บทที่ 2
มลพิษทางอากาศ

มลพิษทางอากาศเกิดเมื่อมีสารมลพิษในอากาศอยู่ในปริมาณหรือเข้มข้นมากเกินกว่าที่ธรรมชาติจะกำจัดได้ทันท่วงที ภาวะดังกล่าวนี้มักจะเกิดในเมืองใหญ่ๆ ที่มีสิ่งก่อสร้างสูงๆ การจราจรคับคั่งและติดขัด หรือบริเวณเมืองอุตสาหกรรมใหญ่ๆ ซึ่งมีสารพิษที่ถูกปล่อยออกมาในขณะที่มีปริมาณมากเกินไป และไม่สามารถถูกกระจายออกไปได้ทันท่วงที ก่อให้เกิดปัญหาต่อสุภาพของสิ่งมีชีวิตรวมไปถึงด้านเศรษฐกิจด้วย

2.1 บรรยากาศ (Atmosphere)

จากพื้นโลกขึ้นไปจะมีชั้นอากาศที่ห่อหุ้มโลกไว้เนื่องจากผลของแรงดึงดูดของโลกที่เรียกว่าบรรยากาศ ซึ่งพบว่าประกอบด้วยแก๊สต่างๆ ที่สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้ หน้าที่สำคัญของบรรยากาศที่ห่อหุ้มโลกคือ

(1) เป็นแหล่งที่ให้และรักษาสมดุลของแก๊สต่างๆ ซึ่งก่อให้เกิดประโยชน์ต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตที่อยู่บนโลกได้แก่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน และแก๊สไนโตรเจน

(2) เป็นฉนวนป้องกันรังสีต่างๆ ที่จะมาทำอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตบนโลกได้แก่รังสีคอสมิก และรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ได้จากแสงอาทิตย์ที่สำคัญคืออัลตราไวโอเลต

(3) ควบคุมอุณหภูมิของบรรยากาศให้คงที่หรือทำให้อุณหภูมิโลกเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงน้อยมากเนื่องจากดูดรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจากพลังงานแสง และเป็นตัวกลางที่ถ่ายเทและกระจายความร้อน

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงบรรยากาศไม่ว่าจะเกิดจากธรรมชาติหรือมนุษย์ เช่นการเพิ่มอุณหภูมิของโลก หรือการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในชั้นบรรยากาศจะไปมีผลต่อการรบกวนสมดุลที่มีในบรรยากาศและเกิดปัญหาทางมลพิษได้นั่นเอง

CM 482 13

ต่อการรบกวนสมดุลที่มีในบรรยากาศและเกิดปัญหาทางมลพิษได้นั่นเอง

คำถามท้ายบท

1. อธิบายความหมายของ photochemical dissoiciation ที่เกิดกับ O_2 ในชั้นสตราโตสเฟียร์
2. เหตุใดจึงพบว่าโอโซนมีปริมาณความเข้มข้นค่อนข้างสูงบริเวณที่สูงจากพื้นโลก 25 กิโลเมตร
3. ในชั้นสตราโตสเฟียร์มีปฏิกิริยาเคมีใดบ้างที่เกี่ยวข้องกับการสร้างโอโซน
4. จงเขียนกลไกทั้งหมดของ การเกิดปฏิกิริยา photochemical smog
5. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบ CFCs ซึ่งมีโค้ดเป็น 134
6. วัฏจักรของ NO ในบรรยากาศ
7. สปีชีส์ใดในบรรยากาศที่เกี่ยวข้องและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในบรรยากาศมากที่สุด
8. Superdiabatic lapse rate หมายถึงอะไร เกี่ยวข้องกับสภาวะมลพิษทางอากาศหรือไม่อย่างไร อธิบาย
9. Secondary pollutant หมายถึงอะไร ยกตัวอย่าง NO_x ประกอบการอธิบาย
10. Photochemical reaction ที่เกิดกับ SO_2 ก่อให้เกิดสารประกอบตัวใดในบรรยากาศได้บ้าง เขียนสมการประกอบ
11. ปฏิกิริยาการสร้างและทำลายโอโซนเป็นอย่างไร
12. เหตุใด CO_2 จึงสามารถดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าได้ในช่วงเฉพาะ IR ได้
13. นอกจาก CO_2 และ H_2O มีสารใดที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสภาวะเรือนกระจกด้วย
14. ปรากฏการณ์เรือนกระจกเกิดได้อย่างไร
15. ชนิดของกัมมันตภาพรังสีที่มักพบภายในอาคารคืออะไร

องค์ประกอบของบรรยากาศ

อากาศแห้งที่ระดับพื้นโลกแบ่งตามปริมาตรที่มีได้เป็นสองประเภทคือ องค์ประกอบหลัก (major components) ของอากาศได้แก่ไนโตรเจน (78%) ออกซิเจน (20.95%) องค์ประกอบที่สองคือองค์ประกอบย่อย (minor components) ได้แก่อาร์กอน (0.934%) และคาร์บอนไดออกไซด์ (5.24×10^{-4}%), คริปตอน (1.14×10^{-4}%) และซีนอน (8.7×10^{-6}%) ที่เหลือเป็นแก๊สที่มีปริมาณน้อยมาก (trace gases) ดังแสดงในตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของอากาศ

Gas or species	*Volume percent*[1]	*Major sources*	*Process for removal from the atmosphere*
CH_4	1.6×10^{-4}	Biogenic[2]	Photochemical[3]
CO	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	Photochemical, anthropogenic[4]	Photochemical
N_2O	3×10^{-5}	Biogenic	Photochemical
NO_x[5]	10^{-10}–10^{-6}	Photochemical, lightning, anthropogenic	Photochemical
HNO_3	10^{-9}–10^{-7}	Photochemical	Washed out by precipitation
NH_3	10^{-8}–10^{-7}	Biogenic	Photochemical, washed out by precipitation
H_2	5×10^{-5}	Biogenic, photochemical	Photochemical
H_2O_2	10^{-8}–10^{-6}	Photochemical	Washed out by precipitation
$HO\cdot$[6]	10^{-13}–10^{-10}	Photochemical	Photochemical
$HO_2\cdot$[6]	10^{-11}–10^{-9}	Photochemical	Photochemical
H_2CO	10^{-8}–10^{-7}	Photochemical	Photochemical
CS_2	10^{-9}–10^{-8}	Anthropogenic, biogenic	Photochemical
OCS	10^{-8}	Anthropogenic, biogenic, photochemical	Photochemical
SO_2	$\sim 2 \times 10^{-8}$	Anthropogenic, photochemical, volcanic	Photochemical
I_2	0–trace	—	—
CCl_2F_2[7]	2.8×10^{-5}	Anthropogenic	Photochemical
H_3CCCl_3[8]	$\sim 1 \times 10^{-8}$	Anthropogenic	Photochemical

[1] Levels in the absence of gross pollution.
[2] From biological sources.
[3] Reactions induced by the absorption of light energy as described later in this chapter.
[4] Sources arising from human activities.
[5] Sum of NO and NO_2.
[6] Reactive free radical species with one unpaired electron; described later in the chapter; these are transient species whose concentrations become much lower at night.
[7] A chlorofluorocarbon, Freon F-12.
[8] Methyl chloroform.

ตารางที่ 2.17 สารที่นำมาใช้แทนซีเอฟซี

Substance	Formula	ODP[a]	Major uses	Regulatory outlook
HCFC-22	$CHClF_2$	0.055	Foams, air-conditioning, refrigeration, aerosols	Clean Air Act bans aerosol use in new equipment after 2005
HCFC-142b	CH_3CClF_2	0.065	Foams, refrigerants	EPA likely to ban use in new equipment after 2005
HCFC-141b	CH_3CCl_2F	0.11	Foams, solvents	EPA likely to approve for foams use only and ban use in new equipment after 2005
HCFC-123	$CHCl_2CF_3$	0.02	Foams, air-conditioning, fire fighting	EPA likely to approve only air-conditioning use; Clean Air Act bans use in new equipment after 2015
HFC-134a	CH_2FCF_3	0.0	Refrigeration, air-conditioning	No restrictions anticipated
HCFC-124	$CHClFCF_3$	0.022	Refrigeration, sterilant	Clean Air Act bans use in new equipment after 2005
HFC-125	CHF_2CF_3	0.0	Refrigeration	No restrictions anticipated
HFC-22	CH_2F_2	0.0	Refrigeration, air-conditioning	No restrictions anticipated

[a]Estimates from United Nations Environment Program's 'Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991'. Estimates depend on chlorine content and atmospheric lifetime. Potentials are set relative to CFC-11, which is assigned a value of 1.0.
Reproduced with permission from Zurer, P. S., *Industry*, consumers prepare for compliance with pending CRC ban, *Chem. Eng. News*, **70** (1992), 7–13.

ชั้นของบรรยากาศ

ชั้นของบรรยายกาศที่ห่อหุ้มโลกนั้นจะมีอุณหภูมิและชนิดของก๊าซที่มีความสัมพันธ์กับความสูงจากพื้นโลกดังสรุปได้ในรูปที่ 2.1 โดยแบ่งได้เป็น 4 ชั้น ดังรายละเอียดต่อไปนี้

(1) โทรโปสเฟียร์ (Troposphere) เป็นชั้นบรรยากาศที่เกี่ยวข้องกับชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตมากที่สุด ความสูงครอบคลุมจากผิวที่ติดกับโลกและที่สูงขึ้นไปอีก 10-16 กิโลเมตร เป็นชั้นที่มีมวลอากาศหนาแน่นถึงประมาณ 85% ของอากาศทั้งหมด อากาศในชั้นนี้ไม่เสถียรมีการผสมผสานมากทั้งในแนวดิ่งและแนวนอน อุณหภูมิเฉลี่ยบนผิวโลกจะเท่ากับ 14° เซลเซียส ในชั้นนี้จะมีอุณหภูมิลดลงตามลำดับเมื่อมีความสูงจากพื้นโลกมากขึ้น เนื่องจากผลของการดูดซับและแผ่รังสีกลับของพื้นดินและน้ำจากผิวโลก โดยมีอัตราการลดลงตามความสูงเท่ากับ 0.6 องศาเซลเซียสต่อ 100 เมตร

(2) สตราโตสเฟียร์ (Stratosphere) สูงถัดจากชั้นโทรโปสเฟียร์และสูงต่อไปถึง 50 กิโลเมตรจากพื้นโลก อากาศค่อนข้างเสถียรในชั้นนี้และพบว่าจะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเมื่อสูงมากขึ้นและจะมีค่าสูงสุดเท่ากับ -2 องศาเซลเซียส ณ ที่ความสูง 50 กิโลเมตร เนื่องจากโอโซนซึ่งสามารถดูดซับรังสีอัตราไวโอเลตได้มีปริมาณสูงขึ้นเมื่อระดับความสูงที่เพิ่มขึ้น

(3) มีโซสเฟียร์ (Mesophere) ชั้นนี้มีความสูงถัดจากชั้นสตราโตสเฟียร์ไปจนถึง 85 กิโลเมตรจากพื้นโลก อุณหภูมิในชั้นนี้จะลดลงเมื่อมีความสูงเพิ่มมากขึ้นโดยที่ความสูง 85 กิโลเมตรจะมีอุณหภูมิ –90 องศาเซลเซียส อากาศในชั้นนี้จะพบว่าอยู่ในรูปไอออนด้วย ได้แก่ N_2^+, O_2^+ และ NO^+

(4) เทอร์โมสเฟียร์ (Thermosphere) หรือ ไอโอโนสเฟียร์ (Ionophere) เป็นชั้นที่สูงจากพื้นโลก 85 กิโลเมตรขึ้นไปถึง 500 กิโลเมตร อุณหภูมิจะสูงขึ้นตามความสูงที่เพิ่มมากขึ้นโดยที่ความสูง 500 กิโลเมตรจะมีอุณหภูมิเท่ากับ 1200 องศาเซลเซียส ออกซิเจนและไนโตรเจนที่มีในชั้นนี้จะอยู่ในรูปประจุไฟฟ้าบวกและอะตอมได้แก่ O_2^+, O^+, N_2^+, NO^+, N และ O

สารที่นำมาใช้แทน CFCs

มีการศึกษาถึงโครงสร้างของสารที่จะนำมาใช้ประโยชน์ได้ใกล้เคียงกันกับสารซีเอฟซี และสามารถถูกกำจัดไปก่อนในชั้นโทรโปสเฟียร์ เพื่อไม่มีโอกาสที่จะล่องลอยไปทำลายโอโซนที่ชั้นสตราโตสเฟียร์ได้นั้น พบว่าควรจะเป็นสารประกอบที่มีอะตอมไฮโดรเจนมาจับกับอะตอมคาร์บอนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและไฮดรอกซิลแรดิคัลที่มีในบรรยากาศดังสมการ

$$OH^{\bullet} + H\ C \longrightarrow HO + \text{C based free radical}$$

$$\downarrow$$

$$CO_2 \text{ and } HCl \text{ eventually}$$

ตารางที่ 2.17 แสดงถึงสาร 2 กลุ่ม ที่นำมาใช้ทดแทนซีเอฟซี โดยการเปลี่ยนแปลงจำนวนอะตอมของฟลูออรีน คลอรีน และไฮโดรเจนในโมเลกุลใหม่ได้แก่

HCFCs , hydrofluorochlorocarbons เป็นสารที่ประกอบด้วยอะตอมของไฮโดรเจน คลอรีน ฟลูออรีน และคาร์บอนที่มีสมบัติข้างต้นนี้และเริ่มคิดนำมาใช้แทน CFCs ชั่วคราวในปี ค.ศ. 1990 แต่มีข้อเสียบางประการเช่น ติดไฟได้ง่าย มีพิษต่อมนุษย์

HFCs , hydrofluorocarbons ประกอบด้วยอะตอมของไฮโดรเจน ฟลูออรีน และคาร์บอน เป็นสารที่ใช้ทดแทนซีเอฟซีแบบถาวรและค่อนข้างจะเป็นที่ยอมรับมากกว่าเพราะจากสูตรของสารเคมีพบว่าจะให้ผลในแง่การไม่ทำลายโอโซนเนื่องจากไม่มีอะตอมของคลอรีน อีกทั้งฟลูออรีนในโมเลกุลจะมีค่าพลังงานของพันธะระหว่าง C-F มีค่ามากกว่า C-Cl (C-F = 441 kjmol , C-Cl = 328 kjmol) ทำให้ไม่มีโอกาสที่จะแตกตัวโดยแสงได้แน่นอน ข้อดีอย่างอื่น คือ เป็นสารที่ว่องไวปานกลาง ดังนั้นจะสามารถถูกออกซิไดส์ได้ด้วยอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลในชั้นโทรโปสเฟียร์ และเป็นสารที่ไม่ติดไฟ แต่มีข้อเสียที่สำคัญคือ ราคาแพง ตัวอย่างการใช้สารกลุ่มนี้ได้แก่ HFC-134 a (CHF-CF) เป็นสารที่มีจุดเดือด –26 ใช้ทำความเย็นในตู้เย็นและเครื่องปรับอากาศของระบบรถยนต์

หมายเหตุ

ก) ที่บริเวณชั้นที่ต่อกันของแต่ละชั้นบรรยากาศจะมีอุณหภูมิคงที่มีชื่อเรียกว่าโทรโปพอส (Tropopause) กรณีที่เป็นจุดสูงสุดของชั้นโทรโปสเฟียร์ต่อกับชั้นล่างสุดของสตราโตสเฟียร์ ส่วนช่วงต่อระหว่างชั้นถัดไปคือสตราโตพอส (Stratopause) และมีโซพอส (Mesopause) ตามลำดับ

ข) ปฏิกิริยาสำคัญที่ก่อให้เกิดไอออนและอะตอมของออกซิเจนและไนโตรเจนในชั้นมีโซสเฟียร์และเทอร์โมสเฟียร์คือปฏิกิริยาการแตกตัว (dissociation) และปฏิกิริยาการไอโอไนส์ (ionization) โดยมีแสงอาทิตย์มาเกี่ยวข้องซึ่งเกี่ยวข้องกับสมการการเกิดดังนี้

$$N_2 + h\nu(\lambda < 126\ nm) \longrightarrow 2N \quad \Delta H^\circ = 945\ kjmol-1$$

$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 240\ nm) \longrightarrow 2O \quad \Delta H^\circ = 498\ kjmol-1$$

$$N_2 + h\nu\ (\lambda < 80\ nm) \longrightarrow N_2^+ + e^- \quad \Delta H^\circ = 1500\ kjmol-1$$

$$O + h\nu\ (\lambda < 90\ nm) \longrightarrow O^+ + e^- \quad \Delta H^\circ = 1310\ kjmol-1$$

สำหรับรายละเอียดการเกิดปฏิกิริยาจะกล่าวในตอนต่อไป

จำนวนอะตอมของคาร์บอน ฟลูออรีน คลอรีน และโบรมีนตามลำดับ กลไกการลดโอโซนมีดังนี้

$$BrO^{\bullet} + ClO^{\bullet} \rightarrow Br^{\bullet} + Cl^{\bullet} + O_2$$

$$Br^{\bullet} + O_3 \rightarrow BrO^{\bullet} + O_2$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$

รวมเกิด $2O_3 \rightarrow 3O_2$

สรุปได้ว่า ทั้งสารซีเอฟซีและฮาลอนจะไปลดปริมาณโอโซนในบรรยากาศที่อยู่ในชั้นสตราโตสเฟียร์ ซึ่งสามารถดูดซับรังสีอุลตราไวโอเลตที่ได้มีพลังงานสูงทั้งช่วง C และ B จึงทำให้สิ่งมีชีวิตบนพื้นโลกได้รับรังสีอัลตราไวโอเลตโดยเฉพาะที่ช่วง B และก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตได้ดังนี้

(ก) ทำให้เกิดโรคมะเร็งที่ผิวหนัง เนื่องจากพบว่า 20 % ของรังสีในช่วงนี้จะถูกดูดซับโดยเม็ดสีที่ผิวหนังชั้นนอกของมนุษย์ มีการคาดหมายว่าอัตราการเกิดโรคนี้จะเพิ่มมากขึ้น 1-2 % เมื่อปริมาณโอโซนลดลง 1 %

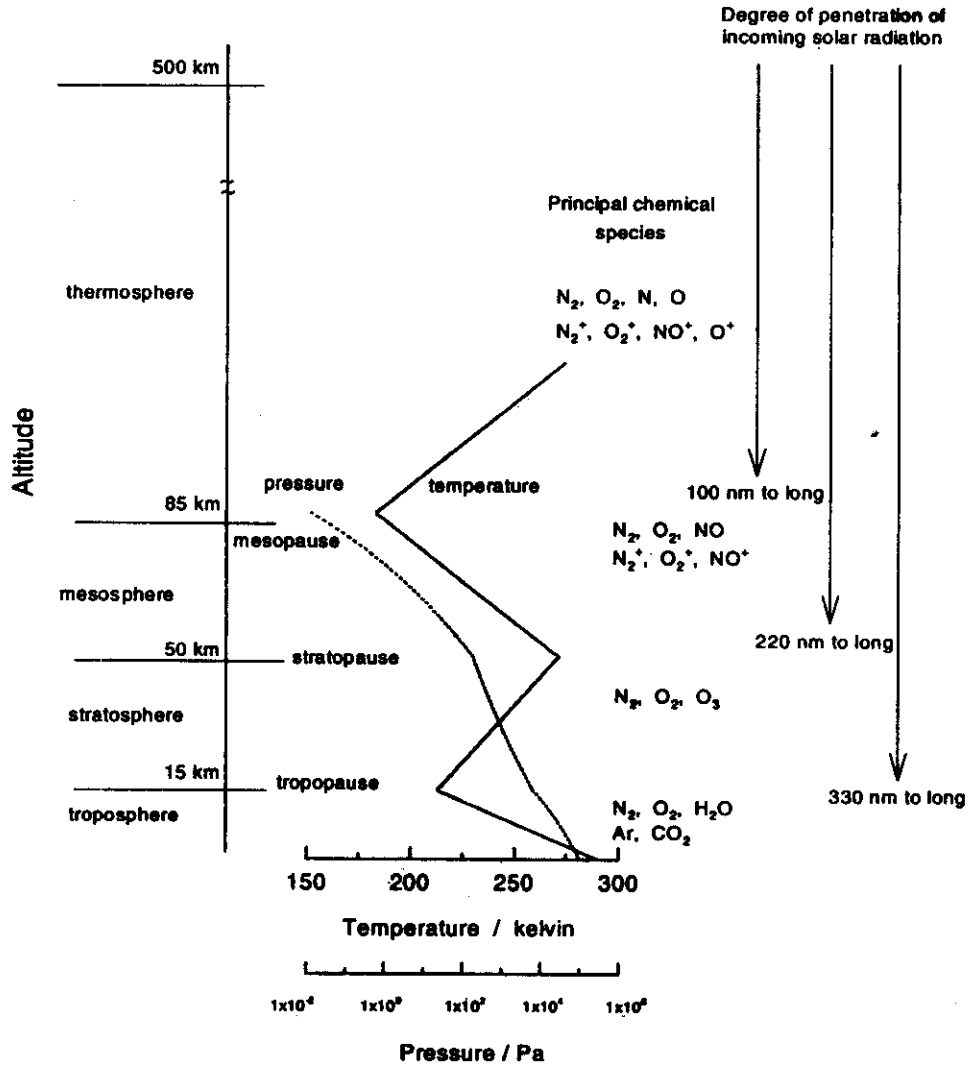
(ข) ทำให้เกิดโรคทางตาที่เรียกว่า ต้อกระจก (cataracts) ซึ่งมักเกิดกับคนสูงอายุ แต่พบว่าอัตราการเกิดของโรคนี้มีมากขึ้นในวัยหนุ่มสาว เพราะรังสีอัลตราไวโอเลตช่วง B มากขึ้น เมื่อรังสีอัลตราไวโอเลตผ่านเข้าทางเลนส์ตาแล้วจะกระตุ้นให้สร้างสารเคมีที่มีความว่องไวและเกิดการสร้างสารใหม่รวมกันแล้ว ทำให้เกิดเป็นต้อกระจก คาดว่าถ้ารังสีช่วงนี้เพิ่มขึ้น 10 % จะทำให้คนที่อายุประมาณ 50 ปี มีโอกาสเป็นโรคนี้เพิ่มมากขึ้น 6 %

(ค) ภูมิต้านทานของมนุษย์จะลดลง ทำให้มีโอกาสเจ็บป่วยได้มากขึ้น

(ง) ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์แสงจะลดลง

รูรั่วของโอโซน

ในปี 1957 Dr. Joe Farman และคณะได้เริ่มทำการสำรวจปริมาณโอโซนในชั้นสตราโตสเฟียร์ กลุ่มสำรวจนี้พบรูรั่วของโอโซนในชั้นบรรยากาศเขตขั้วโลกใต้บริเวณที่ใกล้มหาสมุทรแอนตาร์กติกเริ่มตั้งแต่ปี 1979 โดยข้อมูลที่ได้ชี้ให้เห็นถึงการลดลงของโอโซนอย่างต่อเนื่องรูรั่วที่เกิดนี้เริ่มขยายมากขึ้น ๆ



รูปที่ 2.1 ชั้นของบรรยากาศซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิ ความดัน สปีชีส์ของสารและพลังงานแสงอาทิตย์ เส้นทึบหมายถึงอุณหภูมิ เส้นจุดไข่ปลาหมายถึงความดัน

คลอรีนออกไซด์ที่เกิดจาก (1) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมที่เกิดจาก (3) ได้ต่อดังนี้

$$ClO + O \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2 \quad \text{.....(4)}$$

อนุมูลอิสระคลอรีนจาก (4) จะเข้าสู่วัฏจักรของปฏิกิริยาการทำลายโอโซนจากปฏิกิริยาที่ 2-4 ต่อไปอีก

ตารางที่ 2.16 แสดงถึงสมบัติที่สำคัญของสิ่งแวดล้อมของสารซีเอฟซีที่ถูกนำมาใช้มาก ค่าศักยภาพในการทำให้โอโซนลดลง (ozone depletion potential , ODP) เป็นเทอมสำคัญที่ใช้ทำนายถึงความสามารถมากหรือน้อยในการทำลายโอโซนในบรรยากาศโดยเทียบกับมวลของซีเอฟซีหลัก CFC-11 สารซีเอฟซีส่วนใหญ่จะมีค่านี้อยู่ในช่วงค่าระหว่าง 0.1-1.0 นอกจากค่า ODP แล้ว จำนวนอะตอมของคลอรีน และช่วงเวลาที่สารจะอยู่ในบรรยากาศได้ก็เป็นปัจจัยสำคัญในการนำมาพิจารณาร่วมด้วย

ตารางที่ 2.16 แสดงสมบัติของสาร CFCs ทั่วไป

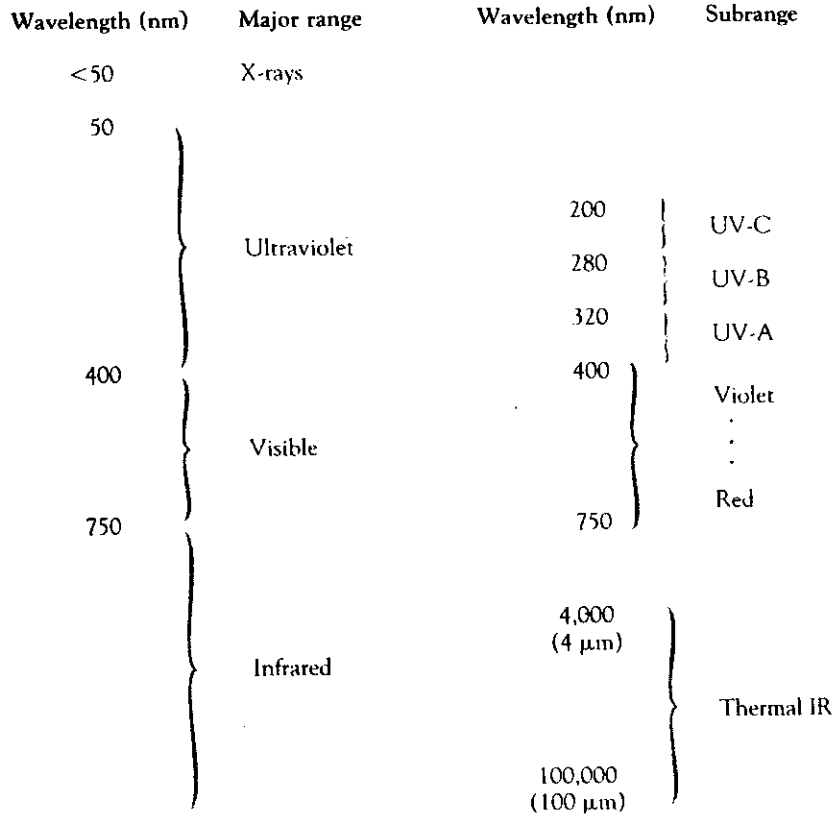
	Formula	Atmospheric lifetime/y	ODP[a]	Release rate/ 10^6 kg y^{-1}	Concentration/pptv		Contribution to O_3 loss[b]/%
					1977	1993	
CFC-11	$CFCl_3$	60	1.0	281	140	272	31
CFC-12	CF_2Cl_2	195	1.0	370	255	519	36
CFC-113	$CF_2ClCFCl_2$	101	0.8	138	–	–	14
CFC-114	CF_2ClCF_2Cl	236	1.0	–	–	–	–
CFC-115	CF_2ClCF_3	522	0.6	–	–	–	–

[a]Ozone depletion potential (ODP).
[b]The percentage contribution to ozone depletion is based on the major halogen-containing species only. ODP values were obtained from the US EPA's Stratospheric Protection Division; CFC concentrations and from Environment Canada (SOE Bulletin No 94-6, Fall 1994); and the remaining values are from Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres*, Clarendon Press, Oxford; 1991.

