

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ฝนกรดและความเป็นกรดเป็นด่างของน้ำฝนตามธรรมชาติ

ความเป็นกรด-ด่างของสิ่งต่างๆ วัดกันด้วยค่าพีเอช (pH) ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 1-14 ซึ่งขึ้นอยู่กับสมมูลของกรดและด่าง โดยความเป็นกลางมีค่า pH 7 กรดมีค่า pH ต่ำกว่า 7 ส่วนด่างมีค่า pH สูงกว่า 7 ค่า pH มีความสัมพันธ์ที่ยุ่งยากซับซ้อนกับความเข้มข้นของกรด หรืออีกนัยหนึ่งปริมาณไฮโดรเจนไอออน (H^+) ที่มีอยู่ในของเหลว โดยที่ค่า pH ต่ำๆ จะยิ่งมีปริมาณไฮโดรเจนไอออนมากขึ้นเป็นทวีคูณ และตัวเลขของค่า pH แต่ละหนึ่งค่าที่ลดลงจะมีความเป็นกรดหรือปริมาณไฮโดรเจนไอออนเพิ่มขึ้น 10 เท่า โดยทั่วไปหยดน้ำฝนที่เกิดจากการควบแน่นในบรรยากาศควรจะมีค่า pH ใกล้เคียง 7 อย่างไรก็ตามแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่มีอยู่ตามธรรมชาติในบรรยากาศเมื่อละลายเข้าไปในหยดน้ำฝน กลายเป็นกรดอ่อนคาร์บอนิก (H_2CO_3) หยดน้ำฝนจึงมีค่า pH ต่ำลง หยดน้ำฝนตามธรรมชาติจะมีค่า pH เท่ากับ 5.6 อย่างไรก็ตาม สารกรดที่อยู่ในบรรยากาศก็ละลายเข้าไปในหยดน้ำฝนได้เช่นกัน ทำให้เกิดเป็นกรดกำมะถันหรือกรดซัลฟูริกและกรดดินประสิวหรือกรดไนตริก ซึ่งเป็นกรดแก่และจะทำให้ค่า pH ของหยดน้ำฝนมีค่าต่ำลงไปอีก คือ มีความเป็นกรดมากขึ้นกว่าที่เป็นอยู่ตามธรรมชาติ เมื่อตกลงมาในแหล่งน้ำและผิวดิน ก็จะทำให้ น้ำและดินมีความเป็นกรดมากขึ้น เกิดผลกระทบเสียหายต่อพืช สัตว์ และระบบนิเวศวิทยา นอกจากนี้ความเป็นกรดของน้ำฝนยังก่อให้เกิดการสึกกร่อนของวัสดุ สิ่งก่อสร้างต่างๆ อีกด้วย

2.2 แหล่งกำเนิดของสารกรดในบรรยากาศ

แหล่งกำเนิดและสารตั้งต้นที่ก่อให้เกิดกรดในบรรยากาศมาจากทั้งแหล่งธรรมชาติ (Natural Source) ได้แก่ การคุ และการระเบิดของภูเขาไฟ ไฟไหม้ป่าตามธรรมชาติ ทะเล และมหาสมุทร การเผาเปื้อย และการย่อยสลายของซากพืช สัตว์ และสารอินทรีย์ประเภทต่างๆ เป็นต้น และแหล่งที่มนุษย์สร้าง (Man-made Source) หรือที่เป็นกิจกรรมของมนุษย์ ได้แก่ รถยนต์ อุตสาหกรรม โรงไฟฟ้า บ้านเรือน การเผาขยะ การเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลประเภทต่างๆ และเมื่อแหล่งกำเนิดปล่อยสารมลพิษปฐมภูมิ (Primary Pollutants) เป็นสารมลพิษทางอากาศที่ปล่อยจากแหล่งกำเนิดโดยตรงสู่อากาศ สารมลพิษปฐมภูมิเกิดปฏิกิริยาเคมีในอากาศกับสารต่างๆ ที่มีในบรรยากาศเกิดเป็นสารมลพิษทุติยภูมิ (Secondary Pollutants) ซึ่งสารมลพิษทุติยภูมิที่เกิดขึ้นมีความเป็นกรดที่สำคัญ ได้แก่ กรดซัลฟูริก และซัลเฟต กรดไนตริก และไนเตรต โดยกรดซัลฟูริก และซัลเฟต เกิดการเปลี่ยนรูปมาจากสาร

ตั้งต้น คือ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ส่วนกรดไนตริกและไนเตรต มาจากสารตั้งต้นคือ สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน โดยปัจจัยที่มีผลอย่างมากต่อการเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมี คือสภาพทางอุณหภูมิตามฤดูกาล ซึ่งจะมีผลต่อการกระจายและการเดินทางออกจากแหล่งกำเนิดของสารมลพิษด้วย

2.2.1 แหล่งธรรมชาติ

แหล่งธรรมชาติที่ทำให้เกิดสารกรดในบรรยากาศ ได้แก่ การคุและการระเบิดของภูเขาไฟ, ไฟไหม้ป่าตามธรรมชาติ, ทะเลและมหาสมุทร, การเนาเปื้อนและการย่อยสลายของซากพืชซากสัตว์หรือสารอินทรีย์ประเภทต่างๆ โดยสามารถแบ่งเป็นประเภทได้ดังนี้

2.2.1.1 แหล่งธรรมชาติที่ก่อให้เกิดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้แก่ ปรากฏการณ์ฟ้าแลบ, ฟ้าร้องและฟ้าผ่า จะทำให้เกิดออกไซด์ของไนโตรเจน ทำให้มีอนุมูลของไนเตรตในธรรมชาติ นอกจากนั้นในกระบวนการสลายตัวของซากสิ่งมีชีวิตตามวงจรไนโตรเจน (N-cycle) เมื่อซากสิ่งมีชีวิตเนาเปื้อนโดยจุลินทรีย์ที่ต้องการออกซิเจนหรือไร้ออกซิเจน จะทำให้เกิดแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) ขึ้น จากนั้นแก๊สแอมโมเนียจะถูกออกซิไดซ์เป็นไนตริกออกไซด์ (NO) ได้

2.2.1.2 แหล่งธรรมชาติที่ก่อให้เกิดออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x) ได้แก่ กระบวนการทางชีววิทยาที่เปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจนหรือไอโซนในบรรยากาศที่มีฝุ่นละอองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์นี้เกิดจากกระบวนการทางชีววิทยาทั้งในดินและทะเล นอกจากนั้นยังมาจากแหล่งระเบิดของภูเขาไฟที่ปล่อยผงฝุ่นที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบขึ้นสู่บรรยากาศ

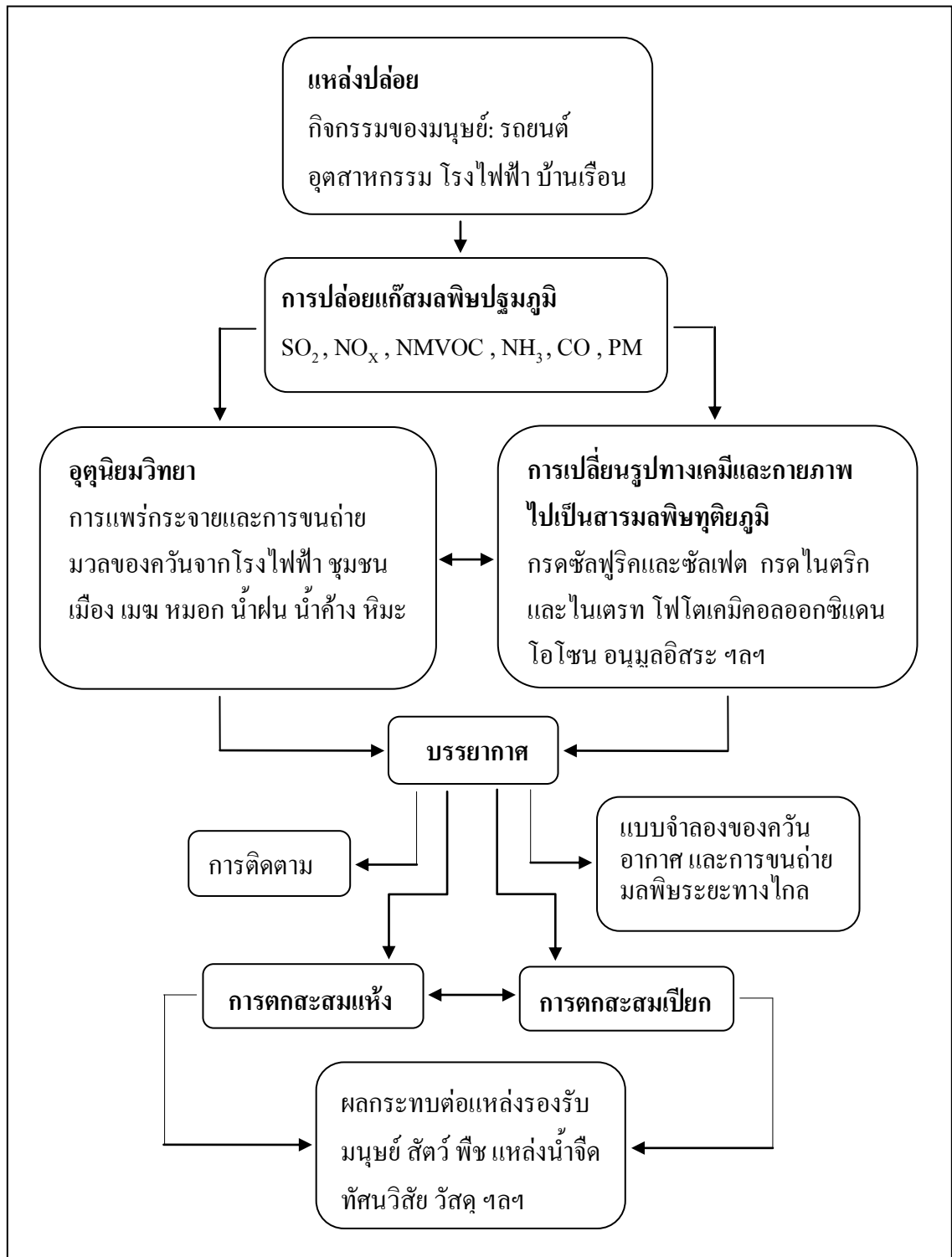
2.2.2 แหล่งที่มนุษย์สร้างขึ้น

แหล่งกำเนิดของสารตั้งต้นที่ทำให้เกิดการสะสมของกรดที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ ได้แก่ การจราจร โรงงานอุตสาหกรรม, การผลิตกระแสไฟฟ้า เป็นต้น เมื่อแหล่งกำเนิดปล่อยสารมลพิษปฐมภูมิ (Primary Pollutants) ซึ่งเป็นสารมลพิษทางอากาศที่ปล่อยออกจากแหล่งกำเนิดโดยตรงสู่บรรยากาศ สารพิษปฐมภูมิจะทำปฏิกิริยาเคมีกับออกซิเจนและไอน้ำในบรรยากาศเกิดเป็นสารพิษทุติยภูมิ (Secondary Pollutants) ซึ่งสารมลพิษทุติยภูมิที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะมีคุณสมบัติเป็นกรด ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), กรดไนตริก (HNO_3) ซึ่งสามารถแบ่งเป็นประเภทได้ดังนี้

2.2.2.1 แหล่งที่มนุษย์สร้างขึ้นที่ก่อให้เกิดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้แก่ การเผาไหม้เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูง โดยพบว่า การเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 550°C จะไม่ทำให้เกิดแก๊สไนตริกออกไซด์แต่จะเกิดมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า $1,100^\circ\text{C}$ ดังนั้นในการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงต่างๆ จึงก่อให้เกิดแก๊ส

ดังกล่าวไม่เท่ากัน เพราะอุณหภูมิเฉลี่ยในการเผาไหม้ไม่เท่ากัน โดยถ่านหินจะให้แก๊สออกไซด์ของไนโตรเจนมากที่สุด รองลงมาคือน้ำมันปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติ และพบว่าประมาณร้อยละ 55 ของปริมาณแก๊สออกไซด์ของไนโตรเจนทั้งหมดมาจากแหล่งกำเนิดอยู่กับที่ (Stationary Sources) เช่น โรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า, โรงกลั่นน้ำมัน, โรงงานถลุงโลหะ ฯลฯ และอีกร้อยละ 44 มาจากแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่ (Mobile Sources) เช่น ยานพาหนะต่างๆ ทั้งรถยนต์, รถบรรทุก, เครื่องบิน ฯลฯ แก๊สออกไซด์ของไนโตรเจนเกิดขึ้นในระหว่างการเผาเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ เช่นเดียวกับแก๊สออกไซด์ของซัลเฟอร์ โดยเกิดจากการรวมตัวของแก๊สไนโตรเจนในอากาศและสารไนโตรเจนในเชื้อเพลิงกับแก๊สออกซิเจนในอากาศในระหว่างการเผาไหม้ ยิ่งอุณหภูมิการเผาไหม้สูงๆ และมีปริมาณแก๊สออกซิเจนในการเผาไหม้มากๆ จะยิ่งเกิดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนมาก

2.2.2.2 แหล่งที่มนุษย์สร้างขึ้นที่ก่อให้เกิดออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x) ได้แก่ แหล่งกำเนิดอยู่กับที่และแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่เช่นเดียวกับแก๊สออกไซด์ของไนโตรเจน โดยแหล่งปล่อยอยู่กับที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เช่น ถ่านหิน, น้ำมันเตา, น้ำมันดีเซล ฯลฯ ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในภาคอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การผลิตกระแสไฟฟ้า, หม้อน้ำอุตสาหกรรมและเกิดจากอุตสาหกรรมประเภทที่มีขบวนการผลิตให้ก๊าซดังกล่าว เช่น โรงกลั่นน้ำมัน, โรงงานถลุงแร่ตะกั่วหรือทองแดง เพราะในน้ำมันดิบและสินแร่เหล่านี้มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบทำให้มีการปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศเพิ่มมากขึ้น ส่วนแหล่งปล่อยเคลื่อนที่นั้นเกิดจากการใช้น้ำมันดีเซลในยานพาหนะ ทั้งรถยนต์รถบรรทุก, เรือยนต์ ฯลฯ เพราะในน้ำมันดีเซลมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณสูง แก๊สออกไซด์ของซัลเฟอร์เกิดจากการรวมตัวของสารกำมะถันในเชื้อเพลิงฟอสซิลกับแก๊สออกซิเจนในอากาศขณะเผาไหม้ โดยปริมาณแก๊สออกไซด์ของซัลเฟอร์ที่เกิดขึ้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณเชื้อเพลิงที่เผาและปริมาณสารกำมะถันที่เจือปนอยู่ในเชื้อเพลิงนั้น



รูปที่ 2.1 ระบบของมลภาวะทางอากาศและแหล่งกำเนิดของสารตั้งต้นที่ก่อให้เกิดสารกรด
(พจนีย์ บูมมงคล, 2546)

