

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح- ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

المجال: علوم المادة

الفرع: كيمياء

التخصص: التلوث الكيميائي و تسيير البيئة

من إعداد: بريك شهيرة و بن عطاء الله فيروز

الموضوع

تقدير تلوث الهواء بواسطة الأوزون التروبوسفيري بورقلة

نوقشت يوم : 31 - ماي - 2016

أمام اللجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	ذوادي علي
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد (أ)	زبيدي عمار
مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	موساوي ياسين

السنة الجامعية: 2016/2015

الإهداء

إلى التي حملتني وهنا على وهن ووفرت لي شروط الراحة التامة
" أمي الغالية " حفظها الله

إلى من يعجز اللسان و يجف القلم على وصفه جميله و كان لي
سراجا منيرا

" أبي العزيز " أطال الله في عمره

إلى من عشت معهم و تقاسمنا أحلى الأيام و أمرها ، إلى من
أجمل و أثنى ما في الحياة " أخوتي "
إلى من تتلمذت على أياديهم ، إلى من أمدوني بنصائحهم و
توجيهاتهم " أساتذتي "

إلى كل الأصدقاء الذين جمعني بهم الحياة الدراسية و
الصدقة المتبادلة

إلى كل من يحبهم القلب و لم يذكرهم اللسان
إلى من اتخذ الجامعة قاربا و القلم مجدافا و الورقة راية و العلم

محيطا

شهيره

يا من أحمل اسمك بكل فخر يا من أفتقدك يا من يرتعش
قلبي لذكرك يا من أودعتني لله أهديك

هذا البحث أمي رحمها الله

الي الذي علمني ان الحياة كفاح ووراء كل تعب نجاح الي
سندي في الحياة

ابي العبيب اطال الله في عمره

الي من اظهروا لي ما هو أجمل من الحياة إخوتي وزوجاتهم
وأخواتي و أزواجهم وكل افراد العائلة

الي احفاد عائلة بن عطاء الله : مؤيد , لوي , أحمد , فاطمة الزهراء

الي من جمعني بهم مقاعد الدراسة صديقاتي وزميلاتي

فيروز

شكر و عرفان

الحمد لله الذي علم بالقلم، علم الإنسان ما لم يعلم، و الصلاة و السلام على معلم

البشر، و على أله و صحبه أجمعين.

أولاً و قبل كل شيء أتقدم بأسمى عبارات الشكر و الامتتان و التقدير إلى من يعجز

لساني عن إيجاد العبارات المناسبة لشكره، إلى من سدّد خطاي و أنار طريقي، إلى

واهبي

الحياة، إلى ربي، رب العزة و الجلال.

و أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف على هذا العمل المتواضع موساوي ياسين

الذي لم يبخل علي بتوجيهاته

و نصائحه القيمة و الثمينة طوال مراحل إنجازنا لهذا العمل.

كما أتوجه بجزيل الشكر إلى الأستاذة بودهان عائشة التي كان لها الفضل علينا في هذا

العمل .

كذلك أتوجه بشكري إلى الأستاذ زوادي علي و الأستاذ زبيدي عمار على قبولهما

المشاركة في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر الخالص إلى جميع أفراد مخبر الكيمياء، خاصة خضراوي عباس

، دون أن أنسى الذين أعتبرهم بمثابة إخوتي و أخواتي الأعزاء أفراد دفعتي و أتمنى

لهم جميعاً كل التوفيق و النجاح.

قائمة الأشكال

الفصل الأول

- 3 - الشكل I. 1: الطبقات الرئيسية للغلاف الجوي.....
- 4 - الشكل I. 2: رسم نموذجي للأوزون بثلاثي الأبعاد و تمثيل لويس.....
- 10 - الشكل I. 3: تحولات حلقة تشابمان في وجود المركبات العضوية المتطايرة.....

الفصل الثاني

- 19 - الشكل II. 1: مقطع عرضي لعلبة radiello.....
- 20 - الشكل II. 2: علبة Radiello الخاصة بالأوزون و الماسكة.....
- 22 - الشكل II. 3: أجهزة قياس الأوزون.....
- 23 - الشكل II. 4: رسم تخطيطي لجهاز أخذ العينات التجريبية.....
- 26 - الشكل II. 5: جهاز دويسون الطيفي.....
- 26 - الشكل II. 6: جهاز بروير الطيفي Brewer de Kipp&Zonen.....

الفصل الثالث

- 27 - الشكل III. 1: صورة لموقع مدينة ورقلة.....
- 28 - الشكل III. 2: صورة لموقع الإقامة الجامعية قريشي محمد الناجي بولاية ورقلة.....
- 28 - الشكل III. 3: صورة لموقع أخذ العينات في كلية الرياضيات و علوم المادة.....
- 29 - الشكل III. 4: تركيبية أخذ العينات Montage d'échantillonnage.....

الفصل الرابع

- 34 - الشكل IV. 1: منحني المعايرة للعينات.....
- 37 - الشكل IV. 2: التطور الساعي لتركيز الأوزون لكل ساعة.....
- 40 - الشكل IV. 3: التطور الساعي لتركيز الأوزون لكل أربعة ساعات.....

قائمة الجداول

الفصل الأول

- الجدول.I. 1: تراكيز الأوزون في بعض المدن الحضرية الكبرى - 7 -
الجدول.I. 2: انبعاثات الهيدروكربونات وأكاسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون من السيارات في الغلاف
الجوي - 13 -

الفصل الثالث

- الجدول.III. 1: التغيرات المناخية لأيام إجراء التجارب لمدينة ورقلة - 33 -

الفصل الرابع

- الجدول.IV. 1: قيم معايرة المحلول المعايير بالمحلول الممتص - 34 -
الجدول.IV. 2: قياس تركيز الأوزون التروبوسفيري و امتصاصية المحاليل لكل ساعة في النهار .. - 36 -
الجدول.IV. 3: قياس تركيز الأوزون التروبوسفيري و الامتصاصية لكل أربع ساعات - 38 -
الجدول.IV. 4: تأثير أشعة الشمس على المحلول الممتص - 44 -

قائمة الترميز

الرمز	المعنى
Ppm	جزء من المليون
Ppb	جزء من البليون
DO	الامتصاصية
COV	المركبات العضوية المتطايرة
NOX	أكاسيد النيتروجين
HC	الهيدروكربونات
NBKI	المحايد المخزن لليوديد البوتاسيوم

الفهرس

I.....	إهداء
III.....	شكر وعرهان
IV	قائمة الأشكال
V.....	قائمة الجداول
VI.....	قائمة الترميز
VII.....	الفهرس
1	مقدمة عامة

الفصل الأول : عموميات حول الأوزون التروبوسفييري

- 2 -	I . 1 تعريف الغلاف الجوي
- 3 -	I . 2 تعريف الأوزون
- 4 -	I . 3 تشكل الأوزون التروبوسفييري
- 4 -	I . 4. الأوكسدة الضوئية للأوزون التروبوسفييري وسلائفه
- 5 -	I . 5. مستويات الأوزون التروبوسفييري في الهواء
- 5 -	I . 5-1. مستوى الأوزون في منطقة حضرية معزولة (Niveau de fond)
- 6 -	I . 5.2. مستوى النشاط البشري
- 7 -	I . 6. تشكيل و تفكك الأوزون المؤكسد
- 8 -	I . 6-1 تشكيل الأوزون
- 8 -	I . 6. 2 تفكك الأوزون
- 9 -	I . 7- الأوكسدة الكيميوضوئية لأكاسيد النتروجين
- 11 -	I . 8 الأوكسدة الكيميوضوئية للمركبات العضوية المتطايرة من قبل جذر الهيدروكسيل
- 11 -	I . 9- مصدر جذر الهيدروكسيل في التروبوسفير
- 12 -	I . 10 تقدير نسبة تلوث الهواء بالأوزون بواسطة وسائل المواصلات

الفصل الثاني: مؤثرات وتأثيرات الأوزون و طرق قياس مستوياته

- 1.II.المقدمة.....-14-
- 2.II. العوامل المناخية المؤثرة على تراكيز الأوزون - 14 -
- 1.2.II. الأشعة الشمسية - 14 -
- 2.2.II. درجة الحرارة - 15 -
- 3.2.II. الرياح: - 15 -
- 3.II. تأثيرات الأوزون - 15 -
- 1.3.II. تأثير الأوزون على صحة الإنسان : - 15 -
- 1.1.3.II. نتائج تأثير الأوزون على صحة الإنسان - 16 -
- 2. 3.II. تأثير الأوزون على الغطاء النباتي - 17 -
- 4.II. طرق تحديد و قياس مستوى الأوزون التروبوسفيري - 18 -
- 1.4.II. طريقة تحليل الأوزون عن طريق أخذ العينات بواسطة انتقال المادة باستعمال علبة Radiello - 18 -
- 2.4.II. طريقة القياس المستمر مباشرة للأوزون التروبوسفيري : - 21 -
- 3 -4.II. طريقة التحليل الأوزونNBKI - 22 -
- 4-4.II. طريقة التحليل المستمر للأوزون التروبوسفيري (Chimiluminescence): - 23 -
- 5.4.II. طريقة الطيفية ديهيدروأكريدين dihydroacredine: - 24 -
- 6.4.II. قياس الأوزون عن بعد - 25 -

الفصل الثالث: مكان و طريقة أخذ العينات

- 1. III. المنهجية : قياس مستوى الأوزون التروبوسفيري في منطقة حضرية..... - 26 -
- 1.1. III. منطقة الدراسة..... - 27 -
- 2. III. موقع أخذ العينات: - 27 -
- 1.2. III. طريقة أخذ العينات: - 29 -
- 3. III. طريقة التحليل - 30 -

- 30 - مبدأ طريقة NBKI III . 3 . 1
- 30 - 2بروتوكول تجريبي لمعايرة الأوزون في الهواء بطريقة NBKI: III . 3 . 2
- 30 - 1. 2 . 3 III الأدوات المستعملة
- 31 - 2. 2 . 3 III المواد المستعملة
- 31 - 3 . 3 III تحضير المحاليل
- 31 - 1. 3 . 3 III تحضير المحلول الممتص:
- 32 - 2. 3 . 3 III تحضير محاليل المعايرة
- 33 - 4.III وقت أخذ العينات

الفصل الرابع مناقشة النتائج

- 34 - 1.VI النتائج
- 35 - 1.1.IV طريقة الحساب :
- 41 - 2 .VI مناقشة النتائج
- 43 - 3. VI دراسة إستقرارية المحلول الممتص
- 45-..... خاتمة
- قائمة المراجع

مقدمة عامة

من أهم مقومات الحياة السليمة للإنسان وجود بيئة صالحة ونقية من مصادر التلوث البيئي الذي يؤدي إلى تغيرات كيميائية و فيزيائية. لقد أصبح التلوث البيئي في يومنا هذا قضية عالمية ليست محلية، لأن أضراره المدمرة تظهر على الكائنات الحية كافة. وأغلب العوامل المسببة لتلوث الهواء عوامل مستحدثة من صنع الإنسان يتلوث الهواء من عدة غازات مختلفة منها: أكاسيد النيتروجين و أول أكسيد الكربون والهيدروكربونات و من بين هذه الملوثات غاز الأوزون التروبوسفيري المنبعثة من وسائل النقل أو من المركبات .

يمتاز غاز الأوزون برائحة مميزة و توزعه في الغلاف الجوي غير متجانس، يتواجد هذا الغاز في الستراتوسفير بصورة طبيعية ويشغل نسبة 0,02 جزء من المليون و يلعب دورا مهما في حماية الكرة الأرضية من أشعة الشمس فوق البنفسجية، كما يتواجد في الطبقات السفلى للغلاف الجوي ولكن زيادة تركيزه في هذه الطبقة يعتبر ملوثا جويا يجب تفاديه [1] .

كما أشارت الدراسات [1,2] بأن الأوزون ملوث ثانوي وعامل مؤكسد قوي للمواد العضوية ويدخل في التفاعلات الكيميوضوئية . و الذي يتكون مع الملوثات الأولية وأكاسيد النيتروجين و الهيدروكربونات و أول أكسيد الكربون تخضع هذه التفاعلات في الجو تحت تأثير أشعة الشمس فوق البنفسجية والتحولت الكيميو الضوئية التي تؤدي إلى خليط من الملوثات الغازية المؤكسدة. وللأوزون عوامل مناخية مؤثر مثل : درجة الحرارة، والرياح وأشعة الشمس التي تعتبر عامل أساسي يؤدي إلى زيادة تراكيز الأوزون التروبوسفيري و يتشكل الأوزون بشكل مستمر خاصة في المناطق الحضرية الكبيرة [3]

تختصر هذه الدراسة في أربعة فصول في الفصل الأول نتعرف على طبقات الغلاف الجوي و الأوزون التروبوسفيري، تشكيله و تفكيكه ، في الفصل الثاني نتعرف على العوامل المؤثرة و تأثيراته على الكائنات الحية و طرق قياس مستوياته و في الفصل الثالث مكان و طريقة أخذ العينات ، فصل الرابع مناقشة و تحليل النتائج وتحديد تركيز الأوزون تروبوسفيري في ولاية ورقلة باستعمال طريقة NBKI.

