160-1,600 นาโนกรัมต่อวัน

จากอาหาร 1 นาโนกรัมต่อวันจากน้ำ และ 400 นาโนกรัมต่อวันจากการสูบบุหรี่หรือมลพิษจากอากาศจึงเป็นตัวก่อให้เกิดความเสี่ยงน้อยกว่าจากอาหารหรือการสูบบุหรี่ คนงานในโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับถ่านหิน หรือ coal-tar จะมีความเสี่ยงต่อการเป็นโรคมะเร็งจาก PAHs สูงกว่าประชาชนโดยทั่วไป

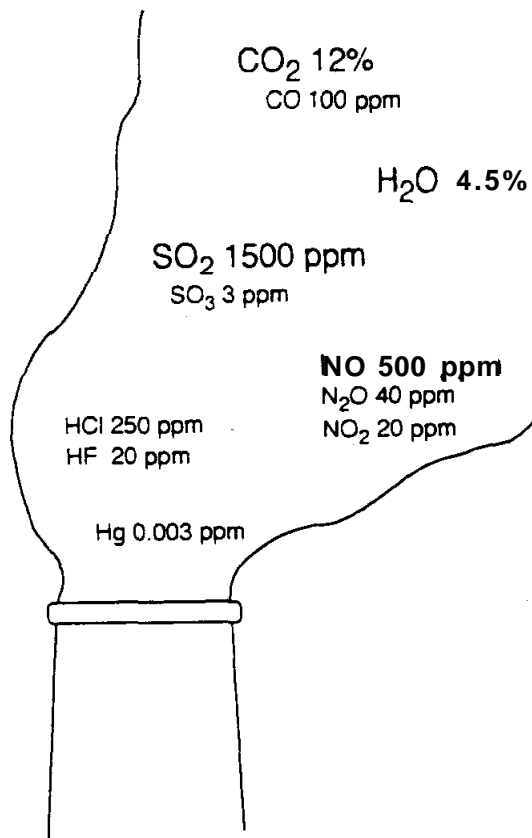
## 5.4 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulphur dioxide)

### 5.4.1 แหล่งที่มา (sources)



รูปที่ 5.8 วัฏจักรของซัลเฟอร์

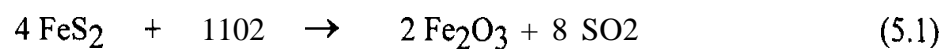
รูปที่ 5.8 แสดงวงจรของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในสิ่งแวดล้อม แสดงปริมาณของซัลเฟอร์ที่เข้าสู่และออกจากบรรยากาศโดยกระบวนการต่าง ๆ (ในหน่วยล้านตันต่อปี)



รูปที่ 5.9 Typical flue gas analysis of a coal-fired power station

จากไดอะแกรมแสดงแหล่งที่มาหลัก ๆ 3 แหล่งของซัลเฟอร์ในอากาศ ดังนี้

1. แหล่งที่สำคัญ คือ กิจกรรมมนุษย์ ส่วนมากมาจากการเผาถ่านหิน ซึ่งมีซัลเฟตอยู่ในรูปของ iron pyrites (FeS<sub>2</sub>) และธาตุซัลเฟอร์ การเผาไหม้ของซัลเฟอร์ใน 2 รูปแบบนี้จะนำไปสู่การรวมตัวเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เช่น

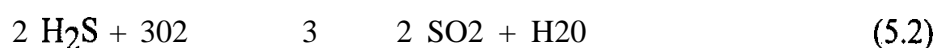


จะมีซัลเฟอร์ประมาณ 1-2 % จะถูกเปลี่ยนไปเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO<sub>3</sub>)

การเผาไหม้ของถ่านหิน เช่น ในโรงงานผลิตไฟฟ้าจากถ่านหิน จะเป็นตัวก่อมลพิษที่สำคัญมากของบรรยากาศ รูปที่ 5.9 แสดงความเข้มข้นของมลพิษต่างๆที่ถูกปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ ปริมาณของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกมาจะขึ้นอยู่กับคุณภาพของถ่านหินที่นำมาเผา ถิกไนต์จะผลิตซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในระดับที่สูงกว่าถ่านหินที่บริสุทธิ์กว่า เช่น แอนทราไซต์

2. ซัลเฟอร์ที่มาจากมหาสมุทรโดยลมและคลื่น ในรูปของซัลเฟตซึ่งมีปริมาณต่ำกว่ากรณีแรก

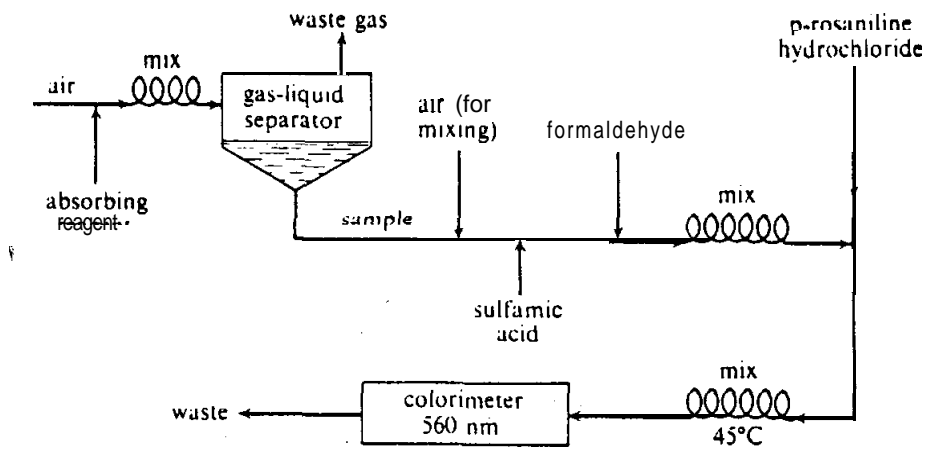
3. ซัลเฟอร์ที่ไม่ทราบปริมาณเข้าสู่บรรยากาศในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) ซึ่งมาจากการสลายตัวของสารทางชีวภาพ และจากการระเบิดของภูเขาไฟ ซึ่งจะถูกออกซิไดส์อย่างรวดเร็วเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากออกซิเจนในบรรยากาศ



#### 5.4.2 การวิเคราะห์ (Analysis)

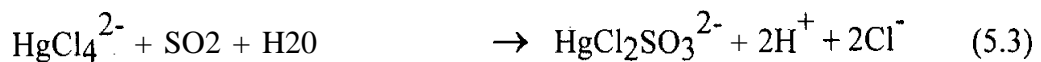
วิธีมาตรฐานสำหรับการตรวจวิเคราะห์ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คือ วิธีทางสเปกโทรเมตรี เรียกว่า “West-Gaeke” method (รูปที่ 5.10)



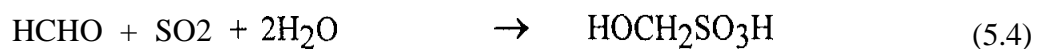


รูปที่ 5.10 Automatic Analyzer สำหรับวิเคราะห์ SO<sub>2</sub> โดยวิธี West - Gaeke

โดยการผ่านอากาศประมาณ 30 ลิตรไปในสารละลาย 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเก็บ ซึ่งในสารละลายจะมี 0.04 M Potassium tetrachloromercurate ซึ่งจะเป็นตัวจับสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยแสดงปฏิกิริยาดังนี้



ประมาณ 95 % ของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จะถูกสกัดออกจากอากาศโดยวิธีนี้ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ถูกจับจะทำปฏิกิริยาต่อกับฟอร์มัลดีไฮด์



สารประกอบที่ได้จะทำปฏิกิริยากับ p-rosaniline hydrochloride ได้สีส้มม่วง-แดง ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ทางสเปกโทรเมตรี

### 5.4.3 ผลกระทบ ( Effects)

#### 5.4.3.1 ผลกระทบโดยตรง

ผลที่แสดงความเป็นพิษโดยตรงของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คือก่อให้เกิดความระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เองไม่เป็นพิษมากนัก แต่เนื่องจากละลายในน้ำได้ดีมาก ดังนั้นจะไม่เข้าไปในปอดได้ลึกมาก แต่จะถูกจับในส่วนของระบบทางเดินหายใจ ทำให้เกิดอาการไอและจาม ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในปริมาณ 500 ppm ทำให้มนุษย์ตายได้ ระดับโดยทั่วไปในอากาศในเขตเมืองใหญ่ปกติจะน้อยกว่า 1 ppm

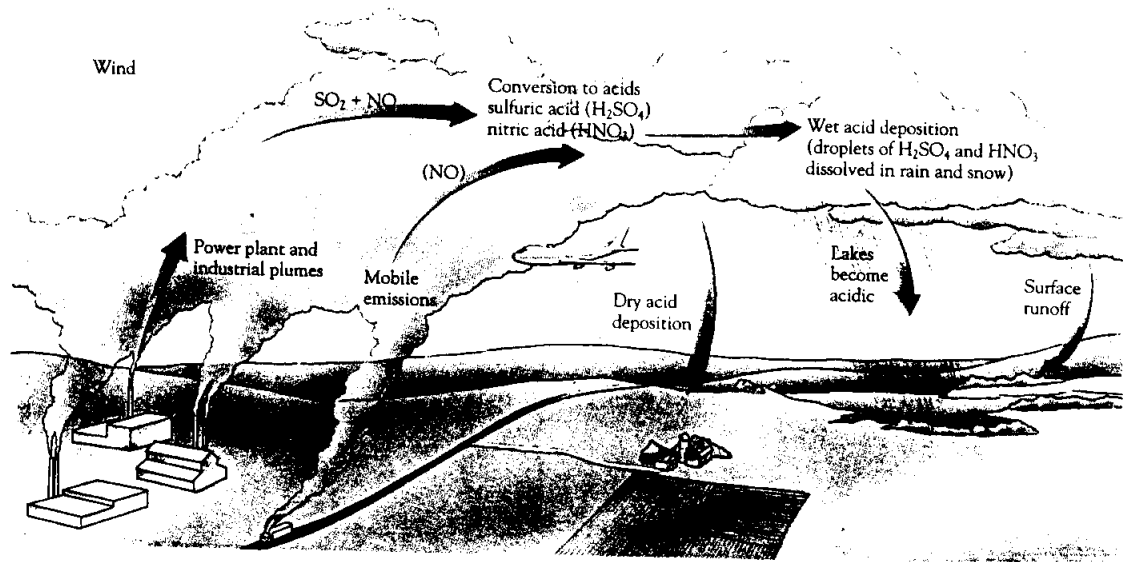
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะเป็นอันตรายต่อพืชมากกว่าสัตว์ เป็นสาเหตุเกิดการฟอกสีของใบ (chlorosis) และลดผลผลิตของธัญญาพืช

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ยังก่อให้เกิดความเสียหายต่อสิ่งก่อสร้างที่เป็นหิน เพราะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับหินปูนหรือหินอ่อน (แร่ธาตุที่มีคาร์บอเนตอยู่)

ผลของซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อถูกดูดซับบนอนุภาคต่าง ๆ ในบรรยากาศ ซึ่งอาจจะนำไปสู่ส่วนที่ลึกของปอดได้ ในที่ที่มีน้ำอยู่ (เช่น ในเมฆหรือหมอก) อนุภาคต่าง ๆ (ที่มีโลหะและคาร์บอนอยู่) จะเร่งปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ซึ่งสารประกอบนี้เมื่อละลายน้ำจะได้กรดซัลฟูริก ซึ่งมีผลรุนแรง (อาจถึง 20 เท่า) กว่าซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในปอด โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับคนที่เป็โรคหืด