2.3 สารตั้งต้นที่ก่อให้เกิดสารกรด

สารมลพิษที่เป็นสารตั้งต้นที่ก่อให้เกิดกรดและการตกสะสมของกรด อาจแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มหลักๆ คือ สารประกอบออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x), สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) และสารประกอบของไฮโดรคาร์บอน

2.3.1 สารประกอบออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x)

สารประกอบออกไซด์ของซัลเฟอร์เป็นแก๊สไม่มีสีแต่มีกลิ่น ไม่ติดไฟและไม่ระเบิด (ที่ความเข้มข้นมากกว่า 3 ppm จะก่อให้เกิดการระคายเคือง) ในบรรยากาศทั่วไปจะพบอยู่ในรูปของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) โดยทั่วไปแก๊สทั้งสองจะสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ได้โดยผ่านกระบวนการทางเคมีของแสง (Photochemical Process) นอกจากนี้หากอยู่ร่วมกับอนุภาคมลสารซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แอมโมเนีย, เหล็ก, วาเนเดียม จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไตรออกไซด์และกรดซัลฟูริกได้ หรือในกรณีที่ละอองน้ำในบรรยากาศมีแก๊สแอมโมเนียเจือปนอยู่ ก็อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ได้เช่นเดียวกัน

2.3.2 สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)

สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในที่นี้จำกัดเฉพาะ ไนตริกออกไซด์ (NO), ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เนื่องจากเป็นมลพิษซึ่งมีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตมากกว่าไนโตรเจนออกไซด์อื่นๆ ไนตริกออกไซด์ เป็นแก๊สไม่มีสีและกลิ่น ละลายน้ำได้เล็กน้อย ส่วนไนโตรเจนไดออกไซด์นั้นมีสภาพเป็นแก๊สที่อุณหภูมิปกติ แก๊สทั้งสองชนิดนี้เป็นแก๊สที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ

2.3.3 สารประกอบของไฮโดรคาร์บอน

สารประกอบของไฮโดรคาร์บอน เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) มีเทน (CH_4) สารประกอบแอลเคน แอลคีน แอโรมาติก แอลดีไฮด์ และกรดอินทรีย์

2.4 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการกระจายตัวของสารมลพิษ (Pollutant) ในบรรยากาศ

โดยทั่วไปแล้วระบบภาวะมลพิษทางอากาศ (Air Pollution System) จะประกอบไปด้วยส่วนประกอบ 3 ส่วนที่มีความสัมพันธ์กัน คือ แหล่งกำเนิดสารมลพิษทางอากาศ (Emission Sources) อากาศหรือบรรยากาศ (Atmosphere) และผู้รับผลเสียหายหรือผลกระทบ (Receptors) การรู้ถึงชนิดและปริมาณของสารมลพิษที่ถูกปล่อยออกมาเพียงอย่างเดียว ไม่สามารถคาดเดาถึงผลกระทบของมลพิษได้ เนื่องจากสภาวะทางอุตุนิยมวิทยา (Meteorology) และสภาพภูมิประเทศ (Topography) จะเป็นตัวกำหนดการกระจายตัวของมลพิษทางอากาศในพื้นที่โดยรอบ (นพภาพร พานิช และคณะ, 2544)

2.4.1 อุตุนิยมวิทยา

ปัจจัยทางด้านอุตุนิยมวิทยาที่เกี่ยวข้องกับการกระจายตัวของสารมลพิษ (Pollutant) ในบรรยากาศ คือ อุณหภูมิ ฝน ลม การแผ่รังสีของดวงอาทิตย์ เมฆ และความเสถียรของบรรยากาศ ส่วนปัจจัยทางด้านอื่น ๆ เช่น ความชื้นสัมพัทธ์ ความกดอากาศ ฯลฯ จะใช้ศึกษาในกรณีพิเศษ (ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์, 2540)

2.4.2 ปฏิกริยาเคมี

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อสารมลพิษ (Pollutant) กระจายตัวในบรรยากาศนั้น เกิดขึ้นเป็นลำดับ และอาจเปลี่ยนแปลง รวมทั้งเพิ่ม หรือลดความเป็นพิษของสารมลพิษที่ถูกปล่อยออกจากแหล่งกำเนิด โดยในขั้นแรกจะเป็นสารมลพิษทางอากาศที่ถูกระบายออกจากแหล่งกำเนิดโดยตรง เช่น แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สออกไซด์ของไนโตรเจน ซีลีเนียม รวมทั้งเขม่าควัน เป็นต้น และเมื่อสารมลพิษทางอากาศกระจายออกสู่บรรยากาศ สารมลพิษเหล่านั้นอาจเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารมลพิษขึ้นปฏิกิริยาคู่กันเอง หรือปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารมลพิษทางอากาศขึ้นปฏิกิริยากับสารประกอบอื่นๆ ที่อยู่ในบรรยากาศ เช่น แก๊สโอโซน (O_3) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมี Photochemical Oxidation ระหว่างแก๊สออกไซด์ของไนโตรเจนกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในบรรยากาศโดยมีแสงแดดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น (นพภาพร พานิช และ แสงสันต์ พานิช, 2544)

2.4.3 การตกของสารมลพิษ

อนุภาคในอากาศมีหลายขนาดตั้งแต่ขนาดใหญ่จนถึงขนาดเล็กมากที่ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า โดยอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะมีระยะทางเฉลี่ยที่เข้าสู่ความเร็วการตกตัวที่คงที่ (Constant Settling Velocity) อย่างรวดเร็ว ซึ่งค่าความเร็วนี้จะกำหนดโดยสมดุลระหว่างแรงโน้มถ่วงของโลก และแรง

ต้านทานซึ่งเกิดจากแรงเสียดลากเชิงแอโรไดนามิก (Aerodynamic Drag) สำหรับอนุภาคขนาดเล็กจะเป็นไปในทางตรงกันข้าม ในธรรมชาติแล้วนั้น โมเลกุลของอากาศที่อยู่โดยรอบอนุภาคจะกระหน่ำชนอนุภาคดังกล่าวนี้อย่างไม่มีกฎเกณฑ์ ทำให้ความเร็วในการตกตัวของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไป นั่นคือ อนุภาคจะมีการเคลื่อนไหวยังไม่มีกฎเกณฑ์ (Random Motion) หรือการเคลื่อนไหวแบบบราวเนียน (Brownian Motion) ซ้อนกับการเคลื่อนที่ตกลงเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก (ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์, 2540)

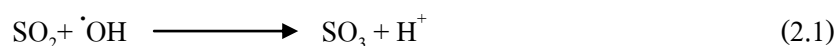
2.5 กลไกการเกิดสารกรดในบรรยากาศและการตกสะสมจากบรรยากาศสู่พื้นโลก

กลไกหลักของการกำจัดอนุภาคในอากาศโดยทั่วไป อนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะเกิดการตกตะกอน (Sedimentation) ส่วนอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะแพร่กระจายไปยังพื้นผิว และเกิดการรวมตัว (Coagulation) กับอนุภาคอื่นๆ จนมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้อนุภาคหรือมลสารเกิดการตกตัวที่เร็วขึ้น (ศิริกัลยา สุวจิตตานนท์, 2540)

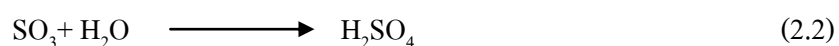
2.5.1 กลไกการเกิดสารกรดในบรรยากาศ

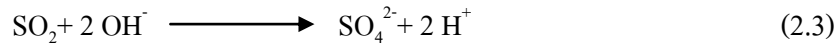
ปฏิกิริยาการเกิดสารกรดในบรรยากาศและการตกสะสมของสารกรดจากบรรยากาศสู่พื้นโลกเกิดขึ้นในชั้นสตราโทสเฟียร์ และสตราทอซเฟียร์ในการก่อให้เกิดสารกรดและการตกสะสมสารกรด คือ สารประกอบออกไซด์ของซัลเฟอร์ และออกไซด์ของไนโตรเจน

สารประกอบของออกไซด์ของซัลเฟอร์และออกไซด์ของไนโตรเจน เมื่อถูกปล่อยออกจากแหล่งกำเนิดออกสู่บรรยากาศจะเกิดการผสม เคลื่อนที่ เกิดปฏิกิริยา และในที่สุดจะเคลื่อนย้ายจากบรรยากาศสู่ผิวโลก โดยซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยาทันทีกับ Hydroxyl Radical ได้เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และ ไฮโดรเจนไอออน ดังปฏิกิริยาที่ (2.1) การเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับสภาพทางอุณหภูมิตามวิถีและการมีอยู่ของ Oxidizing Substance

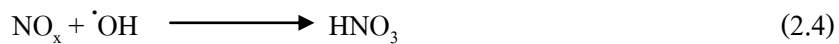


ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นกรดซัลฟิวริก ดังปฏิกิริยาที่ (2.2) และในระหว่างการเกิดเมฆ ซัลเฟต (SO_4^{2-}) จะถูกผลิตขึ้นดังปฏิกิริยาที่ (2.3) ซึ่งละอองไอของซัลเฟตที่เกิดขึ้นนี้จะตกสะสมลงสู่พื้นโลก โดยผ่านกระบวนการทั้งการตกสะสมแห้งและการตกสะสมเปียก





แก๊สออกไซด์ของไนโตรเจน เช่น ไนตริกออกไซด์ หรือไนโตรเจนไดออกไซด์ เมื่อถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศแล้วสามารถเดินทางไปไกลจากแหล่งปล่อยก่อนเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยแก๊สทั้งสองชนิดสามารถเกิดการตกสะสมได้ในรูปของแก๊สเกิด Dry Deposition หรือ ออกไซด์ของไนโตรเจนอาจทำปฏิกิริยากับ Hydroxyl Radical ได้กรดไนตริก (HNO_3) ดังปฏิกิริยาที่ (2.4)



ระดับของซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไนตริกออกไซด์ในบรรยากาศส่วนใหญ่ถูกกำหนดโดยการปล่อยแก๊สทั้งสองชนิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง ในขณะที่ระดับของ Hydroxyl Radical โอโซนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมีแสง (มัลลิกา ปัญญาอะโป และคณะ, 2549)

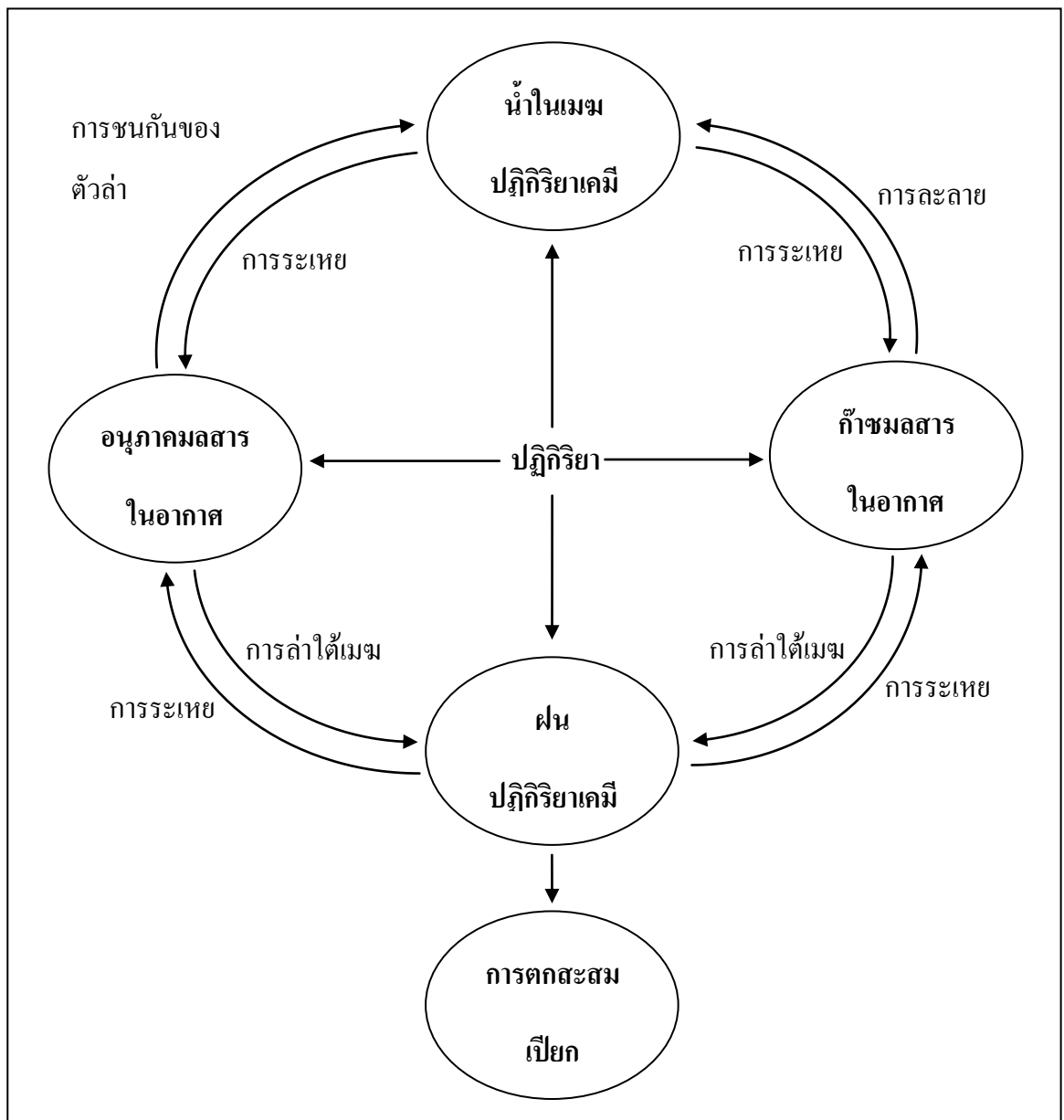
2.5.2 การตกสะสมของสารกรดสู่พื้นโลก

การตกสะสมของสารกรด (Acid Deposition) เกิดจากมลสารที่ถูกปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดแบบจุด (Point Source) เช่น จากปล่องควันอุตสาหกรรม และโรงไฟฟ้า หรือ แบบพื้นที่ (Area Source) เช่น การจราจร เป็นต้น เมื่อปล่อยออกมาแล้วจะแพร่กระจายไปด้วยอิทธิพลของลมและสถานะอากาศที่แปรเปลี่ยนไปตามระดับความสูงของชั้นบรรยากาศ ภูมิอากาศ และความสูงต่ำของสภาพภูมิประเทศ แล้วสิ้นสุดลงเมื่อตกสะสมลงบนพื้นโลก ทั้งพื้นดิน พื้นน้ำ และอื่นๆ มลสารที่ปล่อยออกมาบางชนิด เช่น แก๊สออกไซด์ของซัลเฟอร์ และออกไซด์ของไนโตรเจน เมื่อรวมกับความชื้นหรือเมฆในบรรยากาศจะมีสภาพเป็นสารกรด ซึ่งการตกสะสมของสารกรดจะส่งผลกระทบต่อระยะยาวสู่สิ่งแวดล้อมและระบบนิเวศการสะสมของสารกรดจากบรรยากาศลงสู่พื้นโลกเกิดขึ้นทั้งการตกสะสมเปียก (Wet Deposition) ซึ่งเป็นการตกลงของสารกรดใน ฝน ละอองไอน้ำ น้ำค้าง หมอก และหิมะ และการตกสะสมแห้ง (Dry Deposition) ซึ่งเป็นการตกสะสมลงสู่พื้นโลกในรูปของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ในบรรยากาศอาจถูกพัดพาไปหลายพันกิโลเมตรก่อนเกิดปฏิกิริยาจึงอาจเป็นปัญหาระดับภูมิภาค แม้ว่าปัจจุบันในประเทศไทยจะสามารถควบคุมการระบายสารมลพิษทางอากาศจากแหล่งกำเนิดต่างๆ ไปมากแล้ว เช่น การติดตั้งระบบกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ การลดปริมาณสารกำมะถันในน้ำมันเตา ฯลฯ แต่ประเทศไทยอาจยังคงได้รับผลกระทบจากการตกสะสมของสารกรดซึ่งแพร่กระจายมาจากประเทศอื่นในภูมิภาคนี้ได้ การส่งผ่านของสารที่ก่อให้เกิดเป็นฝนกรดมีอยู่ 3 รูปแบบด้วยกัน ดังนี้

