

تحلیل ارتباط بین ازن سطحی و اکسیدهای نیتروژن در هوای شهر تبریز

ناهیده محمدی^۱، خالد ظروفچی بنیس^۲، مسعود شاکری^۳، محمد شاکر خطیبی^{۴*}، اسماعیل فاتحی فر^۵، امیر محمودیان^۶

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
^۲ کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی سهند
^۳ کارشناس ارشد مهندسی شیمی، اداره کل محیط زیست استان آذربایجان شرقی
^۴ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات سلامت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
^۵ استاد دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی سهند
^۶ کارشناس بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

(دریافت: ۹۴/۶/۲۲، پذیرش: ۹۴/۱۲/۳، نشر آنلاین: ۹۴/۱۲/۴)

چکیده

ازن سطحی از اجزاء اصلی تشکیل اسماگ فتوشیمیایی در حضور اکسیدهای نیتروژن و ترکیبات آلی فرار به شمار می‌رود. این مطالعه با هدف تحلیل تغییرات غلظت ازن سطحی و ارتباط آن با تغییرات غلظت NO_x در شهر تبریز با استفاده از داده‌های روزانه غلظت ازن و NO_x در سه ایستگاه راه‌آهن، میدان نماز و آبرسان انجام شده است. بر اساس نتایج، تغییرات روزانه ازن و NO_x تحت تأثیر شدید تغییرات فصلی و موقعیت ایستگاه بوده و در تمامی فصول، بالاترین غلظت‌های ازن و NO_x به ترتیب در ساعات ۱۲ تا ۱۹ (۴۹/۶ ppb) و در ساعات ۱۸ تا ۲۲ (۲۲۱/۴ ppb) و پایین‌ترین غلظت‌های ازن و NO_x به ترتیب در ساعات ۷ تا ۹ (۴/۵ ppb) و در ساعات ۲ تا ۶ (۵/۵ ppb) رخ داده و در هر سه ایستگاه، بالاترین مقادیر غلظت ازن و NO_x به ترتیب در فصول تابستان و پاییز و پایین‌ترین مقادیر غلظت ازن و NO_x به ترتیب در فصول زمستان و تابستان ثبت شده است. بررسی ارتباط بین ازن سطحی و NO_x در شهر تبریز که مطابقت خوبی با مطالعات صورت گرفته در شهرهای مختلف دارد، نشان داد که غلظت NO_x با افزایش فعالیت‌های انسانی و حجم ترافیک به بیشترین مقدار خود می‌رسد و بیشترین نسبت اختلاط ازن نیز در کمترین مقدار NO_x رخ می‌دهد. با شروع روز و افزایش شدت تابش خورشید، اکسیداسیون NO_x نیز افزایش می‌یابد. در طول روز الگوی تغییرات غلظت NO_x برعکس ازن می‌باشد، به طوری که در طول صبح بیشترین و در هنگام ظهر و بعد از ظهر کمترین مقدار را دارد.

کلیدواژه‌ها: تبریز، ازن سطحی، اکسیدهای نیتروژن، آلودگی هوا

۱- مقدمه

سلامت انسان داشته باشد (USEPA، ۲۰۱۳؛ Im و همکاران، ۲۰۱۳؛ Susaya و همکاران، ۲۰۱۳).

اگر چه ازن سطحی حدود ۱۰ درصد کل ازن اتمسفری را تشکیل می‌دهد، با این حال، نقش بسزایی در تغییرات آب و هوایی و ویژگی‌های بیولوژیکی و شیمی جو دارد و به واسطه جذب تابش‌های با طول موج بلند ساطع شده از سطح زمین در زمره گازهای گلخانه‌ای قرار می‌گیرد. ازن سطحی یکی از مهم‌ترین اکسیدان‌های فتوشیمیایی موجود در جو است که در اثر واکنش بین اکسیدهای نیتروژن (NO_x) و ترکیبات آلی فرار (VOC) در حضور تابش نور خورشید ایجاد می‌شود. بر اساس

آلودگی هوا به عنوان یکی از چالش‌های زیست‌محیطی جدی در نقاط شهری به شمار می‌رود (محمدی و همکاران، ۱۳۹۵؛ Shakerkhatibi و همکاران، ۲۰۱۵ الف). در حالی که ازن موجود در استراتوسفر در غلظت‌های ۸-۲۰ ppm، انسان را در مقابل خطرات اشعه ماوراء بنفش محافظت می‌کند، ازن تروپوسفری یا ازن سطحی که از دو منبع اصلی شامل ریزش ازن استراتوسفری به تروپوسفر و واکنش‌های فتوشیمیایی در حضور برخی آلاینده‌های هوا به وجود می‌آید، می‌تواند اثرات منفی بر

* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۴۱-۳۳۳۵۵۹۵۲

با مطالعه تغییرات روزانه و فصلی غلظت ازن سطحی و NO_x با استفاده از اطلاعات دو دهه در مناطق شرقی ایالات متحده، کاهش غلظت ازن سطحی به میزان 6 ppb در هر دهه را گزارش کرده‌اند که در نتیجه کاهش شدید انتشار NO_x از نیروگاه‌های برق در طول این دو دهه بوده است. بر این اساس، در ماه‌های زمستان و اوایل بهار، افزایش غلظت ازن مشاهده شده است. در تحقیق دیگری، تغییرات فصلی ازن سطحی و پیش‌سازهای آن در یک منطقه شهری در هند مورد بررسی قرار گرفته که نتایج آن حاکی از بیشینه بودن مقادیر ازن در فصل تابستان و در نیم-روز به دلیل واکنش‌های فتوشیمیایی آلاینده‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی مختلف از قبیل فعالیت‌های صنعتی و دود اتومبیل‌ها می‌باشد (Lal و همکاران، ۲۰۰۰). تحقیق دیگری به منظور آنالیز ازن در مناطق شهری و روستایی در مالاکای اسپانیا انجام شده که نشان می‌دهد مقادیر ازن سطحی در مناطق روستایی در مقایسه با مناطق شهری بیشتر بوده همچنین، تغییرات فصلی حاکی از بیشینه بودن مقدار ازن در تابستان و کمینه آن در زمستان می‌باشد (Duenas و همکاران، ۲۰۰۴). تحقیقات دیگر انجام شده نشان دهنده وجود همبستگی مثبت معنی‌دار بین مقادیر ازن سطحی و عرض جغرافیایی در تمام فصول سال بوده و این همبستگی در فصل‌های زمستان و بهار قوی‌تر از سایر فصل‌ها گزارش شده است. همچنین، در فصل‌های تابستان و پاییز، همبستگی منفی معنی‌داری بین مقادیر ازن و ارتفاع برقرار بوده و این همبستگی در تابستان قوی‌تر از پاییز گزارش شده است. از جمله تحقیقات دیگری که نشان‌دهنده بیشینه بودن مقدار ازن در فصول تابستان و بهار و کمینه بودن آن در زمستان می‌باشد، می‌توان به نتایج تحقیقات Latif و همکاران (۲۰۱۲) در مالزی و Bloomer و همکاران (۲۰۱۰) در امریکا اشاره نمود.

