



## فرایند فتوشیمیایی ازن سطحی

فاطمه ماهمنیر شهرتاش\*

مرکز توسعه انرژیهای نو، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵، تهران-ایران

**چکیده:** در این بررسی، به پدیده فتوشیمیایی تولید ازن سطحی و اندازه‌گیری به روش آکتینومتری و پیرانومتری به منظور مشاهده کاهش شدت تابش خورشیدی و واکنش‌های ثانویه پرداخته شده است. این بررسی در مورد فرایندهای فتوشیمیایی مرتبط با  $NO_x$  است که در شرایط تراکم ترافیک و افزایش دما همزمان با وارونگی سطحی مشاهده شده است. افزایش قابل ملاحظه ازن سطحی ( $O_3$ ) از نظر شیمیایی طی دهه اخیر در تهران مرکزی دلیل بر افزایش آلودگی شدید هوا در روزهای معینی از سال است، که تغییراتی در ردیف ۴۵-۲۴ طی سالهای ۱۳۷۱-۱۳۶۹، همچنین ۶۵-۴۵ در سالهای ۱۳۷۹-۱۳۷۸، نیز نشان داده شده است. افزایش غلظت ازن سطحی ( $O_3$ ) به مفهوم افزایش آلودگی هوا بطور شدید و بروز خسارات بیولوژیکی بر روی توده‌های گیاهی، حیوانی و انسانی است.

**واژه‌های کلیدی:** واکنشهای فتوشیمیایی، آلودگی هوا،  $NO_x$ ،  $NO_2$ ، واکنش‌های ثانویه، وارونگی سطحی، ازن سطحی

## Photochemical Reactions of Surface Ozone

F. M. Shahrtash\*

Renewable Energy Research Center, AEOL, P.O.Box: 14155 - 1339, Tehran - Iran

**Abstract:** Effort has been made to specify surface ozone production in photochemical reaction due to the high concentration of  $NO_x$  and photon rays. The secondary reactions has been considered via optical measurements using actinometry and pyranometry which was followed for photochemical reactions at high temperature and because of air pollutants due to the traffic load and because of the inversion in certain days. The concentration of surface ozone which was measured in Tehran city center was in the range of 24 - 45 ppb in 1991 - 1992 and a higher concentration of 45 - 65 ppb was measured in 1999 - 2000. This high surface ozone concentration could cause a severe damage to biota, fauna and human health.

**Keywords:** photochemical reactions, air pollutions,  $NO_x$ ,  $NO_2$ , scondary reactions, inversion, surface ozone



## ۱- مقدمه

آلاینده‌های گازی شکل به ویژه آلاینده‌های NOx حاصل صنایع ساخت انسان است که افزایش آنها در جو اثر پرتوهای فرابنفشی را که به سطح زمین می‌رسند تشدید می‌کند [۱۳].

بیشترین بخش تابشهای خورشیدی مستقیماً به سطح کره زمین می‌رسند و مهمترین باند جاذب این تابشها در طول موج ۱۵μm است که اگر همراه با مولکولهای آب باشد باعث افزایش دمای سطح زمین می‌شود. (حرارت گلوبال) و بازتابش آنها از سطح زمین که به این صورت جذب می‌شوند نشان‌دهنده چگونگی پیدایش پدیده گلخانه‌ای است که در اثر آن افزایش دما، به علت عدم انتقال گرما به اتمسفر آزاد، قابل توجه است.

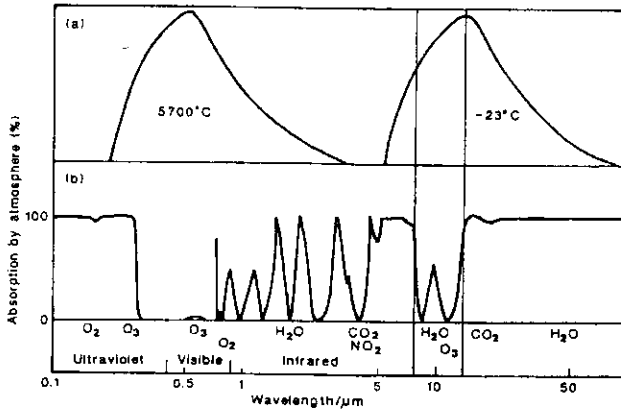
تابش خورشید که سطح زمین و جو آن را گرم می‌کند به طور کلی در گستره نور مرئی بین دو حد بنفش (۴۰۰nm) و سرخ (۷۵۰nm) قرار می‌گیرد [۱۰] (شکل ۱).

