

## برآورد تولید آزون سطح زمین و دودمه نورشیمیایی با استفاده از غلظت $\text{NO}_x$ و $\text{O}_3$ در اصفهان

فریده کنعانی<sup>1</sup>، مصطفی فضلی<sup>2\*</sup> و ویکتوریا عزتیان<sup>3</sup>

<sup>1</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، دپارتمان شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

<sup>2</sup> دانشیار، دپارتمان شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

<sup>3</sup> استادیار، سازمان هواشناسی شهر اصفهان، اصفهان، ایران

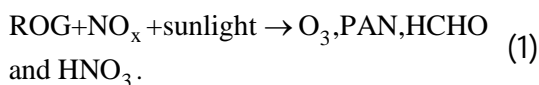
(تاریخ دریافت: 94/04/01، تاریخ پذیرش: 95/07/04)

### چکیده

آزون سطح زمین در طی فرایندهای نورشیمیایی اکسیژن هوا در حضور نور خورشید و  $\text{NO}_x$  به عنوان یکی از مهم ترین عوامل موثر، تولید می شود. در این پژوهش به بررسی آزون در شهر اصفهان در آذرماه سال 1388 پرداخته شده، که بنابر مشاهدات سازمان هواشناسی، در طی این بازه دودمه نورشیمیایی بر فراز اصفهان قابل مشاهده بود. همه بررسی ها در ساعت های تابش آفتاب (15-6 محلی) انجام گرفته است. در این پژوهش با استفاده از روش تقریب حالت پایا رابطه سرعت دیفرانسیل تابعی از سه متغیر  $\text{NO}$ ،  $\text{NO}_2$  و  $\text{O}_3$  برای بررسی تغییرات غلظت آزون به دست آمده است. انرژی فعال سازی، مرتبه واکنش و سازوکار تشکیل واکنش آزون در وردسپهر مطالعه و محاسبه شده اند.  $\text{O}_3$  و  $\text{NO}$  سطح زمین به عنوان شاخصی برای تشکیل دودمه نورشیمیایی در نظر گرفته می شوند، لذا تولید دودمه بر مبنای تغییرات غلظت  $\text{O}_3$  و  $\text{NO}$  مورد توجه قرار گرفت. بررسی روابط تولید دودمه بر مبنای غلظت ها و بررسی براساس زمان، نشان دهنده پیروی تولید دودمه از روابط غیرخطی و درجه دوم است. بنا به معادله آهنگ تغییر زمانی آزون،  $d[\text{O}_3]/dt$  و نتایج انرژی فعال سازی می توان تولید آزون را در شهر اصفهان از واکنش هایی که دارای سینتیک کلی مرتبه سوم هستند، در نظر گرفت. از طرف دیگر افزایش غلظت  $\text{NO}_x$  در سطح زمین در اثر واکنش های نورکافتی (فوتولیز) افزایش غلظت آزون را سبب گردیده است.

**واژه های کلیدی:** آزون وردسپهری، سرعت واکنش، انرژی فعال سازی، مدل نورشیمیایی، الگوریتم تولید دودمه

## 1 مقدمه



اُزون در وردسپهر تحت تاثیر دو عامل می‌باشد:

(1) شامل  $\text{O}_3$  حاصل از  $\text{NO}_x$  و فرایندهای نورشیمیایی ناشی از تابش خورشید

در وردسپهر تولید نورشیمیایی اُزون به شدت وابسته به غلظت  $\text{NO}_x$  و تابش خورشید است و مقداری از آن در اثر نورکافت (فوتولیز) اکسید نیتروژن ( $\text{NO}_2$ ) به نیترواکساید ( $\text{NO}$ ) حاصل می‌شود (براساس رابطه (1)). نورکافت اُزون به وسیله تابش خورشید (به ویژه تابش فرابنفش) یکی از مهم ترین فرایندهای درونی وردسپهر است.

(2)  $\text{O}_3$  ناشی از جابه‌جایی قائم هوا از پوشش‌سپهر به وردسپهر

مقداری از اُزون از پوشش‌سپهر به سطوح پایین جو منتقل می‌شود (با احتمالی حدود 50%).

به‌طور خلاصه اُزون در فضای سطح شهر می‌تواند تحت تاثیر عوامل زیر قرار گیرد:

- 1- مقداری از اُزون موجود در نیمکره زمین متأثر از گسیل‌هایی که در نیمکره شمالی صورت می‌گیرد؛
- 2- اُزون تولیدشده به وسیله انتقال بلندمدت از گسیل در مقیاسی از چندصد تا چند هزار کیلومتر؛
- 3- افزایش منطقه‌ای اُزون از گسیل‌های حاصل از چشمه‌های واقع در مسیر باد (در هوای آفتابی)؛
- 4- تخریب منطقه‌ای اُزون به علت نزدیکی به چشمه‌های گسیل  $\text{NO}_x$ ؛
- 5- نهشت (رسوب) اُزون در سطح زمین، که به ناهمواری و حرکت متلاطم پایین‌ترین بخش لایه مرزی جو بستگی دارد (سوری و همکاران، 2001).

اُزون نقش دوگانه و پیچیده‌ای در جو زمین دارد. در پوشش‌سپهر نقشی پالاینده داشته و باعث حفظ کره زمین و موجودات آن در برابر پرتوهای زیان‌بار فرابنفش می‌شود و در وردسپهر در حضور تابش خورشید نقشی نورشیمیایی دارد.