با وجود تحقیقات متعدد انجام شده که به چند مورد از آن‌ها اشاره گردید، بررسی‌های معتبری در خصوص ارتباط بین ازن سطحی و NO_x و نیز تأثیر پارامترهای مختلف بر غلظت این دو آلاینده در مناطق شهری ایران انجام نشده است. با توجه به این که آلودگی هوا به عنوان یکی از مشکلات اصلی کلانشهرهای کشور به شمار می‌رود، تحلیل و آنالیز روند تغییرات آلاینده‌ها و ارتباط آن‌ها با یکدیگر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده است که در این میان، بررسی ارتباط بین تغییرات NO_x و ازن سطحی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. لذا، این مطالعه با هدف تعیین نحوه تغییرات روزانه و فصلی ازن سطحی و NO_x و ارتباط آن‌ها با یکدیگر در هوای شهر تبریز در طول سال‌های ۸۸ تا ۹۰ انجام شده است.

گزارش سازمان محیط زیست اتحادیه اروپا، غلظت ازن سطحی از سال ۱۹۰۰ تا ۱۹۹۸ به بیش از دو برابر افزایش یافته است. پتانسیل اکسیدکنندگی بالای ازن باعث بروز مشکلات جدی تنفسی در انسان می‌شود. همچنین، تنفس ازن می‌تواند مشکلاتی از جمله درد سینه، سوزش گلو و چشم، حملات آسمی، برونشیت، آمفیزم و سردرد را در پی داشته باشد (USEPA، ۲۰۱۳؛ Susaya و همکاران، ۲۰۱۳؛ Shakerkhatibi و همکاران، ۲۰۱۵؛ اصغری جعفرآبادی و همکاران، ۱۳۹۴).

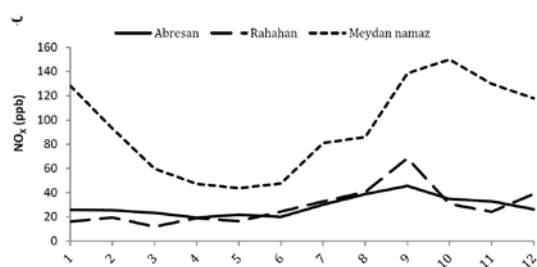
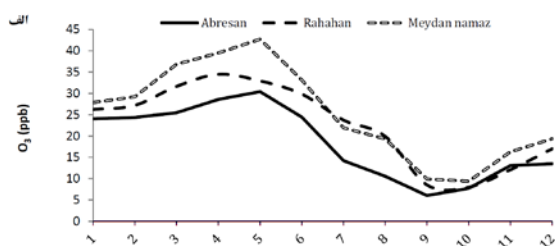
در خصوص روند تغییرات غلظت ازن سطحی در نقاط شهری مختلف دنیا گزارش‌های متعددی در چند دهه گذشته منتشر شده است که نتایج حاکی از روند افزایشی شدید غلظت ازن سطحی در نقاط شهری مورد مطالعه بوده است. در مطالعه‌ای که در ۷ شهر بزرگ کره جنوبی بین سال‌های ۱۹۸۹ تا ۲۰۱۰ انجام شد، افزایش $69 \pm 11\%$ درصدی غلظت میانگین سالانه ازن در طول ۲۲ سال گزارش شده و یکی از دلایل مهم آن، افزایش غلظت اکسیدهای نیتروژن در هوای شهرهای مورد مطالعه عنوان شده است (Susaya و همکاران، ۲۰۱۳). در مطالعه دیگری در برزیل، غلظت ازن سطحی از ۱۹۸۹ تا ۱۹۹۵ به بیش از دو برابر افزایش یافته است (از حدود ۱۵ به 36 ppb) (Kirchhoff، ۱۹۹۶).

مطالعات متعددی نیز در خصوص تغییرات غلظت ازن سطحی و NO_x در نقاط مختلف دنیا انجام شده است. در یکی از مطالعات انجام شده، تغییرات ازن سطحی و NO_x در مناطق شهری، نیمه شهری و روستایی استانبول بین سال‌های ۲۰۰۷ تا ۲۰۰۹ مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، بالاترین غلظت-های ازن در طول شبانه‌روز مربوط به ساعات بعد از ظهر و پایین-ترین غلظت‌ها مربوط به ساعات اولیه صبح بوده ضمن این که، مقادیر میانگین ماهانه نسبت اختلاط ازن از فروردین ماه شروع به افزایش نموده و در مرداد ماه به حداکثر مقدار در مناطق شهری (25 ppb) و مناطق نیمه روستایی (30 ppb) رسیده است. همچنین، مقادیر نسبت اختلاط ازن در تعطیلات آخر هفته در تمام مناطق تا ۲۸ درصد بیشتر از مقادیر ثبت شده در روزهای دیگر هفته بوده که یکی از دلایل آن کاهش غلظت NO_x در تعطیلات آخر هفته گزارش شده است (Im و همکاران، ۲۰۱۳).

در مطالعه دیگری در هند، تغییرات غلظت ازن سطحی و NO_x مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دهنده وجود غلظت-های حداکثر ازن در ساعات بعدازظهر ($10/4 \text{ ppbv} \pm 30/3$) و مقادیر حداقل در ساعات اولیه صبح ($0/7 \text{ ppbv} \pm 3/2$) بوده و برخلاف نتایج مطالعه قبلی، در این مطالعه، حداکثر مقادیر نسبت اختلاط ازن در فصل زمستان گزارش شده است (Nishanth و همکاران، ۲۰۱۲). Bloomer و همکاران (۲۰۱۰)

۲- مواد و روش‌ها

را در هر ایستگاه نشان می‌دهد. استاندارد هوای پاک ایران برای حداکثر غلظت یک ساعته ازن و دی اکسید نیتروژن به ترتیب ۸۰ و ۱۰۰ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد بیشترین دفعات تجاوز از استانداردهای هوای پاک برای ازن و دی اکسید نیتروژن در میدان نماز رخ داده است که علت آن ترافیک بیشتر و نزدیکی ایستگاه به خیابان اصلی می‌باشد. در ایستگاه راه آهن و آبرسان که محل ایستگاه از محل وقوع ترافیک‌های سنگین فاصله دارد و نیز محوطه اطراف ایستگاه امکان جریانات هوایی را سلب نمی‌کند، تعداد دفعات تجاوز به مراتب کمتر بوده است.



شکل ۱- میانگین ماهانه غلظت طی دوره سه ساله از ۱۳۸۸ تا ۱۳۹۰: الف) ازن، ب) NO_x

جدول ۱- تعداد دفعات تجاوز از استانداردهای هوای پاک ایران

	آبرسان		راه آهن		میدان نماز	
	NO ₂	O ₃	NO ₂	O ₃	NO ₂	O ₃
فروردین	۰	۱	۱	۱	۳۰۵	۲
اردیبهشت	۰	۰	۴	۶	۱۰۲	۱
خرداد	۰	۰	۱	۴	۲	۸
تیر	۰	۰	۲	۵	۴	۶
مرداد	۰	۰	۰	۳	۵	۰
شهریور	۰	۰	۲	۳	۱۱	۸
مهر	۰	۰	۲	۴	۱۴	۰
آبان	۰	۰	۰	۰	۸	۰
آذر	۰	۰	۰	۰	۵۲	۰
دی	۰	۰	۰	۰	۵۴	۰
بهمن	۰	۰	۰	۰	۱۳	۰
اسفند	۰	۰	۰	۰	۳۳	۰

شهر تبریز در شمال غرب ایران در منطقه کوهستانی با اقلیم نیمه خشک در ارتفاع ۱۳۵۱ متر از سطح دریا واقع شده است. این کلانشهر با بیش از ۱/۵ میلیون نفر جمعیت دارای ۳۲۴ km² مساحت بوده و دمای حداقل، میانگین و حداکثر در طول سال به ترتیب ۱۵-، ۱۳، و ۳۸ °C می‌باشد. حداقل ساعات آفتابی ۱۱۴/۳ ساعت در آبان ماه و حداکثر آن ۳۵۳/۸ ساعت در مرداد ماه اتفاق می‌افتد.

