

บทที่ 1

บทนำ

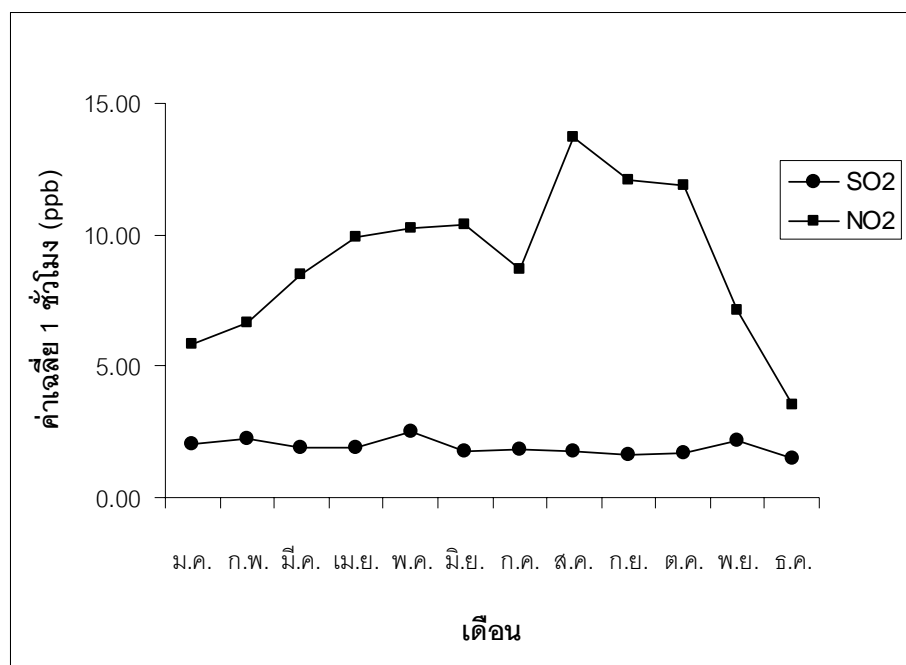
บทนำต้นเรื่อง

ปัญหามลพิษทางอากาศ เป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก การขยายตัวทางอุตสาหกรรม การเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของเมือง การจราจรที่คับคั่งขึ้น การใช้เชื้อเพลิงสกปรก กระบวนการอุตสาหกรรมที่ล้ำสมัย กระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้า ตลอดจนการขาดการกำหนดเขตอุตสาหกรรมและการบังคับใช้กฎหมายสิ่งแวดล้อม ล้วนมีส่วนทำให้คุณภาพอากาศในเมืองเสื่อมลง สุทธิลา ตุลยะเสถียร และคณะ (2544) กล่าวไว้ว่า สารมลพิษที่ส่งผลให้เกิดมลพิษทางอากาศ ที่พบเห็นกันอยู่ทั่วไป ได้แก่ ดีดีที ธาตุโลหะหนัก (ตะกั่ว แคดเมียมปรอท อลูมิเนียม ฯลฯ) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ฝุ่น เหม่า และควัน สถาบันวิจัยเพื่อการพัฒนาประเทศไทย ประเมินว่า กิจกรรมขนส่งเป็นแหล่งปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์สูงสุด คือ ร้อยละ 60 ของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด Schwedt (2001) กล่าวไว้ว่า การเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงทำให้เกิด CO_2 , H_2O , N_2 และ O_2 99% รวมไปถึง CO 0.85%, NO_x 0.8% และ Hydrocarbon 0.5%) และเป็นแหล่งปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด ร้อยละ 32 ในขณะที่โรงไฟฟ้าและอุตสาหกรรมเป็นแหล่งปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ร้อยละ 26 และ ร้อยละ 23 ตามลำดับ โรงไฟฟ้าเป็นแหล่งปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์มากที่สุดรองลงมาคือโรงงานอุตสาหกรรม (สุทธิลา ตุลยะเสถียร และคณะ, 2544)

จากการศึกษาของกรมควบคุมมลพิษพบว่าในปี 2543 พื้นที่ทั่วประเทศที่มีอัตราการระบายก๊าซออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x) 344,000 ตันต่อปี และคาดว่าในปี 2554 จะมีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 65 หรือเท่ากับ 566,000 ตันต่อปี ซึ่งร้อยละ 50 มีแหล่งกำเนิดจากภาคการผลิต โดยในพื้นที่กรุงเทพมหานครและปริมณฑลมีค่าการระบาย SO_x ในปี 2543 เท่ากับ 107,000 ตันต่อปี และคาดว่าจะเพิ่มขึ้นเป็น 113,000 ตันต่อปี ในปี 2554 หรือเพิ่มขึ้นร้อยละ 6 สำหรับอัตราการระบายของก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในกรุงเทพและปริมณฑล พบว่าแหล่งกำเนิดใหญ่มาจากยานพาหนะ โดยในปี 2543 มีค่าการระบาย NO_x เท่ากับ 398,000 ตันต่อปี และในปี 2554 คาดว่าจะมีค่าเท่ากับ 389,000 ตันต่อปี ซึ่งลดลงร้อยละ 2 เนื่องจากมาตรฐานการบังคับใช้

ยานพาหนะให้มีการระบาย NO_x ตามมาตรฐานยูโร 3 (EURO 3) โดยที่น้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าซัลเฟอร์ต่ำลง (ปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินไม่เกิน 150 ppm) และจากผลการวิเคราะห์จากแบบจำลองพบว่า การตกสะสมของซัลเฟอร์ทั้งแบบเปียกและแห้งของประเทศไทยในสภาวะปกติปี 2543 พบว่ามีค่าสูงสุดเท่ากับ 959 มิลลิกรัมซัลเฟอร์ต่อตารางเมตร ในบริเวณพื้นที่ฉะเชิงเทรา และชลบุรี สำหรับบริเวณพื้นที่กรุงเทพ และปริมณฑลในปี 2543 มีค่าสูงสุดเท่ากับ 3,329 มิลลิกรัมซัลเฟอร์ต่อตารางเมตร (สำนักงานจัดการคุณภาพอากาศและเสียง, 2546)

อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลาเป็นหนึ่งในเมืองที่มีการขยายตัวอย่างรวดเร็วของประเทศไทย คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติได้ประกาศให้อำเภอหาดใหญ่เป็นเขตควบคุมมลพิษในปี 2535 (สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2535) ในปี พ.ศ. 2528 สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมได้ศึกษาค่าความเป็นกรดต่างของน้ำฝนในจังหวัดสงขลา พบว่ามีค่าพีเอชเท่ากับ 4.5 ซึ่งจัดว่ามีสภาพความเป็นกรดค่อนข้างสูง เพรซิพิชั่น คณาธารณา และ สุเมธ เจริญนัทรชัย (2528) ศึกษาปริมาณโลหะหนักในน้ำฝนจากบริเวณต่างๆ ในเขตอำเภอหาดใหญ่ พบว่ามีระดับตะกั่วอยู่ในช่วง 0.010 – 0.045 มิลลิกรัมต่อลิตร แคดเมียม 1.63×10^{-4} – 2.25×10^{-3} มิลลิกรัมต่อลิตร และสังกะสี 0.008 – 0.022 มิลลิกรัมต่อลิตร และจากรูปที่ 1.1 แสดงปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไนโตรเจนไดออกไซด์ เฉลี่ยแต่ละเดือน (ppb/ชั่วโมง) ในปี พ.ศ. 2546



รูปที่ 1.1 ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไนโตรเจนไดออกไซด์ ใน อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา ปี พ.ศ.

2546

ที่มา: กรมควบคุมมลพิษ (2547)

การศึกษาองค์ประกอบของน้ำฝนเพื่อบ่งชี้ถึงคุณภาพอากาศถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง Nailk และคณะ. (2002) กล่าวว่าไว้ว่า น้ำฝนมีประโยชน์ในการเป็นตัวสะสมสารประกอบทางเคมีของบรรยากาศ ดังนั้นผลการวิเคราะห์น้ำฝนก็จะช่วยแสดงให้เห็นถึงสภาวะทางเคมีของอากาศได้ เช่นเดียวกับนักวิจัยหลายท่านที่ได้เลือกน้ำฝนเป็นตัวอย่งในการวิเคราะห์และประเมินสภาวะของอากาศ Jackson (2000) กล่าวว่าไอออนหลักที่พบในน้ำฝนคือ ไฮโดรเนียมไอออน, โซเดียม, แอมโมเนียม, โปแทสเซียม, แคลเซียม, แมกนีเซียม, คลอไรด์, ไนเตรต และ ซัลเฟต

เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์หาปริมาณแคตไอออนและ แอนไอออนในอากาศและในน้ำ United States Environmental Protection Agency (USEPA) ในสหรัฐอเมริกาเลือกใช้ เทคนิคนี้เป็นวิธีการมาตรฐานในการวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ ฟอสเฟต ไนเตรต และซัลเฟต (Dionex, 2003) เนื่องจากวิธีการเดิมๆ ที่ทำอยู่ต้องใช้เวลาและอุปกรณ์เป็นจำนวนมากโดยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีถูกพัฒนาขึ้นมาจากเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange chromatography) อาศัยหลักการการเคลื่อนที่ของสารที่ต่างกันในตัวดูดซับตัวเดียวกัน และใช้ตัวชะตัวเดียวกัน ความหลากหลายของเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี คือใช้ตัวตรวจวัดได้หลายชนิด ได้แก่ Conductivity, Amperometry และ UV/vis Absorbance จึงสามารถวิเคราะห์ไอออนที่สามารถละลายได้หลายประเภท ได้แก่ แอนไอออน แคตไอออน โลหะแทรนซิชัน และพวกกรดอินทรีย์และเบสอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี อยู่ที่ระดับต่ำถึงส่วนในพันล้านส่วน ($\mu\text{g L}^{-1}$) ร้อยละการได้กลับคืนเท่ากับ 80 – 110 % ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงจาก ต่ำสุดส่วนในพันล้านส่วนถึงส่วนในล้านส่วน ($\mu\text{g L}^{-1}$ – mg L^{-1}) (Jackson, 2000)

การตรวจเอกสาร

1. มลสารในอากาศและแหล่งกำเนิด

วินัย วีระวัฒนานนท์ และ บานชื่น สีพันม่วง (2537) กล่าวไว้ว่าอากาศที่จัดว่ามีคุณภาพดีที่มีอยู่ในธรรมชาติประกอบไปด้วยไนโตรเจน (N_2) 78.09 %, ออกซิเจน (O_2) 20.94 %, ก๊าซเฉื่อย (inert gas) 0.93 %, คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) 0.03 % ดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ปริมาณของก๊าซในอากาศที่ระดับน้ำทะเล

Gas	Volume Percent in Air
Nitrogen (N_2)	78.084
Oxygen (O_2)	20.948
Argon (Ar)	0.934
Carbon dioxide (CO_2)	0.036
Neon (Ne)	0.0018
Helium (He)	0.0005
Methane (CH_4)	≈ 0.0002
Sulfur dioxide (SO_2)	0 – 0.0001
Krypton (Kr)	0.0001
Hydrogen (H_2)	≈ 0.00005
Nitrous oxide (N_2O)	≈ 0.00003
Carbon monoxide (CO)	≈ 0.00001
Nitrogen dioxide (NO_2)	0 – 0.000002
Ammonia (NH_3)	≈ 0.000001
Ozone (O_3)	0 – 0.000001

ที่มา: Berner (1996)

แต่ในปัจจุบันนี้คุณภาพของอากาศได้เปลี่ยนแปลงไปมาก ด้วยการปนเปื้อนของมลสารที่เกิดจากกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์เอง โดยมลสารดังกล่าวมีรูปแบบอยู่ 3 ชนิดด้วยกันคือ มลสารในรูปของก๊าซ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ออกไซด์ของไนโตรเจน ไอระเหย

ของสารพิษต่างๆ เป็นต้น มลสารในรูปของแอโรซอล (aerosol) ได้แก่ อนุภาคของแข็งที่แขวนลอยในอากาศ และมลสารในรูปของของเหลว หรือของแข็งที่สามารถละลายน้ำได้ เช่น อนุภาคซัลเฟต อนุภาคไนเตรต สารกรดในอากาศ (สุทธิลา ตุลยะเสถียร และคณะ, 2544) โดยแหล่งมลสารที่ทำให้อากาศเสียมีแหล่งกำเนิดต่างๆ ดังนี้

1) แหล่งธรรมชาติ (terrestrials source)

เช่น การเกิดภูเขาไฟระเบิด ไฟไหม้ป่า การนำเปื้อยและการหมัก การปลิวกระจายของดิน การระเหยของพืช เป็นต้น

2) แหล่งที่มนุษย์สร้างขึ้น (anthropogenic source)

2.1) จากการคมนาคมขนส่ง เกิดจากยานพาหนะที่ขับเคลื่อนด้วยเครื่องยนต์ เช่น รถยนต์ เครื่องบิน ยานพาหนะที่เพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมากนี้ทำให้มีไอเสียออกสู่บรรยากาศอย่างมาก ก๊าซพิษสำคัญที่ออกจากไอเสียของยานพาหนะได้แก่คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน ออกไซด์ของไนโตรเจน และออกไซด์ของกำมะถัน เป็นต้น

2.2) จากโรงงานอุตสาหกรรม โรงงานอุตสาหกรรมเป็นแหล่งสำคัญที่ปล่อยสิ่งเจือปนออกมาสู่บรรยากาศทำให้อากาศเสีย เช่น โรงงานอุตสาหกรรมเคมี โรงงานอุตสาหกรรมโลหะ โรงงานปูนซีเมนต์ โรงงานอุตสาหกรรมน้ำมัน โรงงานอุตสาหกรรมอาหาร ซึ่งจากขบวนการผลิตจะปล่อยสารมลพิษออกมาในรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกไซด์ของกำมะถัน ไฮโดรคาร์บอน ออกไซด์ของไนโตรเจน ฝุ่นละออง เขม่า คาร์บอน ไอของสารประกอบประเภทตะกั่ว ไอของกรด เป็นต้น ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ และคณะ (2542) ได้สรุปมลสารเฉพาะชนิดและ อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องไว้ในตารางที่ 1.2

2.3) จากขบวนการผลิตที่ทำให้เกิดฝุ่นเช่น การบด การก่อสร้าง โรงโม่หิน การระเบิดหิน ทำให้เกิดเศษผงละอองในบรรยากาศ

2.4) เกิดจากกิจกรรมด้านการเกษตรเช่น การฉีดยาฆ่าแมลง ยาปราบวัชพืช การเผาไร่นา ทำให้เกิดฝุ่นละอองและสารพวกไฮโดรคาร์บอน

2.5) เกิดจากการระเหยของก๊าซบางชนิดเช่น น้ำมันเชื้อเพลิงดี แลคเกอร์ ในการพ่นรถยนต์ พบว่ามีปริมาณของไฮโดรคาร์บอนระเหย จากสีถึง 560 กก./ตัน

2.6) เกิดจากมูลฝอยและของเสียเช่น กองมูลฝอย การเผามูลฝอย บ่อน้ำเสีย ฯลฯ

ตารางที่ 1.2 มลสารเฉพาะชนิด และอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้อง

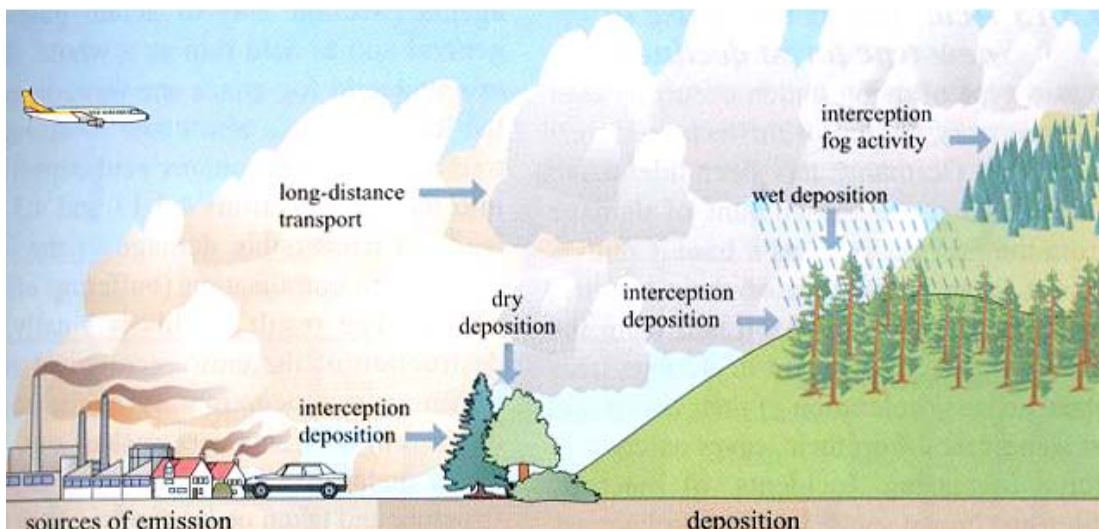
ชื่อของสาร	สูตรเคมี	อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้อง
ไฮโดรเจนฟลูออไรด์	HF	อุตสาหกรรมปุ๋ย เซรามิก อลูมิเนียม
ไฮโดรเจนซัลไฟด์	H ₂ S	โรงกลั่นน้ำมัน อุตสาหกรรมก๊าซ แอมโมเนีย โรงงานเยื่อกระดาษ
ซีลีเนียมไดออกไซด์	SeO ₂	โรงงานถลุงโลหะ อุตสาหกรรมเคมี
ไฮโดรเจนคลอไรด์	HCl	อุตสาหกรรมโซดาไฟ กระบวนการพลาสติก
ไนโตรเจนไดออกไซด์	NO ₂	การผลิตกรดดินประสิว อุตสาหกรรมต่างๆ ที่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิง
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	SO ₂	การผลิตกรดกำมะถัน อุตสาหกรรมที่ใช้น้ำมันเตาเป็นเชื้อเพลิง อุตสาหกรรมโลหะ โรงงานเยื่อกระดาษ
คลอรีน	Cl ₂	อุตสาหกรรมโซดาไฟ และอุตสาหกรรมเคมีอื่นๆ
ซิลิคอนเตตระฟลูออไรด์	SiF ₄	อุตสาหกรรมปุ๋ย
ฟอสจีน	COCl ₂	อุตสาหกรรมย้อมสี การสังเคราะห์สารอินทรีย์
คาร์บอนไดซัลไฟด์	CS ₂	การผลิตคาร์บอนไดซัลไฟด์ ตัวทำละลาย การฆ่าเชื้อของพืช (plant fumigation)
ไฮโดรเจนไซยาไนด์	HCN	การผลิตกรด hydrocyanic การผลิตเหล็ก อุตสาหกรรมก๊าซ อุตสาหกรรมเคมี
แอมโมเนีย	NH ₃	ปุ๋ย การชุบโลหะ เวชภัณฑ์อินทรีย์ และอนินทรีย์ พิมพ์เขียว
ฟอสฟอรัสไตรคลอไรด์	PCl ₃	การผลิตเวชภัณฑ์ ฟอสฟอรัสไดคลอไรด์
ฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์	PCl ₅	ฟอสฟอรัสไตรคลอไรด์ ฟอสฟอรัสไดออกไซด์
ฟอสฟอรัสเหลือง	P ₄	การถลุงฟอสฟอรัส การผลิตสารประกอบฟอสฟอรัส
คลอโรซัลฟิวริก	HSO ₂ Cl	การผลิตเวชภัณฑ์ การผลิตสีย้อม chlorosulfuric acid
ฟอร์มัลดีไฮด์	HCHO	การผลิตฟอร์มาลิน หนัง ยางสังเคราะห์