در پوشش‌سپهر، تخریب فروکافتی (کاتالستی)  $\text{O}_3$  به وسیله  $\text{NO}$  و  $\text{NO}_2$  را مهم‌ترین عامل از بین‌برنده اُزون به‌شمار می‌آورد (براشر و سولومون، 2005). یکی از مهم‌ترین منابع تولید  $\text{NO}_x$  در وردسپهر را اکسیدهای نیتروژن تولید شده به وسیله نور می‌دانند (برای مثال، IPCC 1995). تولید  $\text{NO}_x$  در اثر نور برای تعادل اکسیدهای نیتروژن در وردسپهر و ناحیه پایین پوشش‌سپهر بسیار مهم است (گالاردو و کوری، 1996). گونه‌های فعال نیتروژن ( $\text{NO}_x$ ) نقش مهمی در شیمی پوشش‌سپهر و وردسپهر بازی می‌کنند (اگوروا و همکاران، 1999).

عملکرد تابش خورشیدی بر مخلوطی از آلاینده‌های اولیه، ترکیبات هیدروژنه و هیدروکربن‌ها در حضور بخار آب، ابر تیره‌رنگی را در لایه مرزی ایجاد می‌کند که نوعی از آلودگی هوا تلقی شده و دودمه نورشیمیایی نامیده می‌شود. اولین بار این پدیده در اواسط دهه 1940 میلادی در لس‌آنجلس آشکار شد (داکیان، 2008). می‌توان واکنش زیر را به‌عنوان یک معادله کلی از آنچه در جو زمین اتفاق می‌افتد در نظر گرفت. اُزون در وردسپهر به‌عنوان تهدیدی برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده محسوب می‌شود. اُزون سطح زمین محصول واکنش‌های ترکیباتی از قبیل واکنش‌دهنده‌های گازی-شکل (ROG) و اکسیدهای نیتروژن ( $\text{NO}_x$ ) با نور خورشید به شکل کلی زیر است که علاوه بر تولید اُزون، تولید ترکیبات نترات پراکسی استیک اسید (PAN)، فرمالدهید (HCHO) و نظایر آنها را سبب می‌شود (غیاث‌الدین، 1385):

## 2 داده ها و روش پژوهش

## 1-2 داده ها

داده های مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از متغیرهای جوئی دما، رطوبت نسبی، سرعت باد و غلظت  $\text{NO}$ ،  $\text{NO}_2$  و  $\text{O}_3$  که با تحلیلگر (آنالایزر) های گازی اندازه گیری شده اند.

## 2-2 روش پژوهش

برای بررسی تغییرات غلظت آزون و ردسپهری بررسی سینتیک و سازوکار واکنش های نورشیمیایی یکی از کارآمدترین روش ها است. در این پژوهش به بررسی سینتیک آزون در وردسپهر با استفاده از غلظت های  $\text{NO}_x$  و  $\text{O}_3$  در شهر اصفهان پرداخته شده است. بررسی ها و محاسبه های انجام شده با نرم افزارهای MATLAB و Excel انجام گرفته است.

واکنش های نورشیمیایی با طلوع خورشید آغاز می شوند، با نزدیک شدن به ظهر و افزایش دما شدت می یابند و در بعد از ظهر با کم تر شدن شدت تابش و کم شدن دما کاهش می یابند. از این رو به بررسی دو بازه زمانی در طول روز پرداخته شده است:

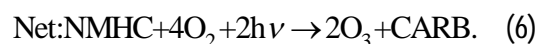
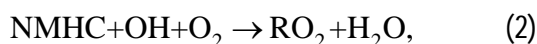
1- ساعت های 6-15 (به وقت محلی): طلوع آفتاب از 6 صبح شروع شده و با رسیدن به ساعت های بعد از ظهر حدود ساعت 15 ضعیف بودن شدت تابش و دمای پایین تر از عوامل تاثیرگذار در این ساعت ها هستند.

2- ساعت های 9-12: دمای بالاتر نسبت به سایر ساعت ها در طول روز، تابش شدید خورشید و تردد بالای خودروها در شهر از عوامل موثر در سرعت تولید آلاینده ها در ساعت های مذکور هستند.

3 سینتیک شیمیایی  $\text{O}_3$  در وردسپهر

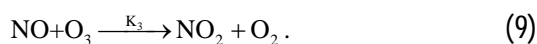
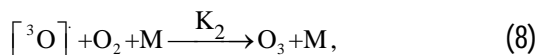
شیمی آزون در وردسپهر بسیار پیچیده است و تحت تاثیر هزاران واکنش دیگر قرار می گیرد. آزون محصول

برهم کنش اکسیدهای نیتروژن و هیدروکربن های نانومتان با تابش خورشید است (واکنش های 2 تا 5 را برای نمونه می توان در نظر گرفت). در بیشتر موارد واکنش های (2) تا (5) دودمه نورشیمیایی یا دودمه نوع لس آنجلس نامیده می شوند (دیکرسون و همکاران، 1997).



واکنش های ذکر شده را می توان از مهم ترین واکنش ها در تشکیل و یا از بین رفتن آزون در نظر گرفت (CARB ترکیبات کربونیل هستند و  $h\nu$  نشان دهنده یک کوانتوم نور است).

تشکیل نورشیمیایی آزون در ناحیه غیر آلوده وردسپهر چرخه ای از واکنش ها را شامل می شود. یکی از این چرخه ها به صورت زیر است (بارت، 1998):



سرعت در اینجا رابطه ای دیفرانسیلی است که تغییرات  $d[\text{O}_3]/dt$  با غلظت سایر گونه های واکنش گر را نشان

بنابراین در این حالت غلظت اُزون بیشترین تاثیر را از  $\text{NO}_2$  می‌پذیرد.