در مجموع، تعداد ۶ ایستگاه ثابت سنجش آلاینده‌های هوا در شهر تبریز به منظور ثبت اطلاعات آلاینده های شاخص از سال ۱۳۸۳ مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به این که ثبت اطلاعات مربوط به ازن سطحی در سه ایستگاه راه آهن، میدان نماز و آبرسان بین سال‌های ۸۸ تا ۹۰ تقریباً به طور کامل انجام شده است، داده‌های مربوط به این ۳ ایستگاه مبنای تجزیه و تحلیل در این مطالعه قرار گرفته است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- میانگین ماهانه غلظت ازن

مقادیر میانگین ماهانه غلظت ازن در هر سه ایستگاه در بازه زمانی سال ۱۳۸۸ تا ۱۳۹۰ در شکل (الف-۱) ارائه شده است. بالاترین مقادیر ازن در ایستگاه میدان نماز (۴۲/۷ ppb) مربوط به مرداد ماه، در ایستگاه راه آهن (۳۴/۵ ppb) مربوط به تیر ماه و در ایستگاه آبرسان (۳۰/۴ ppb) مربوط به مرداد ماه می‌باشد. با بررسی شکل (ب-۱)، ملاحظه می‌گردد که پایین‌ترین مقادیر NO_x در هر سه ایستگاه مربوط به ماه‌های دارای حداکثر غلظت ازن بوده است. این بدین معنی است که در مواقع گرم سال به ویژه در ماه‌های تیر و مرداد، شرایط برای تشکیل ازن در هر سه ایستگاه فراهم بوده که دمای مناسب، تابش خورشید و وجود زمان کافی برای انجام واکنش‌های فتوشیمیایی منجر به تولید ازن از مهم‌ترین این عوامل به شمار می‌روند. همچنین، شکل (الف-۱) نشان می‌دهد که روند افزایش غلظت ازن از فروردین شروع و تا مرداد ادامه داشته و متعاقباً، روند کاهش غلظت ازن از مرداد شروع و تا دی ادامه می‌یابد. پایین‌ترین مقادیر غلظت ازن نیز در ایستگاه‌های میدان نماز و راه آهن به ترتیب ۹/۴ و ۸ ppb در دی ماه و در ایستگاه آبرسان (۶ ppb) در آذر مشاهده شده است. نتایج مشابهی توسط Im و همکاران (۲۰۱۳) در نواحی مختلف استانبول ارائه شده است.

به منظور بررسی میزان تجاوز غلظت آلاینده ازن و دی اکسید نیتروژن از استانداردهای محیط زیستی، داده‌های مربوط به سال ۹۰ (میانگین یک ساعته) مورد استفاده قرار گرفت. جدول (۱) تعداد دفعات تجاوز از استانداردهای هوای پاک ایران

۳-۲- تغییرات روزانه و فصلی مقادیر ازن

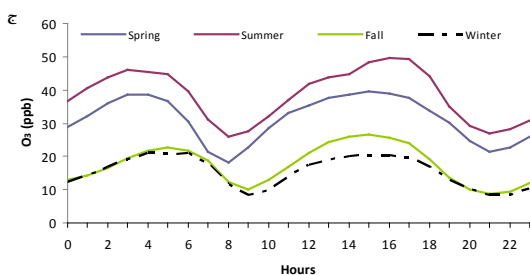
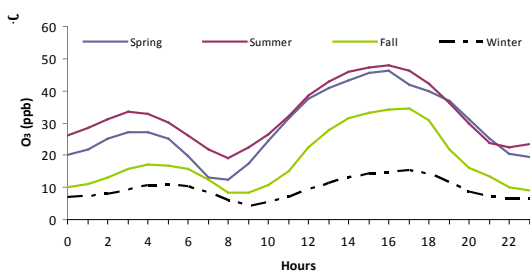
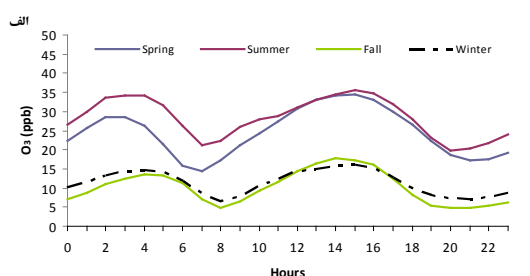
تغییرات روزانه غلظت ازن در فصول مختلف سال به صورت میانگین غلظت طی سال‌های مورد مطالعه در سه ایستگاه آبرسان، راه‌آهن و میدان نماز در شکل (۲) نشان داده شده است. بر این اساس مشاهده می‌شود که تغییرات روزانه ازن در هر سه ایستگاه به شدت تحت تأثیر فصول سال بوده و غلظت ازن در تمامی ساعات شبانه‌روز در فصول تابستان و بهار نسبت به فصول سرد سال بالاتر بوده است که می‌تواند علل مختلفی همچون دمای بالاتر، طولانی بودن روز، تابش شدیدتر خورشید و تغییر زاویه تابش داشته باشد (Nishanth و همکاران، ۲۰۱۲).

در هر سه ایستگاه، بیشترین مقادیر ازن در طی ساعات بعد از ظهر و کمترین مقادیر در طی ساعات اولیه صبح در تمام فصول سال مشاهده شد. نتایج مشابهی در مطالعه انجام شده توسط Im و همکاران (۲۰۱۳) در نواحی مختلف استان بول گزارش شده است. البته با بررسی شکل‌های (۲-الف) و (۲-ج) ملاحظه می‌گردد که نقاط پیک دیگری در طول ساعات شبانه‌روز در فصول تابستان و بهار طی ساعات نیمه شب وجود دارد که متفاوت با نتایج ارائه شده توسط Im و همکاران (۲۰۱۳) در نواحی مختلف استان بول بوده است. با توجه به این که این موضوع در هر سه ایستگاه مورد مطالعه، قابل مشاهده می‌باشد و با در نظر گرفتن این که نمودارها بر اساس تعداد داده‌های زیاد (سه ساله) رسم شده و احتمال خطای انسانی یا ابزاری بسیار اندک است. بررسی الگوهای تغییر غلظت در فصل‌های مختلف نشان می‌دهد که مقادیر کمینه غلظت ازن در ساعات شبانه رخ می‌دهد. روند افزایشی غلظت از ساعت ۸-۷ شروع می‌شود و غلظت در ساعات ۱۷-۱۵ به مقدار بیشینه خود می‌رسد و سپس شروع به کاهش می‌کند. این الگوی سینوسی به تشکیل فتوشیمیایی ازن مربوط می‌باشد که به پارامترهای مختلفی از قبیل غلظت اکسیدهای نیتروژن، دمای هوا و تابش خورشیدی وابسته است.