ตารางที่ 1.2 (ต่อ)

ชื่อของสาร	สูตรเคมี	อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้อง
อะโครลีน	CH ₂ CHCHO	การผลิต acrylic acid ยางสังเคราะห์ การผลิต วาร์นิช (Varnish)
ไฮโดรเจนฟอสไฟด์	PH ₃	การผลิตกรดฟอสฟอริก
เบนซีน	C ₆ H ₆	โรงกลั่นน้ำมัน การผลิตฟอร์มาลิน อุตสาหกรรม สี ตัวทำละลายอินทรีย์
เมทานอล	CH ₃ OH	การผลิตเมทานอล การผลิตฟอร์มาลิน อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมยางสังเคราะห์
กรดกำมะถัน (มี SO ₃)	H ₂ SO ₄	การผลิตกรดกำมะถัน อุตสาหกรรมปุ๋ย โรงงาน สารอินทรีย์
โบรมีน	Br ₂	สีย้อม เวชภัณฑ์ สารเคมีเกษตร
คาร์บอนมอนอกไซด์	CO	อุตสาหกรรมก๊าซ การถลุงโลหะ การสันดาป ภายใน
ฟีนอล	C ₆ H ₅ OH	อุตสาหกรรม Tar ยาเคมี อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมยางสังเคราะห์
ไพรีดีน	C ₅ H ₅ N	อุตสาหกรรมเภสัช เคมี
เมอแคปเทน (mercaptan)	C ₂ H ₅ SH	น้ำมัน ปิโตรเลียม เภสัช

ที่มา: ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ และคณะ (2542)

นอกจากนั้น ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ และคณะ (2542) ได้กล่าวไว้ในบางกรณีมลสารในรูปของก๊าซอาจเปลี่ยนเป็นแอโรซอลได้ด้วยกระบวนการทางเคมีและกายภาพ และเมื่อเวลาผ่านไปมลสารเหล่านี้อาจถูกกำจัดจากอากาศด้วยกระบวนการต่อไปนี้ คือ ถูกชะล้างโดยน้ำฝน เกาะติดกับฝน (wet deposition) ดูดกลืน (absorption) ดูดซับ (adsorption) และจับเกาะบนพื้นดิน น้ำหรือพืช (dry deposition) การประเมินคุณภาพอากาศจากคุณภาพน้ำฝนจึงเกิดขึ้น รูปที่ 1.2 แสดงการตกสะสมของฝนกรด



รูปที่ 1.2 การตกสะสมของฝนกรด

ที่มา: Schwedt (2001)

Molales และคณะ (1998) กล่าวว่า น้ำฝนมีบทบาทสำคัญในการใช้ตรวจสอบสารประกอบที่ละลายน้ำได้ในบรรยากาศ เช่นเดียวกับ Rocha และคณะ (2003) ที่กล่าวไว้ว่าน้ำฝนมีบทบาทในการเคลื่อนย้ายสารที่ก่อให้เกิดมลพิษออกจากบรรยากาศ และได้อ้างถึงการวิจัยของ Robert Boyle ที่ตรวจสอบสารประกอบของซัลเฟอร์ และสารกรดในอากาศและในน้ำฝน ก่อนศตวรรษที่ 17 และงานวิจัยเกี่ยวกับฝนกรดของ Robert Smith ในศตวรรษที่ 19 ด้วย นอกจากนี้ยังมีนักวิจัยจำนวนไม่น้อยที่เลือกใช้น้ำฝน เป็นตัวอย่างในการประเมินคุณภาพอากาศ เช่น Galloway และคณะ, 1984; Ayres และคณะ, 1995; Galpin และ Turner, 1999; Alastuey และคณะ 2001 เป็นต้น (อ้างโดย Zunckel *et al.*, 2003)

2. เคมีของน้ำฝน

2.1 การเกิดฝน

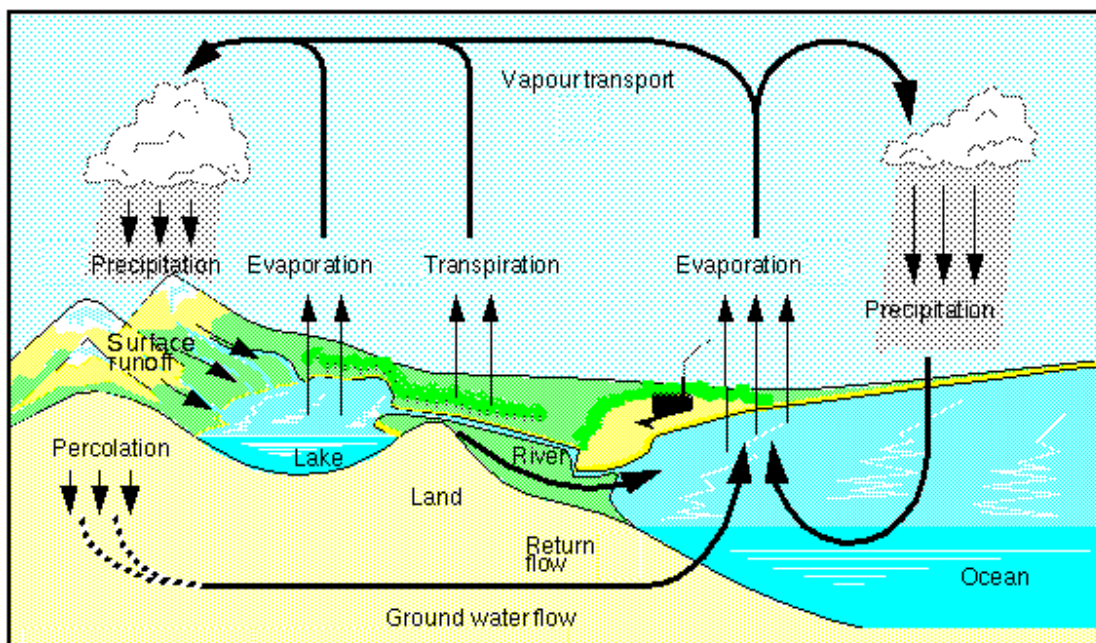
Neiburger และคณะ (1973) อ้างโดย Berner (1996) กล่าวว่าหยดน้ำในก้อนเมฆปกติมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 - 10 μm และอาจมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ได้ถึง 20 μm แต่ก็ยังเล็กมากเกินกว่าที่จะตกลงสู่พื้นดิน การจะเกิดฝนได้นั้นต้องเกิดกระบวนการที่ทำให้หยดน้ำใหญ่พอ หรือโดยเฉลี่ยแล้วต้องมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหยดน้ำประมาณ 1000 μm จึงจะกลั่นตัวลงมาเป็นฝนได้ การกลั่นตัวของหยดน้ำจะทำให้เกิด หยาดน้ำฟ้า (precipitation) ซึ่งได้แก่ หมอก เมฆ หิมะ ฝน ฝนแข็ง น้ำค้าง น้ำค้างแข็ง ลูกเห็บ การเกิดหยาดน้ำฟ้า ต้องประกอบด้วย

ปัจจัยที่จำเป็น 3 ประการคือ ไอน้ำในอากาศ กลวิธีในการควบแน่น (mechanism of condensation) และแกนควบแน่น (condensation nuclei) โดยการควบแน่นของไอน้ำอิมิตัวเป็นหยดน้ำในเมฆ (cloud droplets) เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ บนอนุภาคแขวนลอยในบรรยากาศที่มีสมบัติในการดูดความชื้นหรือละลายน้ำได้ดี เนื่องจากอนุภาคชนิดนี้ ทำหน้าที่เป็นแกนควบแน่นของไอน้ำที่มีความชื้นสัมพัทธ์ไม่สูงมากนักได้ด้วยอย่าง เช่น อนุภาคของโซเดียมคลอไรด์

การเกิดฝนแบ่งออกได้เป็น 4 ชนิดได้แก่ ฝนที่เกิดจากการพาความร้อน (conventional rain) ฝนภูเขา (relief rain) ซึ่งเกิดจากอากาศยกตัวขึ้นตามภูเขาที่ขวางทางลม ทำให้เย็นลง เมื่อมีไอน้ำมากพอก็จะกลั่นตัวกลายเป็นฝนซึ่งจะตกมากทางด้านต้นลมคือบริเวณหน้าเขา ฝนพายุหมุน (cyclonic rain) เกิดจากการไหลวนของกระแสอากาศขึ้นสู่เบื้องบนเป็นบริเวณกว้าง และกลั่นตัวเป็นฝนตกหนัก และสุดท้ายคือ ฝนแนวอากาศ (frontal rain) เกิดจากมวลอากาศที่มีอุณหภูมิต่างกันมาปะทะกัน ทำให้มวลอากาศที่มีอุณหภูมิต่ำยกตัวขึ้นเหนือมวลอากาศที่เย็นกว่า ทำให้ควบแน่นกลายเป็นเมฆและฝน ซึ่งได้แก่ฝนที่เกิดจากแนวอากาศร้อน (warm front) ฝนที่เกิดจากแนวอากาศหนาว (cold front) และฝนที่เกิดจากแนวอากาศรวม (occluded front)

(ยุพดี เสตพรพรณ, 2542)

นิวัติ เรืองพานิช (2541) กล่าวไว้ว่า น้ำเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีการหมุนเวียนเคลื่อนที่จากที่แห่งหนึ่ง ไปอีกแห่งหนึ่ง จากสถานะหนึ่งไปเป็นสถานะหนึ่ง ที่เรียกว่า วัฏจักรน้ำ ดังรูปที่ 1.3 น้ำจากทะเลและมหาสมุทร ซึ่งมีพื้นที่สามในสี่ส่วนของพื้นที่โลก จะถูกแดดเผาจนระเหยเป็นไอขึ้นสู่บรรยากาศ จับตัวกันเป็นก้อนเมฆ และถูกพัดพาไปกระทบความเย็น แล้วกลั่นตัวลงมาเป็นฝนตกลงสู่พื้นผิวโลก



Courtesy Erich Roeckner, Max Planck Institute for Meteorology

รูปที่ 1.3 วัฏจักรของน้ำ

ที่มา: <http://www.educ.uvic.ca/faculty/mroth/438/WEATHER/precdef.htm>

2.2 กระบวนการตกสะสม (deposition)

โดยปกติแล้วกระบวนการตกสะสมของมลสารในบรรยากาศ มีด้วยกัน 2 กระบวนการคือการตกสะสมเปียก (wet deposition) และการตกสะสมแห้ง (dry deposition) Schnoor (1996) กล่าวไว้ว่า การตกสะสมเปียก เกิดขึ้นเมื่อสารมลพิษตกลงสู่พื้นดินหรือพื้นน้ำโดยฝน หิมะ หมอก น้ำค้าง หรือ ลูกเห็บ ส่วนการตกสะสมแห้งเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของก๊าซและแอโรซอลตกลงสู่พื้นโลกโดยการพัดพาของลม การแพร่ หรือตกลงมาด้วยแรงโน้มถ่วงของโลก โดยไม่มีการรวมตัวกับน้ำตกสะสมบนผิวดิน ต้นไม้ สิ่งก่อสร้าง รวมถึงเข้าสู่ระบบของสิ่งมีชีวิต (Schnoor, 1996)

ในกระบวนการตกสะสมเปียก (wet deposition) ขณะที่น้ำในอากาศควบแน่นและกลั่นลงมาเป็นฝน จะมีละอองของไอออนและแก๊สที่ละลายน้ำได้สะสมอยู่ ถ้าการสะสมดังกล่าวเกิดขึ้นภายในก้อนเมฆก่อนที่จะตกลงมาเป็นฝน โดยเกิดแกนกลาง (nuclei) ก่อนที่จะมีละอองน้ำมาเกาะรอบแกนกลางแล้วกลายเป็นเม็ดฝน แกนกลางเหล่านี้ก็คืออนุภาคมลสารต่างๆ เช่น ซัลเฟต ไนเตรต เรียกกระบวนการนี้ว่า การตกเป็นฝน (rainout) และถ้าการสะสมหรือการละลายน้ำของมลสารต่างๆ เกิดขึ้นที่ระดับต่ำกว่าก้อนเมฆเรียกกระบวนการนี้ว่า การล้างด้วยฝน (washout) (Berner, 1996.; วงศ์พันธ์ ลิ้มปเสนีย์ และคณะ, 2540) Junge (1963) อ้างโดย Berner (1996) กล่าวว่า ธาตุที่พบในน้ำฝนที่เกิดจากการตกเป็นฝน (rainout) มีปริมาณน้อยกว่าธาตุใน

น้ำฝนที่เกิดจากกระบวนการล้างด้วยฝน (washout) เนื่องจากหยดน้ำในบรรยากาศและหยดน้ำฝนมีขนาดเล็กมาก จึงมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากพอที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างหยดน้ำและบรรยากาศ และในกระบวนการเกิด washout หยดน้ำฝนมีโอกาสแลกเปลี่ยนกับแก๊สมากกว่า

2.3 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำฝน (chemical composition of rainwater)

Tanaka และคณะ (2001) กล่าวว่า ไอออนหลักที่พบในน้ำฝน ได้แก่ H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} และ SO_4^{2-} โดย Lewis (1981) อ้างโดย Berner (1996) ได้สรุปแหล่งที่มาของไอออนต่างๆ ในน้ำฝนไว้ดังตารางที่ 1.3 และ Berner (1996) ได้อ้างถึงการแบ่งชนิดไอออนตามแหล่งกำเนิดไว้ในตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.3 Primary Associations in Rain

Origin	Associations
Marine inputs	Cl – Na – Mg – SO_4
Soil inputs	Al – Fe – Si – Ca – (K, Mg, Na)
Biological inputs	NO_3 – NH_4 – SO_4 – K
Biomass burning	NO_3 – NH_4 – P – K – SO_4 – (Ca, Na, Mg)
Industrial pollution	SO_4 – NO_3 – Cl
Fertilizers	K – PO_4 – NH_4 – NO_3

ที่มา: Berner (1996)

ตารางที่ 1.4 แหล่งที่มาของไอออนชนิดต่างๆ ในน้ำฝน

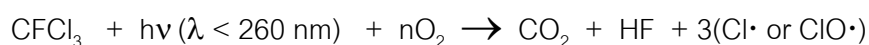
Ion	Origin		
	Marine Input	Terrestrial Inputs	Pollutive Inputs
Na ⁺	Sea Salt	Soil Dust	Biomass Burning
Mg ²⁺	Sea Salt	Soil Dust	Biomass Burning
K ⁺	Sea Salt	Biogenic aerosols	Biomass Burning
Ca ²⁺	Sea Salt	Soil Dust	Fertilizer
		Soil Dust	Cement manufacture
H ⁺	Gas Reaction	Gas Reaction	Fuel Burning
Cl ⁻	Sea Salt	-	Industrial HCl
SO ₄ ²⁻	Sea Salt	DMS, H ₂ S etc. from	Fossil Fuel Burning
	DMS from biological decay	biological decay	Biomass Burning
NO ₃ ⁻	N ₂ plus lightning	Volcanoes Soil Dust	
		NO ₂ from biological decay	Auto emissions, Fossil Fuels
NH ₄ ⁺	NH ₃ from biological activity	N ₂ plus lightning	Biomass Burning Fertilizer
		NH ₃ from Bacterial decay	NH ₃ fertilizers
PO ₄ ³⁻	Biogenic aerosols adsorbed on sea salt		Human, animal waste decomposition(combustion)
		Soil Dust	Biomass Burning
HCO ₃ ⁻	CO ₂ in air	CO ₂ in air	Fertilizer
	-	Soil Dust	-
SiO ₂ , Al, Fe		Soil Dust	Land Cleaning

ที่มา : Berner, 1996.

Berner (1996) กล่าวว่าไว้ว่า ก๊าซในบรรยากาศที่สำคัญคือ ซัลเฟต ไนเตรต และ แอมโมเนียม จึงขอกกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป ส่วนไอออนอื่นๆ ที่พบในน้ำฝนคือ F^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+}

2.3.1 ฟลูออไรด์ในน้ำฝน

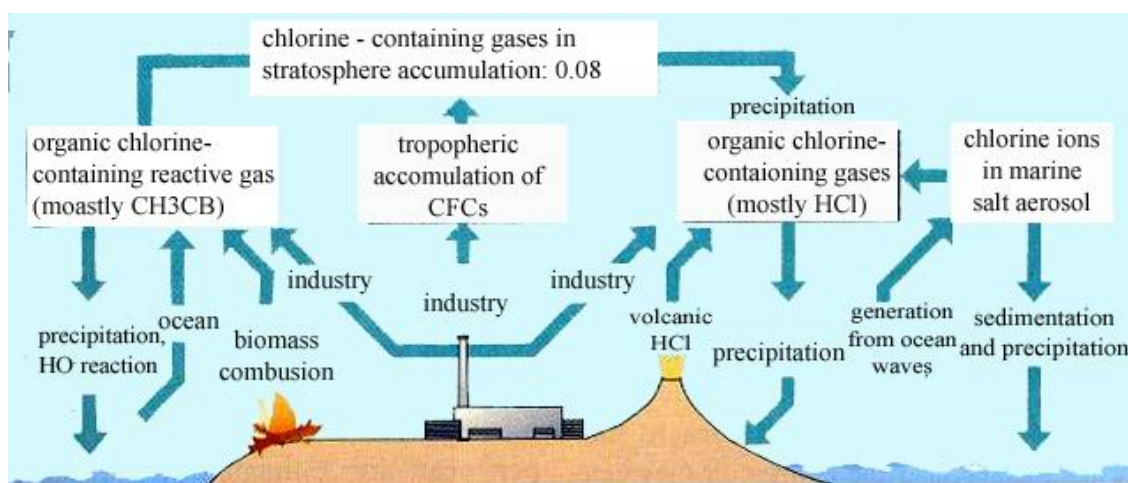
จากตารางที่ 1.2 จะเห็นว่าแหล่งกำเนิดของฟลูออไรด์ที่สำคัญคือโรงงานอุตสาหกรรม Gomez และ Corvillo (1996) กล่าวว่า อุตสาหกรรมหลักที่เป็นแหล่งปลดปล่อยฟลูออไรด์สู่สิ่งแวดล้อมคือ การเผาไหม้ของโรงงานผลิต อะลูมิเนียม เหล็ก ปุ๋ยซูเปอร์ฟอสเฟต เซรามิก ไยแก้ว สารเคมี การกลั่นน้ำมัน อุตสาหกรรมแร่ฟลูออโรสปาร์ (fluorspar) หรือฟลูออไรด์ (CaF_2) ส่วนอีกแหล่งคือลมที่พัดพาดินจากแหล่งเกษตรกรรมที่มีปุ๋ยซูเปอร์ฟอสเฟตปะปนอยู่เข้าสู่บรรยากาศ (www.lenntech.com, 1998) ในปี ค.ศ. 1980 ประเทศเนเธอร์แลนด์เกิดปัญหาฟลูออไรด์สะสมในบรรยากาศ ส่งผลให้เกิดความเสียหายต่อระบบนิเวศน์ การเกษตรกรรม และปลูสัตว์ นอกจากนี้โรงงานอุตสาหกรรมจะปล่อยไฮโดรเจนฟลูออไรด์โดยตรง ปฏิกริยาระหว่าง chlorofluorocarbon ($CFCl_3$) กับออกซิเจนในอากาศยังทำให้เกิดไฮโดรเจนฟลูออไรด์ได้ด้วย ดังสมการ