สำหรับกลุ่มของฮาลอนก็สามารถลดปริมาณโอโซนได้เช่นกัน และพบว่าเมื่อเทียบกับกลุ่มซีเอฟซีแล้วมีข้อเสียมากกว่า ได้แก่ อะตอมโบรมีนแตกตัวได้ง่ายกว่าอะตอมของคลอรีนและมักมีค่า ODP สูงเช่น $CBrF_2CBrF_2$ (2402) มีค่า ODP 6.0 โค้ดตัวเลขที่ใช้เรียก หมายถึง

แถบรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการเกิดมลพิษทางอากาศ

กระบวนการที่ทำให้องค์ประกอบและสารมลพิษในอากาศเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญนั้นเกิดจากแสงที่ได้จากดวงอาทิตย์ รูปที่ 2.2 แสดงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าสำคัญซึ่งเกี่ยวข้องกับการเกิดมลพิษทางอากาศ โดยเฉพาะรังสีอัลตราไวโอเลต (ultraviolet) ซึ่งเริ่มจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นที่ 50-400 nm มีข้อสังเกตว่าชื่อของรังสีอัลตราไวโอเลตนั้นเริ่มต้นมาจากแถบรอยต่อกับช่วงรังสีที่มองเห็นด้วยตา (visible region) ที่เป็นสีม่วง (violet) จึงได้ตั้งชื่อว่า ultraviolet รังสีที่มองเห็นด้วยตาได้ซึ่งเริ่มจากสีม่วงไปถึงสีแดงจะอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 400-750 nm และช่วงสุดท้ายต่อจากรังสีที่มองเห็นด้วยตาคือรังสีอินฟราเรด (infrared region) ซึ่งเริ่มที่ความยาวคลื่น 750 nm สำหรับรายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเหล่านี้จะกล่าวในตอนต่อไป



รูปที่ 2.2 สเปคตรัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่เกี่ยวข้องกับทางสิ่งแวดล้อม

สารอื่น เช่น บิวเทนแทนสารทั้งสองนี้ในกระป๋องสเปรย์โดยเฉพาะในอเมริกา แคนาดา สวีเดน และนอร์เวย์

CFC-13 (CF_2Cl-$CFCl_2$) ได้เคยถูกนำมาใช้เป็นน้ำยาเช็ดล้างอุปกรณ์ไฟฟ้า แต่ไม่มีการใช้ปัจจุบันนี้

ฮาลอน ส่วนใหญ่ได้ถูกนำมาใช้ในด้านการดับเพลิง เนื่องจากเป็นสารที่มีค่าความหนาแน่นสูงและจะแตกตัวให้อะตอมของโบรมีนที่ไปจับอนุมูลไฮโดรเจนของกระบวนการติดไฟ จึงทำให้ปฏิกิริยาหยุดได้ และบางชนิดก็นำมาใช้ในการกำจัดพวกแมลงที่อยู่ในดิน เช่น เมททิลโบรไมด์

ผลของสารซีเอฟซีและฮาลอน

เนื่องจากสมบัติที่เสถียรของสารซีเอฟซี จึงพบว่าเมื่อถูกนำมาใช้หรือปล่อยจากธรรมชาติแล้วจะไม่ถูกกำจัดออกโดยกระบวนการใดๆ อันได้แก่ การละลาย การทำปฏิกิริยากับแก๊สในบรรยากาศ หรือ ปฏิกิริยากับแสงที่มองเห็นด้วยตาหรือกับ UV-A แต่จะสามารถเคลื่อนที่ในแนวดิ่งจากชั้นโทรโปสเฟียร์ไปอยู่ในชั้นสตราโตสเฟียร์ทั้งหมด ถึงแม้ว่าสารซีเอฟซีจะมีน้ำหนักมากกว่าอากาศ อันเนื่องมาจากผลของการชนกันและผสมผสานของโมเลกุลที่เคลื่อนที่แบบไม่มีทิศทาง (convective mixing) ในที่สุดพบว่าโมเลกุลเหล่านี้ทั้งหมดจะเคลื่อนที่ไปอยู่ในชั้นกลางและบนสุดของสตราโตสเฟียร์ ซึ่งทำให้มีโอกาสที่จะดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตช่วง UV-C ได้และเกิดเป็นอนุมูลอิสระคลอรีนที่จะไปลดโอโซนในบรรยากาศดังตัวอย่างต่อไปนี้

$$CF_2Cl_2 + \text{UV-C} \longrightarrow CF_2Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \qquad \text{.....(1)}$$

อนุมูลอิสระคลอรีนจะเข้าทำปฏิกิริยากับ (ทำลาย) โอโซนที่มีในชั้นสตราโตสเฟียร์ดังนี้

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad \text{.....(2)}$$

เนื่องจากในบรรยากาศชั้นนี้จะมีออกซิเจนอะตอมที่เกิดจากโอโซนทำปฏิกิริยากับแสง

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2^* + O^* \qquad \lambda < 320\ \text{nm} \qquad \text{..... (3)}$$

2.2 Thermal หรือ Temperature Inversion

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของอากาศจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของมวลอากาศในบรรยายกาศซึ่งเกิดได้ 2 แบบ

1. **เคลื่อนที่ในแนวระดับ** (horizental motion) **คือการเคลื่อนของโมเลกุลของ**อากาศที่จากที่แห่งหนึ่งไปยังอีกแห่งหนึ่ง เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิ ตัวอย่างเช่น การเกิดลมบก ลมทะเล ลมกลางหุบเขา เป็นต้น ซึ่งลักษณะการเคลื่อนที่แบบนี้ก็เป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยลดความเข้มข้นของสารพิษลงได้

2. **เคลื่อนที่ในแนวดิ่ง** (Vertical temperature inversion) **คือการเคลื่อนของ**มวลอากาศในแนวดิ่ง อันเกิดจากความแตกต่างของความดันอากาศและแรงโน้มถ่วงโลก ในกรณีที่เกิดการแปรเปลี่ยนไปของแรงโน้มถ่วงหรืออุณหภูมิของโลก จะส่งผลให้การเคลื่อนที่ในแนวดิ่งเบี่ยงเบนไปจากปกติทำให้สารมลพิษในบรรยากาศเกิดการผสมผสานกันได้ไม่ดี เนื่องจากกระจายตัวออกไปไม่ได้จึงเกิดปัญหามลพิษทางสอากาศที่เรียกว่า Temperature หรือ Themal inversion การเกิดนี้อธิบายได้โดยสมมุติให้อากาศเป็นแก๊สสมบูรณ์มีทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์

ถ้าอากาศอยู่ในสภาวะสมดุลย์กับบรรยากาศจะได้ความสัมพันธ์ว่า

$$mg = - \Delta PA$$

m = มวลของอากาศ

g = แรงโน้มถ่วงโลก

P = ความแตกต่างของความดันที่กดบนพื้นที่ A

A = พื้นที่หน้าตัดของอากาศ

เนื่องจากความหนาแน่นสาร $(P) = \frac{\text{น้ำหนักสาร}(m)}{\text{ปริมาตรสาร}(v)}$

ดังนั้น $\rho V g = -\Delta PA$

$$\rho (dzA) g = -\Delta PA$$

โดย x หมายถึงจำนวนอะตอมของคาร์บอน (C) ลบด้วย 1 (จะไม่ระบุค่ากรณีผลที่ได้เป็นศูนย์)

Y หมายถึงจำนวนอะตอมของฟลูออไรด์ (F)

Z หมายถึงจำนวนอะตอมของไฮโดรเจน (H) บวกด้วย 1

วิธีที่จะทราบสูตรทางเคมีทำได้โดยนำค่าตัวเลขที่มีในโค้ดของสารซีเอฟซีบวกกับเลข 90 ก็จะได้ตัวเลขที่แสดงถึงจำนวนอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจนและฟลูออรีนในหนึ่งโมเลกุลตามลำดับตัวอย่าง CFC –11 ค่าตัวเลขที่ได้คือ 101 นั่นคือ จำนวนอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจนและฟลูออรีนเป็น 1,0 และ 1 ตามลำดับ เนื่องจากจำนวนอะตอมทั้งหมดของธาตุทั้งหมดที่เข้าแทนที่สารประกอบอัลเคนไฮโดรคาร์บอนจะมีค่าเท่ากับ 2n+2 (n = จำนวนอะตอมของคาร์บอน) นั่นคือ จำนวนอะตอมทั้งหมดของธาตุที่เข้าแทนที่เท่ากับ 4 ดังนั้นจำนวนอะตอมของธาตุคลอรีน จะมีค่าเท่ากับ 4-(0+1) = 3 ดังนั้นสูตรทางเคมีของ CFC –11 คือ $CFCl_3$

ตัวอย่างและสมบัติของสารซีเอฟซีและโบรอนที่ถูกนำมาใช้

CFC-12 (CFCl) dichlorodifluoromethane เริ่มถูกนำมาใช้เป็นตัวทำความเย็นในตู้เย็นตั้งแต่ปี ค.ศ. 1930 แทนการใช้แก๊สที่มีพิษแอมโมเนียและซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาของคาร์บอนเตทตราคลอไรด์และไฮโดรเจนฟลูออไรด์มีจุดเดือดที่ –28° ซ ปัจจุบันก็ยังคงถูกใช้เป็นตัวให้ความเย็นในเครื่องปรับอากาศในรถยนต์ ภายหลังสงครามโลกครั้งที่ 2 พบว่า เปลี่ยนสถานะ CFC –12 จากของเหลวเป็นแก๊สจะทำให้เกิดฟองเล็กๆ ได้ ในโฟมพลาสติกทำให้มีสมบัติเป็นฉนวนกันความร้อนได้

CFC –11 ($CFCl_3$) trichlorofluoromethane เป็นของเหลวมีจุดเดือดที่ +24° ซ. เป็นสารเคมีที่ใช้ในการทำให้เกิดเป็นรูโฟมประเภทนิ่มเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์เครื่องใช้พวกหมอน พรม และเบาะรองนั่งในรถ

ทั้ง CFC-11 และ CFC-12 ยังถูกนำมาใช้เป็นแก๊สนำในกระป๋องสเปรย์อย่างแพร่หลาย และสืบเนื่องมาจากการลดลงของโอโซนที่ค้นพบในปี ค.ศ. 1974 จึงได้มีการประกาศให้ใช้

โดย dz = ความสูงของทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ของอากาศ

$$\rho\, dz\, g = -\Delta P$$

$$\therefore \quad \boxed{\frac{dP}{dz} = -\rho g} \qquad \text{..... 1}$$

กรณีที่มวลอยู่นิ่งสมการเทอร์โมไดนามิกส์ที่สัมพันธ์คือ

$$dq = du + dw$$

$$= du + Pdv$$

$$= (d\,h - Pdv - vdp) + pdv$$

$$dq = d\,h - V\,d\,P$$

$$\boxed{dq = C_p \Delta T - VdP}$$

ในกรณีมวลของอากาศจัดเป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดีฉะนั้นถ้าสมมุติให้อากาศเกิดการลอยตัวจากที่อุณหภูมิสูงไปยังบรรยากาศที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจะไม่มีการถ่ายเทความร้อนให้บรรยากาศ แต่จะใช้ความร้อนในการทำให้เกิดการขยายตัวเพื่อให้ลอยได้ เรียกการขยายตัวแบบนี้ว่า adiabatic นั่นคือ dq = 0

จาก $dq = C_p \Delta T - VdP$

$\because dq = 0$; $C_p \Delta T = VdP$

$$dp = \frac{C_p dT}{V}$$

ถ้าให้มวลหนัก = 1 $\therefore dp = \dfrac{C_p dT}{1/\rho}$

หรือ $\boxed{dp = \rho C_p dT}$ 2

แทนสมการ 2 ใน 1 ; $\dfrac{\rho\, C_p dT}{dz} = -\rho g$

$$\therefore \quad \frac{dT}{dz} = \frac{-g}{C_P} \approx 1^{\circ}\,c / 100$$

กลไกที่คลอโรมีเทนทำลายโอโซน เริ่มจากปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นอะตอมคลอรีน โดยทำปฏิกิริยากับแสงแดดที่ช่วงความยาวคลื่น UV-C หรืออาจเกิดโดยการทำปฏิกิริยากับ $OH^{\bullet}$ ดังสมการ

$$CH_3Cl + UV\text{-}C \longrightarrow Cl^{\bullet} + CH_3$$

หรือ $OH^{\bullet} + CH_3Cl \longrightarrow Cl^{\bullet}$ + other produces

หลังจากนั้นอะตอมคลอรีนจะทำปฏิกิริยาต่อกับโอโซน

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$

$$ClO^{\bullet} + O \longrightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

ปฏิกีริยารวมคือ $O_3 + O \longrightarrow O_2$

ปฏิกิริยานี้เกิดเช่นเดียวกับกรณีของอะตอมโบรมีนโดย

$$Br^{\bullet} + O_3 \longrightarrow BrO^{\bullet} + O_2$$

$$BrO^{\bullet} + O \longrightarrow Br^{\bullet} + O_2$$

สารซีเอฟซี , Chloroflyuorocarbons (CFCs)

สารซีเอฟซีบางครั้งถูกเรียกว่าฟรีออน เป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนหนึ่งหรือสองอะตอมรวมตัวกับอะตอมของคลอรีนหรือฟลูออรีน ถูกค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ 1930 เนื่องจากมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น ไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อผู้ใช้ ไม่ติดไฟ มีความเสถียร และที่สำคัญคือ สามารถใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรมได้หลายทาง จึงถูกนำมาใช้กันอย่างมากมาย อันได้แก่ สารทำความเย็น สารทำให้โฟมพองตัว และตัวทำละลายเพื่อใช้ในการทำความสะอาด

สูตรทางเคมีของสารซีเอฟซี

เพื่อให้ง่ายต่อการเรียกชื่อสารซีเอฟซีทั่วไปจะใช้โค้ดทางการค้า เช่น CFC-11 การเรียกชื่อโดยการให้เลขที่โค้ดมีระบบดังนี้

เมื่อแทนสัญลักษณ์ทั่วไปคือ CFC – xyz

นั่นคืออัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของอากาศตามความสูงจะขึ้นกับค่า g และ C_p โดยพบว่าในชั้นบรรยากาศจะมีค่าอุณหภูมิของบรรยากาศลดลง $1^\circ C$ ต่อทุก ๆ 100 เมตรที่สูงขึ้นไป เรียกค่าอัตราการลดนี้ว่า environmental หรือ atmospheric lapse rate

ดังนั้นถ้าอากาศมีการเคลื่อนที่แบบ adiabatic เหมือนกับบรรยากาศปกติคือมีอัตราการลดเท่ากับ environmental atmospheric lapse rate อากาศนั้นก็จะเคลื่อนที่ต่อไปตามบรรยากาศรอบ ๆ เรียกสภาพบรรยากาศที่เกิดว่าเป็นแบบสะเทิน (neutral stability) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ก)

กรณีที่อากาศมีการลอยตัวขึ้นแบบ adiabatic แต่บรรยากาศมีอัตราการลดแบบ subdiabatic lapse rate คือมีอัตราการลดที่น้อยกว่าบรรยากาศปกติ จะมีผลให้อากาศมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าบรรยากาศรอบนอกจึงไม่สามารถลอยขึ้นได้จะต้องกลับมาที่เดิม ดังแสดงในรูป 2.3 (ข)

ถ้าบรรยากาศมีอัตราการลดที่มากกว่าบรรยากาศปกติ จะเรียกสภาวะนี้ว่า superdialatic lapse rate ส่วนอากาศมีการลอยตัวแบบ adiabatic ก็จะทำให้อากาศมีอุณหภูมิสูงมากกว่าบรรยากาศจึงลอยตัวขึ้นไปได้เรื่อยๆ ดังแสดงในรูป 2.3 (ค)

สรุปได้ว่าอัตราการลดของบรรยากาศที่เป็น subdiabatic lapse rate จะทำให้เกิด Temperature inversion โดยทำให้อากาศบริเวณนั้นถูกกักไว้โดยถ้าพิจารณาจากรูปที่ 2.4 จะเห็นว่าสภาวะ (b) คือสภาวะที่อากาศเกิด Temperature inversion คือพลูม (plume) จะไม่มีการกระจาย ส่วนรูป c เป็นสภาวะแบบสะเทิน และรูป d เป็นพลูมที่แสดงในสภาวะที่เกิดการกระจายของพลูมทำให้ไม่เกิดปัญหาของสิ่งแวดล้อม

เมื่อรวมสมการ (1) และ (2) ด้วยกันจะได้ปฏิกิริยารวมเป็น

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

ปฏิกิริยาแบบอาศัยตัวเร่งแบ่งได้เป็นสองประเภทดังนี้คือ

2.1 **ประเภทที่เกิดในบรรยากาศที่สะอาด** โดยการลดของโอโซนโดยกลไกนี้เกิดจากตัวเร่งที่สำคัญเรียงจากมากไปน้อยดังนี้คือ NO , $OH^{\bullet}$ และ $HOO^{\bullet}$ ตามลำดับ

2.1.1 ปฏิกิริยาการสลายตัวโดย NO โดย NO ซึ่งถูกปล่อยจากบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์จะเกิดปฏิกิริยากับโอโซนที่ชั้นกลางของสตราโตสเฟียร์

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^{\bullet} + O_2$$

$$NO_2^{\bullet} + O \rightarrow NO^{\bullet} + O_2$$

2.1.2 ปฏิกิริยาการสลายตัวของโอโซนโดย $OH^{\bullet}$ และ $HOO^{\bullet}$ จะพบปฏิกิริยานี้ในชั้นสตราโตสเฟียร์ชั้นบนสุด (>45 กิโลเมตร) กลไกการเกิดดังนี้

$$OH^{\bullet} + O_3 \rightarrow HOO^{\bullet} + O_2$$

$$HOO^{\bullet} + O \rightarrow OH^{\bullet} + O_2$$

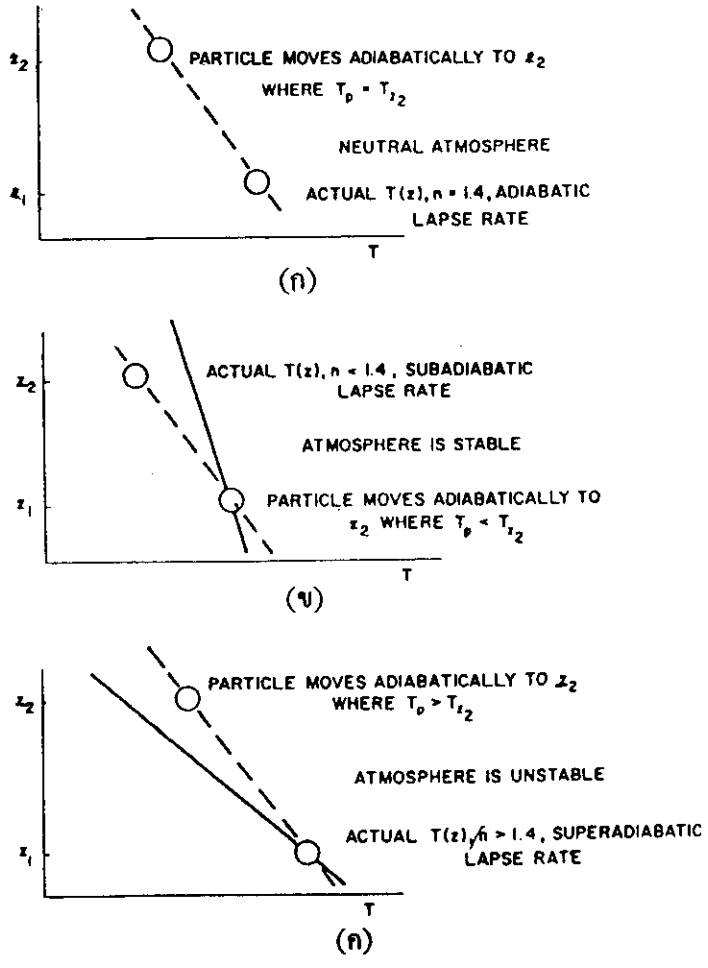
ปฏิกิริยารวม $O^{\bullet} + O \rightarrow 2O_2$

$OH^{\bullet}$ ที่เกิดในชั้นนี้เกิดจากออกซิเจนอะตอมที่สภาวะเร้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำหรือมีเทนดังสมการ

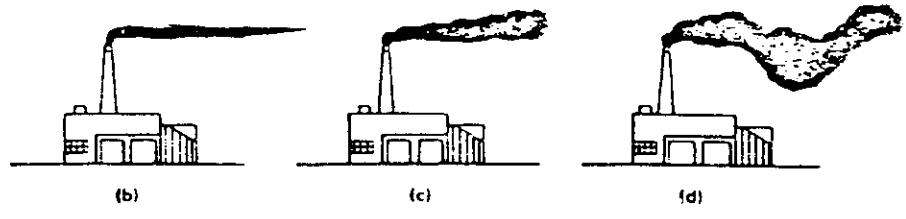
$$O + CH_4 \rightarrow OH^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$$

2.2 การลดลงของโอโซนเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอะตอมของคลอรีนหรือโบรมีน

อะตอมคลอรีน ($Cl^{\bullet}$) และอะตอมโบรมีน ($Br^{\bullet}$) ที่มีผลต่อการลดลงของโอโซนส่วนหนึ่งมาจากธรรมชาติโดยการสลายตัวจากคลอโรมีเทน (CH_3Cl) ที่ถูกปล่อยจากมหาสมุทร จากภูเขาไฟระเบิดและเมทมีลโบรไมด์ (CH_3Br) ตามลำดับ แล้วเคลื่อนที่อย่างช้าๆ ไปที่ชั้นสตราโตสเฟียร์ แต่อะตอมทั้งสองชนิดนี้พบว่าส่วนใหญ่เกิดจากสารเคมีที่มนุษย์ใช้คือ พวกซีเอฟซี , CFC s (chlorofluroocarbon) และฮาลอน (สารประกอบโบรมีนที่มีสูตรคล้ายกับซีเอฟซี)



รูปที่ 2.3 แสดงอัตราการลดลงของอุณหภูมิสภาพบรรยากาศต่าง ๆ



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของพลูมที่สัมพันธ์กับ Lapse rate ต่าง ๆ

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวของโอโซน

โอโซนเป็นแก๊สที่ไม่อยู่ตัว โดยปฏิกิริยาและค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ยืนยันสมบัติดังกล่าวคือ จากสมการ

$$O_3 \rightarrow 3/2\, O_2$$

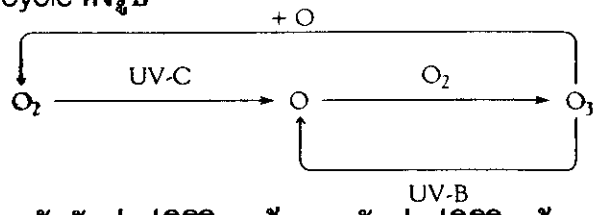
ค่า ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298}, ΔG^0_{298} เท่ากับ -34.1 kcal/mol, + 16.7 cal/mol.degree และ -39.1 kcal/mol ตามลำดับ

ดังนั้นพบว่าเมื่อโอโซนถูกสร้างในบรรยากาศแล้วยังสามารถสลายตัวหรือถูกทำลายได้ในบรรยากาศโดยปฏิกิริยาที่เกิดแบ่งได้เป็นสองแบบคือ แบบแรกเกิดโดยไม่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา (noncatalytic process) แบบที่สองเกิดจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งจากบรรยากาศ (catalytic process) ได้แก่ NO , NO_2 , H, HO, HOO, ClO, Cl , Br และ BrO

(1) แบบไม่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดจากการที่โอโซนดูดกลืนแสงอุลตราไวโอเลตในช่วงความยาวคลื่น < 320 nm (UV-B) เกิดเป็นออกซิเจนอะตอมและโมเลกุลดังสมการ

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2^* + O^* \qquad \lambda < 320\ nm$$

กระบวนการสร้างและสลายโอโซนโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถสรุปมาได้ดัง Chapman cycle ดังรูป



(2) แบบอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าแทนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย x กลไกที่เกิดเริ่มต้นคือ x จะไปดึงออกซิเจนอะตอมจากโอโซนดังสมการ

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2 \qquad .....(1)$$

XO ที่เกิดจะทำปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนอะตอมซึ่งมีปริมาณมากในชั้นสตราโตสเฟียร์

$$XO + O \rightarrow X + O_2 \qquad .....(2)$$

สารมลพิษในอากาศ (Air Pollutants)

การจำแนก air pollutants จากแหล่งที่ให้ออกมา แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. Primary pollutants เป็น pollutants ที่ถูกปล่อยออกมาจากแหล่ง emission source โดยตรง

2. Secondary pollutants เป็น pollutants ที่เกิดขึ้นในบรรยากาศเนื่องจากเกิดการผสม หรือเกิดปฏิกิริยาระหว่าง primary pollutants

ในการวิเคราะห์เพื่อจำแนกชนิด pollutants จาก emission จะกระทำได้โดยเก็บตัวอย่างพวก primary pollutants จาก emission source โดยตรงซึ่งอาจเป็น stationary source (แหล่งที่อยู่กับที่) หรือจาก mobile source (แหล่งที่เคลื่อนที่) เมื่อเก็บตัวอย่างอากาศทั้งหมดและทำการวิเคราะห์ จะทราบชนิดของ secondary pollutants ได้จากผลที่ทราบจากการวิเคราะห์ primary pollutants

ตัวอย่าง 2° pollutants เช่น

1° pollutant $\equiv O_3 \xrightarrow{\text{oxidation}} 2^{\circ}$ pollutant

1° pollutant $\equiv H_2O \longrightarrow 2^{\circ}$ pollutant

ตารางที่ 2.2 แสดง primary และ secondary pollutants แต่ละชนิด

1° pollutants	2° pollutants
- NO , NH_3	- Oxide ตัวอื่น ๆ (NO_2) เกลือ NO_3^-

ปฏิกิริยาการสร้างโอโซน

มีโอโซนประมาณ 90% ที่อยู่ในบรรยากาศชั้นนี้เนื่องจากปฏิกิริยากับแสงอาทิตย์ดังนี้

(1) โมเลกุลของออกซิเจนในชั้นสตราโตสเฟียร์เกิดการแตกตัวกลายเป็นออกซิเจนอะตอมโดยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าดังนี้

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \qquad \lambda = 242.4 \text{ nm}$$

(2) เกิดปฏิกิริยาสามโมเลกุลมาจับกัน (three-body reaction) โดยออกซิเจนอะตอมที่เกิดจาก (1) จะชนอย่างรวดเร็วกับออกซิเจนในบรรยากาศเกิดเป็นโอโซนและให้พลังงานสูงขึ้น จึงต้องมีโมเลกุลที่สาม (third – molecule , M) มารับพลังงานส่วนเกินไปเพื่อให้ได้เป็นโอโซนที่เสถียรมากขึ้นและอยู่ร่วมกับ M ได้ดังสมการ

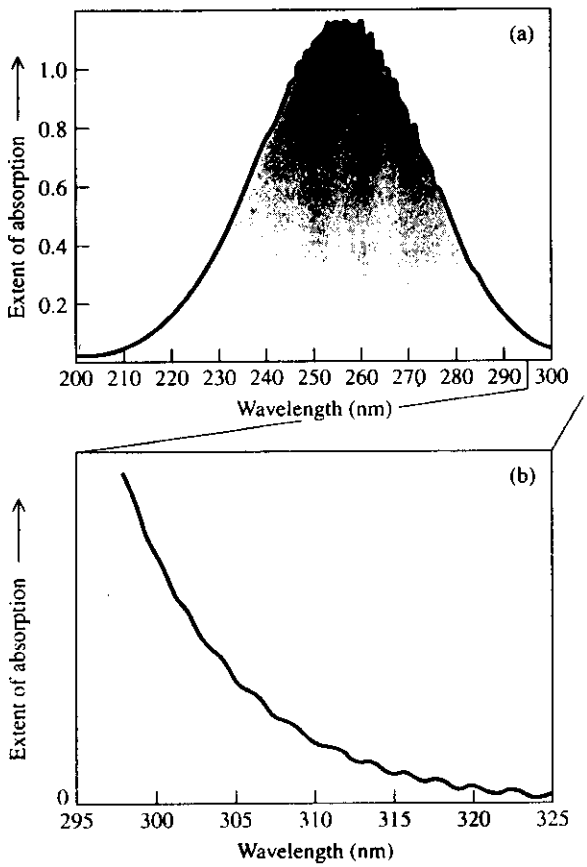
$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{(พลังงานสูงมากขึ้น)}$$

หมายเหตุ (1) M ที่กล่าวนี้เป็นสปีชีส์อื่นๆ ได้แก่ N_2 หรือ O_2

(2) ปฏิกิริยานี้พบว่ามีส่วนทำให้อุณหภูมิของอากาศในชั้นนี้สูงกว่าชั้นอื่น

ปฏิกิริยาการสร้างโซโซนทั้งสองสมการบนนี้ใช้ในการทำนายปริมาณโอโซนในชั้นนี้ กล่าวคือที่ตอนบนของชั้นนี้จะได้รับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความแรงมาก จึงมีผลให้โมเลกุลของออกซิเจนแตกตัวกลายเป็นออกซิเจนอะตอมได้ง่ายกว่า (ที่ความสูง 50 กิโลเมตร โมเลกุลออกซิเจนมีอายุประมาณ 1 ชั่วโมง) ดังนั้นอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนอะตอมและออกซิเจนโมเลกุลจึงสูง แต่โดยรวมแล้วความเข้มข้นของออกซิเจนนั้นต่ำดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาที่สองจึงเกิดได้น้อย ตอนล่างของชั้นนี้แม้จะมีปริมาณออกซิเจนมากแต่ความแรงของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าไม่พอที่จะทำให้แตกตัวเป็นอะตอมได้ตามสมการที่หนึ่ง (ที่ความสูง 20 กิโลเมตร โมเลกุลออกซิเจนจะมีอายุประมาณ 5 ปี) บริเวณกึ่งกลางของชั้นสตราโตสเฟียร์ทั้งความเข้มข้นของโมเลกุลออกซิเจนและความแรงของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจะมีมากพอที่จะให้ออกซิเจนอะตอมมีผลให้การเกิดโอโซนได้มากด้วย ดังนั้นโอโซนจึงมีความเข้มข้นสูงสุดที่ความสูง 23 กิโลเมตร