- 1) การปล่อย → การแพร่กระจาย → การตกสะสมแห้ง
- 2) การปล่อย → การเปลี่ยนรูปทางเคมี/การแพร่กระจาย → การตกสะสมแห้ง
- 3) การปล่อย → การเปลี่ยนรูปทางเคมี/การแพร่กระจาย → การตกสะสมเปียก

โดยสารมลพิษเมื่อถูกปล่อยสู่บรรยากาศสามารถกระจายและตกลงในสภาพแห้ง เมื่อฝนตกลงมาจึงจะทำปฏิกิริยาทำให้น้ำฝนเพิ่มสภาพเป็นกรด นอกจากนั้นสารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากันขณะที่อยู่ในบรรยากาศ ซึ่งอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทางเคมีในสภาพแห้งหรือเปียก แล้วตกลงมาสู่สิ่งแวดล้อม ในทั้งสองสภาวะได้ การตกสะสมแห้งหรือเปียกมักเกิดในบริเวณต่างกัน โดยการตกสะสมแห้งมักตกในบริเวณใกล้กับแหล่งปลดปล่อยมลพิษมากกว่าการตกสะสมเปียก ซึ่งโดยทั่วไปมักตกสะสมลงสู่พื้นดินในระยะ 5-25 กิโลเมตร

2.5.2.1 การตกสะสมเปียก (Wet Deposition) เป็นกระบวนการทางธรรมชาติที่ซึ่งสารถูกจับโดยความชื้นในบรรยากาศ (เมฆ หมอก ฝน หิมะ) แล้วต่อมาตกลงสู่พื้นโลก สารดังกล่าวอาจทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบตัวใหม่ ขั้นตอนการตกสะสมเปียกแสดงในรูปที่ 2.2 กระบวนการที่แสดงในรูปสามารถย้อนกลับได้ ตัวอย่างเช่น ฝนที่ตกลงมาจับกับอนุภาคได้ก่อนเมฆ แต่หยดฝนที่ตกลงมาระเหยกลับเกิดเป็นละอองลอยใหม่ ทางเดินของการตกสะสมเปียกขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของระบบซึ่งเกี่ยวข้องกับสภาพและขนาดระดับทางกายภาพ โดยมีขนาดเล็กตั้งแต่ 10^{-6} เมตร ได้แก่ ขนาดของละอองลอย หยดน้ำฝน จนถึงขนาดใหญ่ที่ 10^2 เมตร ได้แก่ คิวบิก เมฆ เป็นต้น การตกสะสมตกเปียกจึงเป็นกระบวนการที่สลับซับซ้อนมากที่สุด ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการ คือ กระบวนการที่อนุภาคของสารประกอบซัลเฟต หรือสารประกอบไนโตรเจนเข้าไปรวมกลุ่มเมฆแล้วตกมาเป็นฝน ที่เรารู้จักกันดีในชื่อ “ฝนกรด” หรือในรูปของหิมะ และหมอกที่มีสภาพเป็นกรด เราเรียกกระบวนการนี้ว่า “Rain out” ส่วนกระบวนการที่สองเป็นกระบวนการที่อนุภาคของสารประกอบซัลเฟต หรือ สารประกอบไนโตรเจนถูกพาโดยอนุภาคของฝน หรือหิมะตกลงมาพื้นดิน กระบวนการนี้เรียกว่า “Wash out” ฝนกรดและการตกสะสมของกรดอาจเกิดขึ้นห่างจากแหล่งปลดปล่อยแก๊สซัลเฟตไดออกไซด์ และแก๊สออกไซด์ของไนโตรเจน หลายร้อยหรือหลายพันกิโลเมตร จึงเป็นปัญหาระดับภูมิภาค-นานาชาติ นอกจากนี้สารกรดที่อยู่ในบรรยากาศสามารถละลายเข้าไปในหยดน้ำฝนได้เช่นเดียวกัน โดยปกติแล้วความเป็นกรดของน้ำฝนมักเกิดจากกรดซัลฟิวริก 60-70 % และกรดไนตริก 30-40 % ในระหว่างการเผาไหม้เชื้อเพลิงจะมีกรดอื่นๆ เกิดขึ้นด้วย ได้แก่ กรดเกลือ (HCl) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) กรดอินทรีย์ (RCOOH) รวมทั้งไอออนของโลหะต่างๆ เช่น อะลูมิเนียม (Al^{3+}) และเหล็ก (Fe^{3+}) (ปานใจ สือประเสริฐสิทธิ์, 2546)



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกระบวนการตกสะสมเปียก (พจนีย์ ชุมมงคล, 2546)

2.5.2.2 การตกสะสมแห้ง หมายถึง การตกสะสมของแก๊สมลพิษหรือแก๊สมลพิษเกาะตัวกันเป็นอนุภาคหรือฝุ่นตกลงมาในสภาวะที่ไม่มีน้ำ เป็นส่วนประกอบ การตกสะสมแบบนี้เกิดจากการแพร่กระจาย การเคลื่อนไหวแบบบราวเนียน (Brownian motion) ซึ่งเกิดจากการสั่นของโมเลกุลตามธรรมชาติ การชนกระทบ การถูกสกัดกั้น และการตกตะกอน (Legge และ Krupa, 1986) ในขณะเดียวกันก็ขึ้นอยู่กับลักษณะของสภาพภูมิอากาศด้วย โดยที่มลพิษสามารถเคลื่อนย้ายไปได้ในระยะทางไกลหลายร้อยกิโลเมตร และในระหว่างการเคลื่อนที่มลพิษปฐุมภูมิ เช่น แก๊ส

ในโทรเจนไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยาในบรรยากาศ เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นมลพิษทุติยภูมิที่ หลากหลายออกไป ซึ่งขึ้นอยู่กับระยะเวลาและระยะทางที่ถูกพัดพาไป

ปัจจัยที่มีผลต่อการตกสะสมแห้งของแก๊สหรืออนุภาค คือ ระดับสภาพความปั่นป่วนของอากาศ คุณสมบัติทางเคมีของอไอออนตัวที่เกิดการสะสม และลักษณะพื้นผิวตามธรรมชาติ สำหรับแก๊ส ได้แก่ ความสามารถในการละลาย ส่วนปฏิกิริยาเคมีจะมีผลต่อการดูดเข้าสู่พื้นผิวของแหล่งรองรับ และ สำหรับอนุภาค ได้แก่ ขนาด ความหนาแน่น และรูปร่างของอนุภาค ซึ่งจะเป็นเครื่องกำหนด ความสามารถในการถูกจับโดยพื้นผิวต่างๆ ของแหล่งรองรับเช่นกัน

ในทางปฏิบัติโดยทั่วไปแล้วอาจทำได้ยากในการจำลองบรรยากาศที่สามารถอธิบายลักษณะการสร้าง ภาพเลียนแบบด้วยรูปแบบกายภาพขนาดเล็กของแก๊สและอนุภาคที่เดินทางจากก่อนบรรยากาศลงสู่ แต่ละอนุของพื้นผิวที่ยึดจับสารเหล่านี้ สูตรคำนวณการตกสะสมแห้งสามารถใช้กฎของฟิกซ์ (Fix's Law) ดังสมการที่ (2.5) โดยสมมติให้ว่า ค่าฟลักซ์ของการตกสะสมจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ ความเข้มข้นส่วนท้องถิ่น (C_i) ของสารที่ตกสะสมที่ระดับความสูงอ้างอิงเหนือพื้นผิว

$$F_i = -V_d C_i \quad (2.5)$$

ซึ่ง F_i คือ ฟลักซ์ของการตกสะสมแห้งของสาร i ในแนวดิ่ง มีหน่วยเป็นปริมาณสารที่ตกสะสมต่อ หน่วยพื้นผิวต่อหน่วยเวลา ค่าคงที่ระหว่างฟลักซ์และความเข้มข้น v_d มีหน่วยเป็นระยะทางต่อเวลา และเรียกว่า ความเร็วของการตกสะสม เพราะว่า C_i เป็นฟังก์ชันกับความสูง Z เหนือพื้นดิน V_d จึงเป็น ฟังก์ชันกับความสูงด้วย และต้องสัมพันธ์กับความสูงอ้างอิงที่จุดเก็บตัวอย่างความเข้มข้น C_i โดยทั่วไปค่าฟลักซ์จะใช้เครื่องหมายติดลบเพื่อให้ค่า V_d เป็นบวก ค่าความเร็วของการตกสะสมไม่ คงที่ขึ้นอยู่กับ

- 1) สมบัติของสาร เช่น ขนาดโครงสร้าง รูปร่าง และความขรุขระของผิวสัมผัส
- 2) ปัจจัยทางสภาพอากาศ เช่น ความชื้นสัมพัทธ์ และอุณหภูมิ
- 3) สมบัติทางกายภาพ และเคมีของสารมลพิษแต่ละชนิด

อัตราการเกิดการตกสะสมแห้งเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นในอากาศและมีการเกิดต่อเนื่องโดยเป็น กระบวนการที่เกิดขึ้นมากในพื้นที่ที่มีการปล่อยสารมลพิษปฐมภูมิ (Primary Pollutants) และเป็นการ สะสมโดยตรงของแก๊ส ละอองไอ และอนุภาคบนดิน ผิวน้ำ และวัสดุต่างๆ เช่น ที่สภาพของ

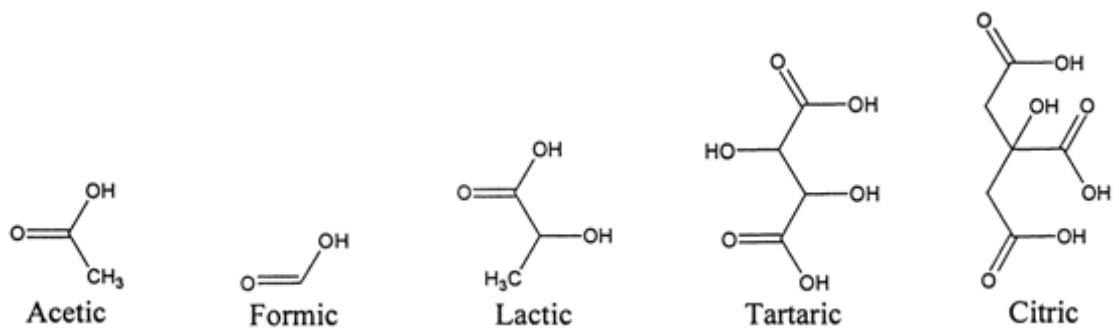
SO_2/SO_3 หรือ $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3^-$ ตกลงมาจากบรรยากาศอยู่ในสภาพแก๊ส หรือเกาะตัวกันเป็นอนุภาค หรือฝุ่นตกลงมา

2.6 ความสำคัญของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน

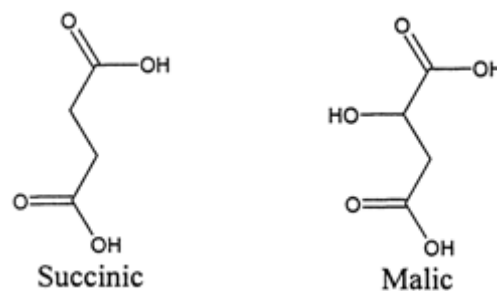
กรดอินทรีย์ในน้ำฝนมีความเหมาะสมที่จะใช้อธิบายกระบวนการทางเคมีในบรรยากาศและสมดุลไอออนในน้ำฝน ในความเป็นจริง นักวิจัยเคยศึกษาพบว่าหมอกในเมืองลอสแอนเจลิสมีปริมาณกรดอะซิติกและกรดฟอร์มิกมากกว่ากรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก (Cheam, 1989) เช่นเดียวกันกับกรดฟอร์มิกในสถานะแก๊สซึ่งมีความเข้มข้นสูงกว่ากรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรฟลูออริก กรดทั้งสองชนิดมีส่วนทำให้เกิดความเป็นกรดอิสระถึง 16% ของน้ำฝนบริเวณกลางเมืองเวอร์จิเนีย (Keene และ Galloway, 1984) นอกจากนี้ Morales และคณะ (1994) ยังให้ความสนใจกับการศึกษาสมดุลไอออนลบของอินทรีย์และอนินทรีย์ไอออนและเปิดเผยว่ากรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกประมาณ 7% ที่มีส่วนต่อความเป็นกรดของน้ำฝน อีกทั้งเมื่อไม่นานมานี้ยังมีผู้ศึกษาพบว่าไอออนลบในน้ำฝนประกอบด้วย ซัลเฟต ไนเตรต คลอไรด์ ฟอร์มเมต อะซิเตต โพรพานอเอต แลคเตต ไกลโคเลต บิวทาโนเอต มีเทนซัลโฟเนต ไฮดรอกซีเมทิลซัลโฟเนต ไนไตรต์ ออกซาเลต ฟอสเฟต ซิเตรต ซักซิเนต (Cheam, 1989) นอกจากนี้ในพื้นที่ห่างไกล (Remote regions) หรือบริเวณที่ไร้มลพิษ ยังพบกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกซึ่งเป็นส่วนหลักต่อความเป็นกรดในน้ำฝน (Brocco และ Tappa, 1986) นอกจากนี้ Srivastava และคณะ (1993) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอัตราส่วนระหว่างกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกสามารถแสดงถึงกิจกรรมหลักที่เกิดขึ้นในบริเวณนั้นได้ ซึ่งจากผลการศึกษาปรากฏว่าบริเวณที่มีกิจกรรมของมนุษย์มาก ค่า F/A มีค่าต่ำซึ่งมีสาเหตุจากการปล่อยจากยานพาหนะบริเวณที่จราจรหนาแน่น สำหรับค่า F/A มีค่าสูงเกิดขึ้นบริเวณบ้านพักอาศัยแถวชานเมืองที่มลพิษน้อย นอกจากนี้ Masclet (1994) ได้ชี้ว่ากรดอินทรีย์ในน้ำฝนสามารถเป็นตัวติดตามธรณีเคมี (Geochemical tracer) ในบรรยากาศได้เป็นอย่างดี โดยกรดฟอร์มิกสามารถเป็นตัวติดตามกิจกรรมของสิ่งมีชีวิต และกรดอะซิติกใช้ติดตามกิจกรรมในเมืองหรืออุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังมีสมมุติฐานที่ตั้งขึ้นโดย Talbot (1988) คือ อัตราส่วนระหว่างกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกสามารถเป็นตัวชี้วัดคุณภาพอากาศได้อีกด้วย