2.3.2 คลอไรด์ในน้ำฝน

คลอไรด์เป็นไอออนที่มีแหล่งที่มาสำคัญคือละอองเกลือจากทะเล โดยเฉพาะโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งถูกพัดพาไปไกลได้ถึง 3 กิโลเมตร (Schwedt, 2001) แต่แหล่งที่มนุษย์สร้างขึ้นก็ช่วยแพร่กระจายคลอไรด์ด้วยเช่นกัน เช่น โรงงานผลิตคลอรีน เตาเผาขยะ และโรงงานบำบัดน้ำเสีย ดังแสดงในตารางที่ 1.2 Schwedt (2001) กล่าวว่า แหล่งปลดปล่อยคลอไรด์ที่สำคัญคือ methyl chloride (chlorofan, CH_3Cl) โดยมีช่วงระยะเวลาคงอยู่ประมาณ 1 ปี นอกจากนั้นก็คือนกลุ่ม halogen hydrocarbon ซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการผลิตตัวทำละลาย เช่น fluoro/bromo/chlorohydrocarbon โดยเฉพาะ chlorohydrocarbon เช่น $CFCl_3$ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรมาก มีช่วงเวลาคงอยู่ถึง 60 - 100 ปี ซึ่งพบได้ในสารทำความเย็นและโฟม สามารถผ่านชั้นโทรโพสเฟียร์เข้าสู่ชั้นสตราโตสเฟียร์ได้โดยไม่สลายตัวแต่สามารถสลายตัวเป็น chlorine radicals ($Cl\cdot$) ได้ด้วยกระบวนการ photochemical ของแสงอาทิตย์ ($\lambda < 220 \text{ nm}$) ดังสมการข้างต้น โดย chlorine radicals จะเป็น

ตัวเร่งในการทำลายโอโซนก่อนที่จะตกลงมากลายเป็นกรดไฮโดรคลอริก (HCl) Paciga and Jervis (1976) อ้างโดย Berner (1996) กล่าวว่าคลอรีนในบรรยากาศ ไม่ได้มาจากทะเลของเกลือทะเลเท่านั้น แต่มาจากการเผาไหม้ของถ่านหิน และการเผาไหม้ไวนิลคลอไรด์ (vinyl chloride) ในเตาเผาขยะ รูปที่ 1.4 แสดงวัฏจักรของคลอรีนในบรรยากาศ



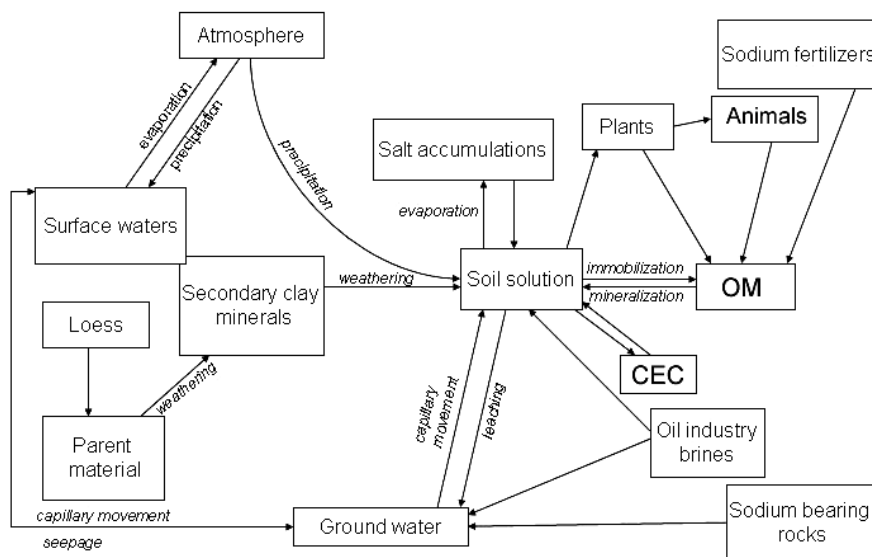
รูปที่ 1.4 วัฏจักรของคลอรีนในบรรยากาศ
ที่มา: Schwedt (2001)

2.3.3 โซเดียมในน้ำฝน

โซเดียม เป็นธาตุที่มีอยู่มากในเปลือกโลก (Williams J.C., 1996) และเป็นธาตุที่พบมากที่สุดใต้น้ำฝนเหนือทะเล (marine rain) ในขณะที่แคลเซียมเป็นแคตไอออนที่พบมากที่สุดใต้น้ำฝนเหนือพื้นดิน (inland rain) O'Neill (1993) กล่าวว่า ในน้ำทะเลมีปริมาณโซเดียมประมาณ 10.54 g dm^{-3} และคงอยู่ได้นานถึง 210×10^6 ปี เกลือโซเดียมนอกจากพบในรูปของโซเดียมคลอไรด์จากทะเลแล้วยังอยู่ในเกลือสินเธาว์ (sodium chloride, rock salt), โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, soda), โซเดียมบอเรต (sodium borate, borax), โซเดียมไนเตรต (sodium nitrate, NaNO_3) และ โซเดียมซัลเฟต (sodium sulfate, Na_2SO_4) (www.lenntech.com, 1998)

จากตารางที่ 1.3 และ 1.4 จะเห็นว่า นอกจากทะเลจากเกลือทะเลจะเป็นแหล่งกำเนิดของ Na^+ แล้ว ฝุ่นที่ถูกพัดพาสู่อากาศ รวมไปถึงการเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิตก็เป็นแหล่งที่ทำให้เกิด Na^+ ในน้ำฝนได้ด้วย Gambell (1962) อ้างโดย Berner (1996) กล่าวว่า ใน

Great basin ซึ่งตั้งอยู่บริเวณทางทิศตะวันตกของสหรัฐอเมริกา ซึ่งไม่มีอาณาเขตติดทะเล แต่กลับมีปริมาณ Na^+ มาก ทั้งนี้เนื่องมาจากบริเวณนี้แห้งแล้งมาก และเต็มไปด้วยหินภูเขาไฟ (igneous rock) และเกลือโซเดียมจากฝุ่นของหินใต้ท้องน้ำ จึงน่าจะสันนิษฐานได้ว่าแหล่งที่มาที่สำคัญของ Na^+ คือฝุ่น รูปที่ 1.5 แสดงวัฏจักรของโซเดียม



รูปที่ 1.5 วัฏจักรของโซเดียม
ที่มา: Raun และคณะ (2002)

2.3.4 โปแทสเซียมในน้ำฝน

จากตารางที่ 1.3 และ 1.4 แหล่งที่มาของโปแทสเซียมในน้ำฝน คือ ฝุ่น ละออง จากเกลือทะเล การเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิต และกระบวนการผลิตปุ๋ย O'Neill (1993) กล่าวไว้ว่า ในน้ำทะเลมีปริมาณโปแทสเซียม 0.39 g dm^{-3} มากเป็นอันดับที่ 4 ของแคตไอออนที่มีอยู่ในน้ำทะเล Berner (1996) กล่าวไว้ว่าแหล่งที่มาของโปแทสเซียมในบรรยากาศบริเวณเหนือพื้นดินมาจาก 5 แหล่งด้วยกัน คือ 1) การละลายของฝุ่น 2) ปุ๋ยที่มีส่วนผสมของโปแทสเซียมซึ่งปนเปื้อนอยู่ในดิน 3) เกสรดอกไม้ และ เมล็ดพันธุ์พืช 4) biogenic aerosols และ 5) การเกิดไฟฟ้า ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญของพื้นที่ในเขตร้อน

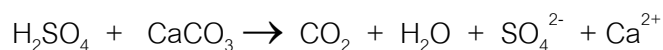
2.3.5 แมกนีเซียมในน้ำฝน

แมกนีเซียมเป็นธาตุที่พบบ่อยในหินแร่ เช่น dolomite, magnetite, olivine และ serpentine และพบในละอองจากเกลือทะเล ดังแสดงในตารางที่ 1.3 และ 1.4 O'Neill (1993)

กล่าวไว้ว่าในน้ำทะเลมีแมกนีเซียมอยู่ประมาณ 1.27 g dm^{-3} และมีระยะเวลาการคงอยู่ 15×10^6 ปี แต่ล่องจากเกลือทะเลไม่ใช่แหล่งกำเนิดสำคัญของ Mg^{2+} Berner (1996) กล่าวไว้ว่า ดินในผืนล่องเป็นแหล่งสำคัญของ Mg^{2+} เช่น Thornton and Eisenreich (1982) อ้างโดย Berner (1996) รายงานว่าใน North Dakota ที่มีการกระจายของผืนล่องจากดินในพื้นที่ทำเกษตรกรรมพบว่าปริมาณ Mg^{2+} ในน้ำฝนเท่ากับ 0.33 mg L^{-1} ซึ่งมากกว่าค่าที่พบในบริเวณทุ่งหญ้าทางทิศตะวันตกของแคนาดา (Munger and Eisenreich, 1983 อ้างโดย Berner, 1996) และเนื่องจากแมกนีเซียมเป็นธาตุสำคัญที่พบในเนื้อเยื่อพืช และสัตว์ การเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิตจึงเป็นแหล่งผลิต Mg^{2+} เช่นกัน (Williams T, 1996)

2.3.6 แคลเซียมในน้ำฝน

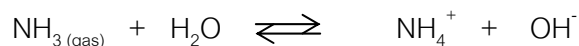
แคลเซียม เป็นแคตไอออนที่พบมากเป็นอันดับ 3 ในน้ำทะเล คือประมาณ 0.41 g dm^{-3} และมีระยะเวลาการคงอยู่ 1×10^6 ปี แต่ในธรรมชาติมักพบแคลเซียมอยู่ในรูปของสารประกอบ เช่น แร่แคลไซต์ (calcite, CaCO_3) ยิปซัม (gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) แร่แคลเซียมซัลเฟต (anhydrite, CaSO_4) แร่แคลเซียมฟลูออโรฟอสเฟต (apatite, $\text{Ca}_5\text{F}_2 \cdot 2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) ซึ่งเป็นแร่สำคัญที่ใช้ในการผลิตปุ๋ยฟอสเฟต ส่วนแร่ฟลูออไรต์ (CaF_2) เป็นแร่สำคัญที่ใช้ผลิตกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ดังนั้นแหล่งปลดปล่อยแคลเซียมไอออนที่สำคัญก็คือ ล่องจากเกลือทะเลผืนจากดิน การเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิง การเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิต ดังแสดงจากตารางที่ 1.3 และ 1.4 และที่สำคัญคือกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ที่ต้องใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ และการผลิตเซรามิกที่ต้องใช้สารประกอบแคลเซียมพวก wallastonite และ gehlenite (O'Neill, 1993) Berner (1996) กล่าวไว้ว่า ในกรณีที่มีกรดซัลฟิวริกในน้ำฝน CaCO_3 ที่ปะปนอยู่ในผืนก็จะถูกละลายดังสมการ



นอกจากนี้ Berner ได้กล่าวไว้อีกว่า Ca^{2+} ในน้ำฝน มาจากการละลายของผืนที่มียิปซัมปะปน (CaSO_4) และบางครั้งก็มาจาก CaCl_2 ส่วน Ca^{2+} ที่เกิดสารก่อมลพิษ ก็อาจเกิดจากการเผาไหม้ของถ่านหินซึ่งมีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบอยู่ประมาณ 0.4% ใน Menlo Park มลรัฐแคลิฟอร์เนีย Whitehead และ Feth (1964, อ้างโดย Berner, 1996) พบว่า Ca^{2+} มาจากกระบวนการผลิตยิปซัมและซีเมนต์ ส่วน Barrie และ Hales (1984, อ้างโดย Berner, 1996) พบว่าปริมาณ Ca^{2+} ในน้ำฝนที่ Great Lake-St. Lawrence มาจาก CaCl_2 road salt

2.3.7 แอมโมเนียมในน้ำฝน

แอมโมเนียม (NH_4^+) เป็นสารประกอบไนโตรเจนอีกตัวที่พบในน้ำฝน เกิดจากปฏิกิริยาของ ก๊าซแอมโมเนีย (NH_3) กับน้ำ



จากปฏิกิริยาข้างต้น ทำให้เกิด OH^- ทำให้ค่าความเป็นกรดต่างของน้ำฝนเพิ่มขึ้น จากการศึกษาของ Junge (1963) อ้างโดย Berner (1996) ถ้ามีก๊าซแอมโมเนียในอากาศประมาณ $3 \mu\text{g m}^{-3}$ จะทำให้ค่าความเป็นกรดต่างของน้ำฝนมีค่าสูงประมาณ 8.5 แต่ก๊าซแอมโมเนียก็ไม่ใช่ตัวควบคุมค่าความเป็นกรดต่าง ก๊าซ CO_2 , NO_x และ SO_2 มีผลต่อค่าความเป็นกรดต่างของน้ำฝนมากกว่า

ก๊าซแอมโมเนียละลายในน้ำฝนได้ง่าย โดยจะคงอยู่ในบรรยากาศประมาณ 6 วันก่อนจะเปลี่ยนเป็น NH_4^+ และ NH_4^+ ก็จะเข้าสู่ผืนภายใน 5 วัน Berner (1996) และ NH_4^+ ในแอโรซอลสามารถเคลื่อนที่ได้ไกลถึง 5000 กิโลเมตร ก่อนที่จะตกสะสมมากับฝนและในรูปการตกสะสมแห้ง (Lise และ Galloway, 1993 อ้างโดย Berner, 1996))

แหล่งที่มาของก๊าซแอมโมเนียในอากาศ ได้แก่

1. การย่อยสลายของเสียจากสัตว์และมนุษย์ด้วยแบคทีเรีย
2. การย่อยสลายสารประกอบไนโตรเจนในดินด้วยแบคทีเรีย
3. ปุ๋ยยูเรีย
4. การเผาไหม้ของถ่าน
5. การเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิต

Healy และคณะ (1970) อ้างโดย Berner (1996) กล่าวว่าไว้ว่า ยูเรียจากของเสียของสัตว์และการเน่าเปื่อยของสัตว์เป็นแหล่งกำเนิดสำคัญของแอมโมเนียในบรรยากาศ ส่วนการปลดปล่อยแอมโมเนียจากดินเป็นผลของกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ในดินของแบคทีเรีย การเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของถ่านหินก็มีส่วนทำให้เกิดแอมโมเนีย การเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงทำให้เกิดแอมโมเนียปริมาณต่ำ (Healy *et al.*, 1970; Junge 1963 อ้างโดย Berner 1996) แต่การเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิตทำให้เกิดแอมโมเนียคิดเป็น 80% ของการเกิดการเผาไหม้ Quinn และคณะ (1990) อ้างโดย Berner (1996) พบว่าพื้นผิวของน้ำทะเลเป็นแหล่งปลดปล่อยก๊าซแอมโมเนียเช่นกัน ตารางที่ 1.5 แสดงปริมาณ NH_4^+ จากพื้นที่ต่างๆ

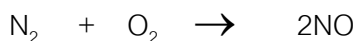
ตารางที่ 1.5 ปริมาณการตกสะสมของแอมโมเนียม (NH_4^+)

Continent	$[\text{NH}_4^+]$ (mg L^{-1})
Africa	0.3
Asia:	
Clean	0.3
Polluted	0.4
Europe: Polluted	0.65
North America:	
Clean	0.2
Polluted	0.3
South America	0.2
Antarctica	0.01
Australia	0.05

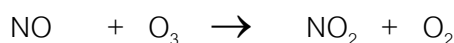
ที่มา: Berner (1996)

2.3.8 ไนโตรเจนในน้ำฝน

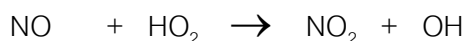
ไนโตรเจนเป็นสารอาหารที่จำเป็นทั้งในพืชและสัตว์ และยังเป็นตัวก่อมลพิษที่สำคัญด้วย โดยเกิดขึ้นในรูปของแก๊สในบรรยากาศ คีริกัลยา สุวจิตตานนท์ และคณะ (2542) กล่าวไว้ว่า ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ที่มีอยู่ในอากาศคือ N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO และ NO_2 ไนตริกออกไซด์เกิดจากปฏิกิริยาของไนโตรเจน และออกซิเจนในอากาศเมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้เกิดขึ้นได้เมื่อมีแสงสว่างและในระหว่างการเกิดการเผาไหม้



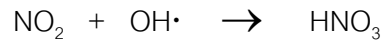
ไนตริกออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องกับโอโซน (O_3) ในบรรยากาศ หรือเกิดปฏิกิริยากับเปอร์ออกไซด์ (HO_2 หรือ organic peroxides) เกิดเป็นไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2):



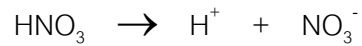
หรือ



NO_2 เมื่อทำปฏิกิริยากับ $\text{OH}\cdot$ ในอากาศทำให้เกิด HNO_3

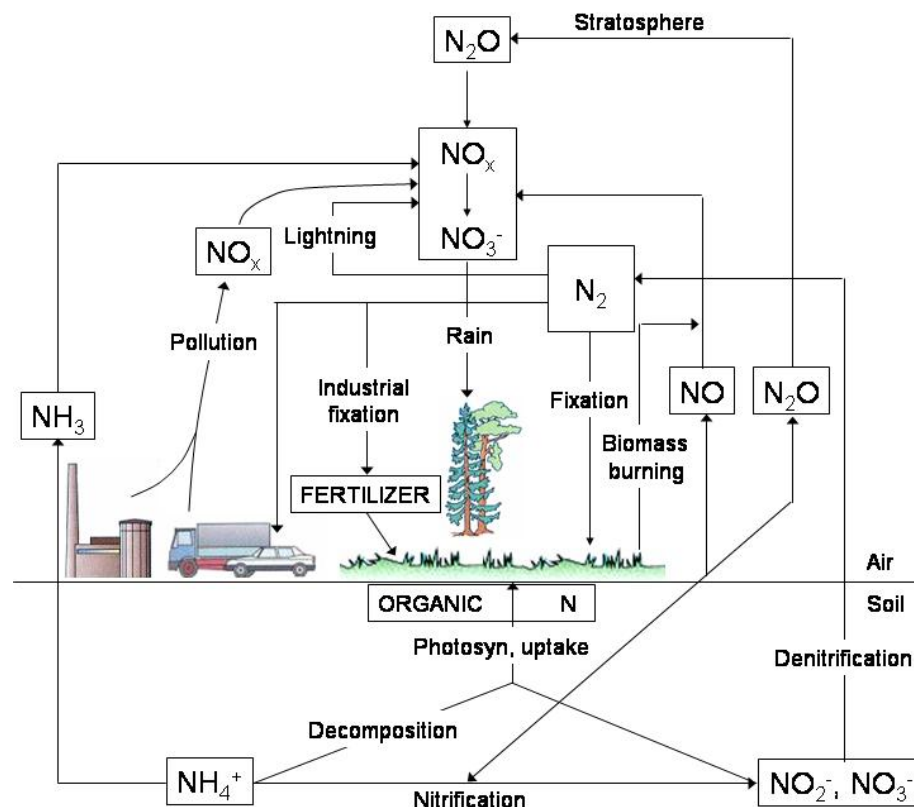


เมื่อ HNO_3 ละลายในน้ำฝนกรดไนตริกเป็นกรดแก่ สามารถแตกตัวได้ร้อยละ 100



แหล่งที่มาของไนโตรเจนออกไซด์

1. แสงสว่าง
2. ปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ในชั้นสตราโทเฟียร์ โดยเปลี่ยนรูปไปเป็นไนตริกออกไซด์ (NO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2)
3. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในบรรยากาศของแก๊สแอมโมเนีย
4. กระบวนการผลิต ไนตริกออกไซด์ของจุลินทรีย์ในดิน
5. การเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิง Schwedt (2001) กล่าวว่า รถยนต์ 1 คันทำให้เกิด NO_x 2.5 กรัมต่อการขับเคลื่อน 1 กิโลเมตร
6. การเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิต



รูปที่ 1.6 วงจรของไนโตรเจน

ที่มา: Berner (1996)

จากรูปที่ 1.6 วัฏจักรของไนโตรเจนสามารถอธิบายได้ว่า แสงสว่างในชั้นบรรยากาศสามารถเพิ่มความร้อนในอากาศมากพอที่จะทำให้ไนโตรเจนและออกซิเจนรวมตัวกันเป็นไนตริกออกไซด์ (NO) และเกิดเป็นไนเตรตเมื่อละลายในน้ำฝน และแอมโมเนียในบรรยากาศ ทั้งที่อยู่ในรูปก๊าซและแอมโมเนียไฮดรอกไซด์สามารถถูกออกซิไดส์ เป็น NO_2^- และ NO_3^- ด้วยปฏิกิริยาไนตริฟิเคชัน (nitrification)

ส่วนไนเตรตจะเข้าสู่พืชผ่านกระบวนการดีไนตริฟิเคชัน (denitrification) โดยแบคทีเรียในดิน กลายเป็นก๊าซไนโตรเจน และก๊าซไนตรัสออกไซด์ และกลับคืนสู่ชั้นบรรยากาศ อย่างไรก็ตามดินสามารถเปลี่ยนแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เป็นไนเตรตได้ด้วยจุลินทรีย์ ผ่านกระบวนการไนตริฟิเคชัน (nitrification) แต่ไม่สมบูรณ์นัก และบางส่วนจะเปลี่ยนเป็นไนโตรเจนออกไซด์และไนตรัสออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์จะถูกออกซิไดส์ด้วยรังสีจากดวงอาทิตย์เป็นไนโตรเจนออกไซด์ในชั้นสตราโทสเฟียร์

2.3.9 ซัลเฟตในน้ำฝน

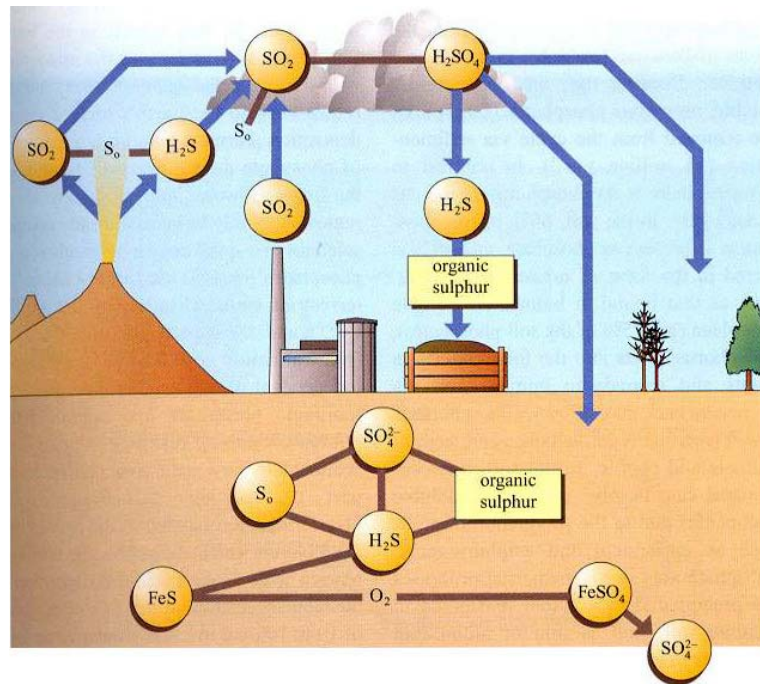
ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ และคณะ (2542) กล่าวว่า ไซลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) เกิดจากการสันดาปหรือเผาไหม้เชื้อเพลิงหรือวัสดุที่มีซัลเฟอร์ เช่น ถ่านหินและน้ำมัน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาเกือบทั้งหมดเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และบางส่วนเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ โดยซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะค่อยๆ ถูกออกซิไดส์เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และเปลี่ยนเป็นกรดซัลฟิวริกเมื่อละลายในน้ำ (วินัย วีระวัฒนานนท์ และ บานชื่น สีสันผ่อง, 2537)



ดังนั้น เมื่ออากาศเกิดมลพิษจากซัลเฟอร์ ก็จะเกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และกรดซัลฟิวริกต่อเนื่องกันไปด้วย ดังรูปที่ 1.9

แหล่งที่มาของซัลเฟตในน้ำฝนจากตารางที่ 1.3 และ 1.4 ได้แก่

1. ละอองเกลือจากน้ำทะเล (sea – salt aerosol)
2. ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงทั้งจากการขนส่งและกระบวนการอุตสาหกรรม
3. การผลิตก๊าซซัลเฟอร์ของสิ่งมีชีวิต ได้แก่ H_2S และ $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
4. การเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิต และการเผาทางเกษตรกรรม
5. การเกิดภูเขาไฟระเบิด



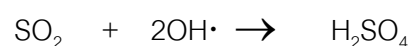
รูปที่ 1.7 วัฏจักรของซัลเฟอร์

ที่มา: Berner (1996)

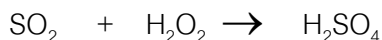
ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ มีช่วงเวลาคงอยู่ในบรรยากาศเท่ากับ 2 – 7 วัน ก่อนที่จะถูกกำจัดโดยกระบวนการตกสะสมแบบแห้ง (dry deposition) หรือเปลี่ยนเป็นซัลเฟต (Tanaka และ Turekian, 1991; Lelieveld, 1993 อ้างโดย Berner, 1996) ในส่วนของอนุภาคซัลเฟตที่แขวนลอยอยู่ในบรรยากาศจะอยู่ในบรรยากาศ 5 – 12 วัน ในช่วงนี้ ก๊าซซัลเฟอร์ในบรรยากาศ จะเคลื่อนที่เป็นระยะไกลและประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ของ SO_2 มักถูกกำจัดออกจากบรรยากาศ โดยตรงด้วยการการตกสะสมเป็นฝน หมอก หรือน้ำค้าง (Charlson *et al.*, 1992 อ้างโดย Berner, 1996) โดยการผลิตซัลเฟอร์ไดออกไซด์ มีแนวโน้มที่จะกระจายได้ไกลถึง 1000 กิโลเมตร จากแหล่งกำเนิด

การเปลี่ยนรูปทางเคมีของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นซัลเฟตในน้ำฝน

1. แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) เกิดปฏิกิริยากับ neutral OH radicals ในรูปของแก๊สในบรรยากาศ



2. แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่ละลายในหยดน้ำในเมฆ (cloud droplet) และเปลี่ยนเป็น H_2SO_4 อย่างรวดเร็ว เมื่อทำปฏิกิริยากับ H_2O_2 (Rodhe *et al.*, 1981 อ้างโดย Berner, 1996)



SO_2 ในละอองน้ำทำปฏิกิริยากับ O_3 เกิดเป็น H_2SO_4 (Charlson *et al.* 1992 อ้างโดย Berner, 1996) Tanaka และ Turekien (1991 อ้างโดย Berner, 1996) คำนวณเวลาในการเกิดออกซิเดชันโดยเฉลี่ยของ SO_2 ในช่วงฤดูร้อน บริเวณ mid – Latitudes ได้ประมาณ 7 วัน และ Lelieveld (1993 อ้างโดย Berner, 1996) คำนวณช่วงเวลาคงอยู่ของ SO_2 ในรูปของสารละลาย ได้เท่ากับ 2 วัน และอยู่ในรูปของก๊าซ ได้อย่างน้อยที่สุด 8 วัน

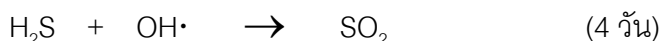
H_2SO_4 ละลายน้ำได้ดีและแตกตัวได้สมบูรณ์เพราะเป็นกรดแก่



ในที่นี้ H_2SO_4 ทำให้เกิดฝนกรดแต่การเกิดออกซิเดชันของ SO_2 ไม่ได้เกิดกรดซัลฟิวริกเสมอไปเมื่อมีแอมโมเนียปนเปื้อนอยู่ในอากาศจะทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกเกิดเป็น ammonium sulfate particles ซึ่งจะเพิ่มค่าพีเอช โดยการรวมตัวกับ H^+ ดังสมการปฏิกิริยาข้างล่างนี้



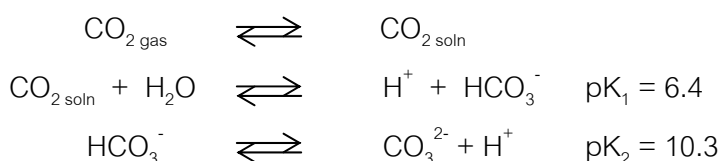
แหล่งที่มาของก๊าซซัลเฟอร์ในธรรมชาติที่สำคัญอีกประการคือสิ่งมีชีวิต โดยจะปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ออกมาในรูปของ ไดมethylซัลไฟด์ ($\text{CH}_3)_2\text{S}$ และ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)



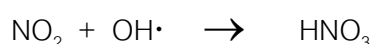
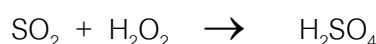
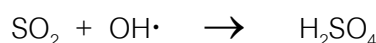
ต่อจากนั้น SO_2 ก็จะถูกออกซิไดส์เป็น H_2SO_4 ดังแสดงในสมการข้างต้น

2.3.10 ความเป็นกรดต่างของน้ำฝน

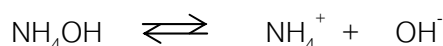
โดยปกติน้ำบริสุทธิ์จะมีค่าความเป็นกรด – ต่าง เท่ากับ 7 และน้ำฝนในธรรมชาติมีค่าความเป็นกรดต่าง ประมาณ 5 - 6 ซึ่งเป็นกรดอ่อน เกิดจากการแตกตัวของกรดคาร์บอนิกที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในอากาศ (Berner, 1996; Schnoor, 1996; Rocha *et al.*, 2003.; โครงการสารานุกรมไทยฉบับเยาวชน เล่ม 15, 2541) ดังสมการ (Schnoor, 1996)



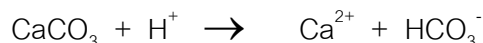
เมื่อบรรยากาศถูกปนเปื้อนไปด้วยมลสารต่างๆ ค่าความเป็นกรดต่างของน้ำฝนก็จะเปลี่ยนไป เช่น CO_2 (carbon dioxide), NH_3 (ammonia), SO_2 (sulfur dioxide), NO_2 (nitrogen dioxide) และ HCl (hydrogen chloride) จะทำให้เกิดกรด H_2CO_3 (carbonic acid), H_2SO_4 (sulfuric acid), HNO_3 (nitric acid) และ HCl (hydrochloric acid) ในขณะที่ NH_3 จะเกิดเป็น NH_4OH ซึ่งเป็นเบส H_2SO_4 , HNO_3 และ HCl เป็นกรดแก่และแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์เป็น H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- และ Cl^- ดังสมการ ซึ่งทำให้ค่าความเป็นกรดต่างลดลง นั่นคือน้ำฝนเป็นกรดมากขึ้น



ในขณะที่ H_2CO_3 และ NH_4OH เป็นกรดอ่อน แตกตัวได้เป็น H^+ , HCO_3^- , NH_4^+ และ OH^- ดังสมการข้างล่างนี้ ซึ่งทำให้ค่าความเป็นกรดต่างเพิ่มขึ้น



ในกรณีที่น้ำฝนธรรมชาติมีค่าความเป็นกรดต่างมากกว่า 5.7 อาจเป็นผลจากการละลายฝุ่นที่มีความเข้มข้นของ CaCO_3 สูง (Kramer, 1978 อ้างโดย Berner, 1996) ดังสมการ



2.4 การกระจายตัวของมลสารในบรรยากาศ

วงศ์พันธ์ ลิมปเสนีย์ และคณะ (2540) กล่าวว่ามวลสารในอากาศที่ถูกปล่อยออกมาจากแหล่งเกิดจะถูกพัดพาไปหรือทำให้เข้มข้นขึ้นโดยสภาพอากาศ และสภาพสูงต่ำของภูมิภาค ในเมืองที่มีพื้นที่กว้างขวาง มลสารที่ถูกปล่อยออกมาจำนวนมากจะกระจายไปทั่ว แต่ละที่ตั้งในเมืองจะได้รับมลสารจากแหล่งต่างๆ ในปริมาณแตกต่างกันขึ้นอยู่กับการกระจายของลม ดังเช่น นครลอสแอนเจลิส ซึ่งมีหุบเขาล้อมรอบและอยู่ประชิดฝั่งทะเล มลพิษซึ่งเกิดจากการจราจรไม่สามารถกระจายพ้นออกจากหุบเขาได้ เพราะลมบกอ่อนแรงกว่าลมทะเล และลมจากพื้นราบสู่ภูเขาอ่อนกว่าลมจากภูเขาสู่พื้นราบ จึงเกิดการเก็บกักสารมลพิษไว้ในแอ่งจนเป็นอันตรายต่อชาวเมือง (โครงการสารานุกรมไทยฉบับเยาวชน เล่ม 4, 2541)

การกระจายของมลสารในบรรยากาศมีกลไกที่สำคัญสามอย่างคือ

- 1) การเคลื่อนไหวของอากาศที่พามลสารไปตามทางลม
- 2) ความแปรปรวนของบรรยากาศที่ทำให้มลสารกระจายไปทุกทิศทาง
- 3) การฟุ้งกระจายของมลสารเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น

นอกจากนี้คุณสมบัติทางแอโรไดนามิก เช่น ขนาด รูปร่าง และน้ำหนัก จะมีผลต่ออัตราการตกลงสู่พื้นดินของมลสาร

อุณหภูมิของบรรยากาศก็มีอิทธิพลในการควบคุมการกระจายตัวของสารมลพิษ ตามปกติอากาศจะเย็นลงเป็นลำดับตามความสูง ลักษณะเช่นนี้มักเกิดขึ้นในเวลากลางวันเมื่อแสงแดดส่องถึงพื้นดินและช่วยพาให้สารมลพิษลอยสูงขึ้น ส่วนในช่วงเวลากลางคืนจนจบจนวนรุ่งสางก่อนพระอาทิตย์ขึ้น พื้นดินจะแผ่รังสีความร้อนที่สะสมไว้ บรรยากาศใกล้พื้นจึงเย็นลงกว่าอากาศข้างบน (โครงการสารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน เล่ม 15, 2541) ลักษณะความผกผันของอุณหภูมินี้ นอกจากไม่ช่วยให้สารมลพิษกระจายตัวขึ้นสูงแล้ว ยังกลับเก็บกักไว้กับที่หรือกดให้ลอยต่ำลง ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์ และคณะ (2542) กล่าวไว้ว่าความเข้มข้นของมลสารในธรรมชาติจะเปลี่ยนแปลงตามเวลา และมีค่าต่ำสุดในชั่วโมงดึกของกลางคืน โดยจะเพิ่มขึ้นประมาณ 20% ในช่วงกลางวัน และลดลงอีกหลังพระอาทิตย์ตก

3. ข้อมูลทั่วไปของพื้นที่เก็บตัวอย่าง

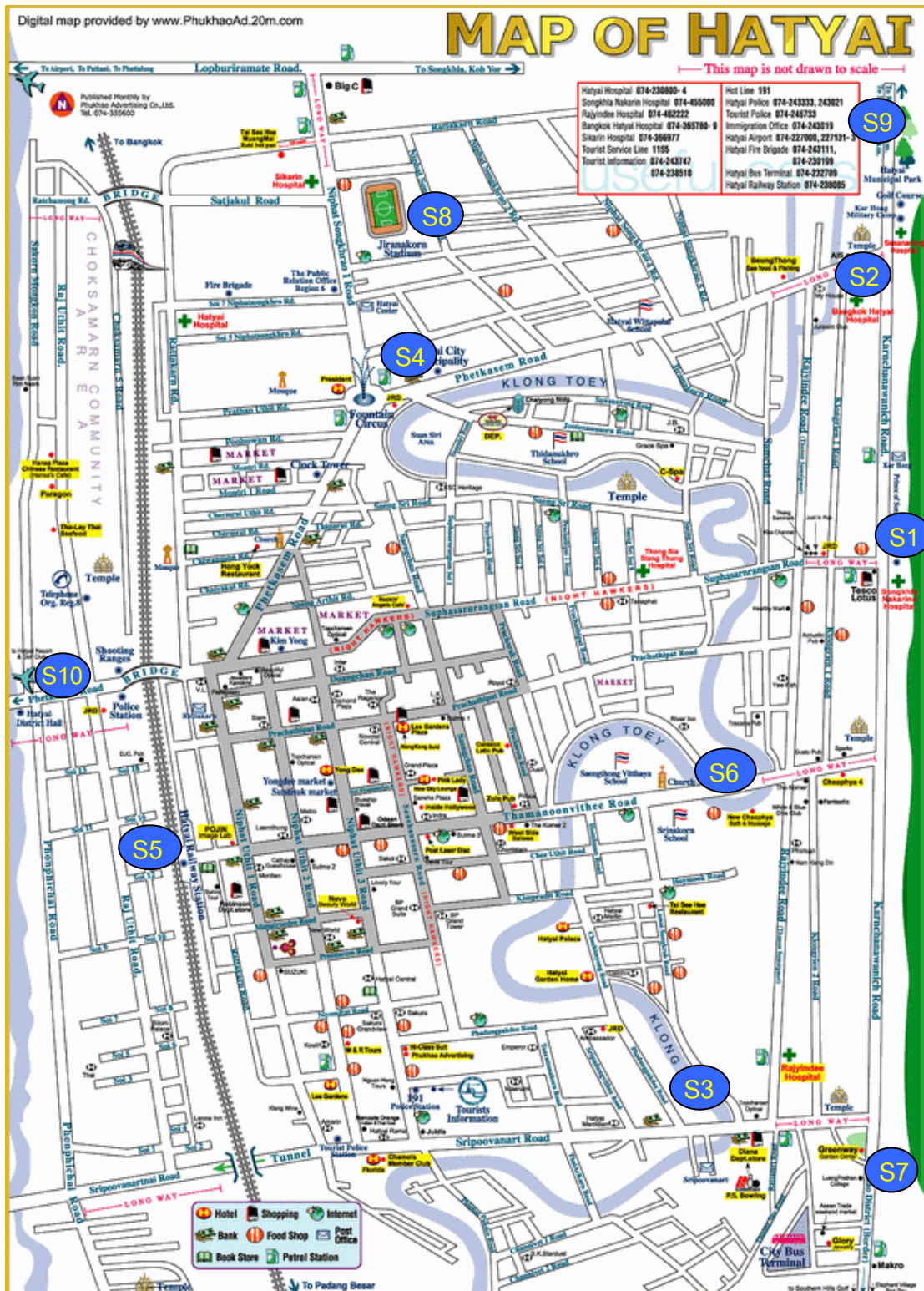
3.1 ที่ตั้ง อาณาเขตและภูมิประเทศ

เทศบาลนครหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา ตั้งอยู่ในอำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา อยู่ระหว่างเส้นลองติจูด 100 องศา 01 ลิปดา ถึงเส้นลองติจูดที่ 6 องศา 17 ลิปดา ถึงเส้นละติจูดที่ 7 องศา 56 ลิปดาเหนือ (เทศบาลนครหาดใหญ่, 2546)