واکنش فوتولیز $NO_2 + hv \rightarrow O + NO$ که در حضور نور خورشید و در طول روز رخ می‌دهد، با تولید رادیکال اکسیژن و طی واکنش $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ منجر به تولید ازن می‌شود. واکنش $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$ که اصطلاحاً واکنش تیتراسیون نامیده می‌شود و در طول شب و روز نیز رخ می‌دهد باعث حذف و تعادل ازن می‌شود (Calvert و همکاران، ۲۰۱۵). بنابراین در طول شب (پس از غروب خورشید) تولید ازن از طریق واکنش‌های اول و دوم متوقف شده و با رخ دادن واکنش تیتراسیون، غلظت ازن کاهش پیدا می‌کند. لازم به ذکر است که با توجه به سه واکنش ذکر شده، افزایش غلظت ازن غیر ممکن است، در صورتی که مقدار آن در طول روز افزایش می‌یابد. علت این امر واکنشی است که هم‌زمان با واکنش تیتراسیون رقابت

می‌کند. در این واکنش، رادیکال‌های آلکیل پروکسی با NO واکنش داده و نقش اکسیداسیون ازن را تضعیف می‌کند. در طی این رقابت، ازن کمتر مصرف شده و غلظت آن افزایش می‌یابد (Im و همکاران، ۲۰۱۳؛ Turco و همکاران، ۱۹۹۷). علت افزایش غلظت ازن در فصل بهار و تابستان نیز مساعده شدن پارامترهای تولید فتوشیمیایی ازن و انتقال ازن از جو بالا می‌باشد (Im و همکاران، ۲۰۱۳).

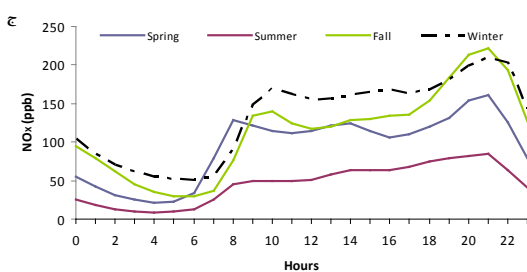
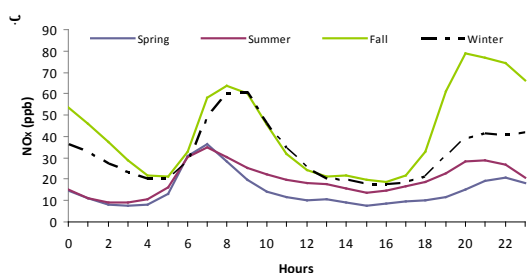
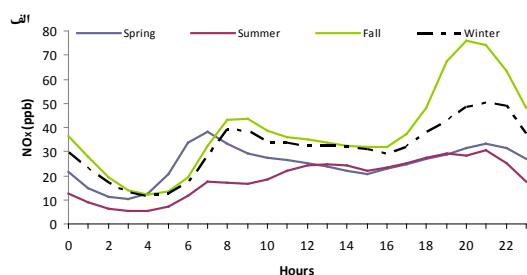
پیک غلظتی ۲-۴ در ساعات شبانه بهار و تابستان نیز به عوامل مختلفی که ذکر شد وابسته است. البته عوامل دیگری همچون کاهش ارتفاع اختلاط و تغییر رژیم باد در ساعات شبانه نیز می‌توانند در این پدیده موثر باشند (Adame و همکاران، ۲۰۰۸).



شکل ۲- تغییرات روزانه غلظت ازن در فصول مختلف در سال‌های ۱۳۸۸ تا ۱۳۹۰: الف) ایستگاه آبرسان، ب) ایستگاه راه‌آهن، ج) ایستگاه میدان نماز

با توجه به شکل (۲-الف)، حداکثر غلظت ازن در ایستگاه آبرسان ۳۵/۵ ppb در تابستان (ساعت ۱۵)، ۳۴/۶ ppb در بهار (ساعت ۱۵)، ۱۶ ppb در زمستان (ساعت ۱۵) و ۱۷/۷ ppb در پاییز (ساعت ۱۴) ثبت شده است. با توجه به شکل (۲-ب)،

کانور هند ارائه شده است. به‌طور کلی، افزایش غلظت NO_x در طول روز مربوط به فعالیت‌های انسانی و ترافیک می‌باشد. در طول شب نیز با کاهش ارتفاع اختلاط، آلاینده‌ها در لایه سطحی کم ارتفاعی به تله می‌افتند که می‌تواند به خصوص در فصل زمستان باعث افزایش نسبت اختلاط شود (Im و همکاران، ۲۰۱۳؛ Nishanth و همکاران، ۲۰۱۲).



شکل ۳- تغییرات روزانه غلظت NO_x در فصول مختلف در سال‌های ۱۳۸۸ تا ۱۳۹۰: الف) ایستگاه آبرسان، ب) ایستگاه راه‌آهن، ج) ایستگاه میدان نماز

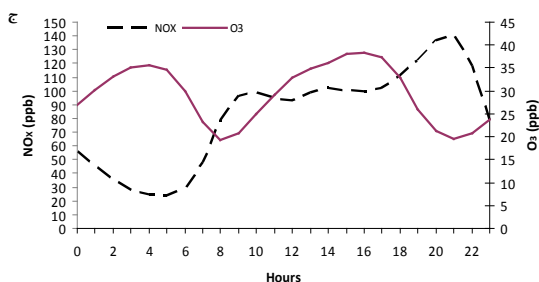
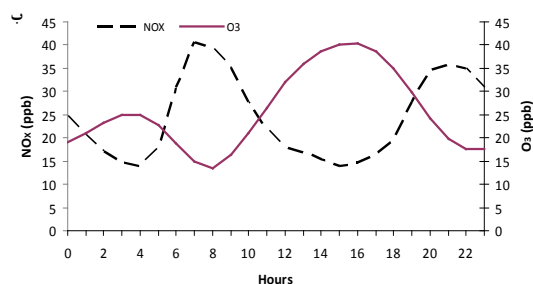
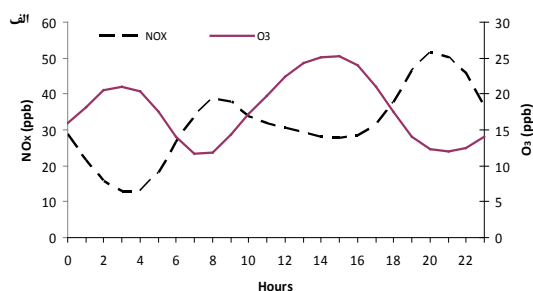
۳-۴- تغییرات غلظت ازن در مقابل اکسیدهای نیتروژن
تغییرات غلظت ازن سطحی و NO_x در طول شبانه‌روز بدون در نظر گرفتن فصول مختلف سال با استفاده از داده‌های سال‌های ۱۳۸۸ تا ۱۳۹۰ در شکل (۴) ارائه شده است. همان گونه که ملاحظه می‌گردد، در تمامی ایستگاه‌ها روند تغییرات این دو آلاینده مشابه بوده به طوری که در حضور نور خورشید با کاهش NO_x غلظت ازن به حداکثر رسیده است. این روند مشابه با روند تغییرات این دو آلاینده در بررسی انجام شده توسط Im و همکاران (۲۰۱۳) در نواحی مختلف استانبول می‌باشد.