2.7 กรดอินทรีย์ที่พบบ่อยมากในบรรยากาศ

กรดอินทรีย์ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า กรดคาร์บอกซิลิก เป็นสารประกอบคาร์บอนิลชนิดหนึ่งที่มีหมู่ carboxyl $-COOH$ ($-CO_2H$) เป็นหมู่ฟังก์ชัน สูตรทั่วไป $R-COOH$, $Ar-COOH$ กรดคาร์บอกซิลิกเป็น โมเลกุลมีขั้ว โมเลกุลเล็กๆ ละลายน้ำได้ (C_1-C_4) เหมือน alcohol โมเลกุลใหญ่ขึ้นอัตราการละลาย ลดลง กรดอินทรีย์มีอยู่ทั่วไปในธรรมชาติและโดยปกติแล้วมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อน (Weak acids) นั่นก็คือเมื่อกรดคาร์บอกซิลิกละลายในน้ำก็จะเกิดการแตกตัวเพียงบางส่วนให้ H^+ และ $RCOO^-$ ถ้า กรดคาร์บอกซิลิกมีความเป็นกรดสูง (K_a สูง) สารนั้นจะแตกตัวให้โปรตอน และ carboxylate ion มาก สำหรับกรดไดคาร์บอกซิลิกเป็นกรดอินทรีย์ที่โมเลกุลประกอบด้วย $-COOH$ (carboxyl group) 2 หมู่ โดยกรดอินทรีย์ที่พบบ่อยมากในบรรยากาศส่วนใหญ่เป็นกรดมอนอคาร์บอกซิลิก ได้แก่ กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก กรดซิตริก กรดทาร์ทาริก และกรดแลคติก สำหรับกรดไดคาร์บอกซิลิก ได้แก่ กรดซักซินิก กรดมาลิก เป็นต้นซึ่งสูตร โมเลกุลของกรดแต่ละชนิดแสดงดังรูปที่ 2.3



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้าง โมเลกุลของกรดอินทรีย์ (ก) กรดมอนอคาร์บอกซิลิก
(ข) กรดไดคาร์บอกซิลิก

2.8 แหล่งของกรดอินทรีย์ในชั้นโทรโพสเฟียร์

ปัจจุบันอิทธิพลของกรดอินทรีย์มวลโมเลกุลต่ำในน้ำฝนรวมถึงแหล่งปล่อย ยังไม่เป็นที่เข้าใจกันมากนัก สารประกอบของกรดอินทรีย์หลายชนิดถูกระบุว่ามาจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการเผาไหม้ ทั้งการเผาไหม้ที่ใช้หุงต้ม การเผาป่า และการเผาของกิจกรรมทางการเกษตร ซึ่งการปล่อยจากกิจกรรมทางการเกษตรหรือจากจุลินทรีย์มีความเป็นไปได้เช่นกัน (Chapman และคณะ, 1986) กรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก อาจมาจากทั้งกิจกรรมจากมนุษย์และจากธรรมชาติตลอดจนปฏิกิริยาโฟโตเคมีกัลออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ในบรรยากาศ (Kawamura และคณะ, 1985) อย่างไรก็ตามความสัมพันธ์ของแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์ เกิดจากการปล่อยโดยตรงจากกิจกรรมของมนุษย์ (Primary anthropogenic emissions), การปล่อยโดยตรงจากกิจกรรมของสิ่งมีชีวิต (Primary biogenic emissions) และปฏิกิริยาโฟโตเคมีกัลจากสารตั้งต้นในรูปสารละลาย แก๊สและอนุภาค (Photochemical transformations of precursors in aqueous, gaseous, and particulate phases)

2.8.1 การปล่อยโดยตรงจากกิจกรรมของมนุษย์ (Primary anthropogenic emissions)

แหล่งปล่อยกรดอินทรีย์ในบรรยากาศที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์มีหลายแหล่งด้วยกัน ซึ่งมีการกล่าวถึงโดย Graedel และคณะ (1986) ประกอบด้วย ของเสียจากสัตว์, การเผาไหม้พลาสติก การปล่อยจากโรงงานเคมีอุตสาหกรรม, การปล่อยจากโรงงานผลิตสีน้ำมัน, การปล่อยจากโรงงานอาหาร (อาหารประเภทแป้ง และปลา), การปล่อยจากโรงงานที่มีการเผาของเสีย เป็นต้น ซึ่งแหล่งปล่อยที่จะกล่าวดังต่อไปนี้ นับว่าเป็นแหล่งปล่อยจากกิจกรรมของมนุษย์ที่มีผลอย่างมากต่อความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในบรรยากาศ

2.8.1.1 การเผาชีวมวล เผาไม้ ไฟป่า เผาทางการเกษตร จากการศึกษาของ Talbot และคณะ (1988) พบว่า การปล่อยกรดอินทรีย์โดยตรงจากการเผาไหม้ชีวมวลเป็นตัวแทนของแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์เหล่านี้ในบรรยากาศ โดยความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกที่วัดได้มีความเข้มข้นสูง กรดฟอร์มิกมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 300-500 ppbv และกรดอะซิติกความเข้มข้นอยู่ในช่วง 3000-5000 ppbv และสรุปได้อีกว่า การเผาไหม้และการเผาไหม้ชีวมวลอื่น ๆ นับว่าเป็นแหล่งปล่อยที่สำคัญของกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกสู่บรรยากาศในช่วงฤดูหนาว (Cold season) หรือฤดูที่ไม่เพาะปลูก (Nongrowing season) ข้อสรุปดังกล่าวสามารถยืนยันโดยงานวิจัยอื่น ซึ่งพบความเข้มข้นของกรดอินทรีย์สูงเช่นกัน โดยมาจากการเผาไหม้ชีวมวล (Talbot และคณะ, 1990; Hartmann, 1990; Lacaux และคณะ, 1992a, b) ซึ่งจากการเผาไหม้ชีวมวลพบว่า มีการปล่อยกรดอะซิติกสูงกว่ากรดฟอร์มิก โดย

อัตราส่วนระหว่างกรดอะซิติคต่อกรดฟอร์มิกอยู่ในช่วง 2-10 (Talbot และคณะ, 1988) และอยู่ในช่วง 3-4 (Hartmann, 1990)

2.8.1.2 การปล่อยจากไอเสียยานพาหนะ (ผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงหรือ fuel additives) จากการศึกษาของ Kawamura และคณะ (1985) พบว่า กรดอินทรีย์ในบรรยากาศเมือง ลอสแอนเจลิสและในไอเสียยานพาหนะส่วนใหญ่ ได้แก่ กรดอะซิติค กรดฟอร์มิก และกรด โพรไพโอนิก และในปี 1987 ยังพบกรดไดคาร์บอกซิลิก (C_2-C_{10}) ในไอเสียแก๊สโซลีนและน้ำมัน ดีเซลซึ่งคล้ายกับตัวอย่างอากาศในเมือง โดยความเข้มข้นของกรดไดคาร์บอกซิลิกในไอเสียของแก๊ส โซลีนสูงกว่าความเข้มข้นเฉลี่ยในบรรยากาศถึง 28 เท่า และในไอเสียของน้ำมันดีเซลสูงเป็น 144 เท่า นอกจากนี้ Talbot และคณะ (1988) ยังได้วิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติคใน อุโมงค์ ซึ่งมีรถผ่านทั้งสิ้น 10^5 คันต่อวัน และสรุปได้ว่ายานพาหนะปล่อยกรดอินทรีย์สู่บรรยากาศ โดยตรง ซึ่งอัตราส่วนระหว่างกรดอะซิติคต่อกรดฟอร์มิกในสถานะแก๊ส อยู่ระหว่าง 1.75-2.38 ซึ่งเป็น ผลมาจากการปล่อยจากยานพาหนะ นอกจากนี้ Grosjean (1989) ยังทำการประเมินการปล่อยกรด คาร์บอกซิลิกจากยานพาหนะของเกาะทางใต้ของแคลิฟอร์เนีย (6000 m^2) บนพื้นฐานจากอัตราส่วน ระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยยึดคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นตัวแทนของการ ติดตาม (Tracer) การปล่อยจากยานพาหนะ จากการศึกษาอัตราส่วนการปล่อยจากไอเสียยานพาหนะ พบว่า กรดฟอร์มิกมีค่า 1.0-1.3 เมตริกตันต่อวัน และกรดอะซิติคมีค่า 3.0-15.0 เมตริกตันต่อวัน และ อัตราส่วนระหว่างกรดอะซิติคและกรดฟอร์มิกมีค่าประมาณ 2-3 และในปี ค.ศ. 1992 Grosjean ได้ ประเมินอัตราการปล่อยโดยตรงจากไอเสียยานพาหนะ พบว่าในฤดูใบไม้ร่วงกรดฟอร์มิก มีค่า 5.6 เมตริกตันต่อวัน และกรดอะซิติคมีค่า 12.8 เมตริกตันต่อวัน สำหรับฤดูร้อน กรดฟอร์มิก มีค่า 9.6 เมตริกตันต่อวัน และกรดอะซิติคมีค่า 20.4 เมตริกตันต่อวัน และอัตราส่วนระหว่างกรดอะซิติคและ กรดฟอร์มิกอยู่ในช่วง 2.1-2.3 จากการศึกษาดังกล่าวพบว่า การปล่อยกรดคาร์บอกซิลิกโดยตรงจาก กิจกรรมของมนุษย์นับว่าเป็นแหล่งปล่อยหลักบริเวณเมืองและอุตสาหกรรม และบริเวณที่ไม่ใช่ใน เมืองแต่อยู่ใกล้แหล่งที่มีการเผาไหม้ชีวมวลสูงเช่นกัน โดยพบว่าอัตราส่วนระหว่างกรดอะซิติคต่อกรด ฟอร์มิกจากการเผาไหม้ชีวมวล มีค่าประมาณ 2-10 (Talbot และคณะ, 1988; Hartmann, 1990) และ จากการปล่อยไอเสียยานพาหนะมีค่าประมาณ 2 (Kawamura และคณะ, 1985; Talbot และคณะ, 1988; Grosjean, 1989)

2.8.2 การปล่อยโดยตรงจากกิจกรรมของสิ่งมีชีวิต (Primary biogenic emissions)

การปล่อยกรดอินทรีย์โดยตรงจากกิจกรรมของสิ่งมีชีวิต ประกอบด้วย แหล่งปล่อยจากกระบวนการเมทาบอลิซึมของแบคทีเรียในหยดน้ำหรือละอองน้ำในเมฆ, แหล่งปล่อยของกรดฟอร์มิกจากมดชนิด formicine ants รวมทั้งแหล่งปล่อยจากดินและการเกษตร

2.8.2.1 การเกิดกรดคาร์บอกซิลิกจากกระบวนการเมทาบอลิซึมของแบคทีเรียในหยดน้ำหรือละอองน้ำในเมฆ ซึ่งแหล่งปล่อยนี้ต้องอาศัยหลักพิจารณาที่ดี เนื่องจากอาจมีความไม่แน่นอนเกิดขึ้นได้ในขณะที่ Herlihy และคณะ (1987) และ Kawamura และ Kaplan (1990) ชี้ว่าแบคทีเรียที่พบในตัวอย่างน้ำฝน สามารถใช้กรดอินทรีย์ (C_1-C_9) เป็นแหล่งอาหารได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.8.2.2 การปล่อยของกรดฟอร์มิกจากมดชนิด formicine ants เป็นที่รู้จักกันดีถึงความพิเศษของมดชนิด formicine ants ซึ่งสามารถปล่อยกรดฟอร์มิก โดย Graedel และ Eisner (1988) ชี้ว่า formicine ants มีแนวโน้มเป็นแหล่งปล่อยของกรดฟอร์มิกได้ โดยคาดการณ์จาก global flux ของกรดฟอร์มิกจากมด ตลอดจนฟลักซ์ในอะเมโซเนีย (Johnson และ Dawson, 1993) แม้ว่ามดจะไม่มีหลักฐานที่ปรากฏแน่ชัดของการเป็นแหล่งปล่อยที่สำคัญของกรดฟอร์มิกในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ แต่ก็ได้มีการคาดการณ์ว่า มดอาจจะเป็นแหล่งปล่อยที่สำคัญบริเวณบางพื้นที่ของภาคพื้นทวีปของบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ (Continental troposphere) ซึ่งมีความอุดมสมบูรณ์เช่นเดียวกับพื้นที่เขตร้อน

2.8.2.3 การปล่อยจากดินและการเกษตร เนื่องจากดินประกอบด้วยจุลินทรีย์ เช่น แบคทีเรีย และพืชที่จะผลิตกรดคาร์บอกซิลิก อนุภาคดินจึงมีแนวโน้มที่จะเป็นแหล่งปล่อยของกรดคาร์บอกซิลิกสู่บรรยากาศแต่อย่างไรก็ตาม ยังไม่ได้มีผู้ทำการศึกษามากนัก Kawamura และคณะ (1987) ได้อธิบายถึงประสิทธิภาพของดินที่มีความเป็นไปได้ที่จะเป็นแหล่งปล่อยของกรดคาร์บอกซิลิกสู่บรรยากาศเมืองลอสแอนเจลิส ซึ่งพบว่ากรดคาร์บอกซิลิกไม่มีความสำคัญ แต่สำหรับกรดมอนอคาร์บอกซิลิกนั้น ได้มีผู้ศึกษา คือ Enders และคณะ (1992) ซึ่งให้เห็นว่า มีการกระจายตัวในแนวตั้ง (Vertical distribution) ของกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกบริเวณป่าในเยอรมนี และยังสรุปว่า มีการปล่อยกรดเหล่านี้จากดินโดยตรงสู่บรรยากาศในสภาพแวดล้อมที่เป็นป่าไม้ แต่สิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณาแหล่งปล่อยจากดิน เนื่องจากมีความผันแปรทางปัจจัยต่างๆ เช่น ธรรมชาติของดิน การเกษตรที่ปกคลุมดิน อุณหภูมิ ความชื้น เป็นต้น จึงจำเป็นที่จะต้องมีการวิเคราะห์ที่มากขึ้นเพื่อการประเมินฟลักซ์ที่แท้จริงของการปล่อยกรดคาร์บอกซิลิกจากดิน เพื่อการประเมินได้ครอบคลุมทั่วโลก นอกจากนี้ Keene และ Galloway (1986, 1988) ยังชี้ให้เห็นความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกในน้ำฝนบริเวณ