### 5.4.3.2 ฝนกรด (Acid rain)

การรวมตัวเป็นกรดซัลฟูริกจากซัลเฟอร์ไดรอกไซด์มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดฝนกรด พบว่าสภาพความเป็นกรดของฝนประมาณ 75% มาจากปัญหานี้ ( โดยเฉพาะอย่างยิ่งในทวีปอเมริกาเหนือและทางด้านเหนือของทวีปยุโรป ) ซึ่งมีอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในทะเลสาบและป่าต่างๆ



รูปที่ 5.11 ฝนกรดเกิดขึ้นได้อย่างไร

นี่เป็นปัญหามีผลต่อหลายประเทศ มลพิษที่ผลิตจากประเทศหนึ่งจะถูกลมพัดพาและตกฝั่งที่อื่น ๆ (ดูรูปที่ 5.11) ยกตัวอย่างเช่น มลพิษจากประเทศสหรัฐอเมริกามีผลกระทบต่อประเทศแคนาดาเป็นอย่างมาก ของเสียที่ปล่อยออกมาจากโรงงานผลิตไฟฟ้าจากถ่านหินในประเทศอังกฤษมีผลต่อประเทศในกลุ่มประเทศสแกนดิเนเวีย โดยมากประเทศผู้ผลิตของเสียมักจะไม่ยอมรับต่อหลักฐานทางวิทยาศาสตร์ว่ามีประเทศที่ได้รับผลกระทบจากการปล่อยนั้น กรณีนี้จะเป็นจริงอย่างยิ่งสำหรับกรณีประเทศสหรัฐอเมริกา ภายใต้การนำของประธานาธิบดีรีแกนและบุช สหรัฐอเมริกาการปฏิเสธที่จะตกลงร่วมมือในการลดการปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ให้เป็นไปตามเป้าหมาย โดยอ้างว่าต้องการให้มีการศึกษาทางวิทยาศาสตร์มากกว่านี้ ส่วนยุโรปก็ได้มีการตกลงร่วมกันที่จะลดปริมาณ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาได้รวดเร็วกว่าประเทศอังกฤษ แม้กระนั้นก็ตามประเทศอังกฤษก็ยังเป็นผู้ผลิตหลักของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมา

## 5.5 ออกไซด์ของไนโตรเจน (Nitrogen Oxides)

### 5.5.1 แหล่งที่มา (Sources)

ออกไซด์ของไนโตรเจนที่พบโดยทั่วไปในบรรยากาศมี 3 ชนิดได้แก่ ไนตรัสออกไซด์ ( $N_2O$ ) ไนตริกออกไซด์ (NO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $NO_2$ ) ไนตรัสออกไซด์ที่พบในบรรยากาศทั่วไปมีค่าประมาณ 0.3 ppm โดยมากผลิตโดยกระบวนการจูลซีฟ ไม่ค่อยไวต่อปฏิกิริยา แม้ว่าจะทำปฏิกิริยากับโอโซนในบรรยากาศชั้นสูง ๆ (จะกล่าวในรายละเอียดในหัวข้อ chlorofluorocarbon อีกครั้งหนึ่ง)

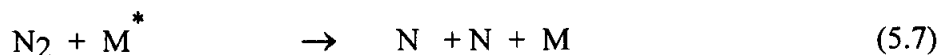
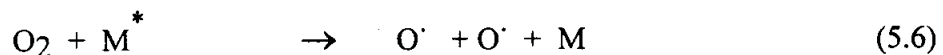
ไนตริกออกไซด์และไนโตรเจนไดออกไซด์ จะมีผลที่สำคัญต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อมมากกว่าเพราะเป็นแก๊สที่เป็นกรด (เช่นเดียวกับซัลเฟอร์ไดออกไซด์) จะถูกเรียกในเทอมทั่วไปว่า 'NO<sub>x</sub>' ถูกผลิตโดยธรรมชาติ (ตัวอย่างเช่นจากฟ้าแลบ และ กระบวนการชีวภาพ) มนุษย์ได้ปล่อย (ประมาณ 100 ล้านตันต่อปี) ออกมาในปริมาณที่น้อยกว่ามาก แต่มีความสำคัญมากกว่าเนื่องจากมีความเข้มข้นมากในเขตอุตสาหกรรมและเขตเมือง ในเฉพาะสหรัฐอเมริกาจะผลิตประมาณ 20 ล้านตันต่อปีของ NO<sub>x</sub> ที่ปล่อยออกมา

เช่นเดียวกับมลพิษอื่น ๆ หลายชนิด แก๊ส NO<sub>x</sub> จะถูกผลิตโดยการเผาไหม้ของถ่านหิน ในกรณีนี้จะต้องกล่าวหาว่าการเผาไหม้น้ำมันปิโตรเลียมในเครื่องยนต์ขับเคลื่อนความจริงแล้วไม่ใช่ น้ำมันปิโตรเลียม เองแต่เป็นไนโตรเจนที่มาจากอากาศ

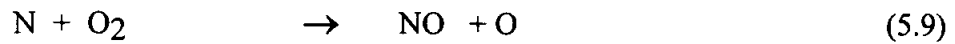
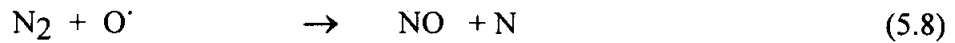


ที่อุณหภูมิห้อง ตำแหน่งของสมดุลของปฏิกิริยาจะไปทางซ้าย ซึ่งจะทำให้ความเข้มข้นที่สมดุลมีค่าเพียง  $1.1 \times 10^{-10}$  ppm แต่จะมีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น การทำให้แก๊สที่ออกมาจากท่อไอเสียเย็นลงอย่างรวดเร็วจะจับไนโตรเจนได้ในรูป NO แม้ว่าทางเทอร์โมไดนามิกส์จะไม่เสถียร

กลไกของปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับการทำลายพันธะ O-O และ N-N เกิดเป็นอนุมูลอิสระ



เช่น  $M^*$  เป็นสปีชีร์ที่อยู่ในสถานะเร้าที่จะให้พลังงานแก่ปฏิกิริยาโดยการชน



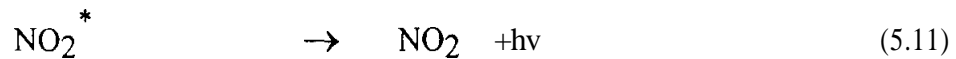
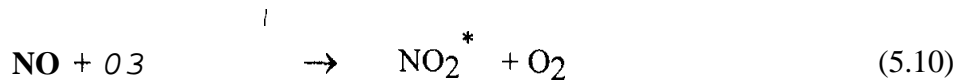
ปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ การสิ้นสุดของปฏิกิริยาลูกโซ่เพราะว่าอนุมูลออกซิเจนทำปฏิกิริยากับสปีชีร์อื่น ๆ ที่มีอยู่ในของผสมที่เผาไหม้นั้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ไนตริกออกไซด์ยังอาจจะผลิตได้โดยการเผาไหม้โดยตรงของสารเคมีที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในถ่านหินและน้ำมัน โดยรวมแล้วในประเทศอังกฤษในปี 1986 พบว่า  $NO_x$  ที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานผลิตไฟฟ้า 40 % จากการขนส่งทางบก 40 % และอื่น ๆ อีก 20% มาจากแหล่งตามอาคารบ้านเรือนและอุตสาหกรรม หลังจากนั้นเป็นต้นมาสัดส่วนที่มาจาก การขนส่งทางบกจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณรถยนต์ที่เพิ่ม

ไนตริกออกไซด์อาจจะถูกออกซิไดส์ในบรรยากาศ เพื่อให้ได้ไนโตรเจนไดออกไซด์ เมื่อละลายน้ำจะได้กรดไนตริก

### 5.5.2 การวิเคราะห์ ( Analysis)

วิธีหลักที่ใช้สำหรับตรวจหาปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ในอากาศจะใช้วิธี chemiluminescence ในวิธีนี้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์กับโอโซน ได้ไนโตรเจนไดออกไซด์ที่สภาวะเร้าของอิเล็กตรอน



$\text{NO}_2$  จะกลับคืนสู่สภาวะพื้น จะคายแสงออกมาในช่วงความยาวคลื่น 600-3,000 nm โอโซนจะถูกผลิตภายในเครื่อง ซึ่งสามารถตรวจวัด NO ได้ระดับต่ำถึง 1 ppb ปริมาณ  $\text{NO}_x$  ทั้งหมดจะถูกวัดโดยเปลี่ยน  $\text{NO}_2$  เป็น NO ในหลอดที่ให้ความร้อนถึง 650 C

### 5.3.3 ผลกระทบ ( Effects)

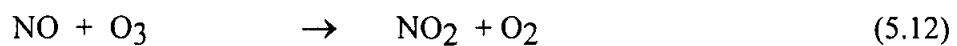
#### 5.3.3.1 ความเป็นพิษโดยตรง

ระดับความเข้มข้นของ  $\text{NO}_x$  โดยทั่วไปพบว่ามีปริมาณถึง 100 ppb ในอากาศเขตเมืองใหญ่ๆ และต่ำกว่า 20 ppb ในอากาศชนบท ในแก๊สทั้งสองชนิด  $\text{NO}_2$  จะเป็นอันตรายต่อสุขภาพมนุษย์มากกว่า ทำให้เกิดอาการระคายเคืองต่อระบบทางเดิน

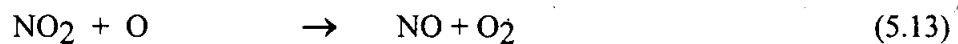
หายใจ (โดยผ่านการรวมตัวเป็นกรดไนตริก) ระดับ NO<sub>2</sub> ถึง 100 ppm อาจทำให้มนุษย์ตายได้

### 5.3.3.2 ผลกระทบต่อชั้นของโอโซน

ไนตริกออกไซด์อาจก่อให้เกิดการทำลายชั้นของโอโซนโดยปฏิกิริยา



ไนโตรเจนไดออกไซด์อาจจะขัดขวางการรวมตัวเป็นโอโซนโดยทำปฏิกิริยากับอนุมูลออกซิเจนที่มี ฉะนั้นจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนโมเลกุลเกิดเป็นโอโซน



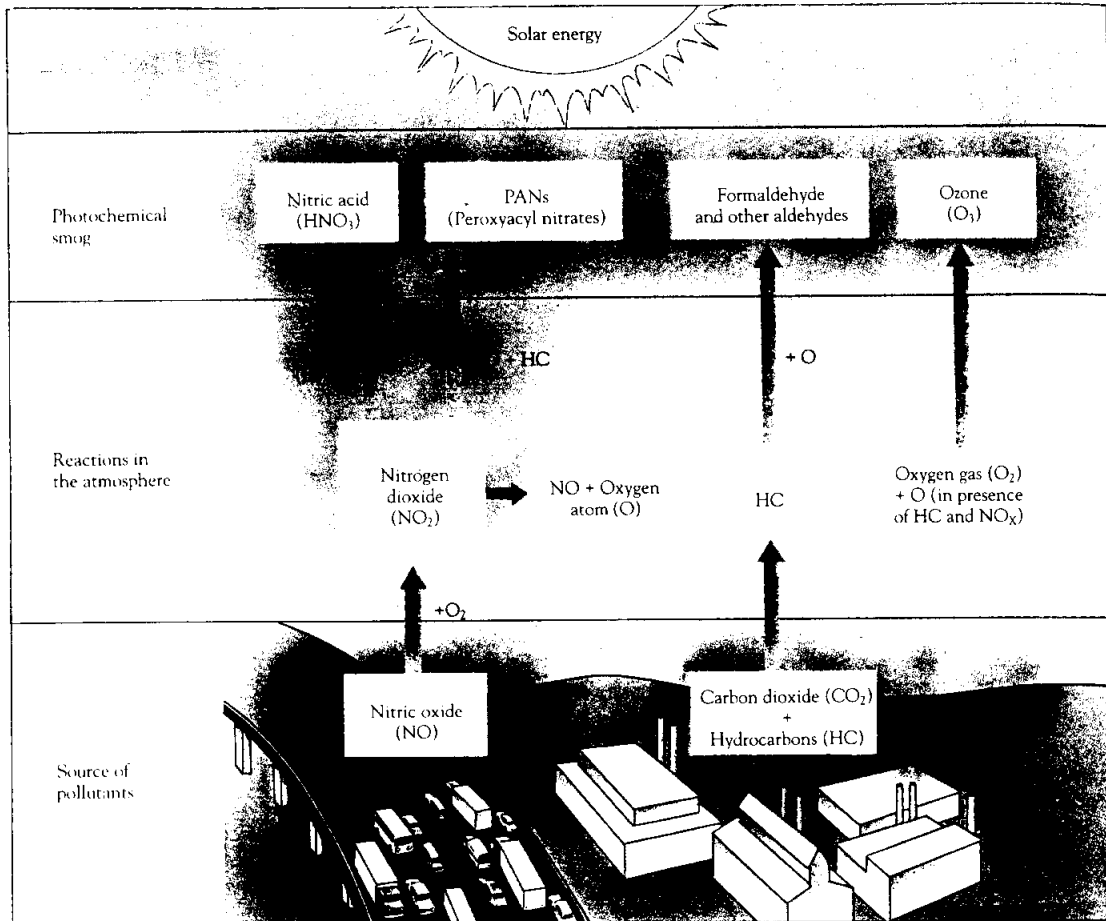
ไนตริกออกไซด์ที่ถูกผลิตในปฏิกิริยานี้ สามารถไปทำลายโอโซนโมเลกุลอื่นๆ ต่อไป ความสำคัญของชั้นโอโซนจะอธิบายในรายละเอียดต่อไป

