

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

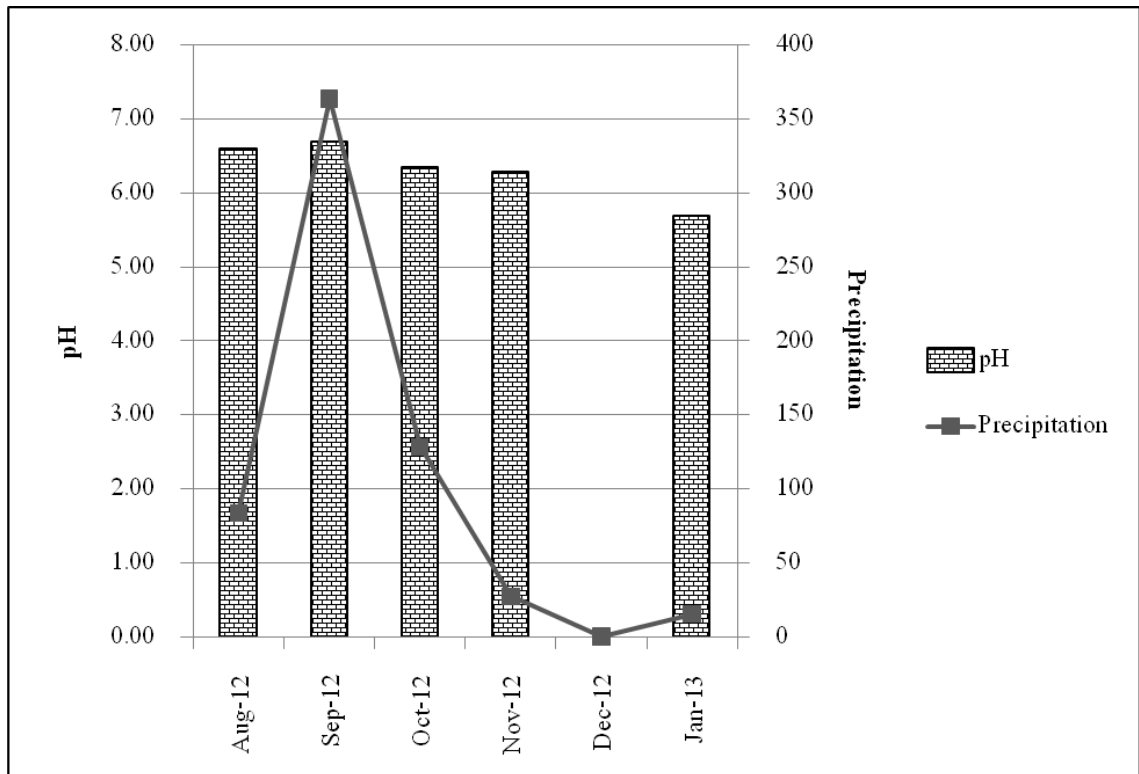
การเก็บตัวอย่างและตรวจวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารกรดทั้งแบบเปียก (ในน้ำฝน) และแบบแห้ง (ในอากาศ) ตลอดระยะเวลา 182 วัน ตั้งแต่วันที่ 3 เดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึง วันที่ 31 เดือนมกราคม พ.ศ. 2556 ได้ผลการตรวจวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

4.1 องค์ประกอบทางเคมีในน้ำฝน

4.1.1 ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH)

การเก็บตัวอย่างน้ำฝนตลอดระยะเวลา 182 วัน มีจำนวนวันที่ฝนตกและสามารถนำมาวิเคราะห์ได้รวมทั้งสิ้น 42 วัน รวมเป็นปริมาณน้ำฝนเท่ากับ 618.10 มิลลิลิตร ค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์น้ำฝนแสดงดังตารางที่ 4.1

โดยทั่วไปหยดน้ำฝนที่เกิดจากการควบแน่นในบรรยากาศควรมีค่า pH ใกล้เคียง 7 อย่างไรก็ตามแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีอยู่ตามธรรมชาติในบรรยากาศเมื่อละลายเข้าไปในหยดน้ำฝนกลายเป็นกรดอ่อนคาร์บอนิก หยดน้ำฝนจึงมีค่า pH ต่ำลง หยดน้ำฝนตามธรรมชาติจะมีค่า pH เท่ากับ 5.6 ผลการตรวจวิเคราะห์ค่า pH ของตัวอย่างน้ำฝนทั้งหมด มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 6.50 ซึ่งสูงกว่าค่า pH ปกติของน้ำฝน (pH = 5.6) ดังนั้นตัวอย่างน้ำฝนดังกล่าวจึงไม่มีศักยภาพความเป็นกรด โดยค่า pH มีค่าสูงสุดเท่ากับ 6.70 ในเดือนกันยายน พ.ศ. 2555 และค่าต่ำสุดเท่ากับ 5.69 ในเดือนมกราคม พ.ศ. 2556 แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ค่า pH และปริมาณน้ำฝนช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556

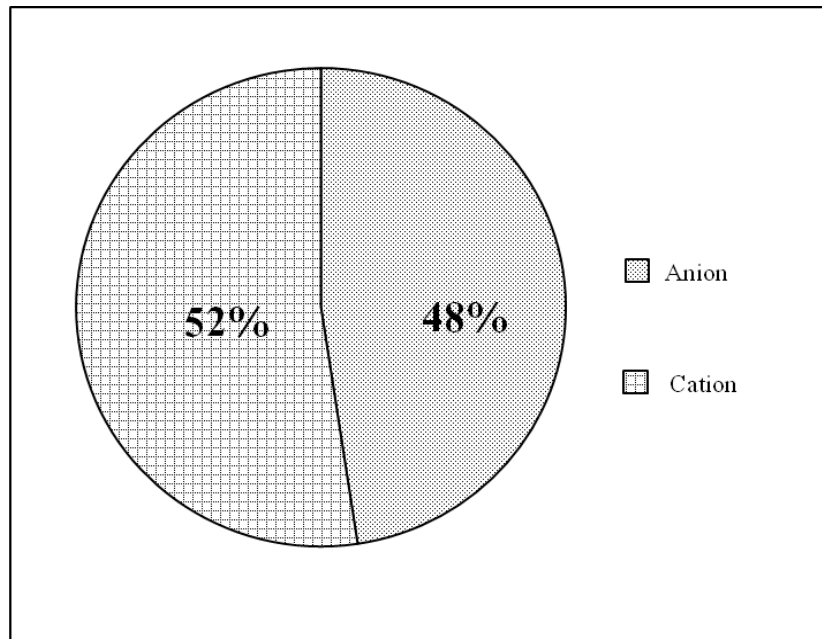
4.1.2 ความเข้มข้นของสารกรดเปียก

4.1.2.1 ความเข้มข้นของอออนบวกและอออนลบ

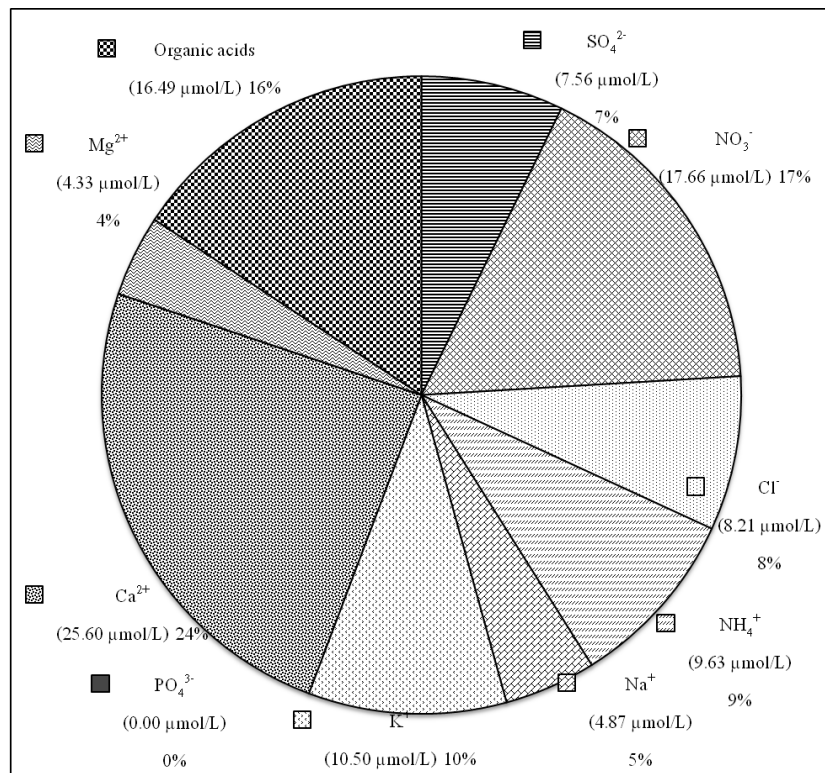
เมื่อวิเคราะห์ปริมาณอออนรวมของน้ำฝน ดังแสดงผลในตารางที่ 4.1 และในรูปที่ 4.2 พบว่า สัดส่วนของอออนบวกเท่ากับ 52% และอออนลบเท่ากับ 48% (รูปที่ 4.2ก) เมื่อทำการเปรียบเทียบสัดส่วนของอออนทั้งหมด (รูปที่ 4.2ข) พบว่า Ca^{2+} มีสัดส่วนมากกว่าอออนชนิดอื่นๆ โดยมีสัดส่วนสูงถึง 24% และเมื่อวิเคราะห์เฉพาะอออนบวกพบว่า Ca^{2+} มีสัดส่วนสูงถึง 47% (รูปที่ 4.3) หรือมีความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ $25.60 \mu\text{molL}^{-1}$ สารกรดที่สำคัญอีก 2 ชนิด คือ NH_4^+ และ K^+ มีปริมาณในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน คือ 17% และ 19% ตามลำดับ หรือมีความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ $9.63 \mu\text{molL}^{-1}$ และ $10.50 \mu\text{molL}^{-1}$ ตามลำดับ การศึกษาที่ได้นี้สอดคล้องกับค่า pH ของน้ำฝนที่อยู่ในสภาวะความเป็นด่าง นอกจากนี้การตรวจวิเคราะห์ชนิดของสารละลายในน้ำฝนยังพบแคลเซียมในปริมาณที่สูงเกือบครึ่งหนึ่งของสารอออนบวกทั้งหมด ส่วนการปลดปล่อยสารแอมโมเนียมสู่บรรยากาศส่วนใหญ่จะมาจากภาคเกษตรกรรม เช่น การใช้ปุ๋ย และจากการสำรวจบริเวณใกล้เคียงกับจุดเก็บตัวอย่างพบว่าพื้นที่ส่วนใหญ่ในระยะ 150 เมตร 10 กิโลเมตร และ 50 กิโลเมตรนั้นส่วนใหญ่เป็นพื้นที่เกษตรกรรม