ภาคพื้นดินรวมทั้งการเปลี่ยนแปลงทางฤดูกาล พบว่าช่วงฤดูเพาะปลูก ความเข้มข้นของกรดคาร์บอกซิลิกในน้ำฝนมีค่าสูงกว่าฤดูหนาว เพื่อที่จะอธิบายการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว จึงเกิดสมมุติฐานว่าการเปลี่ยนแปลงทางฤดูกาลมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดคาร์บอกซิลิกที่ปล่อยจากการเกษตร นอกจากนี้ Talbot และคณะ (1990) ยังได้ศึกษาการปล่อยกรดคาร์บอกซิลิกโดยตรงจากใบไม้ในป่าอะเมซอน ประเทศบราซิล โดยเค็ดกิ่งต้นไม้มาไว้ในถุงพลาสติกปิดสนิทและตรวจวัดความเข้มข้นของกรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และกรดไพรูวิกในถุงทุกๆ 10 นาที พบว่าความเข้มข้นกรดคาร์บอกซิลิกในถุงสูงกว่าในบรรยากาศ โดยมีอัตราส่วนความเข้มข้นกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกระหว่างในถุงต่อนอกถุงเกิน 10 และมีค่า 30 สำหรับกรดไพรูวิก สรุปได้ว่าการปล่อยกรดคาร์บอกซิลิกจากการเกษตรโดยตรงถือเป็นแหล่งปล่อยหลักของกรดอินทรีย์ในชั้นโทรโพสเฟียร์ของพื้นที่บริเวณเขตร้อน (Tropical) ซึ่งบริเวณเขตอบอุ่น (Temperate regions) ไม่มีความสำคัญมากนักเท่ากับบริเวณเขตร้อน

2.8.3 ปฏิกริยาโฟโตเคมีคัลจากสารตั้งต้นในรูปแก๊ส สารละลาย และอนุภาค

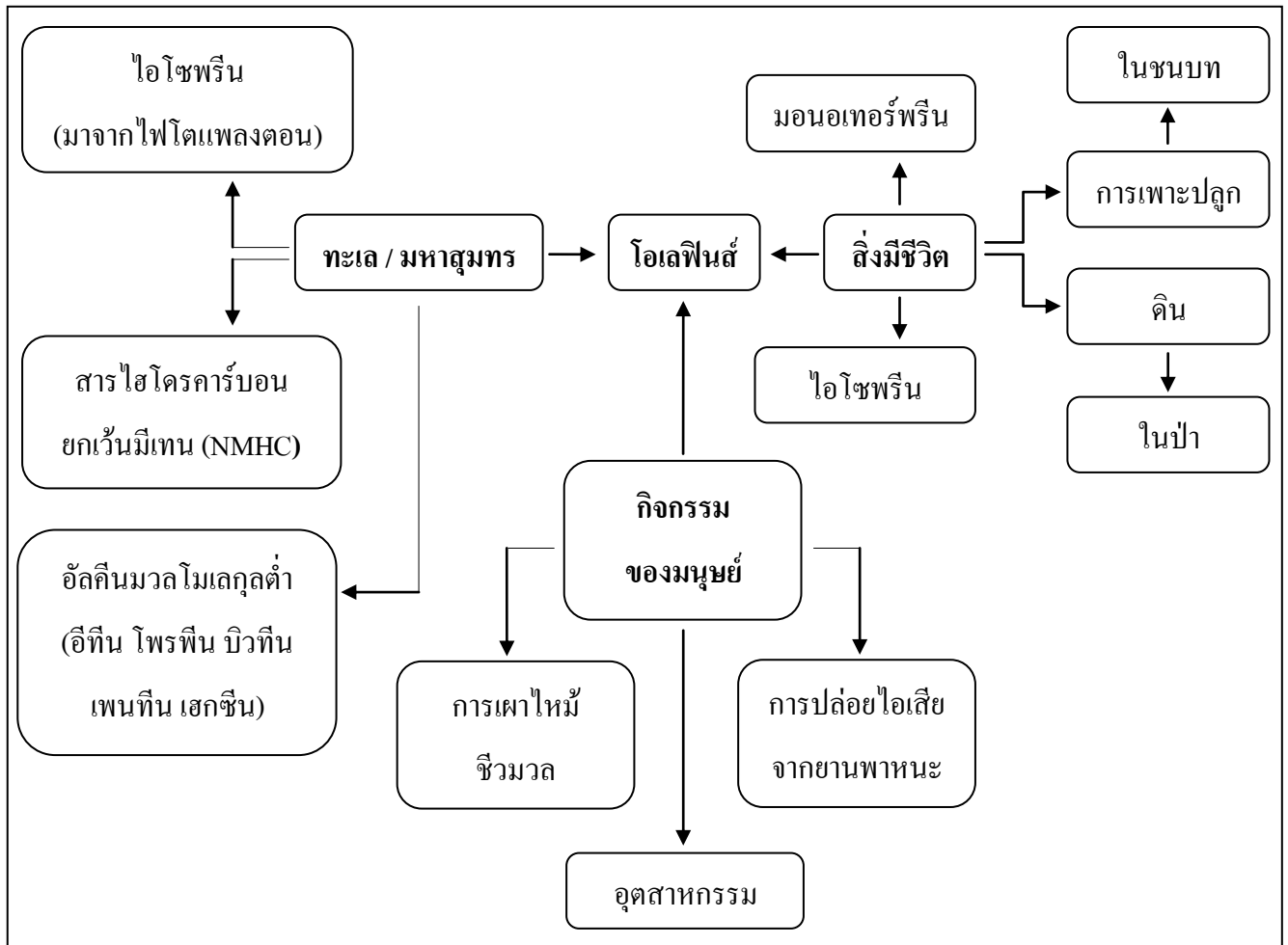
(Photochemical transformations of precursors in aqueous, gaseous, and particulate phases)

กรดอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เช่น กรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก สามารถพบอยู่ทุกหนทุกแห่งในบรรยากาศที่แขวนลอยในแก๊ส ในรูปสารละลาย และอนุภาค เนื่องจากโมเลกุลของกรดเหล่านี้มีสภาพขั้วโมเลกุลสูง จึงละลายน้ำได้

2.8.3.1 แก๊ส สารไฮโดรคาร์บอนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสลายตัว ถือเป็นสารตั้งต้นหลักของกรดคาร์บอกซิลิกในบรรยากาศที่แขวนลอยในแก๊ส โดยกลไกหลักของการเกิดกรดคาร์บอกซิลิกประกอบด้วย ปฏิกริยาระหว่างโอโซนและโอเลฟินส์ (Ozone-olefins) และปฏิกริยาในบรรยากาศของเปอร์ออกซีเอซิลเรดิคัล (Peroxy acyl radicals)

1) โอโซนออกซิเดชันของโอเลฟินส์

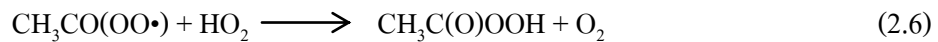
แหล่งของโอเลฟินส์ในบรรยากาศมาจากหลากหลายแหล่งขึ้นกับพื้นที่ การกระจายตัวและความว่องไวการทำปฏิกริยาในบรรยากาศซึ่งย่อมแตกต่างกันไปดังรูปที่ 2.4



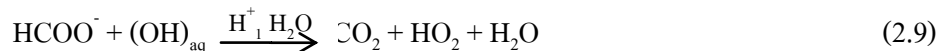
รูปที่ 2.4 แหล่งของโอเลฟินส์ในบรรยากาศ (Chebbi, 1996)

2) ปฏิกริยาระหว่าง organic peroxy radicals และ peroxy acyl radicals

Peroxy acyl radicals (RCO(OO)) มาจากการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ (Atkinson และ Lloyd, 1984; Atkinson, 1990) และจากการสลายตัวของ PANs สำหรับชั้นโทรโพสเฟียร์ที่มีมลพิษปานกลางซึ่งมีระดับ NO_x ต่ำกว่าในเมือง มีโอกาสที่จะเกิดปฏิกริยาระหว่าง peroxy acyl radicals กับ HO_2 และ peroxy acyl radical อื่นๆ นอกจากนี้บรรยากาศที่สะอาด สามารถเกิดปฏิกริยาดังสมการที่ (2.6) และ (2.7) ซึ่งเป็นตัวแทนของแหล่งปล่อยที่สำคัญของการเกิดกรดอะซิดิก นอกจากนี้ Madronich และ Calvert (1990) ชี้ให้เห็นว่า ระดับ NO_x ต่ำเช่นในมหาสมุทรหรือในป่าเขตร้อน ปฏิกริยาของ peroxy radicals สามารถมีส่วนทำให้เกิดความเข้มข้นของกรดอะซิดิกได้ในบรรยากาศ จึงกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าโฟโตเคมีของ radical ถูกควบคุมโดย NO_x หรือตอนกลางคืน ที่ระดับ NO_x ต่ำมีแนวโน้มที่ปฏิกริยาของ peroxy radical ที่มีส่วนทำให้เกิดกรดคาร์บอกซิลิก



2.8.3.2 สารละลาย จากการศึกษาของ Chameides และ Davis (1983) ซึ่งให้เห็นถึงปฏิกิริยาระหว่างฟอร์มัลดีไฮด์ที่ละลายน้ำกับ OH radical ในหยดน้ำหรือละอองน้ำในเมฆที่ทำให้เกิดกรดฟอร์มิก ซึ่งประสิทธิภาพของการเกิดกรดฟอร์มิกในรูปสารละลายถูกควบคุมโดย pH ของสารละลาย อย่างไรก็ตามที่ความสัมพันธ์ของค่า pH ของสารละลายที่มีค่าสูง มีผลทำให้ (HCOOH)_{aq} สามารถแตกตัวอยู่ในรูป HCOO⁻ ดังสมการที่ (2.8) แล้วเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วโดย (OH)_{aq} ดังสมการที่ (2.9) จากการศึกษาโมเดลของ Chameides (1984) ซึ่งว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟอร์มัลดีไฮด์ในรูปสารละลายทำให้เกิดกรดฟอร์มิกซึ่งมีความโดดเด่นกว่าการเกิดในสภาวะแก๊ส



2.9 การตกสะสมของกรดคาร์บอกซิลิกในชั้นโทรโพสเฟียร์

กรดคาร์บอกซิลิกประเภทกรดคีโตคาร์บอกซิลิกเพียงเท่านั้นที่สามารถถูกกำจัดจากบรรยากาศโดยปฏิกิริยาในสภาวะแก๊สได้ เนื่องจากมันสลายตัวด้วยปฏิกิริยาโฟโตไลซิสอย่างรวดเร็วและที่สำคัญการกำจัดสารในรูปแบบเปียกและแห้งนั้น ต้องอาศัยความเข้าใจเรื่องการแบ่งแยก (Partitioning) ของกรดคาร์บอกซิลิกระหว่างสภาวะสารละลายและแก๊ส ซึ่งขึ้นกับค่าคงที่เฮนรี และดีกรีการแตกตัวของกรดอ่อนในบรรยากาศสภาวะสารละลาย (เช่น หยดน้ำในเมฆหรือละอองลอย) เนื่องจากกรดคาร์บอกซิลิกที่มีมวลโมเลกุลต่ำมีค่า pKa อยู่ในช่วง 3.75-5 จึงมีแนวโน้มที่จะแตกตัวในบรรยากาศในรูปสารละลาย และค่าการแตกตัวขึ้นกับค่า pH สำหรับ partition ของกรดคาร์บอกซิลิกขึ้นกับอุณหภูมิ ปริมาณน้ำและ pH ซึ่งการตกสะสมเปียกขึ้นกับอัตราและความถี่ของฝนที่ตก ดังนั้นจึงมีความแตกต่างในแต่ละภูมิภาคและแต่ละฤดูกาล

อย่างไรก็ตามค่าที่คาดการณ์นี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเฉลี่ยของกรดอินทรีย์และอัตราการตกสะสมเปียกในช่วงฤดูฝนซึ่งมีปริมาณน้ำฝนสูง สำหรับช่วงฤดูแล้ง Andrea และคณะ (1988) ทำนายว่า การตกสะสมแห้งเป็นตัวแทนการตกสะสมของกรดคาร์บอกซิลิกใน boundary layer เหนือป่าอะเมซอนซึ่งมีค่า residence times สูง นอกจากนี้ Hartmann และคณะ (1991) ได้คาดการณ์ residence times ของกรดฟอร์มิกและ กรดอะซิติกเหนือป่า savanna ในช่วงฤดูฝนและฤดูแล้ง พบว่า ช่วงฤดูฝนมีค่า

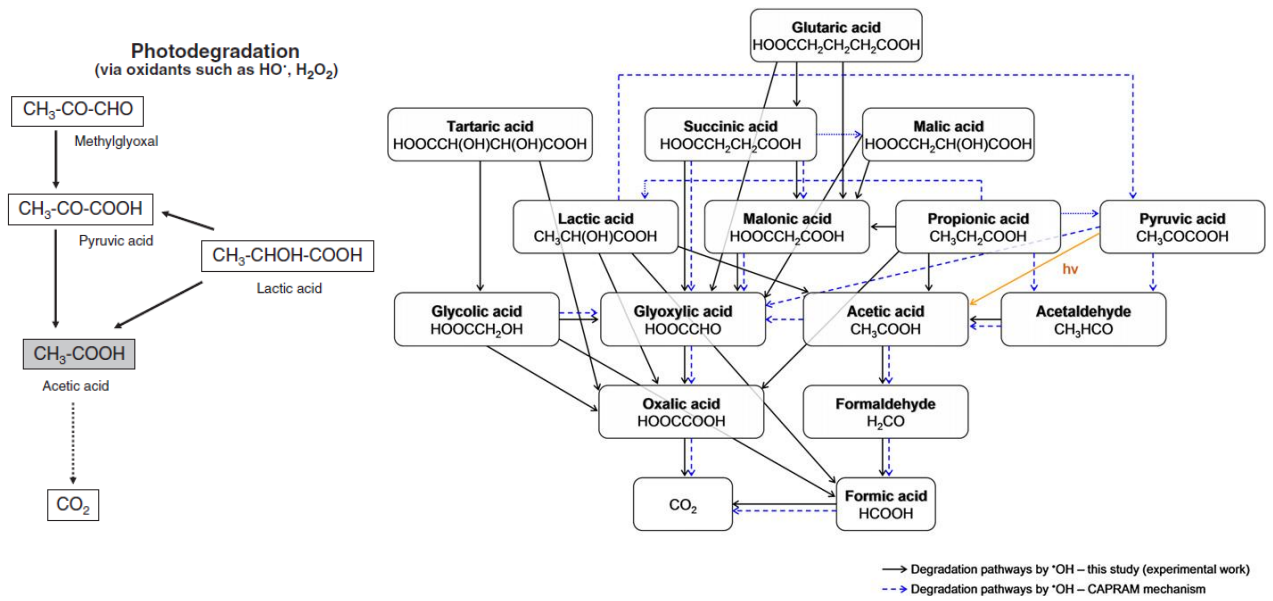
residence times ประมาณ 2.5 วัน และช่วงฤดูแล้งมีค่า residence times ประมาณ 5 – 10 วัน ซึ่งการกำจัดครดคาร์บอกซิลิกนั้นถูกควบคุมโดยปริมาณน้ำฝน