الفصل الأول

عموميات حول الأوزون

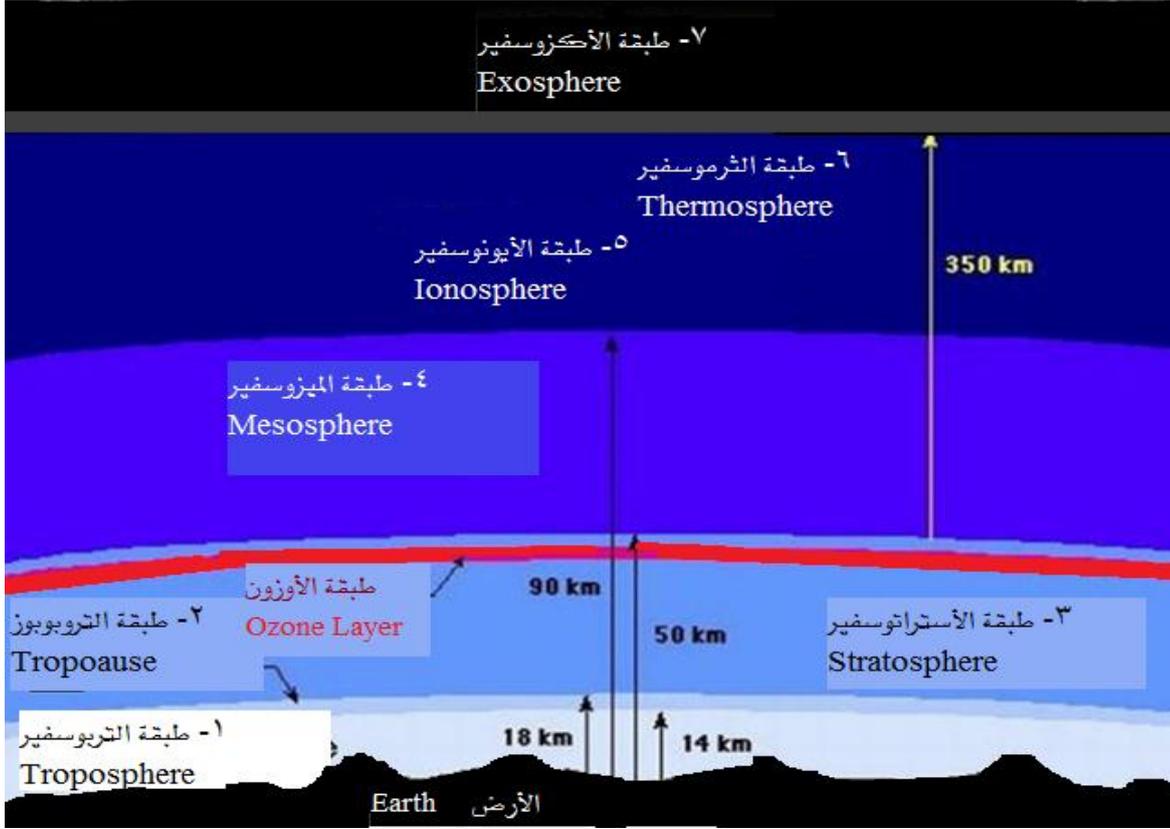
الترابوسفيري

I . 1 تعريف الغلاف الجوي

يتكون الغلاف الجوي من سبع طبقات [4] وهي كالآتي :

- أ- طبقة التروبوسفير (troposphère) : وهي الطبقة التي تحدث فيها معظم التغيرات الجوية كالرياح والسحب والأمطار فوق سطح الأرض , يبلغ سمكها في المتوسط حوالي 11 كيلومتر ويقدر وزنها بنحو 80 من وزن الغلاف الجوي بسبب كثافة عناصر الهواء فيها من ناحية وبسبب ضغط الطبقات التي تعلوها من ناحية أخرى [5]. وهي من أهم الطبقات لأنها تضم أهم الغازات اللازمة للحياة مثل الأكسجين (O_2) و ثاني أكسيد الكربون (CO_2).
- ب- طبقة التروبوبوز (tropopause) : هي طبقة انتقالية قليلة السمك تتسم بدرجة حرارة المنخفضة جدا.
- ت- طبقة الاستراتوسفير (Stratosphère) : وهي الطبقة التي تقع فوق التروبوسفير و تمتد من ارتفاع 20 إلى 80 كلم , ولا توجد تقلبات جوية في هذه الطبقة . يبلغ سمكها في المتوسط حوالي 50 كيلومترا وهي الطبقة التي يتجمع ويتشكل فيها غاز الأوزون (O_3). وتتمثل مهمة هذا الغاز الذي أودعه الله سبحانه وتعالى في هذه الطبقة لحماية البيئة من الأشعة فوق البنفسجية. إذ يقوم هذا الغاز بامتصاص و تصفية هذه الأشعة و لا يسمح إلا بمرور نسبة ضئيلة من الأشعة فوق البنفسجية التي تعتبر ضرورية من أجل الحياة. كما تسمى هذه الطبقة بدرع الواقي للبيئة من خطر هذه الأشعة السامة [5].
- ث- طبقة الميزوسفير (Mésosphère) : هي طبقة ذات وظيفة وقائية يبلغ سمكها في المتوسط 30 كيلومترا.
- ج- طبقة الأيونوسفير (Ionosphère) : هي الطبقة التي تقع فوق الاستراتوسفير و تمتد من ارتفاع 80 إلى 360 كم , وتتميز هذه الطبقة بخفة غازاتها و يتركز فيها الهيدروجين و الهليوم .
- ح- طبقة الترموسفير (Thermosphère) : هي طبقة سميكة جدا يزيد سمكها عن 80 كيلومترا , وتتميز بارتفاع درجة حرارة تصل أقصاها حوالي 1000 درجة مئوية . وهي ذات تأثير كهربائي حيث تؤثر على الموجات اللاسلكية بسلسلة من الإنكسارات تنعكس على الأرض مما كان لها الفضل في انتقال الموجات الإذاعية القصيرة من مكان لآخر على سطح الأرض .
- خ- طبقة الأكزوسفير (Exosphère) : هي الطبقة الخارجية الأخيرة في الغلاف الجوي , وقد اشتق اسمها من كلمة "EXO" التي تعني خارج , وهذه الطبقة مرتفعة فوق طبقة الترموسفير حتى نهاية

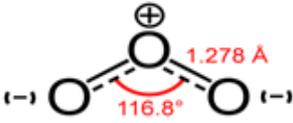
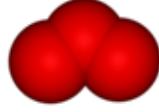
الغلاف الجوي بحوالي 64400 كلم، وجزئيات الهواء نادرة الوجود في طبقة الأكروسفير إلى حد أنها تعد غير موجودة. انظر الشكل (1.I).



الشكل.1.I: الطبقات الرئيسية للغلاف الجوي

2. I تعريف الأوزون

يعد الأوزون من متصلات الأكسجين المعروفة و يتشكل من ارتباط ثلاث ذرات أكسجين (ثلاثي الأكسجين) شكل (1.I)، هو غاز ذو رائحة سامة [6]. من خصائص الأوزون أنه نشيط كيميائياً وفعال بشكل كبير، إذ يصنف من ضمن المؤكسدات القوية [7] حيث يعتبر من المواد المؤذية للأنسجة الرئوية ينتج الأوزون في طبقات الجو العليا من تفاعل اتحاد O_2 مع الأكسجين الذري O الناتج عن انفصام الرابطة بين ذرتي الأكسجين في جزيء الأكسجين الثنائي تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية كما ينتج الأوزون أيضاً من تفاعل ثنائي أكسيد النيتروجين مع الأكسجين في وجود الأشعة فوق البنفسجية. يعد الأوزون الأساس في تشكيل طبقة الأوزون، التي تلعب دوراً مهماً في امتصاص الأشعة فوق البنفسجية القادمة إلى الأرض. وبالمقابل عند وجود الأوزون بالقرب من سطح الأرض فإنه يعد من ملوثات الهواء عندما يتشكل كناتج ثانوي من عوادم السيارات.

تمثيل لويس لجزيء الأوزون	رسم نموذجي للأوزون بثلاثي الأبعاد
	

الشكل I.2: رسم نموذجي للأوزون بثلاثي الأبعاد و تمثيل لويس

I.3 تشكل الأوزون التروبوسفيري

يعتبر جزء من الأوزون في الغلاف الجوي هو من الستراتوسفير. ويمثل هذا المصدر الأوزون في الستراتوسفير تقريبا 20% من مصدر الإجمالية للأوزون التروبوسفير [8] وهذه الكمية تخضع لتغيرات الموسمية والعرضية [9]

يتم إنتاج الأوزون التروبوسفيري من خلال ردود الأفعال الكيميوضوئية التي تنطوي على بعض الملوثات مثل أكاسيد النيتروجين NO_x وأول أكسيد الكربون CO و الهيدروكربون HC في وجود أشعة الشمس [10] هذا المصدر يمثل 80% من الأوزون على مستوى الأرض. ومع ذلك يتم من التشكيل الفوتو كيميائي للأوزون في الغلاف الجوي عن طريق أكسدة أول أكسيد الكربون CO، والميثان CH_4 والمركبات العضوية المتطايرة COV في وجود أكاسيد النيتروجين، أول أكسيد الكربون CO وغاز الميثان CH_4 يؤدي إلى إنتاج بطيء نسبيا من الأوزون و أول أكسيد الكربون CO يؤدي إلى إنتاج حوالي 70% من الأوزون إجمالي. ولذلك فهو المسؤول عن تشكيل أغلبية الأوزون على نطاق واسع .

المركبات العضوية المتطايرة COV وغاز الميثان CH_4 يساهمان في تشكيل أقل من 15% من الإنتاج الإجمالي. ومع ذلك فإن المركبات العضوية المتطايرة تؤدي إلى التسريع في تشكيل الأوزون [11]. و هذا المصدر الأخير يميل إلى زيادة كبيرة في محتوى الأوزون في المناطق الحضرية والصناعية.

I.4.1 الأكسدة الضوئية للأوزون التروبوسفيري وسلائفه

في الطبيعة، تشارك الهيدروكربونات وأكاسيد النيتروجين بيولوجية المنشأ في التفاعلات الكيميوضوئية لتشكيل الأوزون [2].

إن احتراق الكتلة الحيوية والنشاط الميكروبي الموجود في التربة (عملية التحلل البيولوجي للمواد العضوية) وبعض الظواهر الطبيعية مثل البرق والعواصف والبراكين وحرائق الغابات تؤدي إلى انبعاث أكاسيد النيتروجين

المصادر الطبيعية للهيدروكربونات HC تتوافق أساساً مع انبعاثات إيزوبرين isoprène وترين terpène المنبعثة من النباتات. كما تتشكل الهيدروكربونات HC من المحيطات وحرائق الغابات.

تمثل المناطق الحضرية المصدر الأساسي لسلائف الأوزون الملوثة كأكسيد النيتروجين (NO و NO₂) والمركبات العضوية المتطايرة الناتجة من مختلف نشاطات الإنسان ومع ذلك فإن الأوزون يختلف عن أكاسيد النيتروجين و المركبات العضوية المتطايرة والملوثات الأخرى بسبب عدم وجود مصادر مباشرة لهذه الملوثات في الهواء [12].

بعض الأنشطة البشرية يمكن أن تنتج الأوزون في المجالات المهنية مثل: المركبات ذات محرك، أجهزة التدفئة و محطات الطاقة ومختلف النشاطات الصناعية تساهم في تلوث الهواء عن طريق الهيدروكربونات HC. في حين أن أكاسيد النيتروجين الناتجة من احتراق الوقود تشكل أكثر من 90 % من أول أكسيد النيتروجين NO و أقل من 10% من ثاني أكسيد النيتروجين NO₂ [13].

نلاحظ أن هذه الانبعاثات الناتجة من النشاط البشري لسلائف (précurseurs) الأوزون تتزايد باستمرار مع تطور نشاط الإنسان (بنسبة 4% سنوياً) [14] والمركبات ذات المحرك هي المصدر الرئيسي في المناطق الحضرية لهذه السلائف.

I.5. مستويات الأوزون التروبوسفيري في الهواء

I.5.1. مستوى الأوزون في منطقة حضرية معزولة (Niveau de fond)

ويعني به مستوى الأوزون المعزول أو البعيد على نشاطات الإنسان [12]. إلا أن المصادر الطبيعية للأوزون ترتبط بعمليتين:

مساهمة الأوزون في اقتحام طبقة الستراتوسفير بالأكسدة الكيميوضوئية للهيدروكربونات الطبيعية في وجود أكاسيد النيتروجين [12]. يمكن أن يستمد الأوزون من المصادر الطبيعية الأخرى مثل: الظواهر الجوية الكهربائية (البرق والرعد) [15].

في الأماكن النظيفة و البعيدة عن مصادر التلوث طبقة التروبوسفير الحرة، نلاحظ أن تركيز الأوزون الستراتوسفيري في الغلاف الجوي السفلي يصل حد أقصى نهاية فصل الشتاء والربيع [10]-16]، كما أن التغيرات الموسمية في الستراتوسفير لها دور في تأثير عن تركيز الأوزون [10] . المتوسط السنوي لتدفق الأوزون في الستراتوسفير يكون بكثرة بين خطي العرض $60^{\circ}30'$ درجة شمالا [17]

في المناطق الريفية أو الغابات النائية مصادر تلوث الهواء بالأوزون ترتبط بالأكسدة الكيميائية الضوئية للهيدروكربونات الطبيعية (تربين و إيزوبرين شديدة التفاعل) الموجودة في الأشجار وغيرها من النباتات في وجود أكاسيد النيتروجين [12-18].

في المستويات الطبيعية العالية جدا حسب فصول السنة و خط العرض يتراوح تركيز الأوزون الملوث ما بين 10 إلى 50 جزء في البليون [3].

2.5.I مستوى نشاط البشري

يقصد به مستوى الأوزون غير معزول عن الأنشطة المختلفة للإنسان في البيئة التي يعيش بها، سواء كانت تلك الاستخدامات في مجال التصنيع أو في مجال الاستخدامات المنزلية و اليومية .