พื้นที่ของอำเภอหาดใหญ่มีอาณาเขตติดต่อกับพื้นที่อื่นๆ ดังนี้

1. ทิศเหนือ ติดต่อกับทะเลสาบสงขลา อำเภอเมืองสงขลา อำเภควนเนียง อำเภอบางกล่ำและอำเภอรัตนภูมิจังหวัดสงขลา
2. ทิศตะวันออก ติดต่อกับอำเภอเมืองจังหวัดสงขลา อำเภอนาหม่อมจังหวัดสงขลา
3. ทิศใต้ ติดต่อกับอำเภอสะเดาและอำเภอคลองหอยโข่งจังหวัดสงขลา
4. ทิศตะวันตก ติดต่อกับอำเภอคลองหอยโข่งจังหวัดสงขลา อำเภอเมืองจังหวัดสตูล และอำเภอรัตนภูมิจังหวัดสงขลา

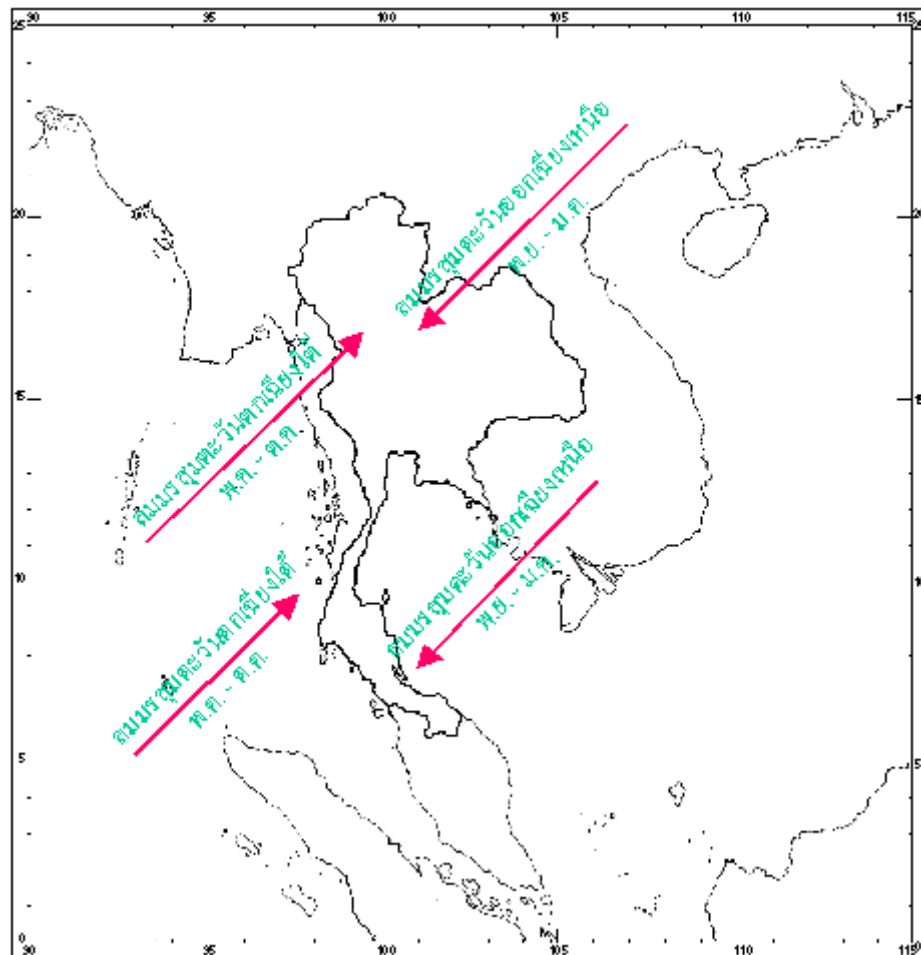
อำเภอหาดใหญ่จัดเป็นเมืองหลักที่สำคัญเมืองหนึ่งของภาคใต้ ที่มีความเจริญและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง มีการสร้างศูนย์การค้าขนาดใหญ่ขึ้นหลายแห่ง และมีการจัดตั้งโรงงานอุตสาหกรรมมากมายทั้งอุตสาหกรรมขนาดเล็กเช่น โรงกลึงเชื่อมโลหะ ตู้ซ้อมรถยนต์และจักรยานยนต์ ทำอิฐซีเมนต์บล็อค และโรงงานผลิตน้ำตาลี่ม ฯลฯ อุตสาหกรรมขนาดกลางเช่น โรงงานแปรรูป อัด อบน้ำยาไม้ยางพารา โรงงานยางแผ่นรมควัน น้ำยางข้น โรงงานผลิตชิ้นส่วนเครื่องเรือนและเฟอร์นิเจอร์จากไม้ยางพารา และโรงงานปลาป่น ฯลฯ และอุตสาหกรรมขนาดใหญ่เช่น โรงงานผลิตอาหารทะเลบรรจุกระป๋อง อาหารทะเลแช่แข็ง ผลิตถุงมือยาง ผลิตแผ่นปาร์ติเกิลบอร์ด และโรงงานผลิตน้ำอัดลม เป็นต้น รวมทั้งหมดประมาณ 555 โรงงาน (กระทรวงอุตสาหกรรม, 2547) ส่วนอุตสาหกรรมสำคัญอีกประเภทหนึ่งที่ได้รับการส่งเสริมจากเทศบาล และมีการตอบสนองเป็นอย่างดีจากภาคเอกชน คือ อุตสาหกรรมการท่องเที่ยว ซึ่งประกอบด้วยธุรกิจที่เกี่ยวข้องอีกหลายอย่าง เป็นต้นว่า โรงแรม บริการนำเที่ยว บาร์ ไนต์คลับ ห้องอาหาร และบริการอื่น ๆ มีสถาบันการศึกษาทุกระดับตั้งแต่มหาวิทยาลัย คือ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ มหาวิทยาลัยหาดใหญ่ วิทยาลัยอาชีวศึกษา โรงเรียนมัธยมศึกษา จึงจัดได้ว่าเป็นพื้นที่ที่มีความก้าวหน้าทางการศึกษาสูงมาก ทางด้านสาธารณสุข มีโรงพยาบาลของรัฐ 3 แห่งคือ โรงพยาบาลหาดใหญ่ โรงพยาบาลสงขลานครินทร์ และโรงพยาบาลค่ายเสนาณรงค์ นอกจากนี้หาดใหญ่ยังเป็นศูนย์กลางการคมนาคมทางบก และทางอากาศ มีสนามบินพาณิชย์อยู่ห่างจากตัวเมืองประมาณ 8 กิโลเมตร รวมไปถึงชุมทางรถไฟ และสถานีขนส่งทางบก (เทศบาลนครหาดใหญ่, 2546) และเป็นเพราะเทศบาลนครหาดใหญ่เป็นศูนย์กลางของอำเภอหาดใหญ่ที่มีการขยายตัวอย่างรวดเร็วทำให้มีปัญหามลพิษ ซึ่งมีแนวโน้ม จะรุนแรงขึ้นจนถึงขั้นก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของประชาชน และก่อให้เกิดผลกระทบต่อคุณภาพสิ่งแวดล้อม คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติจึงได้ประกาศให้ท้องที่เขตอำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา เป็นเขตควบคุมมลพิษ เมื่อวันที่ 10 กันยายน 2535 (สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2535) รูปที่ 1.8 แสดงพื้นที่เขตเทศบาลนครหาดใหญ่ (หมายเลขที่ระบุในแผนที่ เป็นหมายเลขจุดเก็บตัวอย่าง ดู 2.6.2)



รูปที่ 1.8 พื้นที่เมืองหาดใหญ่และจุดเก็บตัวอย่างน้ำฝน
 ที่มา: <http://south-thai.com/hatyaimap.html>

3.2 ภูมิอากาศ

สภาพอากาศโดยรวมของอำเภอหาดใหญ่ คล้ายคลึงกับสภาพอากาศทั่วไปของภาคใต้ ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 2 ฤดู คือ ฤดูฝนและฤดูร้อน โดยฤดูฝนจะแบ่งเป็น 2 ช่วงคือ ช่วงแรก ระหว่างกลางเดือนพฤษภาคมถึงกลางเดือนตุลาคม จะได้รับอิทธิพลจากลมมรสุมตะวันตกเฉียงใต้ โดยมีแหล่งกำเนิดจากบริเวณความกดอากาศสูง ในซีกโลกใต้บริเวณมหาสมุทรอินเดีย ซึ่งพัดออกจากศูนย์กลางเป็นลมตะวันออกเฉียงใต้ และเปลี่ยนเป็นลมตะวันตกเฉียงใต้เมื่อพัดข้ามเส้นศูนย์สูตร มรสุมนี้จะนำมวลอากาศชื้นจากมหาสมุทรอินเดียมาสู่ประเทศไทย ทำให้มีเมฆมากและฝนชุกทั่วไป แต่เนื่องจากลมมรสุมนี้จะปะทะกับเทือกเขาถนนศรีธรรมราชก่อนเข้าสู่อำเภอหาดใหญ่ ทำให้มีปริมาณฝนน้อยกว่า (กรมอุตุนิยมวิทยา, 2545)

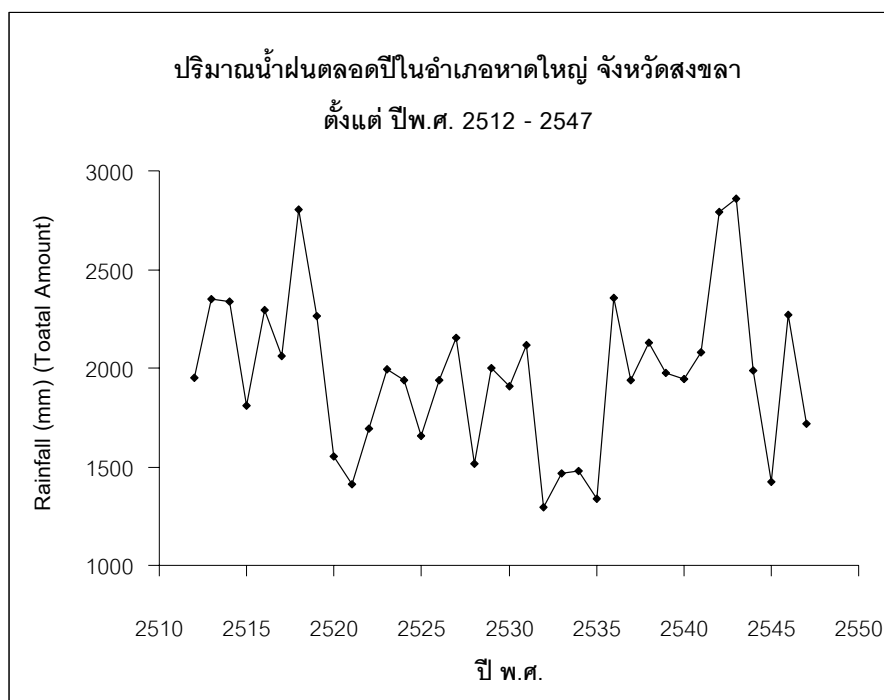


รูปที่ 1.9 ทิศทางลมมรสุม

ที่มา: กรมอุตุนิยมวิทยา (2545)

หลังจากหมดอิทธิพลของมรสุมตะวันตกเฉียงใต้แล้ว ประมาณกลางเดือนตุลาคม จะมีมรสุมตะวันออกเฉียงเหนือพัดปกคลุมประเทศไทย จนถึงกลางเดือนกุมภาพันธ์ มรสุมนี้มีแหล่งกำเนิดจากบริเวณความกดอากาศสูงบนซีกโลกเหนือ แถบประเทศมองโกเลียและจีน จึงพัดพาเอามวลอากาศเย็น และแห้งจากแหล่งกำเนิดเข้ามาปกคลุมประเทศไทย ทำให้ท้องฟ้าโปร่ง อากาศหนาวเย็นและแห้งแล้งทั่วไป โดยเฉพาะภาคเหนือและภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ส่วนภาคใต้จะมีฝนชุกโดยเฉพาะภาคใต้ฝั่งตะวันออก เนื่องจากมรสุมนี้นำความชุ่มชื้นจากอ่าวไทยเข้ามาปกคลุม การเริ่มต้นและสิ้นสุดมรสุมทั้งสองชนิดอาจผันแปรไปจากปกติได้ในแต่ละปี (สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน เล่ม 4, 2541)

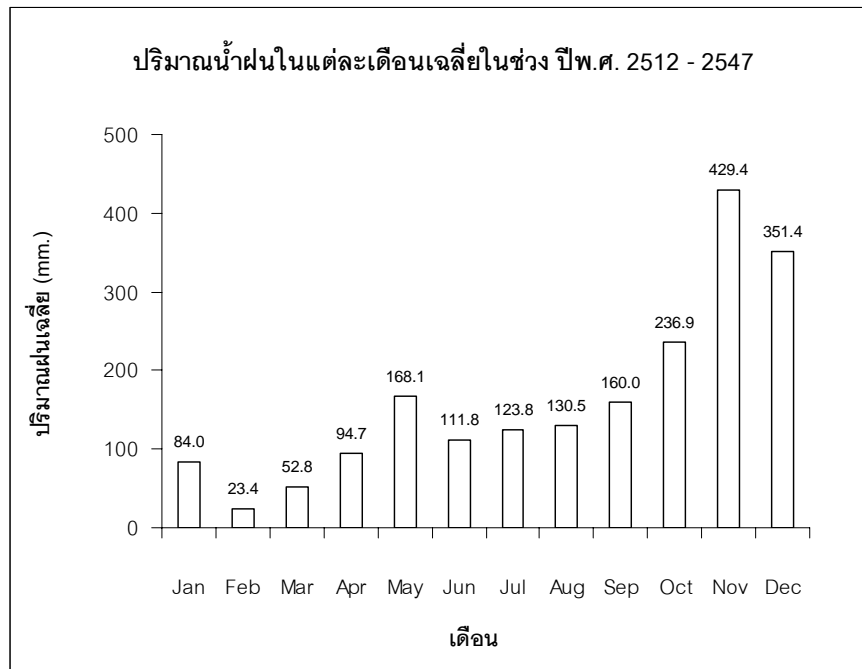
ส่วนฤดูร้อน อยู่ระหว่างเดือนกุมภาพันธ์ถึงเมษายน โดยกระแสลมจะพัดผ่านไปยังฝั่งทะเลตะวันตก ทำให้อุณหภูมิอากาศสูงขึ้น (สิทธิชัย ศรีมีชัย, 2535) และจากการสำรวจลักษณะภูมิอากาศของสถานีตรวจอากาศเกษตร กรมอุตุนิยมวิทยา ต. คอหงส์ อ. หาดใหญ่ ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2512 – 2545 พบว่าอำเภอหาดใหญ่มีอุณหภูมิต่ำสุดเฉลี่ย 23.6 องศาเซลเซียสและอุณหภูมิสูงสุดเฉลี่ย 32.0 องศาเซลเซียส ปริมาณฝนตกเฉลี่ย 1965.2 มิลลิเมตรต่อปี จำนวนวันฝนตกเฉลี่ย 160 วัน ต่อปี (สถานีอากาศเกษตรคอหงส์, 2548)



รูปที่ 1.10 ปริมาณน้ำฝนตลอดปีในอำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2512 – 2547

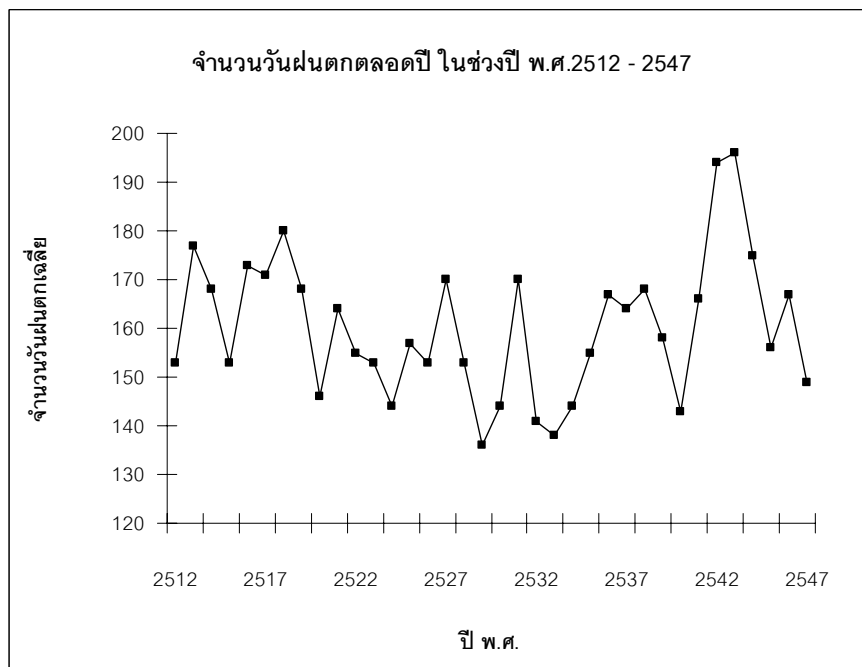
ที่มา: สถานีอากาศเกษตรคอหงส์ กรมอุตุนิยมวิทยา กระทรวงเกษตรและสหกรณ์

อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา (มกราคม, 2548)



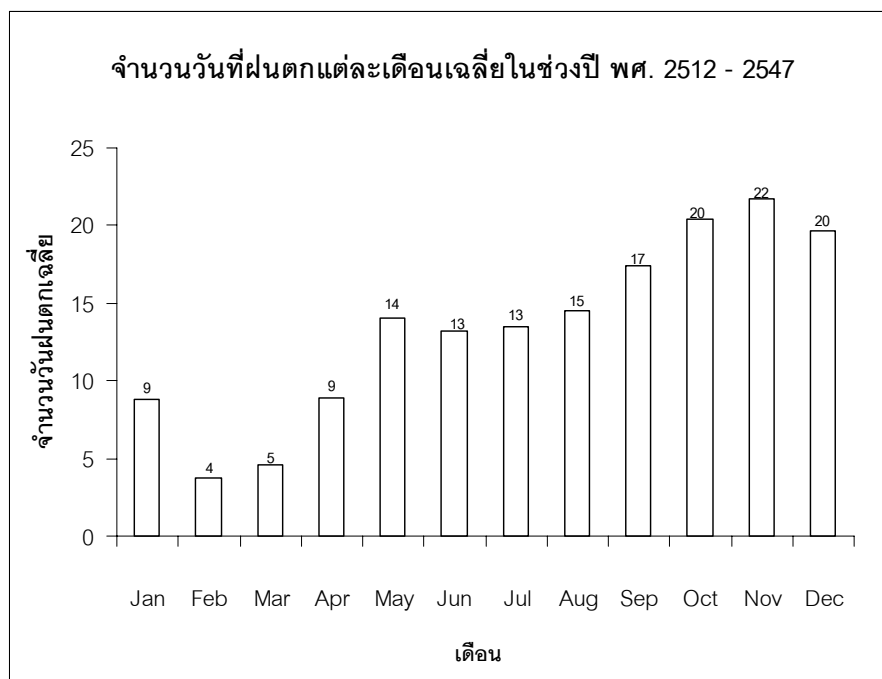
รูปที่ 1.11 ปริมาณน้ำฝนในแต่ละเดือนเฉลี่ยในช่วง ปี พ.ศ. 2512 – 2547