ไอออนลบที่มีสัดส่วนมากที่สุด คือ NO_3^- โดยมีสัดส่วนเท่ากับ 53% (รูปที่ 4.5) หรือมีความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ $17.66 \mu\text{mol/L}$ รองลงมาได้แก่ Cl^- และ SO_4^{2-} มีสัดส่วน 24% และ 23% ของไอออนลบทั้งหมด หรือมีความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ $8.21 \mu\text{molL}^{-1}$ และ $7.56 \mu\text{molL}^{-1}$ ตามลำดับ ผลที่ได้นี้แสดงถึงอิทธิพลของสารประกอบไนเตรตที่มีค่าสูงกว่าคลอไรด์และซัลเฟตมากกว่าเท่าตัว ปริมาณสารประกอบไนเตรตที่ค่อนข้างสูงถึงมากกว่าครึ่งหนึ่งของไอออนลบทั้งหมดอาจเป็นผลจากการใช้ปุ๋ยเพื่อการเกษตร ผลการศึกษาที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการตรวจวัดไอออนบวกที่มี NH_4^+ ในปริมาณที่สูงเช่นกัน

กรดอินทรีย์มีสัดส่วน 16% ของปริมาณไอออนรวมทั้งหมด ดังรูปที่ 4.2x ซึ่งจากจำนวนตัวอย่างน้ำฝนทั้งสิ้น 42 ตัวอย่าง ได้ทำการวิเคราะห์รวมกรดอินทรีย์ทั้ง 7 ชนิดในรูปไอออนลบ ซึ่งได้แก่ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$; ซิเตรต, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$; ทาร์เทรต, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$; มาเลต, $\text{C}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}_4^{2-}$; ซักซิเนต, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$; แลคเตต, HCOO^- ; ฟอร์มेट, CH_3COO^- ; อะซิเตต ซึ่งส่วนใหญ่เป็นกรดชนิดมอนอคาร์บอกซิลิก ยกเว้นกรดซัคซินิกและกรดมาลิกซึ่งเป็นกรดไดคาร์บอกซิลิก

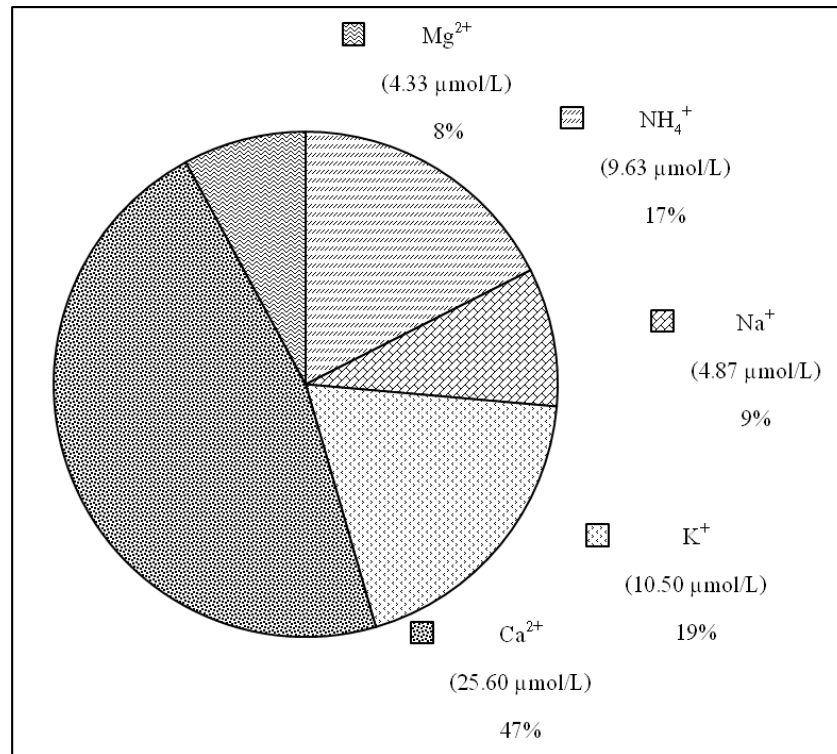


(ก)

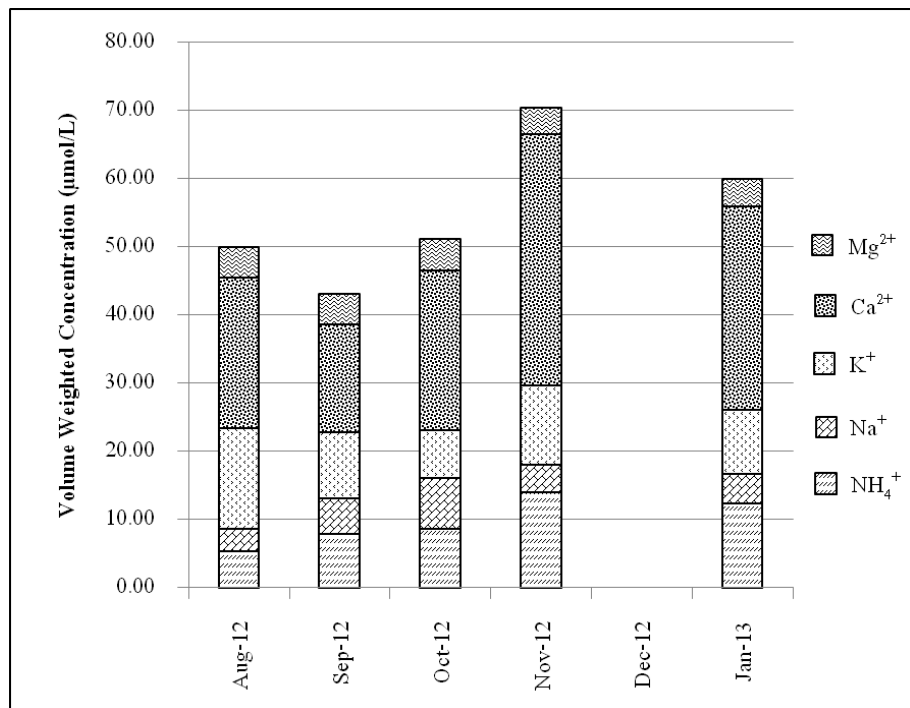


(ข)

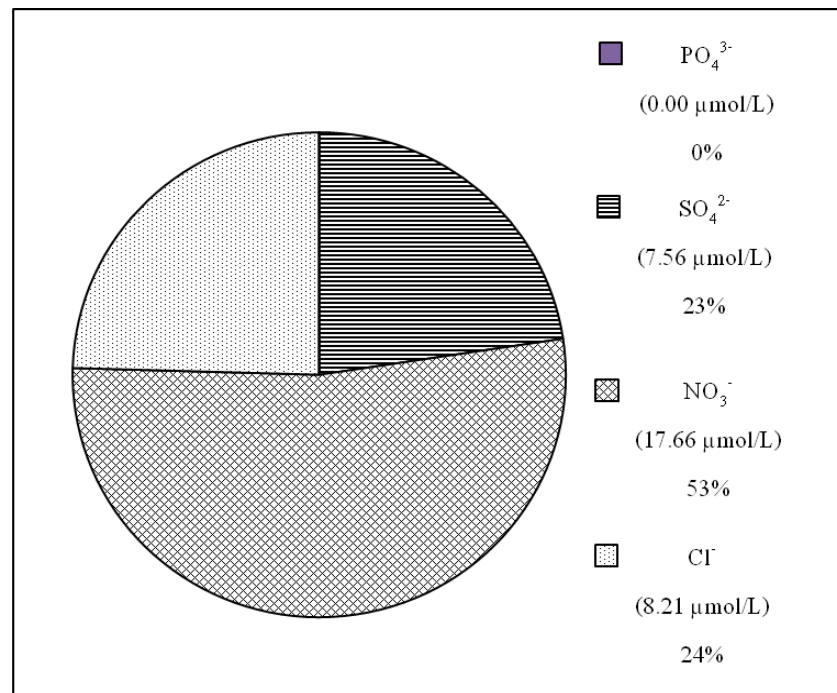
รูปที่ 4.2 สัดส่วนของ (ก) อีออนบวกและอีออนลบ (ข) อีออนทั้งหมด



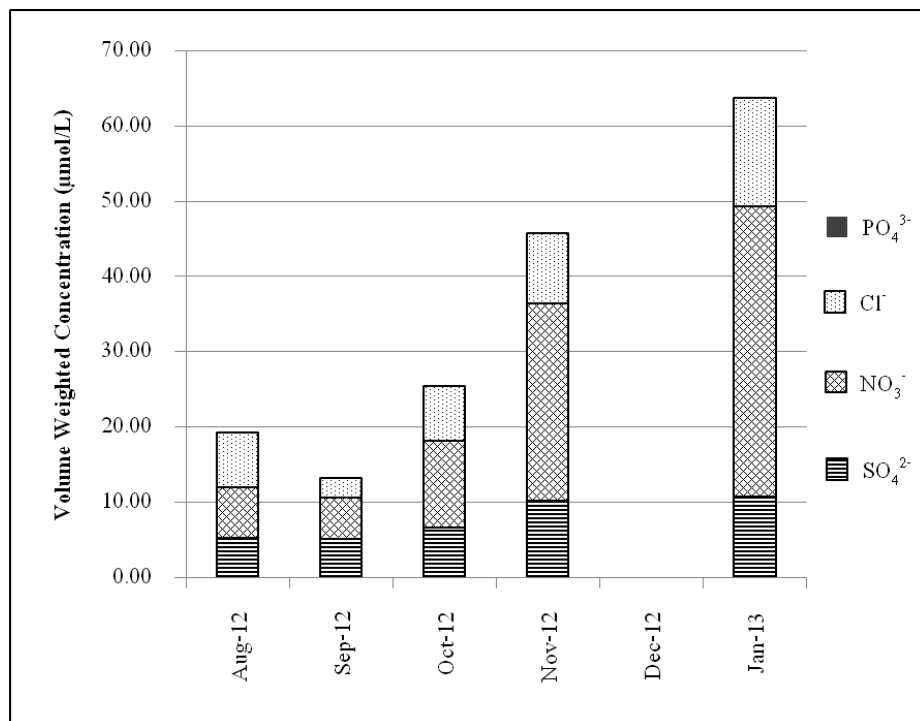
รูปที่ 4.3 สัดส่วนของไอออนบวก



รูปที่ 4.4 ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของไอออนบวกในน้ำฝนช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556