در صورتی که ضریب  $k_3$  بسیار بزرگ‌تر از حاصل‌ضرب  $k_2k_1$  باشد، سرعت واکنش بیشتر تحت تاثیر غلظت‌های  $\text{NO}$  و  $\text{O}_3$  خواهد بود و بنا بر رابطه (12) سرعت مصرف  $\text{O}_3$  متأثر از غلظت‌های  $\text{NO}$  و  $\text{O}_3$  می‌شود:

$$k_3 \gg k_2k_1 \rightarrow -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_3 [\text{NO}][\text{O}_3]. \quad (12)$$

سرعت واکنش‌ها در جدول‌های 1 تا 3 ارائه شده است. علامت منفی در سرعت نشان‌دهنده مصرف شدن اُزون در واکنش‌ها است.

در روزهایی که غلظت اُزون در هر دو بازه زمانی بیشینه بوده است (9، 19 و 22 آذر به ترتیب 60/5، 63/53 و 58/3) سرعت واکنش تحت تاثیر غلظت گونه‌های  $\text{NO}_x$  و  $\text{O}_3$  منفی و در جهت مصرف اُزون توسط واکنش‌گرها بوده است.

### 3-1 نتایج داده‌ها و بررسی سرعت

اُزون و ردسپهری محصول چرخه‌ای از واکنش‌هاست و هزاران واکنش در تولید و ازبین رفتن ذرات موثر هستند. طی زمان‌های متفاوت، غلظت اُزون تحت تاثیر غلظت گونه‌های  $\text{NO}$ ،  $\text{NO}_2$  و برخی گونه‌های دیگر می‌باشد. در این پژوهش به بررسی تغییرات غلظت و سرعت واکنش‌های اُزون براساس غلظت‌های  $\text{NO}_x$  پرداخته شده است. در روزهایی که علامت‌های منفی برای سرعت به‌دست آمده، نشان‌دهنده مصرف و کاهش اُزون در چرخه واکنش‌های نورشیمیایی توسط سایر آلاینده‌ها بوده است. برعکس، در روزهایی که علامت‌های سرعت مثبت هستند، نشان‌دهنده آن است که واکنش‌ها در جهت تولید و افزایش غلظت اُزون بوده و به پایداری آن کمک کرده‌اند. چرخه واکنش‌های نورشیمیایی در تولید و

می‌دهد. رابطه سرعت اطلاعاتی را در مورد تغییرات غلظت هر گونه در واکنش به‌دست می‌دهد. واکنش‌ها در حالت ایستای نورشیمیایی (photo stationary-state) رخ می‌دهند، بنابر واکنش‌های (7)، (8) و (9) و نیز در نظر گرفتن اتم اکسیژن در حالت پایا در طی واکنش‌های (7) و (8) و آهنگ یکسان تشکیل و ازبین رفتن اُزون رابطه سرعت تغییرات غلظت اُزون با استفاده از روش تقریب حالت پایا به‌دست آمده است (رابطه (10)). سرعت واکنش به‌صورت رابطه‌ای دیفرانسیلی، تابعی از غلظت  $\text{NO}$ ،  $\text{NO}_2$  و  $\text{O}_3$  ارائه شده است که مرتبه کلی این رابطه، دوم و نسبت به هر کدام از واکنش‌گرها از مرتبه اول است:

$$d[\text{O}_3]/dt = k_2k_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}], \quad (10)$$

که در رابطه دیفرانسیلی سرعت به منظور محاسبه سرعت واکنش اُزون  $d[\text{O}_3]/dt$  تغییرات غلظت اُزون (ppb) برحسب ثانیه (s) است و برای  $[\text{NO}]$ ،  $[\text{NO}_2]$  و  $[\text{O}_3]$  از متوسط غلظت آنها در ساعات 9-12 استفاده شده است. ضرایب  $k_1$ ،  $k_2$  و  $k_3$  نشان‌دهنده ثابت‌ها در رابطه سرعت هستند که با استفاده از روش ریاضی کمینه مربعات جزئی به‌دست آمدند. در ساعات 9-12 تابش آفتاب در طول روز شدیدتر، همچنین تردد خودروها و دما نسبت به دیگر ساعات‌های روز بالاتر است. بنابراین رابطه سرعت در ساعات 9-12 برای تعدادی از روزهایی که غلظت اُزون، بیشینه، کمینه و متوسط بوده، محاسبه شده است:

$$k_2k_1 \gg k_3 \rightarrow \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2k_1[\text{NO}_2]. \quad (11)$$

با استفاده از تقریب حالت پایا اگر حاصل‌ضرب  $k_2k_1$  بسیار بزرگ‌تر از ضریب  $k_3$  باشد، سرعت واکنش بیشتر تحت تاثیر غلظت  $\text{NO}_2$  قرار می‌گیرد (رابطه (11)).

تغییرات غلظت آزون را می‌توان محصول ریشه دوم غلظت  $\text{NO}_x$  و تابعی از نسبت موثر  $\text{NMOG}/\text{NO}_x$  در نظر گرفت. نتایج بررسی‌ها (بارت، 1998) نشان داد که تغییرات غلظت  $\text{NO}_x$  و شدت تابش در غلظت آزون نسبت به تغییرات رطوبت و هیدروکربن‌ها موثرترند. در اینجا با استفاده از غلظت گونه‌های  $\text{NO}$ ،  $\text{NO}_2$  و  $\text{O}_3$  به بررسی رابطه سرعت پرداخته شده و نتایج حاصل از آن در جدول‌های 1، 2 و 3 ارائه شده است.