1° pollutants	2° pollutants
- C_1 - C_5 (hydrocarbon) CH_4 , C_2H_2 (จาก Incomplete Combusion)	- aldehyde , ketone , acid
- CO , CO_2	———
- HCl ,HF (อุตสาหกรรมแก้ว)	———
- dust , smoke , mist , aerosol	- เกิดเนื่องจากปฏิกิริยาของ 1) Thermal gas reaction โดยเกิดจากการชนกันของอนุภาค 2) Photochemical reaction เป็นปฏิกิริยาที่ photon จากแสงอาทิตย์มาเกี่ยวข้องทำให้เกิดปฏิกิริยา dissociation 3) Thermal liquid Phase reaction เป็นปฏิกิริยาไอออนกับไอออนโดยมีตัวเร่งโดยไอออนที่เกิดจะละลายในของเหลวซึ่งอาจเป็นน้ำหรือของเหลวในบรรยากาศ
- nuclear powder	- product ที่เกิดหลังจากได้รับรังสี
- SO_2 , H_2S	- $SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ $SO_2 + O_3 \longrightarrow SO_3 + O_2$ $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$ (ฝนกรด) SO_3 + particulate ----> $SO_4^{=}$, H_2SO_4



รูปที่ 2.24 **แสดงสเปคตรัมของการดูดซับรังสีอัลตราไวโอเลตของโอโซน**

(a) **ช่วง** 200-300 nm (b) **ช่วง** 295-325 nm

1° pollutants สามารถจำแนกตามองค์ประกอบทางเคมี ได้ดังนี้

1. Sulfur Containing Compounds เป็นกลุ่ม air pollutants ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ ได้แก่ SO_2, SO_3, SO_4 , H_2S , aromatic organic sulfur compounds

2. Nitrogen Containing Compounds เป็นกลุ่ม gas หรือ pollutants ที่มี nitrogen เป็นองค์ประกอบ ได้แก่ oxide of N, NH_3, NO_3^-, organic Nitrogen Compounds

3. Carbon Containing Compounds (ยกเว้น CO, CO_2) เป็น gas หรือ pollutants ที่ประกอบด้วย C_1 –C_5

4. CO , CO_2 จัดแยกจากข้อ 3 เนื่องจากพบเสมอ

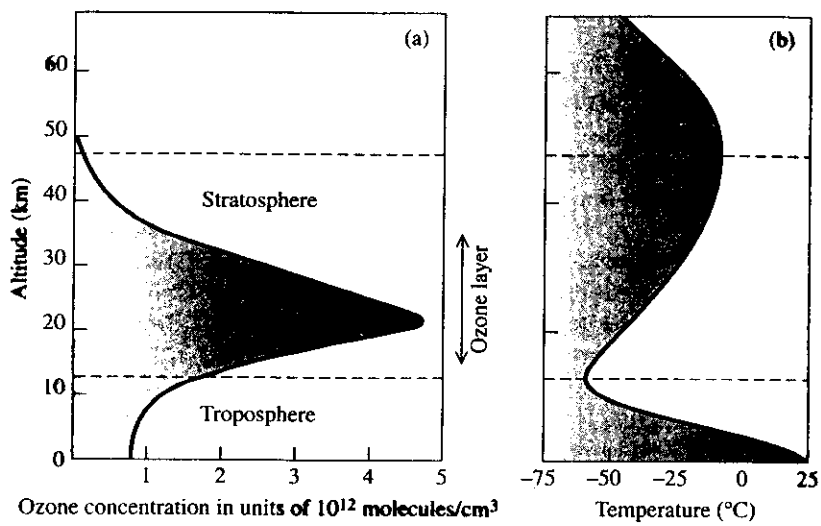
5. Halogen Compounds ได้แก่ pollutants ที่มีเฮไลด์เป็นองค์ประกอบ เกิดจากอุตสาหกรรมและเหมืองแร่

6. Particulate Matter หมายถึง อนุภาคทุกชนิด (นอกจาก pure water) มีทั้งที่ออกจาก emission source และ 2° pollutants ขนาดมีต่างๆ กัน ส่วนใหญ่จะเป็น microscopic (ขนาดเล็ก) หรือ submicroscope (ขนาดใหญ่กว่า 2° A เล็กน้อย) สถานะมีทั้ง liquid และ solid

7. Radioactive Compounds

พบว่าพวกที่ 1-5 ส่วนใหญ่จะอยู่ในสถานะที่เป็นแก๊ส

การจำแนกชนิดของสารมลพิษทางอากาศโดยทั่วไปสรุปดังตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.23 แสดง (a) ความเข้มข้นของโอโซน (b) อุณหภูมิของอากาศซึ่งสัมพันธ์กับความสูงจากพื้นโลก

ออกซิเจนรวมถึงแก๊สอื่นเช่นไนโตรเจนในชั้นบรรยากาศนี้และที่สูงกว่าก็มีผลต่อการดูดกลืนแสงดังกล่าวด้วย โดยเฉพาะออกซิเจนในชั้นที่สูงกว่าสตราโตสเฟียร์จะดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่น 120-220 nm จึงส่งผลให้รังสีที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่า 220 nm ไม่ส่องมายังผิวโลกได้ หรือกล่าวได้ว่าแก๊สออกซิเจนในชั้นนี้ช่วยในการกรองแสงอัลตราไวโอเลตได้ในบางส่วนของช่วงความยาวคลื่น 220-240 nm ทำให้รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่มีผลต่อสิ่งมีชีวิตบนโลกไม่สามารถผ่านมายังพื้นโลกได้

ปริมาณค่าเฉลี่ยโอโซนในแถบขั้วโลกเหนือและใต้ประมาณ 450 DU และ ส่วนอื่นของโลกจะมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 300 DU กรณีของหลุมโอโซน (Ozone hole) หมายถึงช่วงของบรรยากาศในชั้นสตราโตสเฟียร์ที่บางเบาลง ตัวอย่างเช่นหลุมโอโซนที่บริเวณขั้วแอนตาร์คติกมีค่าเท่ากับ 150 DU

ตารางที่ 2.3 การจำแนกชนิดของมลพิษทางอากาศ

Class	Primary pollutants	Secondary pollutants	Manmade sourse
Sulfur-Containing Compounds	SO_2, H_2S	SO_3, H_2SO_4, MSO_4	Combustion of sulfur containing fuel
Nitrogen-Containing Containing Compounds	NO, NH_3	NO_2, MNO_3	Combination of and O_2 during high temperature combustion
Carbon-Containing Compounds	C_1-C_3 compounds	aldehyde, ketone, acid	Combustion of fuel fuels petroleum refining solvent use
Oxides of carbon	CO, CO_2	None	Combustion
Halogen	HF, HCl	None	Metallurgical operations

2.3 สปีชีร์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่เกิดในชั้นบรรยากาศ

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในบรรยากาศเป็นกลไกหนึ่งที่ทำให้สารมลพิษเกิดการเปลี่ยนแปลงและทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุด สปีชีร์สำคัญที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับมลพิษในบรรยากาศมากที่สุด ได้แก่ โมเลกุลที่สภาวะเร้า (exited state) อนุมูลอิสระ (free radicles) และไอออน (ions)

2.3.1 **โมเลกุลที่สภาวะเร้าและปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นของแสง** (Photoche Mical reaction)

แต่แก๊สเรดอนจะถูกปล่อยออกมาจากสิ่งก่อสร้างหรือน้ำแล้วล่องลอยสู่บรรยากาศ เนื่องจากเรดอน -222 มีค่าครึ่งชีวิตเท่ากับ 3.8 วัน ซึ่งมากกว่าเรดอน -220 (ครึ่งชีวิตเท่ากับ 55.6 วินาที) จึงสะสมและเป็นปัญหาที่สำคัญกว่าในบรรยากาศ โดยเมื่อกัมมันตภาพรังสีทั้งสองนี้ได้มีโอกาสเข้าสู่ทางปอดแล้วจะมีการปล่อยอนุภาคแอลฟาแล้วให้ไอโซโทปใหม่ ได้แก่ พลูโตเมียม –218, -216,-214 และ –212 ที่จะไปจับอยู่ในเนื้อเยื่อในร่างกาย การสลายตัวจะเกิดต่อจนเป็นไอโซโทปที่เสถียร โดยในแต่ละขั้นของการสลายตัวจะให้อนุภาคอัลฟาและเบตาซึ่งจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของเซลล์ร่างกาย

ผลที่เกิด

ผลต่อสุขภาพร่างกายมนุษย์นั้นพบว่าจะเกิดจากอนุภาคอัลฟาเนื่องจากมีพลังงานที่จะไปทำลายพันธะในโมเลกุลมากกว่า โดยพบว่าจะก่อให้เกิดโรคมะเร็งในปอด

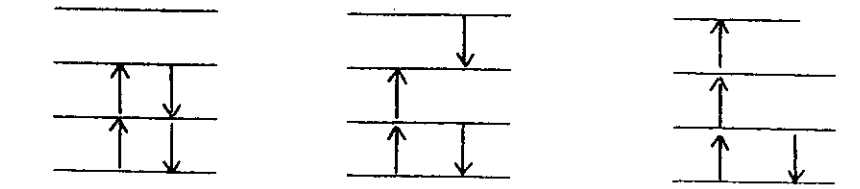
2.5 มลพิษทางอากาศในชั้นสตราโตสเฟียร์

โอโซนเป็นแก๊สที่มีจุดเดือด -112^{o}เซลเซียส หน่วยที่ใช้ระบุปริมาณคือ Dobson Unit (DU) ค่า 100 DU จะมีค่าเท่ากับความหนาของโอโซนบริสุทธิ์หนึ่งมิลลิเมตร ที่ศูนย์องศาเซลเซียสความดันหนึ่งบรรยากาศ ในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ซึ่งอยู่ในช่วงความสูงจากพื้นโลก 10 ถึง 50 กิโลเมตร นั้นพบว่ามีโอโซนปริมาณโดยเฉลี่ยมากกว่าในชั้นโทรโปสเฟียร์ดังแสดงในรูปที่ 2.23 (a) โอโซนไม่จัดเป็นสารมลพิษทางอากาศในชั้นนี้เพราะสามารถที่จะดูดซับรังสีอัลตราไวโอเลตที่มีอันตรายต่อมนุษย์คือช่วงแรก 200-300 nm และช่วงที่สอง 295-325 nm ดังแสดงในรูปที่ 2.4 a และ b ตามลำดับ เนื่องจากรังสีอัลตราไวโอเลตอาจแบ่งตามช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อสิ่งมีชีวิตได้เป็น 3 ช่วงคือ UV-A (315-400nm) ไม่มีผลต่อสิ่งมีชีวิต ช่วง UV-B (280-315 nm) ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตบนโลกได้ถ้าได้รับในระยะยาว และ UV-C (<280 nm) เป็นช่วงที่มีผลในการทำลายสิ่งมีชีวิตทุกชนิดบนโลกได้อย่างรวดเร็ว ปริมาณโอโซนในชั้นนี้แปรผันตามความสูงมีผลที่ทำให้อุณหภูมิของบรรยากาศในชั้นนี้สูงขึ้นตามความสูงของบรรยากาศ (รูป 2.23 b) นอกจากโอโซนในชั้นนี้จะมีผลต่อการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตแล้ว ยังพบว่า แก๊ส

ปฏิกิริยาเคมีของสารมลพิษในบรรยากาศที่เกิดจากพลังงานแสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้น โดยทั่วไปจะเรียก photochemical reaction ขั้นตอนทั่วไปของการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยแสง โมเลกุล XY จะเริ่มจากการดูดแสงพลังงานแสง hv แล้วเกิดเป็นโมเลกุลที่สภาวะเร้า ดังสมการ

$$XY + hv \longrightarrow XY^{*}$$

เครื่องหมาย * หมายถึง โมเลกุลที่สภาวะเร้า แนวคิดในการเกิดของโมเลกุลที่สภาวะเร้านี้สามารถอธิบายการเกิดได้เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่มีจำนวนอิเลคตรอนเป็นเลขคู่ ที่สภาวะพื้น (ground state) อิเลคตรอนจะถูกจัดเรียงในชั้นอะตอมมิกออร์บิทัลโดยที่ออร์บิทัลเดียวกันจะบรรจุอิเลคตรอนได้สูงสุด 2 ตัว ในทิศทางตรงข้ามกันดังแสดงในรูป (ก) เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานมากพอที่จะเกิดเป็นสถานะกระตุ้นโดยอิเลคตรอนจะถูกผลักไปยังชั้นที่มีระดับพลังงานสูงขึ้นซึ่งอาจจะทำให้เกิดการเรียงตัวของอิเลคตรอนที่เรียกว่า exicited singlet state ดังรูป (ข) หรือเป็นแบบ exicited tripet state ดังรูป (ค)

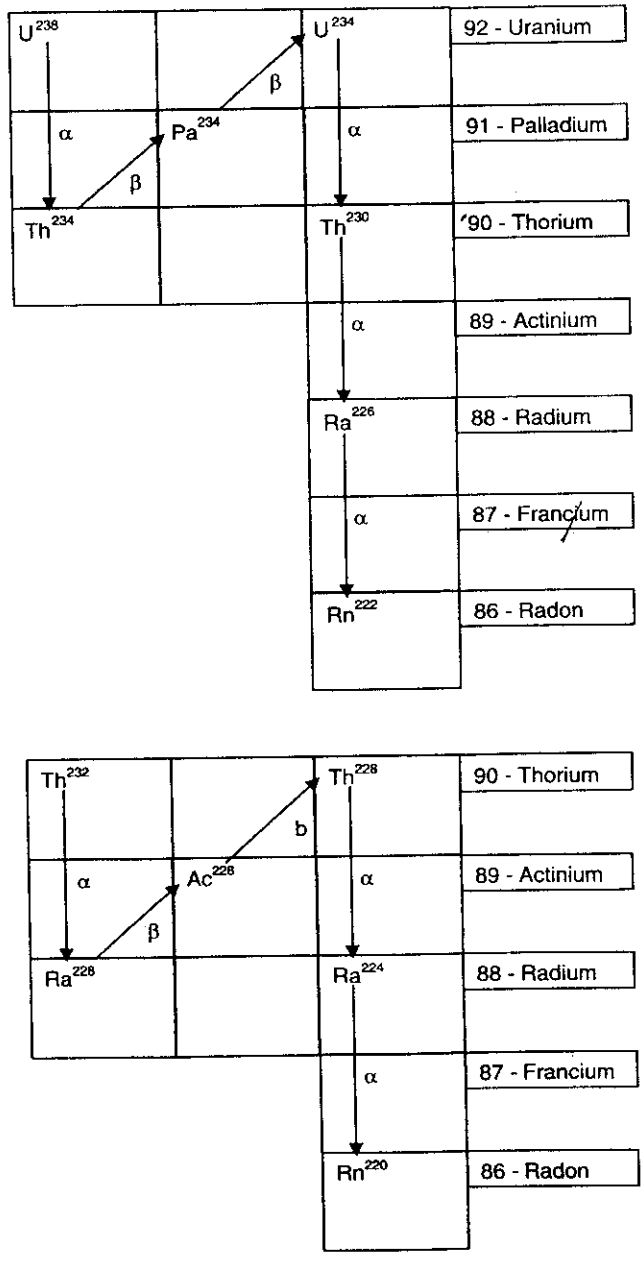


ก ข ค

สปีชีร์ที่เกิดใหม่ทั้งสองนี้จะมีพลังงานและว่องไวมากขึ้น จึงทำให้ไปเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่เกิดในบรรยากาศในแง่ที่ก่อให้เกิดปัญหากับสิ่งแวดล้อมต่อได้ (เช่น smog formation ซึ่งจะกล่าวถึงในตอนท้ายบท) เนื่องจากการปล่อยพลังงานของสปีชีร์ทั้งสองเพื่อกลับสู่สภาวะพื้นโดยอาศัยการหลักที่สำคัญได้หลายวิธีดังต่อไปนี้

1) การแตกตัวเป็นอะตอม (dissociation)

$$XY^{*} \rightarrow X + Y$$



รูปที่ 2.22 แสดงอนุกรม U-238 (บน) และ Th-232 (ล่าง)

2) การทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารอื่น (direct reation)

$$XY^{*} + \text{สารอื่น} \longrightarrow \text{ผลิตภัณฑ์}$$

3) โฟโตไอโอไนเซชัน (photoionization) โดยการปล่อยพลังงานในรูปอิเลคตรอน

$$XY^{*} \longrightarrow XY^{+} + e^{-}$$

ดังกล่าวแล้วว่าการเกิดโมเลกุลที่สภาวะเร้าข้างต้นนี้จะเกิดได้ในช่วงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังมากพอโดยเฉพาะในช่วง UV ซึ่งจะให้พลังงานแสงที่เรียกว่า ควันตัม (quantum) พลังงานของหนึ่งควันตัมเท่ากับ hv เนื่องจากแสงมีสมบัติเป็นคลื่นและ particle ซึ่งสามารถถูกดูดกลืนหรือกระจายโดยโฟตอน พลังงาน E สัมพันธ์กับค่าความถี่ (ν) และความยาวคลื่นแสง (λ) ดังนี้

$$E = h\nu \text{ หรือ } E = hc / \lambda \text{ เนื่องจาก } \lambda\nu = c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

โดยที่ h หมายถึงค่าคงที่ของแพลงค์ (Plank ' s constant) มีค่าเท่ากับ 6.626218×10^{-34} และ c คือ ค่าความเร็วของแสงเท่ากับ 2.9979×10^{8} ms^{-1} จากสมการจะคำนวณหาค่าพลังงานที่ 1 โมล ของสสารที่ดูดซับโฟตอนของแสง ถ้ากำหนดให้หน่วยความยาวคลื่นของแสงเป็นนาโนเมตร ค่า hc เท่ากับ 119,627 kj mol^{-1} nm ได้ดังนี้

$$E = 119{,}627 / \lambda \text{ kj mol}^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

ตัวอย่างการคำนวณ ต้องการหาความยาวคลื่นของพลังงานแสงในช่วง UV และ visible ของปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุลออกซิเจนกลายเป็นออกซิเจนอะตอมซึ่งอาจเรียกชื่อปฏิกิริยาว่า photochemically dissociate หรือ photochemically decomposed หรือ photolysis ปฏิกิริยานี้มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน (standard enthalpy change , ΔH°) เท่ากับ 495 kj mol^{-1} ดังสมการ

$$O_2 \longrightarrow 2O \quad \Delta H = 495 \text{ kj mol}^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุลออกซิเจนข้างต้น (สมการที่ 3) เกิดภายใต้ความดันและบรรยากาศในชั้นสตราโตสเฟียร์ ซึ่งพลังงานทั้งหมดจะได้จากหนึ่งโฟตอนต่อหนึ่งโมเลกุล และขนาดพลังงานแสงในช่วง UV และ visible จะมีค่าเท่ากับค่าการเปลี่ยนแปลงเอน

ผลที่เกิด

ปัจจุบันได้มีการลดปริมาณการใช้แอมเบสตอสลงเนื่องจากพบว่ามีผลทำให้เกิดโรคมะเร็งที่ปอด (mesothelioma) และหัวใจในคน นอกจากนั้นยังให้ผลแบบเสริม (synergistically) กับคนที่สูบบุหรี่ กล่าวคือ จะทำให้เป็นมะเร็งได้เร็วมากขึ้น

2.4.2.4 กัมมันตภาพรังสีจากแก๊สเรดอน (Radioactivity from radon gas)

เนื่องจากสิ่งก่อสร้างได้มาจากหินและดินซึ่งมียูเรเนียม –238 และทอเรียม –232 ซึ่งมีค่าครึ่งชีวิตที่ยาวเท่ากับ 4.5 พันล้านปี และ 14 พันล้านปี ตามลำดับ โดยธาตุทั้งสองจะปล่อยอนุภาคอัลฟา อนุภาคเบต้าและรังสีแกมมาเป็นอนุกรมดังแสดงในรูปที่ 2.22

ทาลปีมาตรฐานของปฏิกิริยา เมื่อใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานและความยาวคลื่นในสมการที่ 2 จะคำนวณค่าความยาวคลื่นได้ดังนี้

$$\lambda = 119{,}627 \text{ kj mol}^{-1} \text{ nm}/495 \text{ kj mol}^{-1} = 241\text{nm}$$

จากตัวอย่างนี้สรุปได้ว่าความยาวคลื่นของพลังงานแสงที่จะทำให้ออกซิเจนในชั้นสตราโตสเฟียร์แตกตัวเป็นอะตอมได้นั้นจะต้องมีค่าเท่ากับหรือน้อยกว่า 241 nm โดยปกติจะเขียนความสัมพันธ์ในรูปสมการดังนี้

$$O_2 + \text{UV photon } (\lambda < 241 \text{ nm}) \longrightarrow 2O$$

2.3.2 อนุมูลอิสระและไอออน

เนื่องจากในบรรยากาศชั้นที่ความสูงจากพื้นโลกขึ้นไป 50 กิโลเมตรมีโอกาสที่จะได้รับรังสีอัลตราไวโอเลตที่มีพลังงานสูง พลังงานนี้มากพอที่จะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเกิดการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) ได้ดังตัวอย่าง เช่น

$$O + h\nu \longrightarrow O^+ + e$$

ซึ่งมักจะเกิดมากในชั้นเทอร์โมสเฟียร์ ไอออนบวกของออกซิเจนอะตอมที่เกิดนี้ยังอาจเกิดปฏิกิริยาได้ต่อกับโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนหรือไนโตรเจนแล้วกลายเป็นไอออนบวกต่อได้ดังนี้

$$O^+ + O_2 \longrightarrow O_2^+ + O$$

$$O^+ + N_2 \longrightarrow NO^+ + N$$

สำหรับ O_2^+ ยังสามารถเกิดได้เองโดยตรงจากสองปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O_2^+ + e \ (\lambda = 17\text{-}103 \text{ nm})$$

หรือ $$N_2 + O_2 \longrightarrow NO^+ + N \ (\lambda \text{ ช่วง X-ray})$$

2.3.3 อนุมูลอิสระ

อนุมูลอิสระหมายถึง อะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่มีอิเลคตรอนเดี่ยว จัดเป็นสปีชีส์ที่มีความสำคัญที่มีความว่องไวและเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาในบรรยากาศมากที่สุด โดยเฉพาะการเกิดกลุ่มหมอกควัน (smog formation) ซึ่งจะกล่าวต่อไป เนื่องจากการที่มี

ควันบุหรี่จากสิ่งแวดล้อม (Environmental Tobacco Smoke , ETS)

ควันบุหรี่มีผลต่อสุขภาพของมนุษย์ทั้งคนที่สูบและคนที่ได้รับควันบุหรี่ โดยผลที่เกิดนั้นมีผลต่อปอดและหัวใจ เนื่องจากในควันบุหรี่นั้นเป็นแก๊สหรืออนุภาคมลสารที่มีสารผสมหลายชนิด สถานะที่เป็นแก๊สได้แก่ คาร์บอนมอนนอกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ ฟอร์มัลดีไฮด์ แคดเมียม สารโพลีไซคลิกอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAH) สารอินทรีย์ที่ระเหยได้ (VOCs) และสารกัมมันตภาพรังสี (เช่น โพโลเนียม) สำหรับส่วนผสมของควันบุหรี่ที่มีสถานะเป็นอนุภาคมลสารนั้นเรียกว่า ทาร์ (tar) ซึ่งประกอบด้วยนิโคตินและไฮโดรคาร์บอนชนิดที่ระเหยได้น้อย

ผลที่เกิด

พบว่าทำให้เกิดการระคายของตาและทำให้อาการของผู้ที่เป็นโรคหืดหอบและโรคทางเดินหายใจ โดยมีรายงานจากอเมริกาว่าผู้ที่ได้รับควันจากบุหรี่จะส่งผลต่อการเกิดโรคถุงลมโป่งพองและโรคปอดบวม และในปี 1993 EPA ได้บัญญัติให้ ETS เป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็งต่อมนุษย์ เนื่องจากเป็นสาเหตุให้คนอเมริกันตายเนื่องจากมะเร็งปอดปีละ 3,000 คน และทำให้ตายด้วยโรคหัวใจปีละ 60,000 คน และยังพบอีกว่าในผู้หญิงอเมริกันที่ไม่สูบบุหรี่แต่ได้สูดดมควันบุหรี่เข้าร่างกายมีอัตราการเกิดโรคหัวใจวายมากกว่าพวกที่ไม่ได้สูดดมถึง 91% ในประเทศอังกฤษได้มีการคาดการณ์ว่า ETS จะทำให้คนยุโรปตายด้วยโรคหัวใจและมะเร็งปอดประมาณปีละ 140,000 คน

2.4.2.3 แอสเบสตอส (Asbestos)

แอสเบสตอสเป็นกลุ่มซิลิเกตประกอบด้วยโครงตาข่ายของอะตอมซิลิกอนจับเป็นตาข่ายเชื่อมกับออกซิเจนอะตอมเกิดเป็นซิลิเกตที่มีประจุลบ จับกับประจุบวกของแคตไอออน เช่น แมเนเซียม แอสเบสตอสประเภทที่มีการใช้กันมากคือ ไครโซไลท์ (Chrysolite) มีสูตรเป็น $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ เป็นของแข็งที่เป็นไฟเบอร์ขาว ถูกนำมาใช้กันแพร่หลายเนื่องจากความสามารถในการทนความร้อนได้ดีจึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุกันความร้อน และใช้ผสมในซิเมนต์เพื่อทำหลังคาและท่อต่างๆ เพราะให้ความแข็งแรงตลอดจนถึงราคาที่ไม่แพง

อิเลคตรอนเดี่ยวทำให้สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาได้แทบทุกรูปแบบแม้กระทั่งระหว่างอนุมูลอิสระเดี่ยวกันซึ่งทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดในที่สุด (chain-terminating reaction) ดังตัวอย่าง

$$H3C^{\bullet} + H3C^{\bullet} \rightarrow C_2H_6$$

อย่างไรก็ตามพบว่าถึงแม้ว่าอนุมูลอิสระที่เกิดในบรรยากาศจะเป็นสารที่อยู่ตัวแต่จะมีช่วงอายุค่อนข้างสั้นเนื่องจากมันสามารถปล่อยพลังงานในรูปของรังสีได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยาได้ อนุมูลอิสระในบรรยากาศชนิดที่สำคัญในชั้นโทรโปสเฟียร์คืออนุมูลอิสระไฮดรอกซิลและไฮโดรเปอร์ออกซิล อนุมูลอิสระไฮดรอกซิลมีแหล่งกำเนิดได้หลายทางดังนี้

(1) ออกซิเจนจากปฏิกิริยาโฟโตลิซิสของโอโซนทำปฏิกิริยากับน้ำ

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^{\bullet} \quad (\lambda < 315 \text{ nm})$$

$$O^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet}$$

(2) โฟโตลิซิสของไนตรัสออกไซด์

$$HONO \rightarrow NO^{\bullet} + NO$$

(3) โฟโตลิซิสของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

$$H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet}$$

(4) ปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระไฮโดรเปอร์ออกซีกับไนตริกออกไซด์

$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2$$

อนุมูลอิสระไฮโดรเปอร์ออกซีเกิดจากโฟโตลิซิสของอัลดีไฮด์

$$H\text{-}CHO + h\nu \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}CHO$$

$$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M$$

บางครั้งจะเกิดเป็นสารมัธยันต์ในปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญหรืออาจจะไม่เกี่ยวข้องกับการสิ้นสุดของปฏิกิริยาลูกโซ่ดังเช่น

$$HOO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$$

$$HOO^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

ค. **สมมุติฐานว่า CO ถูก remove ดินโดยถ้านำดินชนิดต่างๆ มาใส่ในระบบปิดที่ทราบปริมาณ CO ในอากาศพบว่าดินสามารถดูดซับ CO ได้ในปริมาณต่างๆ กันขึ้นกับชนิดของดิน ดินที่ดูดซึมได้ดีคือ tropical soil ที่น้อยสุดคือดินทะเลทราย ทั้งทดลองและสรุปออกมาได้ว่าการดูดซึมที่เกิดนั้นเนื่องจาก biological activity ในดิน**

4) สำหรับภายในบ้านนอกจากควันบุหรี่แล้ว พบว่าปริมาณความเข้มข้นของ CO ที่สูงในบ้านมาจากเครื่องทำความร้อนที่ใช้น้ำมันก๊าดโดยอาจจะมีปริมาณได้มากถึง 5 % โดยปริมาตรหรือประมาณ 60,000 มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เมตร

ผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์

20 % ของคนในอเมริกาตายด้วยสารพิษนั้นเกิดจากคาร์บอนมอนนอกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนมอนนอกไซด์จะสามารถที่จะรวมตัวกับเฮโมโกลบินในเม็ดเลือดได้ดีกว่าออกซิเจนถึง 200 เท่า ดังนั้นเมื่อร่างกายได้คาร์บอนมอนนอกไซด์เข้าไปก็จะรวมตัวกันเป็นคาร์บอกซีเฮโมโกลบินได้ตามปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ดังนี้

$$CO + Hb \Leftrightarrow COHb$$

จึงมีผลทำให้การลำเลียงออกซิเจนของร่างกายเกิดความผิดปกติ และผลต่อร่างกายจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับปริมาณของระดับคาร์บอกซีเฮโมโกลบินดังสรุปในตารางต่อไปนี้

ระดับ COHb ในเลือด (%)	ผลต่อร่างกาย
น้อยกว่า 1.0	ไม่มีผล
1.0-2.0	มีผลต่อพฤติกรรมเป็นบางครั้ง
2.0-5.0	มีผลต่อระบบสมองส่วนกลาง
มากกว่า 5.0	การทำงานของหัวใจผิดปกติ
10.0-80.0	ปวดศีรษะ อาเจียน หายใจล้มเหลว ตาย

ในสภาวะอากาศที่มีคาร์บอนมอนนอกไซด์น้อยกว่า 100 ppm จะสามารถคำนวณความเข้มข้นของคาร์บอกซีเฮโมโกลบินที่สภาวะสมดุลในร่างกายของมนุษย์ได้จากสมการดังนี้

$$\% COH\ b = 0.16 (\text{ความเข้มข้นของ CO ในอากาศหน่วย ppm}) + 0.5$$

เพื่อให้ง่ายต่อการมองภาพปัญหามลพิษทางอากาศจะแบ่งเนื้อหาประเภทมลพิษทางอากาศที่เกิดในชั้นโทรโปสเฟียร์และสตราโตสเฟียร์ตามลำดับต่อไปนี้

2.4 มลพิษทางอากาศในชั้นโทรโปสเฟียร์

มลพิษในชั้นนี้อาจแบ่งได้มลพิษทางอากาศที่เกิดภายนอกอาคาร (outdoor air pollutants) และมลพิษที่เกิดภายในอาคาร (indoor air pollutants)

หลักการในการพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดในชั้นโทรโปสเฟียร์

มลพิษทางอากาศส่วนใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างต่อเนื่องในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ ดังนั้นแนวทางในการคาดหมายปฏิกิริยาที่เกิดอาจสรุปได้ดังรูปที่ 2.5

ปฏิกิริยารวม $CH_4 \xrightarrow{O_3, h\nu, H_2O} C=O$

พบว่าเป็นแหล่งของ CO ที่ให้ปริมาณสูงสุดจากธรรมชาติ

1) CO จากมหาสมุทร

CO (ocean) ⟶ CO (air)

เป็นแหล่งที่ให้ CO มากเป็นอันดับสอง

2) การสลายตัวของคลอโรฟิล ให้ปริมาณ CO มากเป็นอันดับ 3 จากปฏิกิริยา

$C_{55}H_{70}MgN_4O_6 \xrightarrow{\text{decomposition}}$ CO + other compound

พิจารณาถึงการสูญสลายของ CO จะเกิดได้อย่างไรเนื่องจากเป็นสารเฉื่อยจึงมีผู้เสนอวิธีการสูญสลายได้โดยตั้งสมมุติฐานไว้ 3 ข้อ

ก. จากปฏิกิริยากับ $OH^{\bullet}$ ในชั้น troposphere

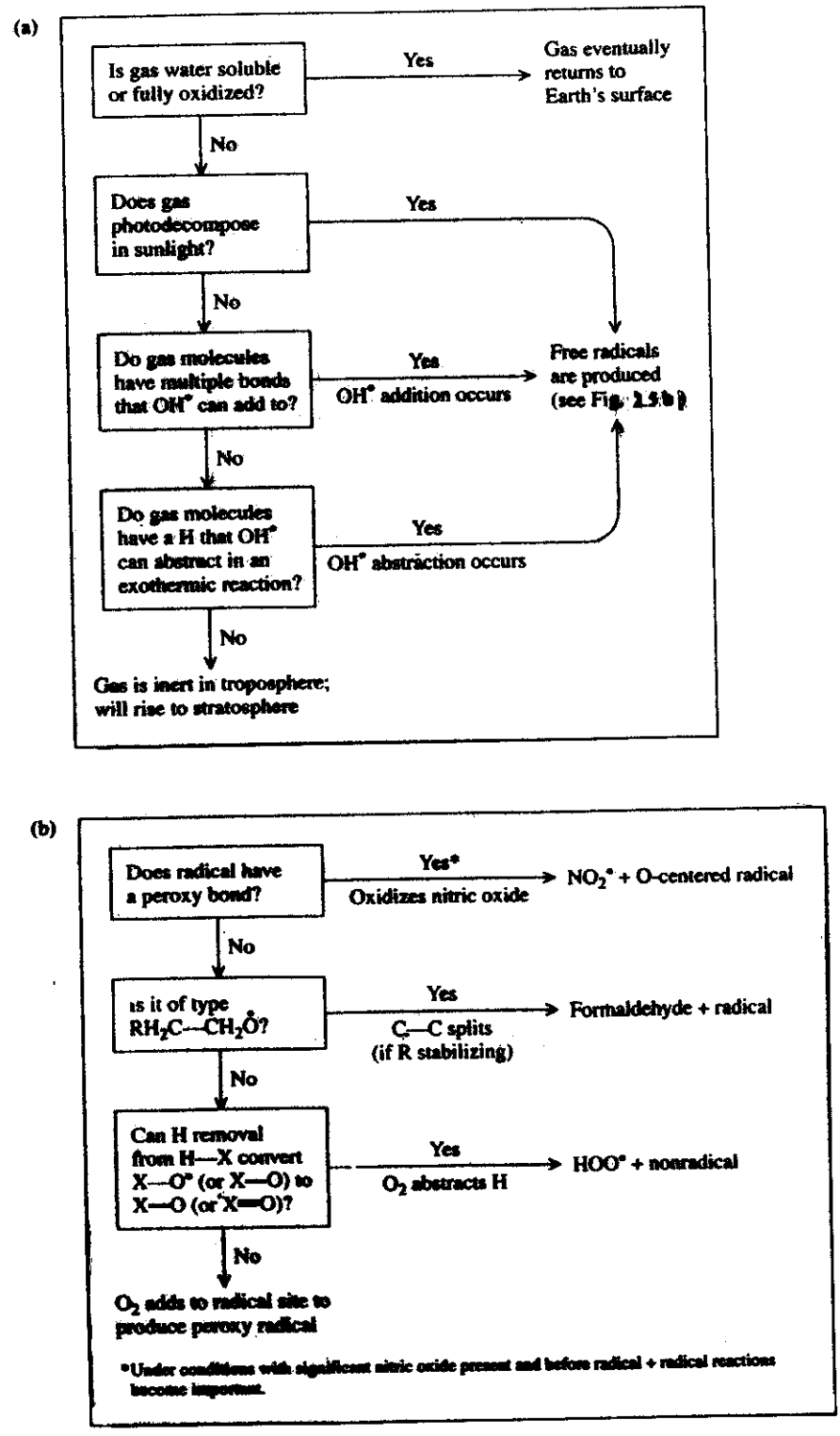
ข. CO ในชั้น troposphere มีการ migrate ไปในชั้น stratosphere แล้วจึงค่อยทำปฏิกิริยากับ $OH^{\bullet}$ (เนื่องจากพบว่ามี $OH^{\bullet}$ มากในชั้น stratosphere)

ค. CO ถูกกำจัดออกโดยดิน

พิจารณาสมมุติฐานแต่ละข้อพบว่า

ก. สมมุติฐานที่ว่า $OH^{\bullet}$ ทำปฏิกิริยากับ CO แล้วให้ CO_2 ซึ่งการเกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นกับว่ามี $OH^{\bullet}$ ในชั้น troposphere และ stratosphere มากน้อยแค่ไหน จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาระหว่าง CO และ $OH^{\bullet}$ ได้ในชั้น troposphere และชั้นล่างของ straosphere และสามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ นั่นคือ สมมุติฐานนี้มีความเป็นไปได้

ข. สมมุติฐานว่า CO ชั้น troposphere migrate ไปทำปฏิกิริยากับ OH ในชั้น stratosphere ถ้าเกิดขึ้นจริงจะทำให้การสูญสลายของ CO เกิดได้เร็วขึ้น เนื่องจากมีการผสมกัน พบว่าในชั้น stratosphere ต่ำๆ (สูง <20 km) CO จะมีค่า resident time ~1-2 ปี นั่นคือสรุปจากค่า resident time ได้ว่า CO ในชั้น troposphere จะเข้าไปชั้น stratosphere ซึ่งเกิดจากการสูญสลาย CO ได้มากเนื่องจากในชั้น stratosphere มี $OH^{\bullet}$ ปริมาณมาก



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนรูปของแก๊สและสารประกอบในอากาศซึ่งอยู่ในชั้นโทรโปสเฟียร์

ไนโตรเจนไดออกไซด์ที่เกิดภายในบ้านที่มีการหุงต้นอาหารที่ใช้ระบบแก๊สและน้ำมันพบว่ามีความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ 24 ppb สำหรับในบ้านที่ไม่ใช้เตาระบบดังกล่าวจะมีความเข้มข้นเฉลี่ย 9 ppb ที่น่าสนใจคือบริเวณที่ใกล้เตาไฟมากที่สุดพบว่ามีไนโตรเจนไดออกไซด์มากถึง 300 ppb ไนโตรเจนไดออกไซด์จัดเป็นสารอันตรายเนื่องจากสามารถละลายได้ในระบบเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตและเป็นตัวออกซิแดนท์ จึงมีผลต่อระบบทางเดินหายใจเมื่อสูดดมเข้าไป

คาร์บอนมอนนอกไซด์

เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบได้แก่ น้ำมัน แก๊ส ควันบุหรี่ กรณีในบ้าน สำหรับภายนอกบ้านนั้นจะเกิดจากกิจกรรมมนุษย์โดยการเผาไหม้เชื้อเพลิงทางท่อไอเสียรถยนต์ หรือเกิดตามธรรมชาติอันได้แก่

1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนในบรรยากาศ โดยอาศัยโอโซน แสงแดด และน้ำ ดังสมการ

$$CH_4 \xrightarrow{O_3,\ h\gamma,H_2O} C=O$$

กลไกปฏิกิริยานี้เกิดดังนี้

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O$$

$$O + H_2O \longrightarrow OH + OH$$

$$CH_4 + OH \longrightarrow H_2O + CH_3$$

$$CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3O_2$$

$$CH_3O_2 + O_2 \longrightarrow CH_3O + O_3$$

$$CH_3O + OH \longrightarrow H_2C=O + H_2O$$

$$H_2C=O \xrightarrow{h\nu} CO + H_2$$

CM 482 87

2.4.1 มลพิษที่เกิดภายนอกอาคาร ได้แก่อนุภาคมลสาร (Particulates) , ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbons) , ซัลเฟอร์ออกไซด์และสารอนุพันธ์ของซัลเฟอร์ (Sulfur oxide and derivatives) , ออกไซด์ของไนโตรเจน (Nirtogen oxide) , คาร์บอนไดออกไซด์และสสารที่เกี่ยวข้อง (Carbondioxide and other substances) , กลุ่มหมอกควันที่เกิดจากโฟโตเคมิคัล (Photochemical smog)

มลพิษที่เกิดภายนอกอาคารทุกตัวที่กล่าวข้างต้นล้วนแต่ก่อให้เกิดปัญหาต่อมนุษย์เกือบทุกด้านโดยเฉพาะในแง่สุขภาพอนามัย ปัญหาอื่นๆ ที่สำคัญที่ศึกษาคือด้านสิ่งแวดล้อมและทำลายสิ่งของดังสรุปในตารางที่ 2.4 ซึ่งการศึกษาแหล่งและปฏิกิริยาสารเหล่านี้เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องทราบเพื่อศึกษาการควบคุมและการติดตามความเข้มข้นในบรรยากาศอันพบว่ามาจากทั้งทางธรรมชาติและมนุษย์ทำขึ้น (anthropogenic) ดังสรุปในตารางที่ 2.5 และตารางที่ 2.6

2.4.2.1 ฟอร์มัลดีไฮด์

มีสูตรโครงสร้างเป็น $H_2C=O$ จัดเป็นมลพิษทางอากาศชนิดที่สำคัญและพบมากที่สุดภายในอาคารเนื่องจากเป็นสารมัธยันต์เสถียรที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนและสารอินทรีย์ระเหยได้อื่นๆ ความเข้มข้นเฉลี่ยที่มีภายในอาคารมีประมาณ 0.1 ppm และบางแห่งมีมากถึง 1 ppm ในขณะที่พบว่าเมื่ออยู่นอกอาคารบริเวณตัวเมืองจะมีความเข้มข้นเฉลี่ย 0.01 ppm (ไม่รวมถึงขณะที่เกิดหมอกควันจากโฟโตเคมิคัล)

แหล่งที่มา

1) ควันบุหรี่

2) ฟอร์มัลดีไฮด์ถูกใช้เป็นตัวย้อมและกาวในอุตสาหกรรมพรมและสิ่งทอ

3) สารเคมีสังเคราะห์ที่เป็นฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน ได้แก่ โฟมกันความร้อนประเภทยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (UF) โพลีเมอร์ กาวที่ใช้กับพวกไม้อัดและพาร์ติคัลบอร์ดหรือชิบบอร์ด (particleboard or chipboard) ซึ่งพบว่าประเภทหลังนี้เป็นแหล่งใหญ่ของการปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์เนื่องจากความนิยมใช้วัสดุพวกนี้ในเฟอร์นิเจอร์สมัยใหม่

ตัวอย่างสมการการปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์

$$R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2CO$$

ผลของฟอร์มัลดีไฮด์ พบว่าเป็นสารที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็งในสัตว์ทดลอง ในปี 1987 EPA ได้จัดฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารที่อาจก่อให้เกิดโรคมะเร็งในคนโดยเฉพาะในระบบทางเดินหายใจรวมถึงจมูกด้วย แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีข้อมูลที่ชัดเจนเกี่ยวกับความเข้มข้นต่ำสุดที่จะก่อให้เกิดผลต่อสุขภาพคน

2.4.2.2 ไนโตรเจนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนนอกไซด์

ทั้งไนโตรเจนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีภายในบ้านและสำนักงาน

ไนโตรเจนไดออกไซด์

เกิดจากอุปกรณ์ภายในบ้านที่ให้ความร้อนได้แก่ เตา ระบบให้ความร้อน ทำให้แก๊สไนโตรเจนและออกซิเจนในอากาศเกิดการรวมตัวกัน จากการศึกษาปริมาณความเข้มข้นของ

ตารางที่ 2.4 ผลของมลพิษทางอากาศภายนอกอาคาร

Pollutant	Health Effect	Environmental Effect	Property Damage
Particulate matter	• Nose/throat irritation • Lung damage • Bronchitis • Early death	• Reduced visibility (haze)	• Soil and discolor • Structures • Clothing • Furniture
Lead	• CNS damage • Animal carcinogen • Digestive problems	• Wildlife damage	• None
Carbon monoxide	• Headache • Anoxic hypoxia • Death	• None	• None
Nitrogen dioxide	• Respiratory illnesses	• Acid rain • Leaf damage • Lake damage • Reduced visibility	• Stone • Buildings • Statues • Monuments
Ozone	• Dyspnea • Asthma • Stuffy nose • Eye irritation • Immune deficiency • Aging of lung tissue	• Plant damage • Tree damage • Reduced visibility (smog)	• Rubber damage • Fabric damage
VOCs (ozone precursor)	• Some cause cancer • Other serious health effects	• Plant damage	• None
Sulfur dioxide	• Breathing problems • Permanent lung damage	• Acid rain • Tree damage • Lake damage • Leduce visibility	• Stone • Buildings • Statues • Monuments

ตารางที่ 2.5 สรุปแหล่งกำเนิดมลพิษทางอากาศภายนอกอาคาร

Pollutant	Anthropogenic	Natural
Particulate matter	• Burning of wood • Burning fossil fuel • Industrial plants • Plowing • Burning off fields • Unpaved roads	• Volcanoes • Forest fires • Storms
Lead	• Leaded gasoline • Spray painting • Smelters • Battery manufacture	
Carbon monoxide	• Burning fossil fuel	• Smoldering fires
Nitrogen oxide	• Burning fossil fuel (especially cars)	• Soil bacteria
Ozone	• Reaction of VOC/NOx • VOC from burning fuel • Solvent, paint, glue • Other organics	• Lightning
Sulfur oxide	• Burning of coal/oil • Paper plants • Metal processes	

3. Organic free radicals จาก hydrocarbon (RH)

$O + RH \longrightarrow R^{\bullet}$ + other products

$O_3 + RH \longrightarrow R^{\bullet}$ + and/or other products

($RO^{\bullet}$ เป็น free radical ซึ่งอาจจะมีหรือไม่มี O ก็ได้)

4. Chain propagation , branching and termination

$NO + R^{\bullet} \longrightarrow NO_2 + R^{\bullet}$

กรณีนี้ R จะมีออกซิเจนด้วย ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาหนึ่งของ Chain popagation reaction ซึ่งเกี่ยวข้องกับ NO

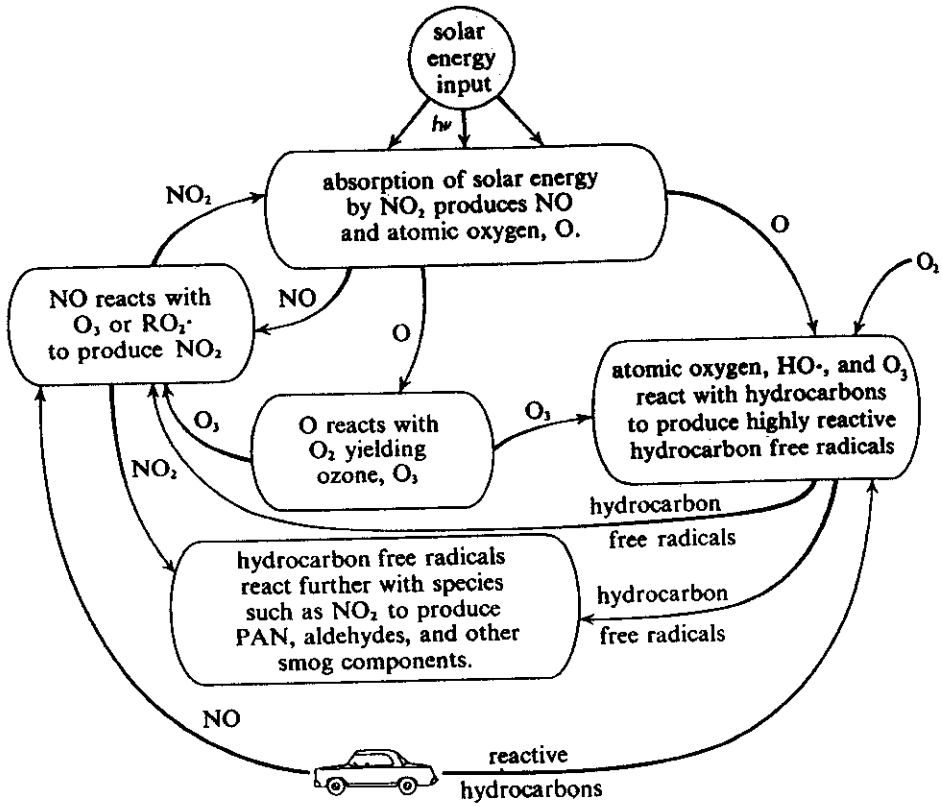
$NO_2 + R^{\bullet} \longrightarrow$ products (e.g PAN)

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยา chain-termination ที่ง่ายที่สุดซึ่งเกิดได้เนื่องจาก NO_2 เป็น radical ที่อิสระในสภาวะที่มีหมอกอยู่ในบรรยากาศ และพร้อมปฏิกิริยาอาจจะมีปฏิกิริยา NO เกิดขึ้นด้วย chain อาจจะหยุดได้เมื่อ $RO^{\bullet}$ radical ทำปฏิกิริยากันเองซึ่งเป็นสิ่งที่เกิดได้ยากที่ความเข้มข้นต่ำๆ

2.4.2 มลพิษที่เกิดภายในอาคาร เป็นมลพิษทางอากาศที่สำคัญที่ก่อให้เกิดผลในทางลบต่อสุขภาพมนุษย์ โดยเฉพาะระบบทางเดินหายใจ ในปัจจุบันเนื่องจากคนส่วนใหญ่ใช้ชีวิตอยู่ในบ้านมากกว่านอกบ้าน ชนิดมลพิษที่เกิดนี้ได้แก่ ฟอร์มาลดีไฮด์ (Formaldehyde) , ไนโตรเจนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนนอกไซด์ (Nitrogen dioxide and carbon monoxide) , ควันจากบุหรี่ (Tobacco smoke) , แอสเบสตอส (Asbestos) และกัมมันตภาพรังสีจากแก๊สเรดอน (Radioactivity from radon gas)

ตารางที่ 2.6 แสดงแหล่ง ความเข้มข้นและปฏิกิริยาของสารมลพิษทางอากาศบางชนิด

Gas	Anthropogenic Sources	Natural Sources	Background Concentration	Estimated lifetime	Removal mechanism
SO_2	Combustion of coal and oil	Volcanoes	0.002-0.01 ppm	3 days	Oxidation to sulfate photochemical or catalytically
H_2S	Chemical	Biological	0.002-0.02 ppm	1 day	Oxidation to SO_2
CO	Combustion	-Oxidation of CH_4 -Oceans	0.12-0.15 ppm	0.1yr	-Reaction with OH in troposphere and stratossphere -Soil Removed
$NO-NO_2$	Combustion	Bacterial action in soil	NO0.02-0.2 ppb. $NO_2$0.5-4 ppb	5 days	Oxidation to nitrate photochemical seactions or on aerosol paiticles
NH_3	Waste treatment	Biological decay	6-20ppb	2 weeks	Reaction with SO_2 to form $(NH_4)_2SO_4$ Oxidation to nitrate
N_2O	None	Biological action	0.25 ppm	4 yrs	Photodissociation in stratosphere
CH_4	Combustion, Chemical process	Swamps. paddy, field	1.5 ppm	1.5 yr	Reaction with OH



รูปที่ 2.21 แสดงกลไกการเกิดโฟโตเคมิคัลสม๊อก

1. Primary photochemical reaction เกิดเป็นอะตอม oxygen ที่สภาวะพื้น , O(3p)

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{< 420\ nm} NO + O$$

2. Reaction involving oxygen species (M คือ สารที่สามารถดูดพลังงานเรียก third body)

$$O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M$$

$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$$

ปฏิกิริยาระหว่าง O_3 และ NO จะเกิดเร็วมาก

รายละเอียดของแหล่งที่เกิด ปฏิกิริยาเคมีตลอดจนผลที่มีต่อสิ่งแวดล้อมของมลพิษภายนอกอาคารทุกชนิดจะมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

2.4.1.1 อนุภาคมลสาร เป็นของแข็งหรืออนุภาคของเหลวขนาดเล็กที่สามารถแขวนลอยได้ในบรรยากาศและมองไม่เห็นด้วยตาเปล่า เกิดจากสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์จากแหล่งธรรมชาติและมนุษย์ทำขึ้นโดยกระบวนการตั้งแต่กระบวนการบด กระบวนการทางเคมีและชีวเคมี การแบ่งประเภทของอนุภาคมลสารจึงอาจแบ่งได้ตามขนาด รูปร่างหรือองค์ประกอบของอนุภาคมลสาร เส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคมลสารเป็นสมบัติที่สำคัญที่ใช้แบ่งประเภทของอนุภาคมลสารซึ่งจะบอกได้ถึงพฤติกรรมในอากาศดังแสดงในรูปที่ 2.6

$$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M$$

$$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$$

$$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$$

$$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$$

NO_x ที่อยู่ในบรรยากาศจะเกิดปฏิกิริยาต่อเป็น 2 แบบ

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

หรือ $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$

แต่ NO และ NO_2 นั้นมักจะเกี่ยวข้องกับการสร้างหมอกโฟโตเคมิคัล โดยเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาที่ให้หมอกนี้ดังสมการ

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{\lambda < 420\ hm} NO + O$$

นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยาเพิ่มเข้ากับ alkoxyl radicals ($RO^{\bullet}$) หรือ peroxyl radicals ($ROC^{\bullet}$)ในปฏิกิริยาสุดท้ายด้วยดังสมการ

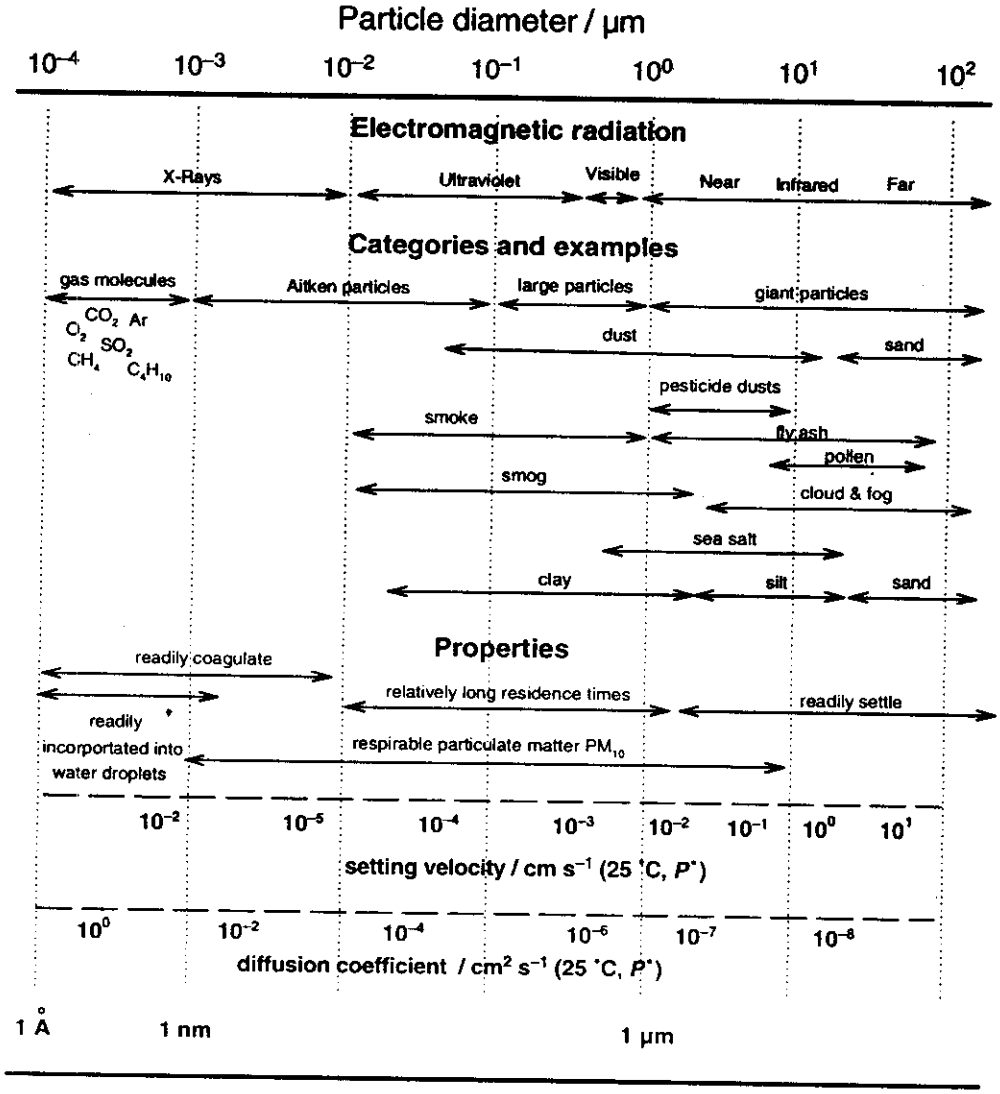
$$RO^{\bullet} + NO_2 \rightarrow RONO_2$$

$$RO^{\bullet} + NO \rightarrow RONO$$

$$ROO^{\bullet} + NO \rightarrow RO^{\bullet} + NO_2$$

กลไกในการเกิดโฟโตเคมิคัลสม๊อก ดังในรูป 2.21

(Mechanisms of Photochemical Smog Formation)



รูปที่ 2.6 ประเภทและสมบัติของอนุภาคมลพิษในอากาศ

EPA ได้เคยกำหนดให้ใช้ PM_{10} แทนเทอมอนุภาคมลสารประเภทแขวนลอยทั้งหมด (Total suspended particulate , TSP) โดยที่ ได้กำหนด PM_{10} หมายถึงอนุภาคมลพิษที่มีขนาดเล็กกว่า 10 microns ล่าสุดพบว่ายังมีการแบ่งอนุภาคมลพิษประเภทนี้ตามคุณภาพโดยระบุขนาดเป็นแบบหยาบ (coarse) และละเอียด (fine) โดยใช้ขนาด 2.5 ไมครอนเป็นเกณฑ์และระบุเป็นมาตรฐานในการวิเคราะห์ใหม่เป็น $PM_{2.5}$