بیشترین قسمت پرتوهای فرابنفش در پوش کره (استراتوسفر) جذب می‌شوند و سبب گرم کردن جو نزدیک زمین می‌شوند. پرتوهای فرسوخ نامرئی که در گستره طول موج میکرومتری قرار دارند، پس از تابش بر سطح زمین بخشی از آنها به اتمسفر باز می‌تابد، و اگر توسط آلاینده‌هایی مانند CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O جذب شوند، باعث تشدید اثرات گلخانه‌ای می‌گردند. پرتوهای UV که در اثر فرایندهای شیمیایی ازن سطحی جذب می‌شوند دمای سطح زمین را بالا می‌برند و این کیفیت موضوع بحث ما در رابطه با اثرات گلخانه‌ای و افزایش دمای سطح زمین است.

جذب پرتوهای نور در ردیف طول موجهای «۷۵۰nm - ۴۰۰» توسط آلاینده‌های گازی شکل باعث افزایش دمای جو زمین می‌شود. در این مقاله فرایند شیمیایی مؤثر در نحوه تشکیل ازن سطحی نیز مورد بحث قرار گرفته است.

## ۲- روش کار و اندازه‌گیری

اثر فتوشیمیایی نور خورشید بر NOx، ایجاد پدیده گلخانه‌ای و تشکیل ازن سطحی در طی واکنشهای ثانویه باعث کاهش شدت تابش خورشیدی بر سطح زمین می‌شود. در این کار پژوهشی اندازه‌گیری به روشهای مختلف اپتیکی از جمله آکتینومتری، پیرانومتری، به عمل آمده و نشان داده شده است که



شکل ۱- نمودار جذب پرتوهای خورشید در جو زمین [۱۰]

واکنش فتوشیمیایی پرتوهای خورشید و NOx منتج به تشکیل ازن سطحی گردیده است، و اندازه‌گیری به روش فتواسپکترومتری غلظت ازن سطحی را نشان می‌دهد. ایجاد پدیده گلخانه‌ای در سطح زمین مانع عبور پرتوهای فرسوخ (IR) به قسمت بالایی جو شده و دمای سطح زمین را بالا می‌برد.

## ۲-۱ بحث و بررسی

استفاده از روشهای اپتیکی پیرانومتری-آکتینومتری به منظور مشاهده کاهش شدت تابش خورشیدی به طور فصلی و طی ماههای شهریور، مهر، آبان و آذر انجام گرفته است. اندازه‌گیری‌ها به طور روزانه هنگام ظهر شرعی در ایستگاه امیرآباد تهران در طی دو فصل به عمل آمده است. اندازه‌گیری‌های آکتینومتری در طول موجهای خاص ۵۲۵، ۶۳۰، ۶۹۵ و ۷۳۰ نانومتر به منظور مشاهده واکنشهای ثانویه و کاهش شدت تابش خورشیدی تحت تأثیر آلاینده‌های CO<sub>2</sub>، NO<sub>x</sub> و NO، ذرات معلق و بخار آب است.

افت شدت تابش خورشیدی در همه این طول موجها به طور همزمان و به صورت شاخص در ۷ مهر ماه، نشان‌دهنده وقوع واکنش ثانویه در شرایط افزایش درجه حرارت و وقوع وارونگی سطحی است (شکل ۲) [۱۴].

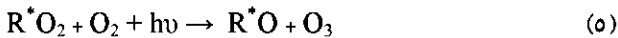
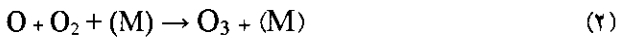
بررسی و تجزیه و تحلیل آماری آلاینده‌های هوا از نوع NO<sub>x</sub> و NO که از منابع سوختی و یا از آگروز اتومبیل‌ها خارج می‌شوند (صنایع حمل و نقل) در درجه حرارت بالا و در غلظت بالا و در مجاورت فوتونهای نوری در واکنش فتوشیمیایی ازن



### ۳- نتیجه گیری

اندازه‌گیری شدت تابش خورشیدی در طول موجهای ویژه ۵۲۵، ۶۵۰، ۶۹۵، ۷۲۰ نانومتر با استفاده از روش آکتینومتری در هنگام ظهر شرعی انجام گرفته است. این روش به منظور تفکیک آلاینده‌های گازی شکل قابل جذب، از جمله  $\text{NO}_x$  و  $\text{CO}_2$  و ابروسلها در ماههای شهریور، مهر، آبان، آذر می‌باشد شکلهای (۲) و (۳) [۱۴ و ۱۵].

کاهش شدت تابش در طول موجهای متفاوت به طور همزمان نشانگر وقوع واکنشهای ثانوی یا پدیده فتوشیمیایی است که در روابط زیر آمده است [۴].