يتواجد الأوزون بتراكيز متزايدة في البيئات الحضرية والصناعية. يتشكل الأوزون الإقليمي من التفاعلات الكيميائية السريعة من سلائف الأوزون التروبوسفيري تميل إلى زيادة كبيرة في محتويات الأوزون في الغلاف الجوي .

تراكيز الأوزون التروبوسفيري تتواجد بجزء من البليون في الغلاف الجوي للمناطق الحضرية. يذكر في بعض المراجع أن المحتوى الساعي للأوزون مرتفع، حيث سجلت في فصل الصيف في بضع ساعات في النهار التي تتزامن مع ساعات الإشعاع الشمسي الشديد.

وقد تم التوصل إلى مستويات الأوزون في كل ساعة في بعض المدن الرئيسية المشار إليها في الجدول أدناه الذي يوضح المناطق المتضررة بشدة من مستويات الأوزون الشديدة بكثافة حركة المرور وأشعة الشمس.

في الجزائر وفي منطقة شرق العاصمة وضواحيها [19]، تبين أن تراكيز الأوزون أكثر من ساعة واحدة يمكن أن تصل من 3 إلى 10 أضعاف قيمة الحد الأدنى من 10 جزء في البليون [2].

الجدول I.1: تراكيز الأوزون في بعض المدن الحضرية الكبرى

المدن	المراجع	تراكيز الأوزون الساعي بالجزء من البليون
لندن (المملكة المتحدة، 1974)	[20]	52
وسط أثينا (اليونان، 1982)	[21]	300
وسط أثينا (اليونان، يوليو 1982)	[22]	170
كلير مونت (الولايات المتحدة، أكتوبر 1978)	[23]	590
ريفر سايد (الولايات المتحدة الأمريكية، 1974)	[24]	372
ابلاند (الولايات المتحدة الأمريكية، أكتوبر 1980)	[25]	400
كاناغاوا (اليابان، يوليو 1981)	[26]	250
طوكيو (اليابان، 1974)	[27]	190
إيندهوفين (هولندا، 1974)	[28]	210
فرانكفورت (ألمانيا، سبتمبر 1982)	[26]	150
سيدني (أستراليا، يوليو 1977)	[26]	340
مرسيليا (فرنسا، سبتمبر 1982)	[26]	125
ستراسبورغ (فرنسا، أغسطس 1994)	[29]	132
ستراسبورغ (فرنسا، مايو 1995)	[29]	134

من خلال الجدول لوحظ أن ارتفاع مستويات الأوزون في المناطق الريفية عادة خالية من السلائف على عكس في المناطق الحضرية. إن ارتفاع تركيز الأوزون في المناطق الريفية والحضرية تم تفسيرها بواسطة النقل البعيد المدى للأوزون و السلائف والتحول الكيميوضوئية من المناطق الحضرية والصناعية.

I.6. تشكيل و تفكك الأوزون المؤكسد

يتشكل الأوزون في طبقة الستراتوسفير من تفاعل جزيئات الأوكسجين مع الأوكسجين الحر الذي ينتج من انشطار هذه الجزيئات بفعل الأشعة فوق البنفسجية [1]



ومن نعم الله على خلقه جعل طبقة الأوزون الستراتوسفيري تعمل كدرع أو مرشح واقفي يحمي الكرة الأرضية من الأشعة فوق البنفسجية الضارة ولا يسمح إلا بمرور جزء قليل من هذه الأشعة.

1-6.I تشكيل الأوزون

تحدد مستويات الأوزون التروبوسفيري نتيجة لتوازن الفوري بين المصادر الأوزون. وفقا للمنطقة، وأحوال الطقس والتغيرات اليومية[30].

تشير الأبحاث العلمية أن مصادر الأوزون على مستوى الأرض متعددة منها [31]:

- التشكيل المحلي للأوزون الموجود في الهواء الملوث (الحضري والصناعي) من السلائف الصادرة في نفس المكان والإنتاج الإقليمي للأوزون من التفاعلات الكيميوضوئية السريعة على السلائف المنبعثة

- تشكيل الأوزون على نطاق واسع من التفاعل الكيميو ضوئي البطيء للغاز الميثان وأول أكسيد الكربون في الغلاف الجوي.

I. 6. 2 تفكك الأوزون

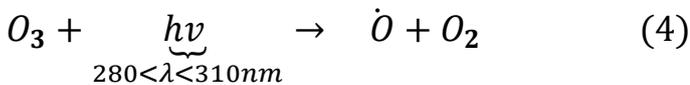
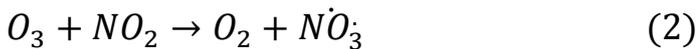
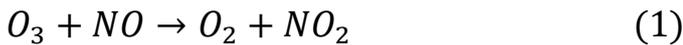
مصادر الأوزون التروبوسفيري تتطابق مع تفككه [32] حسب:

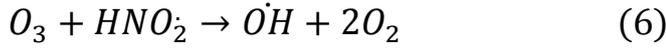
- الادمصاص أو رد فعل مع السطح (الغطاء النباتي والتربة وبناء).

- التفكك الكيميائي لتفاعلات الكيميائية بواسطة السلائف المنبعثة من حركة المرور على الطرقات في المناطق الحضرية .

كل هذه الحالات تؤدي إلى زيادة الأوزون في التروبوسفير حوالي 1 إلى 2 بالمائة سنويا [11]. كما توجد تفاعلات الكيميائية تساهم في تفكك الأوزون بنسبة كبيرة (حوالي 80% من تفكك الأوزون) [33]

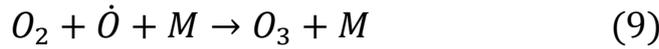
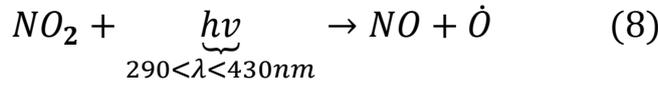
التفاعلات الكيميائية الرئيسية لتفكك الأوزون [34-35] هي:





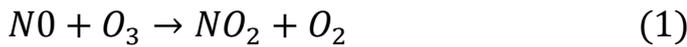
I.7- الأكسدة الكيميوضوئية لأكاسيد النتروجين

في طبقة التروبوسفيري، يتشكل الأوزون من الإنحلال الضوئي لأكاسيد النتروجين NO_x الموجود بشكل طبيعي في الهواء عند مستويات منخفضة جدا مما يؤدي إلى انبعاث ذرة الأكسجين، فتتحد مع جزيء الأكسجين في الغلاف الجوي، وكذا يتشكل من تأكسد المركبات العضوية المتطايرة في الجو وفق المعادلة التالية :



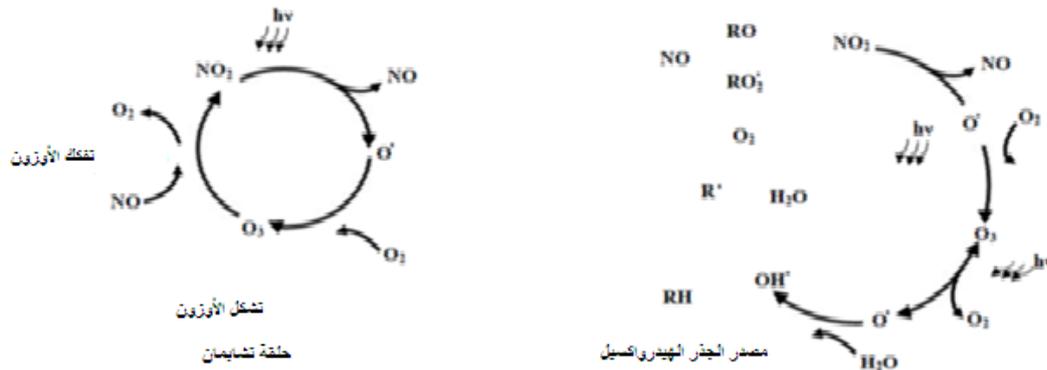
الإنحلال الضوئي لثاني أكسيد النيتروجين NO_2 هو المصدر الأساسي لأول أكسيد النيتروجين NO .

في حالة عدم وجود مركبات أخرى الأوزون الذي يتعايش يوميا مع أكاسيد النيتروجين (NO ، NO_2) يتفاعل مع هذه المركبات و تعمل على تكسير روابطه.



تفاعلات كيميائية (1) و(8) و(9) سريعة وفي حالة مستقرة بين المركبات الثلاثة NO ، O_3 ، NO_2 [38]. إن التحليل الضوئي لثاني أكسيد النتروجين NO_2 يتشكل بكميات مماثلة من الأوزون و أول أكسيد النيتروجين NO الذي يمنع تراكم الأوزون في الغلاف الجوي التروبوسفيري . يتشكل أول أكسيد النيتروجين NO والأوزون (O_3) بنفس السرعة .

عملية تشكل و تفكك الأوزون الموضح في الشكل (I.3) التي يمثل دورة الكيميوضوئية لتشكيل و تفكك الأوزون .



الشكل I. 3: تحولات حلقة شابمان في وجود المركبات العضوية المتطايرة

يتم حساب تركيز الأوزون عند التوازن بالعلاقة (01)[10]:

$$[O_3] = \frac{J[NO_2]}{K[NO]} \quad (01)$$

حيث أن

K : يمثل ثابت سرعة التفاعل بين NO و O₃ (في التفاعل 1)

J : يمثل ثابت سرعة التفاعل بين NO₂ و O₃ (في التفاعل 2) كما تعطى بالعلاقة التالية : J=k'I

I : هي شدة الإشعاع الشمسي و k' هي ثابت سرعة الانحلال الضوئي من NO₂ (تفاعل 8)

العوامل المحددة في التوازن هي نسبة (NO₂/NO) وكثافة الإشعاع الشمسي ، والإنخفاض في أول أكسيد النيتروجين NO يؤدي إلى زيادة تركيز الأوزون أو العكس.

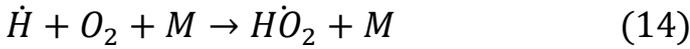
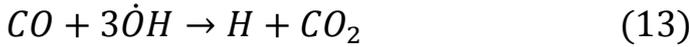
وكذلك توجد كميات صغيرة من الأوزون غير ملوث في طبقة التروبوسفير الناتج عن التوزيع الطبيعي بين التفاعلات الكيميائية من تشكيل وتفكك . في حالة توازن الأوزون يصل إلى مستويات الطبيعية اعتمادا على مواسم أو فصول المنطقة من 10 إلى 50 جزء من البليون [3].

غالبا ما يكون التغير في مستويات الأوزون في المتر الأول من الغلاف الجوي ترتبط بالنشاطات البشرية والإقليمية في المناطق الملوثة مثل المراكز الحضرية والصناعية، والتحويلات الكيميائية الضوئية للأوزون الناتجة من الملوثات.

I.8 الأكسدة الكيميوضوئية للمركبات العضوية المتطايرة من قبل جذر الهيدروكسيل

جذر الهيدروكسيل يحفز بشكل أساسي آلية الأكسدة ويعتبر من الجذور الحرة التي تمثل كمصدر دائم في جميع آليات أكسدة المركبات العضوية المتطايرة وثاني أكسيد الكربون ، حيث يتشكل يوميا واحد أو أكثر من HO_2^{\cdot} و RO_2^{\cdot} التي تسمح بتحويل NO إلى NO_2 مع تشكل جذر الهيدروكسيل OH .

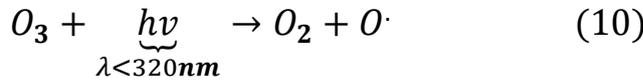
تتمثل آلية تفاعل لثاني أكسيد الكربون كالتالي [3]:



I.9- مصدر جذر الهيدروكسيل في التروبوسفير

تتشكل جذور الهيدروكسيل في الستراتوسفير بعد التحلل الضوئي للأوزون [38]. تفاعل ذرة الأكسجين O^{\cdot} مع بخار الماء يشكل جذرين من الهيدروكسيل [49,34] .

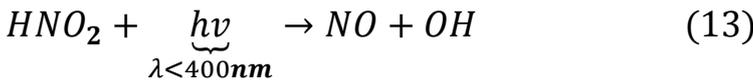
التحليل الضوئي للأوزون Photolyse d'ozone



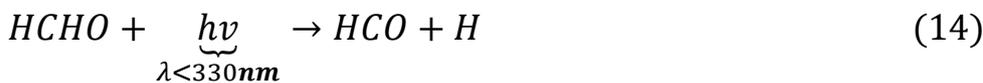
état électronique excite

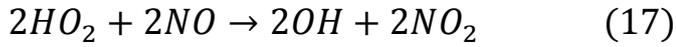
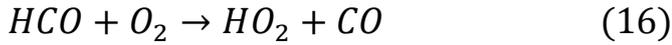
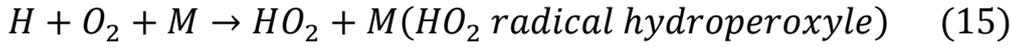


ويتشكل من ردود أفعال أخرى في التروبوسفير [40]، الانحلال الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، وحمض النتروجين (HNO_2) والتحليل الضوئي للفورمالدهيد ($HCHO$).



التحليل الضوئي للفورمالدهيد $HCHO$ [7]





كل جزئ من الفورمالدهيد يشكل جذرين من الهيدروكسيل

I. 10 تقدير نسبة تلوث الهواء بالأوزون بواسطة وسائل المواصلات

في السابق كانت الصناعة مصدر تلوث الهواء في المدن الكبرى، والآن تعتبر حركة السيارات هي الملوث الرئيسي للهواء، كما أن هذه الملوثات تؤدي إلى أضرار شديدة بهذه المدن، يشار في بعض المراجع إلى أن حركة السيارات هي المصدر الرئيسي لانبعاث سلائف الأوزون حيث يوضح الجدول (2.I) التالي النسب المئوية لأكاسيد النيتروجين و الهيدروكربونات و أول أكسيد الكربون

الجدول I.2: انبعاثات الهيدروكربونات وأكاسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون من السيارات في الغلاف الجوي

نسبة الانبعاثات الناتجة من نشاطات الإنسان %				
HC	NOx	CO	المراجع	
46	28	69	[41]	مومباي (الهند، 1989)
89	64	91	[42]	(المكسيك، 1987)
79	77	-	[41]	أثينا (اليونان، 1987)
36	-	15	[43]	تايبان (الصين، 1987)
62	44	77	[41]	أنقرة (تركيا، 1987)
97	96	98	[44]	ساو باولو (البرازيل، 1998)
82	73	93	[41]	مانيلا (الفلبين، 1987)
31	74	-	[45]	كيبك (كندا، 1990)
50	70	-	[46]	فرنسا (1988)
50	50-60	70	[47]	أوروبا (1988)
34	45	70	[48]	الولايات المتحدة الأمريكية (1985)
27	74	-	[49]	سويسرا (1985)
45	55	65	[50]	هولندا (1993)
100	87	80	[51]	كوستاريكا (1990)

كذلك تصدر عوادم السيارات، بمعدل 1000 إلى 80000 جزء من المليون لأول أكسيد الكربون وحوالي 100 إلى أكثر من 500 جزء من المليون من الهيدروكربونات، و أيضا 100 إلى أكثر من 2000 جزء من المليون من أكاسيد النيتروجين [52].

تشير التقديرات بمدينة لندن إلى أن حركة المرور على الطرق هي المسؤولة عن حوالي 50% من تشكيل الأوزون في اليوم [53].

الفصل الثاني

مؤثرات وتأثيرات الأوزون و
طرق قياس مستوياته

1.II مقدمة

تلوث الهواء لا يزال يمثل خطراً كبيراً على صحة الكائنات الحية. الأوزون هو جزء من الملوثات الضارة التي تؤثر على النظم الإيكولوجية الطبيعية أو الزراعية بسبب قوته المؤكسدة . ويعتبر الأوزون ملوث ثانوي الذي يتشكل من الملوثات الأولية (أكاسيد النيتروجين، والمركبات العضوية المتطايرة نتيجة التفاعلات الكيميوالضوئية) ،تتغير مستويات الأوكسدة الضوئية للأوزون التريوسفيري بعوامل الأرصاد الجوية و من بين العوامل المؤثرة على مستويات الأوزون الإشعاع الشمسي له دوراً مباشراً، درجة الحرارة ،الرياح التي تنقل الملوثات و السلائف المتفككة، حيث توصل بعض العلماء إلى تحديد و قياس تركيز الأوزون بطرق طيفية ،تحليلية مستمرة ، مباشرة . يتم قياس تركيز الأوزون في الهواء مباشرة على الأرض أو على ارتفاع بالأدوات مثبتة في الطائرات أو المناطيد . حيث أنها تختلف من بضعة عشرات من جزء في البليون لكل وحدة حجم في الغلاف الجوي [6]

2.II. العوامل المناخية المؤثرة على تراكيز الأوزون

1.2.II الأشعة الشمسية

ردود فعل التأكسد الضوئي والأشعة الشمسية لهما دوراً أساسياً، الأشعة فوق البنفسجية تحفز التفاعلات الكيميائية في التحلل الضوئي لإنتاج الجذور المسؤولة عن تشكيل الأوزون O₃ وغيرها للتأكسد الضوئي . إن تدفق الإشعاع الشمسي (كثافة ومدة) تتغير كثيراً على مدار الساعة، الأيام، والمواسم [54].في الصيف، شدة الإشعاع تأخذ أعلى مستوى، وبالتالي النشاط الكيميو ضوئي هو في أقصى معدل لها.

وبالإضافة إلى ذلك، نجد نسبة الأوزون التروبوسفيري المتشكلة كبيرة في فترة ما بعد الظهر زمن تواجد الإشعاع الكثيف.

II.2.2. درجة الحرارة

تعتبر درجة الحرارة من أثار الأشعة الشمسية. الإشعاع الكثيف، يزيد في ارتفاع درجات الحرارة [55]. بعض التفاعلات الكيميو ضوئية التي تعتمد على درجة الحرارة و أعلى نسبة إنتاج للأوزون تم إنتاجها من خلال درجات الحرارة المرتفعة جدا [56]. وقد أثبتت دراسات عديدة أن درجة الحرارة ترتبط بشكل كبير جدا مع تركيز الأوزون.

II.3.2. الرياح:

تتميز الرياح بالاتجاه والسرعة حيث تلعب دورا كبيرا في عملية نقل الملوثات وتجديد الكتل الهوائية. انتشار الرياح يؤثر على تركيز الملوثات، وذكر جميع الباحثين على الارتباط بين تراكيز الملوثات الأولية وسرعة الرياح. فكلما زادت سرعة الرياح، و ارتفعت الملوثات على الأرض [57] يتناقص تلوث الأوزون، ويزيد بنسبة انخفاض في درجة الحرارة يميل إلى التعرض نشر العمودي للملوثات [58-59].

II. 3 تأثيرات الأوزون

II.1.3 تأثير الأوزون على الصحة الإنسان :

من خصائص الأوزون انه غاز ضار حيث يخترق بسهولة القصبات الهوائية بتفاعله مع مكونات الخلية و يؤثر على قدرة الجهاز التنفسي [60].

كما تشير الدراسات لبعض النتائج المتعلقة بالرقابة البشرية أن أقصى تركيزات المسموح بها للأوزون والتي تختلف حسب البلدان يتراوح بين 80 و 120 جزء من البليون و بتركيز أعلى ب 200 جزء من البليون التي تواجهها المناطق الحضرية بشكل عام في الصيف ببعض المواقع الكبيرة .

II.1.1.3 نتائج تأثير الأوزون على صحة الإنسان

يؤدي إلى انخفاض طفيف في وظيفة الرئتين و الجهاز التنفسي، المصابين بمرض الربو لديهم تأثير سريع، التعرض إلى 120 جزء من البليون لمدة ساعة يزيد من محفزات الحساسية بالنسبة للمصابين بالربو، قد تظهر أعراض تنفسية على بعض البالغين الأصحاء: سعال، وضيق في التنفس (صعوبة في التنفس) وألم في الصدر، وهذه الأعراض غير موجود لدى الأطفال [61].

عند التعرض لتراكيز عالية من الأوزون تتراوح بين 100 إلى 120 جزء من البليون لمدة ساعتين مع تمارين رياضية نشيطة للأشخاص الأصحاء يؤدي إلى انخفاض طفيف في وظائف الرئتين و الجهاز التنفسي [62].

تركيز الأوزون في حدود جزء واحد من البليون تسبب اضطرابات صحية لبعض الأفراد مثل: التهاب في القصبات الهوائية، كما يفقد الهيموغلوبين نسبة 40% من قدرته على الاتحاد مع الأكسجين [1].

و كذلك إذا بلغ تركيز الأوزون في الهواء إلى جزئيين من البليون، فإنه يؤدي الى تغيرات كيميائية في بروتينات الرئتين.

التعرض لتركيز من 5 إلى 10 جزء من البليون يؤدي إلى آثار بالغة مثل التهابات حادة و نزيف رئوي [1].

تؤكد دراسات أن تراكيز الأوزون الأكثر من 100 جزء من البليون تهدد صحة الجهاز التنفسي كما أن التراكيز المنخفضة نسبيا من 80 إلى 100 جزء من البليون قادرة على إتلاف خلايا القصبات الهوائية و تسبب في تهيج العينين و السعال لفترات طويلة و تؤدي إلى أضرار في الرئة خاصة لدى الأطفال المصابين بالربو، تتفاقم هذه الآثار و تختلف حسب حساسية كل فرد [62].

و فيما يخص الآثار الحسية، فقد تبين أن الأوزون يسبب في انخفاض الكفاءات الحسية، تهيج العين و التغيرات في المعايير البصرية و غياب الشم، و الشعور بالحد في الرائحة لإفراد من 7,5 حتى 20 جزء في البليون، بعد مدة ثلاث ساعات من التعرض [10].

عموما يتعرض البشر لمزيج من المعقدات الملوثة للهواء في المناطق الحضرية، قد تبين انه عندما يرتبط الأوزون مع ثاني أكسيد النتروجين [63]. و المركبات المؤكسدة الأخرى و الجسيمات [64]. فإنها تؤدي إلى تأثيرات صحية تتمثل في (تهيج العينين واضطراب في الجهاز التنفسي، الصداع، الشعور بعدم الراحة وتظهر عندما تبلغ مستويات الأوزون 100 جزء في البليون [65].

تزيد حساسية الجهاز التنفسي للعدوى البكتيرية أو الفيروسية بشكل كبير بعد التعرض لأكسيد النتروجين والأوزون [66]

II.3.2. تأثير الأوزون على الغطاء النباتي

الأوزون سام للنباتات حيث يؤثر في نفاذية الخلايا، و كما لوحظ أنها تتعرض بشكل دائم إلى تلوث الأوزون. يمتص الأوزون من قبل الأوراق، يمكن أن يؤثر على نشاط التركيب الضوئي للنباتات [68]، مما يؤثر على مقاومتهم للفيروسات و الفطريات و الحشرات، يؤدي إلى نخر على الأوراق، فيحد من عملية التركيب الضوئي للنباتات و يقلل في إنتاجية المحاصيل الزراعية، أو سقم النظم الإيكولوجية، و التي

تظهر على شكل بقع على سطح الأوراق. الأوزون التريوسفيري يؤثر على الوظيفة الخلوية و يغير نفاذية الغشاء في الأنسجة [3].

أشارت بعض الدراسات أن المحاصيل الزراعية الأكثر عرضة للأوزون هي: الفاصوليا، البصل و اللفت، القمح ، التبغ الأصفر. و كذلك توجد بعض الأنواع من الأشجار الحساسة للأوزون .

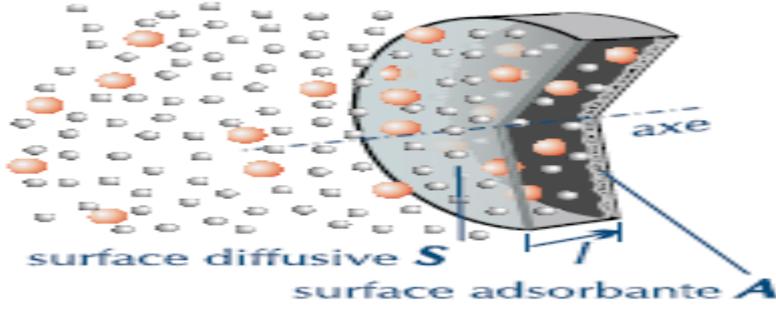
الأضرار التي تلحق الأوراق غالبا ما تقتصر على سطح الورقة العلوي، و هذا بظهور البقع الميتة الصغيرة. بعض النباتات الأكثر حساسية، كما يعتبر التبغ من أنواع النباتات الحساسة بشكل خاص للملوثات و تستخدم كمؤشر حيوي [65] .

II.4 طرق تحديد و قياس مستوى الأوزون التريوسفيري

II.4.1 طريقة تحليل الأوزون عن طريق أخذ العينات بواسطة انتقال المادة باستعمال علبة

Radiello

أخذ العينة باستعمال علبة Radiello هو عبارة عن عملية مغلقة ،عادة إسطوانية ذات مساحتين مسطحة و نافذة بالنسبة للمركبات الكيميائية في الطور الغازي اما المساحة الأخرى فهي تمتص المركبات الكيميائية [69] (المساحة A و S متوازيتين كما هو موضح في الشكل (II.1))



الشكل II. 1: مقطع عرضي لعلبة radiello

تحت تأثير تدرج التركيز $\frac{dc}{dl}$ ، تنتشر المركبات الكيميائية عبر المساحة S و تمتص من طرف المساحة A عن طول المسار الإمتصاص الذي هو متوازي

تغير كتلة المركبات الممتصة و المحتجزة من طرف المساحة A بدلالة الزمن و تعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \frac{dc}{dl} \quad (01)$$

حيث dm : تغير في كتلة الممتصة بدلالة الزمن dt

D : عامل الإنتشار

C : تركيز الهواء على مساحة سطح الإنتشار

C_0 : تركيز الهواء على مساحة سطح الإمتصاص

وتعطى بالعلاقة التالية

$$\frac{m}{t} = D \frac{S}{l} (C - C_0) \quad (02)$$

ويعبر عنها أيضا:

$$\frac{m}{tc} = D \frac{S}{l} Q \text{ أو } C = \frac{m}{tQ} \quad (03)$$

إذا كان التركيز على سطح مكثف يساوي أو قريبة جدا إلى 0

حيث : Q هو التدفق

1.1.4.II مبدأ Radiello:

المادة الممتصة هي عبارة عن سائل لزج للسيلييس SiO_2 يثبت عليها المركب 1,2di(4-pyridyl)ethylene،

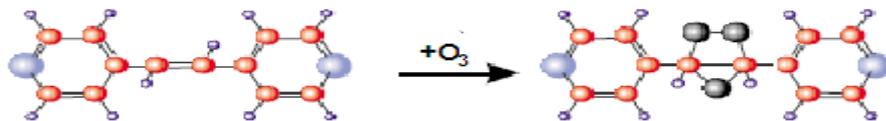
أثناء عملية أخذ العينة (عرض العلبة radiello على الهواء) الموضحة في الشكل (2.II)



الشكل II. 2: علبة Radiello الخاصة بالأوزون و الماسكة

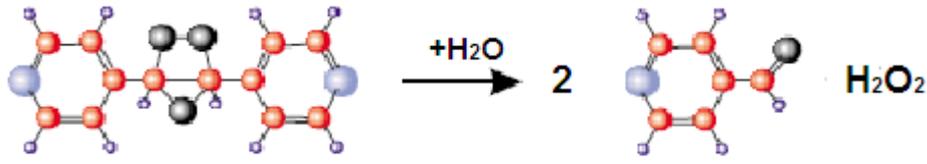
آلية التفاعل :

عملية أوزونوليز (ozonolyse) في وسط حامضي



1,2di(4-pyridyl)ethylene

Ozonure



Ozonure

1,2di(4-pyridyl)ethylene

2.4.II طريقة القياس المستمر مباشرة للأوزون التروبوسفيري :

في المناطق الحضرية و خاصة في الدول المتطورة و التي تعرف بحركة المرور الكثيفة ،تقوم السلطات المختصة لمراقبة تلوث الهواء ، بوضع محطات لقياس الملوثات و مراقبتها .تعمل هذه المحطات بنظام المستمر حيث تسحب عدة مضخات الهواء و تقوم أجهزة مختصة بقياس مستويات الملوثات الموجودة في الهواء،من بين الأجهزة نستخدم جهاز قياس الأوزون [70] كما هو موضح في الشكل (3.II) .

يعمل هذا الجهاز على المبدأ الامتصاص في مجال UV و يقيس بإستمرار الأوزون كما أنه

مزود بنظام تعديل درجة الحرارة و الضغط و من خصائص هذا الجهاز

- مجال قياس : قابل للبرمجة من 0 إلى 0,1 و من 1 إلى 10 جزء من المليون ppm
- تخزين القياسات: 5700 نقطة قياس (متوسط)
- مزود بمضخة داخلية

كما يوجد جهاز آخر الشكل (3.II) يعمل بنظام قياس الضوئي في UV و مزود بمعدل درجة الحرارة و

الضغط



الشكل. II.3: أجهزة قياس الأوزون

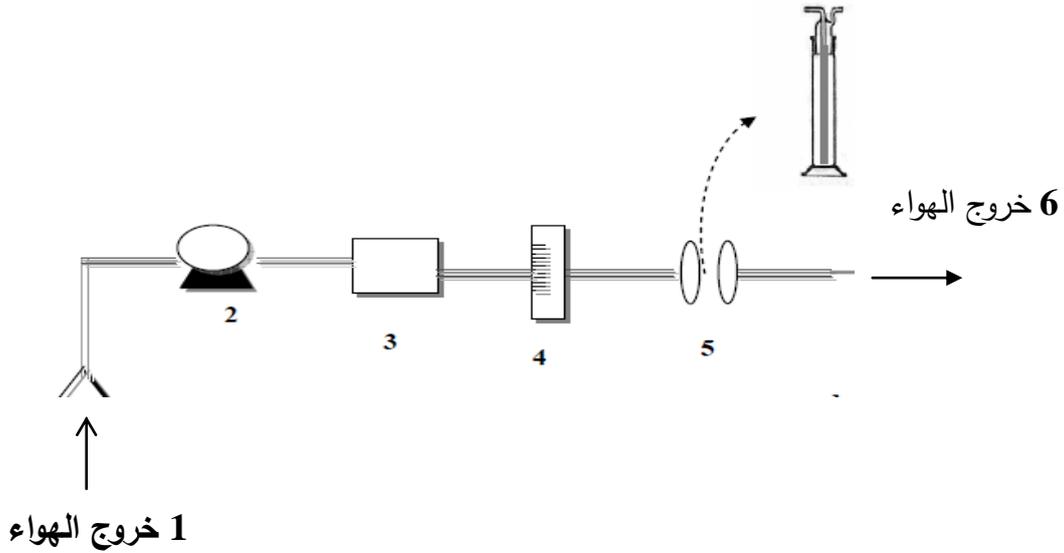
3.4.II طريقة التحليل الأوزون NBKI

تستخدم هذه الطريقة لقياس تراكيز جميع المؤكسدات حيث تعتمد على التقنية اللونية ليوديد البوتاسيوم KI أو الفوسفات [71] ، اكتشفت من طرف بايرز و سالتزمان Byers et Saltzman وتستخدم على نطاق واسع. (أنظر الشكل (3.II))

المؤكسدات الموجودة في الهواء يتم امتصاصها في محلول مائي بنسبة 1% من يوديد البوتاسيوم وبعابر عند طول موجي 352 نانومتر لليود المتحرر 1

هذه الطريقة غير مكلفة ، و عادة ما يتطلب القياس بمطيافية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية من التعقيد المحتوي في اليود .

كما أنها تستخدم لتحديد تركيز الأوزون بالمعايرة تحليلية الأوتوماتيكية للأوزون (المذكورة لاحقا)



الشكل. II. 4: رسم تخطيطي للجهاز أخذ العينات التجريبية

2. مضخة شفط
3. تصفية وحامل مرشح
4. جهاز قياس التدفق الهواء
5. زجاجة barbotage

II-4-4 طريقة التحليل المستمر للأوزون التروبوسفيري (Chimiluminescence):

هي طريقة أوتوماتيكية تستند على رد فعل في طور الغازي للأوزون مع الإيثيلين، الأوزون يتفاعل سريعاً مع الإيثيلين من أجل إعطاء أوزونيد قصير العمر الذي يتحلل بالإنبعاثات الضوئية، كما انه يرتبط ارتباطاً مباشراً بتركيز الأوزون في الهواء [72].

نستخدم في هذا الطريقة أجهزة تحليلية تجارية مبنية على هذا الأساس وعادة ما تكون محددة و حساسة جداً و سهلة الاستخدام. تتطلب المعايرة مولد من أجل إنتاج جو مستقر يحتوي على كميات معلومة من الأوزون.

هذه الطريقة نستخدمها عندما نريد قياس الأوزون بشكل مستمر، يتم تطبيق هذه الطريقة عند تراكيز تتراوح بين 10 إلى 2000 ميكروغرام/م³

ينتج الأوزون بتركيز ثابت في تدفق مستمر من الهواء، ثم نقوم بقياس الامتصاصية بالأشعة فوق البنفسجية بواسطة انبوب كوارتز. تعتمد دقة هذه الطريقة على دقة تحديد معايرة الأوزون في معايير الغاز.

5.4.II طريقة الطيفية ديهيدروأكريدين dihydroacredine:

تعتمد على رد فعل 9, 10 ديهيدرو-أكريدين مع الأوزون يتم قياس تركيز الأكريدين المتشكل بواسطة قياس الامتصاصية عند طول موجي 249.5 نانومتر باستخدام خلية طيفية من الكوارتز مع مسار بصري 1 سنتمتر وهي طريقة تقليدية غير مكلفة تنطبق على أخذ العينات لمدة 30 دقيقة، كانت تستخدم على نطاق واسع في مختلف البلدان مع نتائج مرضية. من المستحسن استخدام شعاع بالمطيافية الضوئية المزدوج لتسهيل تصحيح المقارنة مع العينة المرجعية [71].

هذا الأسلوب محدد للأوزون حتى في وجود عوامل مؤكسدة أخرى يعبر عن تركيز الأوزون بالميكروغرام / متر³ بالصيغة التالية :

$$[O_3]=284\left(\frac{E}{B_0}\right)(D.O)$$

بحيث DO: يعني بها امتصاصية المحلول

B₀: يعني بها حجم العينة في اللتر

E: يعني بها حجم المحلول الممتص في الميليلتر

284: يعني بها معامل ثابت محسوب بالعلاقة التالية :

$$\frac{M \times 10^6}{\varphi(249,5)} = \frac{48 \times 10^6}{169,000} = 284$$

M: الوزن الجزئي للأوزون ،بالميكروغرام

$\varphi(249,5)$: معامل الانقراض المولي لمحلول اكريديني في الكحول الإيثيلي

6.4.II قياس الأوزون عن البعد

تقاس امتصاصية الإشعاع الشمسي بجهاز المطيافية في أطوال موجية مختلفة في مجال طيفي

للأشعة فوق البنفسجية [300 – 330] نانومتر ،تجمع هذه القياسات لتحديد المبلغ الإجمالي للأوزون

الوارد في العمود المتواجد فوق المحطة المعرض إلى الهواء .

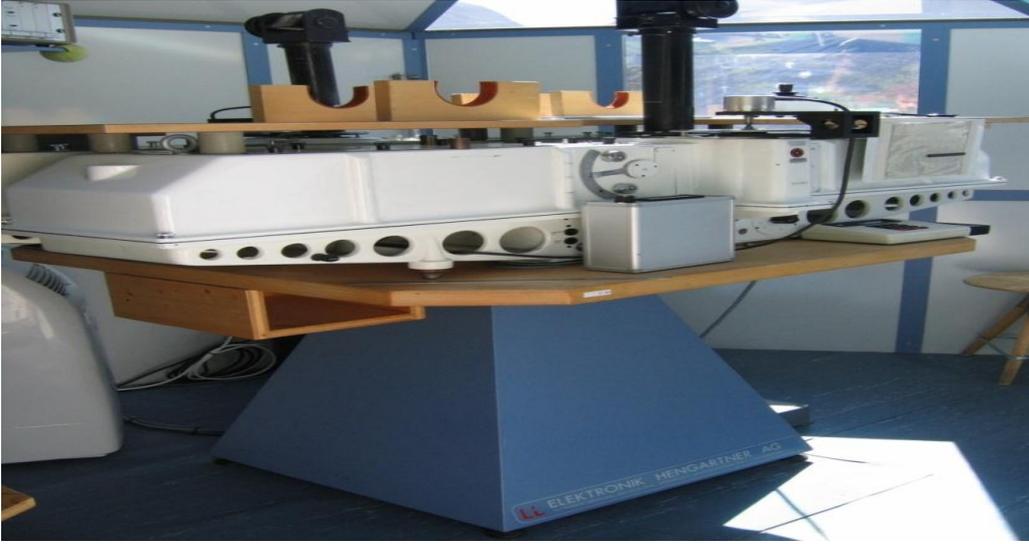
يوجد نوعين من الطرق الطيفية ويطلق عليهما على التوالي "دوبسون" و "بروير" تستخدم في محطات

الرصد العالمية حيث تتوفر واحدة في منطقة Assekrem بتمنراست [72]

دوبسون الطيفي يقيس الكثافة التفاضلية لزوج طول موجي واحدة منها تمتص كمية قليلة من الأوزون و

الأخرى تمتص كمية كبيرة من الأوزون الجوي و هذا يسمح بخصم المبلغ الإجمالي للأوزون ،هذه الطريقة

يدوية تعتمد على عدة قياسات لتركيز الأوزون الشكل(5.II)



الشكل II.5: جهاز دويسون الطيفي

بروير (Brewer) الطيفي يقيس الكثافة المطلقة للإشعاع الشمسي لأربعة أطوال موجبة مختلفة في مجال طيفي للأشعة فوق البنفسجية عند مجال طيفي [310 – 320] نانومتر، يمكن استخلاص كمية الأوزون من جميع قياسات الأربعة المستقلة، يعمل هذا الجهاز بطريقة تلقائية وموثوق جدا الشكل (II.6)



الشكل II.6: جهاز بروير الطيفي Brewer de Kipp & Zonen

الفصل الثالث

مكان وطريقة أخذ العينات

III. 1 المنهجية : قياس مستوى الأوزون التروبوسفيري في منطقة حضرية

III. 1.1 منطقة الدراسة

تقع ولاية ورقلة على خط عرض ($31^{\circ} 58'$) شمالا و خط طول ($5^{\circ} 20'$) شرقا (شكل III.1)، تتميز بمناخ صحراوي جاف ودرجات الحرارة مرتفعة صيفا حيث تتجاوز (41°C) في المتوسط، وتنخفض شتاء، و لاسيما أثناء الليل، ومناخها قاري يتميز بفوارق حرارية، (يومية وفصلية) معتبرة، تصل إلى حدود (30°C) مئوية.

مناخ ورقلة يتميز بندرة الأمطار (49 مم) في المتوسط وهي كغيرها من المناطق الصحراوية، تفتقر للغطاء النباتي الطبيعي.



الشكل III.1: صورة توضح موقع مدينة ورقلة

III. 2 موقع أخذ العينات:

تم أخذ العينات من الإقامة الجامعية قريشي محمد الناجي (1000 سرير) الواقعة بمحاذاة الطريق الوطني رقم 49 طريق غرداية، تتربع على مساحة إجمالية قدرها 7151050 م² الشكل (III. 2)



الشكل.III. 2: صورة لموقع الإقامة الجامعية قريشي محمد الناجي بولاية ورقلة

وكما تم اخذ العينات من ساحة كلية الرياضيات و علوم المادة لجامعة قاصدي مرياح ورقلة

الشكل(III.3)



الشكل.III. 3: صورة لموقع أخذ العينات في كلية الرياضيات و علوم المادة

III. 1.2 طريقة أخذ العينات:

الطريقة المستخدمة في تقنية أخذ العينات هي طريقة NBKI حيث تمت أخذ العينات بالتركيبية (الشكل III.1.2) المتكونة من مضخة شفط الهواء متصلة بعداد الغاز بواسطة أنبوب بلاستيكي طوله 80 إلى 100 سنتيمتر و قطره 1 سنتيمتر لقياس حجم تدفق الهواء وهذا الأخير متصل بزجاجة barbotage (لها فوهتان سعتها 100 مل تحتوي على 40 مل من المحلول الممتص) بواسطة أنبوب بلاستيكي (دخول الهواء) وكذا تتصل بأنبوب بلاستيكي متصل بالفوهة الثانية لخروج الهواء حجم المحلول المستعمل هو 40 مل, تمت عملية أخذ العينة كل أربع ساعات و لمدة 24 ساعة و استعملنا لكل ساعة 10 مل من حجم المحلول الممتص لمدة 12 ساعة نهارا. في نهاية العملية نحدد حجم تدفق الهواء, و تخزين العينة في مكان منخفض درجة الحرارة و بعيدا على عن أشعة الضوء.



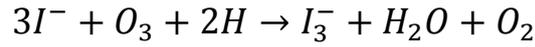
الشكل III. 4: تركيبية أخذ العينات

III. 3. طريقة التحليل

III. 3. 1. مبدأ طريقة NBKI

يستند أسلوب أخذ العينات على طريقة (NBKI) المحايدة التخزين المؤقت ليوديد البوتاسيوم التي أوصت بها لجنة Inter society Commitee [73] (المذكورة سابقا) وتستخدم على نطاق واسع لقياس القوة المؤكسدة للأوزون في الهواء المحيط .

في هذه الطريقة، المحلول الممتص يتكون من 1 بالمائة من يوديد البوتاسيوم و المخزن المؤقت لفوسفات (Na₂HPO₄ + KH₂PO₄) و درجة حموضته 6.8 ± 0.2 الأوزون في الهواء المحيط يؤكسد أيونات يوديد:



بالتالي شكلت معقدات اليودات المعايرة في المخبر بواسطة القياس الطيفي في طول موجي 352 نانومتر

إن محتويات الأوزون يتم التعبير عنها بالميكروغرام على المتر مكعب أو الجزء في المليار (1 جزء من المليار = 1,96 ميكروغرام / متر مكعب في الهواء)

III. 3. 2. بروتوكول تجريبي لمعايرة الأوزون في الهواء بطريقة NBKI:

III. 3. 2. 1. الأدوات المستعملة

أرلينة 1000 مل و 500 مل (داكنة)

أرلينة 100 مل

أنبوب اختبار مدرج 5 مل

ماصة +سحاحة

زجاجة قياس + ملعقة معدنية

10 أنابيب زجاجية عاتمة

ميزان إلكتروني

جهاز قياس ال pH

جهاز قياس الامتصاصية

جهاز الرج

مضخة شفط الهواء

عداد غاز لقياس تدفق الهواء

زجاجية (Flacons barboteurs)

ماسكة و حامل

III 3. 2. 2 المواد المستعملة

المواد المستعملة في هذه الدراسة هي :

الماء المقطر، هيدروجين فوسفات الصوديوم (Na_2HPO_4)، ثاني هيدروجين فوسفات البوتاسيوم

(KH_2PO_4) ويوريد البوتاسيوم KI، ثنائي اليود (I_2) فوق كبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

III 3. 3 تحضير المحاليل

III 3. 3. 1 تحضير المحلول الممتص:

نذيب حوالي 13,6 غ من KH_2PO_4 ، 14,2 غ من Na_2HPO_4 و 10 غ من KI في لتر من الماء

المقطر مع الرج الجيد للمحلول.

نقيس قيمة pH و نحدده إذا كانت تطابق $0,02 \pm 0,02$ مع الصودا NaOH أو KH_2PO_4 .

نحفظ المحلول في زجاجة داكنة في مكان محمي من الضوء و محاطا بالحرارة. هذا المحلول

يبقى ثابت أكثر من شهر تقريبا.

III 3.3 2. تحضير محاليل المعايرة

إن تحضير المحلول المعايير يتطلب 3 خطوات:

III 3.3 1.2. تحضير المحلول الأم I_2 ب $0.025M$ (0.05N) .

نذيب حوالي 16 غ من يوديد البوتاسيوم KI ، 3.173 غ من I_2 في 500 مل من الماء المقطر مع الرج الجيد نقوم بحفظ هذا المحلول في حوجلة عاتمة بعيد على الأشعة الضوئية وفي درجة حرارة المخبر لمدة يوم قبل الإستعمال و نقوم بمعايرته ب $Na_2S_2O_8$ (0.025) لتتحقق من التركيز $0,025M$.

III 3.3 2.2. تحضير محلول I_2 في (0.001M)

نأخذ 4 مل من المحلول الأم و نضعها في حوجلة 100مل ونضيف له محلول الممتص حتى الخط العيار ونقوم بحفظ المحلول في مكان معزول عن الضوء.

III 3.2.3 3. تحضير المحلول المعايير

نأخذ 4.09 مل من المحلول I_2 (0.001M), ونضعها في حوجلة 100مل ونضيف لها محلول الممتص حتى الخط العيار.

نتحصل على ما يعادل 1µl من الأوزون، نقوم برج هذا المحلول قبل الاستعمال.

III 3.3 3. المعايرة

للحصول على رتبة التركيز :

نسكب بكمية متزايدة من المحلول المعايير من 1 إلى 10 مل في سلسلة من الأنابيب زجاجية عاتمة سعتها 10مل ونكملها بالمحلول الممتص . ننتظر 30 دقيقة ونقوم بقياس الامتصاصية في كل محلول على حدى. يوضح الجدول (IV 1) التالي بعض قيم لهذه المعايرة.

4.III وقت أخذ العينات

قمنا بقياس امتصاصية المحاليل لكل ساعة في يومي 6-7 فيفري 2016 وقياس امتصاصية المحاليل

لكل أربع ساعات في الأيام 06-09/04/2016 و 19-20/04/2016 و 27-28/04/2016

الجدول.III.1: التغيرات المناخية لأيام إجراء التجارب لمدينة ورقلة [74]

اليوم	درجة الحرارة	الجو	الرطوبة	سرعة الرياح
06/04/2016	26/14 C°	ممطر	20%	40 كلم/سا
07/04/2016	27/15 C°	مشمس	70%	30 كلم/سا
08 /04/2016	27/14C°	مغييم	35%	35 كلم/سا
09/04/2016	23/12C°	مشمس	25%	40 كلم/سا
20/04/2016	35/22C°	مشمس	20%	30كلم/سا
27/04/2016	33/18°C	مشمس	30%	35كلم/سا
28/04/2016	40/23°C	مشمس	20%	30كلم/سا

الفصل الرابع

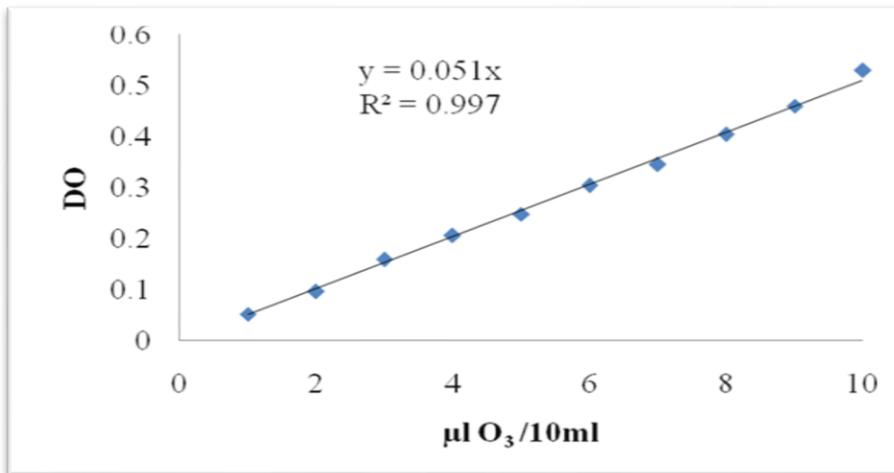
مناقشة النتائج

1.VI. النتائج

تمت معاير المحلول الأم المخفف بالمحلول الممتص حيث هذه المعايرة تكون بعيدة على الأشعة الضوئية ولا تتجاوز 30 دقيقة لتحديد إمتصاصية المحاليل العشرة المحضرة على الترتيب حيث تحصلنا على النتائج المدونة في الجدول الآتي.

الجدول.IV. 1: قيم معايرة المحلول المعايير بالمحلول الممتص

القيمة المتوسطة (DO)	تجربة (3) (DO)	تجربة (2) (DO)	تجربة (1) (DO)	تركيز (μL)
0,052	0,052	0,052	0,051	01
0,096	0,098	0,097	0,092	02
0,159	0,157	0,162	0,157	03
0,206	0,205	0,205	0,207	04
0,248	0,246	0,25	0,249	05
0,304	0,303	0,307	0,303	06
0,345	0,341	0,345	0,35	07
0,404	0,4	0,407	0,406	08
0,460	0,46	0,46	0,459	09
0,529	0,54	0,54	0,507	10



الشكل.IV. 1: منحنى المعايرة العينات

1.1.IV طريقة الحساب :

$$[O_3]_{ppm} = \frac{\text{Quantité de } \mu\text{l de } O \text{ par } 10 \text{ ml}}{\text{Volume d'air échantillonné}} \quad (1)$$

يتم حساب كمية الأوزون بالميكرو لتر على 10 مل من منحنى المعايرة

$$(\mu\text{l } O_3) / 10\text{ml} = DO/K \quad (2)$$

DO: الامتصاصية (الكثافة الضوئية) من عينات تم تحليلها

K: ميل منحنى المعايرة.

من المعادلتين (1) و (2) نحصل على العلاقة التالية :

$$[O_3]_{ppm} = DO/KV$$

تركيز الأوزون يعطى بالميكروغرام على لتر هو:

$$[O_3] \mu\text{g/l} = \frac{\text{ppm} \times \text{masse molaire } (O_3)}{\text{volume molaire}} = 1.962 \times \text{ppm}$$

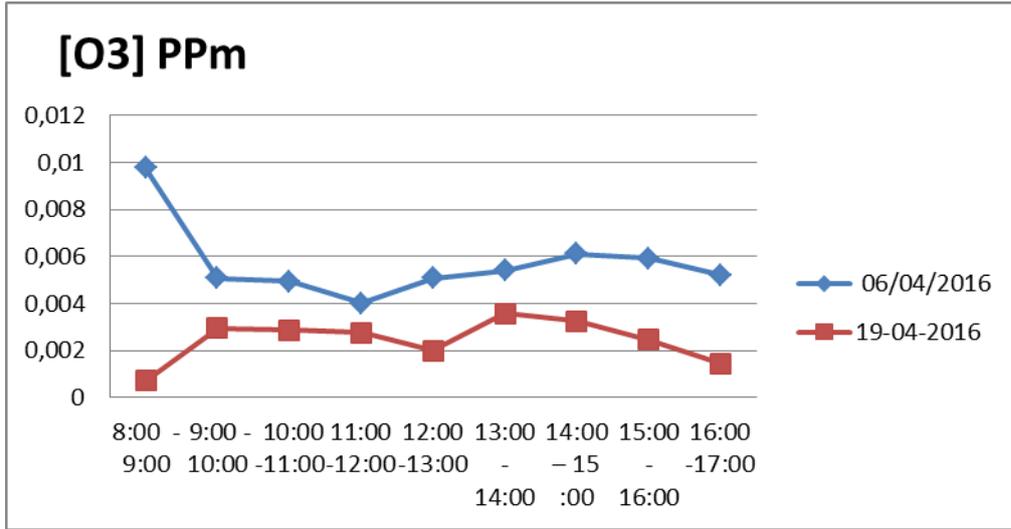
تم قياس تراكيز الأوزون وامتصاصية المحاليل بجهاز المطيافية عند طول موجي 352 نانومتر

للمحلول الممتص ذو الحجم 40 مل في وجود أشعة الشمس مع استبدال المحلول كل ساعة في فترة

النهار. كما هو موضح في الجدول (2.VI) .

الجدول. IV. 2: قياس تركيز الأوزون التروبوسفيري و امتصاصية المحاليل لكل ساعة في النهار

تركيز الأوزون ppb	الامتصاصية	تدفق الهواء m3	الساعة	تاريخ
9,75	0. 654	1.086	9:00- 8:00	يوم الأربعاء 2016/04/06
5.075	0. 39	1.251	10:00-9:00	
4.95	0. 405	1.33	11:00-10:00	
4.025	0. 336	1.359	12:00-11:00	
5.075	0. 412	1.324	13:00-12:00	
5.4	0. 446	1.345	14:00 -13:00	
6.1	0. 509	1.359	15 :00 -14:00	
5.925	0. 487	1.342	16:00 -15:00	
5.2	0. 371	1.144	17:00-16:00	
0.7025	0. 063	1.459	9:00- 8:00	يوم الثلاثاء 2016/04/19
2.95	0. 275	1.52	10:00-9:00	
2.875	0. 268	1.509	11:00-10:00	
2.75	0. 263	1.558	12:00-11:00	
2.01	0. 192	1.558	13:00 -12:00	
3.575	0. 342	1.558	14:00 -13:00	
3.25	0. 311	1.561	15:00 -14:00	
2.45	0. 238	1.557	16:00 -15:00	
1.45	0. 233	1.588	17:00-16:00	



الشكل.IV. 2: التطور الساعي لتركيز الأوزون لكل ساعة

في 2016/04/06

نلاحظ في هذا اليوم الحد الأقصى لتركيز الأوزون يصل إلى قيمة 10 جزء من البليون عند الساعة 8:00 إلى 9:00 و الحد الأدنى لهذا التركيز هو 4 جزء من البليون و يستقر عند ساعات 9:00 و 10:00 ثم يرتفع بقيمة 6 أجزاء من البليون عند الساعة 14:00 إلى 15:00 و ينخفض في الساعة 16:00 إلى 17:00 . بقيمة 5.5 جزء من البليون.

في 2016 /04/ 19

يتزايد تركيز الأوزون من الساعة 8:00 إلى 9:00 ثم يستقر عند الساعات من 9:00 إلى 12:00 بتركيز 2.5 أجزاء من البليون، وينخفض عند الساعة من 16:00 إلى 17:00 الحد الأقصى لهذا اليوم عند الساعة من 13:00 إلى 14:00 هو ثلاثة أجزاء من البليون.

تم قياس تراكيز الأوزون والامتصاصية بجهاز الميطيافية عند طول موجي 352 نانومتر للمحلول الممتص ذو الحجم 40 مل في وجود أشعة الشمس مع إستبدال المحلول كل أربع ساعات لمدة 24 ساعة في أربعة أيام. كما موضحة في الجدول (3.VI).

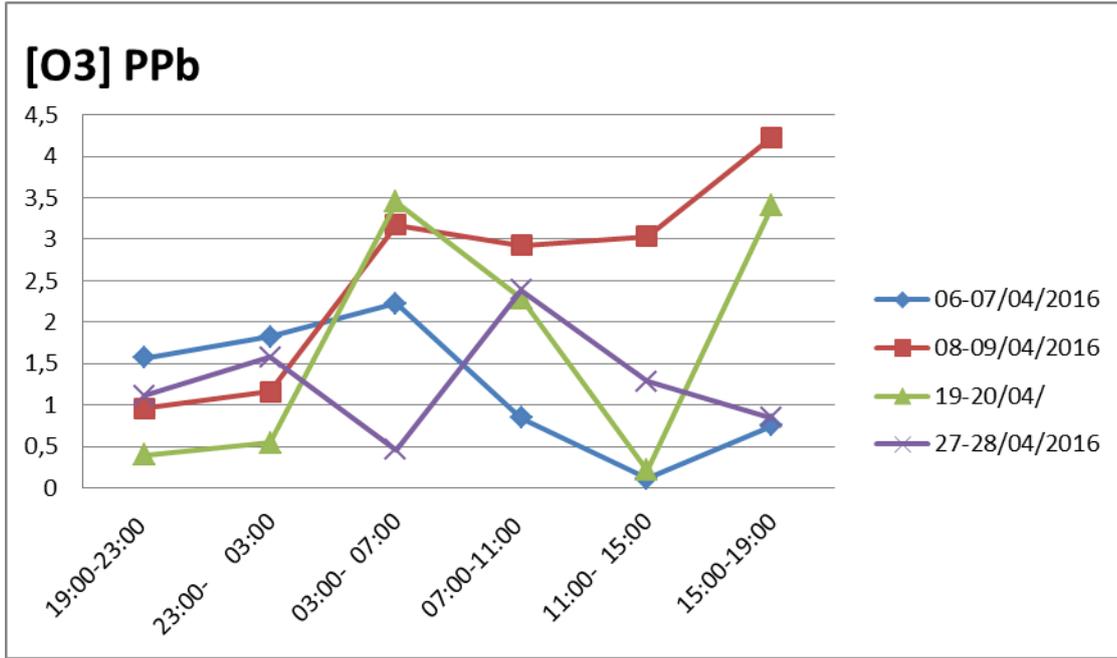
الجدول. IV. 3: قياس تركيز الأوزون التروبوسفيري و الامتصاصية لكل أربع ساعات

تاريخ	الساعة	حجم تدفق الهواء m ³	الامتصاصية	[O ₃] _{ppb}
06- 07/04/2016	23:00-19:00	4.567	0.439	1,5705
	03:00-23:00	4.594	0.514	1,8265
	07:00-03:00	4.394	0.598	2,2037
	11:00-07:00	4.603	0.239	0,8475
	15:00-11:00	4.96	0.033	0,1085
	19:00-15:00	5.271	0.243	0,7526
	08- 09/04/2016	23:00-19:00	5.529	0.325
03:00-23:00		6.645	0.472	1,1596
07:00-03:00		6.613	1.285	3,17
11:00-07:00		6.719	1.204	2,9255

3,03025	1.269	6.837	15:00-11:00	
4,22675	1.775	6.856	19:00-15:00	

0,3955	0.152	6.273	23:00-19:00	19- 20/04/2016
0,5412	0.836	6.302	03:00-23:00	
3,4475	1.322	6.257	07:00-03:00	
2,288	0.885	6.315	11:00-07:00	
0,213	0.084	6.437	15:00-11:00	
3,4	1.236	5.935	19:00-15:00	

1.1105	0.300	4.41	23:00-19:00	27- 28/04/2016
1.57625	0.474	4.909	03:00-23:00	
0.461475	0.169	5.979	07:00-03:00	
2.387	0.791	5.41	11:00-07:00	
1.20875	0.434	5.862	15:00-11:00	
0.84375	0.299	5.785	19:00-15:00	



الشكل IV. 3: التطور الساعي لتركيز الأوزون لكل أربع ساعات

في 06-07/04/ 2016

نلاحظ تركيز الأوزون في هذا اليوم يمر على ثلاثة مراحل:

المرحلة الأولى ارتفاع التركيز عند الساعات من 03:00 إلى 07:00 بقيمة 3 جزء من البليون و انخفاضه عند الساعة 7:00 إلى 11:00 بقيمة 0.6 جزء من البليون و تكاد تتعدم عند الساعات 11:00 إلى 15:00.

في 08-09/04/ 2016

نلاحظ في اليوم الثاني أن تركيز الأوزون يرتفع بقيمة صغيرة عند الساعات من 19:00 - 23:00 ثم يرتفع عند الساعات من 3:00 إلى 7:00 بقيمة 3.1 جزء من البليون و يستقر تركيزه عند ساعات من 7:00 إلى 15:00 و يلاحظ ارتفاعه كذلك عند ساعات من 15:00 إلى 19:00 .

في 19-04/2016

في هذا اليوم نلاحظ الحد الأدنى لتركيز الأوزون بقيمة 0.5 جزء من البليون عند ساعات من 23:00 إلى 03:00 و الحد الأقصى عند الساعات من 3:00 إلى 19:00 بقيمة 3.5 جزء من البليون و شبه منعدم عند الساعات 11:00 إلى 15:00.

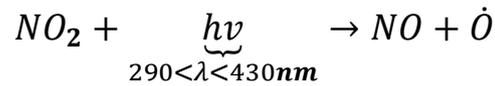
في 27-28/04/2016

نلاحظ قيمة تركيز الأوزون عند الساعات من 19:00 إلى 23:00 هي 1 جزء من البليون ثم ترتفع عند الساعات من 3:00 إلى 23:00 بقيمة 1.5 جزء من البليون من ثم تتخفف إلى 0.5 جزء من البليون عند الساعات من 3:00 إلى 7:00 وكما نلاحظ ارتفاع تركيز الأوزون التروبوسفيري عند الساعات من 7:00 إلى 11:00 بقيمة 2.9 جزء من البليون وينخفض عند الساعات من 11:00 إلى 19:00

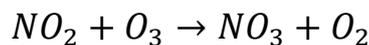
2.VI مناقشة النتائج

في النهار يتشكل الأوزون بوجود أشعة الشمس عن طريق التحليل الضوئي لثاني أكسيد النيتروجين وفق

المعادلة التالية



أما في الليل فإن الأوزون يتفكك بفضل ثاني أكسيد النيتروجين



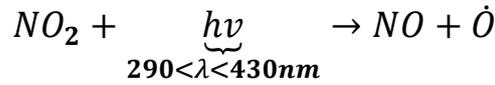


كما يذكر أن أول أكسيد النيتروجين NO يتشكل من التحليل الضوئي لحمض النيترو HNO_2 nitreux

ويلعب دورا مهما في تشكيل و تفكك الأوزون التروبوسفيري , ويتفكك الأوزون وفق المعادلة التالية .



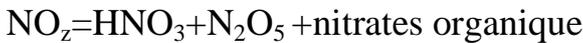
ويتشكل الأوزون من جديد وفق المعادلة التالية



من جهة أخرى تلعب المركبات العضوية المتطايرة دورا مهما في دورة تشكل و تفكك الأوزون حيث أنها

المصدر الرئيسي لإنتاج البيروكسيدات و التي تؤثر على مستويات تراكيز أكاسيد النيتروجين .

حيث أن

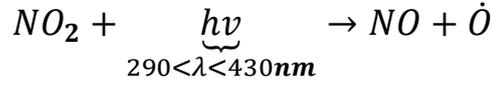


إلا أنه لا يمكن في دراستنا هذه الأخذ بعين الاعتبار تأثير المركبات العضوية المتطايرة COV على

إرتفاع و انخفاض مستوى الأوزون التروبوسفيري و ذلك راجع لطبيعة موقع أخذ العينة بالرغم من وجودها

في منطقة حضرية إلا أنها تعتبر منطقة مشابهة للمناطق المعزولة حيث أنه يقع في داخل المناطق

العمرائية أين كتل الهواء لا تستطيع الولوج إليه فهو يشبه المناطق الريفية من حيث مستوى تراكيز المركبات العضوية وبهذا نستطيع إستناد حالة التحليل الضوئي المستقرة وفق آلية التفاعل التالية:



وهو بمثابة تفاعل معايرة حيث يتميز بأنه سريع و يتوقف عند استهلاك أحد المتفاعلات (أول أكسيد النيتروجين أو الأوزون).

نلاحظ تزايد في تراكيز الأوزون التروبوسفيري في الليل بدلا من تناقص كمية الأوزون و ذلك راجع إلى إختلال في التوازن بسبب وسائل النقل و الحركة المرور الكثيفة التي تبدأ عادة بعد العصر إلى ما وراء المغرب وهي عادة في مناطق الصحراء. حيث وصل مستوى تركيز الأوزون في الفترة المسائية إلى 4,3 جزء من البليون و ذلك راجع إلى مكان الدراسة الذي يعتبر منطقة حضرية داخل العمران، على عكس المناطق الحضرية الكبرى التي تعرف بكثافة المرور و المصانع في مختلف المجالات تكون مستويات الأوزون مرتفعة حتى أنها وصلت في الولايات المتحدة الأمريكية إلى 590 جزء من البليون و ذلك في أكتوبر عام 1978 [22] ووصل تركيز الأوزون في آيلاندا إلى 400 جزء من البليون في سنة 1980 [24] وفي استراليا كان تركيز الساعي للأوزون 340 جزء من البليون في شهر يوليو 1977 وكاناغو و اليابان يوليو 1981 كان 250 جزء من البليون [25]

VI. 3. دراسة إستقرارية المحلول الممتص

قمنا بتحديد استقرارية المحلول الممتص بمعايرة 1مل من المحلول المحضر (4,09مل من المحلول الأم المخفف بالمحلول الممتص) مع 9 مل من المحلول الممتص في زجاجيتين واحدة عاتمة و الأخرى

معرضة لأشعة الضوء لمدة 30 دقيقة وكذا 60 دقيقة، وتم قياس الامتصاصية بجهاز الميطيافية عند طول موجي 352 نانومتر، الموضح في الجدول (VI. 4) الآتي.

الجدول. IV. 4: تأثير أشعة الشمس عن المحلول الممتص

قياس امتصاصية المحلول بعد 60 ساعة	قياس امتصاصية المحلول بعد 30 ساعة	
0,091	0,067	في زجاجة عاتمة
0,197	0,175	معرضة لأشعة الضوء

نلاحظ أن امتصاصية بعد نصف ساعة للمحلول غير معرض للأشعة الشمس كانت 0,067 بينما

المعرض لأشعة الشمس مرتفعة بقيمة 0,175 .

الامتصاصية بعد ساعة بالنسبة للمحلول المعرض لأشعة الشمس كانت قيمتها 0,197 , أما المحلول الغير المعرض كانت 0,091.

وهذا ما يفسر بأن أشعة الشمس لها أثر على المحلول الممتص, كما نستنتج من هذه الدراسة أن المحلول الممتص غير مستقر.

خاتمة

تعرفنا في هذا العمل عن الأوزون التروبوسفيري يعتبر كملوث ناتج من انبعاثات نشاط الإنسان أو من ردود أفعال الكيميوضوئية لأكاسيد النيتروجين و أول أكسيد الكربون و المركبات العضوية المتطايرة في وجود الأشعة الشمس .

تم تحديد مستوى تركيز الأوزون المتواجد في مدينة ورقلة باستعمال طريقة NBKI قدر ب9,9 جزء من البليون حيث لا يمثل أي خطورة على الكائنات الحية لأنه لم يتجاوز 80 - 120 جزء من البليون

نستخلص أن هواء المنطقة غير ملوث بالأوزون التروبوسفيري نسبيا مقارنة مع المناطق الحضرية الكبرى وذلك لعدم وجود مصانع ...الخ.

قائمة المراجع

المراجع باللغة العربية

[1] مراقبة البيئة و التلوث، مملكة العربية السعودية، الإدارة العامة لتصميم و تطوير المناهج، طبعة 1429هـ، صفحة 35

المراجع باللغة الأجنبية

[2] TAOUES. L, 2006, *évaluation de la pollution de l'air par l'ozone troposphérique à alger*, magister

[3] ACADEMIE DES SCIENCES (October 1993) — Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Rapport No. 30, Lavoisier, Paris, 262 p

[4] Influence sur l'environnement des fluides frigorigènes (2015) "Les bases de la pollution de l'air", Royaume Arabe Saoudite. Etablissement Générale de l'Enseignement Technique et Professionnel, Volume 2, P.21,

[5] MOUSSAOUI .Y, 2012, *extraction et analyse de la matière organique particulaire et des composés organiques volatils provenant de zones urbaines, rurales et forestières algériennes*, docteur, université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (u. s. t. h. b.)

[6] Encyclopédie Universalis, «Découverte de l'ozone atmosphérique», <http://www.universalis.fr/encyclopedie/ozone-atmospherique/1-decouverte-de-l-ozone-atmospherique/>, accédé le 10/05/2016.

[7] JÖEL SAVARINO, 2008, *Chimiste atmosphère - cryosphère*

[8] MARENCO. A , (1986) — *Variation of CO and O3 in the troposphere evidence of O3 photochemistry. Atmospheric Environment*, 20, p. 911-915.

[9] FABIAN P. et PRUCHNIEWICZ P. G. (1973) — *Meridional distribution of troposphere ozone from ground-based registrations between Norway and South Africa. Pure Appl. Geophys.*, p. 106-108.

[10] LEIGHTON P. A. (1961) — *Photochemistry of air pollution*. Academic Press, New-York.

[11] MARENCO A. (1990) — *Origine, distribution et évolution à long terme de l'ozone troposphérique. Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 421– 426.

[12] Critères d'hygiène de l'environnement 7 : *Oxydants photochimiques*. O.M.S. (1979), 120 p.

[13] STERN A. C. (1976) — *Air pollutants, their transformation and transport*. Third ed., Vol.I, Academic press.

[14] BACH W. (1976) — *Global air pollution and climatic change. Rev. Geophys. Space Phys.*, 14, p.429-474.

[15] RIPPERTON L. A., JEFFRIE H. E. et WORTH J. J. B. (1971) — *Natural synthesis of ozone in the troposphere. Environmental Science and Technology*, 5(3), p. 246-248.

[16] SINGH H. B, LUDWIG F. L et JOHNSON W. B. (1978) — *Tropospheric ozone concentrations and variabilities in clean remote atmosphere. Atmospheric Environment*, 12, p. 2185-2196.

[17] FABIAN P. et PRUCHNIEWICZ P. G. (1976) — *Troposphäisches Ozon, Final Report, MP*
[17] FABIAN P. et PRUCHNIEWICZ P. G. (1976) — *Troposphäisches Ozon, Final Report, MPA E-W-W-100-76-21, Max-Planck- Institut für Aeronomie, W. Germany*, 28 p.

[18] GRIMSRUD E. P., WESTEBERG H. H. et RASMUSSEN R. A. (1975) — *Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NOx photooxidation and ozonolysis. Int. J. Chem. Kin. Symp. 1*, p. 183-195.

[19] AOUDIA T. (1991) — *Pollution Atmosphérique dans la région est d'Alger. Pollution Atmosphérique*, avril-juin, p. 202-210.

[20] BALL D. J. (1976) — *Photochemical ozone in the atmosphere of Greater London. Nature (Lond.)*, 263, p. 580-582.

[21] CVITÁS T., GÜSTEN H., HEINRICH G., KLASINC L., LALAS D. P. et PETRAKIS M. (1979) — *Characteristics of air pollution during the summer in Athens, Greece. Staub - Reinhalt. Luft* 45, p. 297-301.

[22] GÜSTEN H., HEINRICH G., CVITÁS T., KLASINC L., RUSCIC B., LALAS D. P. et PETRAKIS M. (1988) — *Photochemical formation and transport of ozone in Athens, Greece. Atmospheric Environment, Vol. 22, No. 9*, p. 1855-1861.

[23] TUAZON E. C., WINER A. M. GRAHAM R. A. et PITTS J. N. JR. (1981) — *Trace pollutant concentrations in multi-day smog episode in the California south coast air basin . Environmental Science and Technology*, 15, p. 1232-1237.

[24] US Environmental Protection Agency (1976) — *Monitoring and air quality trends report, 1974*, p. 115-123 (Report No. EPA-450/1-76).

[25] GROSJEAN D. (1983) — *Distribution of atmospheric nitrogenous at a Los Angeles area smog receptor site. Environmental Science and Technology*, 17(1), 13-19.

[26] [45] DECHAUX J. C., CODDEVILLE P. et ZIMMERMANN V. (1986) — *Etude sur modèle de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante. Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 48-256.

[27] Environment Agency (1976) — *Quality of environment in the Japan. Tokyo, Japan*, p. 152-153.

- [28] **GUICHERIT R. (1975)** — Photochemical smog formation in the Netherlands. Delft, Netherlands, TNO Institute for Environmental Hygiene, p. 27.
- [29] **Bulletin de la qualité de l'air en Alsace. Rapport d'activité (1995)**. Association pour la surveillance et l'étude de la pollution Atmosphérique en Alsace.
- [30] **DECHAUX J. -C. (1988)** — *Etude des oxydants photochimiques dans la troposphère par modélisation et simulation numérique. Pollution Atmosphérique*, janvier -mars p. 49 - 68.
- [31] **SPICER C. W., JOSEPH D. W., STICKSEL P. R. et WARD G. F. (1979)** — *Ozone sources and transport into the north eastern United States. Environmental Science and Technology*, 13, p. 975-985.
- [32] **NIEBOER H. et VANHAM J. (1976)** — *Peroxyacetyl nitrate (PAN) in relation to ozone and some meteorological parameters at DELFT in NETHERLANDS*, Atmospheric Environment, Vol. 10, p. 115-120.
- [33] **LOGAN J. A. (1985)** — Tropospheric ozone : seasonal behavior trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, 90, p. 10463 – 10482
- [34] **WUEBBLES D. J., GRANT K. E., CONNELL P. S. et PENNER J. E. (1989)** — The role of atmospheric in climate change. *Journal of the Air Pollution Control. Assoc.*, January , Vol. 39, No 1, p. 22-28.
- [35] **GUICHERT R. et VANDOP H. (1977)** — Photochemical production of ozone in western Europe (1971 – 1975). *Atmospheric Environment*, 11, p. 145-155.
- [36] **CAMBELL I. M. (1977)** — Energie and the atmosphere. A physical-chemical approach, p. 252-254.
- [37] **T. Ohara, H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Tamaji, X. Yan, T. Hayasaka**, An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020, *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007) 4419–4444.
- [39] **J.H. Seinfeld, S.N. Pandis**, *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998, pp. 2006.
- [40] **S.B. DEBAJE, A.D. KAKADE, S. JOHNSON JEYAKUMAR. 2010**. Air pollution effect of O₃ on crop yield in rural India. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 773–779.
- [41] **JOUMARD R. (1989)** — Pollution de l'air due au trafic dans les pays en développement. *Revue de l'INRETS*, No. 22, juin, p. 29-34.
- [42] **WALSH M. P. (1989)** — Motor vehicle emissions in Mexico : A strategy progress. A report prepared for the world bank, Washington, DC, (june).

- [43] **SHEN S-H. et HUANG K-H. (1989)** — Taiwan air pollution control programme - Impact of and control strategies for transportation - induced air pollution. Office of air quality protection and noise control, Environmental Agency, Taiwan.
- [44] **Companlia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) (1999)** — Relatorio de qualidade do ar no estad de Sao Paulo.
- [45] **CHHEM C. et BRULOTTE R. (1992)** — Inventaire des émissions de NOx et de COV au Québec. Rapport de synthèse, Ministère de L'environnement du Québec, p. 97-99.
- [46] **OLIVIER J. -Ph. et ELICHEGARAY C. (1989)** — Pluies acides et pollution automobile. Pollution Atmosphérique, janvier-mars, p. 24-26.
- [47] Cities and transport. OCDE, 1988. Paris.
- [48] Guidance on estimating motor vehicle emission reduction from the use of alternative fuels blends. US EPA, march 1988.
- [49] **Conseil fédéral (1986)** — Stratégie de lutte contre la pollution de l'air. Rapport du 10 septembre, Suisse, 108 p.
- [50] **BAIS J. M., SCHOL E. et SMOKERS R. T. M. (1994)** — Electric vehicles integrated in Call-A- car and public transportation systems. Symposiums Proceedings, Vo. 2, Sessions 3A-6D, the 12 th international electric p-9 vehicle symposium (EV).
- [51] **Instituto Nacional de Meteorologia and Ministerio del Medio Ambiente y Energies (1996)** — National inventory of sources and sinks of greenhouse gases in Costa Rica, INM, San Jose.
- [52] **ROUSSEL A. (1983)** — Impact médical des pollutions d'origine automobile. Pollution Atmosphérique, Supplément au N° 99, juillet-septembre, 30 p.
- [53] **HOUGH A. et DERWENT R. D. (1988)** — Computer mode ling studies of the Distribution of photochemical ozone production betweendifferenthydrocarbons. AtmosphericEnvironment, 21(2), p. 2015-2033.
- [54] **DOGNIAUX R. (1970)** — Variations qualitatives et quantitatives des composantes du rayonnement solaire sur une surface horizontale par ciel serein en fonction de troubles Atmosphérique. KoninkljkMeteorogishInstitut Van Belgie, Publicaties series B, No. 62, BRUSSEL.
- [55] **PARADIS O. (1979)** — Ecologie, Etudes vivantes . Montréal, 151 p.
- [56] **CARTER W. P. L, WINER A. M., DARNAL K. R. et PITT J. N. (1979)** — Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog. Environmental Science and Technology, 13, p. 1094-10101.
- [57] **TIAO G. C. et BOXHAMMITING W. J. (1975)** — Analysis of Los Angeles Photochemical smog data : A statistical over view. Journal of the Air Pollution Control Association, mars, Vol. 25, No. 3, p. 260- 268.

[58] **BARNEA M. et URSU P. (1974)** — Pollution et protection de l'atmosphère. EYROLLES, Paris, 1974, 307 p.

[59] **ARLERY R., GRISOLET H. et GUILMET B. (1973)** — Climatologie, Méthodes et Pratiques . GAUTHIER-VILLARD, Paris – Bruxelles - Montréal.

[60] **MARTHAN R. et BENJEBRIA A. (1990)** — Distribution de l'ozone dans les voies aériennes effets sur la mécanique ventilation et la réactivité. Pollution Atmosphérique, octobre- décembre, p. 445-447.

[61] **MOLFINO N. A., WRIGHT S. C., TARLO S., SILVERMAN F., McCLEAN P. A., SZALAKI J. P, RAIZERNNEM M., SLUTSKY A. S. et ZAMEL N. (1991)** — Effect of low concentrations of ozone on inhaled allergen response in asthmatic subjects. Lancet, 338, p. 199-302.

[62] **FESTY B. (1986)** — Nocivité des oxydants photochimique. Pollution Atmosphérique, avril-juin, p. 139-141.

[63] **GOLDSTEINE E., WARSHAUER D., LIPPERT W. et TARKINGTON B. (1974)** — Ozone and nitrogen dioxide exposure. Murine pulmonary defense mechanisms. Arch. Environ. Health, 28, p. 85-90.

[64] **SCHLESINGER R. B., DRISCOLL K. E. et VOLLMUTH T. A. (1987)** — Effect of repeated exposures to nitrogen dioxide and sulfuric acid mixt alone or in combination on mucociliary clearance from the lungs of rabbits. Environ. Res., 44, p. 294-301.

[65] **ELICHEGARAY C. (1990)** — Problèmes liés à l'ozone troposphérique : Effet de serre, pluies acides, etc. Pollution Atmosphérique, octobre- décembre, p. 427-430.

[66] **VOISIN C. et WALLAERT B. (1990)** — Intérêt de l'analyse des effets des polluants oxydants sur les cellules pulmonaires : l'exemple des macrophages alvéolaires. Pollution Atmosphérique, octobre-décembre, p. 441-444.

[68] **Air pollution by photochemical oxydant (1985)**. Edité par R. GUDERIAN. Springer, Ecological studies 52.

[69] **Manuel Radiello** www.radiello.com/immagini/manuale%20radiello%20FR%2002-04.pdf, accédé le 12/04/2016.

[70] **Catalogue clean air**, <http://express.cleanair.com/pdf/Catalog.pdf>, accéder le 12/08/2013.

[71] **Choix de méthodes pour la mesure des polluants dans l'air**, WHO Offset Publication N° 24, Organisation Mondiale de la Santé (OMS), Genève, 1976

[72] Centre mondial de données sur l'ozone et le rayonnement ultraviolet, <http://www.woudc.org/data/explore.php?lang=fr>, accéder le 12/04/2016.

[73] **Intersociety committee (1972)** — Tentative method for the manual analysis of oxidizing substances in the atmosphere. N° 604, code 44101-02-70T.

[74] www.météo.d

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد تطور المستوى الساعي للأوزون تروبوسفير، حيث أجريت عمليتين لقياس نسبة تركيز الأوزون ، الأولى لتحديد نسبة التركيز الساعي للأوزون وكانت لمدة 12 ساعة نهارا والثانية لمدة 24 ساعة في اليوم لمقارنة تغييرات تركيز الأوزون في النهار و في الليل . تم استخدام طريقة NBKI، تم تحديد تركيز الأوزون باستعمال الطيفية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

كلمات المفتاحية : الأوزون تروبوسفير، سلائف الأوزون ، الأكسدة الضوئية ،الكيميوضوئية ، أخذ

العينات

Résumé

Le but de ce travail est la détermination de l'évolution du profil de la concentration horaire de l'ozone troposphérique, deux campagnes de mesure ont été réalisées, la première vise à évaluer le profil de concentration journalière de l'ozone (12 Heures), et la deuxième pendant 24 Heures pour comparer le profil de concentration de l'ozone du jour avec celui de la nuit. La méthode active par barbotage dans une solution absorbante spécifique a été utilisée, les concentrations de l'ozone ont été déterminées par dosage colorimétrique dans le domaine UV.

Mots de clé : ozone troposphérique ,précessure de l'ozone , photooxydant , photochimique ,échantillonnage

Summary

The aim of this work is the determination of the profile of hourly troposphere ozone concentration. Two measurement campaigns were carried out; the first is to assess the daily concentration profile of ozone (12 Hours) and the second for 24 hours, in the order to compare the day ozone concentration profile and the night ozone concentration profile. The active method by bubbling into specific absorbing solution was used, the ozone concentration were determined by colorimetric assay in the UV range.

Key-words, ozone tropospheric, ,précessure of ozone ,oxidant photo , : photochemical, sampling