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow HOO^{\bullet} + H_2CO$$

$$HOO^{\bullet} + NO \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2$$

$$HO^{\bullet} + NO + M \rightarrow HONO + M$$

$$HO^{\bullet} + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$$

สารในกลุ่มเดียวกับ PAN ที่พบมากคือ PBN (peroxybenzoyl nitrate , C_6H_5C (O) $OONO_2$) ในปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัลเกิดจากไฮโดรคาร์บอนชนิดที่เป็นอะโรเมติก เป็นสารชนิดที่พบในบรรยากาศที่เป็นพิษโดยทำให้แสบตา PBN เป็นสารที่ว่องไวในสภาวะที่ไม่มีแสงจึงเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวและให้ปฏิกิริยาลูกโซ่ได้เช่นกับ PAN สารอื่นๆ ที่ถูกปล่อยออกมาได้โดยปฏิกิริยาแบบเดียวกันได้แก่ PPN (peroxypropionyl nitrate) , peracetic acid (CH_3(CO) OOH) , acetylperoxide (CH_3(CO) OO(CO)CH_3 , m-butyl hydroperoxide (CH_3CH_2OOH) และ tert-butylhydroperoxide $(CH_3)_3COOH$) เป็นต้น

3. สารกลุ่มออกไซด์ของไนโตรเจนและปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัล

ในชั้นโทรโมสเฟียร์ NO_2 จะดูดกลืนแสง UV และ visible ได้ที่ความยาวคลื่นน้อยกว่า 395 nm และเกิดปฏิกิริยา photodissociation

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

และที่ความยาวคลื่น $>$ 430 nm จะให้โมเลกุล NO_2 ที่สภาวะเร้า

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2^{*} + O$$

ที่แสงช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 398-430 nm จะเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ photodissociation ที่ได้จะทำปฏิกิริยาต่อกับสารอินทรีย์ในบรรยากาศดังนี้

$$O + O_2 + M(\text{third body}) \rightarrow O_3 + M$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$$

คำสามัญทั่วไปที่ใช้เรียกอนุภาคมวลสารมีดังนี้

ฝุ่น (dust) เป็นอนุภาคของแข็งที่มีขนาดใหญ่กว่าประเภทที่แขวนลอย อยู่ในบรรยากาศได้ไม่นานก็จะตกลงสู่พื้นโลก

แอโรซอล (aerosol) ใช้เรียกอนุภาคของแข็งหรือหยดของเหลว (รวมถึงหมอก ควัน และละอองน้ำ) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 μm

หมอก (fog) คือละอองน้ำที่เกิดจากการฟุ้งกระจายของของเหลวในบรรยากาศ

ละอองน้ำ (mist) เป็นหยดของเหลวขนาดเล็กหรือหยดน้ำที่ฟุ้งกระจายในอากาศ และมีขนาดใหญ่พอที่จะตกลงมาจากบรรยากาศ

ฟูม (fume) เป็นอนุภาคของแข็งขนาดเล็กซึ่งเกิดการรวมตัวของแก๊สจากการกลั่นตัวหรือปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น การระเหิด การหลอม

ไอระเหย (vapours) เป็นสารซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนของเหลวหรือของแข็งให้กลายเป็นแก๊ส

เขม่า (soot) ประกอบด้วยอนุภาคของแข็งที่มีขนาดเล็กซึ่งเกิดจากการรวมตัวของเชื้อเพลิงที่มีคาร์บอนอยู่

ควัน (smoke) เป็นอนุภาคของแข็งขนาดเล็กซึ่งเกิดจากเผาไหม้เชื้อเพลิงที่ไม่สมบูรณ์

ขี้เถ้า (fly ash) คือ อนุภาคหรือขี้เถ้าขนาดเล็กที่ถูกปล่อยออกมาพร้อมกับการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่ไม่สมบูรณ์

แหล่งเกิดของอนุภาคมลสาร

แหล่งที่มาของอนุภาคมลสารสามารถแบ่งตามขนาดซึ่งมีความสัมพันธ์กับการกระจายแสงได้ดังนี้

(1) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.1 ไมครอน เกิดจากปฏิกิริยาเคมี กระบวนการเผาไหม้ เช่น จากเครื่องของรถยนต์โดยเฉพาะระบบดีเซล โรงงานอุตสาหกรรม กลุ่มนี้มีผลต่อการมองเห็นน้อยมาก จึงทำให้ท้องฟ้ามืดมัวเล็กน้อยเมื่ออยู่ในบรรยากาศ

(2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1-1.0 ไมครอน ได้แก่ ฝุ่นจากโรงงานอุตสาหกรรม ขี้เถ้าจากกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิง ละอองน้ำทะเล เนื่องจากกลุ่มนี้มีขนาดใกล้กับความยาวคลื่นของรังสีที่มองเห็นด้วยตาเปล่า (0.4-0.8 ไมครอน) จึงเป็นตัวขัดขวางการส่งผ่าน

2. สารกลุ่มโฟโตเคมิคัลออกซิแดนท์และปฏิกิริยา

ในเรื่องที่เกี่ยวข้องกับมลพิษในบรรยากาศโฟโตเคมิคัลออกซิแดนท์หมายถึง สสารที่สามารถที่จะออกซิไดส์ไอโอไดด์ไอออนให้กลายเป็นธาตุไอโอดีน โดยเรียกโอโซนว่าออกซิแดนท์ปฐมภูมิ (primary oxidant) ส่วนออกซิแดนท์อื่นที่เกิดจะเรียกออกซิแดนท์ในบรรยากาศ (atmospheric oxidant) ซึ่งได้แก่ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ สารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ (ROOR′) สารอินทรีย์ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ROOH) และสารเปอร์ออกซีเอซีเอซิลไนเตรท (peroxyacyl nitrates) ตัวอย่างเช่น PAN (peroxyacetyl nitrates) ซึ่งจัดเป็นสารออกซิแดนท์ที่สำคัญและรู้จักกันมากที่สุดเนื่องจากก่อให้เกิดปัญหากับบรรยากาศ ปฏิกิริยาที่เกี่ยวกับการเกิด PAN จะเกี่ยวข้องกับสารประกอบอัลดีไฮด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบที่แสดงในข้างต้น กรณีที่เป็นอะเซททาลดีไฮน์ (acetaldehyde) จะเกิดปฏิกิริยาต่อและให้ PAN ได้ดังนี้

$$CH_3CHO + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3C^{\bullet}O + H_2O$$

$$CH_3C^{\bullet}O + O_2 + M \rightarrow CH_3C(O)OO^{\bullet}$$

acetylperoxy

$$CH_3C(O)OO^{\bullet} + NO_2^{\bullet} \leftrightarrow CH_3C(O)OONO_2$$

Peroxyacetylnitrate

PAN เป็นสารมลพิษที่มีผลต่อการทำลายต้นไม้โดยทำให้ใบไม้ร่วงและเกิดโรคที่ใบไม้ (bronzing glazing) โดยพบว่าความเข้มข้นเพียง 0.02-0.05 ppm ก็จะก่อให้เกิดผลดังกล่าวได้ อย่างไรก็ตามพบว่าในเวลากลางคืนซึ่งไม่มีแสง PAN จะสลายตัวได้และให้แรดิคัลที่จะทำปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ดังนี้

$$CH_3C(O)OO + NO_2 \rightarrow CH_3C(O)OO^{\bullet} + NO_2$$

$$CH_3C(O)OO^{\bullet} + NO \rightarrow CH_3C(O)O^{\bullet} + NO_2$$

$$CH_3C(O)O^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + CO_2$$

$$CH_3^{\bullet} + O_3 + M \rightarrow CH_3COO^{\bullet} + M$$

$$CH_3COO^{\bullet} + NO \rightarrow CH_3O^{\bullet} + NO_2$$

ของแสงจึงมีผลทำให้การมองเห็นลดน้อยลง ทำให้ท้องฟ้าไม่แจ่มใสดังปรากฏในวันที่เกิดสม๊อก (smog) ในบรรยากาศ

(3) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 1 ไมครอน ได้แก่ขี้เถ้าจากภูเขาไฟระเบิด ละอองเกสรดอกไม้ การบดหิน การขัดสีต่างๆ อนุภาคมลสารกลุ่มนี้ตกลงมาสู่พื้นโลกโดยกระบวนการชะล้างตามธรรมชาติของฝน หิมะ หรือหมอกหรืออาจถูกจับบนผิวของสารเคมีไม่มีผลต่อการมองเห็น

กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมีของการเกิดอนุภาค

(Physical and Chemical Processes for Particle Formation)

กระบวนการทางฟิสิกส์ได้แก่ dispersion ผลิตภัณฑ์ที่เกิดเรียกว่า dispersion aerosol กระบวนการพวกนี้ที่เกิดจากมนุษย์ได้แก่ การเกิดฝุ่นที่เกิดจากการบด การเกิดละอองฝอยจากหอคอยน้ำเย็น และการฟุ้งของสิ่งสกปรกจากดินแห้ง ที่เกิดจากแหล่งธรรมชาติได้แก่ ละอองฝอยจากน้ำทะเล ฝุ่นที่เกิดจากการพัดของลมและฝุ่นจากภูเขาไฟ

กระบวนการทางเคมี กรณีที่เป็นสารอนินทรีย์ เช่น

1. การเกิดออกไซด์ของโลหะ ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่มีปริมาณมากในอากาศซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงที่มีโลหะ ตัวอย่างเช่น การเกิดออกไซด์ของเหล็กจากการเผาไหม้ถ่านหินที่มีไพไรท์ ดังสมการ

$$3FeS_2+8O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 6\,SO_2$$

2. การเกิด particulate lead halides จากการเผาไหม้แก๊สโซลีนที่มีตะกั่วอยู่ในรูปของเทตราเอทิลเลด และ halogenated scavenger ดังสมการ

$$Pb(C_2H_5)_4 + O_2 \left(\begin{matrix}\text{halogenated}\\ \text{scavengers}\end{matrix}\right) \longrightarrow CO_2+H_2O+PbCl_2+PbCl+PbBrCl+PbBr_2$$

สารอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนดังนี้

$CH_3O+O_3^{\bullet} \rightarrow$ ผลิตภัณฑ์อื่นๆ

$CH_3OO^{\bullet}+NO_2+M \rightarrow CH_3OONO_2+M$

$CH_2O+h\nu \rightarrow$ photodissociation products

ปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ออกซิแดนท์สำคัญที่ทำให้เกิดปฏิกิริยานี้คือ ไฮดรอกซิลแรดิคัล ($OH^{\bullet}$) และไฮโดรเปอร์ออกซิลแรดิคัล ($HOO^{\bullet}$) บางครั้งจะเรียกสารสองตัวนี้ว่าแรดิคัลของไฮโดรเจนแบบเลขคี่ (odd hydrogen radicals) เป็นปฏิกิริยาสำคัญที่สุดปฏิกิริยาหนึ่งที่ก่อให้เกิดหมอก โดยเริ่มจากไฮดรอกซิลแรดิคัลจะไปดึงไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ทำให้เกิดสารแรดิคัลที่ว่องไวได้ดังนี้

$RH+HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet}+H_2O$

แรดิคัลที่เกิดจะทำปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนเกิดเปอร์ออกซิลแรดิคัลดังนี้

$R^{\bullet}+O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$

เปอร์ออกซิลแรดิคัลจะเป็นสปีชีส์ที่สำคัญที่จะไปออกซิไดส์ไนตริกออกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวของไนโตรเจนไดออกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัล ได้ดังนี้

$ROO^{\bullet}+NO \rightarrow RO^{\bullet}+NO_2$

อัลคอคซิลแรดิคัล ($RO^{\bullet}$) ที่เกิดเป็นสปีชีส์ที่ว่องไวมากกว่าเปอร์ออกซิลแรดิคัล จึงสามารถทำปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนแล้วให้สารประกอบกลุ่มคาร์บอนีลได้ ในกรณีที่กลุ่มสารอัลคอคซิลแรดิคัลมีออกซิเจนอะตอมต่ออยู่กับคาร์บอนและไฮโดรเจน เช่น สารและปฏิกิริยาดังนี้

$H_3CO^{\bullet}+O_2 \rightarrow H_2CO+HOO^{\bullet}$

ไฮโดรเปอร์ออกซิลแรดิคัลที่เกิดอาจทำปฏิกิริยากันเองหรือกับสารอื่นได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรืออัลคอคซิลแรดิคัลดังสมการ

$HOO^{\bullet}+HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$

$HOO^{\bullet}+ROO^{\bullet} \rightarrow RO^{\bullet}+HO^{\bullet}$

3. กระบวนการเกิด aerosol mists จะเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น ออกซิเดชันของ SO_2

$$2SO_2+O_2+2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

องค์ประกอบที่สำคัญของ particulates

(The Composition of Particulate Matter)

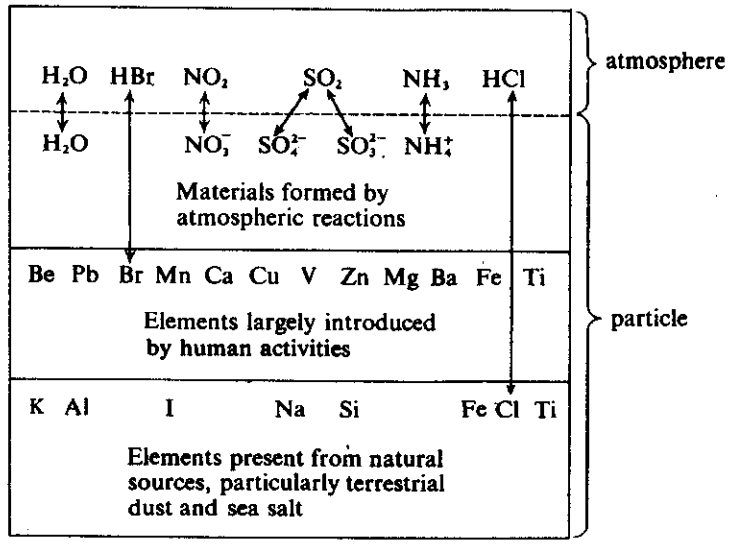
องค์ประกอบ particulates พบว่าอยู่ในรูปของสารอนินทรีย์ สารอินทรีย์ โลหะ และสารอื่นๆ เช่น สารกัมมันตภาพรังสี

สารอนินทรีย์ ที่พบมากคือ $SO_4^=$ รองลงมาคือ NH_4^+ , NO_3^- และ F^- ซึ่งพบน้อยมาก

สารอินทรีย์ ได้แก่ สารอินทรีย์พวกที่มีขั้ว อัลดีไฮด์ สารอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ และพวกโพลีนิวเคลีย อะซาเฮทเทอโรไซคลิก

โลหะ ได้แก่ Fe, Pb , Zn , Cu , Mn , As , Cd , Cr, Ni , Sn , Ti และ V ซึ่งมาจากอุตสาหกรรมถลุงแร่

องค์ประกอบที่เป็นสารอนินทรีย์ พิจารณาจากรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 องค์ประกอบของสารอนินทรีย์

เมททอคซิลแรดิคัลที่เกิดนี้เป็นสารที่ว่องไวที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ซึ่งรวมถึงโฟโตเคมิคัลสม๊อกด้วย ไฮดรอกซิลแรดิคัลที่เกิดจาก (2) จะทำปฏิกิริยา abstraction reactions กับสารไฮโดรคาร์บอน โดยการดึงอะตอมของไฮโดรเจนออกจากมีเทนแล้วเกิดเป็นสารอัลคิลแรดิคัลที่มีความว่องไวเพิ่มมากขึ้นได้อีกดังนี้

$$CH_4+HO^{\bullet} \rightarrow H_3C^{\bullet}+H_2O \qquad \text{.....(3)}$$

เมททอลซิลแรดิคัลจาก (3) จะทำปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนและให้เปอร์ออกซิแรดิคัลดังสมการ

$$CH_3^{\bullet}+O_2 \rightarrow CH_3OO^{\bullet}$$

$CH_3OO^{\bullet}$ จะไปออกซิไดส์ $NO^{\bullet}$ แล้วได้เป็น

$$CH_3OO^{\bullet}+NO^{\bullet} \rightarrow CH_3O^{\bullet}+NO_2^{\bullet}$$

ออกซิเจนจะดึงไฮโดรเจนออกจาก $CH_3O^{\bullet}$ ดังนี้

$$H_3CO^{\bullet}+O_2 \rightarrow CH_2O+HOO^{\bullet}$$

นั่นคือในปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนจะมีฟอร์มัลดีไฮด์เกิดขึ้น ซึ่งพบว่าจะถูกสลายตัวได้โดยกระบวนการโฟโตเคมิคัลจากการดูดกลืนแสง UV-A และให้แรดิคัลดังสมการ

$$H_2CO \rightarrow H^{\bullet}+HCO^{\bullet} \qquad \lambda < nm$$

$H^{\bullet}$ จะทำปฏิกิริยาการเพิ่มเข้ากับออกซิเจนแล้วให้ $HOO^{\bullet}$ ดังสมการ

$$H^{\bullet}+O_2 \rightarrow HOO^{\bullet}$$

$HCO^{\bullet}$ ที่เกิดก็จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแล้วให้คาร์บอนมอนนอกไซด์และ $HOO^{\bullet}$

$$HCO^{\bullet}+O_2 \rightarrow CO+HOO^{\bullet}$$

ไฮดรอกซิลแรดิคัลจะทำปฏิกิริยาเพิ่มเข้ากับคาร์บอนมอนนอกไซด์

$$CO+HO^{\bullet} \rightarrow HOOC^{\bullet}$$

$HOOC\bullet$ จะถูกออกซิเจนดึงไฮโดรเจนแล้วเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการ

$$HOOC^{\bullet}+O_2 \rightarrow CO_2+HOO^{\bullet}$$

จากสมการออกซิเดชันของมีเทนทั้งหมดนี้สามารถเขียนเป็นปฏิกิริยารวมได้ดังนี้

$$CH_4+5O_2+NO^{\bullet}+2OH^{\bullet} \xrightarrow{UV\text{-}A} CO_2+H_2O+NO_2^{\bullet}+4HOO^{\bullet}$$

CM 482

จากรูปจะแสดงถึงองค์ประกอบพื้นฐานที่มีผลต่ออนุภาคมลสารอนินทรีย์ โดยทั่วไปแล้วธาตุที่มีจะมีความสัมพันธ์ต่ออนุภาคมลสารในบรรยากาศซึ่งอาจจะเกิดในแง่ของการมีปฏิกิริยาเคมีต่อกัน เช่น บริเวณริมหาดที่มี SO_2 ในบรรยากาศ จะพบว่าปริมาณคลอไรด์จะมีน้อยลง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

$$2SO_2+O_2+2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

$$H_2SO_4+2NaCl(particulates) \longrightarrow Na_2SO_4\ (particulates)+2HCl(gas)$$

ปรอทในบรรยากาศ

ปรอทเป็นธาตุที่ระเหยได้ พบว่าปรอทในบรรยากาศจะอยู่ในรูปอะตอม ซึ่งมักจะมาจากการเผาไหม้ถ่านหินและจากภูเขาไฟ ปรอทในบรรยากาศนอกจากจะอยู่ในรูปอะตอมอาจจะอยู่ในรูปสารระเหยได้อื่นๆ เช่น organomercury compound ได้แก่ dimethylmercury หรือ monomethylmercury salts เช่น (CH_3) HgBr

ตะกั่วในบรรยากาศ

ตะกั่วในบรรยากาศจะอยู่ในรูปของ PbBrCl หรือ NH_4Cl . 2PbBrCl

โพลีไซคลิก อะโรเมติก ไฮโดรคาร์บอน

(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Polycyclic (polynuclear) aromatic hydrocarbons (PAH) เป็นอนุภาคมลสารอินทรีย์ที่ได้รับความสนใจในปัจจุบันมากเนื่องจากพบว่าเป็นสารที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็งได้ PAH ชนิดที่มีผลต่อการมีมะเร็งมากที่สุดคือ Benzo (a) pyrene ชนิดอื่นซึ่งมีผลต่อการเกิดมะเร็งเช่นกัน คือ benz (a) anthracene , chrysene , benzo (e) pyrene , benze (e) acephenanthrylene , benzo (j) fluoranthene และ indeno (1,2,3-cd) pyrene ตัวอย่างอื่นๆ และโครงสร้างดังแสดงในตาราง 2.7

จากรูปเป็นการแสดงถึงวันที่มีอากาศร้อนและมีการยานพาหนะบนท้องถนนเริ่มจากเวลาในช่วงเช้าซึ่งพระอาทิตย์เริ่มส่องแสง สารมลพิษตัวเริ่มต้นที่ถูกปล่อยจากยวดยานคือ ไนตริกออกไซด์และสารอินทรีย์ที่เป็นไอจะค่อยๆ มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น เมื่อไนตริกออกไซด์มีความเข้มข้นสูงสุดก็จะเริ่มมีปริมาณลดลงซึ่งเป็นขณะเดียวกับที่ไนโตรเจนไดออกไซด์เริ่มเข้มข้นมากขึ้น ช่วงประมาณแปดโมงเช้า ไฮโดรคาร์บอนและไนโตรเจนออกไซด์เริ่มมีความเข้มข้นลดลงพร้อมๆกัน ซึ่งเป็นช่วงที่สารกลุ่มออกซิแดนท์และอัลดีไฮด์เริ่มมีความเข้มข้นสูงขึ้นโดยจะค่อนข้างเข้มข้นมากในช่วงเที่ยงวันถึงบ่าย

สารเคมีที่สำคัญและหมอกที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัลในบรรยากาศ ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอน NO_x และ oxidants

1. ปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนที่ก่อให้เกิดหมอก

ไฮโดรคาร์บอนเมื่ออยู่ในบรรยากาศจะทำปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัลกับสารอื่นและก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศชนิดทุติยภูมิหรือสารมัธยันต์ที่เรียกว่าโฟโตเคมิคัลสม๊อกโดยปฏิกิริยาหลักที่เกิดที่กับสารไฮโดรคาร์บอนและสารอินทรีย์ในบรรยากาศคือออกซิเดชันและเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรืออนุภาคมลพิษสถานะที่เป็นของแข็งชนิดที่เป็นสารอินทรีย์ หรืออาจละลายน้ำออกมา (เช่น พวกกรดหรืออัลดีไฮด์) ทั้งนี้ยังก่อให้เกิดผลพลอยได้จากปฏิกิริยาเหล่านี้ในรูปของสารอนินทรีย์ได้แก่ โอโซน หรือกรดไนตริก ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศทั่วๆ ไปได้แก่ ปฏิกิริยาของแก๊สมีเทนในบรรยากาศ ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัลที่ทำให้ไนโตรเจนไดออกไซด์แตกตัวเป็นอะตอมดังสมการ

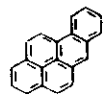
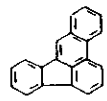
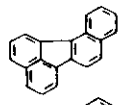
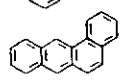
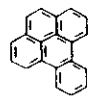
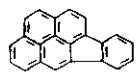
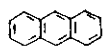
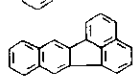
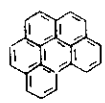
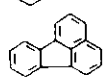
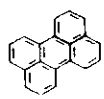
$$HO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \quad \text{..... (1)}$$

$$CH_4 + O \rightarrow HC_3^{\bullet} + HO^{\bullet} \quad \text{..... (2)}$$

เมททิลแรดิคัล ($HC_3^{\bullet}$) ที่เกิดจะทำปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนโมเลกุลได้เมททอคซิลแรดิคัล ($H_3COO^{\bullet}$) ดังนี้

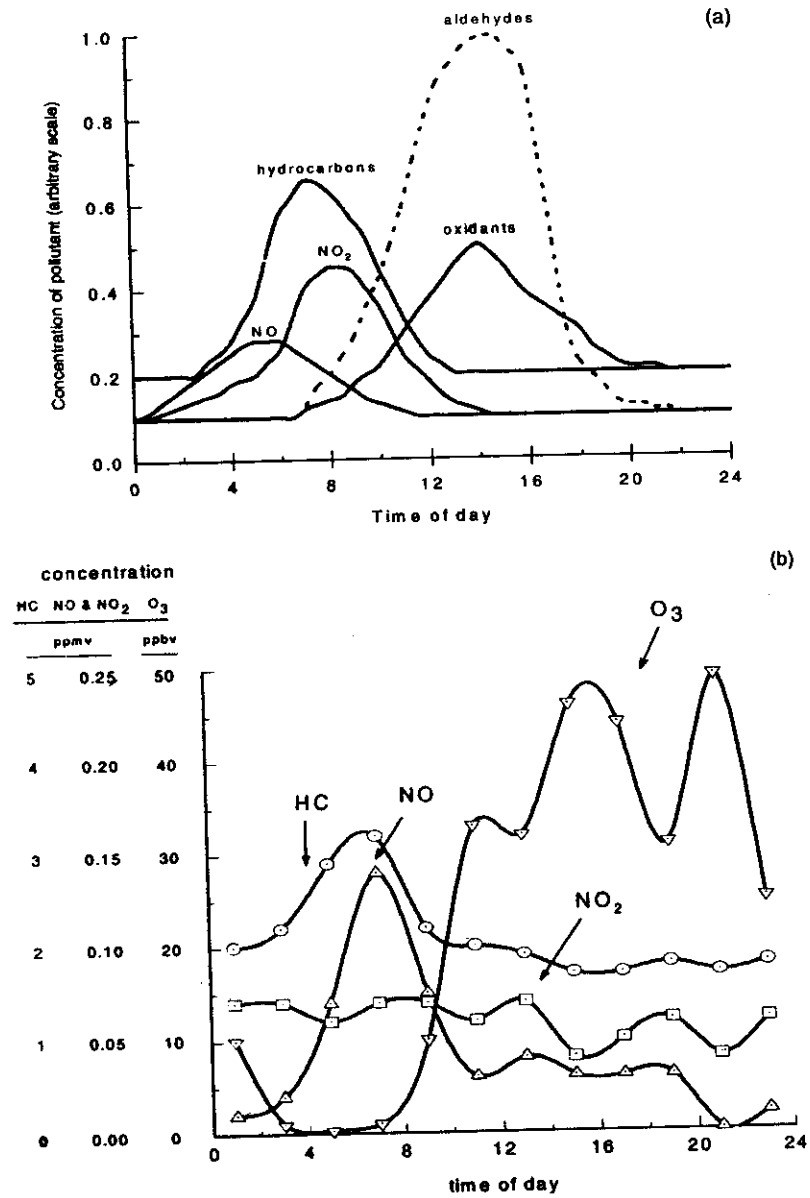
$$H_3C^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow H_3COO^{\bullet} + M \quad \text{..... (3)}$$

ตารางที่ 2.7 แสดงสาร PAHs (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons)

Compound [a]	Abbreviation	Molecular weight	Structure	Relative toxicity [b]
Benzo(*a*)pyrene	B(*a*)P	252		+++
Benzo(*b*)fluoranthene	B(*b*)F	252		++
Benzo(*j*)fluoranhtene	B(*j*)F	252		++
Benz(*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		

[a] Names according to IUPAC nomenclature
[b] Scale of relative toxicity: +++ strong, ++ moderate, + weak, - nil, ? unknown

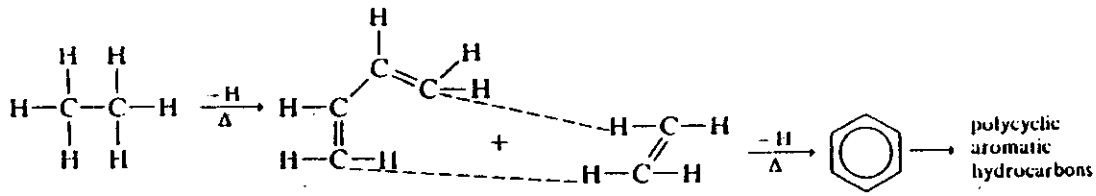
โอโซนและสารกลุ่มออกซิแดนท์ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดนี้มีการเกิดแบบซับซ้อนซึ่งพบว่าปฏิกิริยาดังกล่าวนี้มีไม่น้อยกว่า 100 ปฏิกิริยาและมีสารที่เกี่ยวข้องด้วยประมาณ 200 ชนิด การเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัลสม๊อกและสารสำคัญที่เกิดสรุปได้ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงสปีชีส์และความเข้มข้นของสารเคมีที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัลสม๊อก โดย (a) ตามการทดลอง (b) จากที่เกิดจริงในแคนาดาปี 1992

แหล่ง PAH จากตัวอย่างที่เคยวิเคราะห์พบว่ามาจากเตาเผาถ่านหิน 1000 $\mu g/m^3$ และมีในควันบุหรี่ถึง 100 $\mu g/m^3$ PAH สังเคราะห์ได้จาก

1. จากไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวที่มีมวลโมเลกุลต่ำๆ ภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิสูงและไม่มีออกซิเจนเรียกวิธีนี้ว่า Pyrosynthesis ตัวอย่างเช่นดังสมการนี้



โดยที่อุณหภูมิ 500° C พันธะคาร์บอนกับไฮโดรเจน และคาร์บอนกับคาร์บอนของเอทิลีนจะถูกทำลายกลายเป็นแรดิคัลอิสระซึ่งจะทำปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) และรวมตัวเป็นวงซึ่งสารที่ได้นี้จะมีความทนทานต่อการให้ความร้อน

2. กระบวนการไพโลไลซิส (pyrolysis) ของพาราฟินที่มีมวลโมเลกุลสูงๆ ทำให้เกิดการ " cracking " และเกิดเป็น PAH

2.4.1.2 ไฮโดรคาร์บอน

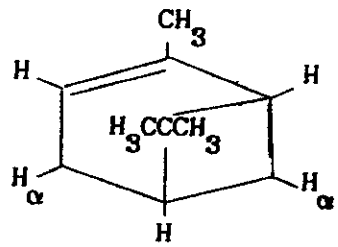
แหล่ง

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศ ได้แก่

1. มีเทน (CH_4) ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ของพวกแบคทีเรีย เป็นแหล่งที่ให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ 54.6 %

2. เทอปีน (terpene) ซึ่งถูกปล่อยออกจากต้นไม้คิดเป็น 29.9 % ชนิดต้นไม้ที่ให้คือที่อยู่ใน family Conifere , Myrtaceace และ genus Citrus ชนิดของเทอปีนที่พบเสมอคือ

α-pinene



α-pinene

โอโซน (Ozone , O_3)

โอโซนดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่น 9 และ 10 μm ในชั้นโทรโปสเฟียร์ความเข้มข้นโอโซนไม่คงที่เนื่องจากมีค่าอายุเฉลี่ยค่อนข้างสั้นแต่พบว่า 10 % ของโอโซนทั้งหมดจะอยู่ที่ชั้นนี้ โดยจะมีปริมาณมากที่สุดที่สูงจากพื้นดินประมาณ 30 กิโลเมตร เนื่องจากเป็นบริเวณที่มีออกซิเจนอยู่และมีความแสงมากพอที่จะเปลี่ยนออกซิเจนโมเลกุลเป็นโอโซนได้ การเพิ่มปริมาณการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล หญ้า หรือป่า พบว่ามีส่วนทำให้โอโซนในชั้นล่างของโทรโปสเฟียร์มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น

ปัญหาในปัจจุบันของโลกที่เกิดคือ ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สหลักและแก๊สอื่นๆ ที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกมีแนวโน้มสูงมากยิ่งขึ้นทุกปี ได้มีการคาดหมายว่าจะส่งผลให้อุณหภูมิของบรรยากาศโลกในกลางศตวรรษนี้จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางธรรมชาติและสิ่งมีชีวิตในโลกได้ดังนี้

(1) การเปลี่ยนแปลงของฤดูกาลและอากาศ โดยทำให้ระยะเวลาของฤดูกาลเกิดการเปลี่ยนแปลงและมีความคลาดเคลื่อนเช่น ฤดูหนาวสั้นลง ความถี่ของการเกิดพายุและฝนที่เพิ่มมากขึ้น และมีผลต่อการก่อให้เกิดทะเลทรายแห่งใหม่ๆ ได้ในที่สุด

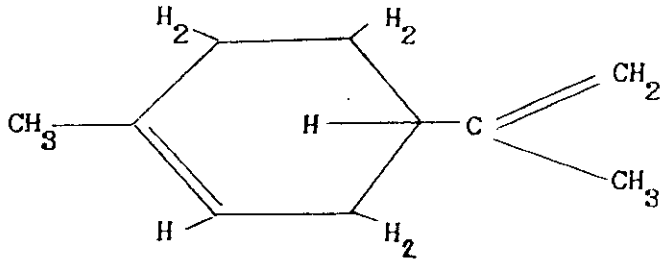
(2) การเพิ่มของระดับน้ำทะเล เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงมากขึ้นจะทำให้น้ำแข็งบริเวณขั้วโลกละลายออกมาทำให้ระดับของน้ำทะเลทั่วโลกเพิ่มมากขึ้นประมาณ 0.2 –2.2 มิลลิเมตร ทำให้พื้นที่ราบเกิดภาวะน้ำท่วม

(3) ระดับน้ำทะเลที่สูงขึ้นจะทะลักเข้ามาในน้ำจืดอันส่งผลต่อระบบนิเวศน์วิทยาของสัตว์ในน้ำตัวอย่าง เช่น การเคลื่อนย้ายที่อยู่ของสัตว์น้ำ การสูญพันธุ์ของสัตว์น้ำบางชนิด

2.4.1.6 โฟโตเคมิคัลสม๊อก (photochemical smog)

การเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมิคัลสม๊อก หมายถึง สภาวะที่เกิดหมอกควันของสารพิษซึ่งก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพมนุษย์ สัตว์และพืช เช่น ทำให้มีการระคายเคืองตา จมูก อ่อนเพลีย เป็นต้น โดยสม๊อกที่เกิดดังกล่าวจัดเป็นสารมลพิษทุติยภูมิเกิดจากการที่สารมลพิษทางอากาศมีโอกาสได้อยู่รวมกันในสภาวะที่มีแสงโดยมีสารตั้งต้นที่สำคัญที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมและยานพาหนะคือ ออกไซด์ของไนโตรเจน ไฮโดรคาร์บอนทำปฏิกิริยาร่วมกับออกซิเจนในบรรยากาศและก่อให้เกิดไฮโดรคาร์บอนที่ถูกออกซิไดส์บางส่วน

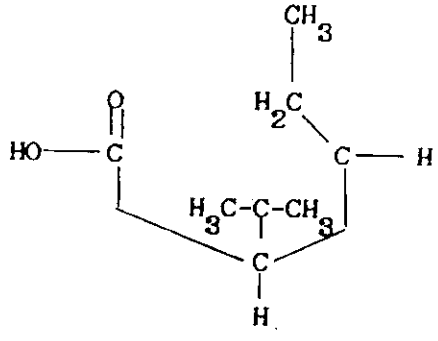
หรือพวกต้นไม้ที่มีรสเปรี้ยว เช่น ส้ม , มะนาว หรือพวกสนเข็ม พบว่าจะให้ terpene limonene ปล่อยออกมาในบรรยากาศ



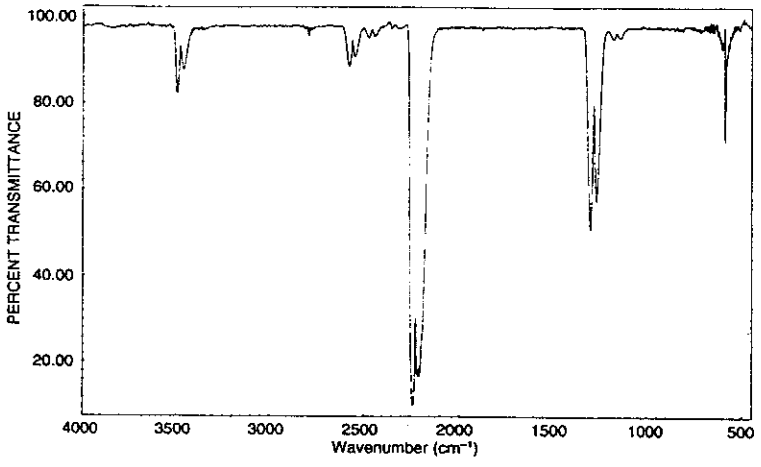
limonene

เนื่องจากโครงสร้างเทอปีนมีพันธะคู่อยู่ในแต่ละโมเลกุล ฉะนั้นจึงเป็นสารที่ reactive มากในบรรยากาศโดยเฉพาะกับ hydroxyl radical และจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายด้วย O_3 ในบรรยากาศ

มีการทดลองปฏิกิริยาที่เกิดของเทอปีนชนิดที่เป็นสารผสมของ α-pinene กับ NO_x ($NO+NO_2$) ในบรรยากาศที่มีรังสีอัลตราไวโอเลตพบว่าจะให้ pinvacid acid



3. Anthropogenic source (จากกิจกรรมพิเศษของมนุษย์) คิดเป็น 15.5 % กิจกรรมมนุษย์ที่ก่อไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศจากแหล่งต่างๆ ดังสรุปในตารางที่ 2.8



รูปที่ 2.19 แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ N_2O

อัตราการเพิ่มของไนตรัสออกไซด์มีค่าเป็น 0.3 % ต่อปี และพบว่าความเข้มข้นเมื่อปี 1995 มีค่าประมาณ 312 ppbv โดยแหล่งใหญ่ที่ให้แก๊สนี้คือ จากธรรมชาติโดยอาศัยจุลินทรีย์ในการเกิดปฏิกิริยาดีไนตริฟิเคชัน (Denitrification) จะเปลี่ยนไนเตรทที่มีอยู่ในดิน ทะเลสาปหรือทะเลให้กลายเป็นไนตรัสออกไซด์ แหล่งที่มนุษย์ทำขึ้นได้แก่ กระบวนการผลิตกรดไนตริกในอุตสาหกรรม การใส่ปุ๋ยประเภทที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ โดยพบว่าสำหรับดินที่มีความชื้นสูงและมีออกซิเจนต่ำปริมาณของไนตรัสออกไซด์จะถูกปล่อยมากขึ้นได้ในเขตที่มีความร้อน แหล่งที่มนุษย์ทำอื่นๆ คือการเผาป่าและเผาหญ้า ไนตรัสออกไซด์จะไม่ถูกทำลายในชั้นโทรโปสเฟียร์แต่จะค่อยๆ เคลื่อนตัวลอยไปอย่างช้าๆ ที่ชั้นสตราโตสเฟียร์และถูกทำลายโดยทำปฏิกิริยากับแสงที่นั่น ดังนั้นจึงมีค่าอายุในบรรยากาศค่อนข้างนานถึง 120 ปี แต่ให้ความร้อนได้ใกล้เคียงกับโอโซน

ตารางที่ 2.8 แหล่งของไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศ

Source	Emissions, percent of total	
	Global[1]	United States[1]
Petroleum		
Refining	7.2	3.7
Oils and distillates	0.4	4.0
Gasoline	38.5	48.4
Evaporation in transfer and storage	8.8	8.3
Coal		0.6
Heating	2.3	—
Power generation	0.2	—
Industrial uses	0.8	—
Wood (fuel and forest fires)	2.2	8.8
Incinerators and refuse burning	28.3	10.6
Solvent evaporation	11.3	15.6

[1]Based on an estimated annual total of 88 million tons. Adapted from data in E. Robinson and R.C. Robbins, *Sources, Abundance, and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants Supplement*, Menlo Park, Calif.: Stanford Research Institute, 1969.

[2]Based on an estimated annual total of 32 million tons of hydrocarbons. Adapted from data in *National Inventory of Air Pollutant Emissions*, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, 1968, p.13.

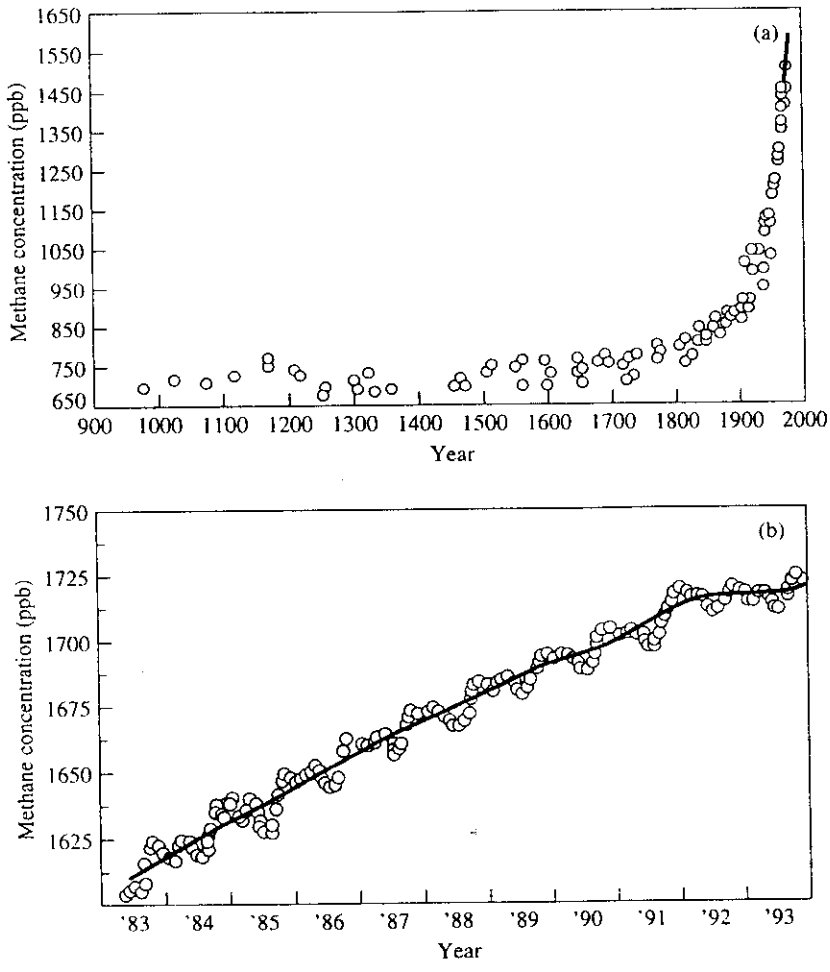
ซึ่งชนิดของ hydrocarbon ชนิดที่ปล่อยสู่บรรยากาศที่ได้จากกิจกรรมมนุษย์นั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ Aliphatic hydrocarbons และ Aromatic hydrocarbon

Aliphatic hydrocarbon ได้แก่

อัลเคน (Alkane) พบว่าชนิดที่มี C อะตอมน้อยกว่าหรือเท่ากับ 6 อะตอมจะอยู่ในบรรยากาศในสถานะที่เป็นแก๊ส ส่วนชนิดที่มีอะตอมของคาร์บอนมากกว่า 20 จะอยู่ในรูปของ aerosol หรือถูกดูดด้วยอนุภาคในบรรยากาศ

ปฏิกิริยา alkane ในอากาศ

- ทำปฏิกิริยากับ OH^+ ได้เป็น alkyl radical ($C_nH^{\bullet}_{2n+1}$)
- ทำปฏิกิริยากับ O_2 ได้เป็น alkylperoxyl radical ($C_nH_{2n+1}O_2^{\bullet}$)
  และเปลี่ยนรูปเป็นออกซิแดนท์ของ alkoxyl radials ($C_nH_{2n+1}O_2^{\bullet}$)



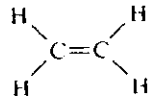
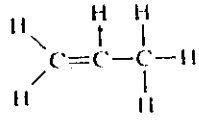
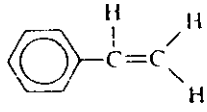
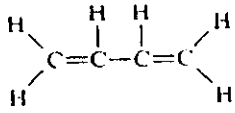
รูปที่ 2.18 แสดงความเข้มข้นของแก๊สมีเทนในอดีตจนถึงปีล่าสุด

ไนตรัสออกไซด์ (Nitrous oxide , N_2O)

ไนตรัสออกไซด์จะดูดกลืนคลื่นแสงอินฟราเรดได้สองช่วงคือ 3.5 μm และ 7.5-9 μm ดังแสดงในรูปที่ 2.19

อัลคีน (Alkene) เกิดจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์, อุตสาหกรรมเหล็ก และอุตหสากรรมปิโตรเลียม ชนิดที่เกี่ยวข้องดังตาราง 2.9 alkene ที่ใช้มากส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรม polyethylene, polypropylene, polystryress พวกยางสังเคราะห์ได้แก่ styrenebutadiene polybutadiene พวกสีลาเทกซ์ ได้แก่ styrenebutadiene ในปฏิกิริยาการเผาไหม้และ " cracking " อัลเคนที่อุณหภูมิสูงๆ ก็ก่อให้เกิดอัลคีนในบรรยากาศด้วย

ตารางที่ 2.9 อัลคีนที่ใช้ในอุตสาหกรรมมากที่สุด

Compound name	*Structure*	*Rank among top 50 chemicals*[1]	*1980 production, billions of kg*[1]
Ethylene		6	12.5
Propylene		14	6.2
Styrene[2]		21	3.1
Butadiene		32	1.3

[1]Data from *Chemical and Engineering News*, 8 June 1981, p. 33.

โดยที่ C หมายถึงปริมาณทั้งหมดของสารในบรรยากาศและ R หมายถึงอัตราเฉลี่ยของสสารที่เข้าหรือออกจากโลกต่อหนึ่งหน่วยเวลา

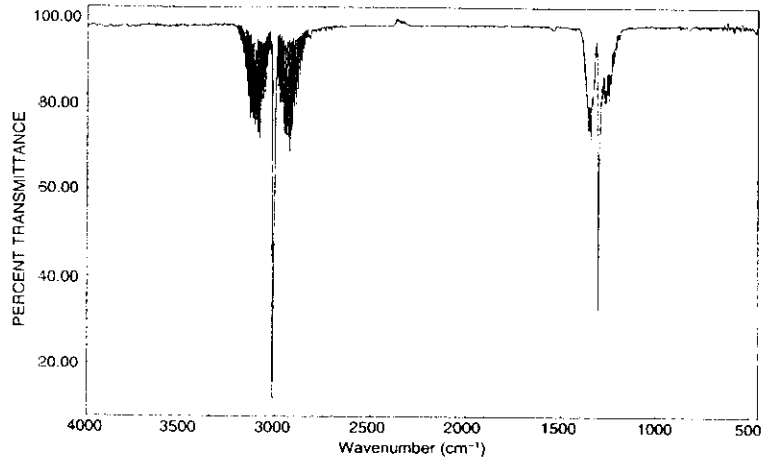
ตัวอย่างเช่น แก๊สชนิดหนึ่งมีความเข้มข้นในบรรยากาศเท่ากับ 6 พีพีเอ็ม กำหนดให้อัตราเฉลี่ยของการใช้ในโลกเท่ากับ 2 พีพีเอ็มต่อปี นั่นคือค่า Tave จะคำนวณได้เท่ากับ

$$\text{Tave} = 6 \text{ พีพีเอ็ม}/2 \text{ พีพีเอ็มต่อปี} = 3 \text{ ปี}$$

แก๊สอื่นที่เกี่ยวข้องกับภาวะเรือนกระจก

มีเทน (CH_4)

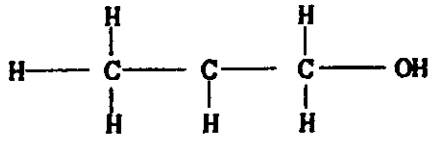
แก๊สมีเทนดูดกลืนรังสีความร้อนอินฟราเรดที่ความยาวคลื่น 3-4 μm และ 7-8.5 μm ดังแสดงในรูปที่ 2.17 เนื่องจาก H-C-H bond angle bending จัดเป็นแก๊สเรือนกระจกที่สำคัญรองจากคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เนื่องจากมีการประมาณตัวเลขว่ามีเทนสามารถทำให้โลกร้อนมากขึ้นเป็นหนึ่งในสามที่เกิดจากคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากเกิดได้เองตามธรรมชาติและจากกิจกรรมมนุษย์เช่น การย่อยสลายในระบบไร้อากาศ กระบวนการผลิตอาหาร การเผาป่า การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลมากขึ้น พบว่ามีอัตราการเพิ่มอย่างรวดเร็วตั้งแต่ต้นปี 1900 ดังแสดงในรูปที่ 2.18 อีกทั้งสมบัติของมีเทนที่แสดงจากตารางที่ 2.15 ซึ่งสามารถเก็บความร้อนต่อโมเลกุลได้เป็น 21 เท่าเมื่อเทียบกับคาร์บอนไดออกไซด์



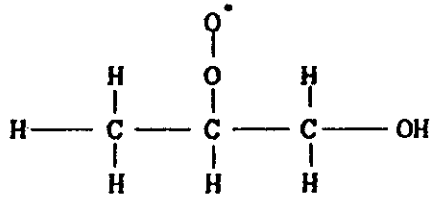
รูปที่ 2.17 แสดงการดูดกลืนรังสีความร้อนอินฟราเรดของมีเทน

ปฏิกิริยาอัลคีน (Alkene) ในบรรยากาศ จะว่องไวมากกว่าอัลเคน

- ปฏิกิริยากับ $OH^{\bullet}$ ที่มี NO_x และแสงอาทิตย์ ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วมาก ตัวอย่างที่เกิดกับ propylene



และทำปฏิกิริยาต่อกับ O_2 เกิดเป็นเปอร์ออกซิล แรดิคัล (peroxyl radical) ซึ่งมีส่วนในการเกิด photochemical smog



- ปฏิกิริยากับ O_3 ที่พันธะคู่ได้เป็นสารประกอบพวก aldehydes

Alkyne ที่มีในบรรยากาศได้แก่ 1-butyne (จากอุตสาหกรรมยาง) , acetyene (จากการเชื่อมด้วยความร้อน)

Aromatic hydrocarbons แบ่งเป็น 2 กลุ่ม

(ก) ประเภทที่มีวงแหวนเบนซีน (benzene ring) เดียว

(ข) ประเภทที่มีวงแหวนเบนซีนมากกว่าหนึ่งเรียกว่า polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH , PNA)

ชนิดของ aromatic hydrocarbons ที่ใช้มากในอุตสาหกรรมมากสรุปในตาราง 2.10

สสารอื่นๆ ที่มีก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก

นอกจากคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่สามารถดูดซับรังสีความร้อนอินฟราเรด ยังพบว่ามีแก๊สอื่นๆ ที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ที่เป็นตัวเพิ่มปัญหา แก๊สพวกนี้มีลักษณะสำคัญที่ทำให้โลกร้อนขึ้นได้โดยพิจารณาได้จากสมบัติ อัตราการเพิ่ม อายุในบรรยากาศ ดังสรุปในตารางที่ 2.15

ตารางที่ 2.15 ข้อมูลรวมของแก๊สอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดภาวะเรือนกระจก

				Relative Warming Efficiency*	
Gas	Current Abundance	Rate of Increase	Residence Time	Instantaneous	100-Year Horizon
CO_2	365 ppm	0.4%	50–200**	1	1
CH_4	1.72 ppm	0.5%	12	21	9***
N_2O	312 ppb	0.3%	120	206	320
CFC-11	0.27 ppb	0%	50	12,400	12,500
Halon-1301	0.002 ppb	7%	65	16,000	19,000
HCFC-22	0.11 ppb	5%	12	11,000	3,300
HFC-134a	2 ppt	n/a	15	9,400	3,000

*Per molecule.
**See text for explanation; this lifetime refers to the component of the gas that is not absorbed quickly by oceans or biomass.
***100-year value for methane includes indirect effects.

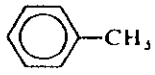
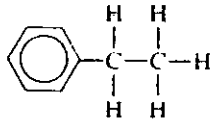
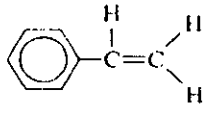
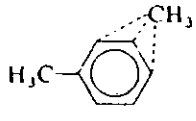
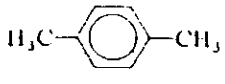
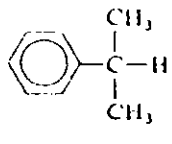
ค่าเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำให้เกิดความร้อนมากขึ้น (Relative Warming Efficiency) หรืออาจใช้ชื่อว่าค่าศักยภาพในการทำให้โลกร้อนมากขึ้น (Global Warming Protential , GWP) GWP นี้ใช้เปรียบเทียบกับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยสารใดมีค่าสูงก็จะมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดปัญหาเรือนกระจกมากกว่าสารที่มีค่าต่ำ

อายุในบรรยากาศ (atmospheric residence time)

Residence time (T_{ave}) หมายถึงเวลาเฉลี่ยที่โมเลกุลของแก๊สจะคงอยู่ในบรรยากาศก่อนที่จะถูกกำจัดโดยกระบวนการในบรรยากาศ ค่านี้ใช้ในการศึกษาผลกระทบของแก๊สที่มีผลต่อการเพิ่มของปรากฏการณ์เรือนกระจก ยิ่งค่า T_{ave} มากก็แสดงว่าจะส่งผลดังกล่าวมากขึ้น ค่า T_{ave} คำณวนได้ดังนี้

$$T_{ave} = C/R$$

ตารางที่ 2.10 ชนิดของ aromatic hydrocarbons ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมาก

Compound name	*Structure*	*Rank among top 50 chemicals*[1]	*1980 production, billions of kg*[1]
Toluene		15	5.11
Benzene		16	4.98
Ethylbenzene		18	3.45
Styrene[2]		21	3.13
Xylene (all grades)		23	2.90
p-Xylene		30	1.73
Cumene		31	1.43

[1]Data from *Chemical and Engineering News*, 8 June 1981, p. 33.

เมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงอื่นๆ พบว่าแก๊สธรรมชาติเป็นที่ต้องการมากกว่าถ่านหินและปิโตรเลียม เนื่องจากสมบัติเด่นที่เกี่ยวข้องกับการใช้และสิ่งแวดล้อมอันได้แก่ การให้ความร้อนสูงกว่า ปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำกว่า และมีสารปนเปื้อนโดยเฉพาะกำมะถันน้อยกว่า แต่จากปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่สำคัญที่เกิดจากแก๊สธรรมชาติคือการรั่วไหลของแก๊สธรรมชาติซึ่งมักเกิดในระหว่างกระบวนการผลิตและการขนส่ง อันส่งผลให้เกิดภาวะเรือนกระจก และปัญหาทางสิ่งแวดล้อมอื่น ที่เกิดคือการระเบิดของแก๊สที่รั่วจากทางท่อที่ใช้ลำเลียงสู่ผู้ใช้ ทำให้ไม่เป็นที่นิยมต่อการนำมาใช้

4) เชื้อเพลิงทางชีวภาพ เป็นเชื้อเพลิงที่ใช้ประโยชน์ในการให้ความร้อน หุงต้มอาหารและจุดประสงค์อื่นๆ ได้มาจากพืชและสัตว์ได้แก่

4.1 พวกฟืน ได้จากต้นไม้ทั่วๆ ไปรวมไปถึงพวกพืชไร่ เช่น อ้อยและข้าวโพด

4.2 วัสดุข้างเคียงที่ได้จากธรรมชาติ ได้แก่ มูลของสัตว์ที่กินพืชเป็นอาหาร

วิธีการใช้เชื้อเพลิงกลุ่มนี้ แบ่งได้เป็น 2 วิธี

วิธีแรก เป็นการเผาโดยตรงเหมือนเชื้อเพลิงทั่วๆไป โดยถ้าเชื้อเพลิงที่ใช้นี้เป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่เป็นคอมเพลคสมการการเผาไหม้อย่างง่ายๆ ที่เกิดคือ

$$\{CH_2O\}+O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O \qquad \Delta H = -440\ kj$$

จากปฏิกิริยานี้จะเห็นได้ว่าเป็นปฏิกิริยาผันกลับของสมการสังเคราะห์แสงของพืชซึ่งเป็น

$$CO_2+H_2O \longrightarrow \{CH_2O\}+O_2$$

ด้วยเหตุนี้อาจสรุปได้ว่าเชื้อเพลิงทางชีวภาพมีผลต่อการเพิ่มของคาร์บอนไดออกไซด์น้อยมากหรือเกือบไม่มีเลย จากสมการการเผาไหม้เชื้อเพลิงนี้จะคำนวณได้ว่าถ้าเผาไหม้มูลสัตว์ที่แห้ง 1 ตัน จะให้พลังงานมากได้เท่ากับ 1.5×10^{10} จูล

วิธีที่สอง โดยการอาศัยจุลินทรีย์หรือการเกิดปฏิกิริยาเคมีก่อนแล้วจึงให้ประโยชน์ในการเป็นเชื้อเพลิงต่อไปตัวอย่างเช่น การนำกากที่ได้จากการบำบัดน้ำเสียมาทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายโดยไม่ใช้อากาศและให้แก๊สมีเทนที่จะนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป สำหรับกระบวนการที่ใช้ในการเปลี่ยนให้เป็นพลังงานนี้ขึ้นอยู่กับประเภทของสารตั้งต้น

2.4.1.3 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสารอนุพันธ์ของซัลเฟอร์

ที่พบในบรรยากาศคือ SO_2 , H_2S และ SO_3(H_2SO_4 และ MSO_4 ถือเป็นอนุภาคมลสาร จะไม่รวมกับพวกนี้) การวิเคราะห์ทั่วไปจะจัดในรูปของ SO_2 เนื่องจากพบว่าจาก emission source โดยตรงนั้นจะพบ SO_3 ปนอยู่กับ SO_2 เพียง 1-3 % เท่านั้น ทั้งพบว่า SO_3 ที่ระดับชั้นบรรยากาศต่ำๆ อาจตรวจไม่พบ SO_3 เลยส่วนในชั้นที่สูงขึ้นไป SO_3 จะอยู่โดดๆ ไม่ได้จะรวมตัวเป็น H_2SO_4 หรือ MSO_4 มากกว่า

แหล่งที่มาของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีในบรรยากาศเกิดจาก

(1) ธรรมชาติ ได้แก่ ภูเขาไฟระเบิด การย่อยสลายของต้นไม้ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแบคทีเรีย ซึ่งรวมให้ถึง 55.2 %

(2) กิจกรรมมนุษย์

2.1 การเผาไหม้เชื้อเพลิงโดยเฉพาะจากถ่านหินซึ่งมีซัลเฟอร์เฉลี่ย 1-9 % ส่วนในน้ำมันดิบจะมีซัลเฟอร์ 1-3 % แต่เมื่อถูกผลิตเป็นแก๊สโซลีนจะมีซัลเฟอร์เหลืออยู่เพียง 100-300 ppm กระบวนการกลั่นน้ำมันและแก๊สในโรงงานปิโตรเลียมก็เป็นแหล่งสำคัญที่มีการกำจัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ปะปน ซึ่งแก๊สทั้งสองนี้จะถูกกำจัดต่อโดย Clause reaction ได้เป็นกำมะถันที่เป็นของแข็ง

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$$

2.2 อุตสาหกรรมการถลุงโลหะอื่นๆ ที่ไม่ใช่พวกเหล็กได้แก่ การถลุงแร่เนื่องจากโลหะมีค่าส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสินแร่ซัลไฟด์ ซึ่งจะต้องกำจัดออกโดยการเผาในบรรยากาศแล้วให้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมาด้วยดังสมการ

$$2NiS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2NiO(s) + 2SO_2(g)$$

Reduced sulfur species หมายถึง สารประกอบซัลเฟอร์ในรูปรีดิวซ์ซึ่งซัลเฟอร์จะมีค่าออกซิเดชันเสตทเท่ากับ –2 ได้แก่ hydrogen sulfide H_2S , metyl mercaptan (CH3SH) , dimethyl sulfide $(CH_3)_2S$, dimethyl disulfide $CH_3S_2CH_3$, carbon disulfide CS_2 และ carbobonyl sulfide COS แหล่งที่ปล่อยจากธรรมชาติได้แก่ ทะเล มหาสมุทร หรือในดิน โดยอาศัยจุลินทรีย์ และพบว่าจะมีการปล่อยจากแหล่งธรรมชาติได้ง่ายและมากขึ้นในบริเวณที่

เมื่อเปรียบเทียบสมการปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดของถ่านหิน แก๊สธรรมชาติและน้ำมันหนัก (heavy oil) ต่อไปนี้

ถ่านหิน $C+O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H = -393.5$ kj

แก๊สธรรมชาติ $CH_4+O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$ $\Delta H = -890.3$ kj

น้ำมันหนัก $C_2O+30(1/2)O_2 \rightarrow 20CO_2+21H_2O$ $\Delta H = -13315.2$ kj

ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกมา ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และน้ำมันมีค่าเท่ากับ 112,49 และ 66 kj GJ^{-1} ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเชื้อเพลิงที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจกมากที่สุดเมื่อเทียบต่อหนึ่งหน่วยของพลังงานที่ให้คือถ่านหิน

2) ปิโตรเลียม ถูกนำมาใช้ประโยชน์สำหรับทำผลิตภัณฑ์ได้หลายรูปแบบเนื่องจากความง่ายต่อการเก็บและการขนส่งตลอดจนถึงปริมาณกำมะถันที่มีน้อยกว่า จึงนิยมนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงก็สามารถใช้ได้ดีทั้งในบ้านและโรงงานอุตสาหกรรม เมื่อเกิดการเผาไหม้จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการต่อไปนี้

$$C_xH_{2y}+(x+1/2y)O_2 \rightarrow XCO_2+ yH_2O$$

40 % ของพลังงานที่ใช้อยู่ปัจจุบันจะมาจากน้ำมันดิบเนื่องจาก ดังนั้นจึงนับได้ว่าปิโตรเลียมเป็นแหล่งพลังงานที่ก่อให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใหญ่ที่สุด และนอกจากนี้ยังก่อให้เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในบรรยากาศ

3) แก๊สธรรมชาติ เป็นผลิตภัณฑ์ที่พบว่ามีอยู่ร่วมกับน้ำมันหรือเกิดเดี่ยวๆ ประเภทของแก๊สธรรมชาติที่พบมากสรุปดังในตารางที่ 2.14

ตารางที่ 2.14 องค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ

Methane (75 to 100%)	Used as an industrial and domestic fuel
Ethane (6 to 10%)	Used as a fuel or as a feedstock for petrochemical plants manufacturing ethylene
Propane and butane (5 to 8%)	Liquefied petroleum gases (LPGs)—used as fuels or as petrochemical feedstocks
Pentane and heavier hydrocarbons (1 to 4%)	Condensate, used as petrochemical feedstock
Nitrogen, carbon dioxide, hydrogen sulfide, helium (variable)	Components other than hydrocarbons

อุณหภูมิสูงมากขึ้น อย่างเช่น แถบของโลกในเขตร้อน สำหรับสี่ตัวแรกพบว่านอกจากจะเกิดจากธรรมชาติแล้ว เช่น จากภูเขาไฟ การทำงานของแบคทีเรีย ก็ยังเกิดได้จากกระบวนการปิโตรเคมี เมื่อกลุ่มสารประกอบซัลเฟอร์นี้ถูกปล่อยสู่บรรยากาศพบว่าไฮโดรเจนซัลไฟด์ คาร์บอนิลไดซัลไฟด์ และคาร์บอนิลซัลไฟด์จะเกิดปฏิกิริยาต่อกับไฮดรอกซิลแรดิคัลแล้วให้ไธโอนิลแรดิคัล (thionyl radical , $SH^{\bullet}$) และเกิดปฏิกิริยาต่อให้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในที่สุด ดังสมการต่อไปนี้

$$H_2S + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + SH^{\bullet}$$

$$CS_2 + OH^{\bullet} \rightarrow COS + SH^{\bullet}$$

$$COS + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + SH^{\bullet}$$

ไธโอนิลแรดิคัลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อ

$$SH^{\bullet} + O_2 \rightarrow SO + OH^{\bullet}$$

$$SH^{\bullet} + O_3 \rightarrow SHO^{\bullet} + O_2$$

$$SHO^{\bullet} + O_2 \rightarrow SO + HOO^{\bullet}$$

$$SO + O_3 \text{ or } O_2 \text{ or } NO_2 \rightarrow SO_2 + \text{ผลิตภัณฑ์อื่น}$$

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ SO_2 ในบรรยากาศ

SO_2 ในบรรยากาศมีอายุประมาณ 3 วัน หลังจากนั้นจะถูกเปลี่ยนรูปไปในรูปต่างๆ โดยอาศัยปฏิกิริยาต่อไปนี้

1. **ปฏิกิริยาออกซิเดชัน** โดยแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

Homogeneous reactions ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยากับสารที่ว่องไวในบรรยากาศได้ดีในวันที่ท้องฟ้าปลอดโปร่ง กลไกการเกิดมีดังนี้

$$SO_2 + OH^{\bullet} \rightarrow SO_3$$

$$HSO_3 + O_2 \rightarrow O_3 + HOO^{\bullet}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow 2SO_4(g)$$

$$H_2SO_4 + \text{many water} \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

ตารางที่ 2.13 แสดงหน่วยของพลังงานแหล่งต่างๆ

Energy source	Unit	Abbreviation	Equivalent in joules
Natural gas	Cubic metre	m^3	3.7×10^7
	Cubic foot	ft^3	1×10^6
Petroleum	Barrel	bbl	5.8×10^9
	Tonne	t	3.9×10^{10}
Tar sand oil	Barrel	bbl	6.1×10^9
Shale oil	Tonne	t	4.1×10^{10}
Coal			
Anthracite	Tonne	t or TCE	3.0×10^{10}
Bituminous	Tonne	t or TCE	3.0×10^{10}
Sub-bituminous	Tonne	t or TCE	2.0×10^{10}
Lignite	Tonne	t or TCE	1.5×10^{10}
Charcoal	Tonne	t or TCE	2.8×10^{10}
Biomass (all on a dry weight basis)			
General	Tonne	t	1.5×10^{10}
Miscellaneous farm wastes	Tonne	t	1.4×10^{10}
Animal dung	Tonne	t	1.7×10^{10}
Assorted garbage	Tonne	t	1.2×10^{10}
Wood	Tonne	t	1.5×10^{10}
	Cubic metre	m^3	5×10^9
	Cord	128 ft^3	2×10^{10}
Fission			
Natural	Tonne	t	8×10^{16}
Complete mass → energy conversion, $E = mc$	Tonne	t	9×10^{19}
Electricity	Kilowatt hour	kwh	3.6×10^6
	Terawatt year	Twy	3.2×10^{19}
General units	Erg	erg	1×10^{-7}
	Calorie	cal	4.18
	British thermal unit	BTU	1.05×10^3
	(10 BTU)	therm	1.05×10^8
	(10 BTU)	quad	1.05×10^{16}
	(10 BTU)	Q	1.05×10^{21}
	Horsepower hour	hp h	2.7×10^6

The data for individual commodities are obtained from several sources and many are estimates. Values for particular materials vary, especially for highly heterogeneous substances and substances with variable moisture content, such as different forms of biomass.

Heterogeneous reactions พบว่าเป็นปฏิกิริยาหลักของออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยมักเกิดในวันที่บรรยากาศมีเมฆหรือหมอกหนาแน่น เนื่องจากความสามารถในการละลายในน้ำได้ของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ทำให้เกิดกรดได้ดังสมการ

$$SO_2(g) \Leftrightarrow SO_2(aq)$$

$$SO_2(aq) + 2H_2O \Leftrightarrow HSO_3^-(aq) + H_3O(aq)$$

$$HSO_3^-(aq) + H_2O \Leftrightarrow SO_3^{2-}(aq) + H_3O(aq)$$

HSO_3^- จะทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

$$HSO_3^-(aq) + H_2O_2 \Leftrightarrow HOOSO_2^-(aq) + H_2O$$

$$HOOSO_2^- + H_3O + (aq) \rightarrow 2SO_4(aq) + H_2O$$

โอโซนก็เป็นออกซิแดนท์อีกประเภทที่จะทำปฏิกิริยากับไบซัลไฟท์ไอออนและซัลไฟท์ไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นดังนี้

$$HSO_3^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + H_3O + (aq) + O_2$$

$$SO_3^{2-} + O_3 \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + O_2$$

2. Photochemical reaction

เป็นปฏิกิริยาที่ต้องอาศัยแสงแดดเข้ามาช่วย โดยช่วงความยาวคลื่นที่จะให้เกิด SO_2 ที่สภาวะเร้าจะเกิดที่ 294 nm

$$SO_2 \xrightarrow[\lambda \sim 294]{h\nu} SO_2^*$$

SO_3 จะเกิดปฏิกิริยาต่อกับ O_2 หรือ H_2O ในบรรยากาศ เกิดเป็น

$SO_2^* + O_2 \dashrightarrow SO_3^*$ (ถ้าบรรยากาศมี NO_x หรือ Hydrocarbons ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้เร็วขึ้น)

$SO_3^* + H_2O \dashrightarrow H_2SO_4$

ตารางที่ 2.12 สมบัติทางเคมีของถ่านหินประเภทต่างๆ

Coal rank	Lignite	Sub-bituminous	Bituminous	Anthracite
Location	McLean, North Dakota	Sheridan, Wyoming	Muhlenberg, Kentucky	Lackawanna, Pennsylvania
Moisture/%	37	22	9	4
Carbon/%	41	54	65	80
Ash/%	6	4	11	10
Sulfur/%	0.9	0.5	2.8	0.8

US Department of Energy, *Coal Data: Cost and Quality of Fuels*; 1979.
The ranking, from left to right, represents increasing coalification. Ash and sulfur concentrations are independent of the coalification processes.

จากตารางที่ 2.12 คุณภาพของถ่านหินจะเพิ่มจากทางด้านซ้ายไปทางด้านขวาซึ่งพบว่ายิ่งมีสมบัติเป็นถ่านหินมากขึ้นจะมีผลให้มีความชื้นน้อยลงและมีเปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนมากยิ่งขึ้นอันส่งผลต่อการให้พลังงานมากยิ่งขึ้นด้วยดังแสดงในตารางที่ 2.13 ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าถ่านหินประเภทแอนทราไซท์จึงเป็นที่ต้องการมากกว่าประเภทอื่นแต่เนื่องจากมีปริมาณน้อยในธรรมชาติจึงถูกนำใช้น้อยกว่าบิทูมินัสและสับบิทูมินัส

มีการศึกษาว่าในสภาวะที่มีแสงแดดเมื่อ SO_2 มีความเข้มข้น 5-30 ppm และมีความชื้น 32-91 % ปฏิกิริยาที่เกิดทั้งหมดคือ

$$SO_2+\frac{1}{2}O_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

ถ้าบรรยากาศมีเกลือของโลหะเช่น NaCl หรือ NH_3 อยู่ก็จะเปลี่ยนรูปต่อเป็นเกลือซัลเฟต เช่น

$$H_2SO_4+2NaCl \longrightarrow NaSO_4+2HCl$$

$$H_2SO_4+2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

3. Catalytic reaction

เกิดในสภาวะที่มีความชื้นสูงและมี particulate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

$$SO_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{particulate}} H_2SO_4$$

กรด H_2SO_4 ที่เกิดจะทำปฏิกิริยาต่อกับเกลือโลหะหรือแอมโมเนียได้เหมือนกรณีแรก

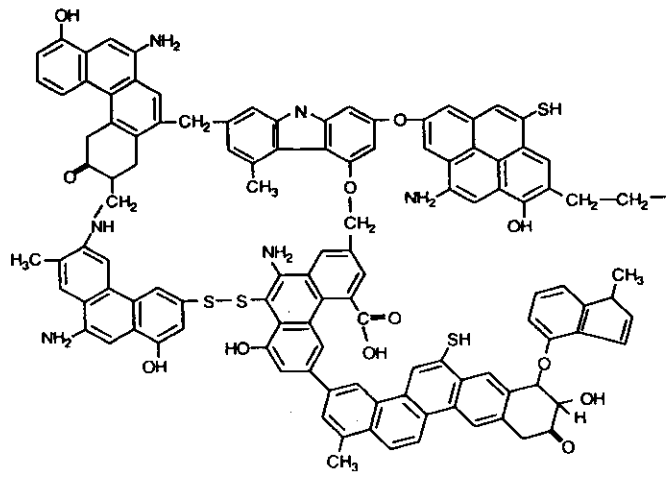
4. ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเมื่อมีความชื้น

$$SO_2+2NH_3+H_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow (NH_4)SO_4$$

ในส่วนของการสลายของ SO_2 นั้นพบว่าในที่สุดจะถูกเปลี่ยนเป็นกรดซัลฟูริกซัลเฟต และกรดไฮโดรคลอริก ลงมาสู่ผิวดินพร้อมน้ำฝนซึ่งเป็นเหตุให้น้ำฝนมีค่าพีเอชต่ำ เรียก น้ำฝนนี้ว่าฝนกรด (acid rain) (ค่าพีเอชช่วง 5.0-2.1 ทำให้เกิดความเสียหายต่อดิน)

ในการศึกษาการสลายตัวของ SO_2 พบว่า ครึ่งหนึ่งของปริมาณของ SO_2 จะสลายตัวโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นเกลือซัลเฟต หรือกรดซัลฟูริก และที่เหลืออีกครึ่งหนึ่งจะถูกกำจัดโดยอาจจะรวมกับน้ำหรือกรณีที่ไม่รวมก็ตามบนพื้นดิน พืชผัก และในน้ำ

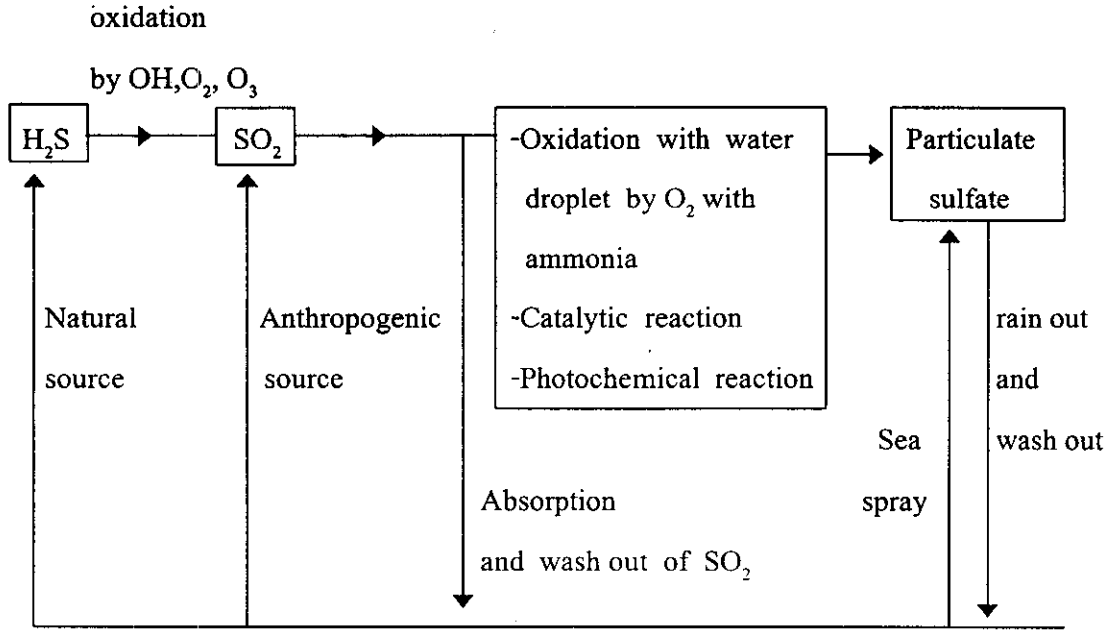
วัฏจักรของ SO_x สรุปได้ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.16 แสดงโครงสร้างของถ่านหิน

ตารางที่ 2.11 แสดงแหล่งพลังงานที่มีการนำมาใช้

Primary sources	
Solar energy	Used directly or converted into electricity *via* photoelectric cells. Also is the driving force for the water cycle, the ultimate energy source creating fossil fuels, and (through differential heating) causing wind and wave action
Lunar energy	The cause of tides which may be converted to electricity
Geo energy, nuclear energy, geothermal energy	Includes nuclear and geothermal energy. May be used as a source of heat which, in turn, is converted to mechanical or electrical energy
Derived sources	
Fossil fuels	Includes coal, petroleum and natural gas from various sources. These are primary combustion sources used as fuel for engines or to generate heat which is often converted to electricity
Biomass	Includes wood, straw, animal dung, sugar cane, corn, waste paper products, etc. Used as fuels, or converted to other fuels or to electricity
Hydro energy, wind energy, wave energy	Through the Sun's heating action on land and water these forms of energy are developed and the power can be used directly, but is most often converted to electricity
Tidal energy	May be used to generate electricity
Electricity	Always a derived form of energy based on primary sources (solar, nuclear) or on other derived sources (fossils fuels, hydro power, etc.)



รูปที่ 2.7 วัฏจักรของสารประกอบซัลเฟอร์ที่เกี่ยวข้องกับมลพิษทางอากาศ

ผลของ SO_2

1. ผลของ SO_2 ต่อมนุษย์

เนื่องจาก SO_2 และ H_2SO_4 ละลายน้ำได้ดี เมื่อร่างกายหายใจเข้าไปก็จะซึมผ่านเข้าทางโพรงจมูก , คอ และลิ้นไก่ มีผลก่อต่อสุขภาพ ดังสรุปในรูปที่ 2.7

แหล่งที่มาของ CO_2

1) จากธรรมชาติ พบว่า CO_2 ไม่เกี่ยวพันกับการสังเคราะห์แสงและการหายใจดังสมการ

$$CO_2+H_2O \xrightarrow{h\nu} \text{carbohydrate} + O_2$$

$$\text{Carbohydrate} + O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$$

นอกจากนี้ยังมีมาจากในน้ำทะเลได้ดังสมการ

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O+CO_2$$

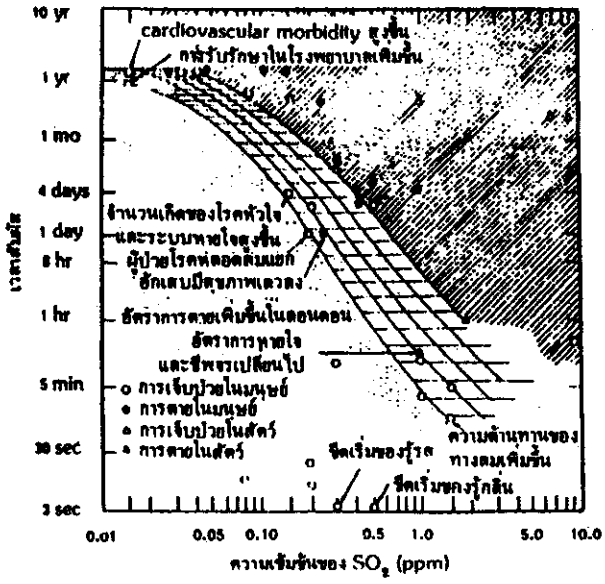
2) จากกิจกรรมมนุษย์ ได้แก่ การถางป่า การนำหินปูนมาทำปูนซิเมนต์และที่สำคัญการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งพบว่าเป็นแหล่งที่ปล่อย CO_2 มากขึ้น ตั้งแต่ศตวรรษที่ 20

เชื้อเพลิงประเภทที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบกับการเกิดภาวะเรือนกระจก

ปัจจุบันมีการใช้เชื้อเพลิงจากแหล่งต่างๆ เพื่อการประกอบอาหารหรือให้ความอบอุ่น ดังแสดงในตารางที่ 2.11 เชื้อเพลิงสำคัญที่มีผลต่อการเกิดภาวะเรือนกระจกได้แก่

1) **ถ่านหิน** เป็นตะกอนของสสารที่เกิดจากการทับถมกันของต้นไม้ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่สูงด้วยเวลาที่ยาวนาน กระบวนการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นที่เหนือผิวดินในสภาพที่ไร้อากาศจะก่อให้เกิดเป็นสารที่คล้ายกับการเกิดดินที่เรียกว่า พีท (peat) หลังจากนี้จะเกิดกระบวนการที่ความร้อนและความดันที่สูงมากและให้เป็นถ่านหินซึ่งมีสูตรดังในรูปที่ 2.16

ประเภทของถ่านหินอาจแบ่งได้เป็น 4 อย่าง ซึ่งมีสมบัติดังสรุปในตารางที่ 2.12



รูปที่ 2.8 อันตราย SO_2 ต่อสุขภาพมนุษย์

พบว่าถ้ามี particulates ปนกับ SO_2 จะมีผลแบบเสริม (Synergic effect) กล่าวคือจะรวมตัวกันเป็นเกลือซึ่งจะเสถียรกว่า SO_2 หรือ particulates ตัวเดียวถึง 2 เท่า และทำให้เกิดผลต่อร่างกายมนุษย์มากขึ้น

2. ผลของ SO_2 ต่อพืช

จะเข้าทางปากใบ (stomata) ไปทำปฏิกิริยากับ aldehyde ในพืชเกิดเป็น hydroxysulfuric acid บางส่วนของก็ถูกออกซิไดส์เป็นกรดซัลฟูริก ซึ่งสารที่เกิดทำให้ใบมีสีซีดลงและเติบโตช้าลง

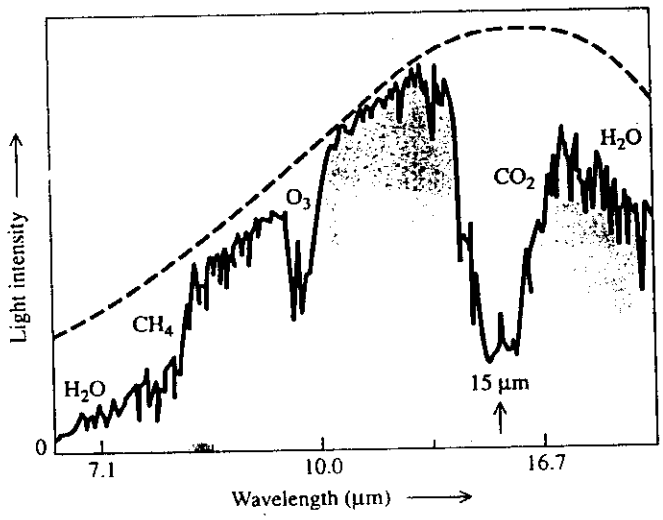
3. การเกิดฝนกรด

ผลกระทบฝนกรดจะอธิบายสรุปในหัวข้อออกไซด์ของไนโตรเจน

2.4.1.4 ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)

ชนิดของออกไซด์ของไนโตรเจนได้แก่ N_2O , NO , NO_2 , N_2O_5 และ NO_3 แต่ชนิดที่มักพบในบรรยากาศทั่วไปคือ ไนตรัสออกไซด์ (N_2O), ไนตริกออกไซด์ (NO) และ

ปัจจุบันมีข้อมูลจากผลการทดลองพบว่าคาร์บอนไดออกไซด์สามารถดูดซับครึ่งหนึ่งของรังสีความร้อนอินฟราเรดที่สะท้อนกลับจากโลก แสดงให้เห็นจากรูปที่ 2.15 ว่าที่ความยาวคลื่นของรังสีเท่ากับ 15 μm ความเข้มของแสงที่ถูกสะท้อนออกจากโลกถูกดูดซับมากที่สุด



รูปที่ 2.15 การดูดซับรังสีความร้อนอินฟราเรดของแก๊สต่างๆ โดยเส้นทึบเป็นความเข้มของแสงที่ดูดจริง เส้นไข่ปลาคือความเข้มของแสงที่ดูดกลืนตามทฤษฎี

จากรูปที่ 2.15 พบว่าไอน้ำก็เป็นตัวที่ดูดซับรังสีความร้อนอินฟราเรดที่ช่วงประมาณ 18 μm อีกตำแหน่งหนึ่ง เป็นที่น่าสังเกตด้วยว่าน้ำในก้อนเมฆทำหน้าที่ทั้งดูดซับและสะท้อนแสงด้วยโดยพบว่าเมฆที่อยู่ในระดับสูงๆ จะสามารถดูดซับรังสีความร้อนอินฟราเรดได้แต่พบว่าเมฆในระดับต่ำๆ ทำหน้าที่สะท้อนแสงที่มาจากดวงอาทิตย์ทั้งรังสีอุลตราไวโอเลตและรังสีที่มองเห็นมากกว่าการดูดซับแสง

จากรูปที่ 2.15 แสดงให้เห็นว่ารังสีอินฟราเรดในช่วงจาก 8 μm – 13 μm จะไม่ถูกดูดซับโดยคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือ รังสีในช่วงดังกล่าวจะถูกสะท้อนกลับไปสู่บรรยากาศซึ่งช่วงรังสีนี้ เรียกว่า หน้าต่างของบรรยากาศ (atmospheric window)

ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) โดยเฉพาะ NO และ NO_2 ซึ่งเกิดได้เองตามธรรมชาติ (Natural source) และจากการกระทำของมนุษย์ (Antropogenic source) นั้นพบว่าเป็นสารที่ว่องไวและจะทำปฏิกิริยาต่อในบรรยากาศและส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมในน้ำ อันก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพและความเป็นอยู่ต่อมนุษย์

แหล่งและปฏิกิริยาของ NO_x

ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) เป็นแก๊สที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเกิดได้เองตามธรรมชาติโดยปฏิกิริยา denitrification ของธาตุไนโตรเจนในรูปไนเตรทไอออนที่มีในดินที่มีออกซิเจนน้อย ดังสมการ

$$4HO_3^- + 2\{CH_2O\} + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2O + 2CO_2 + 5H_2O$$

แล้วถูกปล่อยในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ จากนั้นจะค่อยๆ เคลื่อนที่ต่อไปยังอากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ และเกิดโฟโตลิซิสต่อได้ที่ความสูงจากพื้นโลกมากกว่า 20 กิโลเมตร ได้เป็นสองสมการต่อไปนี้

$$N_2O + h\nu \longrightarrow NO + N \quad (\lambda < 250\ nm)$$

$$N_2O + h\nu \longrightarrow N_2 + O \quad (\lambda < 250\ nm)$$

N2O สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อกับอะตอมของออกซิเจนเกิดเป็นไนตริกออกไซด์ดังสมการ