### 5.3.3.3 การเกิดปรากฏการณ์ Photochemical Smog Formation

“Photochemical smog” เป็นเทอมที่ใช้ในการอธิบายหมอกที่ประกอบด้วยของผสมของโอโซน peroxyacetyl nitrate (PAN) และสารเคมีอื่นๆ ที่ก่อให้เกิดการ

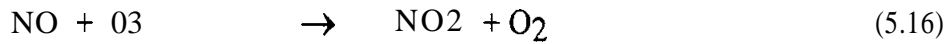
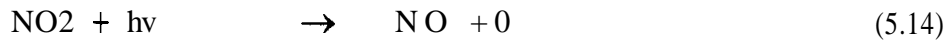


ระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ (ดูรูปที่ 5.12) เป็นลักษณะหนึ่งของเมืองที่มีมลพิษ ภายใต้เงื่อนไขของอากาศที่แน่นอน และเกิดโดยการกระทำของแสงอาทิตย์บน  $\text{NO}_x$  และ hydrocarbons

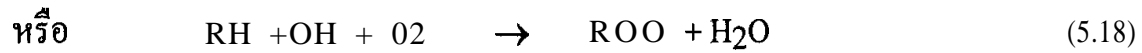
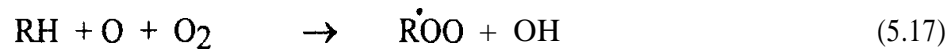


รูปที่ 5.12 Formation of photochemical smog

ที่สภาวะสมดุล แสดงโดยการทำของแสงอาทิตย์บนไนโตรเจนไดออกไซด์



ตำแหน่งของสมดุลของ 'Photostationary state' จะกำหนดปริมาณของโอโซนที่มีอยู่ ในสภาวะที่ไม่มีไฮโดรคาร์บอน  $\text{NO}_2$  และ  $\text{NO}$  จะมีอยู่ในปริมาณเกือบเท่า ๆ กัน ซึ่งจะให้ปริมาณโอโซนในเขตเมืองมีเพียง 20 ppb ไฮโดรคาร์บอนในอากาศจะถูกเปลี่ยนเป็นอนุมูล peroxy โดยการกระทำของออกซิเจน



สารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{NO}$



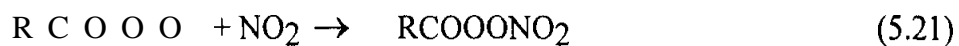
ผลเนื่องจากปฏิกิริยานี้จะใช้  $\text{NO}$  จนหมดเพื่อผลิต  $\text{NO}_2$  ซึ่งจะไปเปลี่ยนตำแหน่งของสมดุลของ  $\text{NO}_2/\text{NO}/\text{O}_3$  โดยจะมีการเพิ่มการเพิ่มการดูด  $\text{NO}_x$  เข้าสู่

ระบบ ( โดยหลักของเลอแซตเตอริเยร์ ) ดังนั้นไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่จะเพิ่มปริมาณโอโซนในอากาศทางอ้อม

สำหรับปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ที่นำไปสู่การรวมตัวของ peroxyacyl nitrates ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวอาจจะถูกออกซิไดส์โดยแสงเกิดเป็นอัลดีไฮด์ ซึ่งจะ去做ปฏิกิริยากับอนุมูล hydroxyl ได้ peroxyacetyl radicles



และจะทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนไดออกไซด์เกิดเป็น peroxyacetyl nitrates

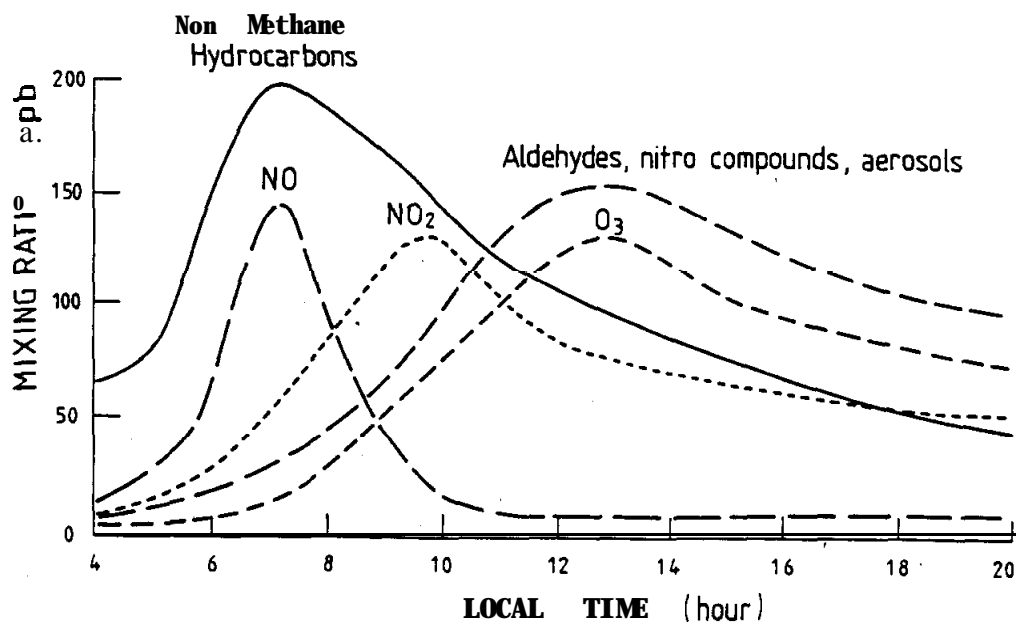


เมื่อ R คือ methyl ผลิตภัณฑ์คือ peroxyacetyl nitrate (PAN) สารประกอบประเภทนี้จะค่อนข้างไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยากับแสงหรือกับน้ำ แต่จะเป็นสารออกซิไดส์อย่างแรง และเข้าใจว่าเป็นตัวทำให้เกิดผลต่อตอมน้ำตา (lachrymatory effect) ของ photochemical smog

ความเข้มข้นของมลพิษในอากาศเขตเมืองใหญ่ ๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงที่มีลักษณะเฉพาะในระหว่างวันดังแสดงในรูปที่ 5.13 ในระหว่างช่วงเช้าช่วงกลางวัน ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์จากท่อไอเสียโดยตรง (hydrocarbon ไม่ได้เผาไหม้และไนตริก ออกไซด์) จะเข้าสู่ปริมาณสูงสุดอย่างรวดเร็ว ไนโตรเจนไดออกไซด์ (รวมตัวจากไนตริกออกไซด์) จะมีปริมาณสูงสุดในตอนสาย เมื่อแสงของดวงอาทิตย์จ้าขึ้น

ผลิตภัณฑ์ทุติยภูมิ เช่น โอโซน อัลดีไฮด์และไนเตรทจะเกิดขึ้น ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ เหล่านี้จะถึงจุดสูงสุดในตอนบ่าย ๆ

ความรุนแรงของ photochemical smog ขึ้นอยู่กับสภาพทางภูมิศาสตร์และเงื่อนไขของภูมิอากาศซึ่งอาจแตกต่างกันไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมืองที่อยู่ตามหุบเขาที่ล้อมรอบจะได้รับผลเป็นอย่างมาก ความดันของอากาศในระดับสูงจะลดแนวโน้มของการแพร่กระจายของมลพิษ ชนิดของเงื่อนไขที่แย่ที่สุดคือ “atmospheric temperature inversions” เมื่อชั้นของอากาศอุ่นจะป้องกันอากาศที่เย็นกว่าใกล้พื้นดินจากการลอยตัว



รูปที่ 5.13 Typical mixing profiles, as a function of time; in the photochemical smog cycle

โอโซนเป็นพิษต่อการหายใจ มีสภาพการละลายในน้ำต่ำ ดังนั้นมันจะสามารถผ่านเข้าไปในปอดในสีก ผลเรื้อรังหลักต่อการได้รับโอโซนคือ “emphysema” เป็น

สถานะที่พื้นผิวของปอดลดลงและการหายใจลำบากขึ้น PAN และองค์ประกอบอื่น ๆ ของ Photochemical smog จะระคายเคืองต่อตาและผิวหนัง

### 5.5.3.3 ฝนกรด (acid rain)

กรดไนตริกเป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาของไนโตรเจนไดออกไซด์กับน้ำ โดยปกติจะมีส่วนร่วมในสภาพความเป็นกรดของน้ำฝนประมาณ 25% ในพื้นที่ที่มีปัญหานี้ อย่างรุนแรง (เช่น แคนาดา ยุโรปเหนือ) แต่จะไม่มีผลสำคัญเท่ากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในปัญหานี้ แต่ก็ยังมีความต้องการที่จะลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ได้ มีการคำนวณว่า ถ้าต้องการสะท้อนสภาพความเป็นกรดของน้ำฝนในทวีปยุโรป จะต้องทำการลดระดับการปล่อย SO<sub>2</sub> ออกมา 90% และระดับการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ออกมา 75%

## 5.6 คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide)

### 5.6.1 แหล่งที่มา (Sources)

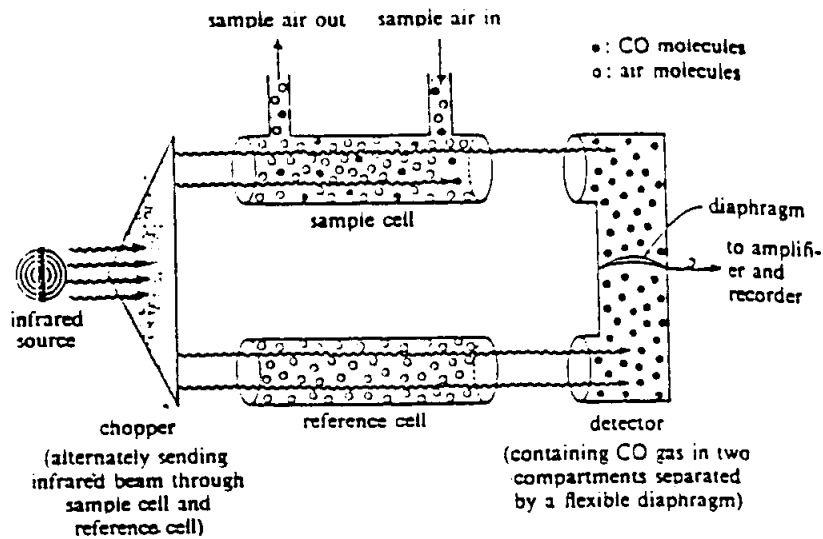
คาร์บอนมอนอกไซด์จัดเป็นมลพิษอีกตัวหนึ่งซึ่งส่วนใหญ่ถูกผลิตมาจากแหล่งธรรมชาติ (เช่น ในการย่อยสลายของพืชโดยจุลินทรีย์) แต่โดยการปล่อยออกมาจากกิจกรรมของมนุษย์มีความสำคัญกว่าเพราะเกิดขึ้นที่ระดับความเข้มข้นสูงในพื้นที่เล็ก ๆ