مصرف آزون موثر هستند، بنابراین رابطه سرعت واکنش  $d[\text{O}_3]/dt$  برای همه روزهای مورد مطالعه مثبت یا منفی نیست و علامت رابطه تنها بیانگر تولید یا مصرف آزون در واکنش‌ها است.

تغییرات غلظت آزون سطح زمین تحت تاثیر گونه‌های مختلف شیمیایی و همچنین عوامل جوی قرار دارد. بررسی‌های انجام‌گرفته در زمینه مدل‌های نیمه‌تجربی (چانگ و رودی، 1993) بیان می‌کند که با ثابت در نظر گرفتن تغییرات روزانه تابش آفتاب و دما، رابطه بیشینه

جدول 1. سرعت واکنش آزون در روزهایی که غلظت، بیشینه بوده است.

Maximum $\text{O}_3$ concentration 22 November – 21 December, 2009 Hours: 9-12					
Day	$K_2k_1$	$K_3$	Ave. $[\text{NO}_2]$	Ave. $[\text{NO}][\text{O}_3]$	$d[\text{O}_3] / dt$ (ppb/min)
22.Nov	12.85	0.0876	30.05	1220	279.27
23.Nov	0.9	0.0136	36.42	1418	13.49
29.Nov	1.961	0.0476	33.65	1550	-7.79
30.Nov	1.516	0.0033	34.92	1450.35	48.15
4.Dec	0.041	0.0485	30.5	493.35	-22.67
8.Dec	2.489	0.0616	29.8	544.5	40.63
10.Dec	1.331	0.0281	41	1498.2	12.47
13.Dec	0.298	0.0034	52.25	1823.25	9.37

جدول 2. سرعت واکنش آزون در روزهایی که غلظت کمینه بوده است.

Minimum $\text{O}_3$ Concentration 22 November – 21 December, 2009 Hours: 9-12					
Day	$K_2k_1$	$K_3$	Ave. $[\text{NO}_2]$	Ave. $[\text{NO}][\text{O}_3]$	$d[\text{O}_3] / dt$ (ppb/min)
27.Nov	1.883	0.0025	42.25	302.61	78.80
28.Nov	1.334	0.2325	24.8	242.22	-23.23
2.Dec	0.744	0.0301	32.52	591.36	6.39
6.Dec	0.223	0.0631	42.82	330	-11.27
12.Dec	0.096	0.0351	34.18	682.44	-20.60
16.Dec	0.011	0.0478	57.07	706.86	-33.16

جدول 3. سرعت واکنش آزون در روزهایی که غلظت، متوسط بوده است.

Average $\text{O}_3$ Concentration 22 November – 21 December, 2009 Hours: 9-12					
Day	$K_2k_1$	$K_3$	Ave. $[\text{NO}_2]$	Ave. $[\text{NO}][\text{O}_3]$	$d[\text{O}_3] / dt$ (ppb/min)
1.Dec	0.716	0.0315	42.07	1149.72	-6.09
3.Dec	0.037	0.0294	41.62	962.61	26.76
5.Dec	1.687	0.146	46.02	867.9	-49.07
9.Dec	2.473	0.0279	31.05	942.48	50.49
15.Dec	0.08	0.0653	51.4	1356.96	-84.49

جدول 4. دما، رطوبت نسبی و سرعت باد در روزهایی که غلظت اُزون بیشینه یا کمینه بوده است.

Maximum O <sub>3</sub> concentration 22 November – 21 December, 2009 Hours: 9-12				Minimum O <sub>3</sub> concentration 22 November – 21 December, 2009 Hours: 9-12			
Day	T °C	R humidity %(ppb)	W speed (m/s)	Day	T °C	R humidity %(ppb)	W speed (m/s)
22 Nov	10.2	23.5	8	27 Nov	14.1	29.5	2
23 Nov	9.9	27.5	2.5	28 Nov	5.2	81	2.5
29 Nov	7	87.5	2.5	2 Dec	7.1	58	2.5
30 Nov	9.1	49	2	6 Dec	11.5	65	2.5
4 Dec	7.1	61	2	12 Dec	5	85	2.5
8 Dec	10.4	34.5	2.5	16 Dec	9.4	64	1.5
10 Dec	2.8	57	2				
13 Dec	6.95	53	2.5				

که  $E_a$  انرژی فعال‌سازی برحسب  $\text{kJ/mol}$ ،  $A$  ضریب بسامد و  $R$  ثابت گازها با مقدار  $8/314$  برحسب  $\text{J/mol K}$  است.

اعداد به‌دست آمده برای انرژی فعال‌سازی در روزهایی که غلظت اُزون دارای بیشترین، کمترین و متوسط مقدار آن بوده، بنابر جدول 6 منفی است. پس واکنش از مرتبه سوم بوده و نشان‌دهنده تاثیر نور آفتاب بر ترکیباتی مانند  $\text{NO}_2$  و  $\text{ROG}$  است که فعال شده و انرژی لازم را برای تبدیل  $\text{O}_2$  به  $\text{O}_3$  فراهم می‌آورند.

بنابراین سازوکاری مطابق واکنش زیر می‌توان برای تولید اُزون در وردسپهر پیشنهاد کرد:



5 تولید دودمه نورشیمیایی  
غلظت دودمه نورشیمیایی براساس مقدار غلظت  $\text{NO}$  و  $\text{O}_3$  با رابطه (15) بیان می‌شود (جانسون، 1984):

$$SP(t) = \text{O}_{3(t)} - \text{O}_{3(0)} + \text{NO}_{(0)} - \text{NO}_{(t)} \quad (15)$$

که  $\text{O}_3$ ،  $SP(t)$  و  $\text{NO}_{(0)}$  غلظت‌ها در زمان  $t$ ، و  $\text{O}_{3(0)}$  و  $\text{NO}_{(0)}$  غلظت‌های اولیه هستند (بلانچارد، 2000 و همکاران، 1991).