2.10 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของกรดอินทรีย์

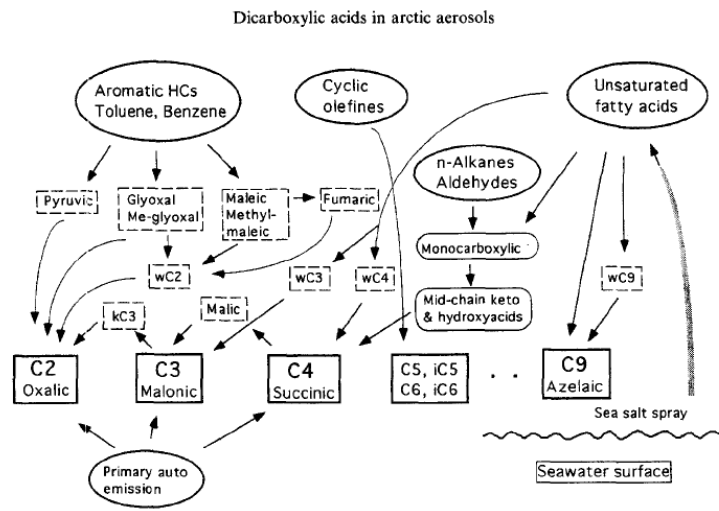
การวิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ (C_1-C_{34}) ในตัวอย่างน้ำฝนจากทั่วโลก Galloway และคณะ (1976); Lunde และคณะ (1977); Matsumota และ Hanya, (1980) Chapman และคณะ (1986) พบว่าความเข้มข้นเฉลี่ยของฟอร์มेटและอะซิเตทในตัวอย่างน้ำฝนที่ประกอบด้วยอนุภาคแขวนลอย (Suspended particles) มีค่าสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่มีอนุภาคแขวนลอย (Suspended particles) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งความแตกต่างนี้เป็นผลมาจาก สารประกอบอินทรีย์ที่ละลายน้ำที่เป็นองค์ประกอบของอนุภาคแขวนลอย นอกจากนี้ Hewitt และ Cragin (1992) ชี้ว่า กลไกการปนเปื้อนหลักของตัวอย่าง bulk deposition คือ vapor absorption อย่างไรก็ตาม Avery และคณะ (1991) ชี้ว่า ระหว่างการเก็บรักษาตัวอย่าง มักมีสิ่งปนเปื้อนจากวัสดุที่ทำหอดบรรจุตัวอย่าง (เช่น การสลายตัวของพลาสติกโดยแสง) จึงได้ชี้แนะวิธีการเก็บรักษาตัวอย่าง คือ ควรแช่เย็น ผสมกับคลอโรฟอร์ม และควรวิเคราะห์ตัวอย่างภายใน 3 วัน

2.11 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในน้ำฝนจากปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดอินทรีย์ในบรรยากาศสถานะสารละลาย (Photooxidation of carboxylic acids in atmospheric aqueous phase)

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดอินทรีย์ในบรรยากาศสถานะสารละลาย (Charbouillot และคณะ 2012; Amato และคณะ 2007c; Parazols, 2007; Kawamura, K., Kasukabe, H. และ Barrie, L. 1996) แสดงดังรูปที่ 2.5ก พบว่า กรดฟอร์มิกซึ่งเป็นกรดอินทรีย์ที่พบมากในบรรยากาศสถานะสารละลายสามารถเกิดจากการสลายตัวของกรดแลคติกและกรดทาร์ทาริกได้ และกรดแลคติกสามารถสลายตัวเป็นกรดอะซิติกได้ นอกจากนี้กรดไดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดซักซินิกสามารถสลายตัวเป็นกรดมาลิกได้ แสดงดังรูปที่ 2.5ข



รูปที่ 2.5ก ปฏิกริยาการสลายตัวของกรดอินทรีย์ในบรรยากาศสถานะสารละลาย (Charbouillot และคณะ, 2012; Amato และคณะ 2007c; Parazols, 2007)



รูปที่ 2.5ข ปฏิกริยาการสลายตัวของกรดไดคาร์บอกซิลิกในอนุภาคของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในบรรยากาศ (Kawamura, K., Kasukabe, H. และ Barrie, L. 1996.)

2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kawamura และคณะ (1995) ศึกษาความเข้มข้นของกรดมอนอคาร์บอกซิลิก และกรดไดคาร์บอกซิลิก รวมทั้งแอลดีไฮด์ในน้ำฝนบริเวณทางตอนใต้ของแคลิฟอร์เนียโดยเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่เก็บบริเวณพื้นที่เขตเมืองและไม่ใช่พื้นที่เขตเมืองรวมทั้งการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของน้ำฝน ซึ่งทำการเก็บตัวอย่างน้ำฝนและหิมะจำนวน 9 แห่ง โดยทำการศึกษา C_1 - C_9 monocarboxylic acids, C_2 - C_3 α , ω -dicarboxylic acids, C_1 - C_2 aldehydes และ C_2 - C_3 α -dicarbonyls โดยที่พบมากได้แก่ กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก กรดออกซาลิก กรดซักซินิกและกรดมาโลนิก ตลอดจนฟอร์มัลดีไฮด์ สำหรับพวกกรดมอนอคาร์บอกซิลิก พบมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.9-25 μm , แอลดีไฮด์พบมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.5-8.7 μm และ 0.0-1.0 μm สำหรับ α -dicarbonyl นอกจากนี้ยังพบอีกว่าความเข้มข้นของกรดมอนอคาร์บอกซิลิก และกรดไดคาร์บอกซิลิกในน้ำฝนแปรผกผันกับปริมาณน้ำฝน ซึ่งตรงข้ามกับพวกแอลดีไฮด์ ที่ไม่ถูกกำจัดอย่างรวดเร็วเหมือนกรดคาร์บอกซิลิกเพราะถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายน้ำและความดันไอที่สูงกว่า รวมทั้งมีค่าคงที่ต่ำกว่ามอนอคาร์บอกซิลิก ความเข้มข้นของแอลดีไฮด์ จึงไม่เปลี่ยนแปลงช่วงเดียวกันกับที่มีฝนตก และแอลดีไฮด์ยังไม่ปรากฏในตัวอย่างน้ำฝน เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างรวดเร็วกลายเป็นกรดอินทรีย์ในรูปสารละลาย และจากการศึกษาความแตกต่างของการกระจายตัวของกรดคาร์บอกซิลิกในน้ำฝนระหว่างพื้นที่เขตเมืองและไม่ใช่พื้นที่เขตเมืองพบว่ากรดมอนอคาร์บอกซิลิก พบมากกว่ากรดไดคาร์บอกซิลิกในบริเวณเขตเมือง อีกทั้งอัตราส่วนระหว่างอะโรมาติกต่ออะลิฟาติก สำหรับกรดไดคาร์บอกซิลิกและอัตราส่วนระหว่าง α -dicarbonyls/monoaldehyde มีค่าสูงบริเวณพื้นที่เขตเมืองมากกว่าที่ไม่ใช่พื้นที่เขตเมือง สะท้อนให้เห็นถึงแหล่งปล่อยจากยานพาหนะสำหรับพวกอะโรมาติก และจากการศึกษาฟลักซ์การตกสะสมของกรดมอนอคาร์บอกซิลิก และกรดไดคาร์บอกซิลิก รวมทั้งแอลดีไฮด์ พบว่า ฟลักซ์การตกสะสมของแอลดีไฮด์ ถูกควบคุมโดยปริมาณน้ำฝน ความสามารถในการละลายและอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล ในขณะที่กรดคาร์บอกซิลิกขึ้นกับจากความสามารถในการละลายในน้ำฝนและการตกสะสมแห้ง และยังพบอีกว่า total mass fluxes ของกรดที่มีมวลโมเลกุลต่ำมีค่าสูงเป็น 2 เท่าของกรดที่มีมวลโมเลกุลสูงซึ่งรวมถึงแอลเคน, โพลีนิวเคลียร์อะโรมาติก, ไฮโดรคาร์บอนและกรดไขมัน อีกทั้งฟลักซ์ของกรดมอนอคาร์บอกซิลิก และกรดไดคาร์บอกซิลิกลดลงเป็นฟังก์ชันกับเวลา สำหรับบรรยากาศในระดับสูงของชั้นโทรโปสเฟียร์ กรดอินทรีย์มีแนวโน้มที่จะสลายตัวหรือเกิดขึ้นเองมากกว่ากรดอินทรีย์ อาจเนื่องมาจากการเคลื่อนที่ในแนวตั้ง (Vertical upward) ของไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในรูปแก๊สและสามารถเกิดโฟโตเคมีคัลออกซิเดชันกลายเป็นกรดคาร์บอกซิลิกได้ สำหรับความเป็นไปได้ของการเกิดกรดฟอร์มิกในน้ำฝน พบว่าอาจเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายจาก OH^\cdot radical oxidation ของแอลดีไฮด์

Kawamura และคณะ (2001) ศึกษาการตกสะสมแบบเปียกของสารประกอบอินทรีย์มีขั้ว (polar organic compounds) ในบรรยากาศเมือง โดยเก็บตัวอย่างน้ำฝนบริเวณทิศตะวันตกของเมือง ลอสแอนเจลิสในช่วงปี ค.ศ. 1981-1984 จำนวน 100 ตัวอย่าง แล้ววิเคราะห์กรดมอนอคาร์บอกซิลิก (C_1-C_{10}) และกรดไดคาร์บอกซิลิก (C_2-C_{10}) และอัลดีไฮด์ (C_1-C_4) โดยวิเคราะห์ annual flux และการตกสะสมเปียกรวมของกรดมอนอคาร์บอกซิลิกและแอลดีไฮด์ รวมทั้งคำนวณ % ของสารประกอบดังกล่าวในรูป TOC โดยเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้านี้ ของ Kawamura และคณะ (2000) ซึ่งทำการศึกษากำจัดกรดคาร์บอกซิลิกในช่วงที่มีฝนตกเพื่ออธิบาย annual rain flux อีกทั้งการตกสะสมของกรดอินทรีย์และแอลดีไฮด์ และเปรียบเทียบลักษณะของกรดอินทรีย์และแอลดีไฮด์กับการปล่อยของสารประกอบดังกล่าวจากยานพาหนะ จากผลการศึกษาเป็นระยะเวลา 3 ปีพบว่ากรดมอนอคาร์บอกซิลิกที่พบส่วนมากได้แก่ กรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก สำหรับแอลดีไฮด์ที่พบมาก ได้แก่ ฟอร์มัลดีไฮด์ สำหรับค่า pH และความเข้มข้นของ NO_3^- , SO_4^{2-} , กรดอินทรีย์ และ TOC มีความสัมพันธ์กับปริมาณน้ำฝน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอินทรีย์และกรดอินทรีย์ถูกกำจัดอย่างรวดเร็วจากบรรยากาศเข้าไปยังหยดน้ำฝนในช่วงแรกที่มีฝนตก ต่อมาน้ำฝนก็เจือจางลง อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของแอลดีไฮด์ไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณน้ำฝน นอกจากนี้ยังพบอีกว่า กรดมอนอคาร์บอกซิลิกมีประสิทธิภาพที่จะถูกกำจัดจากบรรยากาศในรูปหยดน้ำฝนมากกว่าแอลดีไฮด์ และยังพบอีกด้วยว่าค่าการตกสะสมแบบเปียกของกรดอินทรีย์เท่ากับ 3,120 ตันต่อปี และแอลดีไฮด์เท่ากับ 1,430 ตันต่อปี ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการปล่อยจากยานพาหนะพบว่ามีค่าเป็น 25 เท่า (กรดอินทรีย์) และ 2.5 เท่า (แอลดีไฮด์) แสดงให้เห็นว่ากรดอินทรีย์ในน้ำฝนส่วนใหญ่ในเมืองลอสแอนเจลิส ไม่ได้มาจากการปล่อยโดยตรงจากไอเสียยานพาหนะแต่เกิดจากปฏิกิริยาฟิสิกเคมีในบรรยากาศในสถานะแก๊สและ/หรือสารละลายที่มีแสงเป็นตัวกระตุ้น โดยทั่วไป wet scavenging เป็นกระบวนการสำคัญในการกำจัดกรดอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำและฟอร์มัลดีไฮด์จากบรรยากาศ อย่างไรก็ตามกรดอินทรีย์ในบรรยากาศส่วนใหญ่ในลอสแอนเจลิสควรถูกกำจัดโดยการตกสะสมแห้ง, การแตกตัวเนื่องจากแสง และ long range transport out of basin

Pena และคณะ (2002) ศึกษาความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของแอลดีไฮด์และกรดอินทรีย์ในน้ำฝนต่อการตกสะสมรวมทั้งแหล่งปลดปล่อยแอลดีไฮด์ โดยเก็บตัวอย่างบริเวณทิศตะวันตกเฉียงเหนือของสเปนจำนวน 9 แห่งที่แตกต่างกัน ซึ่งมีโรงงานพลังงานความร้อนตั้งอยู่โดยรอบ โดยการพิจารณาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ฤดูกาล และสภาพภูมิอากาศ และจากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของน้ำฝนพบว่า กรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก พบมากที่สุด รองลงมาคือกรดออกซาลิก กรดแลคติก และกรดซิตริก ในขณะที่ aeroleine และฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ที่พบมากที่สุดเช่นกัน และยังพบอีกว่าในพื้นที่ทำศึกษานี้ความเข้มข้นของ aeroleine มากกว่า benzaldehyde ซึ่งให้เห็นว่า

แหล่งปล่อยหลักมาจากธรรมชาติมากกว่ากิจกรรมของมนุษย์ สำหรับกรดคาร์บอกซิลิกที่พบมีประมาณ 27.5% ของความเป็นกรดอิสระทั้งหมด ในขณะที่กรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกมีอยู่ประมาณ 46.2% และ 26.2% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบอีกว่า กรดออกซาลิกมีบทบาทสำคัญต่อความเป็นกรดของน้ำฝน ซึ่งมีอยู่ถึง 7.1% ของความเป็นกรดอิสระทั้งหมด อีกทั้งยังให้ค่าความเป็นกรดมากกว่ากรดอะซิติกอีกด้วย สำหรับแนวโน้มตามฤดูกาลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดอินทรีย์และแอลดีไฮด์พบว่า ความเข้มข้นของกรดอินทรีย์เพิ่มขึ้นในช่วงฤดูเพาะปลูกซึ่งเป็นผลมาจากการปลดปล่อยของสิ่งมีชีวิตจากการเพาะปลูกซึ่งเป็นแหล่งปล่อยหลักแต่ไม่ใช่มีเพียงแหล่งเดียวเท่านั้น เพราะยังพบกรดอินทรีย์ในช่วงฤดูไม่ทำการเพาะปลูกซึ่งในฤดูนี้เองพบว่า ความเข้มข้นของแอลดีไฮด์สูงกว่าในฤดูเพาะปลูก ซึ่งอาจมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย OH⁻ radical และ O₃ กลายเป็นกรดอินทรีย์ในช่วงฤดูเพาะปลูก นอกจากนี้ เช่นเดียวกับการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ความสัมพันธ์ของกรดฟอร์มิกกับกรดอะซิติกในช่วงฤดูเพาะปลูก ยืนยันให้เห็นว่ากรดทั้งสองชนิดนี้มาจากแหล่งปล่อยหรือกระบวนการเดียวกัน และท่ามกลางสาร 20 กว่าชนิดที่ทำการศึกษาพบว่า ปริมาณน้ำฝนมีอิทธิพลต่อความเข้มข้นกรดออกซาลิกและกรดฟอร์มิกโดยพบว่าความเข้มข้นของกรดทั้งสองชนิดมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณน้ำฝนเพิ่มขึ้น ซึ่งมาจากความเข้มข้นของกรดส่วนใหญ่ถูกควบคุมโดยการเจือจางของน้ำฝน (Dilution) ตรงกันข้ามกับ aeroleine, formaldehyde, และ acetaldehyde ซึ่งไม่ถูกควบคุมโดย dilution effect