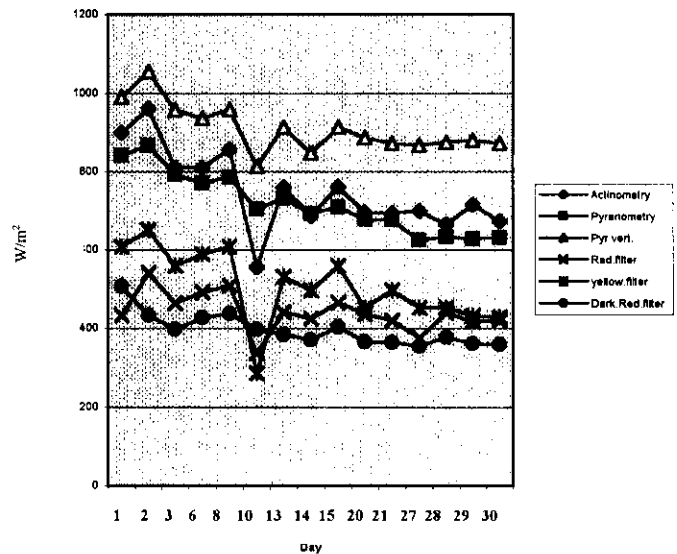


آنالیز آماری آلاینده‌های  $\text{NO}_x$  در ماههای Oct, Nov, Dec, Jan طی سالهای ۱۹۹۱-۱۹۹۲ غلظت‌های ۰/۰۴ ppm، ۰/۰۹ ppm، ۰/۰۵ ppm، ۰/۰۵ ppm را نشان می‌دهد [۱۶].

اندازه‌گیری غلظت ازن سطحی در سالهای ۱۹۹۱-۱۹۹۲، تغییرات ۵۸-۴۰ ppb را نشان می‌دهد [۴].

اندازه‌گیری تغییرات غلظت ازن سطحی در تهران مرکزی طی ماههای شهریور، مهر، آبان و آذر نشان‌دهنده ماکزیموم غلظت ازن سطحی در دی ماه و می‌نیموم غلظت ازن سطحی در آذر ماه است. در شرایطی که ماکزیموم غلظت  $\text{NO}_x$ ،  $\text{NO}_2$  در بررسی تجزیه و تحلیل آماری در آذر ماه و نشان‌دهنده وجود شرایط مناسب در شروع فرایندهای فتوشیمیایی تشکیل ازن سطحی است که در شرایط وارونگی سطحی انجام گرفته است. کاهش غلظت  $\text{NO}_x$  در طی واکنش فتوشیمیایی همراه با افزایش غلظت ازن سطحی بوده است به طوری که غلظت ازن سطحی در دی ماه، متعاقب آذر ماه، به ماکزیموم رسیده است. نحوه این افزایش و کاهش غلظت  $\text{O}_3$  تحت تأثیر غلظت  $\text{NO}_x$ ، در فرایند فتوشیمیایی ازن سطحی، در ضمن اندازه‌گیری در تهران مرکزی

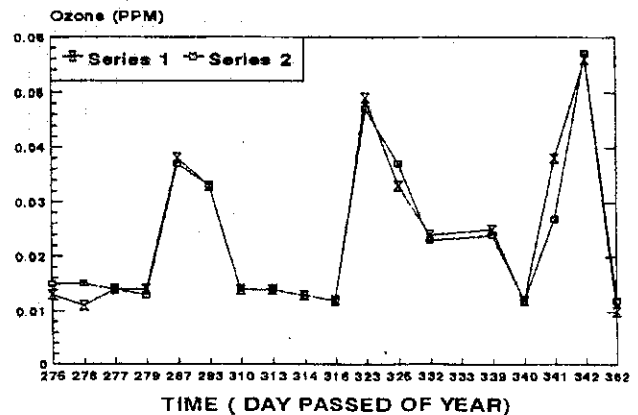
Solar Radiation Reduction versus Time



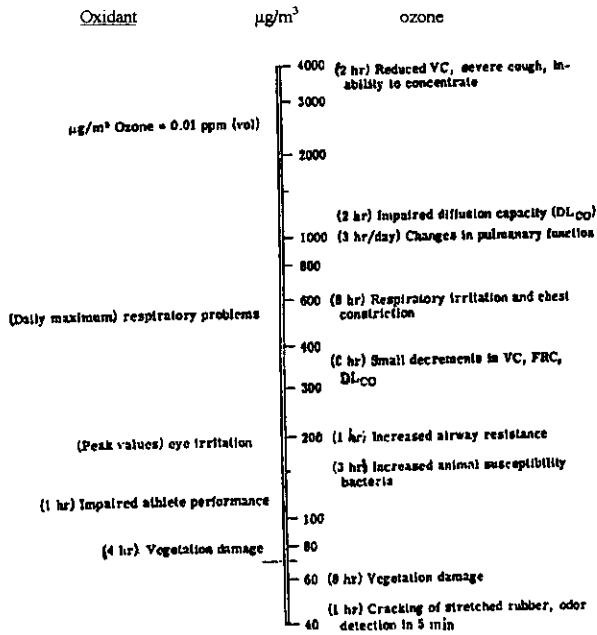
شکل ۲- تغییرات روزانه شدت تابش خورشیدی در طول موجهای مختلف

وارد شده و باعث تشکیل ازن سطحی می‌شود که تغییرات آن در فصول اندازه‌گیری در شکل ۳ و به صورت می‌نیموم و ماکزیموم نشان داده شده است [۱].