جدول 5. دما، رطوبت نسبی و سرعت باد در روزهایی که غلظت اُزون متوسط بوده است.

Average O <sub>3</sub> Concentration 22 November – 21 December, 2009 Hours: 9-12			
Day	T °C	R humidity %(ppb)	Wind speed(m/s)
1 Dec	9.1	87.5	2.5
3 Dec	6.4	57	2.5
5 Dec	8.5	68	3
9 Dec	7.4	50	3.5
15 Dec	8.7	66.5	1.5

#### 4 انرژی فعال‌سازی واکنش

از طرفی دیگر بررسی انرژی فعال‌سازی واکنش‌های نورشیمیایی نتایجی مبنی بر روند واکنش از سازوکاری درجه سوم ارائه می‌دهد. در واکنش‌های عادی، که گرمایی یا بدون نور نامیده می‌شوند، انرژی فعال‌سازی از طریق برخورد‌های بین مولکولی یا گرما تامین می‌شود. در واکنش‌های نورشیمیایی انرژی فعال‌سازی با تابش نور فراهم می‌شود (کریشنامورتی و همکاران، 2014).

در این پژوهش انرژی فعال‌سازی با استفاده از رابطه تجربی آرنیوس (رابطه (13)) بررسی شده، و از تغییرات لگاریتمی ثابت سرعت با وارون دما (کلوین) در ساعات‌های 6-15 بهره گرفته شده است (لواین، 2002):

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (13)$$

$\text{NO}$  و  $\text{O}_3$  از روند مشابهی پیروی کرده است. بنابراین چنانچه غلظت آزون در پایین‌ترین، بیشترین یا متوسط مقدار خود باشد، تولید دودمه از رابطه‌ای غیرخطی پیروی می‌کند. در طول یک روز نوسان دمایی زیادی در هر دو بازه زمانی وجود ندارد و می‌توان گفت در طول دوره 30 روزه اختلاف دمایی چندانی میان روزها وجود نداشته و به‌طور کلی روند مشابهی در تولید دودمه برقرار بوده است.

تولید دودمه نورشیمیایی در دو بازه از روز در ساعت‌های 6-15 و 9-12 بررسی شده است. نتایج حاصل از الگوریتم تولید دودمه در جدول‌های 7، 8 و 9 برای بیشترین، کمترین و متوسط غلظت آزون به همراه متوسط دما در هر بازه ارائه شده است. به دلیل مشابه بودن رابطه‌ها فقط تعدادی از آنها در جدول‌ها ذکر شده است. روابط ارائه شده در هر سه جدول 7، 8 و 9 براساس الگوریتم جانسون به دست آمده‌اند و کلیه روابط به دست آمده نشان می‌دهند که تولید دودمه براساس غلظت‌های

جدول 6. انرژی فعال‌سازی واکنش در روزهایی که غلظت آزون در ساعت‌های 6-15، بیشینه، کمینه یا متوسط بوده است.

Maximum, Minimum, Average $\text{O}_3$ Concentration 22 November – 21 December, 2009 Hours: 6-15					
Max. $\text{O}_3$ Concentration		Min. $\text{O}_3$ Concentration		Ave. $\text{O}_3$ Concentration	
Day	$E_a$ (kJ/mol)	Day	$E_a$ (kJ/mol)	Day	$E_a$ (kJ/mol)
22.Nov	-10.20	27.Nov	-33.71	1.Dec	-18.06
23.Nov	-41.89	28.Nov	-58.28	3.Dec	-47.45
29.Nov	-190.33	2.Dec	-47.45	5.Dec	-43.17
30.Nov	-57.15	6.Dec	-34.88	9.Dec	-10.20
4.Dec	-42.52	12.Dec	-42.90	15.Dec	-41.89
8.Dec	-100.32	16.Dec	-35.76		
10.Dec	-102.49				
13.Dec	-73.98				

جدول 7. روابط تولید دودمه نسبت به زمان در بیشینه غلظت آزون.

Smog production algorithm Maximum $\text{O}_3$ concentration 22 November – 21 December, 2009				
Day	Time	sp(t)	$R^2$	T(Celsius)
22.Nov	6-15	$1.065t^2 - 26.46t + 181.3$	0.886	8.8
	9-12	$0.983t^3 - 21.15t^2 + 121.8t - 67.1$	1	10.2
23.Nov	6-15	$2.95t^2 - 78.70t + 510.2$	0.924	7.1
	9-12	$4.116t^3 - 121.8t^2 + 1170t - 3624$	1	9.9

جدول 8. روابط تولید دودمه نسبت به زمان در کمینه غلظت آزون.

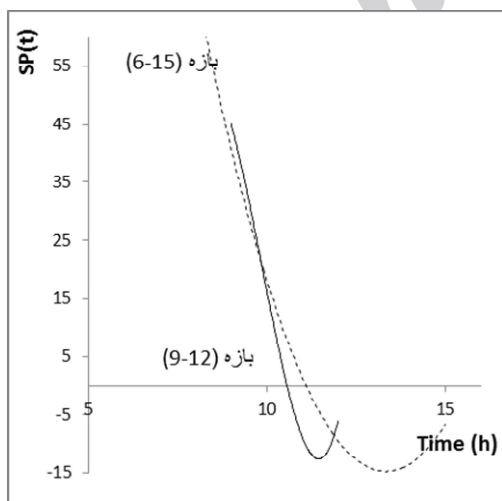
Smog production algorithm Minimum $\text{O}_3$ concentration 22 November – 21 December, 2009				
Day	Time	sp(t)	$R^2$	T(Celsius)
2.Dec	6-15	$1.05t^2 - 22.75t + 123.1$	0.903	5.1
	9-12	$-0.883t^3 + 30.3t^2 - 339.1t + 1244$	1	7.1
6.Dec	6-15	$1.754t^2 - 42.07t + 234.6$	0.94	8.6
	9-12	$0.716t^3 - 22.5t^2 + 230.7t - 784.1$	1	11.5

جدول 9. روابط تولید دودمه نسبت به زمان.