Avery และคณะ (2006) ศึกษาความเข้มข้นของกรดมอนอคาร์บอกซิลิก และกรดไดคาร์บอกซิลิกในน้ำฝนทางทิศตะวันออกเฉียงใต้ของสหรัฐอเมริกา พบว่าความเข้มข้นของกรดอินทรีย์เรียงลำดับจากมากไปน้อย ได้แก่ กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก กรดออกซาลิก กรดแลคติก กรดซัคซินิก กรดมาโลนิก กรดไพรูวิก และกรดมาเลอิก สำหรับการวิเคราะห์โดยใช้รูปแบบการเคลื่อนที่ของมวลอากาศแบบย้อนกลับ (air-mass back-trajectory) แสดงให้เห็นว่าในฤดูเพาะปลูก มวลอากาศมีผลต่อความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน แต่ในฤดูไม่ทำการเพาะปลูกแสดงถึงรูปแบบที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว ย่อมแสดงถึงความผันแปรของแหล่งปล่อยรวมทั้งความผันแปรทางฤดูกาล ซึ่งมาจากความหลากหลายของแหล่งปล่อยบนพื้นดิน นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่างกรดมาโลนิกต่อกรดซัคซินิก ยังสามารถบ่งบอกถึงแหล่งปล่อยของกรดอินทรีย์เหล่านี้ได้ โดยชี้ให้เห็นถึงแหล่งปล่อยจากกิจกรรมของมนุษย์โดยตรงสำหรับ terrestrial back-trajectory และแหล่งปล่อยจากกระบวนการทุติยภูมิสำหรับ marine back-trajectory

Arsene และคณะ (2007) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของน้ำฝนที่เมืองยาซ บริเวณทิศตะวันออกเฉียงเหนือของโรมานีเย โดยทำการเก็บตัวอย่างช่วงเดือนเมษายน พ.ศ. 2546-ธันวาคม พ.ศ. 2549 มีวัตถุประสงค์เพื่อบ่งชี้ชนิดของไอออนและความเป็นไปได้ของแหล่งปลดปล่อยตลอดจนผลกระทบตกระสมของสารที่วิเคราะห์จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีพบไอออนลบ ได้แก่ Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , HCO_2^- ; ฟอर्मेट, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$; อะซิเตท, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; ออกซาเลท, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$; โพรไพโอเนท $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$; ไพรูเวท, CH_3SO_3^- ; มีเทนซัลโฟเนท และไอออนบวก ได้แก่ Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} โดยผลรวมของไอออนบวก เท่ากับ $232 \pm 131 \mu\text{eqL}^{-1}$ และผลรวมของไอออนลบ เท่ากับ $200 \pm 93 \mu\text{eqL}^{-1}$ แสดงให้เห็นว่าส่วนเกินของไอออน บวกเท่ากับ $32 \mu\text{eqL}^{-1}$ อาจมาจากมีสารบางตัวที่ไม่ได้ตรวจวิเคราะห์ในตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็น $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ในรูปไอออนลบ ดังนั้นเพื่อตรวจสอบสมมุติฐานดังกล่าว จึงพิจารณาอัตราส่วนระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ พบว่า linear regression ของความสัมพันธ์ดังกล่าวให้ค่า slope เท่ากับ 1.24 ($r^2=0.89$) แต่ความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญที่ยินยอมให้มีการประมาณส่วนที่หายไปของ $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ จากความเข้มข้นของ Ca^{2+} , Mg^{2+} ที่ตรวจวัดและปรับสมดุลไอออนที่มีอัตราส่วนระหว่างผลรวมของไอออนบวกต่อไอออนลบเท่ากับ 1 ($r^2=0.95$) นอกจากนี้ $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ และ $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ยังสามารถชี้ให้เห็นว่าบริเวณที่ทำการศึกษามีกรดซึ่งอยู่ในรูป H_2SO_4 มากกว่า HNO_3 , HCl และกรดอินทรีย์ และมีแนวโน้มลดลงจากปี ค.ศ. 2003-2006 อาจเนื่องมาจากมีการควบคุมการปล่อย SO_2 มากขึ้น สำหรับการเปลี่ยนแปลงเวลาของกรดอินทรีย์ที่พบอย่างชัดเจน คือ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (อะซิเตท) และ HCO_2^- (ฟอर्मेट) ซึ่งมีความสำคัญในช่วงฤดูร้อน เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยใช้แสง นำไปสู่การเกิดกรดอะซิติก และ/หรือจากการปล่อยที่มาจากดินและการเพาะปลูก ส่วน CH_3SO_3^- (MS; มีเทนซัลโฟเนท) เป็นตัวบ่งชี้การปล่อยจากทะเล โดยสารตั้งต้นของ MS คือ ไคเมทิลซัลไฟด์ CH_3SCH_3 , DMS ที่ปล่อยมาจากแพลงตอนในทะเล

Hsieh และคณะ (2007) ศึกษาแหล่งกำเนิดของกรดไดคาร์บอกซิลิกที่มีมวลโมเลกุลต่ำรวมทั้งความเข้มข้นและการกระจายขนาดในรูปละอองลอยบริเวณชานเมืองโดยเก็บตัวอย่างช่วงต้นและกลางฤดูใบไม้ร่วงปี ค.ศ. 2002 ถึงช่วงต้นและกลางฤดูร้อนปี ค.ศ. 2003 ในเมืองไถหนาน ประเทศไต้หวัน จากการวิเคราะห์พบว่า $\text{PM}_{2.5}$ ประกอบด้วยกรดออกซาลิก กรดมาลิก กรดซัคซินิก กรดมาโลนิก และกรดทาร์ทาริก โดยช่วงระหว่างวันกรดทาร์ทาริกมีความเข้มข้นสูงกว่ากรดชนิดอื่น ซึ่งชี้ให้เห็นว่ากรดชนิดนี้เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่างกรดมาโลนิกและกรดซัคซินิกในช่วงกลางวันมีค่าเท่ากับ 0.79 และ 0.60 สำหรับช่วงกลางคืน แสดงให้เห็นว่ากรดซัคซินิกส่วนมากสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นกรดมาโลนิกได้ในช่วงกลางวัน สำหรับช่วงต้นฤดูร้อนพบว่า กรดซัคซินิก กรดมาโลนิก และกรดออกซาลิก ปรากฏพิคความเข้มข้นเด่นชัดซึ่งเกิดขึ้นช่วง $0.32\text{-}0.54 \mu\text{m}$ ซึ่งชี้ให้เห็น

ว่ามีความสัมพันธ์เกิดขึ้นจากการสลายตัวของปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลของกรดซัลฟูริก ไปเป็นกรดมาโลนิกและเปลี่ยนรูปเป็นกรดออกซาลิกต่อไป

Wang และคณะ (2007) วิเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกที่ละลายน้ำได้ (กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และกรดออกซาลิก) บนอนุภาค $PM_{2.5}$ และ PM_{10} ณ เมือง Beijing จากการวิเคราะห์แหล่งปล่อยที่เป็นไปได้ของกรดคาร์บอกซิลิกบนอนุภาคละอองลอยพบความสัมพันธ์ของแหล่งปล่อยปฐมภูมิและทุติยภูมิของกรดคาร์บอกซิลิกโดยมีดัชนีชี้วัดที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนระหว่างกรดอะซิติกและกรดฟอร์มิก (A/F) กล่าวคือ แหล่งปล่อยแบบปฐมภูมิ ($A/F > 1$) และแหล่งปล่อยแบบทุติยภูมิ ($A/F < 1$) โดยพบว่ากรดฟอร์มิกส่วนใหญ่มาจากแหล่งทุติยภูมิในก้อนเมฆและการเปลี่ยนรูปของแก๊สต่างชนิดกันที่ปล่อยมาจากการเผาไหม้ถ่านหิน/ชีวมวล/ของเสีย สำหรับกรดอะซิติกส่วนใหญ่มาจากแหล่งปล่อยโดยตรงทั้งจากยานพาหนะ การเพาะปลูก/การปล่อยจากดิน นอกจากนี้กรดออกซาลิกสามารถมาจากแหล่งปล่อยทั้งปฐมภูมิ (การจราจร/การเผาไหม้ถ่านหิน/การประกอบอาหาร) และแหล่งปล่อยทุติยภูมิได้เช่นกัน

Song และคณะ (2009) ศึกษาลักษณะสมบัติทางเคมีของน้ำฝนบริเวณชายฝั่งทะเลของเมือง Newark New Jersey เก็บตัวอย่างจำนวน 46 ตัวอย่าง โดยใช้อุปกรณ์เก็บตัวอย่าง wet-only automatic precipitation collector ช่วงเดือนกันยายน พ.ศ. 2549-ตุลาคม พ.ศ. 2550 ด้วยวิธีการวิเคราะห์ไอออนโครมาโทกราฟี ซึ่งวิเคราะห์ความเข้มข้นอนินทรีย์ไอออน ได้แก่ Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ และกรดอินทรีย์ ได้แก่ CH_3COO^- , $HCOO^-$, $CH_2(COO)_2^{2-}$ และ $C_2O_4^{2-}$ รวมทั้งมีโลหะที่พบเพียงเล็กน้อย ได้แก่ Sb, Pb, Al, V, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ซึ่งวิเคราะห์โดย ICPMS จากผลการวิเคราะห์พบว่าไอออนลบที่พบมากที่สุดคือ SO_4^{2-} และ NH_4^+ เป็นไอออนบวกที่พบมากที่สุด สำหรับกรดอินทรีย์ละลายน้ำพบ 2 ชนิดหลัก คือ CH_3COO^- และ $HCOO^-$ มีประมาณ 42% และ 40% ของกรดอินทรีย์ทั้งหมดตามลำดับ สำหรับโลหะที่พบมากที่สุด ได้แก่ Al, Zn และ Fe และพบว่าค่าความเป็นกรดเป็นด่างของตัวอย่างน้ำฝนอยู่ในช่วง 4.4-4.9 ความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ละลายน้ำทุกชนิดมีค่าสูงในช่วงฤดูร้อนเมื่อเทียบกับฤดูอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าผลของอุณหภูมิที่สูงและรังสีจากแสงอาทิตย์ในช่วงฤดูร้อนมีต่อการเกิดกรดอินทรีย์เหล่านี้ได้ ซึ่งกรดอินทรีย์ยังก่อให้เกิดความเป็นกรดของน้ำฝนประมาณ 14% ของความเป็นกรดทั้งหมด

Xu และคณะ (2009) ศึกษากรดคาร์บอกซิลิกในน้ำฝนบริเวณเมืองและชนบททางทิศตะวันตกเฉียงใต้ของจีน โดยพิจารณาอิทธิพลของความเป็นเมือง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธีไอออนโครมาโทกราฟีเป็นระยะเวลา 13 เดือน จำนวน 2 แหล่งที่ศึกษา คือ เมืองกุ้ยหยาง พบกรดคาร์บอกซิลิก 7 ชนิดโดยกรดที่พบมากที่สุดเรียงตามลำดับ ได้แก่ กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และกรดออกซาลิก ในเมืองกุ้ยหยาง แต่ละชนิดมีความ

เข้มข้นเฉลี่ย เท่ากับ 14.24, 9.35, 2.79 μmolL^{-1} สำหรับเมืองซางจิง มีความเข้มข้นเป็น 4.95, 1.35, 2.31 μmolL^{-1} ตามลำดับ รูปแบบความแตกต่างของความเข้มข้นกรดคาร์บอกซิลิกระหว่างวันพบว่าความเข้มข้นช่วงเวลากลางวันมีค่าสูงกว่าช่วงเวลากลางคืนซึ่งพิจารณาช่วงฤดูเพาะปลูกในเมืองกู่หยาง สำหรับเมืองซางจิงมีหลักฐานพบว่า ความเข้มข้นของกรดเหล่านี้ในช่วงฤดูเพาะปลูกมีค่าสูงกว่าฤดูที่ไม่มีการเพาะปลูก นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการปล่อยโดยตรงจากการเพาะปลูกทางการเกษตรหรือจากดินอาจเป็นปัจจัยหลักของการเกิดกรดอินทรีย์บริเวณชนบท อย่างไรก็ตามแนวโน้มดังกล่าวตรงกันข้ามกับเมืองกู่หยางซึ่งพบว่าแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์จากกิจกรรมของมนุษย์ในช่วงที่ไม่มีการเพาะปลูกจัดว่าเป็นแหล่งปล่อยหลักซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองประมาณ 20 ปีที่ผ่านมาพบว่าอย่างน้อย 42% ของกรดอะซิติก และ 69% ของกรดฟอร์มิกมีแหล่งปล่อยมาจากกิจกรรมของมนุษย์ในเมืองกู่หยาง นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่างฟอร์มเมทและอะซิเตทในสถานะแก๊สมีค่ามากกว่า 1 แสดงให้เห็นว่าแหล่งของกรดคาร์บอกซิลิกสำคัญในเมืองกู่หยางมาจากกิจกรรมของมนุษย์และ/หรือจากธรรมชาติ ในขณะที่อัตราส่วนระหว่างฟอร์มเมทและอะซิเตทในสถานะแก๊สที่มีค่าน้อยกว่า 1 ในเมืองซางจิงซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีการปล่อยกรดคาร์บอกซิลิกโดยตรงจากแหล่งปล่อยทางชีวภาพ