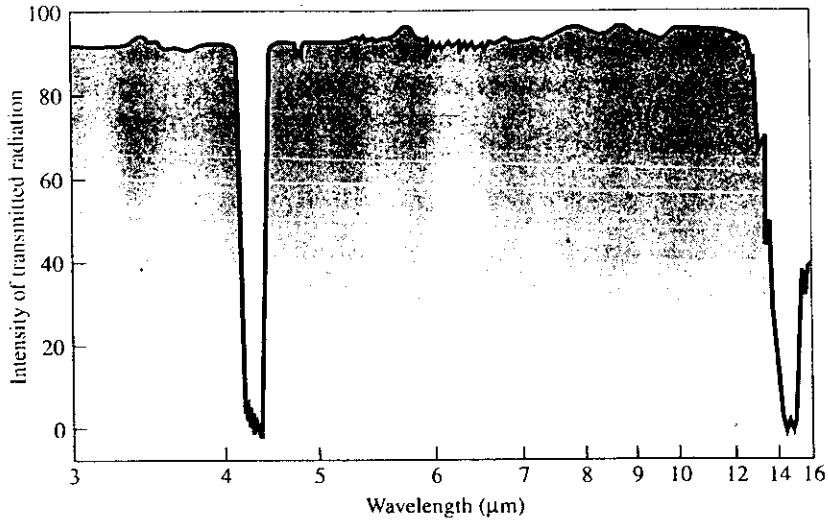
$$N_2O + O \longrightarrow 2NO$$

จากปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าไนตรัสออกไซด์จัดเป็นสารมลพิษปฐมภูมิโดยจะสามารถให้ไนตริกออกไซด์ที่เป็นสารมลพิษทุติยภูมิที่จะกล่าวถึงต่อไป แต่อย่างไรก็ตามปัจจุบันนักสิ่งแวดล้อมได้ให้ความสำคัญไนตรัสออกไซด์มากขึ้นเนื่องจากเป็นที่ทราบกันว่าให้ผลร่วมต่อการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกด้วย เพราะสมบัติของตัวสารเองและเป็นออกไซด์ของไนโตรเจนที่มีความเข้มข้นสูงที่สุดในบรรยากาศ (0.3 ppm) โดยมีอัตราการปล่อยที่มีแนวโน้มในการเพิ่ม 0.3 % ต่อปี

ไนตริกออกไซด์ (NO) เป็นแก๊สที่ไม่มีสีและไม่เสถียรในบรรยากาศ จัดเป็นมลพิษทั้งประเภทปฐมภูมิและทุติยภูมิ เกิดได้จากธรรมชาติและจากกิจกรรมมนุษย์ซึ่งมีการใช้เชื้อเพลิงในการเผาไหม้เพื่อใช้ในกระบวนการทางอุตสาหกรรมรวมถึงในเครื่องยนต์ต่างๆ กระบวน

แก๊สหลักที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก

ในบรรยากาศทั่วไปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไอน้ำ (H_2O) มีผลต่อการทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกมากที่สุดโดยสามารถดูดซับรังสีความร้อนอินฟราเรดได้ถึง 90 % ของทั้งหมด ที่เหลืออีก 10 % ก็จะถูกดูดซับโดยก๊าซอื่นๆ แต่เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความสามารถในการดูดซับรังสีความร้อนอินฟราเรดต่อหนึ่งหน่วยโมเลกุลมากกว่าน้ำ จึงจัดเป็นแก๊สหลักที่สำคัญที่สุดเมื่อเทียบกับน้ำถึงแม้น้ำจะมีปริมาณมากกว่าก็ตาม สเปคตรัมของการดูดซับรังสีความร้อนอินฟราเรดของคาร์บอนไดออกไซด์มีได้สองตำแหน่งดังแสดงในรูปที่ 2.14 โดยตำแหน่งที่ดูดซับได้สูงสุดที่ช่วงความยาวคลื่น 15.0 μ มีความถี่เท่ากับ 2×10^{13} เฮิร์สซึ่งเกิดจากการสั่นแบบ O = C = O bond angle bending ตำแหน่งที่สองอยู่ที่ความยาวคลื่น 4.26 μm อันเกิดจากการสั่นแบบ antisymmetric stretch ของ O = C = O ให้ค่าความถี่ที่ 7×10^{13} เฮิร์ส



รูปที่ 2.14 สเปคตรัมของการดูดซับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์

การเผาไหม้นี้เองที่ทำให้อุณหภูมิในบรรยากาศสูงขึ้น จึงเป็นเหตุให้แก๊สที่มีมากที่สุดในบรรยากาศ (79 %) คือไนโตรเจนเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศดังสมการ

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \quad (2000\ ^{\circ}C)$$

ลำดับประเภทเชื้อเพลิงที่ปล่อยไนตริกออกไซด์เรียงจากปริมาณมากไปน้อยได้ดังนี้ ถ่านหิน > น้ำมันปิโตรเลียม > แก๊ส สำหรับจากธรรมชาตินอกจากไนตรัสออกไซด์จะให้ไนตริกออกไซด์ได้จากดังที่กล่าวไปแล้ว พบว่าฟ้าผ่าก็เป็นแหล่งกำเนิดหลักของไนตริกออกไซด์และเกิดปฏิกิริยาได้เหมือนกับการเผาไหม้ได้เช่นกัน เนื่องจากเป็นแก๊สที่ว่องไวจึงพบว่าหลังจากที่ถูกปล่อยในบรรยากาศได้ 4-6 วัน ก็จะถูกออกซิไดส์ต่อด้วยอะตอมของออกซิเจนหรือโอโซนแล้วให้ไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดังนี้

$$NO + O \text{ หรือ } O_3 \rightarrow NO_2$$

ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เป็นแก๊สที่มีสีน้ำตาลปนแดงจัดเป็นมลพิษทั้งประเภทปฐมภูมิและทุติยภูมิ แหล่งที่มาจากทั้งธรรมชาติและมนุษย์ทำโดยพบว่าทั้งการเผาไหม้เชื้อเพลิงและจากฟ้าผ่าจะให้ไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดังสมการ

$$N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2$$

ไนโตรเจนไดออกไซด์จะให้กรดไนตริก โดยจะมีกลไกการเกิดในเวลากลางวันและกลางคืนที่ต่างกัน

กลางวัน $NO_2 + OH^{\bullet} + M \rightarrow HNO_3 + M$

กลางคืน จะมีอนุมูลอิสระไนเตรทเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยและเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องจนได้เป็นกรดไนตริกดังนี้

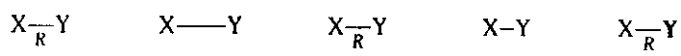
$$NO_3^{\bullet} + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5$$

$$N_2O_5 \rightarrow 2HNO_3$$

กรดไนตริกจะถูกกำจัดให้ออกจากบรรยากาศได้ทั้งในรูปของเหลวหรือแห้งก็ได้ลงสู่พื้นโลก สีในบางกรณีกรดไนตริกจะทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียซึ่งระเหยจากปัสสาวะของสัตว์และสารประกอบอินทรีย์ไนโตรเจนได้เป็นสารประกอบแอมโมเนียไนเตรทดังนี้

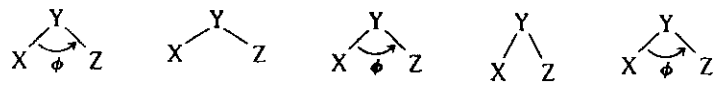
จะขึ้นกับประเภทของพันธะ ตัวอย่างความถี่ของ stretching ที่เกิดจากพันธะระหว่างอะตอมของ C-F นั้นจะมีค่าที่สอดคล้องกับรังสีความร้อนอินฟราเรดช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 4 μm ถึง 50 μm ซึ่งเป็นช่วงรังสีสะท้อนกลับดังแสดงในรูป ดังนั้นจึงมีผลต่อการเกิดภาวะเรือนกระจกด้วย

a. Bond stretching vibration

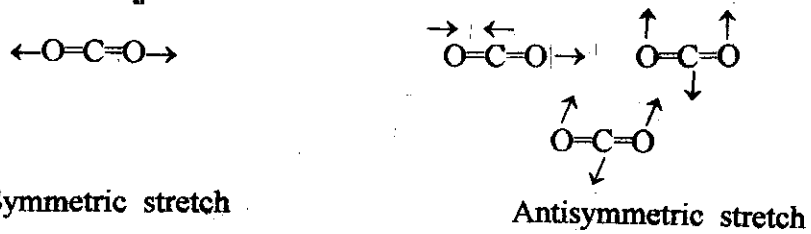


(ข) angle bending vibration เกิดกับโมเลกุลของสามอะตอม xyz มีการเคลื่อนที่ของอะตอม x และ z จากค่าเฉลี่ยของมุม ϕ ดังรูป โดยหนึ่งรอบของการเคลื่อนที่จะมีการเพิ่มและลดความกว้างของมุมสลับกัน

b. Angle bending vibration



นอกเหนือจากชนิดของการสั่นแล้วพบว่าโมเลกุลจะสามารถดูดกลืนรังสีความร้อนอินฟราเรดให้ได้นั้นจะต้องมีค่า dipole moment ในขณะที่เกิดการสั่นด้วย ตัวอย่างเช่นกรณีของ N_2 และ O_2 จะไม่เกิดการดูดกลืนรังสีความร้อนอินฟราเรดแม้ว่าจะมีการสั่นก็ตามเนื่องจากเป็นโมเลกุลของสองอะตอมที่เหมือนกัน ซึ่งจะให้ค่า dipole moment เท่ากับศูนย์ แต่กรณีของ CO_2 จะเกิดการดูดกลืนรังสีความร้อนอินฟราเรดได้เมื่อมีการสั่นเป็น antisymmetric stretch ซึ่งจะให้ค่า dipole moment ดังในรูป ในทางตรงข้ามเมื่อใดการเคลื่อนที่เป็นแบบ symmetric stretch ก็จะไม่ดูดกลืนรังสีความร้อนอินฟราเรดได้



Symmetric stretch

Antisymmetric stretch

$$NH_3+HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

แอมโมเนียที่เกิดนี้จะถูกกำจัดจากบรรยากาศสู่พื้นโลกโดยอาจรวมตัวกับน้ำหรืออยู่ในรูปแอโรซอลที่เป็นของแข็ง

NO_x โดยเฉพาะไนตริกออกไซด์เป็นสารเคมีเริ่มต้นหลักที่เกี่ยวข้องกับการเกิดโฟโตเคมิคัลสม๊อกซึ่งก่อให้เกิดสารมัธยันต์ที่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพมนุษย์ ปฏิกิริยาการเกิดนี้จะกล่าวในตอนท้าย

ตัวอย่างวัฏจักรของ NO_x แสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งรวมปฏิกิริยาที่เกิดจาก NO และ NO_2 ด้วย ซึ่งสุดท้าย NO_x จะกลายเป็น nitrite หรือ nitrate ที่รวมกับอนุภาคมลพิษโดยเกิดผ่านบางปฏิกิริยาดังตัวอย่าง

1. Oxidation by O_3 คือ

$$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$$

$$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$$

2. Photochemical reaction

$$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2+\Delta H$$

$$NO_2+h\nu \rightarrow NO+O$$

ปฏิกิริยาหลังจากนี้อาจเกิดได้ดังนี้คือ

$$3NO_2+H_2O \rightarrow 2HNO_3+NO$$

หรือ $2NO_2+H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$

แต่พบว่าปฏิกิริยาที่ให้ HNO_3 เร็วที่สุดเกิดดังนี้

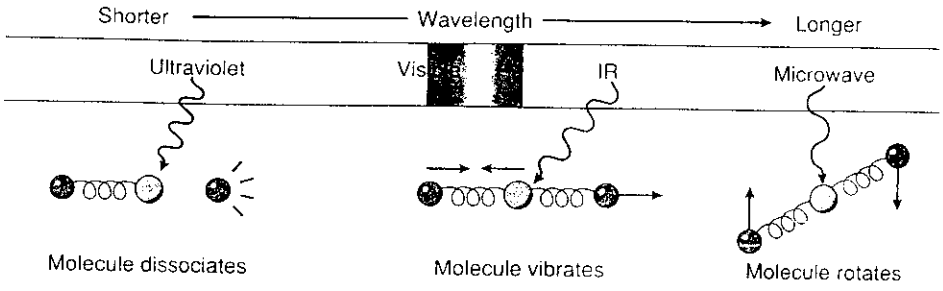
$$N_2O_5 \rightarrow 2HNO_3$$

และอาจจะให้สารต่อเป็น

$$NH_3+HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

Vibration molecule and the greenhouse effect

ผลของชนิดรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ต่างกันจะมีผลต่อโมเลกุลที่ไม่เหมือนกันดังพอสรุปในรูปที่ 2.13

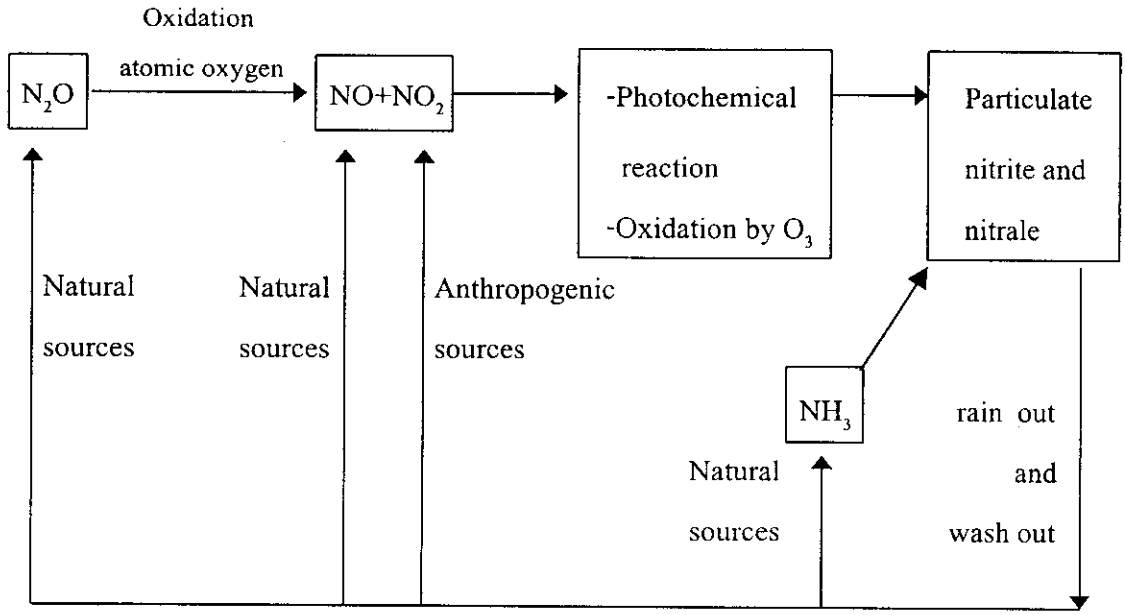


รูปที่ 2.13 แสดงการตอบสนองของโมเลกุลต่อแสง

กล่าวคือ รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีรังสีในช่วงอินฟราเรดมีพลังงานที่ต่ำกว่าในช่วงอุลตราไวโอเลต จึงไม่ทำให้พันธะโควาเลนท์ของโมเลกุลถูกทำลายและเกิดการแตกตัวดังอธิบายแล้วในกรณีของ photochemical reaction ของโมเลกุลออกซิเจนได้ แต่พบว่ารังสีอินฟราเรดมีความสัมพันธ์กับการสั่น (vibration) ของโมเลกุลได้ โดยที่ค่าพลังงานสั่น (vibration energy) ของโมเลกุลจะมีค่ามากน้อยนั้นขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุล และโมเลกุลจะสามารถดูดกลืนพลังงานโฟตอนของรังสีอินฟราเรดเฉพาะที่มีความถี่ซึ่งมีค่าเท่ากับความถี่ที่เกิดจากการสั่นของอะตอมภายในโมเลกุลเท่านั้น นั่นแสดงว่าโมเลกุลใดในบรรยากาศก็ตามที่เกิดการสั่นแล้วให้พลังงานที่ตอบสนองกับรังสีอินฟราเรดมีผลต่อการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกได้ทั้งสิ้น

Viabration motion เกิดเนื่องจากอะตอมที่จับกันในโมเลกุลเป็นพันธะมีลักษณะการจับยึดกันเหมือนกับสปริงทำให้เกิดการเคลื่อนที่กลับไปกลับมาได้ การเคลื่อนที่ดังกล่าวนี้แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

(ก) bond stretching การเคลื่อนที่ระหว่างสองอะตอมที่ยึดกันด้วยพันธะตัวอย่าง เช่น อะตอม x และ y ดังแสดงในรูป อะตอม x และ y จะเคลื่อนที่เข้าออกจากกันแต่ในที่สุดก็จะกลับมาที่ตำแหน่งเดิมซึ่งจะให้ความยาวของพันธะเท่ากับค่าเฉลี่ย R เสมอ ลักษณะการเคลื่อนที่แบบนี้เกิดได้กับพันธะทุกประเภทภายใต้เงื่อนไขทุกอุณหภูมิ ค่าความถี่เฉพาะของการแกว่ง



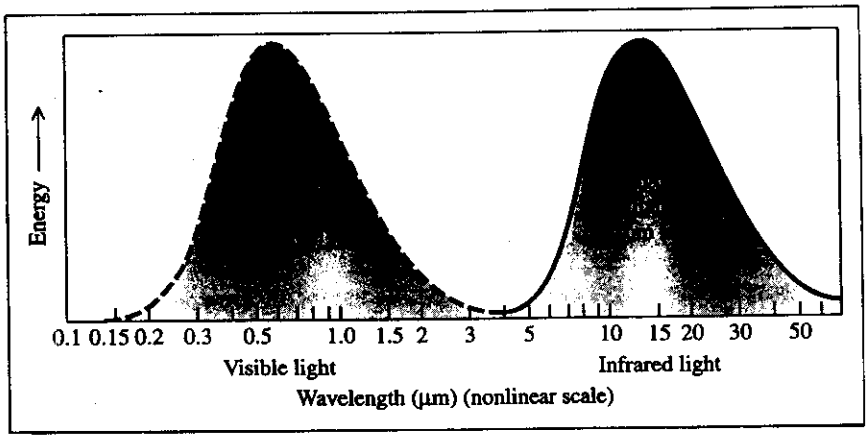
รูปที่ 2.9 วัฏจักรของสารประกอบไนโตรเจนที่เกี่ยวกับสารมลพิษทางอากาศ

ผลกระทบเนื่องจากฝนกรด

(1) ไนตริกออกไซด์และซัลเฟอร์ออกไซด์เป็นมลพิษปฐมภูมิที่ก่อให้เกิดกรดแก่ไนตริกและซัลฟูริกตามลำดับ อันก่อให้เกิดภาวะฝนกรดดังตัวอย่างที่พบทั้งในอเมริกาและยุโรป ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ฝนกรดจะมีผลกระทบที่สำคัญกับระบบนิเวศน์ในน้ำโดยเฉพาะสิ่งมีชีวิตซึ่งจะเกิดผลกระทบมากหรือน้อยนั้นยังขึ้นกับชนิดของดินหรือหินที่น้ำอยู่กล่าวคือ บริเวณที่เป็นหินปูนจะประกอบด้วแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ซึ่งสามารถทำให้น้ำเป็นกลางได้เนื่องจากมีสมบัติเป็นเบสจึงสามารถทำปฏิกิริยากับกรดในน้ำได้ดังสมการ

$$CaCO_3(s) \rightarrow H^+(aq) \rightarrow Ca_2^+(aq)+HCO_3^-(aq)$$

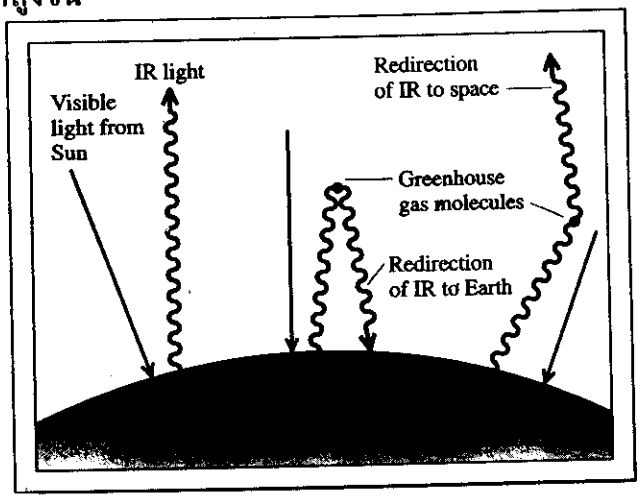
$$HCO_3^-+H^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) \rightarrow CO_2(aq)+H_2O(aq)$$



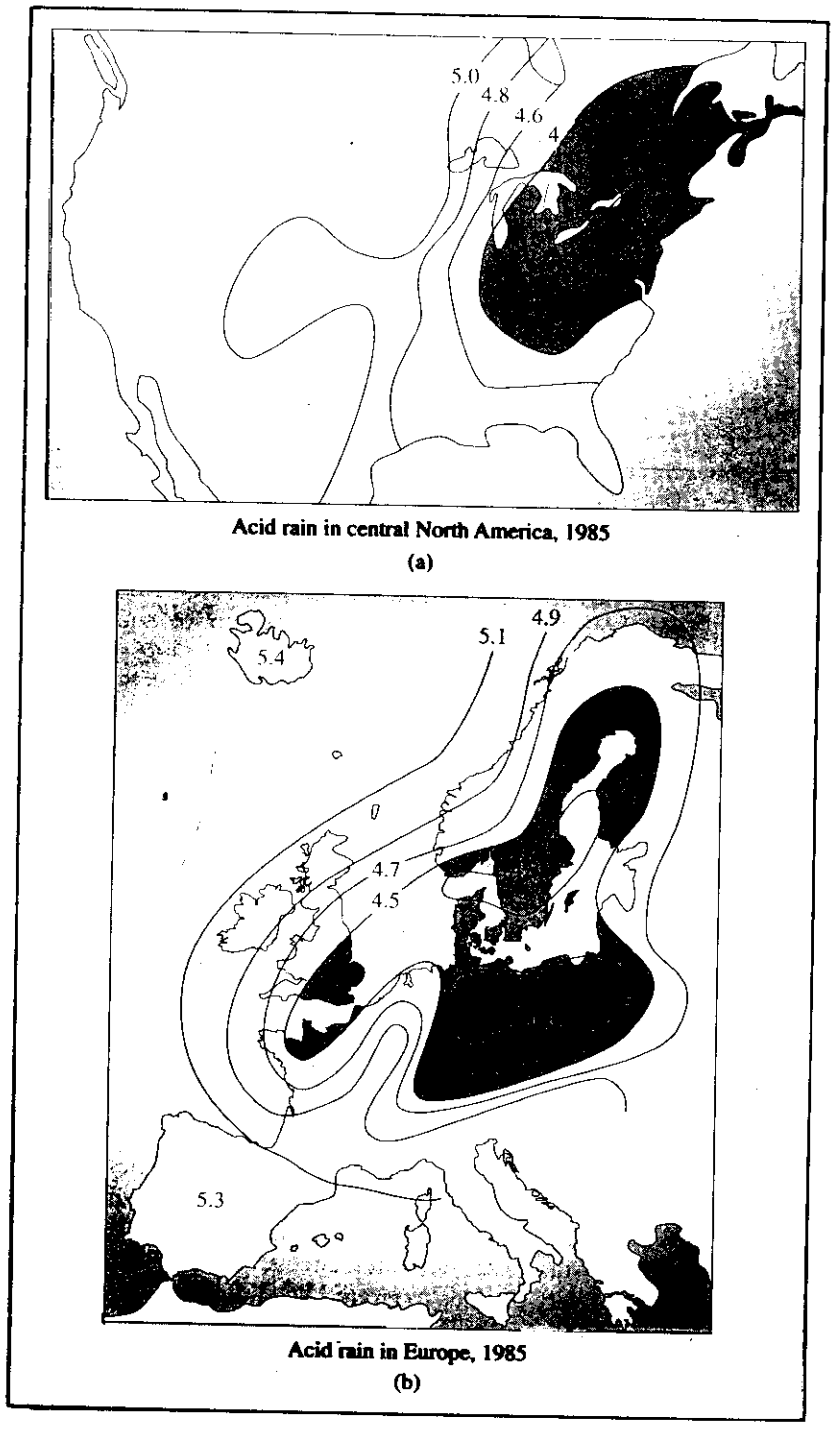
รูปที่ 2.11 การกระจายของความยาวคลื่นของแสงที่มาจากแสงอาทิตย์ (จุดไข่ปลา) และจาก ผิวโลกและอากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ (เส้นทึบ)

จากรูปที่ 2.11 ถ้าพิจารณาพลังงานแสงขาออก (เส้นทึบในรูป) เป็นรังสีในช่วงอินฟราเรดทั้งหมดโดยอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 4 μm ถึง 50 μm ซึ่งจัดเป็นช่วงรังสีความร้อน แต่พบว่ารังสีอินฟราเรดไม่ได้ถูกสะท้อนออกจากโลกทั้งหมดเนื่องจากจะถูกดูดซับโดยแก๊สบางประเภท เช่น CO_2 ในบรรยากาศ เมื่อแก๊สเหล่านี้ดูดซับรังสีอินฟราเรดไว้ไม่นานก็จะถูกปล่อยรังสีอินฟราเรดจากแก๊สที่ดูดซับนี้ในทิศทางที่ไม่เหมือนกันดังแสดงในรูปที่ 2.12

ดังนั้นรังสีความร้อนอินฟราเรดก็จะถูกดูดซับบนพื้นโลกอีกครั้งหนึ่งจึงทำให้อากาศและผิวโลกมีอุณภูมิที่สูงขึ้น



รูปที่ 2.12 ทิศทางของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกบนโลก



รูปที่ 2.10 แสดงพีเอชของฝนกรดที่เกิดใน (a) อเมริกาเหนือ (b) ยุโรป

(2) ความเป็นกรดของน้ำจะไปลดความสามารถในการเจริญเติบโตของพืชบางชนิดและระบบน้ำจืด เนื่องจากไปมีผลให้น้ำลดลงโดยการลดปริมาณ DOC (dissolved organic carbon) ที่บริเวณผิวน้ำ ซึ่งดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตได้เมื่อลดปริมาณลงประกอบกับภาวะเรือนกระจกร่วมด้วยจึงทำให้ลำธารเล็กๆ ซึ่งเป็นแหล่งของทะเลสาบค่อยๆ หายไป

(3) มีผลต่อต้นไม้เนื่องจากความเป็นกรดในดินทำให้เกิดการละลายของธาตุบางชนิดซึ่งไปขัดขวางการดูดอาหารของต้นไม้

(4) ความเป็นกรดในน้ำมีผลให้ธาตุอลูมิเนียมถูกละลายออกจากหินเพิ่มปริมาณมากขึ้นมีผลทำให้ปลาและพืชในน้ำมีปริมาณลดน้อยลง

2.4.1.5 คาร์บอนไดออกไซด์และสารอื่นที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์เรือนกระจก

(The greenhouse effect)

แนวคิดและกลไกในการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก

ปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดเมื่อรังสีความร้อนอินฟราเรดถูกสะท้อนกลับจากโลกแล้วถูกดูดซับโดยแก๊สที่มีในโลกจึงไม่สามารถที่จะถ่ายเทออกไปนอกโลกได้จึงทำให้อุณหภูมิภายในโลกสูงขึ้นกว่าปกติ กลไกการเกิดนี้อธิบายการเกิดเริ่มต้นที่ผิวของโลกและบรรยากาศพบว่าได้มีการเก็บพลังงานที่ได้จากแสงอาทิตย์เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าพลังงานสูงสุดจากแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก (Income solar radiation) นั้นจะอยู่ในช่วงของแสงที่ตามองเห็นระหว่าง 0.40 μm ถึง 0.75 μm และอีกช่วงหนึ่งเป็นรังสีอินฟราเรดที่มีช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 0.8 μm ถึง 3 μm จากรูปนี้แสดงให้เห็นได้คร่าวๆ ว่ารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงที่ส่องจากดวงอาทิตย์มากที่สุดคืออินฟราเรดและรังสีที่มองเห็นด้วยตา ส่วนรังสีอัลตราไวโอเลต (ความยาวคลื่น $< 0.4\mu$m) ถูกกรองออกที่ชั้นบรรยากาศสตราโตสเฟียร์และทำให้อากาศร้อนที่ชั้นนี้แทนที่จะร้อนที่ใกล้ผิวโลก ถ้าพิจารราจากความยาวคลื่นทั้งหมดจากแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลกพบว่า 50 % ของแสงจะถูกดูดซับที่ผิวโลก 20 % จะถูกดูดโดยแก๊สในบรรยากาศ เช่น โอโซนและออกซิเจนโมเลกุลในชั้นสตราโตสเฟียร์จะถูกดูดแสงอุลตราไวโอเลต รังสีอินฟราเรดจะถูกดูดกลืนโดยน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เหลืออีก 30 % จะถูกสะท้อนกลับจากโลกโดยทราย ก้อนเมฆ น้ำแข็ง หิมะ และวัตถุสะท้อนแสงอื่นๆ