حداکثر غلظت ازن در ایستگاه راه‌آهن $48/1$ ppb در تابستان (ساعت ۱۶)، $46/1$ ppb در بهار (ساعت ۱۶)، $15/3$ ppb در زمستان (ساعت ۱۷) و $34/6$ ppb در پاییز (ساعت ۱۷) مشاهده شده است. همچنین، با توجه به شکل (۲-ج)، حداکثر غلظت ازن در ایستگاه میدان نماز $49/6$ ppb در تابستان (ساعت ۱۶)، $39/5$ ppb در بهار (ساعت ۱۴ و ۱۵)، $20/9$ ppb در زمستان (ساعت ۴ تا ۶ و ۱۵ تا ۱۶) و $26/6$ ppb در پاییز (ساعت ۱۵) ثبت شده است. در مجموع ملاحظه می‌گردد که بالاترین غلظت‌های ازن مربوط به ایستگاه‌های میدان نماز و راه‌آهن در فصل تابستان و پایین‌ترین غلظت‌های ازن مربوط به ایستگاه آبرسان $4/8$ ppb در فصل پاییز (ساعت ۲۰) و $6/5$ ppb در فصل زمستان (ساعت ۸) بوده است. با توجه به این که حجم ترافیک در محدوده میدان نماز معمولاً بیش از دو ایستگاه دیگر می‌باشد، بالا بودن نسبی غلظت ازن در ساعات مختلف شبانه‌روز و فصول مختلف سال را می‌توان به این موضوع نسبت داد.

۳-۳- تغییرات روزانه و فصلی غلظت اکسیدهای نیتروژن

تغییرات روزانه غلظت اکسیدهای نیتروژن در فصول مختلف سال در سه ایستگاه مورد مطالعه در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۳)، افزایش غلظت NO_x در تمامی ایستگاه‌ها از ساعت ۱۷ شروع و در ساعات ۲۰ تا ۲۱ به حداکثر رسیده و با شروع روند کاهشی در ساعات ۳ تا ۶ به حداقل مقادیر می‌رسد. در ادامه، روند افزایشی دیگری نیز از ساعت ۶ شروع و با ایجاد مقادیر پیک دیگری در ساعات ۸ تا ۹ مجدداً روند کاهشی پیدا می‌کند. حداکثر مقادیر NO_x در طول شبانه‌روز در فصول سرد اتفاق افتاده به طوری که بیشترین غلظت در ایستگاه‌های آبرسان، راه‌آهن و میدان نماز به ترتیب ۷۹، ۷۶ و $221/4$ ppb در فصل پاییز در بازه زمانی ساعات ۲۰ تا ۲۱ مشاهده شده است. حداقل مقادیر غلظت NO_x نیز در ایستگاه‌های آبرسان، راه‌آهن و میدان نماز به ترتیب $5/5$ ppb در تابستان، $7/4$ ppb در بهار و $9/1$ ppb در تابستان بوده است. در مجموع، ایستگاه میدان نماز در تمامی ساعات شبانه‌روز و در تمامی فصول سال غلظت‌های به مراتب بالاتری را نسبت به دو ایستگاه دیگر ثبت کرده است. همان گونه که قبلاً نیز اشاره گردید، حجم تردد بالای وسایط نقلیه موتوری و شدت بیشتر ترافیک در این منطقه را می‌توان از عوامل اصلی ایجاد غلظت‌های بالاتر NO_x عنوان کرد. اختلاط محدود هوا به سبب وجود ساختمان‌های منظم ۴ طبقه در هر دو طرف خیابان در محدوده ایستگاه میدان نماز نیز ممکن است در بالا بودن غلظت NO_x و دیگر آلاینده‌ها در محدوده این ایستگاه مؤثر باشد. روند مشابهی برای تغییرات NO_x در مطالعات صورت گرفته در استانبول و

می‌باشد، مشاهده شده است. همبستگی مشابهی در ایستگاه‌های نزدیک به ترافیک و دورتر در مطالعات صورت گرفته در شهر استانبول گزارش شده است. همبستگی بین ازن و NOx در ایستگاه نزدیک به ترافیک و ایستگاهی که فاصله بیشتری از خیابان‌های اصلی شهر استانبول دارد به ترتیب ۰/۵۶- و ۰/۴۶- گزارش شده است (Im و همکاران، ۲۰۱۳)، که با نتایج شهر تبریز مطابقت خوبی دارد.



شکل ۴- تغییرات روزانه غلظت ازن و NOx در سال‌های ۱۳۸۸ تا

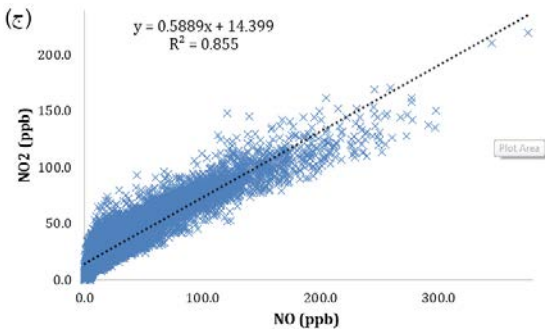
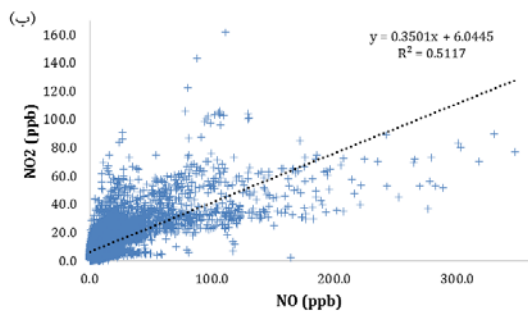
۱۳۹۰: الف) ایستگاه آبرسان، ب) ایستگاه راه‌آهن،

ج) ایستگاه میدان نماز

شکل (۶) نمودار پراکندگی NO2 بر حسب NO را در ایستگاه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد. همبستگی و نسبت بالای NO/NO2 به دلیل یکسان بودن منبع NO و NO2 می‌باشد (Im و همکاران، ۲۰۱۳؛ Susaya و همکاران، ۲۰۱۳؛ Nishanth و همکاران، ۲۰۱۲). بیشترین همبستگی (r = ۰/۹۱) و نسبت NO/NO2 در ایستگاه میدان نماز می‌باشد که دلالت بر منبع یکسان این دو آلاینده یعنی ترافیک است. همبستگی در ایستگاه آبرسان (r = ۰/۸۵) و در ایستگاه راه‌آهن (r = ۰/۶۴) کمتر از

همچنین، با توجه به شکل (۴)، بیشترین مقادیر غلظت ازن در ایستگاه‌های آبرسان، راه‌آهن و میدان نماز به ترتیب ۲۵/۳ در ساعت ۱۵، ۴۰/۴ ppb در ساعت ۱۶ و ۳۸/۳ ppb در ساعت ۱۶، بیشترین مقادیر غلظت NOx در ایستگاه‌های آبرسان، راه‌آهن و میدان نماز به ترتیب ۵۱/۳ ppb در ساعت ۲۰، ۴۰/۷ ppb در ساعت ۷ و ۱۴۰/۷ ppb در ساعت ۲۱، کمترین مقادیر غلظت ازن در ایستگاه‌های آبرسان، راه‌آهن و میدان نماز به ترتیب ۱۱/۷ ppb در ساعت ۷، ۱۳/۶ ppb در ساعت ۸ و ۱۹/۴ در ساعت ۸ و کمترین مقادیر غلظت NOx در ایستگاه‌های آبرسان، راه‌آهن و میدان نماز به ترتیب ۱۲/۹ ppb در ساعت ۴، ۱۴ ppb در ساعات ۱۵ و ۴ و ۲۳/۶ ppb در ساعت ۵ مشاهده شده است.