Smog production algorithm Average O <sub>3</sub> concentration 22 November – 21 December, 2009				
روز	Time	sp(t)	R <sup>2</sup>	T(Celsius)
1.Dec	6-15	$-2.969t^2 + 70.25t - 389.2$	0.845	6.65
	9-12	$-5.233t^3 + 169.7t^2 - 1825t + 6506$	1	9.1
5.Dec	6-15	$1.017t^2 - 23.48t + 101.9$	0.862	5.6
	9-12	$15t^3 - 475.5t^2 + 4992t - 17376$	1	8.5

و تولید دودمه را در این بازه باید نسبت به زمان تابعی درجه دوم گرفت.

منحنی‌های به دست آمده برای روابط تولید دودمه منحنی‌هایی درجه دوم و سهمی شکل هستند. در هر دو بازه 6-15 و 9-12 منحنی‌ها روندی کاملاً صعودی یا نزولی نشان نمی‌دهند، بلکه منحنی‌های سهمی شکل به دست آمده روندی صعودی، نزولی را نشان می‌دهند. این امر موید آن است که تشکیل دودمه نورشیمیایی نسبت به زمان روند کاملاً افزایشی یا کاهش‌ی نداشته، بلکه از هر دو روند پیروی می‌کند.



شکل 1. نمودار SP(t) برای روز 23 نوامبر.

در تمامی موارد تولید دودمه براساس زمان از رابطه‌ای غیرخطی پیروی کرده است. تولید دودمه بر مبنای غلظت روندی مستقیم ندارد و در بازه زمانی 6-15 از رابطه‌ای درجه دوم و در بازه زمانی 9-12 از رابطه‌ای درجه سوم پیروی می‌کند. این روند برای بیشینه، کمینه و متوسط غلظت آزون صادق است. در بازه زمانی 9-12 برای تابع درجه سوم نسبت به زمان به صورت زیر است:

$$SP(t) = at^3 + bt^2 + ct + d. \quad (16)$$

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول‌ها برای تمامی موارد ضریب جمله درجه سوم (a)، بسیار کوچک‌تر از سایر ضرایب می‌باشد، به گونه‌ای که تغییرات تولید دودمه نسبت به زمان از درجه سوم بسیار کوچک بوده و حتی می‌توان از جمله درجه سوم در برابر سایر جمله‌ها چشم‌پوشید و تولید دودمه را در بازه زمانی 9-12 نیز به صورت تابعی درجه دوم نسبت به زمان در نظر گرفت:

$$SP(t) = bt^2 + ct + d. \quad (17)$$

بازه زمانی 9-12 درون بازه زمانی بزرگ‌تر قرار داشته و روند تغییرات آن مشابه تغییرات 6-15 نسبت به زمان است



## 6 نتیجه گیری

غلظت آزون در ناحیه شهری و غیرشهری است (سوری و همکاران، 2001).

در این مقاله از روش‌های سینتیکی برای بررسی غلظت آزون سطح زمین تحت تاثیر  $\text{NO}_x$  و  $\text{O}_3$  در طول تابش آفتاب استفاده شده است. آزون وردسپهری عامل تولید زمینی ندارد، در سطح زمین تابش آفتاب و حضور  $\text{NO}_x$  موثرترین عامل‌ها در تولید آزون هستند. به منظور بررسی روزهایی که غلظت آزون در آنها بیشینه، کمینه یا متوسط بوده، در نظر گرفته شده است. رابطه سرعت به دست آمده بر اساس تقریب حالت پایا نشان‌دهنده معادله دیفرانسیلی سرعت تغییرات غلظت آزون به صورت تابعی از سه متغیر  $\text{NO}$ ،  $\text{NO}_2$  و  $\text{O}_3$  می‌باشد. بنابه عبارت سرعت واکنش به دست آمده، مرتبه کلی واکنش از درجه دوم و نسبت به هر کدام از واکنش‌گرها از درجه اول می‌باشد.

با بررسی رابطه انرژی فعال‌سازی و نتایج به دست آمده از تغییرات لگاریتم وارون تغییرات زمان در برابر وارون دما، مقدار منفی برای انرژی فعال‌سازی ( $E_a < 0$ ) به دست می‌آید. در واکنش‌هایی با سینتیک مرتبه سوم، مقدار انرژی فعال‌سازی منفی است. در وردسپهر انرژی کوانتوم نور ( $h\nu$ ) بسیار قوی است و در یک سری واکنش آزاد می‌شود. با توجه به انرژی فعال‌سازی به دست آمده می‌توان سازوکاری برای تولید آزون وردسپهری در شهر اصفهان به صورت زیر در نظر گرفت:



بنا به معادله دیفرانسیلی عبارت سرعت و نتایج انرژی فعال‌سازی می‌توان تولید آزون را در شهر اصفهان از واکنش‌هایی که سینتیک کلی آنها از مرتبه سوم است، در نظر گرفت.