รูปที่ 4.5 สัดส่วนของไอออนลบ

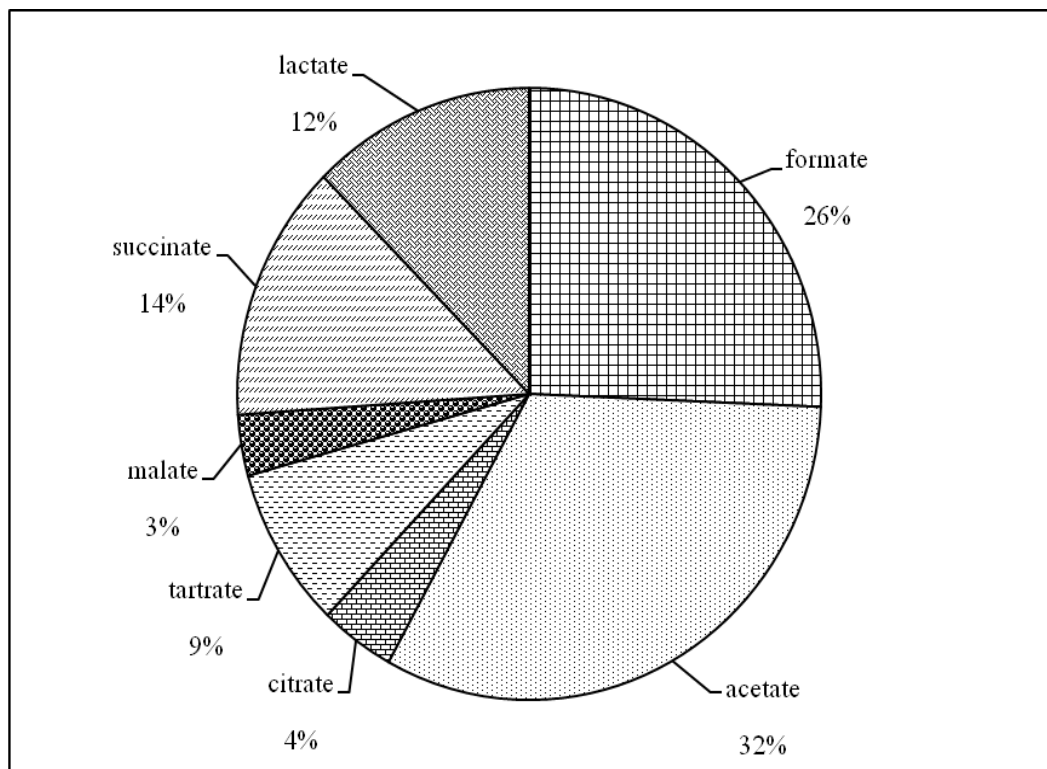


รูปที่ 4.6 ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของไอออนลบในน้ำฝนช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555

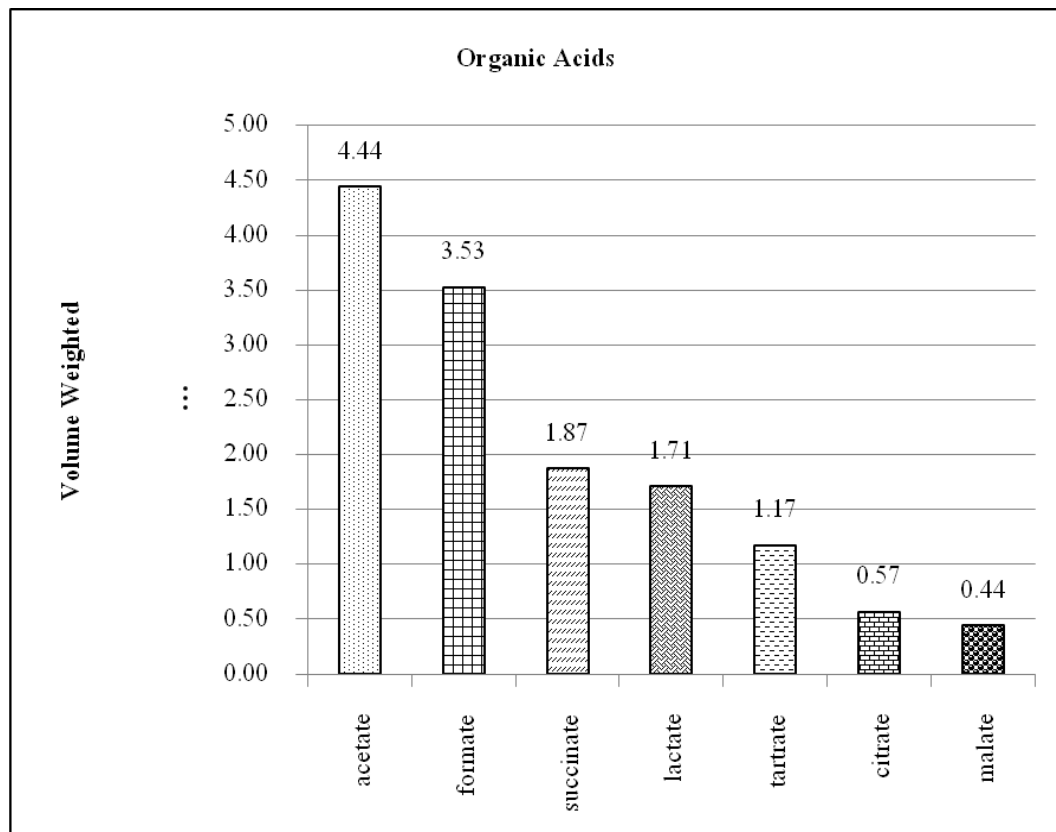
ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556

4.1.2.2 ความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน

จากการวิเคราะห์กรดอินทรีย์ทั้ง 7 ชนิดในรูปไอออนลบ ซึ่งได้แก่ $C_6H_5O_7^{3-}$; ซิเตรต, $C_4H_4O_6^{2-}$; ทาร์เตรต, $C_4H_4O_5^{2-}$; มาเลต, $C_2(CH_2)_2O_4^{2-}$; ซักซินเนต, $C_3H_5O_3^-$; แลคเตต, $HCOO^-$; ฟอर्मेट, CH_3COO^- ; อะซิเตต พบว่า กรดอินทรีย์ที่พบส่วนใหญ่ คือ กรดอะซิติกและกรดฟอร์มิก มีความเข้มข้นเฉลี่ยเท่ากับ $4.44 \mu\text{molL}^{-1}$ และ $3.53 \mu\text{molL}^{-1}$ ตามลำดับ คิดเป็น 32% และ 26% ของปริมาณกรดอินทรีย์ทั้งหมด รองลงมา ได้แก่ กรดซักซินิก กรดแลคติก กรดทาร์ทริก กรดซิตริก และกรดมาลิก ตามลำดับแสดงดังรูปที่ 4.7 และ 4.8



รูปที่ 4.7 สัดส่วนของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน



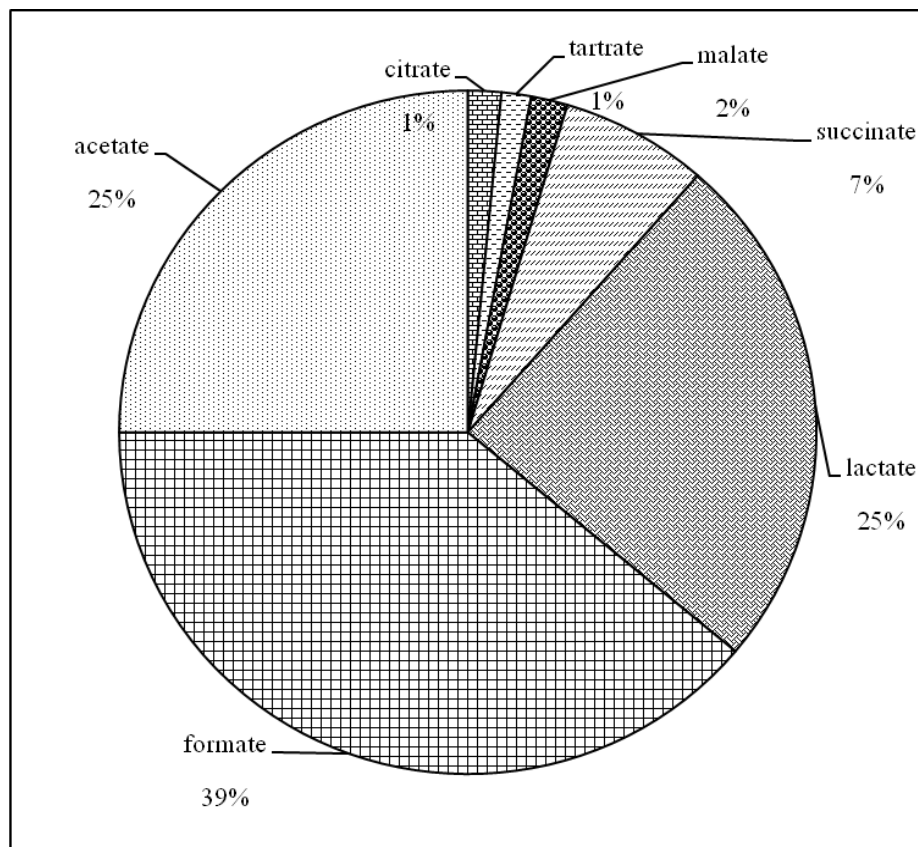
รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของกรดอินทรีย์แต่ละชนิดในน้ำฝนจำนวน 42 ตัวอย่าง