مشابه با نتایج مطالعات صورت گرفته در استانبول و منطقه جنوب غربی ایبری، نرخ تولید ازن در غلظت‌های پایین NOx افزایش می‌یابد تا به بیشترین مقدار ممکن برسد و سپس در غلظت‌های بالای NOx روند کاهشی غلظت ازن شروع می‌شود. این فرآیند به این دلیل رخ می‌دهد که غلظت‌های بالای NOx، باعث حذف بیشتر رادیکال‌های OH در واکنش بین OH و NO2 می‌شود. بدین ترتیب، مقادیر پایین ازن در طول روز و با وجود ترافیک‌های سنگین (در محدوده ایستگاه‌های اندازه‌گیری) به علت تخریب ازن در واکنش بین O3 و اکسید نیتروژن (واکنش تیتراسیون) می‌باشد (Im و همکاران، ۲۰۱۳؛ Domiguez-Lopez و همکاران، ۲۰۱۴). بنابراین می‌توان گفت غلظت NOx با افزایش فعالیت‌های انسانی و حجم ترافیک به بیشترین مقدار خود می‌رسد و بیشترین نسبت اختلاط ازن نیز در کمترین مقدار NOx رخ خواهد داد و بالعکس؛ این چرخه در طی ۲۴ ساعت ادامه می‌یابد. با پیشروی روز و افزایش شدت تابش، اکسیداسیون NOx نیز افزایش می‌یابد. در طول روز الگوی تغییرات غلظت NOx تقریباً برعکس ازن می‌باشد، به طوری که در طول صبح بیشترین و در هنگام ظهر و بعد از ظهر کمترین مقدار را دارد (Duenas و همکاران، ۲۰۰۴؛ Pudasainee و همکاران، ۲۰۱۰). به منظور درک رابطه بین تولید و تخریب ازن سطحی توسط NOx، رابطه و نمودارهای O3-NOx مورد بررسی گرفت. شکل (۵) نمودار پراکندگی O3 و NOx را نشان می‌دهد. همبستگی معنی‌داری بین غلظت ازن سطحی و NOx در سه ایستگاه آبرسان (r = -۰/۵۵)، راه‌آهن (r = -۰/۴۹) و میدان نماز (r = -۰/۶۰) به دست آمد. همبستگی بالاتر در ایستگاه میدان نماز، تعامل بیشتر بین ازن و NOx را نشان می‌دهد که دلیل آن تأثیر مستقیم انتشارات حاصل از ترافیک و نزدیکی این ایستگاه به خیابان اصلی می‌باشد (Im و همکاران، ۲۰۰۶؛ Im و همکاران، ۲۰۱۳). همان طور که در شکل (۵) نیز مشاهده می‌شود، مقادیر بالایی برای غلظت NOx در این ایستگاه که به ترافیک نزدیک‌تر



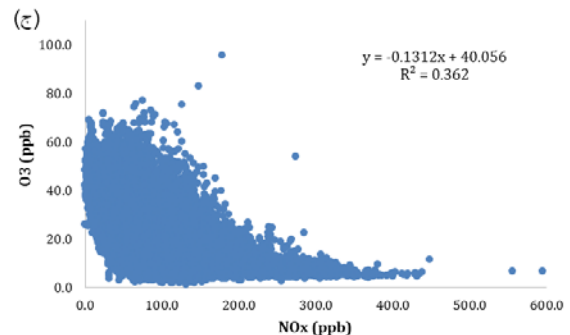
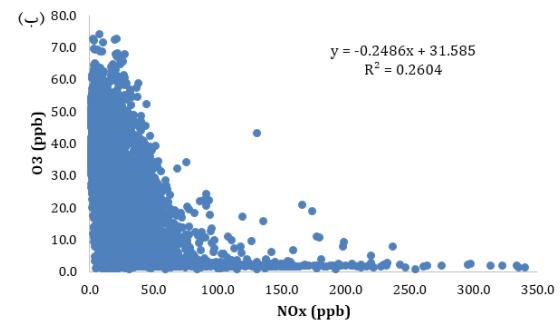
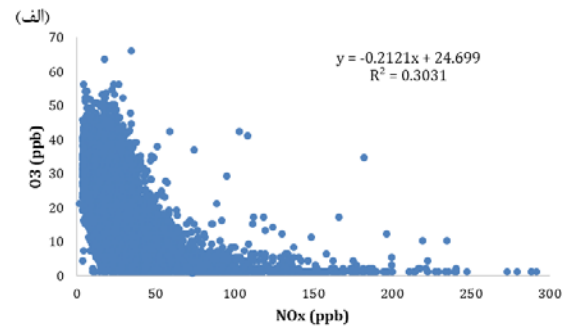
شکل ۶- نمودار پراکندگی ساعتی غلظت NO₂ و NO (در: الف)، ایستگاه آبرسان، ب) ایستگاه راه آهن، ج) ایستگاه میدان نماز

۴- نتیجه گیری

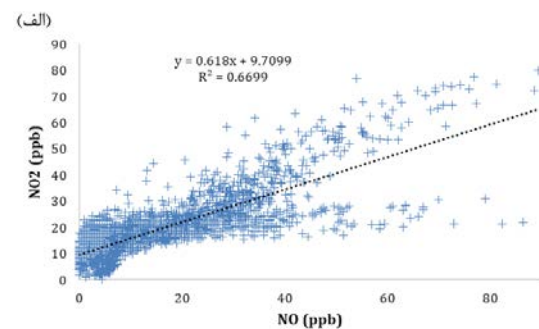
روند تغییرات روزانه، ماهانه و فصلی غلظت ازن سطحی و اکسیدهای نیتروژن در هوا در سه ایستگاه آبرسان، راه آهن و میدان نماز که از آلوده ترین مناطق شهری تبریز به شمار می روند، با استفاده از داده های جمع آوری شده در طول سه سال از ۱۳۸۸ تا ۱۳۹۰ بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان دهنده وجود تغییرات روزانه در غلظت ازن و NO_x در هر سه ایستگاه بوده طوری که مقادیر حداکثر ازن در ساعات بعد از ظهر بین ساعات ۱۴ تا ۱۷ و مقادیر حداکثر NO_x در ساعات ۱۹ تا ۲۱ در تمام فصول سال مشاهده شده است. همچنین، بررسی تغییرات فصلی غلظت ازن نشان داد که در فصول گرم سال به دلیل فراهم بودن شرایط تشکیل ازن از جمله شدت تابش نور خورشید، دما و زمان مناسب تابش به همراه وجود ترکیبات آلاینده شامل NO_x و ترکیبات آلی فرار، غلظت ازن سطحی به مراتب بالاتر بوده در حالی که، حداکثر غلظت NO_x در تمامی ایستگاهها مربوط به فصول پاییز و زمستان بوده است. به علاوه، از میان ایستگاههای مورد مطالعه، ایستگاه میدان نماز، آلوده ترین ایستگاه از نظر هر دو ترکیب بوده است.

با توجه به اهمیت موضوع، توسعه شبکه اندازه گیری مداوم آلاینده های هوا به ویژه ازن، NO_x و ترکیبات آلی فرار در شهر تبریز با توجه به توسعه شهر در جهات مختلف ضروری بوده و به منظور دستیابی به نتایج دقیق تر در این گونه مطالعات لازم است اطلاعات مربوط به عوامل آلاینده ثابت و سیار هوا به ویژه

ایستگاه میدان نماز می باشد. پایین بودن همبستگی در ایستگاه راه آهن دلالت بر وجود منابع متفاوت این دو آلاینده در نزدیکی این ایستگاه می باشد. ایستگاه راه آهن در محدوده غربی شهر تبریز قرار دارد که می تواند تحت تأثیر صنایع گوناگون واقع در غرب تبریز باشد.