(โดยปกติเป็นพื้นที่เขตเมืองใหญ่) ความเข้มข้นโดยรวมในบรรยากาศมีค่าประมาณ 1 ppm, แต่ในเขตชุมชนเมืองใหญ่ที่มีอากาศเสียจะมีระดับสูงถึง 100 ppm

แหล่งหลักของการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์โดยมนุษย์จากการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอนบางส่วน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเครื่องยนต์ขับเคลื่อน 85% ของการปล่อยของเสียออกมาจะมี คาร์บอนมอนอกไซด์ 2-3 % และจะมีระดับสูงขึ้นเมื่อเครื่องยนต์เย็นและใช้โซ้คในการควบคุมการปิดอากาศ กระบวนการเผาไหม้อื่น ๆ จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าและจะผลิต คาร์บอนมอนอกไซด์ออกมาน้อยกว่าคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกผลิตโดยการออกซิไดส์มีเทนในอากาศ ดังนั้นมลพิษของมีเทนอาจจะเป็นตัวเพิ่มระดับคาร์บอนมอนอกไซด์ในอากาศทางอ้อม

#### 5.6.2 การวิเคราะห์ (analysis)

เทคนิคสำหรับการวัดระดับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ระดับที่พบในอากาศเขตเมืองใหญ่ (1-50 ppm) คือ nondispersive infrared spectrometry (รูปที่ 5.14) รังสีจากแหล่งกำเนิดอินฟราเรดจะดูดผ่านสลักกันระหว่างเซลล์อ้างอิง (มีคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นบรรจุอยู่) และเซลล์ของสารตัวอย่างความแตกต่างในปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยตัวตรวจวัดอาศัยความแตกต่างในความร้อนระหว่าง 2 เซลล์จะมีแผ่นไดอะแฟรมวางอยู่ตรงกลางระหว่างส่วนที่โป่งออกของเครื่องมือในสัดส่วนที่บอกความแตกต่างของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ การรบกวนจากคาร์บอนไดออกไซด์อาจจะกำจัดได้โดยการวางเซลล์ที่บรรจุคาร์บอนไดออกไซด์ระหว่างเซลล์ตัวอย่างและเซลล์อ้างอิงและตัวตรวจวัด ตัวอย่างจะต้องแห้งเพื่อกำจัดการรบกวนจากน้ำ วิธีนี้สามารถใช้สำหรับการติดตามคาร์บอนมอนอกไซด์อย่างต่อเนื่อง



**รูปที่ 5.14 Non-dispersive infrared spectrometer for the determination of carbon monoxide in the atmosphere**

วิธีการตรวจหาปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงกว่า จะเกี่ยวข้องกับการใช้ GC-FID ของมีเทนที่ได้จากการรีดิวส์คาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องมือเดียวกันสามารถใช้ในการตรวจสอบมีเทนและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ แต่จะไม่เหมาะกับการติดตามตรวจสอบอย่างต่อเนื่อง

### 5.6.3 ผลกระทบ (Effects)

คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สที่มีความเป็นพิษค่อนข้างสูง เพราะจะแข่งขันกับออกซิเจนในการจับกับเฮโมโกลบินในเลือด รวมตัวเป็น carboxyhaemoglobin ความสามารถนี้อธิบายได้โดยสมการต่อไปนี้

$$\frac{[\text{Hgb} - \text{CO}]}{[\text{Hgb} - \text{O}_2]} = K \times \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}} \quad (5.22)$$

เมื่อ  $[\text{Hgb} - \text{CO}]$  และ  $[\text{Hgb} - \text{O}_2]$  เป็นความเข้มข้นของ carboxyhaemoglobin และ oxyhaemoglobin ตามลำดับ และ  $P_{\text{CO}}$  และ  $P_{\text{O}_2}$  เป็นค่าความดันย่อยของคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจนในอากาศที่หายใจเข้า ค่าของ  $K$  คือ 245 สำหรับเลือดมนุษย์ที่อุณหภูมิของร่างกาย ดังนั้นคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีประสิทธิภาพในการจับสูงกว่าออกซิเจน

ระดับ carboxyhaemoglobin ในเลือด 5% จะก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ ซึ่งจะสมมูลกับปริมาณ 45 ppm ในอากาศ โดยมากจะสูงเกินกว่านี้ตามถนนในเมืองและโดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณที่จอดรถ ระดับภายในรถยนต์ขับเคลื่อนจะสูงกว่านี้ ในระดับเช่นนี้จะมีอันตรายต่อประชาชนที่เป็นโรคหัวใจ ในแต่ละปีจะมีคนตายจำนวนมากเนื่องจากพิษเฉียบพลันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องมาจากความผิดพลาดของเครื่องทำความร้อนตามบ้าน อย่างไรก็ตามก็ดีสำหรับผลเรื้อรังจากระดับที่มีในอากาศตามเมืองใหญ่ ๆ ยังไม่มีการศึกษากันมากนัก

## 5.7 Gasceous Hydrocarbons

### 5.7.1 แหล่งที่มา ( Sources)

ประมาณ 85%ของไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศมาจากแหล่งในธรรมชาติ (นั่นคือไม่ได้มาจากมนุษย์) โดยมากเนื่องมาจากแก๊สมีเทน ซึ่งถูกผลิตโดยกระบวนการทาง



ธรรมชาติจำนวนมาก ซึ่งโดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับการกระทำของแบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจน แหล่งที่มามีดังนี้

1. ในการสลายตัวของสารอินทรีย์ในน้ำ ตะกอนดินและดิน
2. ถูกผลิตมาจากลมจากกระเพาะของสัตว์เลี้ยงตามบ้านเรือน
3. จากนาที่มีการปลูกข้าวอย่างกว้างขวาง

จงสังเกตว่าในกระบวนการที่ 2 และ 3 แม้จะเป็นธรรมชาติ แต่จะมีอิทธิพลอย่างมากจากการทำกิจกรรมของมนุษย์

มลพิษโดยตรงจากไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่มาจากกิจกรรมของมนุษย์เนื่องมาจากการเผาไหม้ถ่านหิน โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากพวกเครื่องยนต์ขับเคลื่อน จากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงและการรั่วไหลของไอสารประกอบพวกนี้ได้แก่ อัลคีนและอะโรมาติกที่ไม่อิ่มตัวและวงไวต่อปฏิกิริยา (1 ใน 3 ของการปล่อยไฮโดรคาร์บอนออกมาจากรถยนต์ จะประกอบด้วยอัลคีนที่ยังไม่เผาไหม้ ส่วนที่เหลือคือสารประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว)

### 5.7.2 การวิเคราะห์ (Analysis)

ไฮโดรคาร์บอนปกติจะวัดโดยใช้ Flame ionisation analyzer (ใช้หลักการเดียวกับ FID ในเทคนิค GC) จะมีความไวต่อไฮโดรคาร์บอนสูงมาก ซึ่งปกติจะหาในรูปผลรวมความเข้มข้นขององค์ประกอบเดี่ยว ๆ อาจจะตรวจวัดโดย GC-FID หรือ GC-MS

รูปที่ 5.15 แสดง GC-FID chromatogram ของไฮโดรคาร์บอนในไอพิษที่ถูกปล่อยออกมาจากท่อไอเสียของรถยนต์

**Hydrocarbons C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>**

Application 895 - TCT

Car exhaust gases

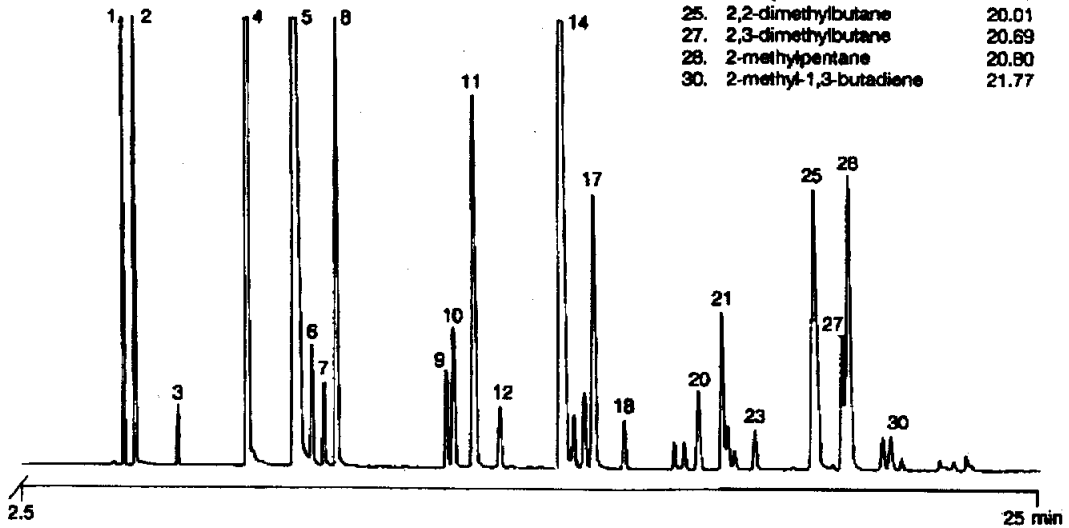
Technique : GC - TCT  
 Column 1 : CP-Sil 5 CB fused silica WCOT  
 50 m x 0.32 mm; df = 1.2 µm; Cat. no. 7770  
 Column 2 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl fused silica PLOT  
 25 m x 0.53 mm; df = 10 µm; Cat. no. 7517  
 Temperature : 50°C (5 min) - 200°C, 5°C/min  
 Carrier gas : He, 120 kPa (1.2 bar, 17 psi)  
 Injector : Auto-TCT  
 Detector : FID, T = 250°C  
 Sample size : 60 ml concentrated on adsorbent tube

Configuration : First fraction (C<sub>1</sub> - C<sub>9</sub>):  
 column 1-column 2-FID;  
 second fraction (C<sub>10</sub> - C<sub>30</sub>):  
 column 1-FID.

