

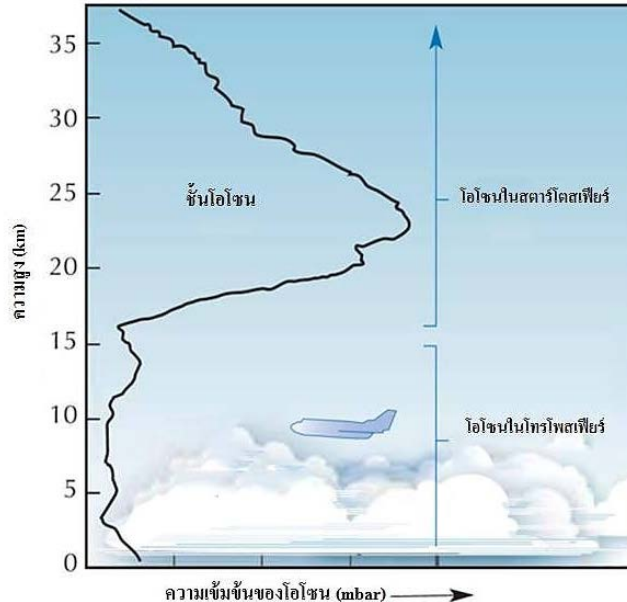
บทที่ 2

หลักการทางวิชาการ

2.1 โอโซนในบรรยากาศ

โอโซนประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 3 อะตอม (O_3) ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1839 โดยนักเคมีชาวเยอรมันชื่อ Christian Friedrich Schönbein ในขณะที่ตรวจวัดการคายประจุไฟฟ้า เขาตั้งชื่อสารที่ค้นพบนี้ว่า “OZONE” ซึ่งมาจากภาษากรีกว่า OZIEN แปลว่า “ดมกลิ่น”

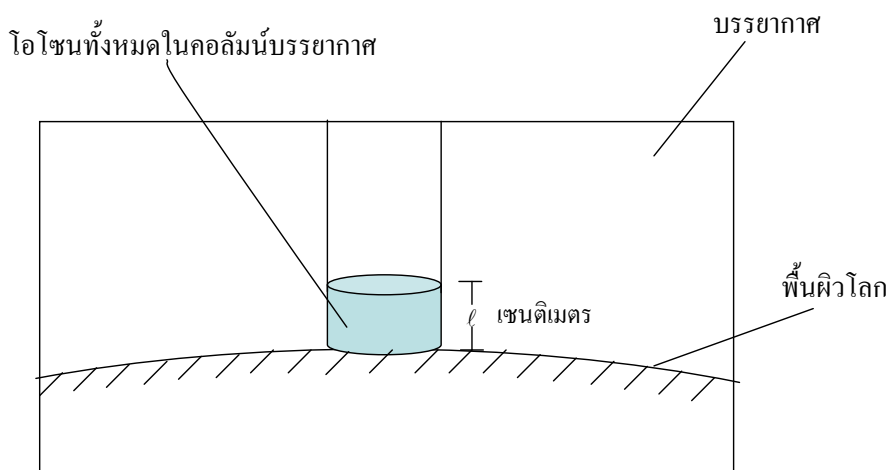
โดยทั่วไป โอโซนมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นที่ระดับความสูงประมาณ 10 km จนถึงระดับความสูง 40 km จากพื้นผิวโลก ซึ่งประมาณร้อยละ 90 ของโอโซนทั้งหมดจะอยู่ในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ และมีความเข้มข้นมากที่สุดที่ระดับความสูง 20-30 km เรียกช่วงความสูงนี้ว่า ชั้นโอโซน ส่วนโอโซนอีกร้อยละ 10 อยู่ในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ ซึ่งปริมาณโอโซนในชั้นนี้ขึ้นกับกิจกรรมของมนุษย์เป็นหลัก โอโซนที่พื้นผิวถือว่าเป็นก๊าซพิษเนื่องจากก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ นอกจากนี้ โอโซนที่พื้นผิวยังเป็นก๊าซเรือนกระจกอีกด้วย (รูปที่ 2.1)



รูปที่ 2.1 ความเข้มข้นโอโซนในบรรยากาศตามความสูงจากพื้นผิวโลก
(ดัดแปลงจาก <http://www.scienceinschool.org/2010/issue17/ozone>)

ในการวัดปริมาณโอโซนในบรรยากาศ โดยทั่วไปจะรายงานเป็นค่าความหนาของโอโซนตลอดทั้งคอลัมน์บรรยากาศ ดังรูปที่ 2.2 โดยสมมติว่านำโอโซนตลอดทั้งคอลัมน์บรรยากาศมาบีบ

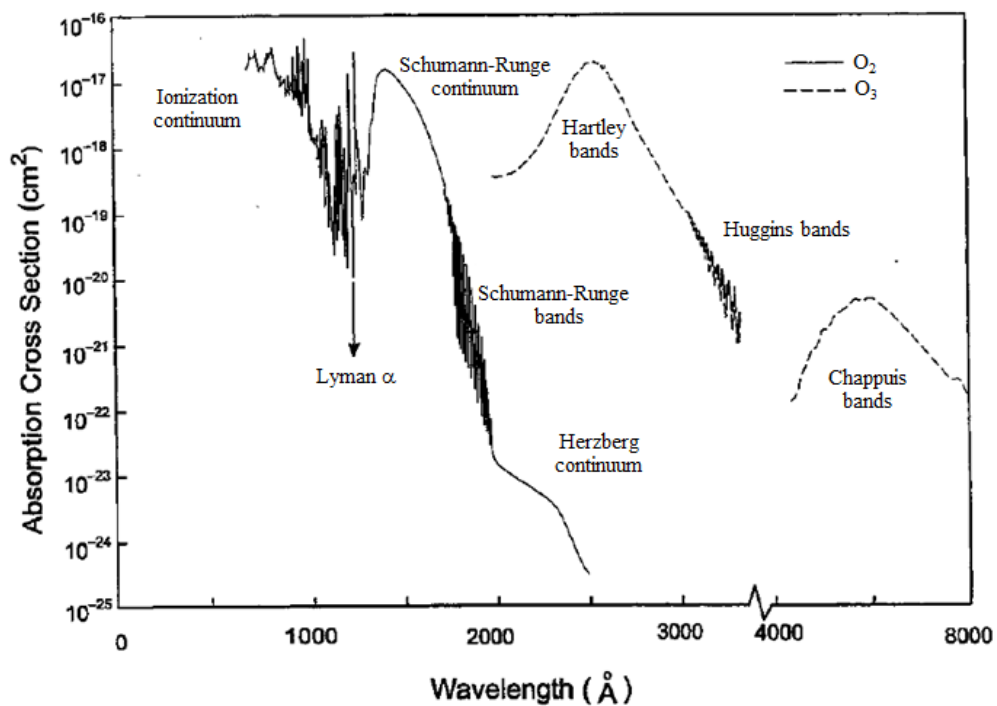
อัดลงบนพื้นที่หนึ่งหน่วยที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard temperature and pressure (STP); ที่อุณหภูมิ 0°C ความดันบรรยากาศ 1 atm) แล้ววัดความหนาเป็นหน่วยเซนติเมตรหรือหน่วยดอบสัน (Dobson Unit; DU) โดย $1 \text{ DU} = 0.001 \text{ cm}$



รูปที่ 2.2 การบอกปริมาณไอโซนในบรรยากาศ

ไอโซนถูกสร้างขึ้นในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ตอนกลางและตอนบน ด้วยกระบวนการการแตกตัวของโมเลกุลออกซิเจนด้วยแสง (photodissociation หรือ photolysis) ซึ่งกระบวนการดังกล่าวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของบรรยากาศตอนกลาง เนื่องจากในระหว่างการสร้างและสลายตัวของไอโซนจะมีการดูดกลืนพลังงานโฟตอนของรังสีอาทิตย์เข้าไปเพื่อใช้ในการสร้างและทำลายพันธะของโมเลกุลไอโซนและออกซิเจน โดยจะมีการคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาสู่บรรยากาศในรูปของพลังงานความร้อน การสร้างและการสลายตัวของไอโซนจะมีประสิทธิภาพสูงสุดในช่วงการดูดกลืนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 200-310 nm แม้ว่าความเข้มข้นไอโซนจะมีค่าน้อยก็ตาม

สำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอาทิตย์ของโมเลกุลออกซิเจนและไอโซนแสดงไว้ในรูปที่ 2.3 และตารางที่ 2.1 ซึ่งจะเห็นว่าการสร้างและการสลายตัวของไอโซนส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นในชั้นสตราโตสเฟียร์เป็นหลัก สำหรับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสร้างและการสลายตัวของไอโซน รวมถึงกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการไหลเวียนไอโซนในบรรยากาศจะกล่าวในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 2.3 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอาทิตย์เนื่องจากโมเลกุลของออกซิเจนและโอโซน (Liou, 2002)

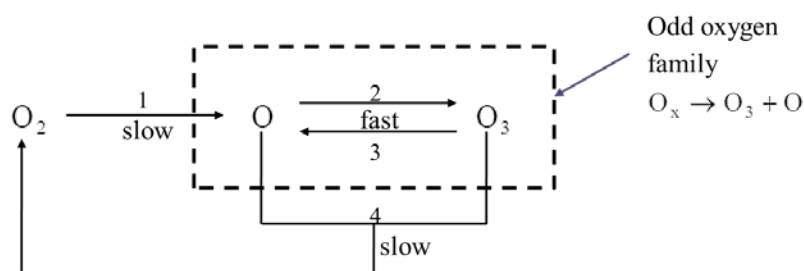
ตารางที่ 2.1 แถบการดูดกลืนที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทางเคมีเชิงแสง (photochemistry) ในชั้นบรรยากาศ (Liou, 2002)

ความยาวคลื่น (Å) *	ชื่อช่วงหรือแถบการดูดกลืน	ชั้นบรรยากาศที่เกิดปฏิกิริยา
1000 - 1750	Schumann-Runge continuum	Thermosphere
	1216 Lyman α line	Mesosphere
1750 - 2000	Schumann-Runge bands	Mesosphere
2000 - 2420	Herzberg continuum; Hartley band	Stratosphere
2420 - 3100	Hartley band; O(1D) formation	Stratosphere
3100 - 4000	Huggins bands; O(3P) formation	Stratosphere/Troposphere
4000 - 8500	Chappuis bands	Troposphere

หมายเหตุ : 1 Å = 1000 μm

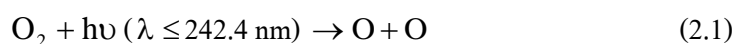
2.2 กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับโอโซนในบรรยากาศ

ทฤษฎีการสร้างและการสลายตัวของโอโซนที่ได้รับการยอมรับในปัจจุบันคือ ทฤษฎีที่นำเสนอโดย Sidney Chapman ในปี ค.ศ. 1930 ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการสร้างและสลายตัวของโอโซนได้ดังรูปที่ 2.4 จากแผนผังดังกล่าวสามารถอธิบายขั้นตอนของปฏิกิริยาได้ดังนี้



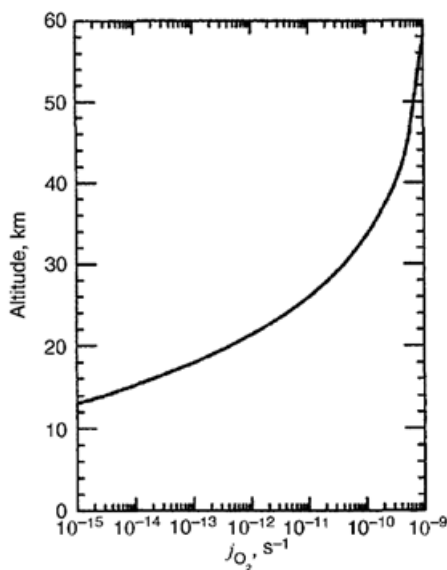
รูปที่ 2.4 แผนผังแสดงการสร้างและการสลายตัวของโอโซน (Chapman, 1930)

ขั้นแรก รังสีอัลตราไวโอเล็ตจากดวงอาทิตย์ที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าหรือเท่ากับ 242.4 nm จะแตกโมเลกุลออกซิเจน (O_2) ให้กลายเป็นอะตอมออกซิเจน (O) ดังสมการ



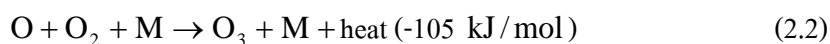
โดยที่	$h\nu$	เป็นพลังงานโฟตอนของรังสีอาทิตย์ [J]
	h	เป็นค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) มีค่าเท่ากับ 6.622×10^{-34} J·s
	λ	เป็นความยาวคลื่นของโฟตอน [nm]
	ν	เป็นความถี่ของโฟตอน [s^{-1}]