شکل ۵- نمودار پراکندگی ساعتی غلظت ازن و NO_x (در: الف) ایستگاه آبرسان، ب) ایستگاه راه آهن، ج) ایستگاه میدان نماز



- Kirchhoff VW, "Increasing concentrations of CO and O₃ rising deforestation rates and increasing tropospheric carbon monoxide and ozone in Amazonia", *Environmental Science and Pollution Research*, 1996, 3 (4), 210-212.
- Lal S, Naja M, Subbaraya BH, "Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India", *Atmospheric Environment*, 2000, 34 (17), 2713-2724.
- Latif MT, Huey LS, Juneng L, "Variations of surface ozone concentration across the Klang Valley, Malaysia", *Atmospheric Environment*, 2012, 61, 434-445.
- Nishanth T, Satheesh Kumar MK, Valsaraj KT, "Variations in surface ozone and NO_x at Kannur: a tropical, coastal site in India", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2012, 69 (2), 101-126.
- Pudasainee D, Sapkota B, Bhatnagar A, Kim SH, Seo YC, "Influence of weekdays, weekends and bandhas on surface ozone in Kathmandu valley", *Atmospheric Research*, 2010, 95 (2-3), 150-156.
- Shakerkhatibi M, Mohammadi N, Zoroufchi Benis K, Behrooz Sarand A, Fatehifar E, Asl Hashemi A, "Using ANN and EPR models to predict carbon monoxide concentrations in urban area of Tabriz", *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 2015, 2 (3), 117-122.
- Shakerkhatibi M, Dianat I, Asghari Jafarabadi M, Azak R, Kousha A, "Air pollution and hospital admissions for cardiorespiratory diseases in Iran: artificial neural network versus conditional logistic regression", *International Journal of Environmental Science and Engineering*, 2015, 12, 3433-3442.
- Susaya J, Kim KH, Shon ZH, Brown RJC, "Demonstration of long-term increases in tropospheric O₃ levels: Causes and potential impacts", *Chemosphere*, 2013, 92 (11), 1520-1528.
- Turco RP, "Earth under siege: From air pollution to global change", Oxford University Press, 1997.
- USEPA, "Ozone Pollution", www.epa.gov/ozone-pollution, 2017.
- اطلاعات مربوط به تعداد وسایط نقلیه موتوری، سهم آلاینده‌گی هر وسیله و ترافیک در سطح شهر در ساعات مختلف شبانه‌روز و در طول سال فراهم گردد.
- ۵- تشکر و قدردانی**
- نویسندگان مقاله از کارشناسان اداره کل محیط زیست استان آذربایجان شرقی به دلیل در اختیار گذاشتن داده‌های مورد نیاز قدردانی می‌نمایند.
- ۶- مراجع**
- اصغری جعفرآبادی م، شاکرخطیبی م، ازک ر، شاکری م، "تأثیر آلودگی هوا بر پذیرش بیمارستانی با علائم تنفسی با استفاده از مدل شبکه عصبی"، *مجله دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی*، ۱۳۹۴، ۱۳ (۱)، ۸۷-۹۸.
- محمدی ن، ظروفچی بنیس خ، شاکرخطیبی م، فاتحی‌فر ا، بهروزسرنده، محمودیان ا، شیخ‌الاسلامی ف، "پیش‌بینی غلظت آلاینده‌های گازی در هوای شهر تبریز با استفاده از شبکه عصبی"، *نشریه مهندسی عمران و محیط زیست*، ۱۳۹۵، ۴۶ (۲)، ۸۷-۹۴.
- Adame JA, Lozano A, Bolívar JP, De la Morena BA, Contreras J, Godoy F, "Behavior, distribution and variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian Peninsula (Seville, Spain)", *Chemosphere*, 2008, 70 (5), 841-849.
- Bloomer BJ, Vinnikov KY, Dickerson RR, "Changes in seasonal and diurnal cycles of ozone and temperature in the eastern US", *Atmospheric Environment*, 2010, 44 (21-22), 2543-2551.
- Calvert JG, Orlando JJ, Stockwell WR, Wallington TJ, "The mechanisms of reactions influencing atmospheric ozone", Oxford University Press, 2015.
- Domínguez-López D, Adame JA, Hernández-Ceballos MA, Vaca F, De la Morena BA, Bolívar JP, "Spatial and temporal variation of surface ozone, NO and NO₂ at urban, suburban, rural and industrial sites in the southwest of the Iberian Peninsula", *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186 (9), 5337-5351.
- Dueñas C, Fernández MC, Cañete S, Carretero J, Liger E, "Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain)", *Chemosphere*, 2004, 56 (6), 631-639.
- Im U, Tayanç M, Yenigün O, "Analysis of major photochemical pollutants with meteorological factors for high ozone days in Istanbul, Turkey", *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 175 (1-4), 335-359.
- Im U, Incecik S, Guler M, Tek A, Topcu S, Unal YS, Yenigün O, Kindap T, Odman MT, Tayanç M, "Analysis of surface ozone and nitrogen oxides at urban, semi-rural and rural sites in Istanbul, Turkey", *Science of The Total Environment*, 2013, 443, 920-931.

EXTENDED ABSTRACT

Associations between Surface Ozone and Nitrogen Oxides of Ambient Air in Tabriz

Nahideh Mohammadi^a, Khaled Zoroufchi Benis^b, Masood Shakeri^c, Mohammad Shakerkhatibi^{d,*}, Esmail Fatehifar^e, Amir Mahmoudian^f

^a Tabriz University of Medical Sciences

^b Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology

^c East Azerbaijan Department of Environment

^d Department of Environmental Health Engineering, Tabriz University of Medical Sciences

^e Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology

^f Department of Environmental Health Engineering, Tabriz University of Medical Sciences

Received: 13 September 2015; **Accepted:** 22 February 2016

Keywords:

Tabriz, Surface ozone, Nitrogen oxides, Air pollution

1. Introduction

Nowadays, air pollution is one of the most concerning environmental problems in major cities all over the world. Surface ozone (O_3) as one of the most important pollutants in troposphere is one of the major components of smog and is formed through a series of photochemical reactions in the presence of volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO_x). High oxidizing potential of ozone can lead to respiratory problems. Breathing ground-level ozone can trigger variety of health problems such as chest pain, throat and eye irritation, asthma attacks, bronchitis, emphysema and headaches. Also, high ozone concentrations deeply affect plants and cells, and impact worldwide crop and forest. In the last decade, a number of studies have been done in the case of O_3 concentration in urban areas. These studies indicate that O_3 concentration has increasing trend in major cities (Mohammadi et al., 2016; USEPA, 2013; Im et al., 2013).

2. Methodology

This study was carried out based on recorded data in three air quality monitoring stations in Tabriz, city located in northwest of Iran. Tabriz is the capital city of East Azerbaijan lying at 46.13 east and 38.8 north with an altitude of 1351 m above the sea level. It has a semi-arid climate with an annual precipitation around 380 mm and the mean, maximum and minimum temperatures are 13, 38 and $-15^\circ C$, respectively.

This study aims to determine the variations of surface ozone and its relationship to the changes of NO_x . The measurements of O_3 and NO_x over a 3-year period in the Abresan, Rahahan and Meidan Namaz air quality stations (Province Environmental Protection Bureau stations) were used.

* Corresponding Author

E-mail addresses: mohammadinahideh@yahoo.com (Nahideh Mohammadi), kh.zoroufchi.b@gmail.com (Khaled Zoroufchi Benis), m.shakeri55@gmail.com (Masood Shakeri), shakerkhatibim@tbzmed.ac.ir (Mohammad Shakerkhatibi), fatehifar@gmail.com (Esmail Fatehifar), amirmahmoudian1990@gmail.com (Amir Mahmoudian).