Coelho และคณะ (2011) ศึกษาสมบัติทางเคมีของน้ำฝนจากอิทธิพลของความเจริญด้านเกษตรกรรม โดยเก็บตัวอย่างน้ำฝนจำนวน 264 ตัวอย่างด้วยอุปกรณ์เก็บตัวอย่างน้ำฝนแบบอัดโนมัติ (Wet-only collector) บริเวณเมือง Sao Paulo ประเทศบราซิล ช่วงเดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2546 ถึงเดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2550 โดยวิเคราะห์สมดุลของสถานะความเป็นกลางทางไฟฟ้า (Electroneutrality balance) ได้แก่ H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , H_3CCOO^- , HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ และ HCO_3^- แสดงให้เห็นว่าไอออนบวกส่วนเกิน (ประมาณ 15%) ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากการไม่ได้ทำการวิเคราะห์ไอออนลบของสารอินทรีย์ซึ่งมักเกิดจากการเผาไหม้ชีวมวลและการปล่อยจากสิ่งมีชีวิต ซึ่งเมื่อคิดรวม HCO_3^- เข้าไว้กับไอออนลบ พบว่าความแตกต่างระหว่างผลรวมของไอออนบวกและผลรวมไอออนลบลดลงจาก 17% เป็น 15% ซึ่งความแตกต่างนี้มีค่าสูงกว่า 10% ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับโดย World Meteorological Organization (2004) โดยพิจารณาเมื่อผลรวมของไอออนบวกและไอออนลบมีค่าเกิน $500 \mu\text{eqL}^{-1}$ นอกจากนี้ไอออนลบที่ขาดหายไปมีค่าเกิน $50 \mu\text{eqL}^{-1}$ ที่เกิดขึ้นนี้ประกอบด้วย DOC ที่มีค่าสูงซึ่ง Coelho และคณะ (2008) เคยรายงานว่า DOC ที่มีค่าสูงในน้ำฝนนี้มาจากมวลอากาศที่ตัดผ่านบริเวณที่มีการเผาอ้อยในวันเดียวกับที่มีฝนตกเกิดขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการปล่อยของสารอินทรีย์คาร์บอนมาจากการเผาไหม้ชีวมวลระดับภูมิภาคมากกว่า long range transport และจากการปล่อยแหล่งอื่นๆ ที่มีความเป็นไปได้ นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ยังพบอีกว่าไอออนลบที่ขาดหายไปโดยเฉลี่ย 15% เนื่องมาจากไม่ได้ตรวจวิเคราะห์สารอินทรีย์บางสปีชีส์ที่ปล่อยออกมาระหว่างการเผาไหม้ชีวมวล แต่ถ้าเกิดจากการระเหยของแอมโมเนียจากการเก็บตัวอย่างที่ -18°C หรือการหายไปเนื่องจาก

ปฏิกิริยาไนโตรฟิเคชันของแบคทีเรีย เฟอร์เร็นต์ของอออนลบที่ขาดหายไปหรืออออนลบส่วนที่เกินมา (15%) จากการศึกษานี้ก็จะมีผลกระทบที่ต่ำกว่าความเป็นจริง แม้ว่าอออนลบที่เป็นสารอินทรีย์สามารถผลิตจากปฏิกิริยาทุติยภูมิที่เกี่ยวข้องกับสารไฮโดรคาร์บอนที่ปล่อยจากปฏิกิริยาการเผาไหม้เชื้อเพลิงและจากกิจกรรมของสิ่งมีชีวิต แต่ถึงอย่างไรก็ตามเมือง Sao Paulo เป็นเมืองที่มีการเผาไหม้ขนาดใหญ่ แต่พบว่าอออนลบส่วนเกินเพียงเล็กน้อย จึงคาดว่าแหล่งปล่อยหลักของอออนลบบางสปีชีส์ที่ไม่ได้ทำการตรวจวิเคราะห์ น่าจะมาจากการเผาไหม้ชีวมวลและกิจกรรมของสิ่งมีชีวิต จึงสรุปได้ว่าอุตสาหกรรมทางการเกษตรมีอิทธิพลต่อองค์ประกอบของน้ำฝนตลอดทั้งปี โดยเฉพาะในช่วงฤดูหนาวซึ่งมีการเก็บเกี่ยวอ้อย (Sugar cane harvest period) ซึ่งมีปริมาณการเผาไหม้ชีวมวลเพิ่มขึ้น resuspended dusts ที่เกิดขึ้นในพื้นที่ชนบทช่วงที่มีการจัดการที่ดิน การใช้ปุ๋ย และการขนส่งของพวก รถบรรทุก มีส่วนสำคัญต่อลักษณะทางเคมีของน้ำฝนตลอดทั้งปี ยิ่งไปกว่านั้นการเผาไหม้ชีวมวลได้เกิดขึ้นช่วงฤดูฝน (ช่วงที่ไม่มีการเก็บเกี่ยว) ด้วยเช่นกัน ซึ่งมีส่วนสัมพันธ์กับการปล่อยจากการขนส่งบนท้องถนนและอุตสาหกรรมที่เพิ่มขึ้น

Zhang และคณะ (2011) ศึกษาลักษณะสมบัติทางเคมีและแหล่งปล่อยของกรดอินทรีย์ในน้ำฝนบริเวณกึ่งเมืองกึ่งชนบททางตะวันตกเฉียงใต้ของจีน สถานที่ติดตั้งอุปกรณ์เก็บตัวอย่างการตกสะสมเปียกในบริเวณเมืองอันซุน (Anshun) เป็นเมืองท่องเที่ยวอยู่ทางตะวันตกของมณฑลกุ้ยโจว โดยเก็บตัวอย่างน้ำฝนกระทำทุกครั้งที่มีฝนตก ด้วยอุปกรณ์เก็บตัวอย่างน้ำฝนแบบอัตโนมัติ (Automatic precipitation sampler) ตัวอย่างน้ำฝนทั้งหมด 105 ตัวอย่าง (1386.6 มิลลิเมตรน้ำฝน) เก็บช่วงเดือนมิถุนายน พ.ศ. 2550-มิถุนายน พ.ศ. 2551 ผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำฝน อยู่ในช่วง 3.57-7.09 มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 4.67 ตัวอย่างน้ำฝนประมาณ 56.0% มีค่า pH น้อยกว่า 5.6 สำหรับกรดคาร์บอกซิลิกที่พบมากในน้ำฝนบริเวณกึ่งเมืองกึ่งชนบท คือ กรดฟอร์มิก กรดอะซิติกและกรดออกซาลิก และแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาล สำหรับช่วงฤดูไม่ทำการเพาะปลูกมีความเข้มข้นของกรดอินทรีย์สูงกว่าฤดูเพาะปลูก เนื่องจากผลของกรดอินทรีย์ถูกเจือจางในน้ำฝนที่ตกลงมาอย่างหนักในฤดูเพาะปลูก (Dilution effect) และผลของค่าฟลักซ์ของการตกสะสมเปียกของกรดอินทรีย์ในฤดูเพาะปลูกมีค่าสูง ซึ่งให้เห็นว่าแหล่งปล่อยที่สำคัญมาจากการปล่อยของสิ่งมีชีวิตจากการเพาะปลูก นอกจากนี้แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลของกรดออกซาลิกแตกต่างจากกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก ซึ่งให้เห็นว่าแหล่งปล่อยนั้นแตกต่างกัน กรดออกซาลิกมักเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลของการปล่อยจากกิจกรรมของมนุษย์และ/หรือสิ่งมีชีวิต ยิ่งไปกว่านั้นอัตราส่วนระหว่างกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกในสถานะแก๊ส (Gas phase) มีค่าต่ำ ($F/A=0.34$) แสดงว่าแหล่งปล่อยที่สำคัญในบริเวณนี้ มาจากแหล่งปล่อยปฐมภูมิ ได้แก่การปล่อยจากขบวนการหายใจ การเผาไหม้ชีวมวล การปล่อยจากดินและการเพาะปลูก

Wang และคณะ (2011) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของกรดอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำๆ ในน้ำฝนและน้ำในเมฆบนพื้นที่สูงทางตอนใต้ของจีน เพื่อให้เข้าใจลักษณะสมบัติทางเคมีของกรดอินทรีย์ในการตกสะสมแบบเปียกของสารกรดแต่ละชนิดและสามารถบ่งชี้แหล่งที่เป็นไปได้ของกรดอินทรีย์ในบริเวณที่ทำการศึกษานี้ โดยสถานที่ติดตั้งอุปกรณ์เก็บตัวอย่างการตกสะสมแบบเปียกบนพื้นที่สูงทางตอนใต้ของจีน ตั้งอยู่บนภูเขาสูง อยู่ทางตอนกลางของแม่น้ำแยงซี อยู่ห่างจากทะเลจีนตะวันออกและทะเลจีนใต้ ประมาณ 500 กิโลเมตร มีแหล่งอุตสาหกรรมอยู่ใกล้แหล่งที่ศึกษา เก็บตัวอย่างน้ำในเมฆ (cloudwater) จำนวน 194 ตัวอย่างและน้ำฝน (rainwater) จำนวน 38 ตัวอย่าง โดยระยะเวลาเก็บตัวอย่าง 3 เดือน (เดือนมีนาคม-พฤษภาคม พ.ศ. 2552) น้ำในเมฆ ถูกเก็บด้วย Caltech active strand cloudwater collector (CASCC) ผลการวิเคราะห์พบว่า น้ำฝนมีค่า pH เฉลี่ย 4.35 และน้ำในเมฆมีค่า pH เฉลี่ย 3.80 โดยปริมาณกรดอินทรีย์ในน้ำฝน (16.78%) มากกว่าน้ำในเมฆ (3.53%) นอกจากนี้แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลของน้ำฝน พบว่าความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ และค่าฟลักซ์ของการตกสะสมของกรดอินทรีย์มีค่าสูงในช่วงฤดูร้อน ซึ่งตัวอย่างน้ำในเมฆไม่พบแนวโน้มลักษณะเดียวกัน เนื่องจากแหล่งปล่อยแตกต่างกันและยังพบอีกว่าความแตกต่างของการเปลี่ยนแปลงในช่วงวันในฤดูอบอุ่น น้ำฝนมีความเข้มข้นของกรดอินทรีย์สูงในช่วงกลางวัน โดยเฉพาะอัตราส่วนของกรดฟอร์มิกต่อกรดอะซิติกในน้ำฝนมีค่าต่ำ ซึ่งให้เห็นว่า แหล่งปล่อยกรดอินทรีย์หลักเป็นแบบปฐมภูมิ

Tsai และคณะ (2011) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางฤดูกาลและชนิดฝนของอนินทรีย์ไอออน และกรดไคคาร์บอกซิลิกรวมทั้งการตกสะสมแบบเปียกของตัวอย่างบริเวณเอเชียตะวันออกเขตร้อน บริเวณที่เก็บตัวอย่าง อยู่ระหว่าง 2 เมืองหลักของไต้หวัน คือเมืองไทหนานและเมืองเกาสุง โดยติดตั้งอุปกรณ์เก็บตัวอย่างน้ำฝนที่ระดับความสูงเหนือพื้นดิน 24 เมตร ระยะเวลาเก็บตัวอย่างน้ำฝน 3 ปี 8 เดือน (เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2548-ธันวาคม พ.ศ. 2551) ผลการวิเคราะห์พบว่าตัวอย่างโดยส่วนใหญ่ มี pH อยู่ในช่วง 5.0-6.0 เรียกว่า unpolluted rain แสดงว่าบริเวณที่ศึกษาไม่ได้รับผลกระทบจากฝนกรด มีตัวอย่างเพียง 4% ที่มี pH น้อยกว่า 5.0 ซึ่งให้เห็นตัวอย่างจำนวนเล็กน้อยในรูปฝนกรด เมื่อเรียงลำดับความเป็นกรดของฝนแต่ละชนิดตามค่า pH เฉลี่ยพบว่า ฝนฤดูใบไม้ผลิ < ฝนพายุไต้ฝุ่น < ฝนฤดูร้อน < ฝนนอกอิทธิพลพายุไต้ฝุ่น < ฝนพลัม < ฝนฤดูใบไม้ร่วง-ฤดูหนาว โดยฝนฤดูใบไม้ผลิมีความเข้มข้นไอออนเฉลี่ยสูงสุด เนื่องจาก ฤดูนี้ฝนตกไม่หนักและไม่ต่อเนื่อง ทำให้มีการเจือจางของมลสารในน้ำฝนน้อย ตรงกันข้ามกับฝนพลัม ที่มีค่าความเข้มข้นไอออนเฉลี่ยต่ำสุด เนื่องจากมีฝนตกหนักต่อเนื่องและบ่อย ทำให้เกิดการเจือจางของมลสารในน้ำฝนมาก สำหรับองค์ประกอบหลักทางเคมีของการตกสะสมแบบเปียกในฝนแต่ละชนิด สรุปได้ดังนี้ คือ ฝนพายุไต้ฝุ่น พบ Na^+ และ Cl^- ฝนฤดูใบไม้ผลิพบ Ca^{2+} แสดงถึงมีฝุ่นในบรรยากาศ ส่งผลให้มีปริมาณไอออนลบต่ำสุด และมีความเป็นกรดต่ำสุดเช่นกัน, ฝนพลัมพบ NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} ยกเว้น HCO_3^- , ฝนนอกอิทธิพลพายุไต้ฝุ่นและฝน

ฤดูร้อนพบ 2nd photochemical products ได้แก่ SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , ฝนฤดูใบไม้ร่วง-ฤดูหนาวพบ Na^+ และ Ca^{2+} นอกจากนี้ในฝนพฤษภาคมยังพบมากจำพวก photochemical inorganic end-products และฝุ่นในบรรยากาศ, ฝนฤดูร้อน มลสารส่วนใหญ่มาจากการปล่อยจากกิจกรรมทางการเกษตร ฝนฤดูใบไม้ร่วง-ฤดูหนาว มลสารส่วนใหญ่มาจากการเผาไหม้ของเสียทางการเกษตร กรดออกซาลิก พบปริมาณต่ำสุดในฝนนอกอิทธิพลพายุไต้ฝุ่น และปริมาณสูงสุดในฝนฤดูใบไม้ผลิ และพบอีกว่า ความแตกต่างของการตกสะสมแบบเปียกของสารกรดแต่ละชนิดขึ้นกับแหล่งปล่อยที่แตกต่างกัน การเคลื่อนที่ในบรรยากาศแนวราบจากอิทธิพลของทิศทางลม, ความถี่และปริมาณที่ฝนตกด้วย อย่างไรก็ตามชนิดของไอออนที่แสดงถึงแหล่งปล่อยที่มาจากเกลือทะเลและฝุ่นในฝนฤดูใบไม้ผลิ ได้แก่ Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} สำหรับอัตราส่วนของกรดมาโลนิกต่อกรดซัคซินิก (M/S) อยู่ในช่วง 0.5-3.0 ยกเว้นฝนนอกอิทธิพลพายุไต้ฝุ่น แสดงให้เห็นว่าแหล่งปล่อยมลสารมาจากการจราจรและปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล (แบบทุติยภูมิ) โดยพบว่าไฮโดรเจนคาร์บอเนต (HCO_3^-) เป็นตัวบัฟเฟอร์ไอออน มีบทบาทต่อสมดุลไอออน (IB) ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของการตกสะสมเปียกของกรดอินทรีย์ในฝนทุกชนิดคงที่ เท่ากับ 5.64 เมื่อ $\text{IB}=0$ และค่า r อยู่ระหว่าง 0.983-0.996 ซึ่งให้เห็นว่ามีความสัมพันธ์สูงระหว่าง IB และ pH