ที่มา: สถานีอากาศเกษตรคองหงส์ กรมอุตุนิยมวิทยา กระทรวงเกษตรและสหกรณ์
 อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา (มกราคม, 2548)



รูปที่ 1.12 จำนวนวันที่มีฝนตกตลอดปี ในช่วง ปี พ.ศ. 2512 – 2547

ที่มา: สถานีอากาศเกษตรคองหงส์ กรมอุตุนิยมวิทยา กระทรวงเกษตรและสหกรณ์
 อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา (มกราคม, 2548)



รูปที่ 1.13 จำนวนวันที่ฝนตกแต่ละเดือนเฉลี่ย ในช่วง ปี พ.ศ. 2512 - 2547

ที่มา: สถานีอากาศเกษตรคองหงส์ กรมอุตุนิยมวิทยา กระทรวงเกษตรและสหกรณ์

อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา (มกราคม, 2548)

3.3 แหล่งปล่อยสารมลพิษ

ดังที่กล่าวไว้ข้างต้นแล้วว่า อำเภอหาดใหญ่มีการขยายตัวทั้งทางด้านการคมนาคมขนส่ง และการก่อสร้างโรงงานอุตสาหกรรมทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อพิจารณาเฉพาะโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ที่มีกำลังการผลิตสูง ภายในรัศมี 50 กิโลเมตร นับจากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พบว่า มีโรงงานที่มีการใช้พลังงานเพื่อการผลิตในปริมาณสูงกว่า 10,000 hp อยู่ 9 แห่ง ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1.6 และในรัศมี 10 กิโลเมตรก็มีโรงงานผลิตกรดซัลฟิวริกตั้งอยู่ด้วย (ธนิดา เจริญสุข, 2547)

ตารางที่ 1.6 โรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ภายในจังหวัดสงขลา และตำแหน่งที่ตั้ง

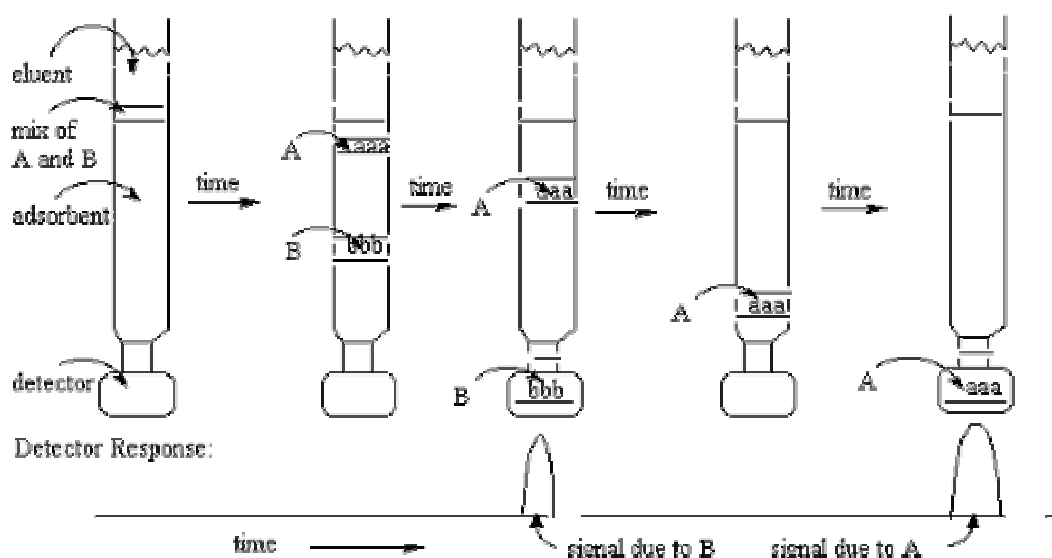
โรงงานอุตสาหกรรม	การใช้พลังงาน (hp)	ละติจูด	ลองจิจูด
บ.เซฟสกิน เมดทีคอลล แอนด์ ไฮเอเนทิฟิก (ปท.) จำกัด	140,748	6° 39'	100° 25'
บ.เซฟสกิน คอร์ปอเรชั่น (ปท.) จำกัด	83,957	6° 50'	100° 27'
บ.สยามเซมเพอร์เมต จก. โรงงาน 2	46,204	6° 39'	100° 26'
บ.ทรอปิคอลแคนนิง (ปท.) จำกัด	26,483	7° 07'	100° 34'
บ.สยามเซมเพอร์เมต จก.	18,892	6° 39'	100° 26'
บ.เจริญโภคภัณฑ์อาหาร จก. (มหาชน)	17,821	6° 58'	100° 29'
บ.โซติวัฒน์อุตสาหกรรมการผลิต	17,077	7° 04'	100° 32'
บ.ออมนิเกรซ (ประเทศไทย) จำกัด	16,612	6° 58'	100° 29'
บ.สงขลาแคนนิง จก. (มหาชน)	15,557	7° 07'	100° 34'

ที่มา: สำนักงานอุตสาหกรรมจังหวัดสงขลา (2546) อ้างโดย ธนิตา เจริญสุข (2547)

4. ไอออนโครมาโทกราฟี (Ion Chromatography)

ไอออนโครมาโทกราฟี (Ion chromatography) เกิดขึ้นครั้งแรกในปี 1975 ด้วยการคิดค้นของ Small และคณะ เพื่อใช้ในการแยกและวิเคราะห์ปริมาณอนินทรีย์ไอออนที่เป็นแอนไอออน(anion) แคตไอออน (cation) รวมทั้ง อัลคาไลน์เอิร์ธ (alkaline earth) โลหะอัลคาไลน์ (alkaline metal) (Jackson และ Pohl, 1997) โลหะแทรนซิชัน (transition metal) และแรร์เอิร์ธ (rare earth) โดยเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ถูกที่พัฒนาขึ้นมาจากเทคนิค Ion – exchange chromatography โดยใช้วิธีการตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (Haddad *et al.*, 2003)

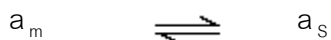
4.1 หลักการพื้นฐานของลิควิดโครมาโทกราฟี



รูปที่ 1.14 กระบวนการแยกสารทางโครมาโทกราฟี

ที่มา: <http://www.calvin.edu/academic/chemistry/faculty/sinniah/chem329/icintro.htm>

จากรูปที่ 1.14 แสดงให้เห็นถึงกระบวนการแยกสารทางโครมาโทกราฟี สารละลายผสมของ a และ b จะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ เฟสเคลื่อนที่หรือตัวชะจะทำให้พาสารผ่านคอลัมน์ สารประกอบแต่ละตัวจะถูกดูดซับและทำให้หลุดออกจากการดูดซับ บนอนุภาคที่บรรจุในคอลัมน์หรือเฟสคงที่ สารประกอบจะเคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์ได้ช้าลงและอัตราเร็วของการเคลื่อนที่ก็ขึ้นอยู่กับสัมพรรคภาพ (affinity) ของสารกับอนุภาคที่บรรจุในคอลัมน์ สารประกอบ a มีการกระจายอยู่ระหว่างเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) และเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) เมื่อมันผ่านไปตามคอลัมน์ ดังสมการ



ค่า distribution coefficient, K_a สำหรับสารประกอบ คือ

$$K_a = \frac{[a]_s}{[a]_m}$$

เมื่อ $[a]_s$ เป็นความเข้มข้นของสาร a ใน stationary phase และ เมื่อ $[a]_m$ เป็นความเข้มข้นของสาร a ใน mobile phase

ถ้า K_a มีค่ามาก แสดงว่าสาร a ชอบที่จะละลายในเฟสอยู่กับที่มากกว่าเฟสเคลื่อนที่ ดังนั้น สาร a จะเคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์ได้ช้า ถ้า K_a มีค่าน้อย แสดงว่าสาร a ละลายในเฟสเคลื่อนที่ได้ดีกว่าเฟสอยู่กับที่ และจะเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ได้เร็ว

4.2 ทฤษฎีทางโครมาโทกราฟี

ไออนโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคโครมาโทกราฟีชนิดหนึ่ง ดังนั้น chromatographic term ก็จะมีเหมือนกับเทคนิคโครมาโทกราฟีอื่นๆ โดยเทอมที่สำคัญแสดงไว้ในตารางที่ 1.7

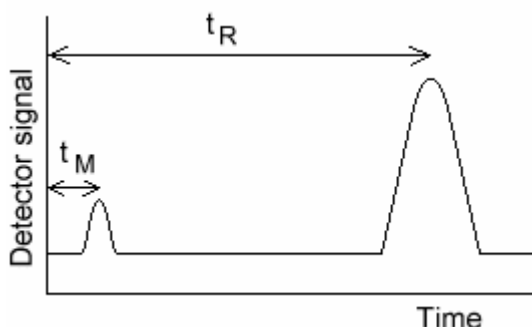
ตารางที่ 1.7 Chromatographic term

Term	Symbol
Retention time	t or t_R
Dead time	t_0 or t_M
Adjusted retention time	t'
Retention factor (Capacity factor)	k or k'
Peak width	w
Peak width at $\frac{1}{2}$ peak height	$w_{1/2}$
Peak resolution	R_s
Separation factor	α
Theoretical plate no.	N
Height equivalent of a theoretical plate	H

ที่มา: Fritz และ Gjerde (1995)

4.2.1 Retention

การแยกสารโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟี เกิดขึ้นโดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของสารภายในคอลัมน์ จากนิยามของ distribution coefficient (K_D) ก็คือ การวัดลำดับของสาร A ที่ถูกยึดหรือทำให้เคลื่อนที่ได้ช้าลง ในทางปฏิบัติแล้ว ค่า capacity factor หรือ retention factor (k') จะเป็นค่าที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้มากกว่า และสามารถที่จะหาได้จากโครมาโทแกรม (<http://www.shu.ac.uk/school/Sci/chem/tutorials/chrom/chrom1.htm>)



ซึ่งสามารถคำนวณเวลาระหว่างที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าไปกับไอออนออกมาจากคอลัมน์ ซึ่งตัวตรวจวัดจะแสดงเป็นพีคออกมา โดยเวลาในช่วงนั้นเรียกว่า retention time (t_R) โดยไอออนในตัวอย่งจะมี retention time ต่างกัน จึงสามารถคำนวณ retention factor ของสาร A ได้ตามสมการนี้

$$k'_A = \frac{(t_R - t_M)}{t_M}$$

เมื่อ k'_A เป็น retention factor ของสาร A

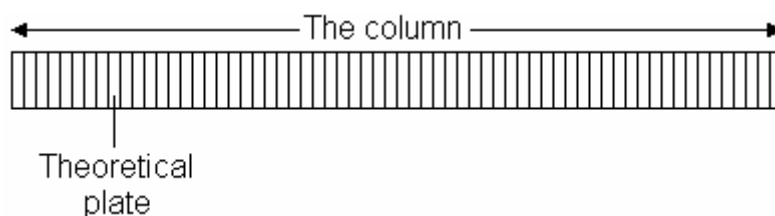
t_R เป็น peak retention time ของสาร A

t_M เป็น เวลาเริ่มต้นที่โมเลกุลของสาร A ถูกฉีดเข้าไป

4.2.2 Column Efficiency

ประสิทธิภาพของคอลัมน์ สามารถพิจารณาได้จากอัตราการขยายตัวของแถบ (band) ให้กว้างขึ้นเมื่อแถบเคลื่อนที่หรือตัวถูกละลายเคลื่อนที่ไปในคอลัมน์หรือเคลื่อนที่ไปตาม plate โมเลกุลทุกตัวจะเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วต่างกัน จุดกึ่งกลางของแถบคืออัตราเร็วโดยเฉลี่ยของสารแต่ละชนิด ถ้าอัตราเร็วเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อยอาจจะเป็นผลเนื่องจาก nonequilibrium effect

ระหว่างเฟสเคลื่อนที่และเฟสคงที่ของสารประกอบนั้น ซึ่งเรียกว่า “resistance to mass transfer” การไหลของโมเลกุลในระยะทางที่แตกต่างกันมีสาเหตุมาจากลักษณะของอนุภาคที่บรรจุ ในคอลัมน์ และการแพร่ในแนวการไหลของเฟสเคลื่อนที่



ค่าที่ใช้ในการวัดประสิทธิภาพของคอลัมน์ คือ จำนวน Theoretical plates (N) ซึ่งคำนวณได้จากโครมาโทแกรม ดังนี้

$$N = \frac{16t_R^2}{w^2}$$

$$= \frac{5.54t_R^2}{w_{1/2}^2}$$

เมื่อ t_R = retention time

w = ความกว้างของฐานพีค (หน่วยเดียวกับ t_R)

$w_{1/2}$ = ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูง

Theoretical Plate Model ได้มาจากทฤษฎีการกลั่นโดยตั้งสมมติฐานว่าคอลัมน์ได้จากการนำเอา plates มาประกอบกัน แต่ละ plate จะเกิดสมดุของการกระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสคงที่และเฟสเคลื่อนที่ ดังนั้นค่า N ยิ่งมีค่ามาก ประสิทธิภาพในการแยกก็จะได้ตามไปด้วย (<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/chrom/chrom1.htm>)

พารามิเตอร์อีกตัวที่ใช้ในการวัดประสิทธิภาพของคอลัมน์ คือ Height Equivalent to a Theoretical Plate (HETP, H) (the smaller the better) แสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$H = L / N$$

เมื่อ L = ความยาวของคอลัมน์

ดังนั้นคอลัมน์ที่มีค่า H ต่ำจะดีกว่าคอลัมน์ที่มีค่า H สูง

การที่จะทำให้การแยกสารเกิดขึ้นได้ดีนั้น สามารถทำได้โดยใช้อนุภาคที่บรรจุในคอลัมน์ให้มีขนาดเล็กใช้อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่ช้าๆ ใช้เฟสเคลื่อนที่ที่ไม่หนืด แยกสารที่อุณหภูมิต่ำและใช้คอลัมน์ยาว

4.2.3 Resolution and Separation Time

สิ่งสำคัญของโครมาโทกราฟีคือสามารถแยกสารละลายผสมออกจากกันและต้องวัดในเชิงปริมาณของการแยกได้ นิยามของการแยกแถบสองแถบที่อยู่ใกล้กัน (resolution, R_s) คือ ระยะห่างของแถบทั้งสองหารด้วยความกว้างเฉลี่ยของแถบทั้งสอง ดังสมการ

$$R_s = \frac{(t_2 - t_1)}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

เมื่อ t_1 และ t_2 คือ ค่า t_R ของพีคที่ 1 และพีคที่ 2

w_1 และ w_2 คือความกว้างของพีคที่ 1 และ พีคที่ 2

ค่า R_s จะบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของการแยก ถ้าค่า R_s มากก็แสดงว่าการแยกเกิดขึ้นได้ดี และค่า R_s ก็มีความสัมพันธ์กับพารามิเตอร์อื่นๆ (Fritz และ Gjerde, 2000) ดังนี้

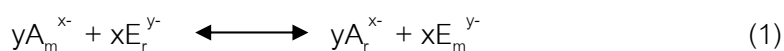
$$R_s = \underbrace{\frac{1}{4} \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right]}_{\text{Selectivity}} \underbrace{\sqrt{N}}_{\text{Efficiency}} \underbrace{\left[\frac{k'}{1 + k'} \right]}_{\text{Capacity}}$$

ถ้าพิจารณา selectivity factor, α ค่า R_s จะมีค่ามากเมื่อค่า α มีค่ามากด้วย ซึ่งการเพิ่มค่า α ทำได้โดยการเปลี่ยนส่วนประกอบของเฟสเคลื่อนที่ ส่วนประสิทธิภาพของคอลัมน์ซึ่งวัดได้จากค่า N นั้น ถ้าจะให้ R_s มากก็ต้องทำให้ค่า N มากคือต้องเพิ่มความยาวคอลัมน์และความเร็วของเฟสเคลื่อนที่ ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่า k' ทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงความแรงของเฟสเคลื่อนที่ (eluent strength)

4.3 Ion – exchange selectivity

ในเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีจะอาศัยการแยกโดยจะแยกสารประกอบที่มีประจุ สารประกอบที่แตกตัวเป็นไอออนได้ และสารประกอบที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับกลุ่มไอออนิกได้ Ion – exchange selectivity จึงสำคัญต่อเทคนิคนี้

Pohl และคณะ (1997) กล่าวว่าไว้ว่า Ion – exchange selectivity บ่งบอกถึงความ เป็นไปได้ของการแลกเปลี่ยนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออน ในขณะที่ selectivity coefficient เป็น ค่าคงที่สมดุลของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน สมการที่ 1 แสดงกระบวนการแยกของแอน ไอออน



เมื่อ A^{x-} คือ solute ion (mol L^{-1}), E^{y-} คือ eluent anion (mol L^{-1}), m คือ mobile phase และ r คือ stationary phase หรือ เรซิน

และค่า selectivity coefficient คำนวณได้ดังนี้

$$K_{A,E} = \frac{[A_r^{x-}]^y [E_m^{y-x}]}{[A_m^{x-}]^y [E_r^{y-x}]} \quad (2)$$

โดย selectivity coefficient เป็นกำลังของอันตรกิริยาระหว่างไอออนกับ ion exchange resin ถ้า $K_{A,E}$ เท่ากับ 1 แสดงว่า ion exchange resin no preference for anion A^{x-} over E^{y-} ถ้าค่า $K_{A,E}$ มากกว่า 1 แสดงว่า A^{x-} ยึดติดกับเรซินได้ดีกว่า E^{y-} และในเรซินจะมี A^{x-} มากกว่าใน solution phase ซึ่ง interaction ระหว่าง solute กับ ion exchange resin ขึ้นอยู่กับ

- 1) ประจุของไอออนของตัวถูกละลาย
- 2) ขนาดการถูกละลายของไอออนของตัวถูกละลาย
- 3) ความมีขั้วของไอออนของตัวถูกละลาย
- 4) องศาการเชื่อมโยงของเรซิน
- 5) ความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน
- 6) หมู่ฟังก์ชันของตัวแลกเปลี่ยนไอออน
- 7) ธรรมชาติและความเข้มข้นของตัวชะ

แต่สำหรับไอออนโครมาโทกราฟีชนิดที่ใช้ suppressed conductivity detector เป็นตัวตรวจวัด จะมีส่วนสำคัญที่น่าสนใจ 2 ส่วน คือ ส่วนของตัวอยู่กับที่ (stationary phase) และตัวเคลื่อนที่หรือตัวชะ (mobile phase)

4.3.1 เฟสคงที่ (stationary phase)