3. Results and discussion

3.1. Monthly average of pollutants concentration

According to Fig. 1, maximum concentration of O_3 has been occurred during summer months. Adversely, the minimum concentration of NO_x has been occurred during the same months, when ozone had the maximum concentration. This result reveal the fact that summer times provide sufficient condition (proper temperature, solar radiation and sufficient time) for photochemical reactions (Susaya et al., 2013).

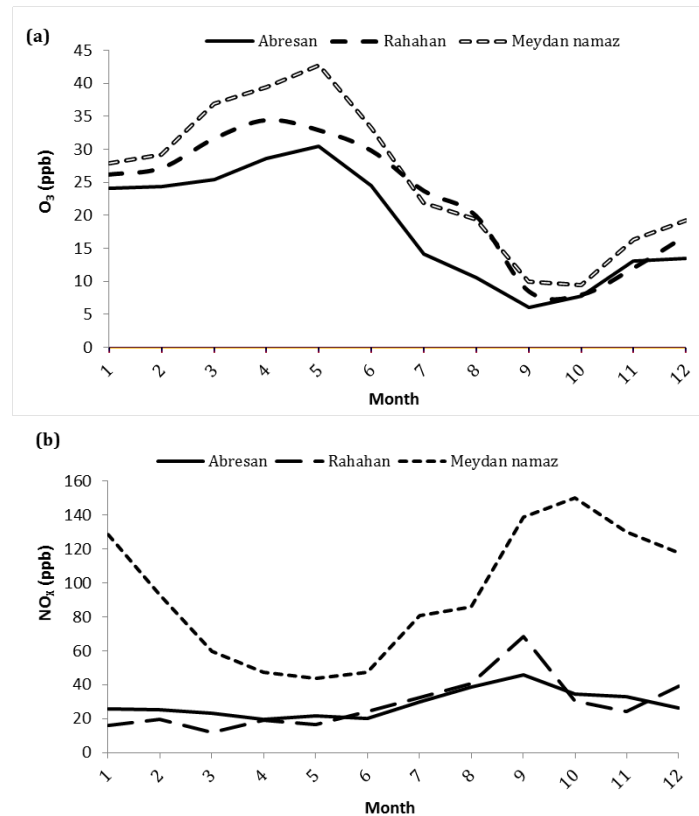


Fig. 1. Monthly pollutants concentration in Tabriz over a 3-year period in three monitoring stations (a) O_3 (b) NO_x

3.2. Seasonal and Diurnal variation of Pollutants concentration

Diurnal variations of O_3 and NO_x were severely affected by seasonal variations and the location of air quality stations so, the values of both O_3 and NO_x are varied as a function of solar radiation. At all seasons, the highest O_3 and NO_x values were observed with an afternoon maxima of 49.6 ppb (12-19 pm) and a maximum concentration of 221.4 ppb at 18-22 pm, respectively. The lowest levels of O_3 (4.5 ppb) at 7-9 am and for NO_x (5.5 ppb) at 2-6 am were observed. At all stations, the highest concentrations of O_3 and NO_x were observed throughout the summer and autumn, and the lowest levels of O_3 and NO_x were observed throughout the winter and summer, respectively. The investigation of associations between surface ozone and nitrogen oxides (Fig. 2) indicated that NO_x levels reach the maximum values when the human activities and traffic flow peak and high O_3 mixing ratios correspond to lower NO_x concentration levels. As the day advances and the sunlight intensity increases, the NO oxidation rate also increases. NO_x shows almost opposite diurnal variation pattern compared to O_3 , characterized by high concentrations during morning and low concentration during noon and afternoon (Nishanth et al., 2012).

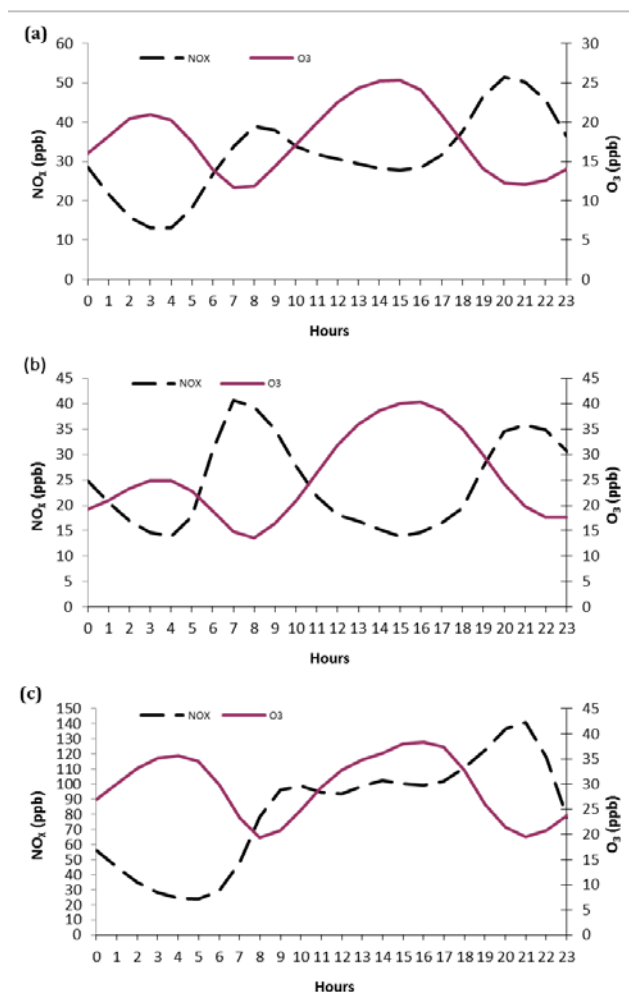


Fig. 2 Diurnal variation of Pollutants concentration in (a) Abresan (b) Rahahan (c) Meydan namaz

4. Conclusions

The study of surface ozone concentrations and nitrogen oxides recorded at three air quality monitoring stations, in Tabriz city showed that the maximum surface ozone levels and minimum NO_x have been occurred during summer months. Diurnal profiles of O₃ concentration displayed the usual urban area features with the afternoon maxima and the nighttime minima, being more pronounced at the traffic site.

Controlling of surface ozone, is a complex task. However, reduction of traffic emission, and enforcement of a proper emission standard can be helpful in reduction of O₃ pollution in the troposphere.

5. References

- Im U, Incecik S, Guler M, Tek A, Topcu S, Unal YS, Yenigun O, Kindap T, Odman MT, Tayanc M, "Analysis of surface ozone and nitrogen oxides at urban, semi-rural and rural sites in Istanbul, Turkey", *Science of The Total Environment*, 2013, 443, 920-931.
- Mohammadi N, Zoroufchi Benis K, Shakerkhatibi M, Fatehifar E, Behrooz Sarand A, Mahmoudian A, Sheikholeslami F, "Forecasting concentrations of gaseous air pollutants using artificial neural networks in Tabriz", *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2016, 46 (2), 87-94.
- Nishanth T, Satheesh Kumar MK, Valsaraj KT, "Variations in surface ozone and NO_x at Kannur: a tropical, coastal site in India", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2012, 69 (2), 101-126.
- Susaya J, Kim KH, Shon ZH, Brown RJC, "Demonstration of long-term increases in tropospheric O₃ levels: Causes and potential impacts", *Chemosphere*, 2013, 92 (11), 1520-1528.
- USEPA, "Ozone Pollution", www.epa.gov/ozone-pollution, 2017.