4.1.3 ความเข้มข้นของสารกรดแห้ง

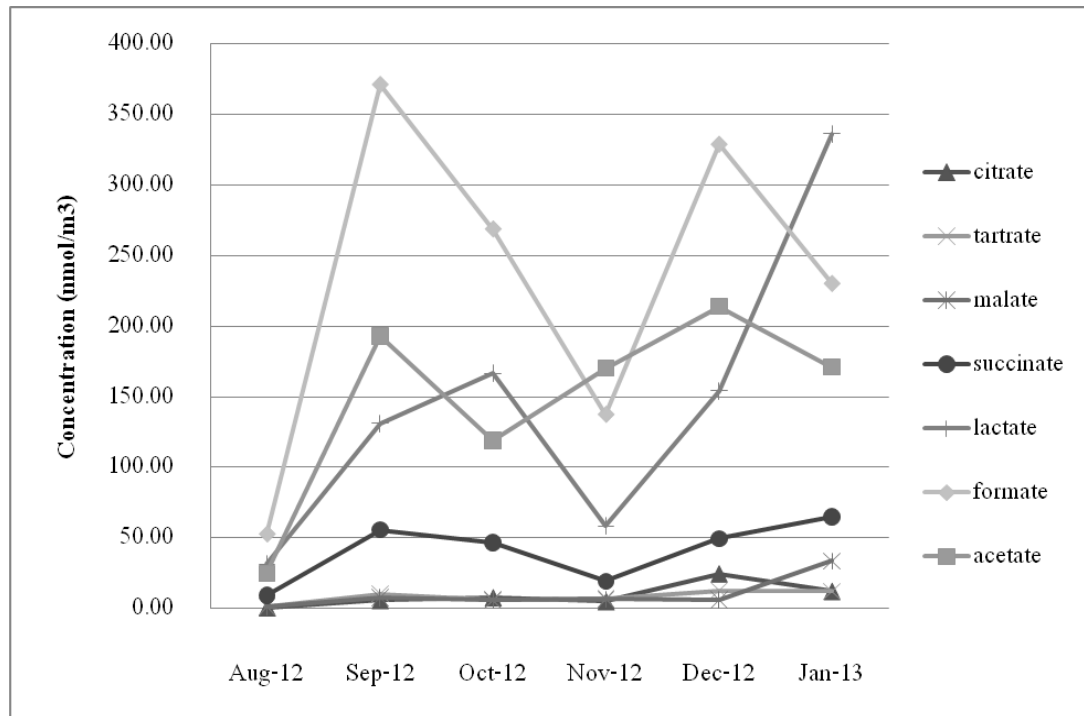
กรดอินทรีย์สถานะแก๊สในบรรยากาศที่พบส่วนใหญ่ได้แก่ กรดฟอร์มิก รองลงมาคือ กรดอะซิติกซึ่งมีปริมาณเท่ากับกรดแลคติก กรดซัคซินิก กรดมาลิก กรดซิติค และกรดทาร์ทาริกตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่ากรดอินทรีย์ประเภทมอนอคาร์บอกซิลิก (เช่น กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก) มีแนวโน้มพบมากในสถานะแก๊สและอนุภาคเนื่องจากความดันไอของกรดมอนอคาร์บอกซิลิกมีค่าสูงกว่าประมาณ 10^2 - 10^4 เท่าของกรดอินทรีย์ประเภทไดคาร์บอกซิลิก (กรดซัคซินิก กรดมาลิก) (Ludwig และ Klemm, 1988) และยังพบว่ากรดฟอร์มิกมีความสามารถในการระเหยได้มากกว่ากรดอะซิติก โดยกรดอินทรีย์ส่วนใหญ่มีความเข้มข้นต่ำในช่วงฤดูฝน (สิงหาคม) และมีความเข้มข้นสูงในช่วงฤดูหนาว (ช่วงเดือนธันวาคม-มกราคม) ซึ่งมีปริมาณน้ำฝนต่ำ อาจทำให้ปริมาณ cloud water ลดลง ดังนั้น partition ของกรดอินทรีย์ในสถานะแก๊สเข้าไปยัง cloud water จึงลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Khan et al. (1995) ทำให้มีกรดอินทรีย์แขวนลอยอยู่ในบรรยากาศมาก มลพิษในอากาศไม่ถูกฝนชะลงมา จึงลอยตัวในอากาศได้นาน ทำให้มีเวลาหรือ resident time ในการเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิ โดยมีแสงอาทิตย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นกรดอินทรีย์ได้มากขึ้น

ตารางที่ 4.2 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในบรรยากาศ วันที่ 3 เดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึง วันที่ 31 เดือนมกราคม พ.ศ. 2556

เดือน/ปี	ความเข้มข้น (nmol/m ³)						
	citrate	tartrate	malate	succinate	lactate	formate	acetate
สิงหาคม-12	0.48	1.31	1.31	9.35	31.24	52.49	24.75
กันยายน-12	5.69	10.30	7.60	55.60	131.17	371.41	193.11
ตุลาคม-12	7.60	5.70	5.90	46.41	166.62	268.90	119.10
พฤศจิกายน-12	4.83	6.98	6.53	19.13	58.48	137.33	170.20
ธันวาคม-12	24.38	12.67	5.82	49.44	154.12	329.02	214.09
มกราคม-13	12.10	12.00	33.50	64.84	336.40	230.20	171.11
ค่าเฉลี่ย	9.18	8.16	10.11	40.79	146.34	231.56	148.73



รูปที่ 4.9 ความเข้มข้นเฉลี่ยของกรดอินทรีย์สภาวะแก๊สในบรรยากาศ



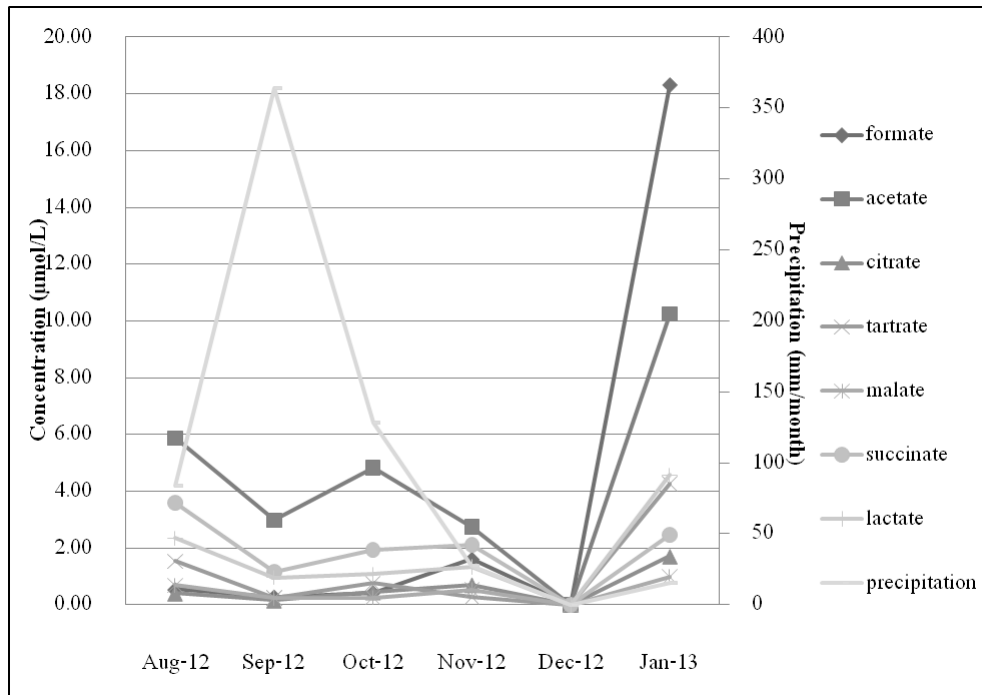
รูปที่ 4.10 ความเข้มข้นเฉลี่ยของกรดอินทรีย์สถานะแก๊สในบรรยากาศช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556

4.2 การเปลี่ยนแปลงทางฤดูกาลของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน

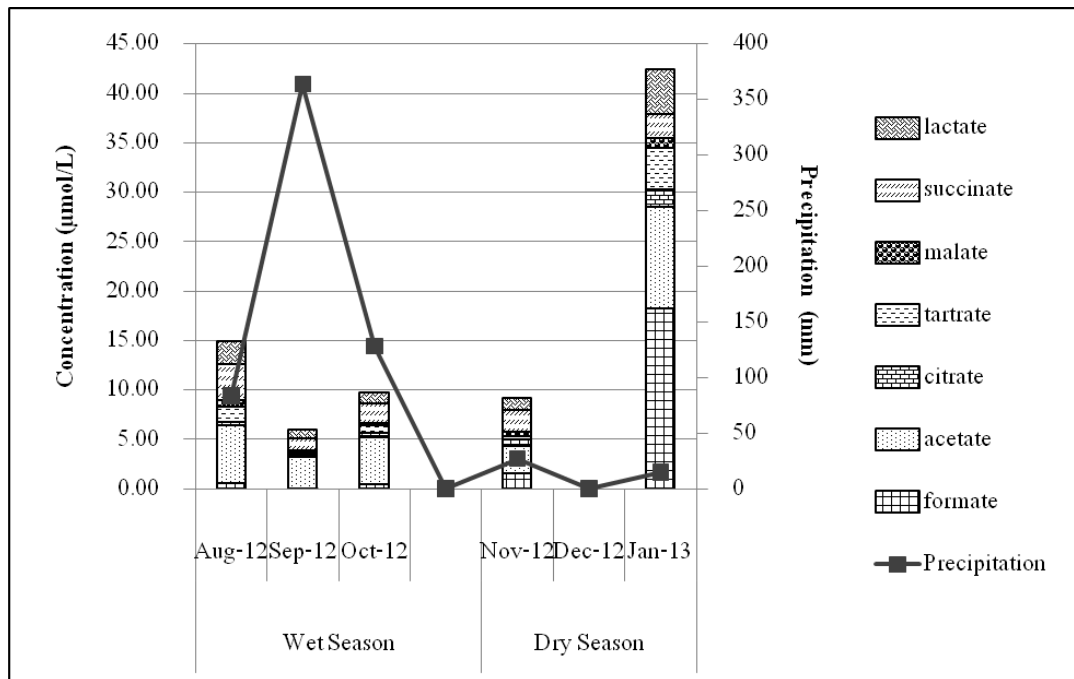
เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงทางฤดูกาลต่อความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน จึงได้แบ่งกลุ่มตัวอย่างน้ำฝนออกเป็น 2 กลุ่ม ตามช่วงเวลาในรอบปี คือ wet season (ฤดูฝน: เดือนสิงหาคม-ตุลาคม) และ dry season (ฤดูแล้ง: เดือนพฤศจิกายน-มกราคม) เมื่อพิจารณาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นกรดอินทรีย์ในช่วงดังกล่าว พบว่า ช่วงเดือนกันยายน (ฤดูฝน) ที่มีปริมาณน้ำฝนสูงสุดดังรูปที่ 4.11 ความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ทุกชนิดมีค่าต่ำ เนื่องจากผลของกรดอินทรีย์ถูกเจือจางในน้ำฝนที่ตกลงมาอย่างหนัก (Dilution effect) หลังจากเดือนกันยายน ซึ่งมีปริมาณน้ำฝนลดลง กรดอินทรีย์มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นและมีความเข้มข้นสูงสุดช่วงเดือนมกราคม (ฤดูแล้ง) ซึ่งมีปริมาณน้ำฝนต่ำมลสารในบรรยากาศมีแนวโน้มที่จะสะสมตัวเพิ่มขึ้น ดังนั้นความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในน้ำฝนจึงสูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.12 เช่นเดียวกับผลการศึกษาในฮ่องกงซึ่งอยู่ทางทิศตะวันออกเฉียงใต้ของจีน (Tanner และ Law 2003) ซึ่งได้คาดการณ์การเปลี่ยนแปลงทางฤดูกาล ซึ่งไม่ได้เป็นผลมาจากธรรมชาติและความแรงของกรดเท่านั้น แต่ยังรวมถึงปริมาณน้ำฝนที่ตกลงมาด้วย ซึ่งกรดอินทรีย์ที่พบโดยส่วนใหญ่เป็นกรดอินทรีย์สายสั้น อยู่ในสถานะแก๊ส มีความสามารถละลายน้ำสูง จึงมี

ประสิทธิภาพที่จะถูกกำจัดจากบรรยากาศเข้าไปยังหยดน้ำฝนในช่วงแรกที่มีฝนตก ต่อมากรดอินทรีย์ถูกเจือจางจากน้ำฝนที่ตกลงมามากขึ้น ความเข้มข้นกรดอินทรีย์จึงลดลงแสดงดังรูปที่ 4.14 ดังนั้นการชะล้าง (Eluviation) และการถูกเจือจางในน้ำฝน (Dilution effect) จึงเป็นเหตุผลสำคัญของการเปลี่ยนแปลงทางฤดูกาลของกรดอินทรีย์ในน้ำฝนชัชนาท

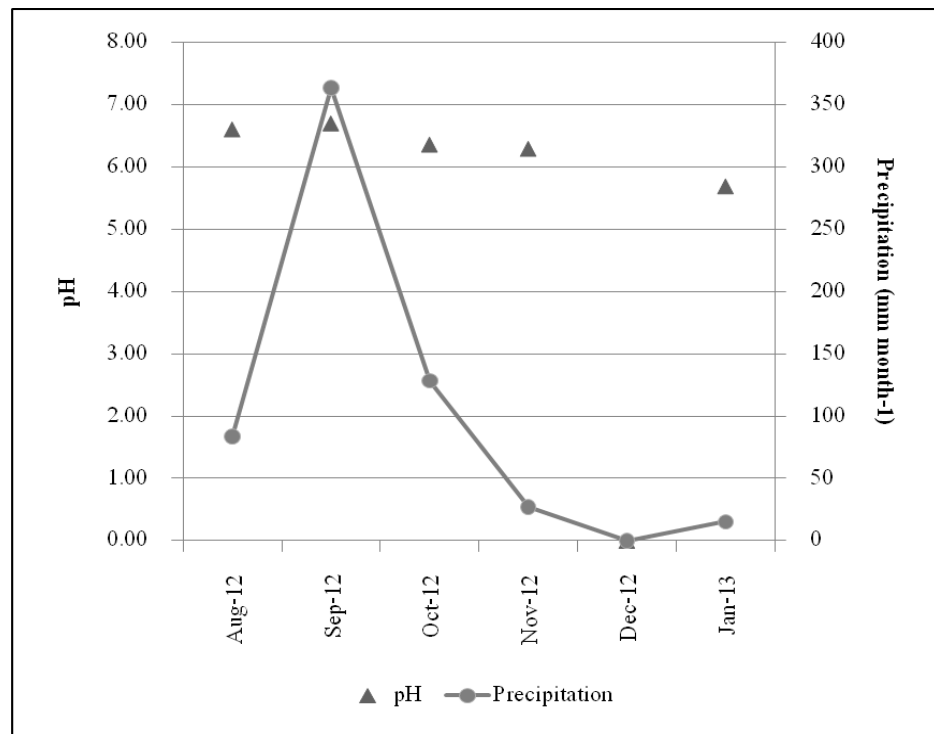
สอดคล้องกับผลของความสัมพันธ์ของปริมาณน้ำฝนที่ pH ต่างๆ พบว่า เดือนกันยายนซึ่งมีปริมาณน้ำฝนสูงสุด ค่า pH มีค่าสูง และ pH จะต่ำลงเมื่อปริมาณน้ำฝนลดลง แสดงให้เห็นว่าปริมาณน้ำฝนเป็นปัจจัยหนึ่งที่ควบคุมความเข้มข้นกรดอินทรีย์ซึ่งสารละลายที่มีค่า pH ต่ำย่อมมีความเข้มข้นของกรดอินทรีย์สูง โดยแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของ pH และปริมาณน้ำฝนในแต่ละเดือนมีความสัมพันธ์กัน โดย pH แปรผันตรงกับปริมาณน้ำฝนแสดงดังรูปที่ 4.13



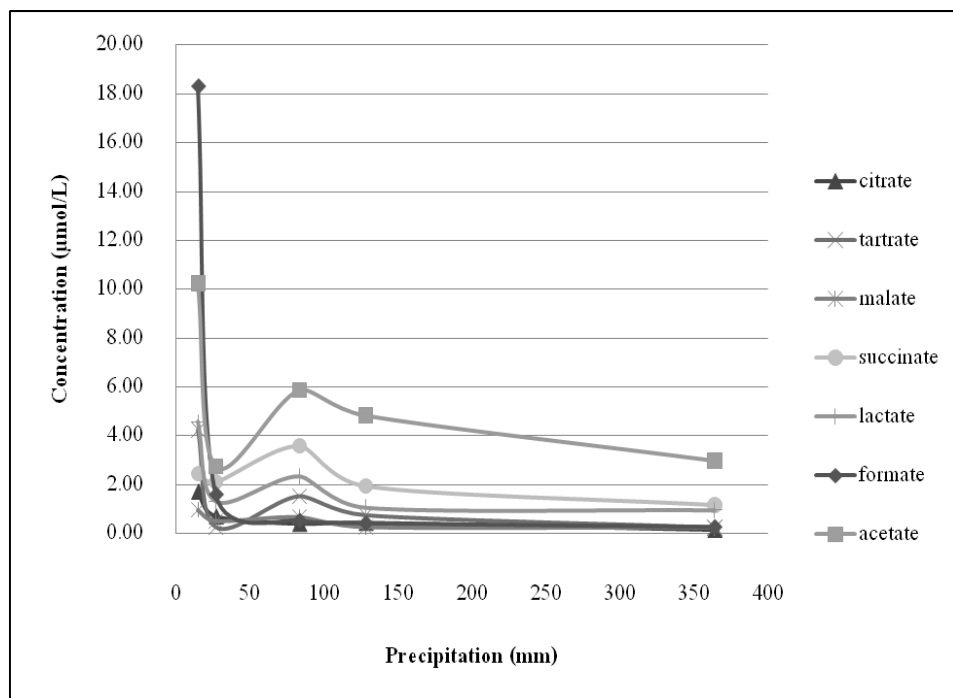
รูปที่ 4.11 ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของกรดอินทรีย์ในน้ำฝนช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556



รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบผลของฤดูกาลต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน



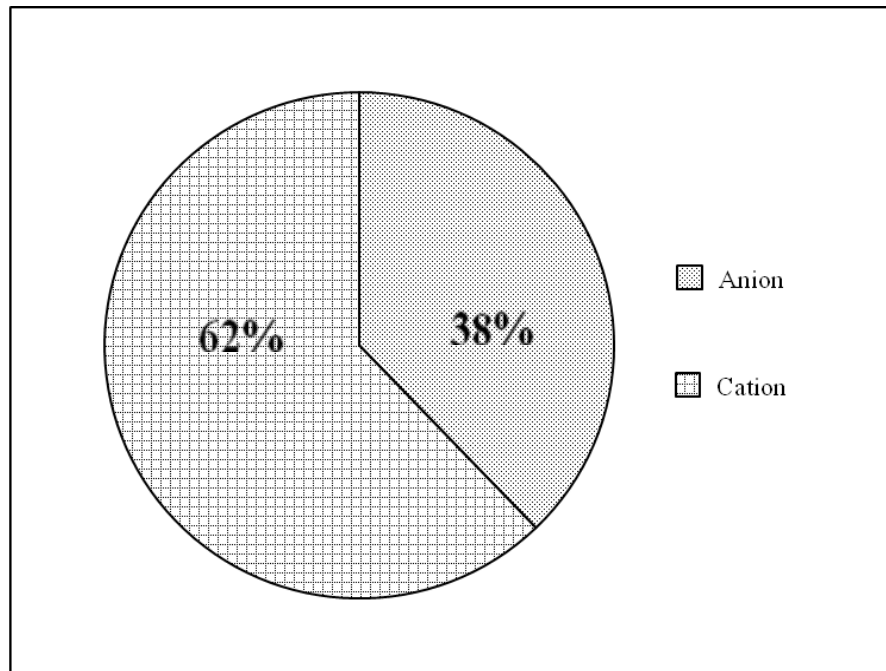
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ของปริมาณน้ำฝนที่ค่า pH ต่างๆ ช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556



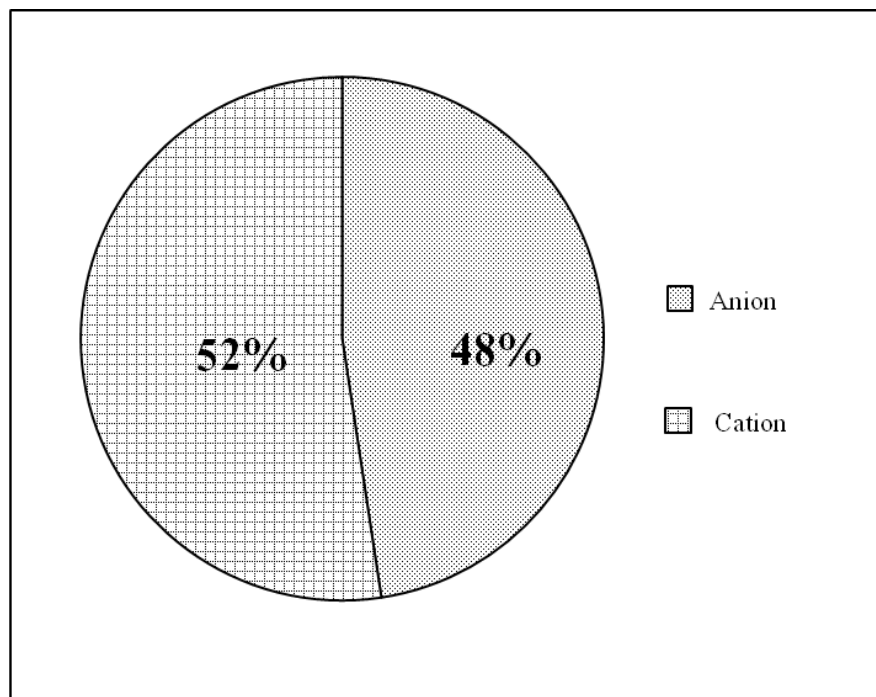
รูปที่ 4.14 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ที่สัมพันธ์กับปริมาณน้ำฝน

4.3 สมดุลไอออนบวกและไอออนลบ

เมื่อพิจารณาหลักการของของไหล เช่น น้ำ เป็นต้น พบว่าผลรวมของไอออนบวกต้องสมดุลกับไอออนลบ จากแผนภูมิวงกลมแสดงสัดส่วนของผลรวมไอออนบวก ($\sum_{\text{cations}} = \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$) และผลรวมไอออนลบ ($\sum_{\text{anions}} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{HCOO}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}, \text{C}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}_4^{2-}, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}, \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{และ } \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$) ในหน่วย μmolL^{-1} ดังรูปที่ 4.15 พบว่า ผลรวมไอออนบวกเท่ากับ $274.68 \mu\text{molL}^{-1}$ และผลรวมไอออนลบเท่ากับ $249.61 \mu\text{molL}^{-1}$ ซึ่งเห็นได้ว่า เมื่อนำกรดอินทรีย์เข้ามาคิดรวมในสมดุลไอออนในน้ำฝน มีผลทำให้ปริมาณไอออนลบเข้าใกล้ไอออนบวกมากขึ้น มีผลทำให้ความแตกต่างระหว่างไอออนบวกและไอออนลบเท่ากับ $25.07 \mu\text{molL}^{-1}$ ซึ่งลดลงจากเดิม 24% เหลือเพียง 4% เท่านั้น โดยความแตกต่างดังกล่าวอาจเกิดจากมีไอออนลบบางสปีชีส์ (เช่น ออกซาเลต) ที่ไม่ได้ทำการตรวจวิเคราะห์ ดังนั้น เพื่อตรวจสอบสมมุติฐานดังกล่าว จึงได้พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างผลรวมไอออนบวกและไอออนลบ ซึ่งความชันกราฟมีค่าเท่ากับ 0.969 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 และค่า r^2 เท่ากับ 0.804 และยังพบว่าเมื่อผลรวมของไอออนบวกมีค่าสูงเกิน $150 \mu\text{eqL}^{-1}$ และไอออนลบมีค่าสูงเกิน $200 \mu\text{eqL}^{-1}$ มีผลทำให้ข้อมูลมีการกระจายมากขึ้นดังจะเห็นจากช่วงท้ายของกราฟแสดงดังรูปที่ 4.16 นอกจากนี้ยังสามารถเปรียบเทียบระหว่างค่าความนำไฟฟ้าที่วัดได้ (measured conductance) และค่าความนำไฟฟ้าที่คำนวณได้ (calculated conductance) ซึ่งความชันกราฟมีค่าเท่ากับ 0.938 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 และค่า r^2 เท่ากับ 0.898 แสดงดังรูปที่ 4.17

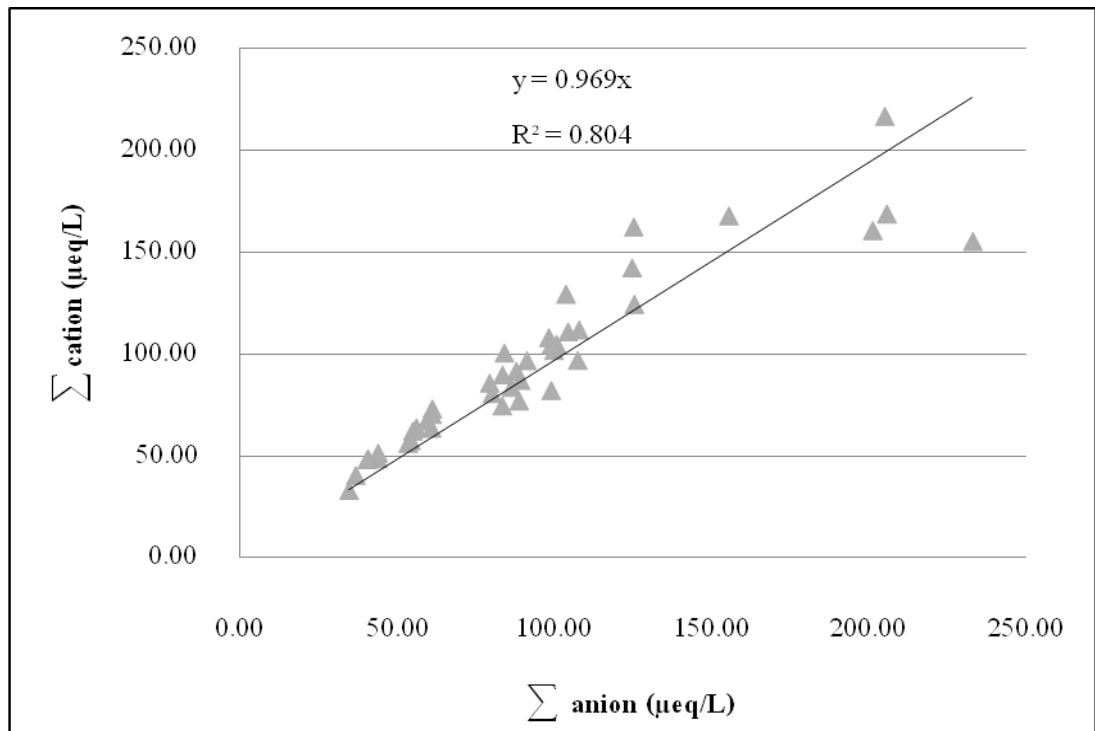


(ก)

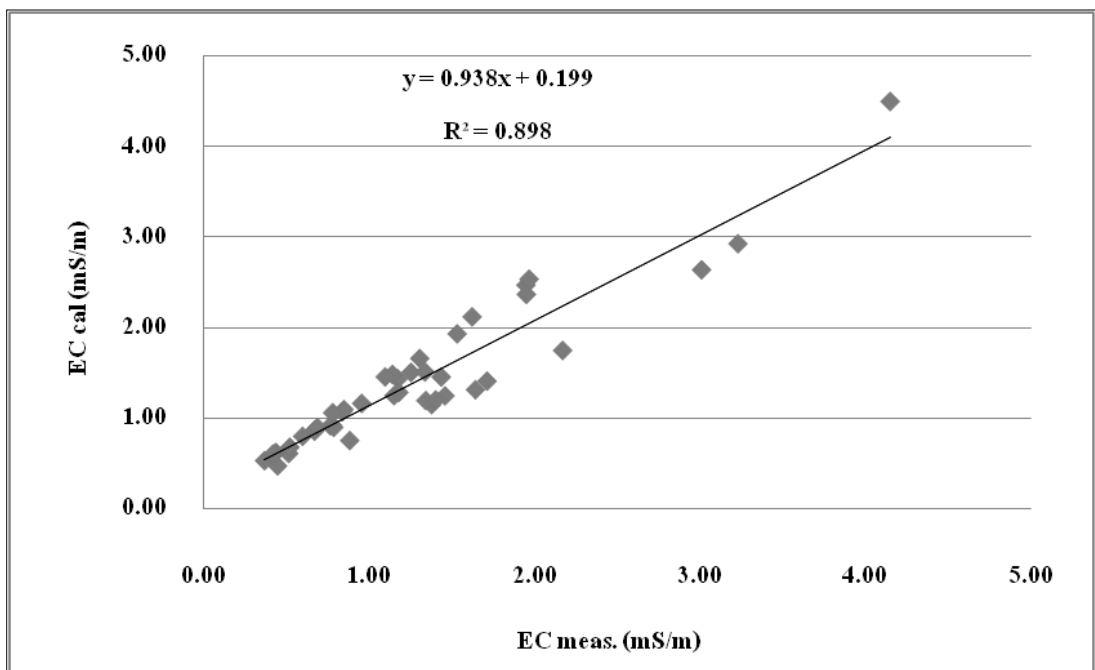


(ข)

รูปที่ 4.15 สัดส่วนของไอออนบวกและไอออนลบเมื่อ (ก) ไม่รวมกรดอินทรีย์ (ข) รวมกรดอินทรีย์



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างผลรวมไอออนบวกและผลรวมไอออนลบ



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความนำไฟฟ้าที่คำนวณได้กับค่าที่วัดได้

4.3.1 สมดุลของอออนบวกและอออนลบ (R_1)

ความถูกต้องของข้อมูลสามารถตรวจสอบได้ด้วยการทำสมดุลของอออนในสารละลาย (R_1) และการเปรียบเทียบค่าความนำไฟฟ้าระหว่างค่าที่คำนวณได้กับค่าที่วัดได้ (R_2) ตารางที่ 4.6 แสดงจำนวนตัวอย่างน้ำฝนตั้งแต่วันที่ 3 เดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงวันที่ 31 เดือนมกราคม พ.ศ. 2556 และผลของ R_1 และ R_2 ที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์เปรียบเทียบกับค่าในช่วงกำหนดที่สามารถยอมรับได้

ผลการเปรียบเทียบค่า R_1 พบว่าค่าที่อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้มีอยู่ 33 ตัวอย่างจากจำนวน 42 ตัวอย่าง หรือ คิดเป็น 79% (รูปที่ 4.18) สำหรับค่า R_2 มีค่าที่อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ทั้งหมด 35 ตัวอย่าง จากจำนวน 42 ตัวอย่าง หรือ คิดเป็น 83% (รูปที่ 4.19) และเมื่อรวมค่า R_1 และ R_2 เข้าด้วยกัน (โดยผลคูณของ R_1 และ R_2) จะได้จำนวนค่าที่ยอมรับได้ 64% ดังแสดงอยู่ในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของอออน

Ion	Molecular weight (M)	Molar conductivity (λ)Scm ² /mol
H ⁺	1.008	349.7
NH ₄ ⁺	18.04	73.5
Ca ²⁺	40.08	59.8 x2
K ⁺	39.10	73.5
Mg ²⁺	24.31	53.3 x 2
Na ⁺	22.99	50.1
NO ₃ ⁻	62.01	71.5
SO ₄ ²⁻	96.06	80 x 2
Cl ⁻	35.45	76.3
F ⁻	19.00	55.5
Br ⁻	79.90	78.2
NO ₂ ⁻	46.01	71.8
PO ₄ ³⁻	94.97	69.0 x 3
HCO ₃ ⁻	61.02	44.5
HCOO ⁻	45.00	54.6
CH ₃ COO ⁻	59.10	40.9
C ₃ H ₅ O(COO) ₃ ³⁻	189.10	70.2 x 3

Ion	Molecular weight (M)	Molar conductivity (Λ)Scm ² /mol
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	148.07	59.6 x 2
C ₄ H ₄ O ₅ ²⁻	132.07	58.8
C ₄ H ₅ O ₄ ⁻	117.08	58.8
C ₃ H ₅ O ₃ ⁻	89.07	38.8

ตารางที่ 4.4 เกณฑ์ที่ต้องการสำหรับ R₁

(C+A), μ eq/l	R ₁ , %
< 50	± 30
50-100	± 15
> 100	± 8

4.3.2 การเปรียบเทียบค่าความนำไฟฟ้าระหว่างค่าที่คำนวณได้ กับค่าที่วัดได้ (R₂)

ตารางที่ 4.5 เกณฑ์ที่ต้องการสำหรับ R₂

Λ_{meas} , mS/m	R ₂ , %
< 0.5	± 20
0.5-3	± 13
> 3	± 9

ตารางที่ 4.6 ผลของค่าสมมูลไอออน (R_1) และค่าเปรียบเทียบการนำไฟฟ้า (R_2)

สถานีตรวจวัด	จำนวน ตัวอย่าง (N)	R_1 (N)	R_1 (AA)	%	R_2 (N)	R_2 (AA)	%	R_1 & R_2 (N)	R_1 & R_2 (AA)	%
ชัยนาท	42	42	33	79	42	35	83	42	27	64

Remark :

Sample(N) : Number of samples

R_1 (N) : Number of samples measured and calculated ion balance (R_1)

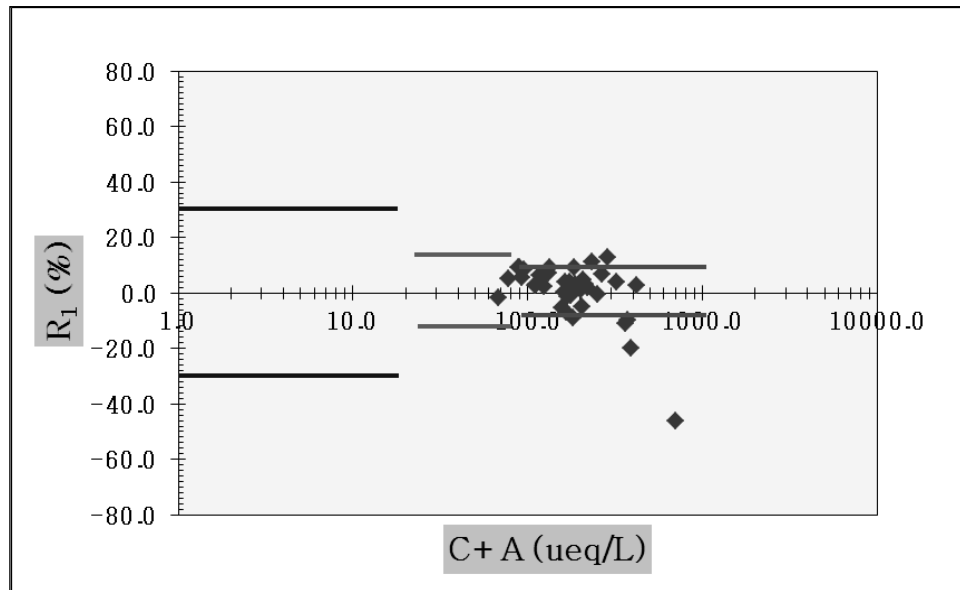
R_1 (AA) : Number of samples within allowable ranges for R_1

R_2 (N) : Number of samples measured and calculated conductivity agreement (R_2)

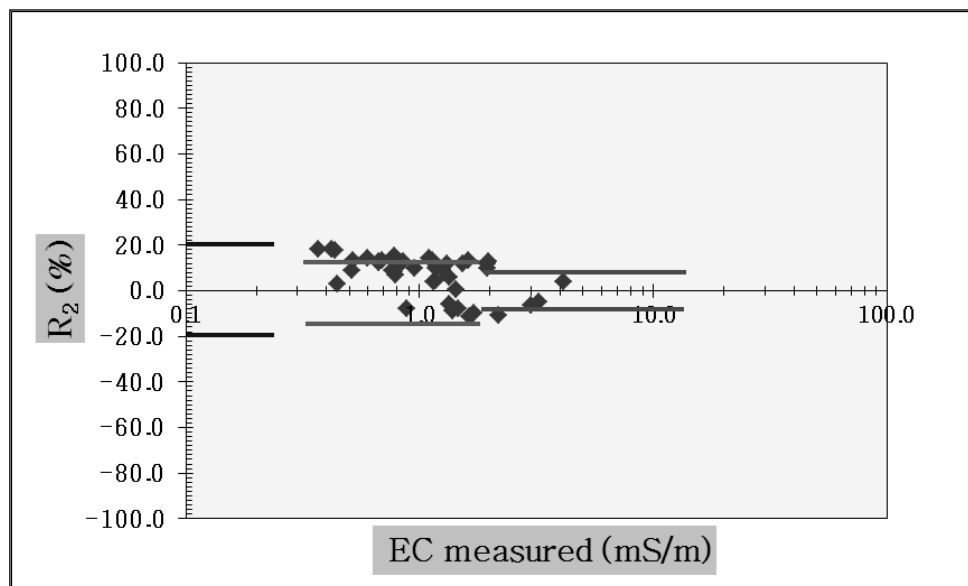
R_2 (AA) : Number of samples within allowable ranges for R_2

R_1 & R_2 (N) : Number of samples measured and calculated both R_1 and R_2

R_1 & R_2 (AA) : Number of samples within allowable ranges for both R_1 and R_2



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่า R_1



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่า R_2

4.4 แหล่งปล่อยที่เป็นไปได้ของกรดอินทรีย์ในน้ำฝน

4.4.1 สัดส่วนของกรดคาร์บอกซิลิกจากแหล่งปล่อยปฐมภูมิหรือทุติยภูมิ (Contribution of carboxylic acids from primary or secondary sources)

จากการศึกษาที่ผ่านมา นักวิจัยหลายท่านได้ใช้อัตราส่วนระหว่างกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกในสถานะแก๊สและสารละลาย (น้ำฝน) เพื่อบ่งชี้ความสัมพันธ์ของแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์ในสถานะแก๊สว่ามาจากแหล่งปล่อยแบบปฐมภูมิ (Primary source) หรือแบบทุติยภูมิ (Secondary source) ซึ่งโดยหลักการพบว่า ถ้าแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์หลักเป็นแบบทางตรง (Direct emissions) ก็ต่อเมื่ออัตราส่วนระหว่างกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก (F/A) มีค่าต่ำ ($F/A < 1$) ตรงกันข้าม ถ้าพบว่าค่า F/A มีค่าสูง ($F/A > 1$) แสดงว่าแหล่งปล่อยมาจากการทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลของมลสารในบรรยากาศในสถานะแก๊ส อย่างไรก็ตามการคำนวณค่า F/A ในสถานะสารละลายมีความซับซ้อนมากกว่าในสถานะแก๊ส partition ของกรดอินทรีย์ในรูปของเหลว จำเป็นต้องคำนึงถึงค่าความดันไอ ค่าคงที่เฮนรีและค่าการแตกตัวของกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกตลอดจนค่า pH ของสารละลายเข้ามาเกี่ยวข้อง ดังนั้นค่า F/A ในสถานะสารละลายจึงไม่สามารถนำมาประเมินความสัมพันธ์ของแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์แบบปฐมภูมิและทุติยภูมิได้ แต่การคำนวณที่สอดคล้องกับค่า F/A ในสถานะแก๊สสามารถใช้ประเมินดังกล่าวได้ ค่า F/A ในน้ำฝนและแก๊สแสดงดังตารางที่ 4.7

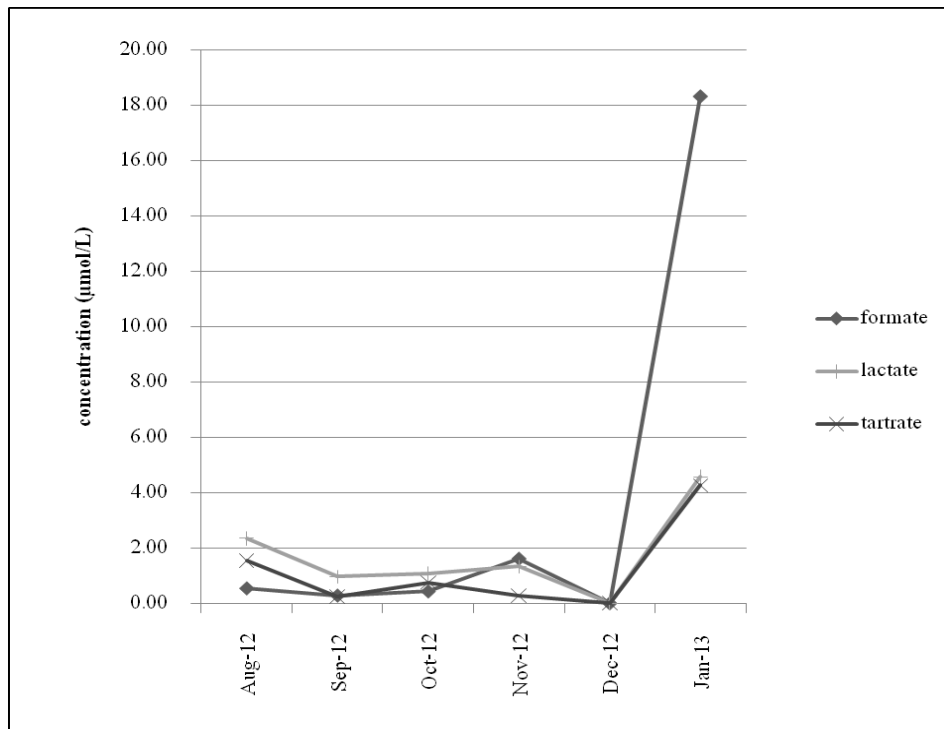
จากตารางที่ 4.7 พบว่า F/A ในสารละลายมีค่าเท่ากับ 0.8 ($F/A < 1$) ตรงกันข้ามกับ F/A ในสถานะแก๊สในบรรยากาศ มีค่าเท่ากับ 1.56 ($F/A > 1$) ซึ่งผลของ F/A ในแก๊สมีค่ามากกว่า 1 บ่งชี้ว่า กรดอินทรีย์ที่ตรวจวัดได้มาจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยข้างต้น สำหรับค่า F/A ที่ < 1 ในสารละลายยังไม่อาจสรุปได้ว่าแหล่งกำเนิดมาจากแหล่งปล่อยปฐมภูมิหรือทุติยภูมิ

ตารางที่ 4.7 อัตราส่วนความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกและกรดอะซิติกสภาวะสารละลายและแก๊สในบรรยากาศ

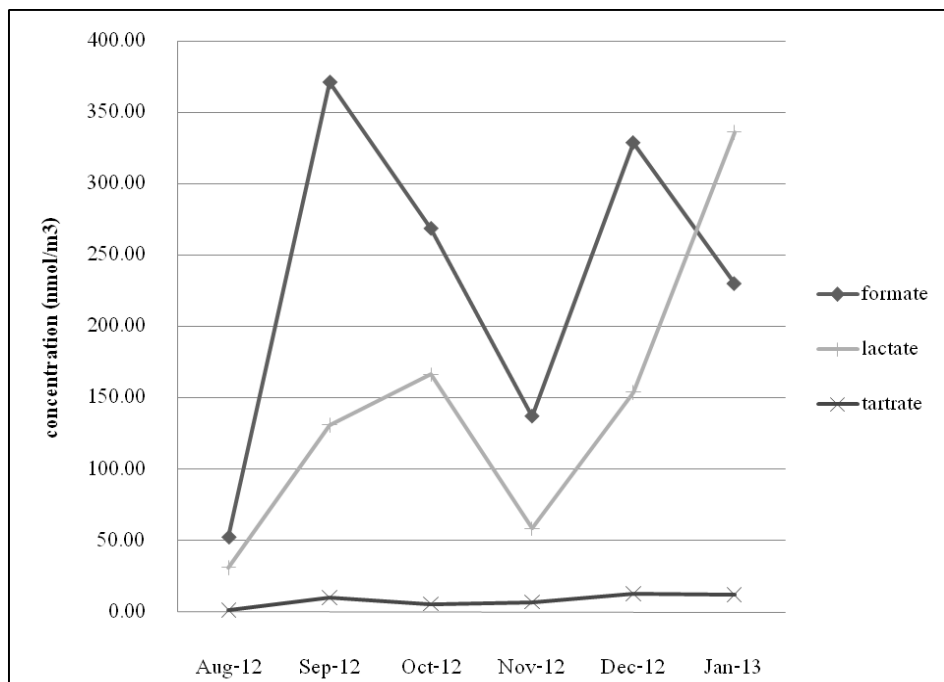
	Aqueous phase		Gas phase	
	Formate	Acetate	Formate	Acetate
Mean (nmol/m ³)	3.53×10 ⁶	4.44×10 ⁶	231.56	148.73
SD	7.26	3.48	119.50	68.48
N	42	42	72	72
F/A	0.8		1.56	

4.5 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 และ 2.5ข พบว่า กรดฟอร์มิกซึ่งเป็นกรดอินทรีย์ที่พบมากในบรรยากาศสถานะสารละลายสามารถเกิดจากการสลายตัวของกรดแลคติกและกรดทาร์ทาริกได้และจากรูปที่ 4.20 พบว่าความเข้มข้นของกรดอินทรีย์ในน้ำฝนช่วงฤดูฝน (เดือนสิงหาคม-ตุลาคม) ความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกมีค่าต่ำกว่ากรดแลคติกและกรดทาร์ทาริก มีความเป็นไปได้ว่ากรดอินทรีย์ในบรรยากาศสถานะสารละลายส่วนใหญ่ไม่ได้มาจากการทำปฏิกิริยากันของมลสารในบรรยากาศ ซึ่งสอดคล้องกับค่า F/A ในน้ำฝนซึ่งมีค่าน้อยกว่า 1 ระบุว่าแหล่งปล่อยหลักของกรดอินทรีย์ไม่ได้มาจากการทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลของมลสารในบรรยากาศสถานะแก๊ส ตรงกันข้ามกับในฤดูหนาว (เดือนพฤศจิกายน-มกราคม) ความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกมีค่าสูงกว่ากรดแลคติกและกรดทาร์ทาริกชี้ให้เห็นว่าในฤดูหนาว มลพิษในอากาศไม่ถูกฝนชะลงมา จึงลอยตัวในอากาศได้นาน ทำให้มีเวลาหรือ residence time ในการเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิ โดยมีแสงอาทิตย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นกรดอินทรีย์ได้มากขึ้น เช่นเดียวกับผลวิเคราะห์ความเข้มข้นเฉลี่ยของกรดอินทรีย์สถานะแก๊สในบรรยากาศ แสดงดังรูปที่ 4.21 ซึ่งพบว่ากรดฟอร์มิกมีความเข้มข้นสูงกว่ากรดแลคติกและกรดทาร์ทาริกดังนั้นกรดอินทรีย์ที่ตรวจวัดได้ส่วนใหญ่จึงมาจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับค่า F/A ในสถานะแก๊สซึ่งมีค่ามากกว่า 1 บ่งชี้ได้ว่าแหล่งปล่อยหลักของกรดอินทรีย์ในบรรยากาศเป็นแบบทุติยภูมิ



รูปที่ 4.20 ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของกรดอินทรีย์ในน้ำฝนช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556



รูปที่ 4.21 ความเข้มข้นเฉลี่ยของกรดอินทรีย์สถานะแก๊สในบรรยากาศช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556

4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางและความเร็วลมกับแหล่งปล่อยของกรดอินทรีย์ในบรรยากาศ

จากแผนที่ทิศทางลมและความเร็วลม ดังรูปที่ 4.22 พบว่าในเดือนสิงหาคม ทิศทางลมส่วนใหญ่พัดมาจากทิศเหนือและทิศตะวันตกเฉียงใต้ ความเร็วลมเฉลี่ยสูงสุดเท่ากับ 1.34 m/s และช่วงเดือนกันยายนถึงเดือนมกราคม ทิศทางลมส่วนใหญ่พัดมาจากทิศเหนือ และมีทิศทางลมบางส่วนพัดมาจากทิศตะวันออกเฉียงเหนือ ในเดือนธันวาคมและทิศตะวันออกเฉียงใน เดือนมกราคม ความเร็วลมเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกันในช่วงเดือนกันยายนถึงตุลาคมเท่ากับ 0.29 m/s และ 0.26 m/s ตามลำดับ และมีความเร็วลมเฉลี่ยต่ำสุดในเดือนพฤศจิกายนเท่ากับ 0.24 m/s และเป็นเดือนที่มีสัดส่วนลมสงบมากที่สุด ที่สัดส่วน 92.02% สำหรับความเร็วลมเฉลี่ยในเดือนธันวาคมถึงเดือนมกราคมมีค่าเท่ากัน คือ 0.6 m/s ซึ่งเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างที่ตั้งของแหล่งกำเนิดต่างๆ ดังรูปที่ 3.2ก และทิศทางลมบริเวณสถานที่เก็บตัวอย่างดังรูปที่ 4.22 พบว่าช่วงเดือนสิงหาคมถึงเดือนมกราคม มีทิศทางลมส่วนใหญ่พัดมาจากทิศเหนือ ซึ่งทิศดังกล่าวเป็นที่ตั้งของแปลงทดลองกรมวิชาการ ซึ่งนับว่าเป็นแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์ที่สำคัญจากดินและการเพาะปลูก นอกจากนี้ลักษณะทิศทางลมเด่นในแนวทิศตะวันตกเฉียงใต้ของเดือนสิงหาคม ซึ่งในทิศนี้เป็นที่ตั้งของสำนักงานส่งเสริมและพัฒนาการเกษตร สำนักงานวิจัยและพัฒนาการเกษตร และศูนย์วิจัยพืชไร่ชัยนาท ซึ่งถือว่าเป็นแหล่งการเกษตรที่สัมพันธ์กับการปล่อยกรดอินทรีย์สู่บรรยากาศได้ และทิศทางลมบางส่วนที่มาจากทิศตะวันออกเฉียงใน เดือนธันวาคมและมกราคม โดยทิศทางนี้สัมพันธ์กับทิศทางลมที่พัดมาจากถนนหมายเลข 311 (สิงห์บุรี-ชัยนาท) ซึ่งการปล่อยไอเสียจากยานพาหนะถือว่าเป็นแหล่งปล่อยกรดอินทรีย์โดยตรงจากกิจกรรมของมนุษย์

รูปที่ 4.22 ทิศทางลมบริเวณสถานีอุตุนิยมวิทยาฯขนาทตั้งแต่เดือนสิงหาคม พ.ศ. 2555 ถึงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556