Courtesy : Dr. Rädlein,  
 Mercedes-Benz AG,  
 Stuttgart - Untertürkheim,  
 Germany

C<sub>1</sub> - C<sub>9</sub> fraction on column 1 + column 2

Peak identification:	Retention time (min):
1. ethane	4.78
2. ethylene	4.96
3. propane	5.92
4. propylene	7.42
5. acetylene	8.44
6. isobutane	8.85
7. propadiene	9.13
8. n-butane	9.40
9. trans-2-butene	11.89
10. 1-butene	12.04
11. isobutene	12.48
12. cis-2-butene	13.07
14. methylbutane	14.43
17. n-pentane	15.16
18. 1,3-butadiene	15.90
20. trans-2-pentene	17.51
21. 2-methyl-2-butene	18.04
23. cis-2-pentene	18.76
25. 2,2-dimethylbutane	20.01
27. 2,3-dimethylbutane	20.69
28. 2-methylpentane	20.80
30. 2-methyl-1,3-butadiene	21.77



รูปที่ 5.15 ผลการวิเคราะห์ สารประกอบ hydrocarbon โดย GC-FID ในควันเสียจากรถยนต์

### 5.7.3 ผลกระทบ ( effects)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีความสำคัญในวัฏจักรของปฏิกิริยาที่จะนำไปสู่การรวมตัวเป็น photochemical smog และยังจัดเป็น “ greenhouse gases “ จะกล่าวรายละเอียดของเทอมนี้ต่อไป สารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนบางชนิดเป็นพิษหรือก่อให้เกิดโรคมะเร็ง เช่น เบนซีน ซึ่งกำลังเป็นที่ห่วงใยเนื่องจากระดับของสารเหล่านี้ที่พบในอากาศเสียตามเขตเมืองใหญ่ ๆ

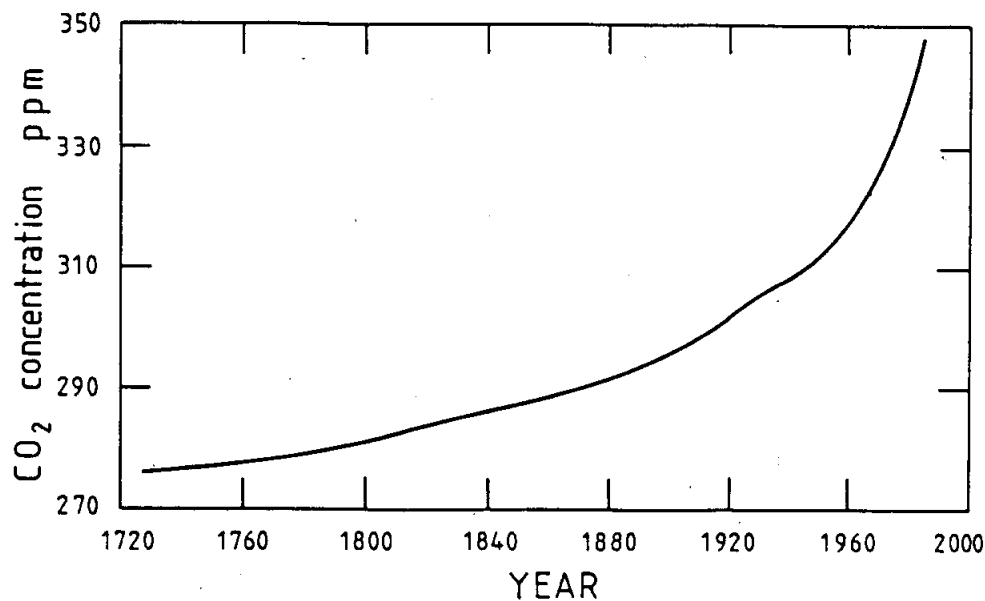
## 5.8 คาร์บอนไดออกไซด์ และปรากฏการณ์เรือนกระจก

*(carbordioxide and greenhouse effect)*

### 5.8.1 แหล่งที่มา ( Sources)

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนที่สำคัญของกระบวนการทางธรรมชาติที่รับผิดชอบต่อสิ่งมีชีวิตบนโลก ซึ่งถูกผลิตโดยกระบวนการหายใจและใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง ( ดูจากวัฏจักรคาร์บอน ) การผลิตคาร์บอนไดออกไซด์ โดยกิจกรรมของมนุษย์ ( โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเผาไหม้ของถ่านหิน) เป็นส่วนน้อยของปริมาณทั้งหมด แต่จะมีส่วนในการทำลายสมดุลของวัฏจักรคาร์บอน รูปที่ 5.16 อธิบายการเพิ่มระดับของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศในช่วง 250 ปีที่ผ่านมา การเพิ่มนี้ก่อให้เกิดความห่วงใย ดังนั้นทุกวันนี้จึงจัดว่าคาร์บอนไดออกไซด์ก็เป็นมลพิษตัวหนึ่ง

แหล่งหลัก ๆ ที่เป็นตัวปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่บรรยากาศในระยะหลายปีมานี้ เนื่องมาจากการหายไปของป่าในเขตร้อน ไฟไหม้ป่าไม่เพียงแต่ปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ แต่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการลดปริมาณของต้นไม้ในโลกที่เป็นตัวเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นออกซิเจน การตัดไม้ทำลายป่าในประเทศไทยในปัจจุบันนี้ ป่าเกือบจะไม่มีเหลือแล้ว ประมาณ 45% ของป่าเขตร้อนได้ถูกทำลายไปในช่วงปี 1960-1985 มากกว่าครึ่งของที่เหลือจะถูกทำลายไปภายในปี 2000 ตัวเลขเหล่านี้ค่อนข้างจะเป็นแบบแผนสำหรับประเทศในเขตร้อน ส่วนหนึ่งสะท้อนให้เห็นความต้องการไม้เนื้อแข็งเพื่อเป็นอาหารและที่อยู่อาศัยของประชาชนที่กำลังเพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.16 Trend in concentrations of atmospheric carbon dioxide

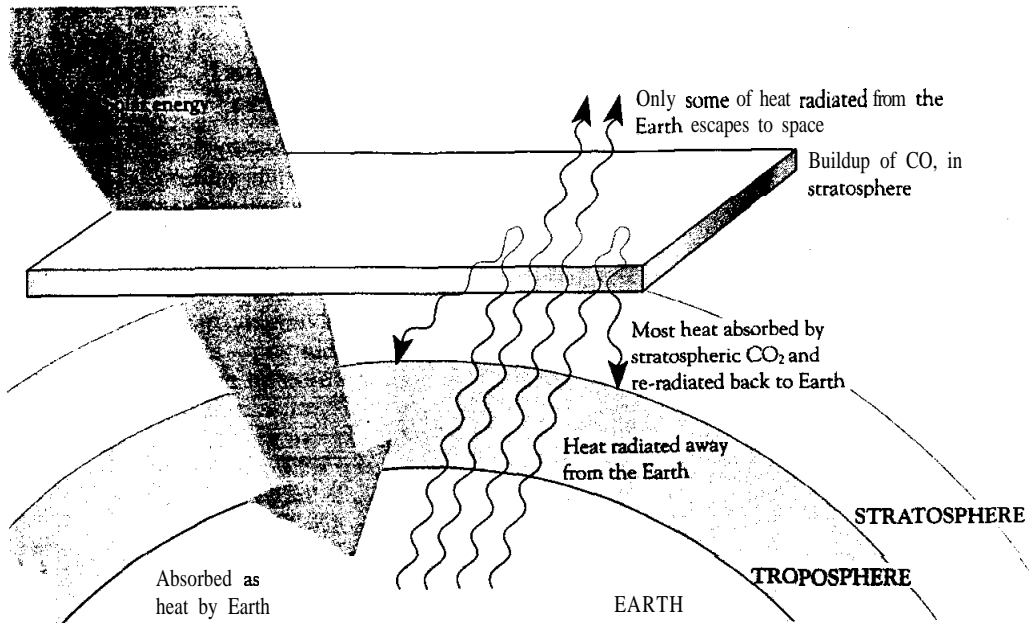
## 5.8.2 การวิเคราะห์ (Analysis)

ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อาจตรวจวัดได้โดย non-dispersive infrared spectrometry วิธีการก็เช่นเดียวกับที่ใช้สำหรับคาร์บอนมอนอกไซด์ ยกเว้นว่าคาร์บอนไดออกไซด์จะวางในเซลล์อ้างอิง

## 5.8.3 ผลกระทบ (Effects)

คาร์บอนไดออกไซด์มีบทบาทที่สำคัญต่อการควบคุมรักษาอุณหภูมิของโลก (ดูรูปที่ 5.17) เพียงครั้งหนึ่งของพลังงานจากแสงอาทิตย์จะถูกดูดซับที่พื้นผิวของโลกที่เหลือจะสะท้อนกลับออกสู่อวกาศ คาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศจะดูดซับรังสีบางส่วนของที่สะท้อนกลับ และสะท้อนรังสีเหล่านี้กลับคืนสู่ผิวโลก โดยการกระทำเช่นนี้จะทำให้อุณหภูมิโลกสูงขึ้นกว่า 30 C เปรียบเทียบกับที่ควรจะเป็นถ้าหากว่าไม่มีบรรยากาศ จะมีความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของโลกและระดับของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์การละลายของน้ำแข็งที่ขั้วโลก

ได้มีการทำนายว่า ระดับของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศจะเป็น 2 เท่าใน 50 ปีข้างหน้า แต่ก็ยังมีผู้ไม่เห็นด้วยจำนวนมากในแง่การเพิ่มอุณหภูมิของโลก (รัฐบาลของสหรัฐอเมริกาภายใต้การนำของประธานาธิบดีจอร์จ บุช ปฏิเสธที่จะยอมรับความคิดรวมเกี่ยวกับการเพิ่มอุณหภูมิโลก) จริง ๆ แล้วรุนแรงมาก เพราะสหรัฐอเมริกาเป็นผู้ผลิตคาร์บอนไดออกไซด์ หลังจากการเผาไหม้ถ่านหินในโลก อย่างไรก็ตามนักวิทยาศาสตร์เกี่ยวกับบรรยากาศส่วนมากเห็นด้วยกับผลนี้ว่าจะทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นระหว่าง 2-5 C ซึ่งจะก่อให้เกิดผลกระทบอย่างรุนแรงต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 5.17 How carbondioxide and the greenhouse effect promote global warming

ผลกระทบจากคาร์บอนไดออกไซด์ และปรากฏการณ์เรือนกระจกมีดังนี้

### 1. ระดับของน้ำทะเลสูงขึ้น

การเพิ่มอุณหภูมิของโลกจะทำให้น้ำแข็งบริเวณขั้วโลกละลายออกมาบางส่วน ทำให้ระดับเฉลี่ยของน้ำทะเลเพิ่มระหว่าง 0.2 และ 2.2 mm ซึ่งก็หมายถึงว่าบริเวณส่วนใหญ่ของประเทศที่มีประชากรหนาแน่น เช่น ประเทศบังคลาเทศอาจจะถูกน้ำท่วมและเกาะต่าง ๆ หลายแห่งในมหาสมุทรอาจจะจมหายไปด้วย และก็หมายถึงว่าที่ราบลุ่มบริเวณรอบ ๆ อ่าวไทยก็จะได้รับผลกระทบอย่างรุนแรง

## 2. เกิดการเปลี่ยนแปลงของกาลอากาศ

ในขณะที่บางแห่งเกิดน้ำท่วมเนื่องจากระดับน้ำทะเลสูงขึ้น อุณหภูมิที่สูงขึ้นของโลกอาจจะเปลี่ยนแปลงกาลอากาศของโลก บางแห่งก็จะแห้งแล้งมากขึ้น ก่อให้เกิดทะเลทรายแห่งใหม่

## 3. ผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต

สิ่งมีชีวิตบางชนิดอาจจะสูญพันธุ์ไป สัตว์อื่น ๆ ( รวมถึงศัตรูพืช ) อาจจะแพร่กระจายออกไปสู่พื้นที่ใหม่ซึ่งในอดีตหนาวเกินไปสำหรับมัน

### 5.8.6 greenhouse gases อื่น ๆ

ในขณะที่คาร์บอนไดออกไซด์จัดเป็น greenhouse gas ที่สำคัญที่สุดในธรรมชาติ แก๊สอื่น ๆ ที่มาจากกิจกรรมของมนุษย์อาจจะมีส่วนทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น บางชนิดที่มีประสิทธิภาพมากกว่า ( เทียบน้ำหนักต่อน้ำหนัก ) คาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สต่าง ๆ ที่มีส่วนต่อการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ดังนี้

คาร์บอนไดออกไซด์	49%
มีเทน	18%
คลอโรฟลูออโรคาร์บอน	14%
ไนตรัสออกไซด์	6%
อื่น ๆ ( รวมทั้งโอโซน )	13%