การแตกตัวของโมเลกุลออกซิเจนด้วยแสงจะมีค่าแตกต่างกันตามความสูง ซึ่งอัตราการแตกตัวของโมเลกุลด้วยแสงจะขึ้นกับความเข้มของรังสีอาทิตย์ โดยโมเลกุลออกซิเจนจะเริ่มสลายตัวที่ระดับความสูง 30 km ไปจนถึงที่ระดับความสูงมากกว่า 60 km (รูปที่ 2.5) การแตกตัวดังกล่าวเกิดจากการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากดวงอาทิตย์ของโมเลกุลออกซิเจนในแถบหรือช่วงการดูดกลืนต่างๆ ได้แก่ Herzberg continuum, Schumann-Runge bands และ Schumann-Runge continuum



รูปที่ 2.5 อัตราการแตกตัวของโมเลกุลออกซิเจนด้วยแสงในบรรยากาศตามความสูง (Seinfeld and Pandis, 2006) (j คือ อัตราการแตกตัวของโมเลกุลด้วยแสง)

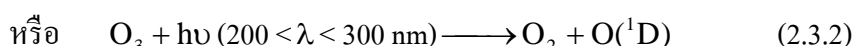
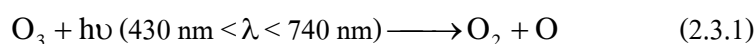
ขั้นที่ 2 เมื่อโมเลกุลออกซิเจนสลายตัวให้อะตอมออกซิเจนออกมาแล้วจะรวมตัวกับโมเลกุลออกซิเจนและเปลี่ยนรูปเป็นโมเลกุลโอโซน (O_3) ซึ่งมีการคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของพลังงานความร้อน ดังสมการ



เมื่อ M เป็นคะตะลิสต์ (catalyst) ของปฏิกิริยา

อัตราการสร้างโอโซนจะขึ้นกับความเข้มข้นของโมเลกุลออกซิเจน สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอาทิตย์เนื่องจากโมเลกุลออกซิเจน และพลังงานของโฟตอนของรังสีอาทิตย์ที่เพียงพอต่อการสลายพันธะของโมเลกุลออกซิเจน โดยการสร้างโอโซนจะมีประสิทธิภาพสูงในเขตร้อนและทางซีกโลกที่หันเข้าหาดวงอาทิตย์ และเกิดมากที่สุด ณ ชั้นสตราโตสเฟียร์บริเวณเขตศูนย์สูตรในช่วงเวลาที่เที่ยงวัน จากนั้นโอโซนจะไหลเวียนไปยังละติจูดที่สูงขึ้น

ขั้นที่ 3 เป็นการสลายตัวของโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ ซึ่งเกิดจากโมเลกุลออกซิเจนดูดกลืนรังสีอาทิตย์ที่มีความยาวคลื่นในช่วงรังสีที่ตามองเห็นได้ (visible) หรือในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้วแตกตัวกลายเป็นโมเลกุลออกซิเจนและอะตอมออกซิเจน โดยในการสลายตัวของโอโซนนี้อาจเกิดอะตอมออกซิเจนได้ 2 แบบ ดังสมการ



เมื่อ $\text{O}({}^1\text{D})$ เป็นอะตอมออกซิเจนอิสระ (free oxygen atom) ในสถานะกระตุ้น (excited state) ซึ่งในที่นี้จะชนกับโมเลกุลอื่น เช่น โมเลกุลของไนโตรเจน (N_2) หรือโมเลกุลของออกซิเจน เพื่อให้กลับมายู่ในสถานะพื้น (ground state)

ปฏิกิริยาทางเคมีในสมการ (2.3.1) เป็นการสลายตัวของโมเลกุลโอโซนที่ระดับความสูงน้อยกว่า 30 km โดยถูกดูดกลืนใน Chappuis bands (430-740 nm) ขณะที่ปฏิกิริยาในสมการ (2.3.2) จะเกิดในแถบการดูดกลืนของ Hartley bands (200-300 nm) ที่ระดับความสูงมากกว่า 30 km

และขั้นสุดท้าย โมเลกุลโอโซนจะชนกับอะตอมออกซิเจนเกิดเป็นโมเลกุลออกซิเจน 2 โมเลกุล ดังสมการ



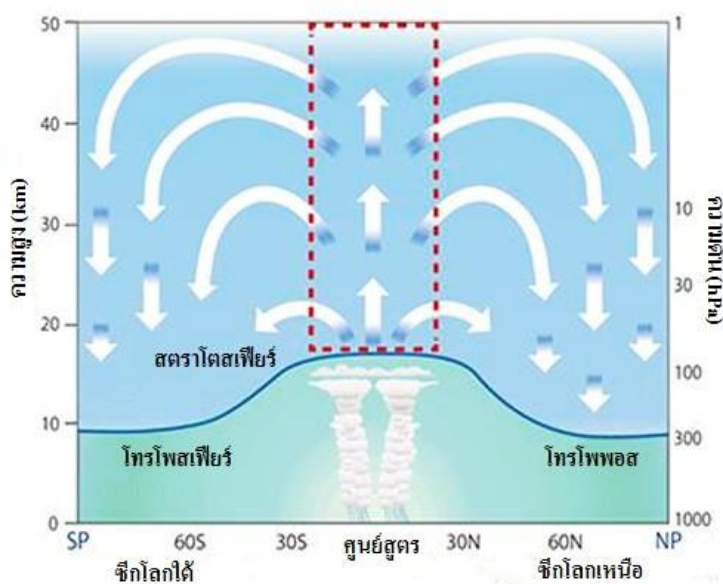
การสลายตัวของโอโซนจะเกิดได้มากที่สุดที่สูงสุดในเขตศูนย์สูตรที่ระดับความสูงประมาณ 40 km โมเลกุลออกซิเจนที่เกิดขึ้นจะไปรวมตัวกับอะตอมออกซิเจนกลายเป็นโมเลกุลโอโซนอีกครั้งตามสมการ (2.2) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมออกซิเจน โมเลกุลออกซิเจน และโมเลกุลโอโซน เรียกว่า “Chapman reactions” หรือ “Chapman cycle”

พลังงานจากดวงอาทิตย์จะสลายโมเลกุลโอโซนอย่างรวดเร็วที่ความสูง 40 km ขึ้นไป ส่งผลให้ช่วงชีวิตโดยเฉลี่ยของโอโซนมีค่าสั้นมาก แต่ที่ระดับความสูงต่ำกว่า 40 km โอโซนจะอยู่ในบรรยากาศได้นานหลายวันหรือหลายสัปดาห์

ในด้านการกระจายตัวของโอโซนในบรรยากาศจะขึ้นกับอิทธิพลของปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลและกระบวนการทางพลศาสตร์ที่แตกต่างกันตามความสูง กล่าวคือ โอโซนจะกระจายตัวหนาแน่นที่สุดที่ระดับความสูงต่ำกว่า 30 km โดยการกระจายตัวของโอโซนจะขึ้นกับการเคลื่อนตัวของอากาศ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นโอโซนตามฤดูกาลและตามละติจูด ขณะที่ระดับความสูง 50 km ขึ้นไป การกระจายตัวของโอโซนจะขึ้นกับอิทธิพลของปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลเป็นหลัก รองลงมา

เป็นอิทธิพลของการเคลื่อนตัวของอากาศ สำหรับที่ระดับความสูง 30-50 km การกระจายตัวของโอโซนจะขึ้นกับทั้งอิทธิพลของปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลและการเคลื่อนตัวของอากาศ

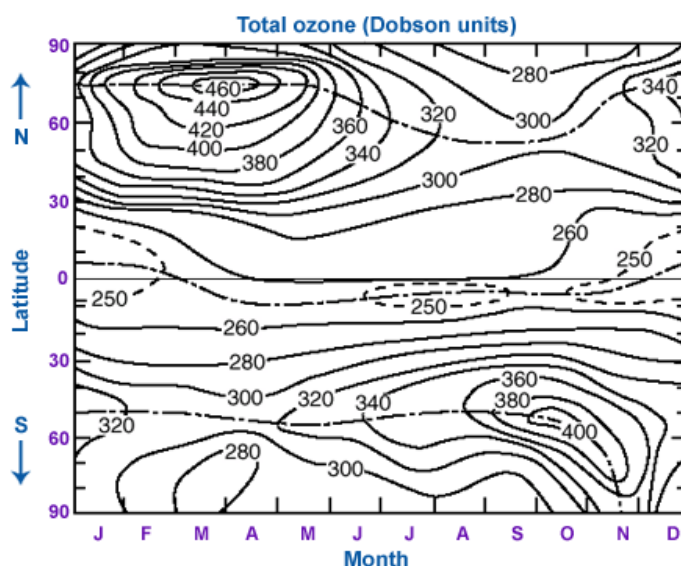
นอกจากนี้ การไหลเวียนของกระแสอากาศในบรรยากาศโลก หรือที่เรียกว่า Brewer-Dobson circulation (Brewer, 1949) ยังเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ทำให้โอโซนมีการกระจายตัวแตกต่างกันตามพื้นที่ ดังรูปที่ 2.6 จากรูปจะเห็นว่า แหล่งกำเนิดโอโซนจะอยู่ในเขตศูนย์สูตร โดยอากาศจะไหลเวียนจากชั้นโทรโพสเฟียร์ขึ้นไปยังชั้นสตราโตสเฟียร์ จากนั้นอากาศจะเกิดการควบแน่น เนื่องจากการเคลื่อนย้ายมวลอากาศ (transport) จากชั้นสตราโตสเฟียร์ตอนบนในเขตศูนย์สูตรไปยังชั้นสตราโตสเฟียร์ตอนล่างในเขตละติจูดสูง และผสมกันแบบไหลวน (downward eddy mixing) ทำให้เกิดการสะสมของโอโซนในเขตละติจูดสูง โดยโอโซนจะสะสมได้มากที่สุดบริเวณขั้วโลกในช่วงฤดูหนาว การสะสมนี้จะเกิดได้มากถ้ากระแสลมหลักในชั้นสตราโตสเฟียร์เป็นกระแสลมตะวันตก



รูปที่ 2.6 การไหลเวียนของมวลอากาศในชั้นบรรยากาศโลก

(http://www.jamstec.go.jp/e/about/press_release/20130523/)

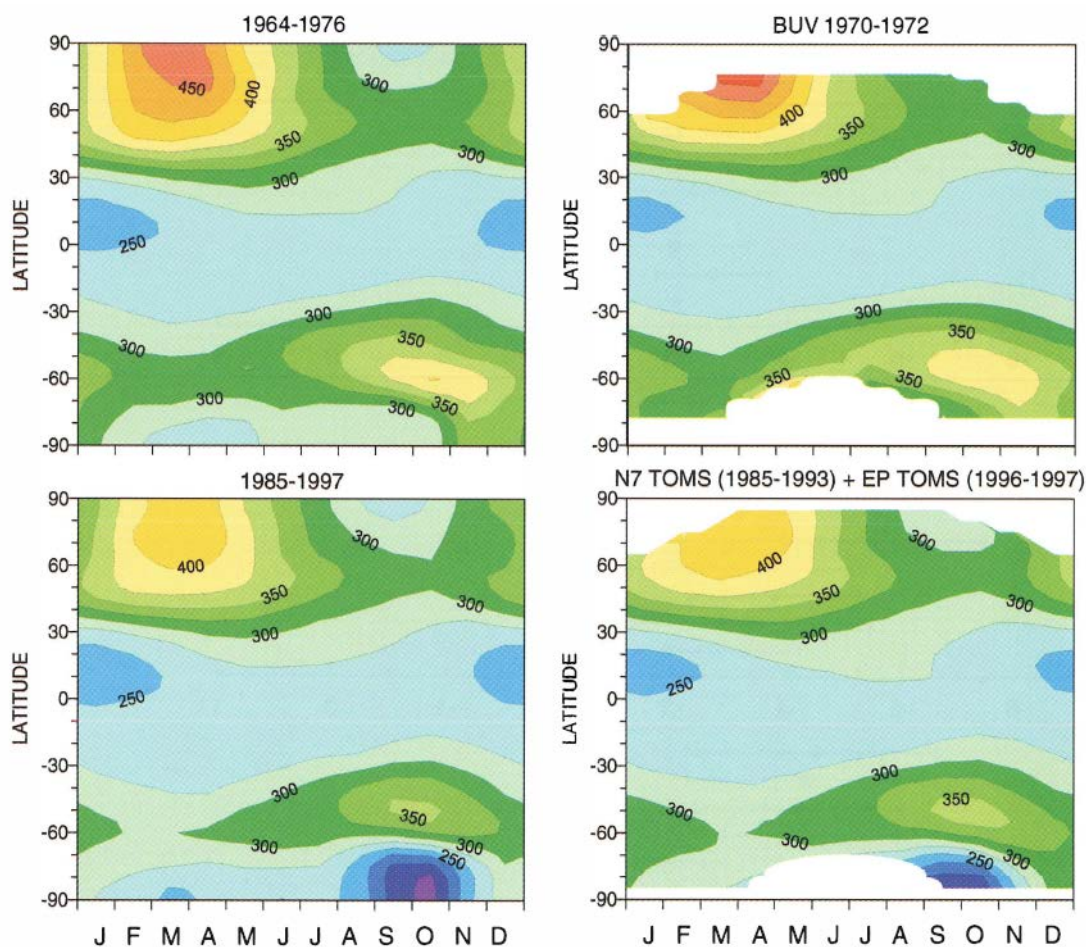
ในช่วงปลายทศวรรษที่ 1960 เครื่องข่ายการตรวจวัดภาคพื้นดินด้วยเครื่อง Dobson spectrophotometer สามารถวัดคุณสมบัติของชั้นโอโซน การกระจายตัวของโอโซนในแนวตั้ง การแปรค่าของโอโซนตามละติจูด และการแปรค่าตามฤดูกาลของโอโซนได้ จากผลการตรวจวัดแสดงให้เห็นว่าชั้นโอโซนมีความหนาแน่นที่สุดในเขตศูนย์สูตร และมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามละติจูด นอกจากนี้ยังพบความไม่สมดุลของปริมาณโอโซนในซีกโลกทั้งสอง ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การแปรค่าของโอโซน (ในหน่วยของ DU) ตามฤดูกาลและละติจูด (London, 1980)

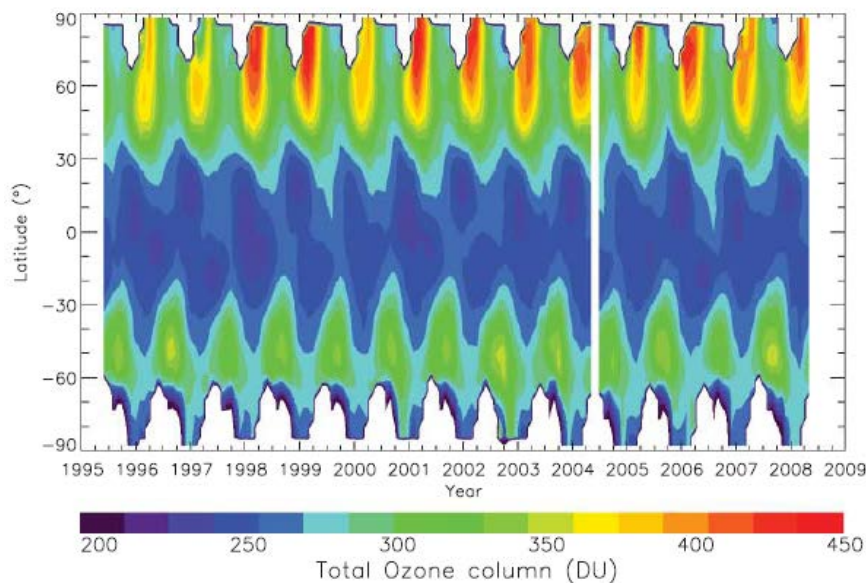
จากรูปที่ 2.7 จะพบว่าในซีกโลกเหนือ ปริมาณโอโซนรวมมีค่าเพิ่มขึ้นจากเขตศูนย์สูตรไปจนถึงขั้วโลก ขณะที่ในซีกโลกใต้ ชั้นโอโซนจะมีค่ามากที่สุดที่ละติจูดประมาณ 60°S และจะลดต่ำลงเหนือขั้วโลกใต้ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนในฤดูหนาวและเด่นชัดน้อยลงในช่วงปลายฤดูร้อน นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณโอโซนรวมในเขตละติจูดสูงจะมีค่ามากกว่าในเขตร้อนถึงสองเท่า

ในทศวรรษที่ 1970 เริ่มมีการตรวจวัดปริมาณโอโซนด้วยดาวเทียมซึ่งมีการโคจรรอบโลก จึงสามารถให้รายละเอียดของข้อมูลตามแนวการโคจรที่ดาวเทียมเคลื่อนที่ผ่านได้ ในที่นี้จะยกตัวอย่างแผนที่ปริมาณโอโซนรวมทั่วโลกที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องมือวัดภาคพื้นดินและจากดาวเทียมแบบคอนทัวร์ (contour) ที่นำเสนอโดยองค์การอุตุนิยมวิทยาโลก (World Meteorological Organization; WMO) ในปี ค.ศ. 1999 จากรูปที่ 2.8 จะเห็นว่าทางซ้ายมือเป็นข้อมูลที่ได้จากการวัดภาคพื้นดิน ส่วนรูปทางขวามือเป็นข้อมูลที่ได้จากการวัดด้วยดาวเทียม โดยภาพด้านบนเป็นระยะเวลาก่อนเกิดปรากฏการณ์รูรั่วโอโซน (ozone hole) สำหรับภาพด้านล่างเป็นช่วงเวลาที่เกิดรูรั่วโอโซนอย่างชัดเจน ผลการเปรียบเทียบดังกล่าวพบว่าข้อมูลทั้งสองมีความสอดคล้องกัน โดยปริมาณโอโซนรวมจะมีการแปรค่าตามรอบปีและตามละติจูด และพบความไม่สมดุลของปริมาณโอโซนรวมในซีกโลกทั้งสอง นอกจากนี้จะเห็นว่าจากผลการตรวจวัดภาคพื้นดินระหว่างปี ค.ศ. 1985-1997 พบปรากฏการณ์รูรั่วโอโซนในทวีปแอนตาร์กติกา ที่เกิดขึ้นในช่วงเดือนกันยายนถึงพฤศจิกายน



รูปที่ 2.8 การแปรค่าของปริมาณโอโซนรวมตามรอบปีและตามละติจูด ทางซ้ายมือเป็นการตรวจวัดด้วยเครื่องมือวัดภาคพื้นดินในปี ค.ศ. 1964-1976 (บน) และ 1985-1997 (ล่าง) ทางขวามือเป็นการตรวจวัดด้วยดาวเทียมในปี ค.ศ. 1970-1972 (บน) สำหรับด้านล่างเป็นการตรวจวัดด้วยดาวเทียม Nimbus-7 (1985-1993) และดาวเทียม Earth Probe (1996-1997) (WMO, 1999)

นอกจากนี้ ผลการตรวจวัดปริมาณโอโซนรวมด้วยดาวเทียม European ระหว่างปี ค.ศ. 1995-2008 (รูปที่ 2.9) สนับสนุนความไม่สมดุลของปริมาณโอโซนรวมในซีกโลกเหนือและซีกโลกใต้ด้วย โดยพบว่าปริมาณโอโซนรวมในซีกโลกเหนือจะมีค่าน้อยที่ละติจูดต่ำ และมีค่าสูงสุดในบริเวณขั้วโลกเหนือ ขณะที่ในซีกโลกใต้ ปริมาณโอโซนรวมจะมีค่าสูงปานกลางที่ละติจูด 60°S จากนั้นจะมีค่าลดลงจนถึงบริเวณขั้วโลกใต้ นอกจากนี้ยังพบรูรั่วโอโซนในทวีปแอนตาร์กติกาในช่วงที่ทำการตรวจวัดด้วยซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจวัดจากเครื่องมือวัดภาคพื้นดิน



รูปที่ 2.9 การแปรค่าปริมาณ โอโซนรวมตามละติจูดที่วัดได้จากดาวเทียม European ในช่วงเดือน มิถุนายน 1995-พฤษภาคม 2008 (Loyola et al., 2009)

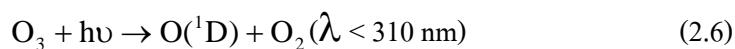
2.3 การลดลงของโอโซน

จากผลการตรวจวัดปริมาณโอโซนทั่วโลก พบว่าปริมาณโอโซนจะมีค่าลดลงตามรอบปี ซึ่งจากทฤษฎีของ Chapman พบว่าการสลายตัวของโอโซนตามสมการ (2.4) เกิดขึ้นได้ช้าเมื่อเทียบกับอัตราการสร้างโอโซน ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์ส่วนใหญ่จึงสรุปว่าน่าจะมีกระบวนการอื่นที่นำไปสู่การทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ

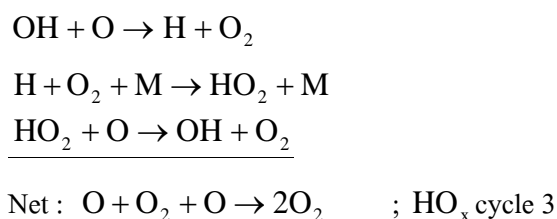
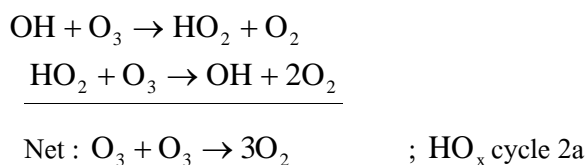
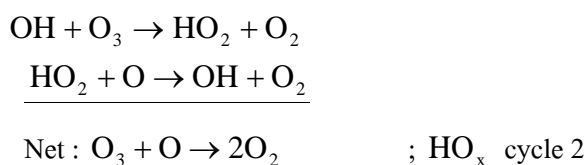
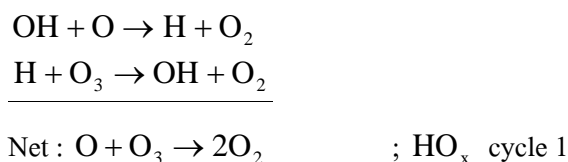
ในปี ค.ศ. 1950 Bates และ Nicolet ได้แสดงให้เห็นว่าการสลายตัวของโอโซนอย่างรวดเร็ว มีสาเหตุมาจากเรดิคัลของไฮดรอกซิล (OH) และเรดิคัลของไฮโดรเปอร์ออกซิล (HO_2) ซึ่งเรดิคัลเหล่านี้เป็นเรดิคัลที่เกิดจากไอน้ำในบรรยากาศ พวกเขาได้ตั้งสมมติฐานว่า การแตกตัวของไอน้ำในบรรยากาศด้วยแสงเป็นเรดิคัลแหล่งเดียวของไฮโดรเจนออกไซด์ (HO_x ; $x = 1-2$) ซึ่งเป็นกลไกสำคัญสำหรับปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลในบรรยากาศชั้นมีโซสเฟียร์ (mesosphere) ต่อมาในปี ค.ศ. 1964 Hampson ได้เสนอว่าไอน้ำจะแตกตัวให้ $\text{O}(^1\text{D})$ ออกมา ซึ่ง $\text{O}(^1\text{D})$ เหล่านี้จะสามารถสร้างโมเลกุลโอโซนได้โดยอาศัยรังสีอาทิตย์ที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 310 nm โดยมีปฏิกิริยาหลักดังนี้



เมื่อ $\text{O}(^1\text{D})$ แทนอะตอมออกซิเจนในสถานะกระตุ้นซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดังสมการ



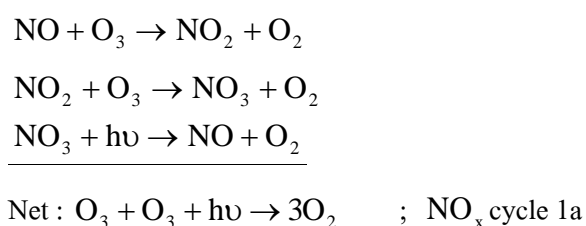
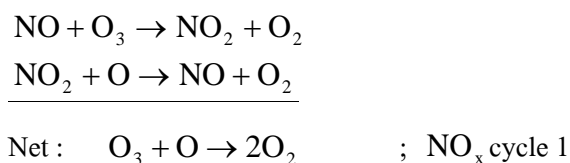
จากปฏิกิริยาข้างต้นเรดิกัลจะทำหน้าที่เป็นอะตอมออกซิเจนในวัฏจักร (cycle) โดยจะเปลี่ยน O_x ให้กลายเป็นโมเลกุลออกซิเจน เรียกวัฏจักรของปฏิกิริยาที่เรดิกัลทำหน้าที่เป็นอะตอมออกซิเจนนี้ว่า วัฏจักรอะตอมออกซิเจน (catalytic cycle) ซึ่งวัฏจักรอะตอมออกซิเจนที่สำคัญ ได้แก่ วัฏจักรไฮโดรเจนออกไซด์ (HO_x) ที่ประกอบด้วยวัฏจักรย่อยๆ ดังนี้



วัฏจักร 2a และ 3 ของ HO_x เป็นวัฏจักรที่เกิดขึ้นที่ระดับความสูง 30 km และ 40 km เหนือพื้นผิวโลก ตามลำดับ

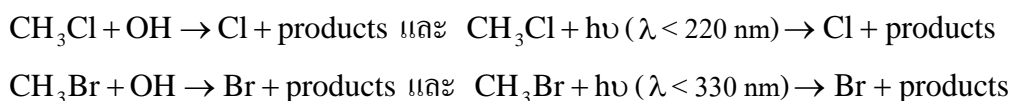
ปฏิกิริยาการรวมตัวกันของ HO_x มีประสิทธิภาพมากที่สุดในระดับชั้นมีโซสเฟียร์ โดยปฏิกิริยาของ HO_x ที่นำเสนอโดย Hampson พัฒนามาจากปฏิกิริยาของไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ที่นำเสนอโดย Crutzen (1970) และ Johnston (1971) ซึ่งอาศัยแนวคิดพื้นฐานของ Bates และ Hays

(1967) โดย Crutzen ได้เสนอว่าก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) จะทำปฏิกิริยาอะตอมเลติคกับโอโซน ซึ่งไปกระตุ้นการลดลงของโอโซน ดังนี้



หมายเหตุ : NO₃ - nitrate radical

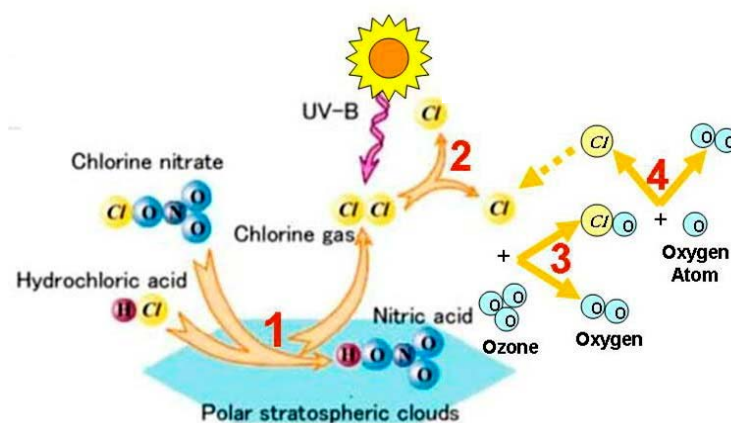
วัฏจักร 1a ของวัฏจักร NO_x จะมีประสิทธิภาพสูงสุดในชั้นสตราโตสเฟียร์ตอนล่าง วัฏจักรอะตอมเลติคที่สำคัญที่สามารถทำลายโอโซนในบรรยากาศได้สูงคือ วัฏจักรของคลอรีน (Chlorine; Cl) และโบรมีน (Bromine; Br) อะตอมคลอรีนและโบรมีนถูกปล่อยออกมาจากสารเมทิลคลอไรด์ (CH₃Cl) และสารเมทิลโบรไมด์ (CH₃Br) ซึ่งสารทั้งสองเป็นสารที่เกิดขึ้นได้เองตามแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยในบรรยากาศที่ปราศจากมลพิษ อะตอมคลอรีนและโบรมีนจะถูกปล่อยออกมาเพียง 0.5 ppb และ 8 ppt ตามลำดับ ปฏิกิริยาหลักของการสร้างอะตอมคลอรีนและโบรมีนในบรรยากาศที่ปราศจากมลพิษเป็นดังสมการ



เมื่อนุขย์มีการปล่อยอะตอมคลอรีนและโบรมีนซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปของสารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน สารฮาโลน เมทิลโบรไมด์ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ และเมทิลคลอโรฟอร์ม ขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศ ส่งผลให้เกิดการทำลายโอโซนในชั้นสตราโตสเฟียร์ เนื่องจากอะตอมคลอรีนและโบรมีนมีช่วงชีวิตที่ยาวนาน และใช้เวลาเป็นปีในการเคลื่อนตัวจากชั้นโทรโปสเฟียร์ขึ้นไปยังชั้น

สตราโตสเฟียร์ นักวิทยาศาสตร์ได้คาดการณ์ว่าอะตอมคลอรีน 1 อะตอมสามารถทำลายโอโซนได้มากถึง 100,000 โมเลกุล ทำให้สมดุลการสร้างและสลายตัวของโอโซนตามธรรมชาติเสียไป

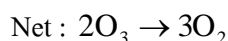
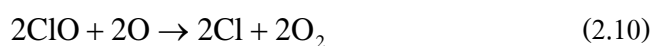
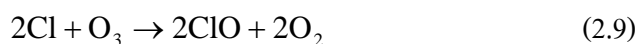
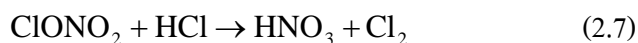
การลดลงของโอโซนในชั้นสตราโตสเฟียร์ตอนล่างบริเวณขั้วโลกเกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีซึ่งเริ่มจากการเปลี่ยนอะตอมคลอรีนและโบรมีนให้อยู่ในรูปของคลอรีนไนเตรต (ClONO_2) กรดไนตริก (HNO_3) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) โดยสะสมกันอย่างหนาแน่นกลายเป็นแอ่งสาร (reservoir) แอ่งสารนี้สามารถแตกตัวโดยปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลในเมฆสตราโตสเฟียร์บริเวณขั้วโลก (Polar stratosphere clouds; PSCs) เมื่อมีแสงแดด และปล่อยริแอกทีฟคลอรีนและเรดิคัลของคลอรีนโมโนออกไซด์ (ClO) ความเข้มข้นสูงออกมา และนำไปสู่วัฏจักรอะตอมคลอรีนที่ทำลายโอโซนได้อย่างรวดเร็ว ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการสูญเสียโอโซนที่บริเวณขั้วโลก

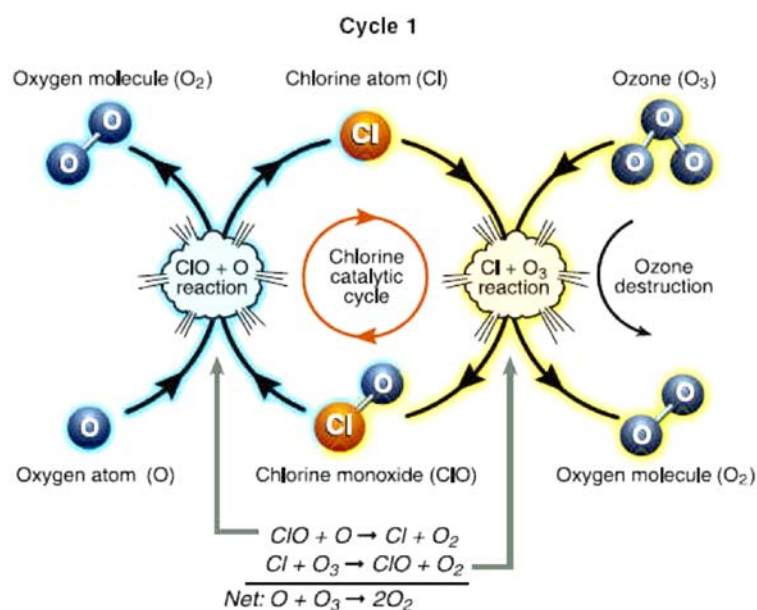
(<http://blowing-environmentissues.blogspot.com/2012/03/ozone-depletion.html>)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรูปที่ 2.10 สามารถเขียนเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏจักรของโบรมีนจะคล้ายกับวัฏจักรของคลอรีน โดยสามารถแทนที่อะตอมคลอรีนด้วยอะตอมโบรมีนได้ในสมการ (2.7)-(2.10)

การทำลายโอโซนของวัฏจักรคลอรีนมีทั้งหมด 3 วัฏจักร โดยในวัฏจักร 1 (cycle 1; รูปที่ 2.11) จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมี 2 ขั้น คือ การเปลี่ยนอะตอมออกซิเจนกับโมเลกุลโอโซนให้กลายเป็นโมเลกุลออกซิเจน 2 โมเลกุล



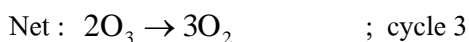
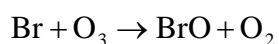
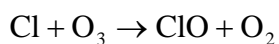
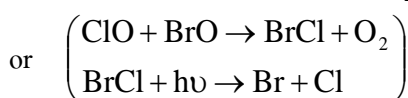
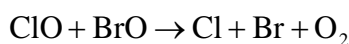
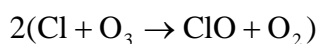
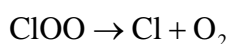
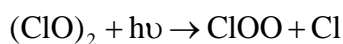
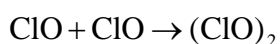
รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการทำลายโอโซนในวัฏจักร 1 ของวัฏจักรของคลอรีน

(<http://blowing-environmentissues.blogspot.com/2012/03/ozone-depletion.html>)

จากรูปที่ 2.11 พบว่า ในวัฏจักร 1 ของวัฏจักรคลอรีนจะเริ่มจากอะตอมของ ClO และคลอรีน โดยอะตอม ClO ทำปฏิกิริยากับอะตอมออกซิเจน ให้อะตอมคลอรีนกับโมเลกุลออกซิเจนออกมา จากนั้นอะตอมคลอรีนจะทำปฏิกิริยากับ โมเลกุลโอโซนและเปลี่ยนรูปกลับไปเป็นอะตอม ClO อีกครั้งและเริ่มต้นวัฏจักรของปฏิกิริยารอบใหม่ต่อไป ซึ่งจากวัฏจักรดังกล่าวจะเห็นว่าอะตอมคลอรีนหรือ ClO จะมีการเปลี่ยนรูปกลับไปกลับมาทุกครั้งที่เกิดการทำลายโอโซน โดยที่อะตอมคลอรีนทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์ในการทำลายโอโซน สำหรับอะตอมออกซิเจนเกิดจากการแตกตัวของโมเลกุลออกซิเจนและโอโซน ด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้น วัฏจักร 1 ของวัฏจักรคลอรีนจึงเป็นวัฏจักรที่มีความสำคัญมากในชั้นสตราโตสเฟียร์บริเวณเขตร้อนและเขตละติจูดกลาง เนื่องจากบริเวณดังกล่าวมีปริมาณรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่สูง

สำหรับบริเวณขั้วโลกเหนือและขั้วโลกใต้ วัฏจักรคลอรีนเป็นวัฏจักรที่สำคัญในการทำลายโอโซน โดยจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของ ClO กับ ClO โมเลกุลอื่น (วัฏจักร 2) หรือการทำปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของ ClO กับ BrO (วัฏจักร 3) โดยทั้งวัฏจักร 2 และ 3 สามารถทำลาย

โอโซนได้สูง เนื่องจากผลรวมของปฏิกิริยาทั้ง 2 วัฏจักรนี้จะสลายโมเลกุลโอโซน 2 โมเลกุลให้กลายเป็นโมเลกุลออกซิเจนได้ 3 โมเลกุล สำหรับปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของ ClO กับ BrO เกิดขึ้นได้ 2 รูปแบบโดยจะให้อะตอมคลอรีนและโบรมีนออกมา การทำลายโอโซนในวัฏจักร 2 และ 3 จะมีอะตอมคลอรีนและโบรมีนเป็นคะตะลิสต์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนกลับเป็นรูปเดิมและเข้าสู่รอบวัฏจักรใหม่ได้ โดยแสงแดดเป็นปัจจัยที่สำคัญของแต่ละรอบวัฏจักร เพื่อช่วยคงรูปและปริมาณของอะตอม ClO ไว้ ดังสมการ



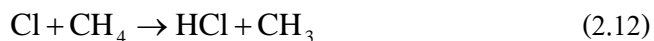
หมายเหตุ : ClO - chlorine monoxide, ClOO - unstable chlorine dioxide

$(\text{ClO})_2$ - chlorine monoxide dimer, ClO_x - chlorine oxides = Cl + ClO

BrO - bromine monoxide, BrO_x - bromine oxides = Br + BrO

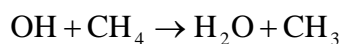
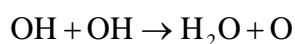
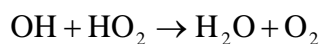
วัฏจักรการทำลายโอโซนนั้นจะมีแอกทีฟเรดิคัลที่แตกต่างกันขึ้นกับกลุ่มของเรดิคัล โดยแอกทีฟเรดิคัลจะถูกปรับเปลี่ยนให้เป็นสารที่มีความเสถียรและสะสมอยู่อย่างหนาแน่นจนกลายเป็นแอ่งสาร ซึ่งแอ่งสารอาจเกิดจากการทำปฏิกิริยาของก๊าซอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับแหล่งที่มาของก๊าซ (source) เช่น ไฮโดรเจน (H_2) และมีเทน (CH_4) ดังสมการ



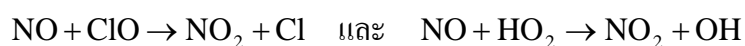


หมายเหตุ : CH_3 - methyl CH_4 - methane

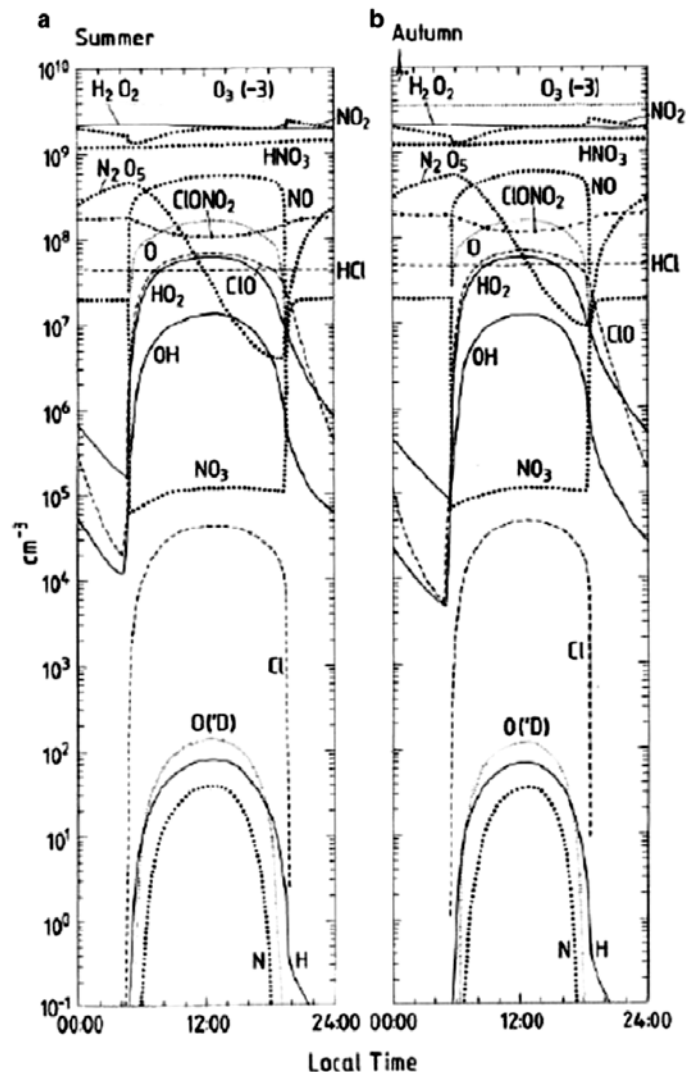
หรืออาจเกิดจากการทำปฏิกิริยากับรีแอกทีฟและแหล่งที่มาของเรดิคัลของ HO_x แล้วเปลี่ยนรูปเป็นแองสารของ H_2O ยกตัวอย่างเช่น



หรืออาจเกิดจากการทำปฏิกิริยาคอปลิง (coupling reactions) เช่น



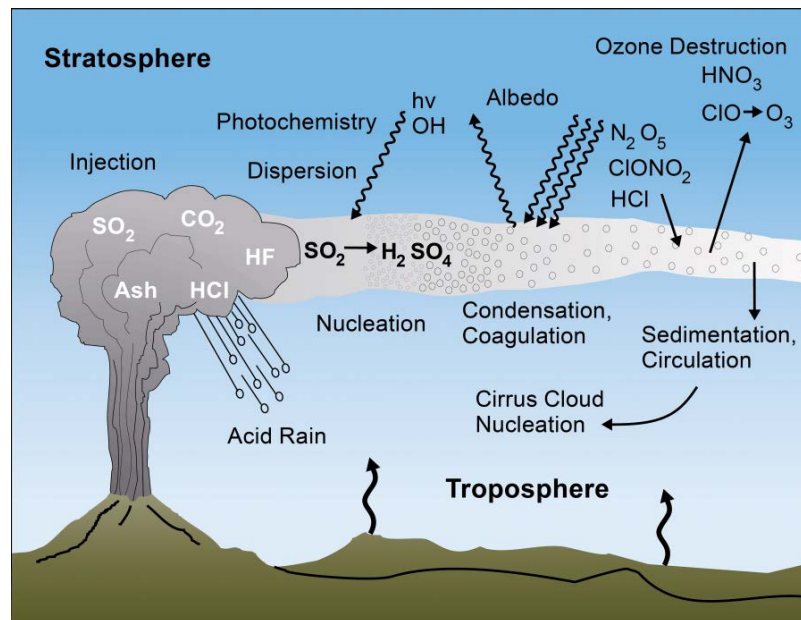
แองสารที่เกิดขึ้นเหล่านี้ (HNO_3 , ClONO_2 , HCl และ H_2O) สามารถแปลงกลับไปเป็นรีแอกทีฟได้โดยอาศัยกระบวนการแตกตัวของโมเลกุลด้วยแสงและการทำปฏิกิริยากับเรดิคัล OH ซึ่งเกิดขึ้นได้ในช่วงที่มีแสงแดดเท่านั้น ดังนั้น แองสารและรีแอกทีฟของสารจึงมีการแปรค่าตามรอบวัน กล่าวคือ รีแอกทีฟจะถูกสร้างขึ้นในช่วงที่มีแสงแดด โดยมีค่าสูงสุดในช่วงเที่ยงวัน ขณะที่แองสารจะสลายตัวในช่วงเวลากลางวันและถูกสร้างขึ้นในช่วงเวลากลางคืน ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การแปรค่าความเข้มข้นของรีแอคทีฟและแอ่งสารตามรอบวันที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองที่ละติจูด 47°N ที่ระดับความสูง 32 km สำหรับเดือน (a) มิถุนายน และ (b) กันยายน (Fabian and Dameris, 2014)

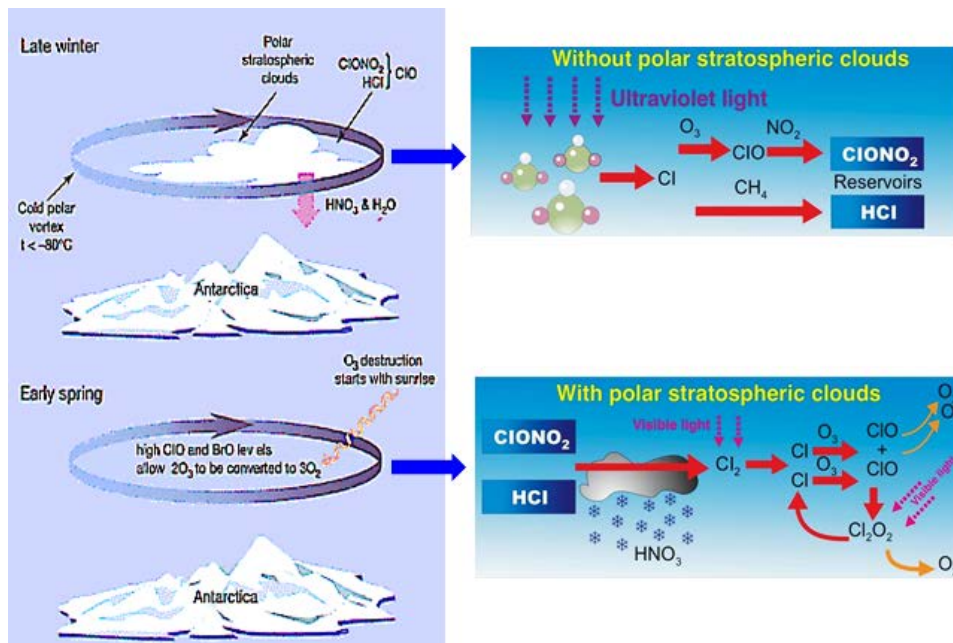
ปฏิกิริยาของก๊าซระหว่างแอ่งสารต่างๆ จะเกิดได้ช้า แต่จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วบนผิวที่เหมาะสมหรือในสารละลาย เรียกปฏิกิริยานี้ว่า เฮเทอโรจีเนียส (heterogeneous) โดยปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสนับเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการทำความเข้าใจเกี่ยวกับปรากฏการณ์รูวของโอโซนในทวีปแอนตาร์กติกา โดยอนุภาคที่สนับสนุนปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสคือ อนุภาคซัลเฟต (sulphate aerosol particle) หรือกรดซัลฟูริกที่อยู่ในรูปของของเหลว ซึ่งจะเกิดขึ้นภายหลังการระเบิดของภูเขาไฟ โดยในการระเบิดของภูเขาไฟ สารประกอบซัลเฟตจะถูกพ่นขึ้นไปยังบรรยากาศชั้นสตราโตส

เฟียร์ จากนั้นจะถูกออกซิไดส์ให้อยู่ในรูปของอนุภาคซัลเฟต (รูปที่ 2.13) โดยอยู่ในชั้นบรรยากาศดังกล่าวได้นานประมาณ 1-2 ปี



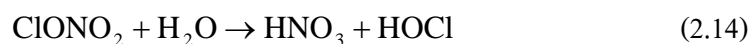
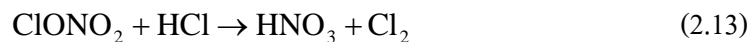
รูปที่ 2.13 แผนผังการฟุ้งสารประกอบซัลเฟตและก๊าซขึ้นไปยังชั้นสตราโตสเฟียร์จากการระเบิดของภูเขาไฟ และการเปลี่ยนรูปของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์กลายเป็นกรดซัลฟูริก (https://volcanoes.usgs.gov/vhp/gas_climate.html)

ในบริเวณเขตละติจูดสูง ฝุ่นละอองซัลเฟตในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ซึ่งเกิดจากการระเบิดของภูเขาไฟจะทำปฏิกิริยากับไอน้ำในบรรยากาศ โดยเปลี่ยนรูปเป็นฝุ่นละอองกรดซัลฟูริก (อยู่ในสถานะของเหลว) และเคลื่อนตัวไปยังบริเวณขั้วโลก เมื่อถึงช่วงฤดูหนาว ฝุ่นละอองดังกล่าวจะก่อให้เกิดเมฆสตราโตสเฟียร์บริเวณขั้วโลก เนื่องจากไม่ได้รับแสงอาทิตย์ติดต่อกันเป็นระยะเวลานาน (ประมาณ 3 เดือน) ประกอบกับเกิดปรากฏการณ์กระแสนของขั้วโลก (polar vortex) กล่าวคือ อากาศที่เย็นจัดมีการไหลเวียนรอบๆ ขั้วโลกในชั้นสตราโตสเฟียร์ ซึ่งป้องกันไม่ให้เกิดการแลกเปลี่ยนมวลอากาศกับเขตละติจูดกลาง ส่งผลให้อุณหภูมิต่ำถึง -80°C ตลอดเวลา ด้วยสภาวะดังกล่าวทำให้ก๊าซฮาโลเจนซึ่งประกอบด้วยอะตอมคลอรีนและโบรมีนรวมตัวกันกลายเป็นกลุ่มเมฆที่ประกอบด้วยอนุภาคน้ำแข็ง (ice cloud) เกล็ดน้ำแข็ง (ice crystal) จะทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์เพื่อเปลี่ยนแอมโมเนียที่สำคัญ เช่น HCl และ ClONO_2 ให้กลายเป็น HNO_3 และ Cl_2 จากนั้นจะปล่อยแอกทีฟคลอรีน (ClO) ที่มีความเข้มข้นสูงออกมา ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แอ่งสารของคลอรีนในเมฆสตราโตสเฟียร์บริเวณทวีปแอนตาร์กติกาในช่วงปลายฤดูหนาวและต้นฤดูใบไม้ผลิ (<http://public.wmo.int/en/bulletin/ozone-layer-mend-0>)

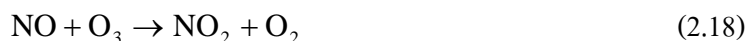
ปฏิกิริยาเสโตโรจีเนียสที่สำคัญ มีดังนี้



หมายเหตุ : CIONO - chlorine nitrite HOCl - hypochlorous acid N_2O_5 - dinitrogen pentoxide

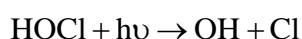
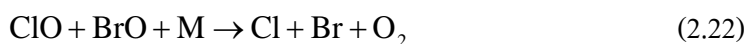
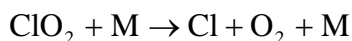
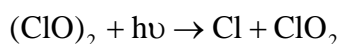
ปฏิกิริยาในสมการ (2.14) เกิดขึ้นได้บนพื้นผิวที่เป็นน้ำหรือน้ำแข็ง ขณะที่ปฏิกิริยาในสมการ (2.13) จะเกิดขึ้นบนอนุภาคของเมฆ (cloud particle) จากปฏิกิริยาทั้งสองนี้จะได้ HNO_3 ออกมาซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของของเหลวหรือของแข็ง สำหรับ Cl_2 , HOCl และ CIONO ที่เกิดจากการแตกตัวด้วยรังสีอาทิตย์ในช่วงปลายฤดูหนาวจะปล่อยอะตอมคลอรีนออกมาซึ่งนำไปสู่การทำลายโอโซน

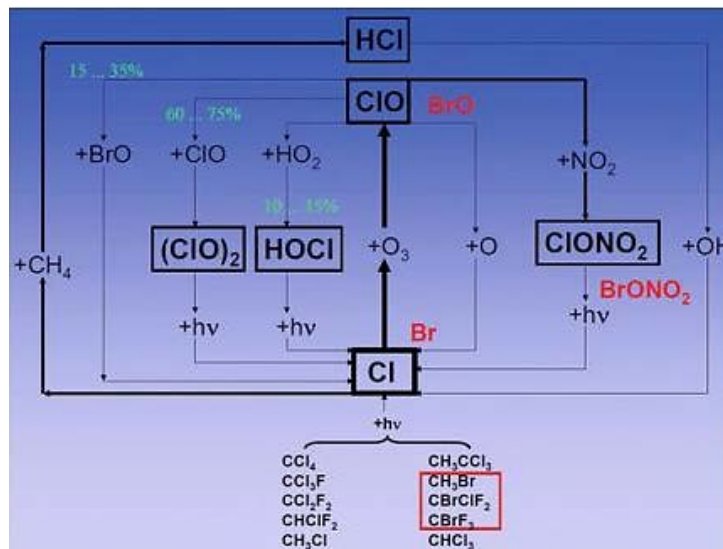
สมการ (2.17) เป็นปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสที่เกิดขึ้นในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ โดยเกิดบนพื้นผิวของฝุ่นละอองขนาดเล็กในชั้นสตราโตสเฟียร์ (Stratospheric Sulfate Aerosols; SSAs) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าว NO_x จะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในสถานะก๊าซ และยังคงเปลี่ยนสถานะต่อไปตามเท่าที่ยังมีอนุภาคของเมฆอยู่ โดย NO_x จะเปลี่ยนรูปไปเป็น N_2O_5 ด้วยปฏิกิริยาลูกโซ่ ดังนี้



จากสมการ (2.18)-(2.20) พบว่า N_2O_5 จะถูกเปลี่ยนรูปเป็น HNO_3 และถูกกักเก็บให้อยู่ในรูปของอนุภาคของเมฆ เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า denitrification (เป็นกระบวนการที่ไนเตรตถูกย้ายออกจากชั้นสตราโตสเฟียร์โดยถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของก๊าซไนโตรเจน ไนตรัสออกไซด์ และไนตริกออกไซด์) เกิดขึ้นในชั้นสตราโตสเฟียร์ตอนล่าง เพื่อรักษาสมดุลของสารประกอบคลอรีนที่ถูกเปลี่ยนให้เป็นเรดิคัลของแอกทีฟคลอรีน

การสูญเสียโอโซนส่วนใหญ่ในบริเวณขั้วโลกถูกตรวจพบที่ระดับความสูงต่ำกว่า 25 km แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าที่ระดับความสูงดังกล่าวจะไม่พบอะตอม O ดังนั้นการสูญเสียโอโซนที่เกิดในบริเวณขั้วโลกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่ออะตอม ClO ในปฏิกิริยา $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ ถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของอะตอมคลอรีนด้วยปฏิกิริยาอื่น ดังรูปที่ 2.15 สามารถเขียนเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้

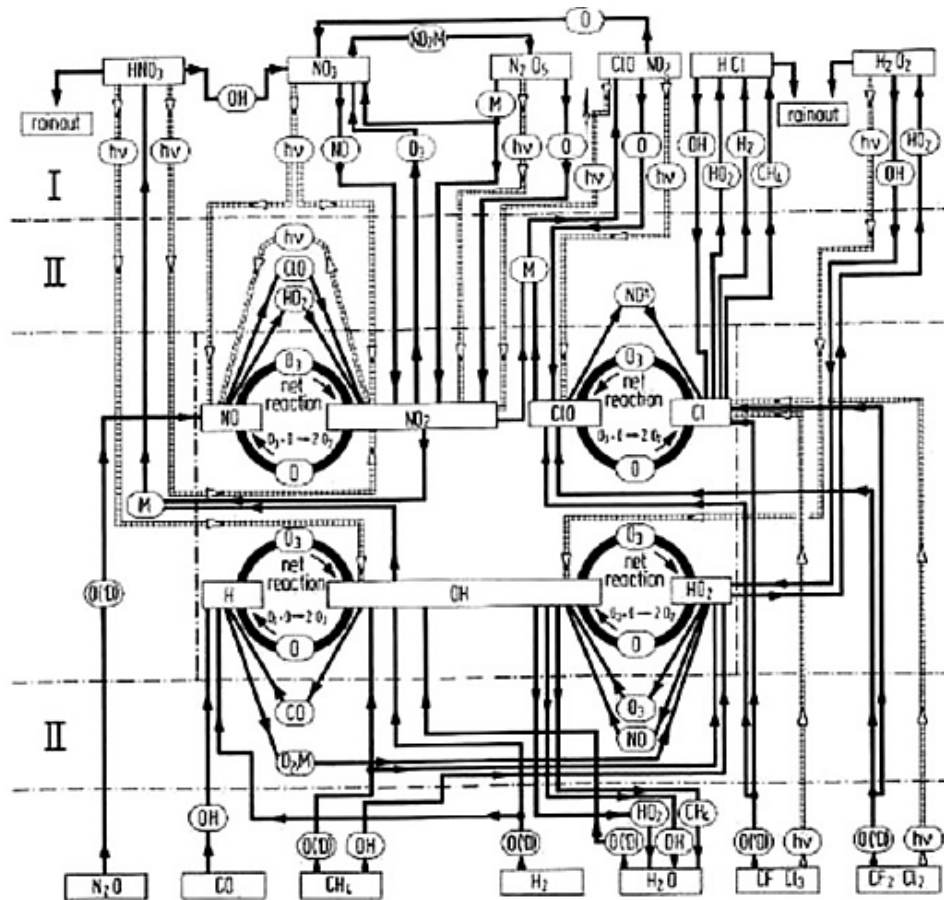




รูปที่ 2.15 แผนผังปฏิกิริยาทางเคมีที่ทำให้เกิดรูรั่วโอโซน (Fabian and Dameris, 2014)

รีแอกทีฟของโบรมีนจะถูกปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดของก๊าซโบรมีนที่หมุนเวียน ดังรูปที่ 2.15 จากรูปจะไม่แสดงรีแอกทีฟของโบรมีนโดยตรง แต่จะนำอะตอมโบรมีนไปแทนที่อะตอมคลอรีน โดยเขียนเป็นตัวอักษรสีแดงและวาดกรอบสีแดงไว้ โดยแอมสารของโบรมีนที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยกรดไฮโดรโบรมิก (HBr) และโบรมีนไนเตรต (BrONO_2) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าคู่ของคลอรีน แอมสารของโบรมีนจะเกิดกระบวนการแตกตัวด้วยแสงและทำปฏิกิริยากับเรดิคัลของ OH จากนั้นจะส่งแอกทีฟโบรมีนกลับเข้าไปยังวัฏจักรอะตอมคลอรีนอีกครั้ง

ในบรรยากาศที่ปราศจากมลพิษ แหล่งกำเนิดของ HO_x คือ H_2O , H_2 และ CH_4 สำหรับแหล่งกำเนิดของ NO_x คือ N_2O และแหล่งกำเนิดของ ClO_x คือ CH_3Cl ในการสลายตัวของแหล่งกำเนิดเหล่านี้ส่วนใหญ่เกิดจากกระบวนการแตกตัวด้วยแสงหรือการทำปฏิกิริยากับ $\text{O}(^1\text{D})$ และ OH ซึ่งนำไปสู่การสร้างเรดิคัลในวัฏจักรอะตอมคลอรีนโดยการเปลี่ยน O_x ให้กลายเป็นโมเลกุลออกซิเจน ส่งผลให้ชั้นโอโซนถูกคุกคามด้วยสารที่ปล่อยมาจากพื้นผิวโลก ในธรรมชาติเมื่อเกิดการผสมกันในชั้นโทรโพสเฟียร์ แอมสารจะจมตัวลงและอยู่ในรูปของหยดน้ำในเมฆ (cloud water droplets) หรือฝน ขึ้นกับความเสถียรของแหล่งกำเนิดที่มีต่อการสลายตัว เช่น CH_3Cl มีช่วงชีวิตในบรรยากาศนานประมาณ 1 ปี CH_4 อยู่ได้นาน 8 ปี N_2O อยู่ยาวนานเป็น 100 ปี และสารประกอบพวกฮาโลคาร์บอนที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์นั้นจะอยู่ในบรรยากาศได้นานหลายร้อยปี เป็นต้น



รูปที่ 2.16 แผนผังของปฏิกิริยาที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับชั้นโอโซนในบรรยากาศตอนกลาง ซึ่งเกิดจากการชนกันและกระบวนการแตกตัวด้วยแสง เส้นทึบจะแสดงปฏิกิริยาที่เกิดจากการชนกัน เส้นคู่สีเทาจะแสดงปฏิกิริยาที่เกิดจากกระบวนการแตกตัวด้วยแสง (Fabian and Dameris, 2014)

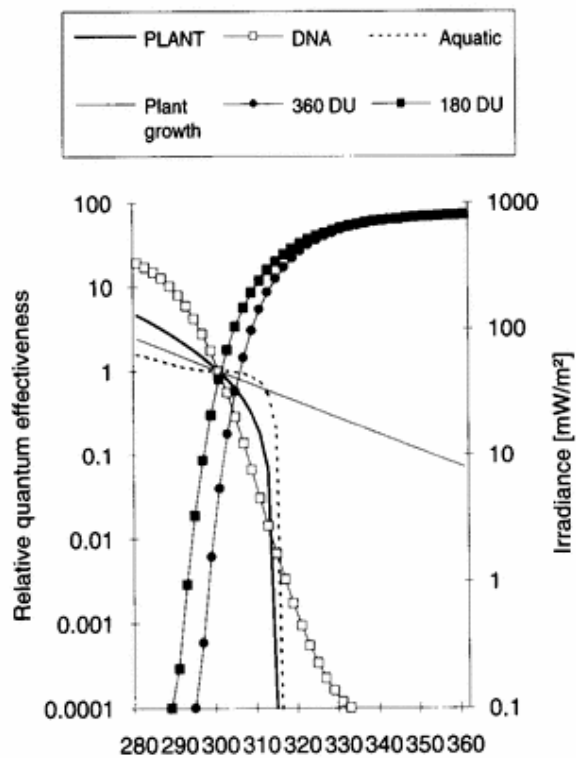
จากรูปที่ 2.16 แสดงให้เห็นว่า แหล่งกำเนิดของก๊าซจะอยู่ในกล่องสี่เหลี่ยมด้านล่าง สลายตัวด้วยเรดิคัลของ HO_x , NO_x และ ClO_x ในวัฏจักรอะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่งกึ่งกลางของแผนผัง สำหรับปฏิกิริยาควบคู่หรือการสร้างแองซาร์หรือการจมตัวของก๊าซ จะแสดงในกล่องสี่เหลี่ยมด้านบน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับโอโซนในชั้นบรรยากาศตอนกลางเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการชน (collision) และกระบวนการแตกตัวด้วยแสง สำหรับแหล่งกำเนิดของเรดิคัล ClO_x ได้แก่ CFC_1_3 และ CF_2Cl_2 เป็นสารที่ไม่ได้เกิดขึ้นเองในธรรมชาติ หากแต่เป็นสารที่มนุษย์สร้างขึ้น สารทั้งสองตัวนี้มีส่วนสำคัญต่อการลดลงของโอโซนเช่นเดียวกับสารประกอบฮาโลคาร์บอน

นอกจากบริเวณขั้วโลกแล้ว ในเขตละติจูดกลางก็มีการทำลายโอโซนได้เช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากอะตอมคลอรีนและโบรมีนในชั้นสตราโตสเฟียร์ในเขตนี้นั้นส่วนมากจะเคลื่อนตัวไปรวมกัน

บริเวณขั้วโลก ทำให้บริเวณละติจูดกลางมีปริมาณคลอรีนและโบรมีนค่อนข้างน้อย ทำให้การทำลายโอโซนในบริเวณนี้เกิดขึ้นได้น้อยกว่าบริเวณขั้วโลก

2.4 การเพิ่มขึ้นของรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่สัมพันธ์กับการลดลงของชั้นโอโซน

รังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นรังสีที่มีผลต่อสิ่งมีชีวิตบนโลก เช่น มีผลต่อการเจริญเติบโตของพืช การเสื่อมสภาพของดีเอ็นเอ และสิ่งมีชีวิตในทะเล โดยรังสีอัลตราไวโอเล็ตบีจะมีผลต่อสิ่งมีชีวิตมากกว่ารังสีอัลตราไวโอเล็ตเอ ดังรูปที่ 2.17

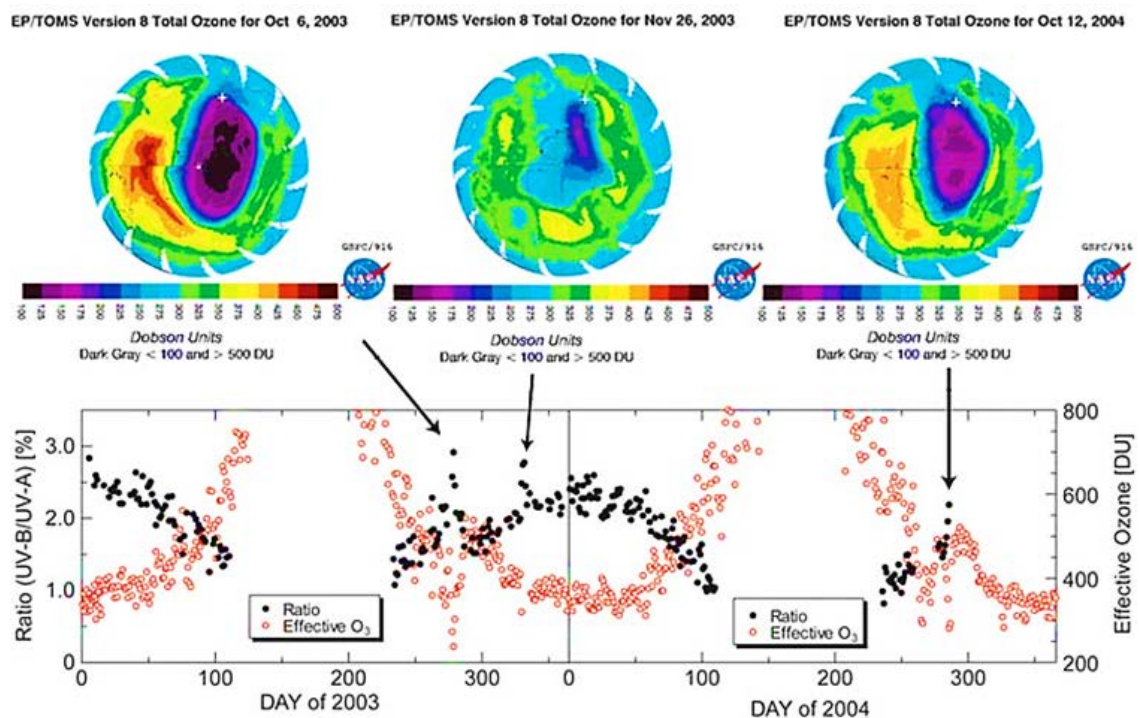


รูปที่ 2.17 กราฟแสดงสเปกตรัมการตอบสนองของรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มีผลต่อพืช ดีเอ็นเอของมนุษย์ สิ่งมีชีวิตใต้ทะเล และการเจริญเติบโตของพืช และสเปกตรัมรังสีอัลตราไวโอเล็ตกรณีที่มีปริมาณโอโซนมีค่าแตกต่างกัน (360 และ 180 DU) ในกรณีท้องฟ้าปราศจากเมฆ ในช่วงฤดูร้อน ที่ประเทศเยอรมัน (Tevini, 1994)

ปริมาณรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ส่งผ่านมาถึงพื้นผิวโลกจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบในบรรยากาศ เช่น โมเลกุลอากาศ ฝุ่นละออง และโอโซน เป็นต้น นอกจากนี้ยังขึ้นกับตำแหน่งของดวงอาทิตย์ด้วย โดยโอโซนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในบรรยากาศที่ทำหน้าที่ดูดกลืนรังสี

อัลตราไวโอเล็ตไว้ไม่ให้ตกลงมาสู่พื้นผิวโลกมากเกินไป ดังนั้น ถ้าปริมาณโอโซนในบรรยากาศมีมาก จะส่งผลให้ปริมาณรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มาถึงพื้นผิวโลกลดลง ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.17 จะเห็นว่าสเปกตรัมรังสีอัลตราไวโอเล็ตในกรณีที่มีปริมาณโอโซนสูงกว่า (360 DU) จะมีค่าสูงกว่ากรณีปริมาณโอโซนต่ำกว่า (180 DU)

จากผลการศึกษาของ Nozawa Kirchhoff และคณะ (2007) พบว่าค่าสัดส่วนรังสีอัลตราไวโอเล็ตบีต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตเอ (UVB/UVA) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเกิดรูรั่วโอโซนขึ้นในช่วงฤดูใบไม้ผลิเหนือสถานี Punta Arenas ประเทศชิลี (53°S) ดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่า UVB/UVA ที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องเรดิโอมิเตอร์ที่สถานี Punta Arenas ประเทศชิลี (53°S) ระหว่างปี 2003-2004 (ด้านล่าง) และแผนที่ปริมาณโอโซนที่ได้จากการวัดโดยดาวเทียม EP/TOMS ในช่วงฤดูใบไม้ผลิ (ด้านบน) เครื่องหมายบวกในแผนที่ปริมาณโอโซนแทนตำแหน่งของสถานี Punta Arenas (Nozawa et al., 2007)

จากรูปที่ 2.18 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีอัลตราไวโอเล็ตบีและปริมาณโอโซน จากกราฟพบว่า ค่าสัดส่วนรังสีอัลตราไวโอเล็ตบีต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตเอมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเกิดรูรั่วโอโซนขึ้นเหนือสถานี Punta Arenas ในช่วงฤดูใบไม้ผลิ ส่วน

ในช่วงเดือนเมษายน-สิงหาคม (ฤดูหนาว) มุมเซนนิชของดวงอาทิตย์จะมีค่ามากกว่า 70° จึงทำให้เครื่องวัดภาคพื้นดินไม่สามารถตรวจวัดความเข้มรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้จึงส่งผลให้ไม่มีข้อมูลในช่วงเวลาดังกล่าว

จากข้อมูลข้างต้นทำให้ทราบว่า เมื่อปริมาณโอโซนมีค่าลดลงจะส่งผลให้ปริมาณรังสีอัลตราไวโอเล็ตบีที่ตกกระทบพื้นผิวโลกมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการที่รังสีอัลตราไวโอเล็ตบีมีปริมาณมากเกินไปจะทำให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์ เช่น ผิวไหม้แดด (sunburn) และมะเร็งผิวหนัง (skin cancer) เป็นต้น

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1879 นักวิทยาศาสตร์พบว่าปริมาณรังสีอัลตราไวโอเล็ตบีที่ตกกระทบพื้นผิวโลกมีค่าน้อยมาก หลังจากนั้นอีก 1 ปีถัดมา จึงได้มีการทดลองที่แสดงให้เห็นว่าโอโซนสามารถดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตบีได้ แต่เนื่องจากโอโซนในชั้นโทรโพสเฟียร์มีปริมาณน้อยเกินไปไม่น่าจะเพียงพอต่อการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตบี ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์จึงตั้งสมมติฐานว่าน่าจะมีโอโซนในบรรยากาศที่สูงขึ้นไป โดยในปี ค.ศ. 1913 Fabry และ Buisson ใช้เทคนิคที่เรียกว่า “spectrographic” แสดงให้เห็นว่าโอโซนส่วนใหญ่จะอยู่ในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ที่ระดับความสูง 19-23 km ต่อมา G.M.B. Dobson นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษได้ประดิษฐ์เครื่องมือที่ชื่อว่า “Dobson spectrophotometer” เพื่อนำมาใช้วัดปริมาณโอโซนรวม ต่อมาภายหลังเครื่องมือนี้ได้กลายเป็นเครื่องมือมาตรฐานและมีการใช้ตรวจวัดโดยระบบการตรวจโอโซนทั่วโลก (GO3OS) ต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบัน

ความเข้มข้นโอโซนที่พื้นผิวเริ่มมีการตรวจวัดตั้งแต่ปี ค.ศ. 1860 แต่ทำการตรวจวัดได้น่าเชื่อถือเป็นครั้งแรกโดย Strutt ในปี ค.ศ. 1918 ที่พบว่า ความเข้มข้นโอโซนมีค่าไม่เท่ากันในชั้นบรรยากาศ ซึ่งความเข้มข้นโอโซนจะลดลงอย่างรวดเร็วที่ความยาวคลื่นประมาณ 300 nm

ในปี ค.ศ. 1929 นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบวิธีการหาโอโซนในแนวตั้งเรียกว่า “Umkehr Effect” เป็นการหาอัตราส่วนของความเข้มรังสีอาทิตย์ที่กระจายในท้องฟ้าที่ 2 ความยาวคลื่น ได้แก่ 311 และ 332 nm เมื่อเทียบกับมุมเซนนิชของดวงอาทิตย์ระหว่าง 60° - 90° ซึ่งอัตราส่วนดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นตามมุมเซนนิชที่สูงขึ้นจนถึงมุมเซนนิช 86° จะเกิดการผันกลับที่เรียกว่า Umkehr การรวมการดูดกลืนและการกระจายของความยาวคลื่นทั้งสองสามารถนำมาหาโปรไฟล์ (profile) ตามความสูงของปริมาณโอโซนได้ วิธีการดังกล่าวเริ่มใช้กันในปี ค.ศ. 1930 ต่อมาจึงมีการตรวจวัดโปรไฟล์ของโอโซนด้วย ozonesonde ที่ผูกติดไปกับบอลลูน ซึ่งเป็นการวัดความเข้มข้นโอโซนในบรรยากาศโดยตรง

ตั้งแต่ทศวรรษที่ 1930 เป็นต้นมา ได้มีการนำเสนอทฤษฎีการสร้างและการสลายตัวของ โอโซนในบรรยากาศจำนวนมาก โดยเริ่มจากในปี ค.ศ. 1930 Chapman เป็นผู้เสนอทฤษฎีการสร้าง และการสลายตัวของ โอโซนที่เกิดจากออกซิเจนบริสุทธิ์ที่น่าเชื่อถือและได้รับการยอมรับจนถึง ปัจจุบัน สำหรับในปี ค.ศ. 1965 ได้มีการเสนอทฤษฎีโฟโตเคมีคัลของการสลายตัวของ โอโซนที่เกิด จากเรดิคัลของ HO_x และอีก 5 ปีต่อมา Crutzen และ Johnston ได้เสนอกกลไกการสลายตัวของ โอโซนที่เกิดจากเรดิคัลของ NO_x และในปี ค.ศ. 1974 Molina และ Rowland ได้เสนอว่าสาร CFCs และสารฮาโลนส่งผลให้ชั้น โอโซนในบรรยากาศลดลงจากปฏิกิริยาของวัฏจักรอะตอมคลอรีน แนวความคิดนี้ได้รับการสนับสนุนในช่วงปี ค.ศ. 1985 โดย Farman และคณะ ได้ ทำการตรวจวัดปริมาณ โอโซนรวมที่สถานีสำรวจของชาวอังกฤษบริเวณอ่าวอัลเลย์ซึ่งอยู่ในทวีป แอนตาร์กติกะระหว่างปี ค.ศ. 1983-1984 จากผลการตรวจวัดพบปรากฏการณ์รูรั่วโอโซนในช่วงต้น ฤดูใบไม้ผลิ ซึ่งหลังการค้นพบรูรั่วโอโซนนักวิจัยต่างๆ ได้ให้ความสนใจกับการศึกษาปริมาณ โอโซนในบรรยากาศของโลกมากขึ้น โดยงานที่สำคัญมีดังนี้

Stolarski และคณะ (1986) ได้ตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิเคราะห์ข้อมูลปริมาณ โอโซนจากการ วัดด้วยดาวเทียม Nimbus-7 แสดงให้เห็นปรากฏการณ์รูรั่วโอโซนบริเวณแอนตาร์กติกอย่างชัดเจน นอกจากในทวีปแอนตาร์กติกแล้ว Proffitt และคณะ (1990) ยังพบการลดลงของโอโซนบริเวณ อาร์กติก สำหรับบริเวณอื่นของโลก Gleason และคณะ (1993) พบการลดลงของโอโซนบริเวณ ละติจูดกลางและแถบศูนย์สูตร

Bojkov และคณะ (1995) ได้ทำการวิเคราะห์ข้อมูลปริมาณ โอโซนในช่วงปี ค.ศ. 1964-1994 จากสถานีวัด โอโซนจำนวน 46 แห่งในประเทศที่เคยสังกัดสหภาพโซเวียตและเขตขั้วโลก ผลการ วิเคราะห์พบว่าโอโซนในเขตละติจูดกลาง (35°-60°) ลดลง 4.1-4.3% ต่อทศวรรษ ทวีปอเมริกา เหนือลดลง 4.1% ยุโรป 5.1% ไซบีเรียและตะวันออกไกล 5.6% นอกจากนี้ยังพบว่าบริเวณที่มีการ ลดลงของโอโซนมากที่สุดคือทวีปแอนตาร์กติกโดยลดลงมากถึง 22% ต่อทศวรรษ

Jones และคณะ (1995) ได้ทำการศึกษาปริมาณ โอโซนที่สถานีวัดในทวีปแอนตาร์กติกโดย ใช้เครื่องมือวัด 2 แบบ โดยเน้นการวัดในช่วงฤดูหนาวซึ่งทำการวัดได้ยาก เนื่องจากเป็นช่วง กลางคืนของขั้วโลกใต้ ผลที่ได้พบว่าปริมาณ โอโซนเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดในช่วงกลางฤดูหนาว และค่อยๆ ลดลงจนถึงค่าต่ำสุดในช่วงฤดูใบไม้ผลิของขั้วโลกใต้

Krzyscin และคณะ (1998) ทำการวิเคราะห์ข้อมูลปริมาณ โอโซนในช่วงปี ค.ศ. 1979-1995 บริเวณตอนกลางของยุโรปพบว่า ปริมาณ โอโซนลดลงอย่างมากในช่วง 3 ทศวรรษที่ผ่านมา โดย ลดลงประมาณ 10 DU ต่อทศวรรษ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณ โอโซนมีค่าลดลงในช่วงฤดูหนาว และฤดูใบไม้ผลิมากกว่าในฤดูร้อน

Gritsai และคณะ (2000) ได้ทำการเปรียบเทียบปริมาณโอโซนที่วัดได้จากเครื่อง Dobson spectrophotometer กับข้อมูลที่วัดได้จากดาวเทียม TOMS/EP ในช่วงปี ค.ศ. 1996-1999 ที่สถานีวัดในทวีปแอนตาร์กติกาและในเขตละติจูดกลาง ผลที่ได้พบว่าค่าจากข้อมูลวัดภาคพื้นดินและจากดาวเทียมมีค่าใกล้เคียงกันมากที่สถานีในทวีปแอนตาร์กติกา แต่กรณีสถานีในเขตละติจูดกลางจะมีความแตกต่างกัน 3.5% ในช่วงท้องฟ้าปกคลุมด้วยเมฆทั้งหมด (overcast) และแตกต่างกัน 0.75% ในช่วงท้องฟ้าปราศจากเมฆ (clear sky)

Solomon และคณะ (2016) พบว่ารูรั่วโอโซนในทวีปแอนตาร์กติกาในช่วงฤดูใบไม้ผลิมีการฟื้นตัวขึ้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 2000 โดยจากผลการตรวจวัดและจากแบบจำลองพบว่าแนวโน้มการลดลงของโอโซนในช่วงปี ค.ศ. 2000-2014 มีค่าต่ำลง ดังจะเห็นได้จากการที่บริเวณของการเกิดรูรั่วโอโซนมีพื้นที่ลดลงเหลือเพียง 4.9 ± 4.7 ล้านตารางกิโลเมตร

สำหรับการศึกษาโปรไฟล์ของโอโซนตามความสูง Saraf และ Beig (2003) ได้ทำการศึกษาโดยใช้ข้อมูลที่วัดด้วย ozonesonde จากสถานีทางตอนใต้ของอินเดีย ผลการศึกษาพบว่าปริมาณรังสีอาทิตย์มีผลต่อโปรไฟล์ของโอโซน

Hartogh และคณะ (2011) ทำการวัดโอโซนที่ระดับความสูง 40 และ 60 km โดยใช้เทคนิคทางไมโครเวฟที่เมือง Lindau ประเทศเยอรมัน ผลการวิเคราะห์ข้อมูลพบว่าความหนาแน่นของโอโซนที่ส่วนบนของชั้นสตราโตสเฟียร์ที่ระดับความสูง 40 km มีค่าลดลงอย่างมาก ขณะที่ระดับความสูง 60 km โอโซนมีความหนาแน่นลดลงเพียงเล็กน้อย

Ma และคณะ (2011) ได้ทำการตรวจวัดโปรไฟล์ของโอโซนในชั้นโทรโปสเฟียร์ตอนล่าง (0-1 km) ในช่วงฤดูใบไม้ร่วงปี ค.ศ. 2008 ที่สถานี Nanjiao และสถานี Shangdianzi ในกรุงปักกิ่ง ผลจากการตรวจวัดพบว่า ความเข้มข้นโอโซนสูงสุดที่พื้นผิวเกิดจากอิทธิพลของกระแสลม กล่าวคือ กระแสลมตะวันตกเฉียงเหนือทำให้เกิดการแพร่กระจายของมลพิษรอบกรุงปักกิ่ง ในขณะที่กระแสลมตะวันตกเฉียงใต้จะพัดพามวลอากาศที่มีความเข้มข้นโอโซนสูงเข้ามายังกรุงปักกิ่ง นอกจากนี้ยังพบว่าความแตกต่างของชนิดลมเฉือน (ความเร็วลมและทิศทางลม) ยังเป็นเหตุให้เกิดการสะสมโอโซนและการลดลงของโอโซนในชั้นลมเฉือน (wind shear layer) อีกด้วย

Ojha และคณะ (2014) ได้ทำการตรวจวัดโปรไฟล์ของโอโซนด้วย ozonesonde ที่สถานี Nainital ประเทศอินเดียเป็นเวลา 1 ปี ผลจากการตรวจวัดพบว่า ความเข้มข้นโอโซนในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ตอนล่างจะมีค่าสูงประมาณ 96 ppbv ในช่วงฤดูใบไม้ผลิ ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล และการเผาไหม้ชีวมวล (biomass burning) ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นโอโซนในชั้นโทรโปสเฟียร์ตอนกลางและตอนบนถูกควบคุมด้วยกระบวนการทางพลศาสตร์ และการเคลื่อนตัวลงมาของโอโซนในชั้นสตราโตสเฟียร์ (stratospheric intrusion)

สำหรับประเทศไทย มีการศึกษาความเข้มข้นโอโซนที่พื้นผิวและปริมาณโอโซนรวมในบรรยากาศ โดย Pochanart และคณะ (2001) ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นโอโซนที่พื้นผิวที่ดอยอินทนนท์และเขื่อนศรีนครินทร์ ผลที่ได้พบว่าความเข้มข้นโอโซนสูงสุดในชั้นโทรโพสเฟียร์มีค่าสูงถึง 70 ppbv ระหว่างเดือนมีนาคม-เมษายน (ฤดูแล้ง) โดยนักวิจัยดังกล่าวเชื่อว่าน่าจะเกิดจากอิทธิพลของการเผาไหม้ชีวมวลจากภาคใต้ของจีน พม่า และภาคเหนือของไทย ซึ่งส่งผลกระทบต่อสารตั้งต้นที่จำเป็นต่อการสร้างโอโซนใน boundary layer ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sonkeaw และ Macatangay (2015) ที่พบว่า ความเข้มข้นโอโซนที่พื้นผิวมีค่าสูงในช่วงฤดูแล้ง โดยเฉพาะในเดือนเมษายน ซึ่งเป็นผลมาจากอิทธิพลของการเผาไหม้ชีวมวลในพม่า ลาว อินเดีย และทางภาคเหนือของประเทศไทย และจากงานวิจัยของ Zhang และ Kim Oanh (2002) พบว่าความเข้มข้นโอโซนที่พื้นผิวในพื้นที่กรุงเทพและปริมณฑลระหว่างปี ค.ศ. 1996-2000 จะมีค่าสูงในช่วงฤดูแล้ง (มกราคม-เมษายน) และมีค่าต่ำในฤดูฝน โดยค่าโอโซนที่พื้นผิวรายชั่วโมงสูงสุดมีค่าสูงถึง 370 ppbv และมีค่าเกินมาตรฐาน (100 ppbv) รวมเป็นระยะเวลา 314 ชั่วโมงในปี ค.ศ. 1997 ซึ่งผู้วิจัยดังกล่าวพบว่าเกิดจากผลของปรากฏการณ์เอลนีโญ (El Nino) และอิทธิพลของไฟฟ้าในภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้นพบว่าอิทธิพลสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อความเข้มข้นโอโซนที่พื้นผิวคืออิทธิพลของการเผาไหม้ชีวมวล สำหรับการศึกษাপริมาณโอโซนรวมในบรรยากาศประเทศไทย

Kumham และ Sudhibrabha (2014) พบว่าปริมาณโอโซนรวมของประเทศไทย ที่ 2 สถานี ได้แก่ สถานีกรุงเทพฯ และสงขลา มีการแปรค่าตามรอบวัน โดยปริมาณโอโซนจะมีค่าสูงในช่วงบ่าย และมีค่าต่ำในช่วงเช้าและเย็น นอกจากนี้ยังพบการแปรค่าตามฤดูกาล กล่าวคือ ปริมาณโอโซนจะมีค่าสูงในฤดูร้อน (มีนาคม-มิถุนายน) และฤดูฝน (กรกฎาคม-ตุลาคม) โดยมีค่าสูงสุดในเดือนมิถุนายนเท่ากับ 273 ± 5 DU และ 270 ± 3 DU ที่สถานีกรุงเทพฯ และสงขลา ตามลำดับ และมีค่าปริมาณโอโซนต่ำในฤดูหนาว (พฤศจิกายน-กุมภาพันธ์) โดยค่าปริมาณโอโซนจะมีค่าต่ำสุดในเดือนมกราคม (245 ± 3 DU) ที่สถานีกรุงเทพฯ และเดือนธันวาคม (238 ± 4 DU) ที่สถานีสงขลา

จากการศึกษางานวิจัยด้านโอโซนที่ผ่านมาจะเห็นว่า ส่วนใหญ่เป็นการศึกษาในเขตทั่วโลกและเขตละติจูดกลาง การศึกษาในเขตศูนย์สูตร โดยเฉพาะในประเทศไทยยังมีอยู่น้อยมาก นอกจากนี้ในประเทศไทยยังไม่มีการศึกษาด้านโปรไฟล์ของโอโซน ดังนั้นในโครงการนี้ ผู้วิจัยจึงเสนอที่จะทำการศึกษาปริมาณโอโซนในประเทศไทย โดยใช้เครื่องวัดภาคพื้นดิน การปล่อยบัลลูน และการใช้ข้อมูลดาวเทียม เพื่อให้ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับสถานะโอโซนในบรรยากาศของประเทศไทย สำหรับสนับสนุนมาตรการด้านการบริหารจัดการการใช้สารเคมีที่ทำลายบรรยากาศชั้นโอโซนในอุตสาหกรรมตาม Montreal Protocol ซึ่งประเทศไทยร่วมลงนาม นอกจากนี้ องค์ความรู้ที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่อการวิจัยด้านบรรยากาศและการเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศของประเทศต่อไป