เฟสคงที่ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน อาจเป็นสารอนินทรีย์ที่เป็นของแข็งที่ได้มาจากธรรมชาติ หรือ จากการสังเคราะห์และยังมีพวกเรซิน ซึ่งได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี copolymerization ของสารสไตรีน (styrene) และไดไวนิลเบนซีน (divinyl benzene) (Jackson และ Pohl, 1997) ปริมาณของไดไวนิลเบนซีนที่ใช้ในการสังเคราะห์จะควบคุมเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงในเรซิน ถ้ามีมากจะลดการละลายของโพลีสไตรีน และช่วยทำให้โครงสร้างของมันแข็งแรงขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มองศาความเชื่อมโยงในเรซินมีผลให้ความพรุน (porosity) ในเรซินน้อยลง ส่งผลต่อ mass transfer ที่เกิดขึ้นไม่ดีพอ แต่ขณะเดียวกันถ้ามีเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงในเรซินต่ำ เรซินจะบวมได้ เนื่องจากดูดซับเอาเฟสเคลื่อนที่เข้าไป ปริมาณของการเชื่อมโยงแสดงในรูปของเปอร์เซ็นต์ ไดไวนิลเบนซีน ซึ่งเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 2 – 12 % ค่าเฉลี่ยโดยทั่วไปจะอยู่ในราว 8% (ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, 2543)

โดยปกติแล้ว ionic group ที่ถูกเติมเข้าไปในเรซิน โดยใช้ปฏิกิริยาเคมีแล้วทำให้เกิดการเชื่อมโยงทั้ง cation และ anion resin สามารถแบ่งเป็น strong และ weak ได้ โดยขึ้นอยู่กับความแรงของกรดและด่างของหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนเรซินนั้น ดังแสดงในตารางที่ 1.8

ตารางที่ 1.8 ชนิดของ Cation exchange และ Anion exchange

Cation exchanger		Anion exchanger	
Type	Functional group	Type	Functional group
Sulfonic acid	$-\text{SO}_3\text{H}^+$	Quaternary amine	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$
Carboxylic acid	$-\text{COO}^-\text{H}^+$	Quaternary amine	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{ErOH})^+$
Phosphonic acid	$-\text{PO}_3\text{H}^+$	Tertiary amine	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+\text{OH}^-$
Phosphinic acid	$-\text{HPO}_2\text{H}^+$	Secondary amine	$-\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+\text{OH}^-$
Phenolic	$-\text{O}^-\text{H}^+$	Primary amine	$-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$
Arsonic	$-\text{HAsO}_3\text{H}^+$		
Selenonic	$-\text{SeO}_3\text{H}^+$		

ที่มา: Levin (2002)

ตัวแปรอีกตัวหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมของเฟสคงที่ใน ion exchanger คือ ขนาดของรูพรุนบนผิวของอนุภาคที่ใช้บรรจุคอลัมน์ โดยเฉพาะเมื่อต้องการนำไปใช้แยกสารที่มี

ขนาดโมเลกุลใหญ่ เช่น โปรตีน และโพลิโกนิวคลีโอไทด์ (oligonucleotide) อนุภาคที่ใช้บรรจุคอลัมน์เพื่อแยกสารประกอบประเภทนี้ ควรจะมีขนาดใหญ่เพื่อให้โมเลกุลของสารเหล่านั้นสามารถแพร่เข้าไปในอนุภาคแล้วเกิดอันตรกิริยากับ ionic group สำหรับ silica based packing ที่ใช้ในงานนี้ควรจะมีรูขนาดกว้าง 300 – 500 Å เพื่อใช้ในการแยกโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่

จำนวนและความแรงของกลุ่มของไอออนที่อยู่บนผิวของอนุภาคของแข็งที่ใช้บรรจุในคอลัมน์จะเป็นตัวกำหนดความจุของการแลกเปลี่ยน (exchange capacity) เนื่องจากความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนจะมีผลต่อการชะ (elute) ของตัวถูกละลายออกจากคอลัมน์ ดังนั้น ion exchanger ที่มีความจุสูงจะนิยมใช้ในการแยกสารละลายผสมที่มีความซับซ้อน เนื่องจากการเพิ่มการยึดเหนี่ยวของสารในคอลัมน์จะทำให้การแยกสารดีขึ้น สำหรับความจุเรซิน ที่เป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน พบว่าขึ้นอยู่กับ pH โดยทั่วไปแล้วเรซินจะมีความจุสูงสุดอยู่ในช่วงแคบและขึ้นอยู่กับค่า pK ของฟังก์ชันนัลกรุปที่อยู่บนเรซินนั้น เรซินที่เป็นกรดหรือเบสอ่อนจะมีความจุสูงสุดในช่วงกว้างและมีประโยชน์ต่อการใช้งานทั่วๆไปได้กว้างขวางกว่า ion exchanger ที่อ่อน ซึ่งถูกนำมาใช้ในการแยกพวกเบสแก่ กรดแก่ หรือสารประกอบที่มีฟังก์ชันนัลกรุปที่เป็นไอออนหลายกรุป โดยสารประกอบประเภทนี้จะยึดเกาะติดได้อย่างเหนียวแน่นกับ ion exchanger ที่แก่ เพราะฉะนั้น weak ion exchanger จึงถูกนำมาใช้ในการแยกสารประกอบประเภทโปรตีน เปปไทด์ และพวกซัลโฟเนต สำหรับเรซินที่มีรูพรุนและถูกจัดอยู่ในประเภท strong resin จะมีความจุของมันเป็นอยู่ในช่วง 3 – 10 meq g⁻¹ สำหรับพวก ion exchanger ที่ใช้ silica gel เป็นแกน จะมีความจุของเรซินต่ำกว่า 5 – 10 เท่า ส่วนเรซินที่แก่และจัดอยู่ในประเภท pellicular จะมีความจุต่ำกว่ามาก คือ 5 – 10 µeq g⁻¹

4.3.2 เฟสเคลื่อนที่ (mobile phase)

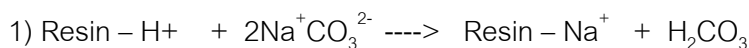
เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีมีข้อแตกต่างจาก reversed – phase liquid chromatography คือสามารถเปลี่ยน mobile phase ได้ โดยหลักการเลือกใช้เฟสเคลื่อนที่ ขึ้นอยู่กับตัวตรวจวัด ในกรณีที่ใช้ conductivity detector ค่าการนำไฟฟ้าของเฟสเคลื่อนที่ไม่ควรจะสูงมาก ซึ่งจะทำให้ dynamic range กว้างและ base line คงที่ sensitivity ก็สูง ธรรมชาติของเฟสเคลื่อนที่ที่จะต้องมีความเหนียวกับเฟสอยู่กับที่ได้ดีกว่าไอออนของสารตัวอย่าง โดยจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของประจุ องค์ประกอบไฮเดรชัน สภาพขั้ว ซึ่งถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสเคลื่อนที่และเฟสอยู่กับที่สูงกว่า ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนของสารตัวอย่างกับเฟสอยู่กับที่ต่ำ ช่วง

เวลาการคงอยู่ในคอลัมน์ของไอออนของสารตัวอย่างจะต่ำ เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ก็น้อย ความเข้มข้นของเฟสเคลื่อนที่ที่มีผลต่อการคงอยู่ของไอออนของสารตัวอย่างโดยถ้าความเข้มข้นสูง การแข่งขันกับไอออนของสารตัวอย่างสูงกว่าก็จะทำให้เวลาการคงอยู่ของไอออนของสารตัวอย่างน้อยด้วยเช่นกัน (Levin, 2002)

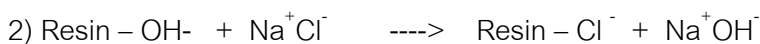
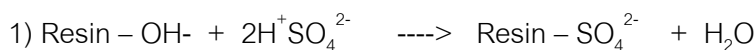
4.3.3 suppressor column

Levin (2002) กล่าวไว้ว่า suppressor column มีความสำคัญสำหรับไอออนโครมาโทกราฟีชนิดที่ใช้ตัวตรวจวัดเป็น conductivity detector โดยจะช่วยลดค่าการนำไฟฟ้าของตัวชะและเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของไอออนของสารตัวอย่าง ตัวชะสำหรับการวิเคราะห์แอนไอออนนิยมใช้สารละลายผสมระหว่างโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนต เนื่องจากเมื่อเข้าสู่ suppressor ซึ่งเป็นเรซินชนิด cation – exchange คาร์บอเนต และไบคาร์บอเนต จะถูกโปรโตเนตเป็นกรดคาร์บอนิก ซึ่งเป็นกรดอ่อนที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ส่วนตัวชะสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออนส่วนใหญ่ใช้เป็นกรด เช่น กรดไนตริก กรดซัลฟิวริก หรือ กรดมีเทนซัลโฟนิค (methanesulfonic acid) เพราะเมื่อผ่าน suppressor ซึ่งมีเรซินเป็นชนิด anion – exchange กรดจะถูกไฮดรอกซิเลตเป็นเบสอ่อนที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ดังแสดงในสมการ (Levin, 2002; Haddad *et al.*, 2003)

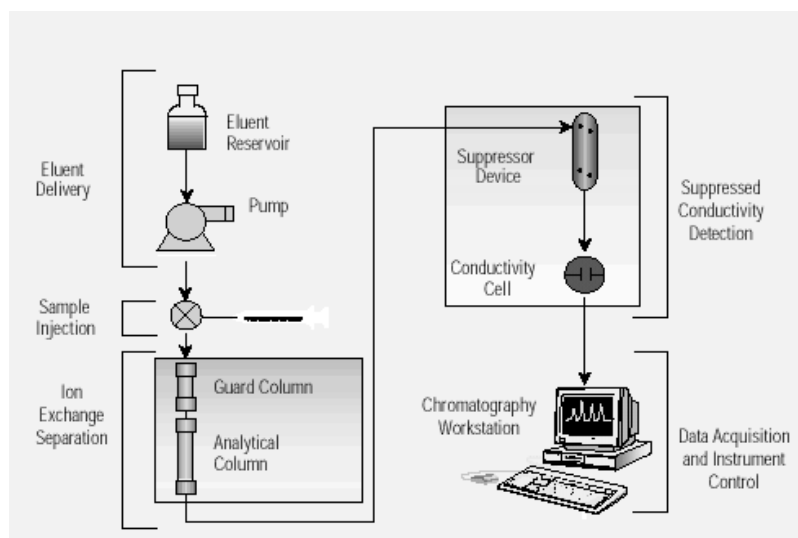
Cation exchange in anion suppressed column



Anion exchange in cation suppressed column



4.4 ส่วนประกอบของเครื่องไอออนโครมาโทกราฟีแบบ suppressed IC



รูปที่ 1.15 Ion chromatograph using suppressed conductivity detection

ที่มา: Dionex (2001)

4.4.1 Eluent reservoir เป็นขวดสำหรับบรรจุตัวชะ (eluent) ส่วนใหญ่มีขนาดความจุประมาณ 1 ลิตร

4.4.2 Pump เป็นตัวควบคุมการไหลของตัวชะและสารตัวอย่าง เข้าสู่คอลัมน์ ทำจากวัสดุที่ทนต่อการกัดกร่อนรวมทั้งท่อ Fittings และ Flow cells ด้วย อาจทำด้วยเหล็กกันสนิมคุณภาพสูงหรือ Polytetrafluoroethylene (PTFE)

4.4.3 Sample Injection เป็นส่วนที่ใช้ฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์

4.4.4 Guard column เป็นคอลัมน์ส่วนที่กรองสารตัวอย่างก่อนเข้าสู่ separation column

4.4.5 Separation column หรือ Analytical column เป็นคอลัมน์ที่เคลือบด้วยเรซิน และมีชั้นของไอออนแลกเปลี่ยนอยู่สำหรับแลกเปลี่ยนไอออนในสารตัวอย่าง โดยทั่วไปเรซินที่ใช้จะเป็นชนิด Polymeric resin ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 mm

4.4.6 Suppressor ปฏิกริยาเคมีภายใน Suppressor ช่วยลดค่าการนำไฟฟ้าของตัวชะซึ่งจะเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่สนใจศึกษา

4.4.7 Detector สำหรับเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี สามารถใช้ตัวตรวจวัดได้หลายประเภทขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างเช่น Conductivity, Amperometry และ UV/vis Absorbance

4.4.8 Recorder

5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 1.9 ตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณไอออนในน้ำฝน

ผู้วิจัย	ไอออนที่ศึกษา	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	พื้นที่ศึกษา
Granat <i>et al.</i> , (1995)	NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-	Ion Chromatography (Hitachi) for ERTC and AAS for MTSU Ion Chromatography (Hitachi) for ERTC and Ion Chromatography (Dionex) for MTSU	Srinakarin Dam and Nam Pung Dam in Thailand
Tuncel and Ungor (1996)	H^+ K^+ , Na^+ Ca^{2+} NH_4^+ SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-	Glass/Saturated calomel electrode AES Flame AAS Spectrophotometer Ion Chromatography (Varian)	Ankara, Turkey
Morales <i>et al.</i> , (1998)	SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , CH_2COO^- , HCOO^-	Ion Chromatography (Dionex)	Maracaibo, Venezuela
Hu <i>et al.</i> , (2000)	SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- , I^-	Electrostatic Ion Chromatography; UV – Visible detector (Shimadzu)	Galicia, NW Spain
Khanh (2000)	SO_4^{2-} , Cl^- NH_4^+ , NO_3^- K^+ , Na^+ Ca^{2+} , Mg^{2+}	Nephelometric Colorimetric Flame Photometer Titration with Complexon - B	Hanoi, Vietnam
Karsson <i>et al.</i> , (2000)	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Ion Chromatography (Water) Ion Chromatography (Water)	Helsinki, Finland
Tanaka <i>et al.</i> , (2001)	SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	IE/CEX (ion – exclusion / cation exchange chromatography with conductivity detector) (Asahi Techneion IC – 2001)	China, North Korea to Central Japan

ตารางที่ 1.9 (ต่อ)

ผู้วิจัย	ไอออนที่ศึกษา	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	พื้นที่ศึกษา
Wanqing (2001)	F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Ion Chromatography (Shimadzu) Ion Chromatography (Shimadzu)	Uji, Kyoto, Japan
Glavas and Moschonas (2002)	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Ion Chromatography (Dionex) Ion Chromatography (Dionex)	Patras, Greece
Kumar <i>et al.</i> , (2002)	F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} NH_4^+	Ion Chromatography (Dionex) Double beam AAS (Perkin-Elmer) Spectrophotometer (Hitachi)	Dayabagh, India
Rocha <i>et al.</i> , (2003)	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+}	CZE – CCD (capillary zone electrophoresis with contactless conductivity detector)	Sao Paulo, Brazil
Vazquez <i>et al.</i> , (2003)	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Ion Chromatography (Dionex) Ion Chromatography (Metrohm)	Galicia, NW Spain
Zunckel <i>et al.</i> , (2003)	F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $HCOO^-$ NH_4^+ Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+	Ion Chromatography UV – Chromatography Selective Ion Electrode FAAS	Aeagua, Melo and Treita in NE Uruguay

ตารางที่ 1.10 การวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนและแคตไอออนด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี
ในน้ำฝนจากแหล่งต่างๆ ในประเทศไทย

Name of site	Characteristics of sites	Sampling Interval	Starting Month	Anion and Cation Analysis
Bangkok	Urban	Daily	April '99	IC
Patumthani	Rural	Daily	March '99	IC
Khao Lam Dam	Remote	Daily	April '99	IC
Mae Hia	Rural	Daily	January 2001	IC

ที่มา: Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in East Asia (2001)

ตารางที่ 1.11 ปริมาณน้ำฝน (mm.) ปริมาณแอนไอออนและแคตไอออน (mg L^{-1}) ค่าพีเอช (pH) และค่าการนำไฟฟ้า (EC, $\mu\text{S cm}^{-1}$) ของการวิเคราะห์คุณภาพน้ำฝนจากแหล่งต่างๆ ในประเทศไทยในปี 2001

Name of site	Precip.	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	pH	EC
Bangkok	1173.9	1.75	1.11	0.33	0.65	0.19	0.16	0.48	0.08	10.70	5.0	15.0
Patumthani	1348.5	1.65	1.22	0.28	0.64	0.19	0.07	0.52	0.05	7.40	5.1	18.0
Khao Lam Dam	1516.0	0.50	0.42	0.35	0.20	0.26	0.20	0.36	0.06	5.50	5.3	6.0
Mae Hia	1083.9	0.27	0.25	0.16	0.28	0.09	0.11	0.28	0.03	1.90	5.7	9.0

ที่มา: Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in East Asia (2001)

ในปี พ.ศ. 2528 สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ได้ทำการสำรวจแนวโน้มคุณภาพน้ำฝนในประเทศไทย พบว่า ค่าพีเอชของน้ำฝนอยู่ระหว่าง 4.5 – 7.5 ร้อยละ 40 ของน้ำฝนในจังหวัดเชียงใหม่ กรุงเทพมหานคร สงขลา มีค่าพีเอชต่ำกว่า 5 และพบว่าค่าพีเอช ต่ำสุด 4.5 พบที่ กรุงเทพมหานคร และสงขลา และในปีเดียวกันนี้ เพรสพิชฌ์ คณาธารณา และสุเมธ เจริญฉัตรชัย (2528) ได้ศึกษาหาปริมาณโลหะหนักในน้ำฝนที่บริเวณต่างๆ พบว่าระดับตะกั่ว พบว่ามีค่าพิสัย 0.010 – 0.045 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าแคดเมียม 1.63×10^{-4} – 2.25×10^{-3} มิลลิกรัมต่อลิตร และสังกะสี 0.008 – 0.022 มิลลิกรัมต่อลิตร

ในปี 1994 Morals และคณะ ได้ศึกษาปริมาณกรดอินทรีย์ในน้ำฝนใน รัฐซูลีเย ประเทศเวเนซุเอลาด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี โดยใช้ Ion – exchange chromatography ในการหาปริมาณกรดฟอร์มิกและอะซิติกในน้ำฝนบริเวณ La Esperanza (Zulia, Venezuela) พบกรดไพรวุคในปริมาณน้อยมากและไม่บ่อย วิธีการนี้สามารถพัฒนามาใช้สำหรับการวิเคราะห์กรดปกติ โดยจะให้พีคภายใน 12 นาที การสร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานผสมในช่วงความเข้มข้นต่างๆ ได้ช่วงความเป็นเส้นตรงดี ($R = 0.9992 - 1.0000$) การวิเคราะห์กรดทั้งสองชนิดในตัวอย่างที่เก็บไว้ด้วยวิธีการเติมคลอโรฟอร์มและไม่เติม ให้ค่า reproducibility ที่ดี ($RSD = 7\%$) ปริมาณกรดอินทรีย์สองชนิด และอัตราส่วนระหว่างกรดอินทรีย์กับกรดอินทรีย์พบว่าใน La Esperanza ต่ำกว่า ในเขตเกษตรกรรมอื่นของเวเนซุเอลา สมดุลของกรดอินทรีย์และกรดอินทรีย์ แสดงด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำของกรดฟอร์มิกและอะซิติก ซึ่งทำให้เกิดความเป็นกรดในน้ำฝน (pH = 4.1)