## 5.9 คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (Chlorofluorocarbons, CFCs)

### 5.9.1 แหล่งที่มา (Sources)

CFCs (โดยมากเรียกว่า ฟรีออน) ได้แก่ อนุกรมของสารประกอบที่มีคาร์บอน 1-2 อะตอมที่ระเหยได้ประกอบด้วยจำนวนอะตอมของคลอรีนและฟลูออรีนที่แตกต่างกัน ที่สำคัญที่สุดได้แก่  $\text{CCl}_3\text{F}$  (CFC 11),  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (CFC 12),  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  (CFC 113),  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_4$  และ  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  ซึ่งถูกผลิตขึ้นครั้งแรกในปี 1930 และถูกนำไปใช้อย่างมากเป็นสารทำความเย็นในตู้เย็น ของเหลวทำความสะอาด ตัวทำลาย และใช้ในการทำโฟม เนื่องจากเป็นสารที่เสถียรมากและไม่เป็นพิษ

เฮลอน เป็นสารประกอบที่คล้ายคลึงกัน ประกอบด้วยโบรมีน เช่น  $\text{CBrF}_3$ ,  $\text{CBrClF}_2$  และ  $\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$  เป็นสารประกอบที่มีประสิทธิภาพสูงมากในการหน่วงหรือช่วยลดการติดไฟ เนื่องจากอนุมูลโบรมีนถูกผลิตในระหว่างการเผาไหม้ สามารถจับอนุมูลไฮโดรเจนซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาลูกโซ่ของการเผาไหม้

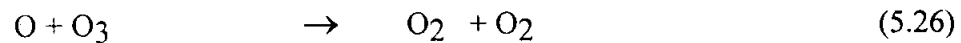
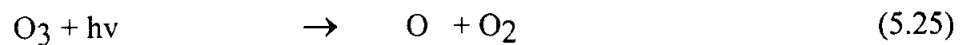
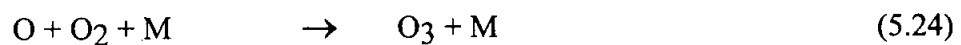
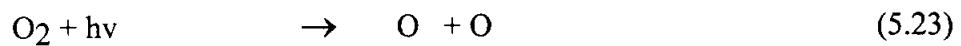
มีการผลิต  $\text{CFC}_3$  และเฮลอนออกมาประมาณ 500,000 ตันต่อปี เนื่องจากมีความเสถียรสูงมากจึงตกค้างอยู่ในบรรยากาศ (อาจจะถูกปล่อยออกมาอย่างจงใจหรืออุบัติเหตุ) ไม่ใช่สารที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ แต่ในปัจจุบันสามารถตรวจวัดได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในชั้นบรรยากาศสูง ๆ ความเข้มข้นทั้งหมดของสารประกอบ organochlorine เพิ่มขึ้นจาก 0.8 ppb ในปี 1950 ถึง 1.0 ppb ในปี 1970 และ 3.5 ppb ในปี 1987 และคาดว่าจะมีการเพิ่มต่อไปอีก 1 ppb ในทุก ๆ 10 ปี

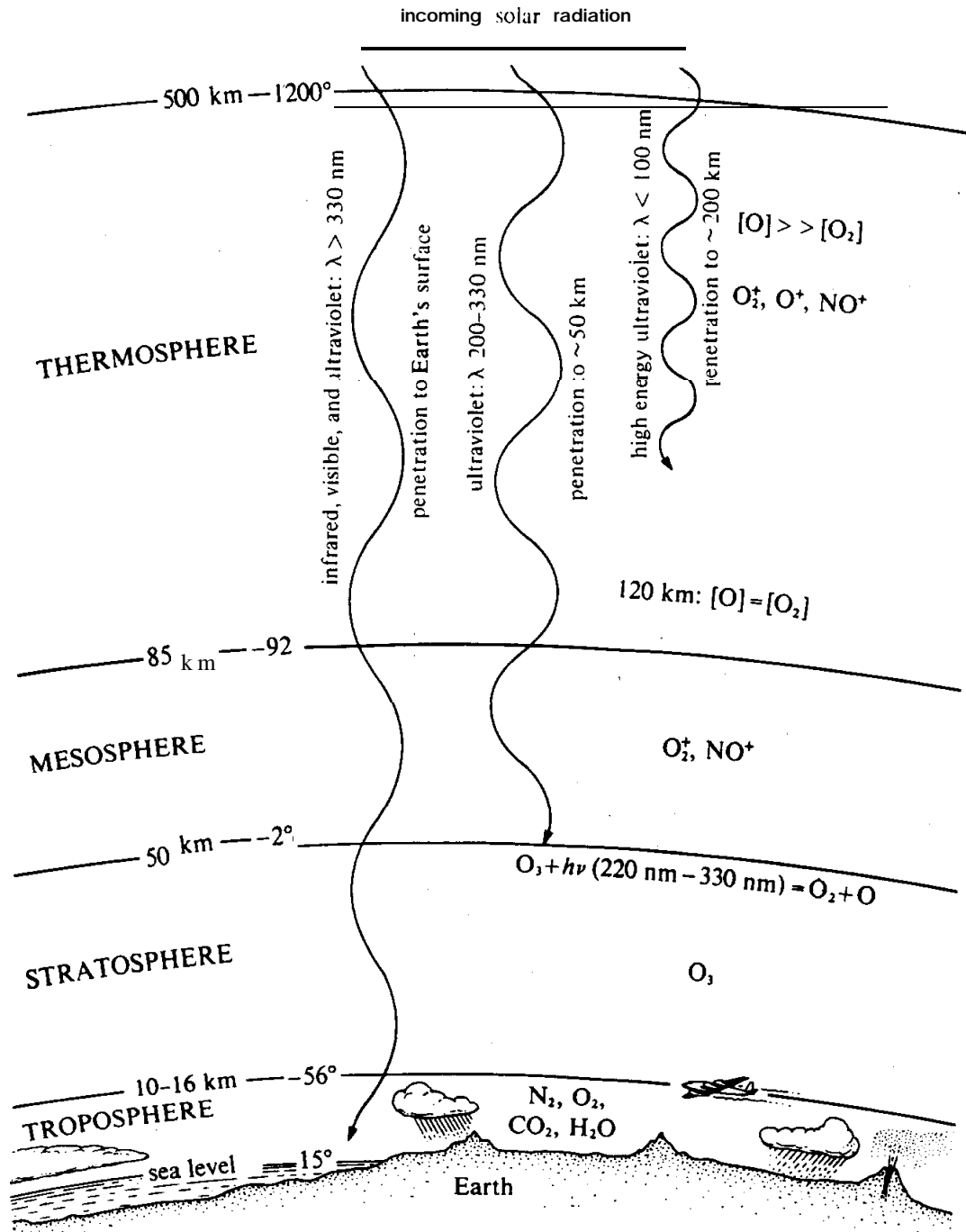


### 5.9.2 ผลกระทบ ( Effects)

บรรยากาศของโลกสามารถแบ่งออกเป็นชั้น ๆ รูปทรงกลม ( ดูรูปที่ 5.18 ) ชั้นที่ใกล้ที่สุดกับผิวโลกเรียกว่า “troposphere” ชั้นถัดขึ้นไปเรียกว่า ‘stratosphere” และเหนือขึ้นไปอีกเรียกว่า “mesosphere ในรูปที่ 5.18 ยังแสดงถึงความแปรปรวนของอุณหภูมิภายในบรรยากาศในชั้น troposphere อุณหภูมิลดลงเมื่อความสูงเพิ่มขึ้น เนื่องจากถูกเผาโดยแสงจากดวงอาทิตย์ที่ถูกดูดซับที่ผิวของโลก ชั้น stratosphere จะมีอุณหภูมิผันกลับ อุณหภูมิเพิ่มเมื่อความสูงเพิ่ม เนื่องจากได้รับความร้อนโดยการดูดซับแสงอัลตราไวโอเล็ตโดยโอโซน

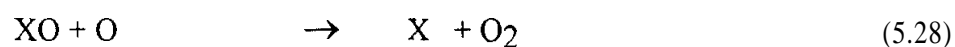
รูปที่ 5.18 ยังแสดงความเข้มข้นของโอโซนและกรดไนตริกและสปีชีร์ที่สัมพันธ์กันที่มีอยู่ในแต่ละชั้น ความเข้มข้นของโอโซนสูงสุดพบว่า อยู่ห่างจากผิวโลกประมาณ 25 กิโลเมตร จากการศึกษาทางสเปกโทรสโคปี โอโซนถูกผลิตโดยกระบวนการสลายตัวด้วยแสงของออกซิเจนคังอนุกรมของปฏิกิริยาดังต่อไปนี้





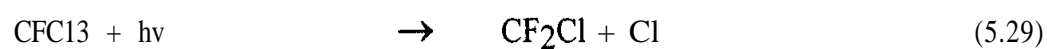
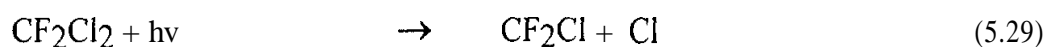
รูปที่ 5.18 Major regions of the atmosphere

ในขั้นตอนนี้สุดท้ายจะเกิดการแตกตัวของโอโซน เป็นกระบวนการผันกลับ ความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของโอโซนขึ้นอยู่กับเกิดการเกิดดุลของปฏิกิริยา 5.23 และ 5.24 ต่อปฏิกิริยา 5.25 และ 5.26 ปฏิกิริยา 5.26 ที่จริงแล้วจะถูกเร่งโดยสารเคมีอื่น ๆ



รวมปฏิกิริยา 5.27 และ 5.28 เข้าด้วยกันจะสมมูลกับปฏิกิริยา 5.26 ถ้า X คืออนุมูล H, Cl หรือ Br ปฏิกิริยา 5.27 และ 5.28 จะเกิดขึ้นได้รวดเร็วมาก

อนุมูลของคลอรีนอาจจะถูกผลิตโดยการสลายตัวด้วยแสงของ CFCs ดังตัวอย่าง



และจะทำลายโอโซนเนื่องจากปฏิกิริยา 5.27 และ 5.28 สปีชีร์ที่ว่องไวที่มีส่วนเกี่ยวข้องในกระบวนการนี้คือ ClO และ Cl ได้ถูกตรวจพบในบรรยากาศชั้น stratosphere เอลอนที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ในทำนองเดียวกันให้อนุมูล Br

ดังนั้นสารประกอบ CFCs เหล่านี้ซึ่งเสถียรมากที่ความสูงระดับต่ำ จะเข้าสู่อนุกรมของปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสงภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ตที่แรงในชั้นบรรยากาศที่สูงกว่า ผลสุทธิของปฏิกิริยานี้จะเร่งการทำลายโอโซนในชั้น stratosphere หน้าที่ของโอโซนในชั้น stratosphere คือ ดูดซับแสงอัลตราไวโอเล็ตได้มาก

มีฉะนั้นแล้วแสงนี้จะเข้าสู่ผิวโลกและทำให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ผลกระทบของ CFCs คือ ปลายปริมาณของโอโซนที่มีอยู่ในระดับชั้น stratosphere และดังนั้นเพิ่มปริมาณของแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ผิวของโลก