افزایش غلظت ازن سطحی در زمان شروع واکنش ثانویه در فرایند فتوشیمیایی به دلیل شروع واکنش  $\text{NO}_x$  با فوتونهای نوری منجر به کاهش غلظت  $\text{NO}_x$  (NO) در طی واکنش می‌شود. به طوری که در ماکزیموم غلظت ازن سطحی مقدار  $\text{NO}_x$  به می‌نیموم می‌رسد. و سیکل این نوسانات در فرایند فتوشیمیایی ازن سطحی با  $\text{NO}_x$  قابل ملاحظه است. در این زمینه مقالات متعددی توسط نویسنده در ژاپن و اسلوانی به چاپ رسیده است [۱۴] و [۱۵].



شکل ۳- غلظت ازن سطحی به روش بدومتري و اسپكتروفومتري



شکل ۴- مقادیر استانداردهای بین‌المللی هوا روی توده‌های گیاهی و انسان [۱]

به روش اسپکتروفتومتری مشاهده شده است که غلظت ماکزیموم ازن سطحی را در ردیف ۶۰-۴۵ نشان می‌دهد. نوسانات افزایش و کاهش غلظت ازن سطحی تحت تأثیر  $\text{NO}_x$  و  $\text{NO}_y$  در فرایند فتوشیمیایی ازن سطحی به طور شاخص شناخته شده است. به طوری که اندازه‌گیریهای مشابه ازن سطحی در مونترال کانادا و به طور همزمان، مؤید اندازه‌گیریهای تهران مرکزی است [۲].

مقادیر استانداردهای بین‌المللی هوا روی توده‌های گیاهی و بر سلامت انسان در شکل ۴ آمده است [۱].

## References:

1. M. Horvath, L. Bilitzky, J. Huttner, "OZONE," (1985).
2. I. G. Kendry. "Ground level ozone in Montreal, Canada," Atmospheric Environment **27B**, No.1 (1993).
3. "Measurement of air pollutants," World Health Organization, Geneva, 109-111 (1989).
4. F. M. Shahrtash, S. M. Shahrtash, "Radiation reduction via water vapour, dust and aerosol in the urban area of Tehran," J. The Earth and Space Physics, **20**, No.1, 81-87, (1992).
5. O. K. Varshney and Maneesha Agyavwa, "Ozone pollution in the urban atmosphere of Dehli," J. Atmospheric- Environment, **26B**, No.3 , 291-294 (1992).
6. R. Jastrow, W. Nierenberg, F. Seitz, USA. "Global Warning, what does the science tell us?" Energy, **16**, No.11,12,1331-1343 (1991).
7. "Meteorological adjusted ozone trends in urban areas," J. Atmospheric-Environment, **27B**, No. 6, 425-435 (1993).
8. J.Nohtolt, J.Hiorth and F.Raest. Italy. "Formation of  $\text{HNO}_2$  on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$ " J. Atmospheric-Environment, **26A**, No. 2, 211-217 (1992).
9. A. J. Coops, Netherlands. Appl. Analyssis of Temperature series Europe in relation to the detection of enhanced greenhouse effect. J. Theor. Appl. Climato. **46**, No. 2, 3, 89 - 98 (1992).
10. W. H. Freeman and Company Colin Baird, "Environmental Chemistry," (1995).
11. Marco Mazzarino, "The Economics of greenhouse effect evaluating the climate change impact due to the transport sector in Italy," Energy Policy, **28**, No. 13 (2000).
12. Peter. R. Odell "Dynamics of energy techology and global change," Energy Policy, **27**, No. 12 (1999).
13. T. y. Chang, PP. Chock, R. H. Hammerte, S. M. Japa, T. Salmeen, "Urban and regional ozone air quality Issue relevant to automobile industry J. Critical Review in Environmental Contorol, **22**(1,2), 67-136 (1992).
14. F. M. Shahrtash, S. M. Shahrtash, IEW/JSER, "Surface ozone and thermal pollution," Osaka, Japan (1996).
15. F. M. Shahrtash, Eurosun, 8<sup>th</sup> congress, "Greenhouse effect and surface ozone in Tehran city center," Portoroz, Slovenia (1998).

۱۶. آمار آلودگی هوای تهران، سازمان حفاظت محیط زیست (۱۳۷۲-۱۳۷۱).