مدل‌های نورشیمیایی سه‌بعدی اوپلری مهم‌ترین توصیف‌کننده‌های اثر گسیل  $\text{NO}_x$  و VOC بر کیفیت آزون

بررسی غلظت آزون در هر ناحیه تحت تاثیر غلظت گونه‌های شیمیایی و پارامترهای جغرافیایی است و در هر مختصات جغرافیایی با شرایط متفاوتی از نظر دما، رطوبت، سرعت باد، تابش خورشید و سایر کمیت‌های هواشناختی روبرو هستیم. بنابر شرایط اقلیمی تاثیر هر کدام از این پارامترها می‌تواند نسبت به سایر عوامل جغرافیایی بسیار قوی‌تر یا ضعیف‌تر باشد. بررسی‌های انجام شده (چنگ و سوزیو، 1995؛ برت و همکاران، 1998؛ سوری و همکاران، 2001) غلظت آزون را تحت تاثیر غلظت  $\text{NO}_x$  می‌دانند.

روش‌های متفاوتی در زمینه بررسی غلظت آزون سطح زمین از جمله مدل‌های شبکه عصبی، مسیر پرتابه‌ای و وایزش (رگرسیون) به کار گرفته شده است. مدل‌های شبکه عصبی یا وایزش به کار گرفته شده در مکزیک و ترکیه (گارسیا و همکاران، 2011؛ اوزبای و همکاران، 2011) نیاز به استفاده از چندین پارامتر جوئی و غلظت گونه‌های شیمیایی دارند و تنها به پیش‌بینی غلظت آزون برپایه عوامل جوئی و شیمیایی می‌پردازند. برای بررسی چگونگی تشکیل و سرعت تولید آزون و عوامل موثر بر آن مطالعه سینتیک واکنش‌های نورشیمیایی روشی مناسب برای مطالعه غلظت آزون براساس واکنش‌گرها است. با توجه به رابطه سرعت به دست آمده، تغییرات غلظت آزون تحت تاثیر گونه‌های  $\text{NO}$  و  $\text{NO}_2$  قرار دارد. همچنین دیگر بررسی‌های انجام شده بر روی واکنش‌های نورشیمیایی و عوامل موثر بر غلظت آزون حاکی از آن است که تغییرات غلظت  $\text{NO}_x$  و تابش تاثیر بسیار بیشتری نسبت به تغییرات رطوبت بر غلظت آزون دارد (برت و همکاران، 1998). همچنین بررسی واکنش‌ها در وردسپهر نشان می‌دهد، میزان غلظت  $\text{NO}_x$  های حاصل از فعالیت‌های شهری یکی از مهم‌ترین عوامل در تفاوت

- Chang, T. Y., and Rudy, S. J., 1993, Ozone-precursor relationships: A modelling study of semiempirical relationships: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2213–2219.
- Chang, T. Y., and Suzio M. J., 1995, Assessing ozone-precursor relations based on a smog production model and ambient data: *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **45**, 20–28.
- Daescu, D., 2008, A generalized reaction mechanism for photochemical smog: University of Iowa, Atmospheric Chemistry, **52**, 163.
- Dickerson, R. R., Kondragunta, S., Stenchikov, G., Civerolo, K. L., Doddridge, B. G., and Holben, B. N., 1997, The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog: *Science*, **278**, 827–830.
- Egorova, T., Zubov, V., Jagovkina, S., and Rozanov, E., 1999, Lightning production of NO<sub>x</sub> and ozone: *Physics and Chemistry of the Earth, Part C: Solar, Terrestrial & Planetary Science*, **24**, 473–479.
- Gallardo, L., and Cooray, V., 1996, Could cloud-to-cloud discharges be as effective as cloud-to-ground discharges in producing NO<sub>x</sub>? *Tellus*, **48(B)**, 641–651.
- Gracia, I., Rodriguez, J., and Tenorio, Y. M., 2011, Artificial neural network models for prediction of ozone concentrations in Guadalajara, Mexico: *Air Quality — Models and Applications*, **19**, 89–96.
- Hess, G. D., Carnovale, F., Cope, M. E., and Johnson, M., 1991, The evaluation of some photochemical smog reaction mechanism — I. Temperature and initial composition effects: *Atmospheric Environment*, **26(A)**, 625–641.
- IPCC, 1995, *Climate Change 1995, A report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Radiative forcing of climate change*: Cambridge University Press, 63 pp.
- Krishnamurthy, N., Vallinayagam, P., and Madhavan, D., 2014, *Engineering Chemistry*: PHI Learning, 300 pp.
- Levine, I. N., 2002, *Physical Chemistry*: Fifth ed., Vol. 2, Mc-Graw Hill, 986 pp.
- Özbay, B., Keskin, G. A., Doğruparmak, S. C., and Ayberk, S., 2011, Multivariate methods for ground-level ozone modeling: *Atmospheric Research*, **102**, 57–65.
- Syri, S., Amann, M., Schöpp, W., and Heyes, C., 2001, Estimating long-term population exposure to ozone in urban areas of Europe: *Environmental Pollution*, **113**, 59–69.
- هوا هستند. اگرچه عدم قطعیت‌های مهمی در نتایج به‌دست آمده از مدل‌ها به دلیل عدم قطعیت‌های بزرگ در داده‌های ورودی مدل و مشکلات موجود در نمایش دقیق فرایندهای ورود سپهری ارائه شده باقی می‌ماند. بنابراین نگرشی دیگر بر ارتباط مواد موثر در تشکیل آزون (غلظت‌های NO<sub>x</sub>) فرمول‌های نیمه تجربی ارائه شده توسط جانسون هستند که مدل تولید دودمه SPM نامیده می‌شوند (چنگک و سوزیو، 1995). SPM استفاده شده در این پژوهش گسیل NO را به تشکیل دودمه با استفاده از غلظت‌های NO و O<sub>3</sub> مشاهده شده مرتبط می‌سازد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که تولید دودمه (SP<sub>t</sub>) از رابطه‌ای غیرخطی و درجه دوم نسبت به زمان در هر دو بازه زمانی پیروی کرده است. بازه زمانی 9-12 درون بازه بزرگ‌تر 6-15 قرار دارد و می‌توان ساعت‌های 9-12 را به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از بازه بزرگ‌تر در نظر گرفت. زیرمجموعه می‌تواند برخی خواص مجموعه بزرگ‌تر (ساعت‌های 6-15) را نیز داشته باشد و بنابر ضرایب عبارت درجه سوم در ساعت‌های 9-12 می‌توان نتیجه گرفت که تولید دودمه در ساعت‌های دیگر تغییراتی شبیه به کل روز داشته و از یک روند پیروی می‌کند.