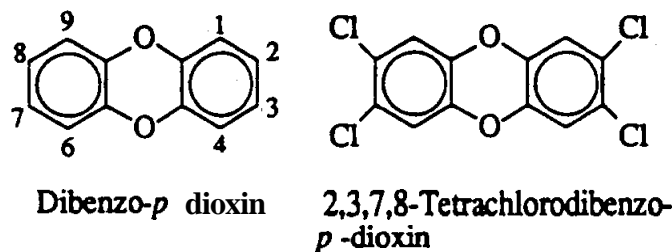
ความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาเหล่านี้ที่เกี่ยวข้องกับ CFCs ถูกเสนอขึ้นครั้งแรกในปี 1985 กลุ่มผู้สำรวจขั้วโลกชาวบริติชได้พบ “รู” ในชั้นของโอโซนเหนือแถบแอนตาร์กติกา จากการตรวจสอบการบันทึกข้อมูล พวกเขาได้พบว่า ปรากฏการณ์ลักษณะนี้ได้เกิดขึ้นทุก ๆ ฤดูใบไม้ผลิตั้งแต่ปี 1979 ตั้งแต่นั้นมา หลักฐานเกี่ยวกับการลดลงของโอโซนในชั้น stratosphere ได้มีมากขึ้น การเกิดลักษณะรูของโอโซนก็พบเช่นเดียวกับในแถบขั้วโลกเหนือเร็ว ๆ นี้ การลดลงของโอโซนพบว่ามีมากขึ้น (ประมาณ 1% ต่อปี) และกำลังขยายออกไปที่ระดับความสูงจากบริเวณขั้วโลก

ผลกระทบต่อ การเพิ่มของแสงอัลตราไวโอเล็ตบนผิวโลกรุนแรงมาก พบว่ามี การเกิดโรคมะเร็งผิวหนัง (melanoma) เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ได้มีการทำนายว่า ประมาณ 10% ของการหายไปของโอโซน (ซึ่งจะถึงก่อนปี 2050) จะทำให้มีผู้คนเป็นโรคมะเร็งที่ผิวหนังเพิ่มขึ้น 2,000,000 คนต่อปี รังสีอัลตราไวโอเล็ตยังทำลายสาร (พลาสติกและสี) และเป็นอันตรายต่อพืชและสิ่งมีชีวิตในน้ำ

## 5.10 Dioxins

### 5.10.1 แหล่งที่มา ( Sources)

Dioxins เป็นชื่อเรียกทั่วไปของสารประกอบ polyhalogenated dibenzo-*p*-dioxins และหมู่ของสารประกอบที่มีความสัมพันธ์กันคือ polyhalogenated dibenzofurans โครงสร้างของโมเลกุลเหล่านี้ดังแสดงในรูปที่ 5.19



รูปที่ 5.19 สูตรโครงสร้างของ Polychlorinated dibenzofurans( PCDFs)  
 Polychlorinated dibenzodioxins( PCDDs)  
 และ 2,3,7,8-tetrachloro dibenzodioxins (2,3,7,8-TCDDs)

มีจำนวนไอโซเมอร์จำนวนมาก ซึ่งแตกต่างกันที่จำนวนและตำแหน่งของคลอรีนที่เข้าไปแทนที่ ไฮโดรเจนอะตอมในวงแหวนเบนซีน dioxins และ furans ที่มีโบรมีน (และของผสมของฮาโลเจนทั้งสองชนิด) ก็ยังตรวจพบในสิ่งแวดล้อม 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins (รูปที่ 5.19) เป็นสารประกอบที่ได้รับความสนใจสูงสุด และถูกเรียกกง่าย ๆ ว่า ‘dioxins’

ได้มีการถกเถียงกันมากมายเกี่ยวกับการพบสารประกอบนี้ในธรรมชาติ เนื่องจากการรวมตัวกันในขณะเกิดไฟป่า ที่จริงแล้วสารประกอบเหล่านี้จะรวมตัวขึ้นในกระบวนการเผาไหม้ใด ๆ ที่มีแหล่งวัตถุดิบที่เหมาะสมและฮาโลเจน และเป็นที่ชัดเจนว่าระดับ

ของสารประกอบเหล่านี้ในสิ่งแวดล้อมได้เพิ่มขึ้นในช่วง 150 ปี โดยมากมาจากกิจกรรมทางด้านอุตสาหกรรมของมนุษย์ ซึ่งแหล่งที่มาดังนี้

### 1. เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในกระบวนการผลิตทางด้านอุตสาหกรรม

Chlorinated dibenzodioxins และ dibenzofurans ถูกพบว่าเป็นสิ่งเจือปนหรือเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในอุตสาหกรรมเคมีที่มีคลอรีน เช่น เป็นอนุพันธ์ของฟินอล และ PCBs สารประกอบพวก chlorophenoxyacids herbicides 2,4-D และ 2,4,5-T สารประกอบเหล่านี้ผลิตจาก chlorophenol บางส่วนของยาปราบพืชเหล่านี้ ( ตัวอย่าง เช่น 'Agent Orange' ที่ใช้โดยทหารอเมริกันใช้เป็นสารทำให้ใบไม้ร่วงในสงครามเวียดนาม ) ได้พบว่ามี PCDDs และ DFs ที่ระดับส่วนในล้านส่วน chlorophenols ใช้เป็นสารรักษาเนื้อไม้ ฆ่าเชื้อราและป้องกันการติดเชื้อ PCDFs เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในการผลิต PCB และถูกพบว่าปนเปื้อนในน้ำมันข้าวที่ก่อให้เกิดเหตุการณ์ที่เมือง Yusho ประเทศญี่ปุ่น

### 2. จากอากาศที่ออกมาจากท่อไอเสียและของเสีย

Polyhalogenated DDs และ DFs ต่าง ๆ ได้ถูกตรวจพบในควันจากท่อไอเสียของรถยนต์และในน้ำมันที่เสียแล้ว ซึ่งถูกผลิตจากปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ Haloalkane เช่น 1,2-dichloroethane ซึ่งเติมลงไปเพื่อเป็นตัว scavengers ในน้ำมันที่มีสารตะกั่ว

### 3. จากการเผาขยะ

คิดว่าจะเป็นแหล่งที่สำคัญที่สุดของสารประกอบเหล่านี้ การเผาขยะเป็นวิธีการที่สำคัญที่สุดสำหรับการกำจัดของเสีย ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป PCDDs และ

PCDFs รวมตัวกันขึ้นในเตาเผา เพราะมีแหล่งให้คาร์บอนอินทรีย์และคลอรีน (จากพลาสติก เช่น PVC) ออกซิเจนและการเร่งปฏิกิริยาจากโลหะหนักต่าง ๆ ปฏิกิริยา cyclisation จำนวนมาได้ถูกเสนอเพื่อช่วยในการอธิบายกระบวนการรวมตัว มีการเสนอความคิดว่า การรวมตัวเป็น PCDD และ DF เกิดขึ้นโดยมากในส่วนของที่เย็นกว่าส่วนอื่น ๆ ในเตาเผา (ที่อุณหภูมิประมาณ 300 C บางทีก็อยู่ในส่วน electrostatic precipitator และเกิดขึ้นโดยมากผิวบนของอนุภาคของเถ้าลอย (fly ash) ดังนั้น PCDDs และ DF<sub>3</sub> เกิดขึ้นโดยมากก็เก็บได้จากเถ้าลอย แต่อาจจะมีบางส่วนที่ออกมากับอนุภาคจากปล่องไฟ

Brominated dioxins และ dibenzofurans ก็ถูกตรวจพบในเถ้าลอยจาก MSWI ซึ่งเกิดขึ้นโดยการออกซิไดส์สารประกอบพวก flame retardant เช่น poly-brominated biphenyls (PBBS) สารเหล่านี้จะถูกเติมลงในสารประกอบพวกโฟมและในเสื้อผ้า และในพวกเฟอร์นิเจอร์ต่าง ๆ ในปริมาณค่อนข้างสูงเพื่อลดการติดไฟ

#### 5.10.2 การวิเคราะห์ (Analysis)

เทคนิคการวิเคราะห์สำหรับการตรวจสอบ halogenated dioxins และ dibenzofurans มีความคล้ายคลึงกับเทคนิคที่ใช้สำหรับสารประกอบพวก halogenated aromatics อื่น ๆ เช่น PCBs ที่มีอยู่ในอากาศมักจะดูดซับบนผิวของอนุภาค ดังนั้นในการเก็บตัวอย่างโดยปกติจะทำโดยผ่านอากาศไปบนแผ่นกรอง สารที่สนใจจะถูกสกัดออกจากแผ่นกรองด้วยตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว เช่น เฮกเซน

สารละลายที่สกัดได้จะผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดโดยใช้ open-column chromatography บนซิลิกา อะลูมินา และ/หรือ ฟลูออริซิล สารสองชนิดหลังจะมีความ

สามารถในการแยก chlorinated organics จะแยกเอาสิ่งที่เจือปนที่มีศักยภาพออกจาก PCBs และยากำจัดศัตรูพืช ตัวดูดซับคาร์บอน ( carbon adsorbents) ก็ได้ถูกนำมาใช้ในกรณีการทำความสะอาดอย่างจำเพาะเจาะจง เนื่องจาก DDs และ DFs เป็นโมเลกุลอะโรมาติกที่แบนราบ จะเกิดอันตรกิริยาอย่างแรงกับกราฟไฟท์คาร์บอน ( ที่มีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ )

การตรวจวัดโดยปกติจะทำโดยใช้ GC-MS อนุกรมของ  $^{13}\text{C}$  (ไอโซโทปหนึ่งที่เสถียรของคาร์บอน)  $^{13}\text{C}$  ของสารประกอบเดียวกันกับสารที่ต้องการ วิเคราะห์จะถูกนำมาใช้เป็น internal standards เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของการเอากลบคืนตลอดวิธีการสังเคราะห์ วิธีการนี้เรียกว่า “stable isotope dilution” และถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางใน GC-MS  $^{13}\text{C}$ -internal standard จะไม่แยกออกจาก  $^{12}\text{C}$ -สารที่สนใจทางโครมาโทกราฟี แต่สารประกอบทั้งสองจะมีความแตกต่างกันในเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้สำหรับตรวจวัด

เนื่องจากสารที่ต้องการวิเคราะห์เหล่านี้ ประกอบด้วยฮาโลเจนหลาย ๆ อะตอม จะให้กลุ่มของ molecular ions ที่มีลักษณะเฉพาะตัวของธรรมชาติและระดับการแทนที่ของฮาโลเจน เนื่องจากไอโซโทปของคลอรีน ( $^{35}\text{Cl}$  และ  $^{37}\text{Cl}$ ) และโบรมีน ( $^{79}\text{Br}$  และ  $^{81}\text{Br}$ ) ที่มีเปอร์เซ็นต์ในธรรมชาติค่อนข้างสูง สารประกอบเหล่านี้เป็นโมเลกุลที่เสถียร ดังนั้นจะให้ molecular ions ที่ชัดเจนมากใน E.I. Spectra

วิธีการตรวจวัดที่ความไวมากที่สุด ที่สามารถตรวจวัดได้ถึงระดับ ppt ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมเรียกว่า Selected Ion Monitoring (SIM) แมสสเปกโตรมิเตอร์จะตรวจวัดเพียง molecular ions เฉพาะบางตัว (และบางส่วนของสารแตกตัวที่สำคัญ) ของสารที่สนใจแต่ละตัว แต่การตรวจสอบความถูกต้องของลักษณะที่แน่นอนของสารที่สนใจ โดยใช้ ‘scan mode’ จะดีกว่า ซึ่งในวิธีหลังช่องของมวลต่าง ๆ ของ



สารจะถูกตรวจวัดและให้ mass spectra แต่ในวิธีหลังจะมีความไวน้อยกว่า สำหรับแต่ ละมวลเพราะมีมวลจำนวนมากกว่าที่ถูกตรวจสอบ

### 5.10.3 ผลกระทบ ( Effects)

ความเป็นพิษของ chlorinated DDs และ DFs ได้มีการศึกษากันอย่างมากมาย กับการระบบทางชีวภาพพบว่า ความเป็นพิษจะแตกต่างกันมากจากไอโซเมอร์หนึ่งจากไอโซเมอร์อื่น ๆ และที่รุนแรงที่สุดก็คือ ไอโซเมอร์ที่ฮาโลเจนอะตอมอยู่ในตำแหน่ง 2,3,7, และ 8 ผลของความเป็นพิษจะแตกต่างกันอย่างมากในสปีชีส์ต่าง ๆ ในหนูตะเภา 2,3,7,8-tetrachlorodebenzodeoxin เป็นสารที่มีความเป็นพิษสูงสุดเท่าที่รู้จัก และมีค่า LD<sub>50</sub> ประมาณ 1 µg/kg หนูตะเภาได้แสดงอาการความเป็นพิษภายนอก 2-3 อาการ และตายลงเนื่องจากตับถูกทำลายและน้ำหนักลดลง

ความเป็นพิษของ dioxins ในมนุษย์จะทำการศึกษาได้ยากกว่า แต่เป็นที่ชัดเจน ว่าพิษเฉียบพลันจะต่ำกว่าหนูตะเภา การได้รับ dioxins โดยเฉียบพลันได้เกิดขึ้นใน อุบัติเหตุต่าง ๆ จากอุตสาหกรรม และได้รับความสนใจมากที่สุดของอุบัติเหตุ คือ เหตุการณ์ที่ Seveso ประเทศอิตาลีในปี 1976 2,3,7,8-TCDD ได้ถูกปล่อยออกมาจาก โรงงานผลิต chlorophenol เป็นผลเนื่องมาจากการระเบิด ก่อให้เกิดการปนเปื้อนต่อ พื้นที่ในท้องถิ่นและประชาชน ความทุกข์ทรมานแต่ละบุคคลที่ได้รับนี้เรียกว่า chloracne เกี่ยวข้องกับการเป็นแผลที่ผิวหนัง อย่างไรก็ตามไม่มีมนุษย์คนใดตายจากผล การได้รับสารเหล่านี้โดยเฉียบพลัน แต่มีหลักฐานบางอย่างแสดงถึงผลต่อสุขภาพใน ระยะยาว อันเนื่องมาจากเหตุการณ์ในครั้งนี้ รวมถึงการเพิ่มของการเสี่ยงต่อการเกิดโรค มะเร็งและเด็กที่เกิดออกมาไม่สมบูรณ์

ในระหว่างสงครามเวียดนาม พื้นที่ในเวียดนามใต้อย่างกว้างขวางได้ถูกสเปรย์ด้วย chlorophenoxy acid herbicide เรียกว่า “Agent orange” ซึ่งมี TCDD ปนเปื้อนอยู่ในระดับ ppm ได้ตรวจพบ dioxins ระดับสูงมากในไขมันของประชาชนชาวเวียดนามใต้ ซึ่งมีระดับสูงกว่าในประชาชนในประเทศทางด้านอุตสาหกรรมและประมาณ 10 เท่าสูงกว่าที่พบในประชาชนของประเทศเพื่อนบ้าน เหตุการณ์นี้ได้อธิบายถึงแนวโน้มของสารประกอบที่ชอบไขมันเหล่านี้จะสะสมอยู่ในส่วนที่เป็นไขมันของร่างกาย

การได้รับ dioxins ของชาวเวียดนามใต้ได้มีความสัมพันธ์กับระดับของการมีทารกไม่สมประกอบในปริมาณสูงมาก ในแง่ผลต่อสุขภาพได้มีรายงานที่พบในทหารอเมริกันที่มีส่วนเข้าไปเกี่ยวข้องในการรบที่เวียดนาม

ได้มีการเสนอว่า ความเป็นพิษของ halogenated dioxins และ dibenzofurans มีความสัมพันธ์กับการจับกับ Ah receptor เป็นเอนไซม์ที่ทำหน้าที่ในการเหนี่ยวนำประกอบด้วย aryl hydrocarbon hydroxylase (AHH) และมีความเกี่ยวพันอย่างแรงระหว่างการเหนี่ยวนำของ AHH และผลความเป็นพิษที่สังเกตเห็นได้ของสารประกอบเหล่านี้ เอนไซม์  $\delta$ -aminolevulinic acid (ALAS) ก็ถูกเหนี่ยวนำโดย dioxins เช่นเดียวกัน เอนไซม์ตัวนี้เป็นตัวเริ่มต้นใน heme biosynthesis pathway (เกี่ยวข้องกับการผลิตเฮโมโกลบิน) การเหนี่ยวนำเอนไซม์นี้มีผลทำให้มีการผลิต porphyrins มากเกินไป (เป็นโมเลกุลทางชีวภาพที่มีโครงสร้างเป็นวงที่เกิดพันธะอยู่กับอะตอมของโลหะ เช่น เฮโมโกลบิน) ซึ่งเข้าใจว่าเป็นสาเหตุของการเกิด chloracne ในมนุษย์ 2,3,7,8-TCDD ได้ถูกพบว่ามีศักยภาพสูงสุดในการเหนี่ยวนำ ALAS และมีผลในระยะเวลายาวนานมาก และจะถูกเมแทบอลิซึมได้ช้ามาก ๆ (ครึ่งชีวิตรีค่าประมาณ 7 ปี)

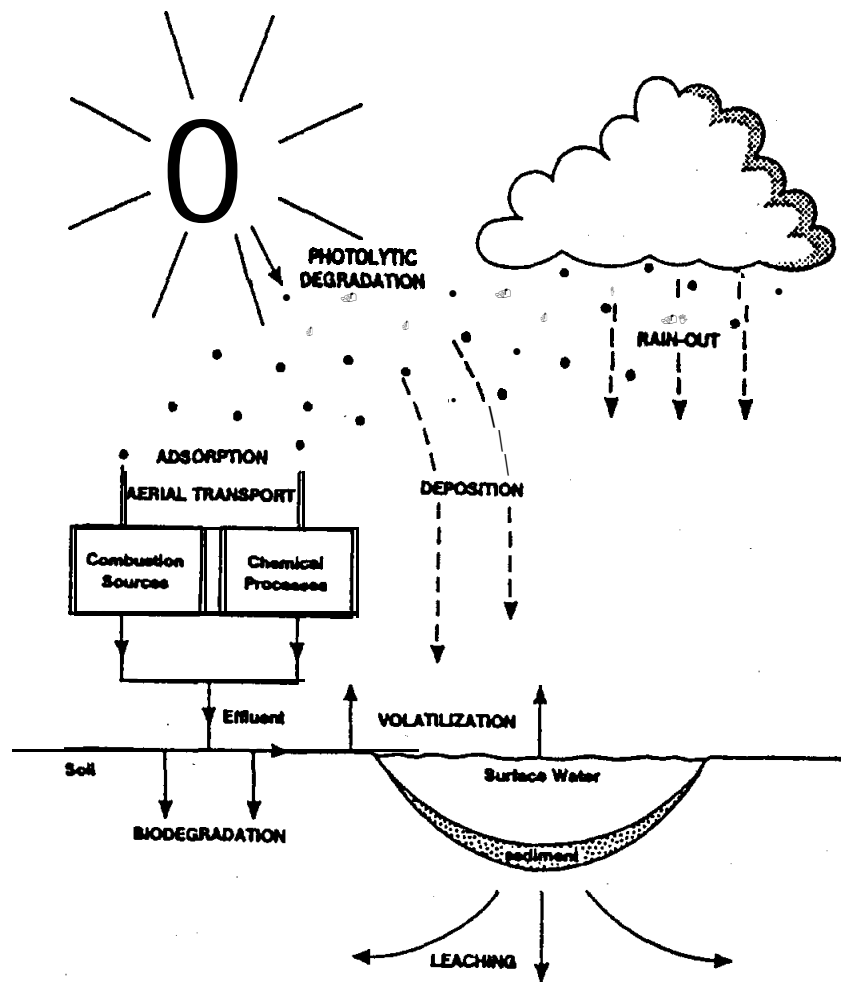
ระดับโดยเฉลี่ย PCDDs และ DFs ในอากาศตามเขตเมืองใหญ่ ๆ มีค่าประมาณ 2-3 pg/m<sup>3</sup> ได้ถูกตรวจพบในประเทศอังกฤษ ในบริเวณที่อยู่ใกล้เคียงกับโรงงานที่ใช้เตาเผาในการกำจัดของเสีย “Rechem” พบว่ามีระดับสูงกว่าประมาณ 10 เท่า (ประมาณ 40

pg/m<sup>3</sup> ในรูปผลรวมของ PCDDs และ DFs) ระดับที่ใกล้เคียงกันได้ตรวจพบในประเทศ ทางด้านตะวันตกอื่น ๆ

วิธีการที่สารประกอบเหล่านี้จะถูกเคลื่อนย้ายในสิ่งแวดล้อม ดังแสดงในรูปที่ 5.20 แผนภาพนี้เป็นลักษณะทั่วไปสำหรับมลพิษในอากาศ และยังคงแสดงให้เห็นถึงว่า สารประกอบเหล่านี้ปนเปื้อนในน้ำและดินโดยฝน จากการตกลงมาโดยตรงหรือการชะล้าง ทางหลัก ๆ ที่มนุษย์ได้รับเหมือนกับมลพิษอื่น ๆ คือ ผ่านมากับการปนเปื้อนในอาหาร ที่เกิดขึ้นเป็นเช่นนี้เพราะมนุษย์อยู่ที่จุดสูงสุดของห่วงโซ่อาหาร ที่รับไปโดยพืช เข้าใจว่า เกิดขึ้นโดยมากจากการตกลงมาโดยตรงจากอากาศเพราะ dioxins จะเกาะยึดกับอนุภาคของดินได้อย่างแข็งแรง

สำหรับพวกเราทุกคนได้รับ dioxins เช่นเกี่ยวกับ PCBs, โลหะหนักและสารประกอบที่เป็นพิษอื่น ๆ เป็นสารปนเปื้อนที่พบในสิ่งแวดล้อมทุกหนทุกแห่ง อย่างไรก็ตามก็ดี สำหรับผู้ที่อาศัยอยู่ใกล้กับเตาเผาและแหล่งอุตสาหกรรมอื่น ๆ จะมีโอกาสได้รับในระดับ สูงกว่าประชาชนทั่วไป

ในประเทศอังกฤษ ได้มีการเสนอว่าสภาพของทารกที่เกิดมาไม่สมบูรณ์ในมนุษย์ และสัตว์ มีสาเหตุเนื่องมาจากการปล่อยออกมาของของเสียจากเตาเผาสารที่เป็นอันตราย บริษัทที่เกี่ยวข้องได้ปฏิเสธที่จะยอมรับโดยอ้างว่าได้มีการตระหนักถึงการปล่อย dioxins อยู่เสมอ และหลักฐานทางวิทยาศาสตร์ที่มีอยู่ในขณะนี้ก็ยังหาข้อสรุปที่มีเหตุผลได้ไม่ เพียงพอ



รูปที่ 5.20 Environmental Fate of dioxins

## คำถามท้ายบท

1. มลพิษในอากาศแบ่งออกเป็นกี่ประเภท ได้แก่อะไรบ้าง
2. สาเหตุที่สำคัญในการเกิดฝนกรด ( acid rain) ในบริเวณต่างๆของโลก มีสาเหตุที่สำคัญเนื่องมาจากอะไร และมีแนวทางในการแก้ปัญหานี้อย่างไร
3. จงอธิบายปรากฏการณ์ photochemical smog
4. เหตุใดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จึงจัดเป็นมลพิษที่สำคัญตัวหนึ่ง
5. Carboxyhaemoglobin คืออะไร
6. การตรวจวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในอากาศ ทำอย่างไร
7. จงอธิบายปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) สาเหตุ และแนวทางแก้ไข
8. ปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) มีผลกระทบต่อระดับของน้ำในเขตต่างๆของโลกอย่างไร
9. Green house gases หมายถึงอะไร และได้แก่อะไรบ้าง
10. จงอธิบาย Isotope Dilution Technique ที่ใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบ ‘dioxins’

☆☆☆☆☆☆☆☆