Kadnar และ Rieder (1995) ศึกษาปริมาณแอนไอออนในน้ำบริเวณบ่อน้ำมันด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีโดยได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายผสม Na_2CO_3 และ NaHCO_3 ที่ใช้เป็นตัวชะรวมทั้งเปรียบเทียบประสิทธิภาพของคอลัมน์ที่ใช้งานมานานกับคอลัมน์ใหม่ ซึ่งการศึกษาครั้งนี้ใช้ AS9 – sc ของบริษัท DIONEX พบว่า ความเข้มข้นของตัวชะที่เหมาะสมในการแยกโบรไมด์กับคลอไรด์และซัลเฟตกับไอโอไดด์ คือ Na_2CO_3 เข้มข้น 0.3 mM คอลัมน์ใหม่ให้ประสิทธิภาพการแยกได้ดีกว่า ซีดจำกัดการตรวจวัดของโบรไมด์และซัลเฟต เท่ากับ 0.1 ppm และของไอโอไดด์เท่ากับ 0.2 ppm

ปี 1996 Tuncel และ Ungor ได้ศึกษาเคมีของน้ำฝนในเมือง Ankara ประเทศตุรกี โดยใช้อุปกรณ์ในการเก็บตัวอย่างน้ำฝนของ Karl Bleyemehl Model KFA wet – only sampler และเก็บตัวอย่างได้ทั้งหมดทุกๆ 27 วัน ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 97 ของจำนวนวันที่ฝนตกใน Ankara ระหว่างเดือนกันยายน 1989 ถึง เดือนพฤษภาคม 1990 หลังจากเก็บตัวอย่างแล้ว วัดค่าพีเอชของตัวอย่างกรองด้วยเมมเบรน แบบเซลล์ลูโลสอะซิเตดขนาด 0.2 ไมครอน แบ่งตัวอย่างเป็น 3 ส่วน บรรจุตัวอย่างในขวด HDPE และเก็บไว้ในตู้เย็นที่ 4 องศาเซลเซียส โดยส่วนแรกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ K^+ และ Na^+ ด้วยเครื่องอะตอมมิคิมิสชัน ส่วนที่ 2 ใช้ในการหาปริมาณ NH_4^+ ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และส่วนสุดท้ายวิเคราะห์ปริมาณ ปริมาณ Cl^- , SO_4^{2-} และ NO_3^- โดยใช้เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี และจากการศึกษาครั้งนี้พบว่าไอออนที่พบในปริมาณมากในน้ำฝนคือ ซัลเฟต ไนเตรต และแคลเซียม โดยวัดได้เท่ากับ 150, 62 และ 210 $\mu\text{eq L}^{-1}$ ซึ่งซัลเฟตปริมาณสูงนี้เกิดจากสารมลพิษในเมือง Ankara ซึ่งประสบปัญหามลภาวะทางอากาศ ส่วนแหล่งกำเนิดสำคัญของแคลเซียมไอออนก็คือฝุ่นละอองในบรรยากาศ และแคลเซียมปริมาณสูงที่ตรวจวัดได้สามารถใช้อธิบายค่าพีเอชที่วัดได้ในปริมาณสูงเช่นกันได้ โดยในอากาศปกติจะมีค่าพีเอชเท่ากับ 5.6 เนื่องจากผลของกรดคาร์บอนิกที่เกิดจากการละลายของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ แต่ในพื้นที่ที่มีการปนเปื้อนในอากาศจะทำให้ค่าพีเอชของน้ำฝนลดลง และจากการศึกษาค่าพีเอชของน้ำฝนครั้งนี้พบว่า ร้อยละ 23 ของจำนวนตัวอย่างมีค่าพีเอชน้อยกว่า 5.6 และร้อยละ 4 มีค่าพีเอชน้อยกว่า 4.5 ส่วนร้อยละ 77 ของตัวอย่างมีค่าพีเอช มากกว่า 5.6 เนื่องจากผลของ CaCO_3 ในดิน

และในปี 1998 Morales และคณะ ได้ศึกษาการใช้เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีในการหาปริมาณกรดอินทรีย์และกรดอนินทรีย์ ในน้ำฝน ในเมือง Maracaibo ประเทศ เวเนซุเอลา โดยใช้ คอลัมน์ชนิด AS11 และ AG 11 ของบริษัท Dionex และแบ่งวิธีการวิเคราะห์เป็น 2 วิธี วิธีการแรกวิเคราะห์หาปริมาณกรดอินทรีย์ เช่น ซัลฟูริก ไนไตรต์ และไฮโดรคลอริก โดยใช้สารละลาย

โซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 21 mM เป็นตัวชะ ส่วนวิธีที่สองใช้หาปริมาณกรดอินทรีย์ เช่น ฟอรั่มิก อะซิติก และไฮโดรฟลูออริก โดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.5 mM เป็นตัวชะ ผลการทดลองพบว่า การแยกกรดอะซิติกและไฮโดรฟลูออริกยังไม่ดีนัก สำหรับการวิเคราะห์ กรดอินทรีย์รวมทั้งฟอรั่มิตให้ค่า reproducibility ดี มีเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนเท่ากับ 5 เปอร์เซ็นต์ ส่วนวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์และอะซิเตตให้ค่า reproducibility ไม่ดีนัก มี เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนเท่ากับ 15 เปอร์เซ็นต์

Karlsson และคณะ (2000) ศึกษาความเสถียรของไอออน และความแตกต่างของการ เก็บตัวอย่างในแต่ละวัน โดยเก็บตัวอย่างน้ำฝนตลอดวัน และเก็บเป็น 4 ชั่วโมง เพื่อทดสอบความแตกต่างในแต่ละชั่วโมงและการศึกษาครั้งยังทดลองหาช่วงเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการเก็บรักษา ตัวอย่างและการวิเคราะห์ ซึ่งต้องเก็บตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส และเก็บไว้ 7 สัปดาห์ ก่อนจะวิเคราะห์เพื่อทดสอบการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของไอออน การทดลองครั้งนี้เก็บ ตัวอย่างที่เมืองเฮลซิงกิ ประเทศฟินแลนด์ ช่วงเดือนมกราคม ค.ศ.1997 ถึงเดือน มกราคม ค.ศ. 1998 และศึกษาค่าการนำไฟฟ้า ค่าพีเอช และความเข้มข้นของไอออนหลักได้แก่ Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- และ SO_4^{2-} จากการศึกษาพบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ระหว่างตัวอย่างที่เก็บทั้ง 4 ช่วงเวลา นั่นคือปริมาณโซเดียม โปแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม คลอไรด์ ในเตรต และซัลเฟต คงที่อย่างน้อยที่สุด 7 สัปดาห์ โดยค่าการนำไฟฟ้าลดลง 30 เปอร์เซ็นต์ และค่าพีเอชเพิ่มขึ้น 0.3 หน่วย ตัวอย่างที่เก็บในช่วงที่มีพายุฝนและฟ้าแลบ มีค่าพีเอช เพิ่มขึ้น 1 หน่วย ภายใน 6 วัน ปริมาณแอมโมเนียมมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยและ บางตัวอย่าง ลดลงประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเก็บตัวอย่างไว้ 7 สัปดาห์ จากผลของค่าพีเอช ค่าการนำไฟฟ้า และปริมาณแอมโมเนียม บ่งบอกว่าสามารถเก็บตัวอย่างและรอการวิเคราะห์ไว้ได้ 1 สัปดาห์

Tanaka และคณะ (2000) ได้พัฒนาการใช้ ion – exclusion และ cation – exchange chromatography ในการวิเคราะห์หาปริมาณแอนไอออน (SO_4^{2-} , NO_3^- และ Cl^-) และแคตไอออน (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+}) ในฝนกรดพร้อมกัน โดย cation – exchange resin ชนิด กรดอ่อนและใช้กรดซัลโฟซาลิไซลิกเป็นตัวชะ และใช้วิธีวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าเป็นตัวตรวจวัด พบว่า เมื่อใช้ sulfosalicylic acid–methanol–water ความเข้มข้น 1.25 mM (7.5:92.5) เป็นตัวชะ ด้วยอัตราการไหล 1.2 mL min⁻¹ สามารถแยกแอนไอออนและแคตไอออนทั้งหมดได้ในเวลา 30 นาที

ในปีเดียวกันนี้ Hu และคณะ (2000) ศึกษาการใช้เตตระโบเรต เป็นตัวชะในเทคนิค suppressed electrostatic ion chromatography (EIC) และประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์หาปริมาณ อนินทรีย์ไอออนในหิมะและน้ำฝน โดยใช้ zwitterionic stationary phase พบช่วงการแยกของของ อนินทรีย์ไอออนที่ดี (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Br^- , NO_2^- , ClO_4^- และ I^-) ซีดจำกัดการตรวจวัดของไอออนที่มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูง (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Br^- และ NO_2^-) น้อยกว่า 8×10^{-8} M และ ซีดจำกัดการตรวจวัดของไอออนที่มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าต่ำ (ClO_4^- และ I^-) เท่ากับ 2.7×10^{-7} M และ 5.8×10^{-7} M ตามลำดับ กราฟมาตรฐานมีช่วงความเป็นเส้นตรงจนถึง 1.8 mM ของแต่ละไอออน และเมื่อศึกษาความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\log k'$ กับ $\log [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ พบว่า Retention times ลดลงเมื่อลดความเข้มข้นของ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ซึ่งใช้เป็นตัวชะ

ต่อมาในปี 2001 Tanaka และคณะ ได้ศึกษาวิธีการใหม่ที่จะหาปริมาณแอนไอออนและแคตไอออนในฝนกรด คือการใช้ high – performance ion – exclusion / cation – exchange chromatography โดยวัดสภาพการนำไฟฟ้าของไอออนเหล่านั้น คอลัมน์ที่ใช้แยกไอออน เป็นคอลัมน์ที่เคลือบด้วย polymethacrylate – based weakly acidic cation – exchange resin ในรูปของไฮโดรเจน ใช้สารละลายผสมของกรดซัลโฟซาลิไซลิก เข้มข้น 1.5 mM กับ 18 – crown – 6 เข้มข้น 6 mM ที่พีเอช เท่ากับ 2.6 เป็นตัวชะ การแยกและความไววิเคราะห์ประมาณ 14 นาที และจากการศึกษาสมดุลไอออนในฝนกรดพบว่าค่าสมดุลไอออนอยู่ในช่วง 0.94 – 0.97 ซึ่งแตกต่างกันไปตามค่าพีเอช (4.40 – 4.67) นอกจากนี้ Tanaka และคณะ ยังได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลโฟซาลิไซลิกที่ใช้เป็นตัวชะ โดยพบว่าเมื่อลดความเข้มข้นของกรดซัลโฟซาลิไซลิกค่า retention volume ของการวิเคราะห์แอนไอออนเพิ่มขึ้น นั่นคือ ค่า resolution เพิ่มขึ้น แต่ค่า retention volume ของการวิเคราะห์แคตไอออนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงเลือกใช้ความเข้มข้นของกรดซัลโฟซาลิไซลิกที่ต่ำที่สุด เนื่องจากการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของตัวชะโดยการเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลโฟซาลิไซลิกนั้น ทำให้ความไววิเคราะห์ลดลง

Wanqing (2001) ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของปริมาณของไฮโดรเจนไอออนในน้ำฝนอย่างต่อเนื่อง โดยเริ่มศึกษาจาก เดือน พฤษภาคม ถึงเดือนมิถุนายน ปี 1996 เก็บตัวอย่างน้ำฝน 8 ครั้งในเมืองยู่จิ ประเทศญี่ปุ่น วัดค่าพีเอชด้วยเครื่องวัดพีเอช และหาปริมาณ SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} ด้วยเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี ผลการศึกษาช่วงเวลาเก็บตัวอย่างพบว่าปริมาณ SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป และปริมาณไฮโดรเจนไอออนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณไฮโดรเจนไอออนไม่ได้ขึ้นอยู่กับกรดแก๊บน้ำฝน (SO_4^{2-} , Cl^- และ NO_3^-)

Kumar และคณะ (2002) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของน้ำฝนในช่วงฤดูมรสุม ในปี ค.ศ.1988 และ ในระหว่างปี ค.ศ. 1991 – 1996 ที่ Dayalbagh (Agra) ซึ่งเป็นเขตชานเมืองที่มีพื้นที่กึ่งแห้งแล้ง โดยเก็บตัวอย่างบนหลังคาตึกสูง 8 เมตร ด้วยการวางกรวยโพลีเอทิลีนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 14 เซนติเมตร บนชวดเก็บตัวอย่าง และวางสูงจากพื้น 1 เมตร ระยะเวลาการเก็บตัวอย่างจะเริ่มเก็บตั้งแต่ฝนเริ่มตกจนกระทั่งหยุดตก ทำการวัดค่าพีเอชภายใน 2 ชั่วโมง กรองตัวอย่างผ่าน PTFE filter ขนาด 0.45 ไมครอน แบ่งน้ำฝนที่ผ่านการกรองแล้วเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเติมคลอโรฟอร์มและบรรจุในขวดโพลีเอทิลีนที่สะอาด สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนและแอมโมเนียมไอออน อีกส่วนเติมกรดไนตริกเข้มข้น 1 % v/v สำหรับวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน โดยเก็บตัวอย่างทั้งสองส่วนไว้ในตู้เย็นจนกว่าจะนำมาวิเคราะห์ วิเคราะห์ปริมาณแอนไอออน (F^- , Cl^- , NO_3^- และ SO_4^{2-}) ด้วย Dionex 200i/SP Ion chromatography ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ CO_3^{2-}/HCO_3^- (1.7 mM $Na_2CO_3/1.8mM NaHCO_3$) เป็นตัวชะ วิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} และ Mg^{2+}) ด้วย Perkin-Elmer (2380 model) double beam AAS และวิเคราะห์ปริมาณ NH_4^+ ด้วยวิธี indophenol-blue method และจากการศึกษาพบว่าค่าพีเอชเฉลี่ยเป็น 7.01 ± 1.03 ซึ่งมากกว่า 5.6 ซึ่งเป็นค่าพีเอชปกติของน้ำฝน ปริมาณไอออนที่ตรวจวัดพบว่ามี $Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > F^- > K^+$

Flues และคณะ (2002) ศึกษาความเป็นกรดของน้ำฝน ในบริเวณรอบๆ โรงงานถ่านหิน ทางตอนเหนือของรัฐพาราณา ประเทศบราซิล โดยทำการเก็บตัวอย่างทั้งหมด 73 ตัวอย่างทั้งแบบ Bulk Precipitation และ Wet precipitation เป็นระยะเวลา 1 ปี (เดือน มิถุนายน 1999 – มิถุนายน 2000) พบว่าค่าพีเอชของน้ำฝนตัวอย่างมากกว่า 53 ตัวอย่างต่ำกว่า 5.6 เฉลี่ยแล้วเป็น 4.7 ± 0.7 บ่งบอกว่าน้ำฝนบริเวณนี้มีความเป็นกรดเล็กน้อย ส่วนปริมาณไอออนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี (Dionex DX-120) พบว่า มีปริมาณซัลเฟตสูงที่สุด ($69 \mu eq L^{-1}$) ส่วนปริมาณโซเดียม แคลเซียม และแอมโมเนียม เป็น 35, 32 และ $30 \mu eq L^{-1}$ ตามลำดับ

Glavas และ Moschonas (2002) ได้ศึกษาความเป็นกรดของน้ำฝนในเขตชายฝั่งเมดิเตอร์เรเนียน เมือง Patras ประเทศกรีซ เป็นเวลา 16 เดือน ตั้งแต่ 19 มกราคม 2000 ถึง 9 พฤษภาคม 2001 โดยเก็บตัวอย่างตัวอย่างทั้ง 24 ชั่วโมง ซึ่ง 15 ตัวอย่างจากทั้งหมด 98 ตัวอย่าง จะเก็บทุกๆ 12 ชั่วโมง หรือถี่กว่านั้นขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ฝนตก วัดค่าพีเอชทันทีหลังเก็บตัวอย่างเสร็จ หลังจากวันที่ 16 มีนาคม 2000 ให้เติมคลอโรฟอร์มลงในตัวอย่างและเก็บไว้ที่ 4 องศาเซลเซียสจนกว่าจะวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนและแคตไอออน ซึ่งต้องวิเคราะห์ทั้งก่อนและหลังเติมคลอโรฟอร์มเพื่อวิเคราะห์ผลของคลอโรฟอร์มต่อปริมาณคลอไรด์ไอออนวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออน

ไอออน (SO_4^{2-} , Cl^- และ NO_3^-) ด้วย Dionex 4500i Ion chromatography (AS4A analytical column และ AG4A guard column) และใช้บอแรกซ์เป็นตัวชะ ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน ใช้ CS1 analytical column และ CG1 guard column โดยให้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เจือจางด้วย DAP – HCl เป็นตัวชะ พบว่า ค่าความเป็นกรดของน้ำฝนอยู่ในช่วง 4.07 – 8.51 หน่วยพีเอช โดยร้อยละ 28 ของตัวอย่าง มีค่าความเป็นกรดน้อยกว่า 5 และร้อยละ 42 ของตัวอย่าง มีค่าความเป็นกรดมากกว่า 6 ซึ่งถือเป็นปกติในแถบเมดิเตอร์เรเนียน

ปี 2003 Rocha และคณะ ศึกษาการตกสะสมเปียกและเคมีของบรรยากาศในเมือง Sao Paulo ประเทศบราซิล โดยใช้เทคนิค CZE – CCD (capillary zone electrophoresis with contactless conductivity detection) วิเคราะห์หาปริมาณไอออนในน้ำฝน ซึ่งเป็นวิธีที่เร็วและถูกกว่าเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี และการแยกของพีคก็ดีมากด้วย ผลการศึกษาพบว่าปริมาณแอนไอออนซึ่งได้แก่ คลอไรด์ ซัลเฟต และไนเตรต เท่ากับ 17, 22 และ 29 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ตามลำดับและปริมาณแคตไอออน ซึ่งได้แก่แอมโมเนียม แคลเซียม โซเดียม และโปแทสเซียม เท่ากับ 28, 23, 12 และ 5.8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ตามลำดับ

วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1) เพื่อศึกษาความเข้มข้นของตัวชะ อัตราการไหลของตัวชะ ที่เหมาะสม ในการวิเคราะห์แอนไอออน และแคตไอออนในน้ำฝนด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี
- 2) เพื่อนำวิธีการที่เหมาะสมดังกล่าวมาตรวจสอบคุณภาพน้ำฝนในเขต อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เพื่อทราบวิธีการหาปริมาณแอนไอออน และแคตไอออนในน้ำฝนที่เหมาะสม และใช้เป็นดัชนีวัดคุณภาพของอากาศ อีกทั้งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างน้ำจากแหล่งน้ำอื่นๆ ได้

ขอบเขตและวิธีการดำเนินการวิจัย

- 1) ศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวชะต่อการวิเคราะห์หาปริมาณแอนไอออน และแคตไอออนในน้ำฝนด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี
- 2) ศึกษาผลของอัตราการไหล (flow rate) ของตัวชะต่อการวิเคราะห์หาปริมาณแอนไอออนและแคตไอออนในน้ำฝนด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี
- 3) ศึกษาปริมาณแอนไอออนและแคตไอออนในน้ำฝน โดยใช้เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี ด้วยความเข้มข้นและอัตราการไหลของตัวชะที่เหมาะสม