## منابع

غیاث‌الدین، م.، 1385، آلودگی هوا، منابع، اثرات و کنترل: انتشارات دانشگاه تهران.

- Barrett, L. A., Bunce, N. J., and Gillepsie, T. J., 1998, Estimation of tropospheric ozone production using concentrations of hydrocarbons and NO<sub>x</sub> and a comprehensive hydrocarbon reactivity parameter: *J. Photochemistry and Photobiology*, **113**, 1–8.
- Brasseur, G., and Solomon, S., 2005, *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*: Springer, 646 pp.
- Blanchard, C. L., 2000, Ozone process insights from field experiment — Part III: Extent of reaction and ozone formation: *Atmospheric Environment*, **34**, 2035–2043.

## Estimation of ground level ozone and photochemical smog production using concentrations of $\text{NO}_x$ and $\text{O}_3$ in Isfahan

Farideh Canaani<sup>1</sup>, Mostafa Fazli<sup>\*2</sup>, and Victoria Ezzatian<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. Sc. Graduate of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Physical Chemistry Group, Department of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Isfahan Meteorological Office, Isfahan, Iran

(Received: 22 June 2015, Accepted: 25 September 2016)

### Summary

The concentration of ground-level ozone is the result of thousands of complex chemical reactions. Basically, an increase of ozone concentration occurs in the presence of  $\text{NO}_x$ , VOCs, and the sun's radiation. This study deals with analyzing the ground-level ozone in Isfahan city from November 22 to December 21 (a full solar month) in 2009. According to the observations made by the Isfahan Meteorological Organization, photochemical smog was visible over the city during this month. The data used in this study include  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{O}_3$  concentrations and the meteorological variables of temperature, relative humidity and wind speed which have been measured in Isfahan in 2009. The analyses were carried out for the sunshine hours in two time periods of 9 to 12 am and 6 am to 15 pm whose main characteristics are:

A) During 6–15 period: the sun rises from 6 am and by becoming closer to the dusk, i.e. about 15 pm, both the radiation intensity, and temperature decrease;

B) During 9–12 period: the higher temperature, radiation intensity, and traffic are the effective factors in the emission of pollutants when compared to the other hours of the day.

The days under study are classified based on maximum, minimum and average ozone concentration. In order to analyze the tropospheric ozone and smog creation, in this study, the photochemical and semi-empirical models were used. The kinetic and mechanism of a number of photochemical reactions effective in ozone formation were taken into account in order to analyze the changes in ozone concentration. Calculations were carried out by using the Excel and Matlab software programs. Making use of the steady-state approximation method and considering oxygen atom in the steady state, the reaction rates have been computed. The differential relation obtained ( $d[\text{O}_3]/dt = k_2k_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$ ) is a function of three variables of  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_3$  concentrations. The amounts of reaction rate ( $d[\text{O}_3]/dt$ ) and also the rate constants  $k_2k_1$  and  $k_3$  were also calculated. Analysis of the experimental relation between the activation energy and the results obtained from calculations indicate that the reactions that take place in the troposphere can be considered rank 3 reactions. In the troposphere, the quantum of energy ( $h\nu$ ), which is released in some reactions, is very strong. The activation energies obtained for all days of this study include negative values, and this confirms the fact that the energy of the photons of the sun is needed to change  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_2$  to  $\text{O}_3$  in the troposphere. Based on the negative activation energies obtained, we can consider the reaction  $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$  as the mechanism for the tropospheric ozone production in Isfahan.

The creation of photochemical smog,  $SP(t)$  with  $t$  denoting the time, during the mentioned days was studied based on the Jonson's semi-empirical model. The relations obtained based on the changes in  $\text{NO}$  and  $\text{O}_3$  concentrations with respect to time show that smog creation follows a quadratic nonlinear relation.

In general, the increase of the concentration of pollutants on the ground as a result of photolysis reactions has led to the production of ozone concentrations. The results achieved from the analysis of reaction rate, smog creation, and the resulting curves indicate that ozone concentration has not been uniformly increasing or decreasing during the studied days, but there were both the increasing and decreasing trends. In general, the photochemical reactions taken place in the atmosphere of Isfahan city have caused both production and loss of ozone. Consequently, the investigation showed that the changes of the ozone concentrations under the effects of the solar radiation followed the same pattern in autumn 2009. On the other hand, the changes in the ozone concentration on the ground level caused changes in smog creation during the studied time. With regard to the above-mentioned arguments and on the basis of the effect of nearly the same conditions, a constant process prevailed. It could be predicted that this pattern will be the same in the future years.

**Keywords:** tropospheric ozone, ozone reaction rate, activation energy, photochemical model, smog production algorithm

\*Corresponding author: