

## MODEL FOTOKIMIA UNTUK SIMULASI OZON PERMUKAAN

Rukmi Hidayati, Afif Budiyo, Sarwito Agung Nugraha, Mulyono

Pusat Pemanfaatan Sains Atmosfer dan Iklim LAPAN  
Jl. Dr. Djundjunan No. 133, Telp. (022) 6037445,  
Fax : (022) 6037443 Bandung 40173

E-mail : [rukmi@yahoo.com](mailto:rukmi@yahoo.com); [rukmi@bdg.lapan.go.id](mailto:rukmi@bdg.lapan.go.id)

### Abstrak

Suatu model matematika diperlukan untuk mempelajari reaktivitas yang tinggi dari spesies gas telusur yang datanya jarang dan sulit diukur, seperti NO (nitrogen monoksida), NO<sub>2</sub> (nitrogen dioksida), O<sub>3</sub> (ozon) dan CO (karbonmonoksida). Dasar utama yang digunakan dalam pengintegrasian bagian kimia didasarkan pada keseimbangan massa zat dengan mempertimbangkan proses kimia dan fisika yang dapat dipecahkan dengan teknik bilangan Euler, dengan asumsi "quasi steady state approximation (QSSA)". Model memerlukan input data rata-rata per setengah jam dalam ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dari NO (nitrogen monoksida), NO<sub>2</sub> (nitrogen dioksida), dan CO (karbonmonoksida), serta T (temperatur udara permukaan) dalam ( $^{\circ}\text{C}$ ), untuk simulasi konsentrasi O<sub>3</sub>. Data diperoleh dari Surabaya dan Bandung. Evaluasi model dilakukan dengan membandingkan hasil simulasi dengan hasil pengukuran O<sub>3</sub> (ozon) permukaan in situ. Hasil yang diperoleh menunjukkan penyimpangan sekitar 16 - 38 %. Untuk memperoleh hasil yang lebih baik adalah perlu menggunakan input data yang akurat dengan resolusi tinggi, terutama NO dan NO<sub>2</sub> yang mempunyai potensi pembentukan ozon yang sangat tinggi

### Abstract

**Photochemical model for ozone surface simulation.** Mathematical model is needed to study the highly reactive trace species as their data are sparse and difficult to measure such as as nitric oxide (NO), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), ozone (O<sub>3</sub>), and carbon oxide (CO). The main principles applied in the integration of the chemical part are based on a mass balance of species by considering that both chemical and physics processes are solvable with Euler number technique and the assumption of "quasi steady state approximation (QSSA)". The model requires half-hourly average input data in ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of NO, NO<sub>2</sub>, CO and also T (surface air temperature) in ( $^{\circ}\text{C}$ ), for the simulation of O<sub>3</sub> concentration. Data were obtained from Surabaya and Bandung. Evaluation Model was conducted by comparing result of simulation with result of surface ozone measurement. The result obtained showed deviation around 16-38 %. To achieve good results, it was required to use accurate input data with high resolution, especially for NO and NO<sub>2</sub> which have very high ozone forming potential.

**Keywords :** Euler number technique, mass balance, photochemical, quasi steady state approximation,

### 1. Pendahuluan

Peningkatan gas telusur yang sangat reaktif seperti ozon (O<sub>3</sub>), nitrogen dioksida (NO<sub>2</sub>), Nitrik Oksida (NO) peroksiasetil nitrat (PAN) dan hidrokarbon, mempunyai peran yang mengakibatkan pengaruh buruk pada biosfir kita, sehingga kita perlu meneliti gas telusur tersebut. Namun selain data yang tersedia sangatlah terbatas karena sukar untuk diukur, juga memerlukan peralatan yang mahal. Oleh karena itu untuk meneliti ozon

permukaan (studi kasus) dapat digunakan suatu model matematika yang memberikan cara penaksiran respon dari bermacam- macam gas telusur yang sangat reaktif ini. Penelitian ini bertujuan untuk mensimulasikan variasi harian ozon permukaan dari data NO ,NO<sub>2</sub> dan CO diatmosfir dengan mempertimbangkan proses kimia dan fisika yang ada. Dasar dari model yang akan digunakan adalah keseimbangan massa zat yang dipecahkan menggunakan teknik bilangan Euler dengan asumsi "quasi steady state approximation

(QSSA)”. Mekanisme kimia yang terkait dalam proses pembentukan dan perusakan ozon di permukaan adalah melibatkan reaksi siklus cepat dan reaksi siklus lambat, yaitu siklus  $O_3$ - $NO_x$ - $CO$ . Sebagai input model digunakan data rata-rata per setengah jam dari NO (nitrogen monoksida),  $NO_2$  (nitrogen dioksida) dan CO (karbon monoksida) permukaan dalam ppb serta T (temperatur udara permukaan) dalam  $^{\circ}C$ . Hasil simulasi yang diperoleh dari model ini kemudian di validasi atau dibandingkan dengan data  $O_3$  (ozon) permukaan hasil pengukuran (observasi) *in situ*, di Bandung dan Surabaya.

Sebagai tinjauan pustaka digunakan referensi dari [1], yang membahas tentang model fotokimia Eulerian untuk ozon troposfer di daerah tropis. Hasil simulasi model fotokimia ozon permukaan dan troposfer di Pune yang dilakukan oleh Tiwari, Pensin dan Khemani menggunakan metode Euler ini, menunjukkan suatu hasil yang sangat baik dengan perbedaan sekitar 10%-30% bila dibandingkan dengan hasil pengukuran. Perbedaan ini dapat dikurangi dengan memilih interval waktu yang tepat untuk dimasukkan kedalam rumus matematik (metode Euler). Pada penelitian ini interval waktu yang digunakan 1 jam. Untuk mendapatkan hasil yang baik diperlukan input data yang akurat dengan resolusi tinggi, khususnya untuk NO dan  $NO_2$  yang mempunyai potensi pembentukan ozon yang sangat tinggi.

Variasi harian ozon permukaan di Pune pada musim dingin (Januari) menunjukkan konsentrasi maksimum (lebih dari 40 ppbv) sekitar jam 12.00 dan minimum (kurang dari 10 ppbv) sebelum jam 07.00.

Dari hasil penelitian Rukmi Hidayati, dkk, tahun 2006 [2] yang membahas tentang Model Fotokimia Ozon Permukaan (Siklus  $O_3$  dan  $NO_x$ ) untuk kota Bandung, dan diperoleh hasil simulasi variasi harian ozon permukaan pada bulan Juni 2003 di ketiga lokasi, Batununggal, Cisaranten dan Aria Graha sekitar 40 ppb pada siang hari dan kurang dari 10 ppb pada pagi hari sebelum jam 7.00. Sedangkan pada bulan Januari 2003 di tiga lokasi kurang dari 40 ppb pada siang hari (kecuali di Cisaranten) dan kurang dari 5 ppb pada pagi hari sebelum jam 7.00.

Perbandingan hasil simulasi dan observasi pada bulan Juni 2003 untuk ketiga lokasi Batununggal, Cisaranten dan Aria Graha masing-masing menunjukkan penyimpangan sekitar 33,5%, 32,8%, 37,5%.

Hasil simulasi ozon permukaan pada musim hujan (bulan Januari dan Februari) di tiga lokasi Batununggal, Cisaranten, Aria Graha dan Tirtalega menunjukkan penyimpangan sekitar 20% lebih besar dibandingkan pada musim kemarau (bulan Juni).

Keakuratan model sangat tergantung pada kualitas data yang digunakan sebagai input, terutama NO dan  $NO_2$ , yang mempunyai potensi pembentukan ozon yang sangat tinggi.

## 2. Metode Penelitian

Untuk mensimulasikan variasi harian ozon permukaan di Bandung dan Surabaya, digunakan suatu model yang dikembangkan dan disederhanakan oleh S.B. Debaje dan D.B. Jadhav, 1999 [1], yaitu :

$$ci / t = Ri (\{Pk\}, t, T) \quad (1)$$

dengan  $ci$  = konsentrasi zat yang ditelaah (ozon)

$t$  = waktu

$Ri$  = Net laju produksi ozon

$P_k$  = semua mekanisme kimia yang terkait dalam pembentukan dan perusakan ozon permukaan

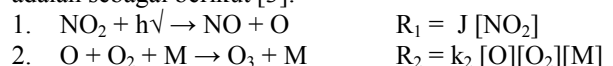
Dasar model ini adalah keseimbangan massa zat yang diselesaikan dengan teknik bilangan Euler dengan asumsi "quasi steady state approximation (QSSA)"

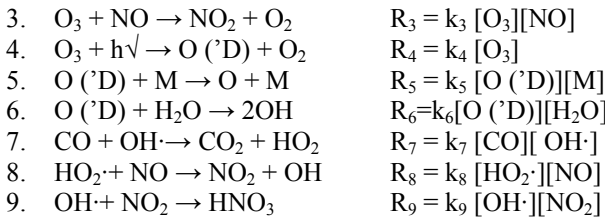
Dalam persamaan (1) memasukkan mekanisme fotokimia semua zat yang terkait dalam pembentukan dan perusakan ozon sebagai fungsi ruang, waktu ( $t$ ), temperatur ( $T$ ), sudut zenith matahari ( $z$ ).  $Ri$  adalah net ozon (keseimbangan pembentukan dan perusakan) merupakan fungsi ruang dan waktu dengan memasukkan semua mekanisme kimia yang terkait dalam pembentukan dan perusakan ozon permukaan ( $P_k$ ), fungsi ruang, waktu ( $t$ ), temperatur ( $T$ ) dan sudut zenith matahari ( $z$ ). Semua reaksi yang terlibat dalam pembentukan dan perusakan ozon permukaan dimasukkan dalam persamaan (1).

Dengan bantuan metode EULER running model dapat dilakukan, dan diperoleh hasil running berupa variasi harian ozon permukaan, hasil running ini di evaluasi dengan cara membandingkannya dengan data observasi *in situ*.

Sebagai input dan evaluasi model digunakan data polusi udara, yang berupa konsentrasi ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $O_3$ ) rata-rata per setengah jam dalam  $\mu g/m^3$ , laju fotolisa  $NO_2$ , konstanta kecepatan reaksi serta  $T$  (temperatur udara permukaan) dalam  $^{\circ}C$ , di Bandung pada dua lokasi, yaitu di Cisaranten Wetan (CW) dan Batununggal (BT) Juni 2003, dan di Surabaya pada tiga lokasi, yaitu di Taman Prestasi (TP), Perak Timur (PT) dan Gayungan (Gy) Juni 2001. Data diperoleh dari BPLHD Bandung dan Surabaya.

Secara keseluruhan reaksi siklus  $O_3$ ,  $NO_x$ , dan CO adalah sebagai berikut [3]:





$d[O_3]/dt = k_1[NO_2] - [O_3](k_3[NO] + k_4)$   
 $d[NO_2]/dt = -k_1([NO_2] + [O_3](k_3[NO] + 2ak_4k_7/k_9$   
 $[CO]/[NO_2] - 2ak_4)$   
 $d[NO]/dt = k_1[NO_2] - [O_3](k_3[NO] + 2ak_4 k_7/k_9$   
 $[CO]/[NO_2]$   
 $d[CO]/dt = -2ak_4k_7/k_9 [O_3][CO]/[NO_2]$   
 R adalah kecepatan reaksi, k = konstanta kecepatan reaksi,  
 $a = \frac{k_6 [H_2O]}{k_6 [H_2O] + k_5 [M]}$

Untuk penyelesaian persamaan reaksi tersebut dipisahkan dalam 3 group [4]:

- Group 1: Terdiri dari species kimia yang konsentrasinya di atmosfer melimpah, mempunyai lifetime beberapa hari, mempunyai reaktivitas kimia yang rendah, yaitu (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> dan gas-gas inert) dan konsentrasi species ini sepanjang simulasi dianggap konstan.
- Group 2: Terdiri dari species kimia yang konsentrasi variasi hariannya dimonitor secara rutin dan mempunyai lifetime beberapa jam yaitu (NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>, dan CO) dan senyawa stabil lainnya. Perubahan konsentrasinya dinyatakan dengan dCi/dt.
- Group 3: Terdiri dari species yang konsentrasinya sangat rendah dan reaktivitas kimianya tinggi, livetimenya sangat pendek, hanya beberapa menit, yaitu radikal (OH, HO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> dan RCO<sub>3</sub>), maka perubahan konsentrasinya dinyatakan dengan dCi/dt = 0.(steady state)

Sehingga diperoleh

Kemudian persamaan diferensial ini diselesaikan dengan metode Euler sebagai berikut :

METODE EULER

PDB orde satu,

$y' = dy/dx = f(x,y)$  dan nilai awal  $y(x_0) = (y_0)$

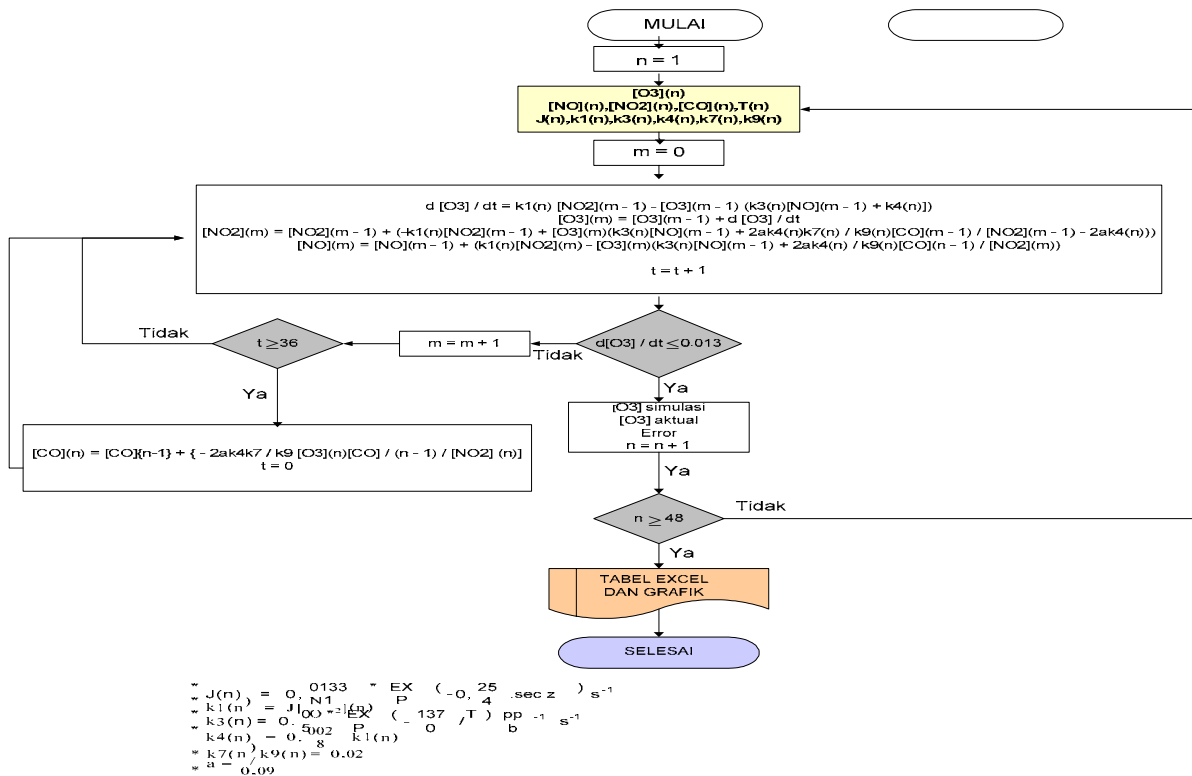
Integrasi kedua ruas dalam selang  $(x_r - x_{r+1})$ ,

$$\int_{x_r}^{x_{r+1}} y(x)dx = \int_{x_r}^{x_{r+1}} f(x, y, (x))dx$$

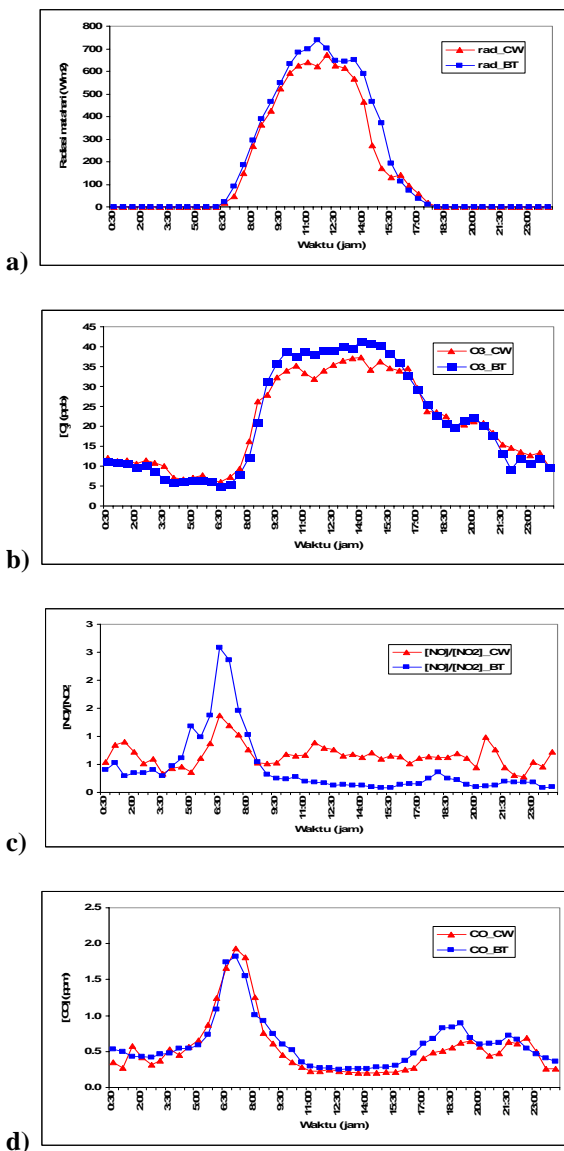
Ruas kanan diintegrasikan,

$$y(x_{r+1}) - y(x_r) = hf(x_r, y(x_r))$$

atau  $y(x_{r+1}) = y(x_r) + hf(x_r, y_r)$ , ini (Merupakan metode Euler).



Gambar 1. Diagram alir proses integrasi Euler model fotokimia ozon permukaan



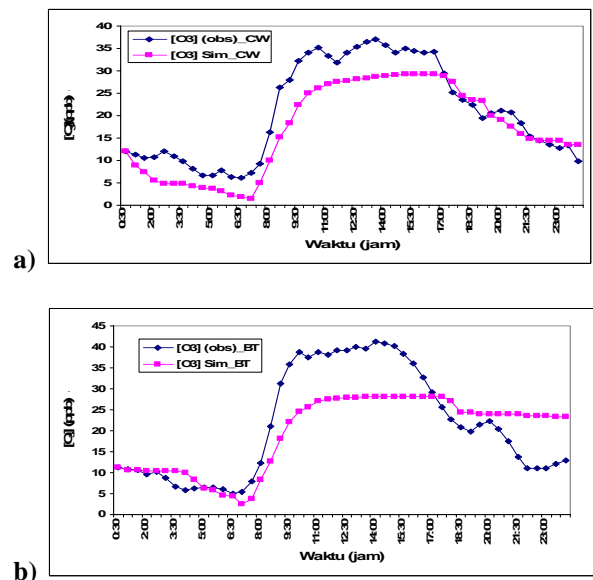
Gambar.2. a) Intensitas radiasi matahari pada lokasi Cisaranten dan Batununggal di Bandung, b) Konsentrasi ozon permukaan pada lokasi Cisaranten dan Batununggal di Bandung , c) Ratio [NO]/[NO<sub>2</sub>] pada lokasi Cisaranten dan Batununggal di Bandung, d) Konsentrasi CO permukaan pada lokasi Cisaranten dan Batununggal di Bandung pada periode Juni 2003.

Untuk kota Bandung dipilih data radiasi yang mendekati *clear sky* yaitu periode Juni 2003 baik untuk Cisaranten maupun Batununggal, sedangkan untuk Surabaya Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan periode Juni 2001.

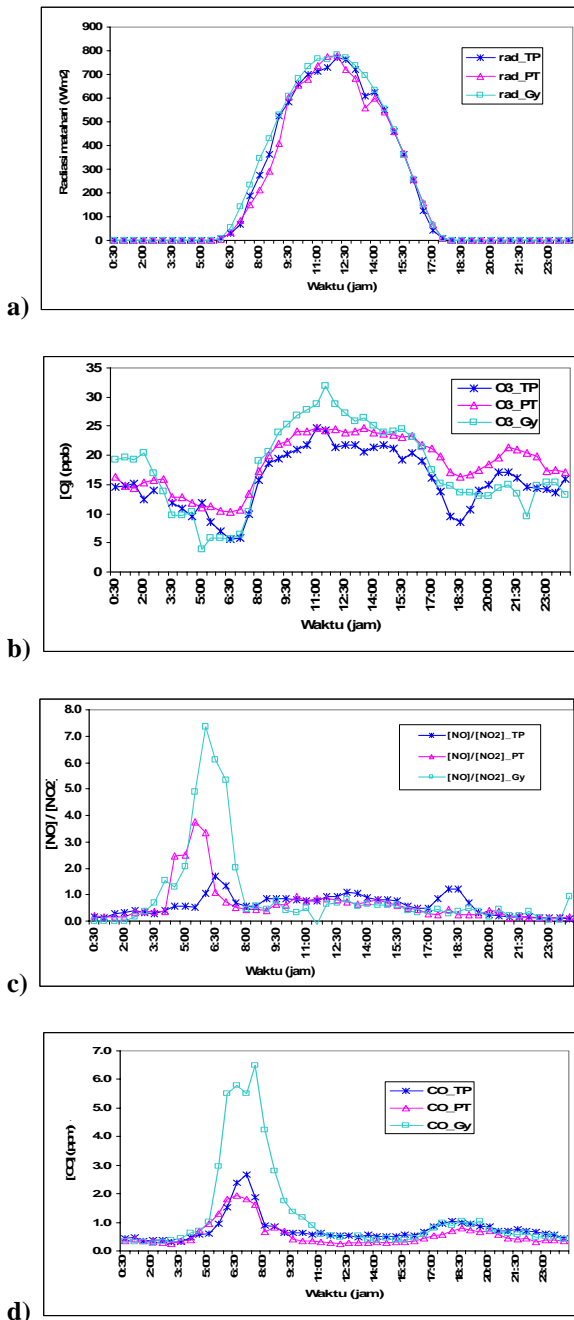
Gambar 2.a) Menunjukkan Intensitas radiasi matahari pada lokasi Cisaranten dan Batununggal di Bandung pada periode Juni 2003, mempunyai pola yang mirip

begitu pula dengan b) Konsentrasi Ozon permukaan pada lokasi Cisaranten dan Batununggal, dan d) Konsentrasi CO permukaan pada lokasi Cisaranten dan Batununggal pada periode yang sama, hampir berimpit, sedangkan c) Ratio [NO]/[NO<sub>2</sub>] di Cisaranten pada pagi hari mempunyai nilai lebih rendah dari pada di Batununggal dan pada siang hari lebih tinggi daripada Batununggal. Ini menunjukkan bahwa tingkat polusi di Batununggal lebih tinggi dari pada di Cisaranten, karena Batununggal merupakan daerah pemukiman yang padat transportasi. Ratio [NO]/[NO<sub>2</sub>] pada pagi hari lebih tinggi dari pada siang hari karena pada pagi hari pembentukan ozon belum maksimum sehingga [NO] belum maksimal dikonsumsi oleh ozon, sedangkan pada siang hari sebaliknya konsentrasi ozon permukaan maksimum, maka [NO] maksimal dikonsumsi oleh ozon sehingga [NO] menjadi minimum dan [NO]/[NO<sub>2</sub>] menjadi kecil.

Gambar.3.a) menunjukkan perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan pada lokasi Cisaranten di Bandung periode Juni 2003, disini tampak, hasil simulasi lebih mendekati hasil pengukuran, dengan penyimpangan 25,0 %. Sedangkan pada b) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan di Batununggal pada periode yang sama, penyimpangan yang terjadi 37,8%.



Gambar 3. a) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan pada lokasi Cisaranten dengan penyimpangan 25% dan b) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan di Batununggal, dengan penyimpangan 38 % pada periode Juni 2003 di Bandung.

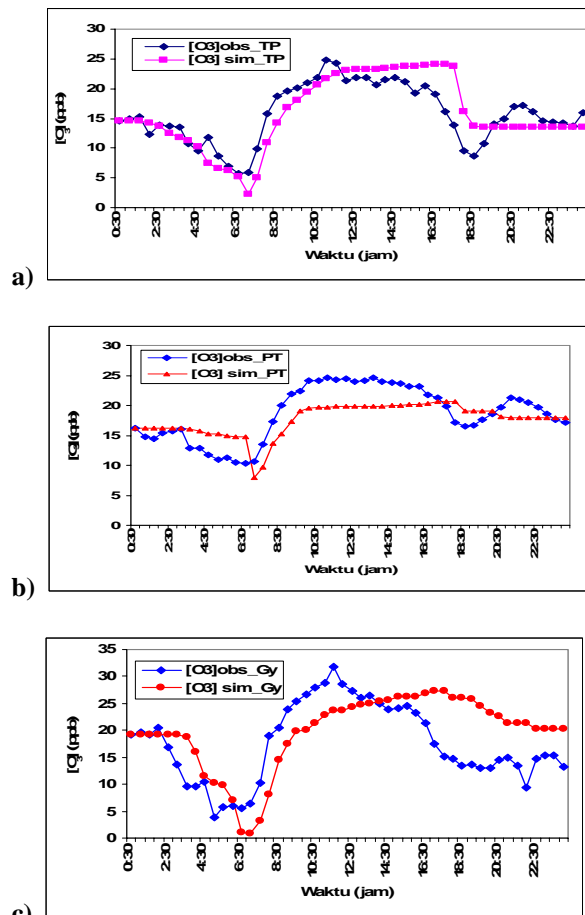


Gambar 4. a) Intensitas radiasi matahari pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan, b) Konsentrasi Ozon permukaan pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan, c) Ratio [NO]/[NO<sub>2</sub>] pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan, d) Konsentrasi CO permukaan pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan di Surabaya pada periode Juni 2001.

Gambar.4.a) menunjukkan Intensitas radiasi matahari pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan di Surabaya pada periode Juni 2001, b)

Konsentrasi Ozon permukaan pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan, c) Ratio [NO]/[NO<sub>2</sub>] pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan, dan d) Konsentrasi CO permukaan pada lokasi Taman Prestasi, Perak Timur, dan Gayungan pada periode yang sama.

Pola dan besaran radiasi matahari dan ozon permukaan pada ketiga lokasi mirip dan hampir berimpit, sedangkan nilai ratio [NO]/[NO<sub>2</sub>] dan [CO] di lokasi Gayungan lebih tinggi dari pada kedua lokasi yang lain. Ini menunjukkan tingkat polusi di Gayungan lebih tinggi dari pada kedua lokasi yang lain, karena Gayungan merupakan daerah Pemukiman yang dekat jalan Tol Surabaya-Gempol.



Gambar.5. a) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan pada lokasi Taman Prestasi dengan penyimpangan 20,46%, b) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan pada lokasi Perak Timur, dengan penyimpangan 16,88%, dan c) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan pada lokasi Gayungan, dengan penyimpangan 37,98%. di Surabaya periode Juni 2001.

Sedangkan dari Gambar.5.a) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan dengan siklus  $O_3$ \_  $NO_x$ \_  $CO$ , pada lokasi Taman Prestasi di Surabaya periode Juni 2001, b) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan pada lokasi Perak Timur, dan c) Perbandingan hasil simulasi dan hasil pengukuran ozon permukaan pada lokasi Gayungan pada periode yang sama, tampak pada Taman Prestasi dan Perak Timur, hasil simulasi lebih mendekati hasil pengukuran dibandingkan dengan di Gayungan, dengan penyimpangan masing-masing, Taman Prestasi 20,46 %, Perak Timur 16,88 %, dan Gayungan 37,98 %. Penyimpangan yang terjadi di Gayungan lebih besar dari dua lokasi yang lain, karena di Gayungan tingkat polusi lebih tinggi dari pada di dua lokasi yang lain.

#### 4. Kesimpulan

Dengan pemilihan kualitas data yang cukup baik sebagai input model, akan diperoleh hasil simulasi yang cukup mendekati hasil pengukuran. Pada Siklus  $O_3$ \_  $NO_x$ \_  $CO$  penyimpangan yang terjadi antara hasil simulasi dan hasil pengukuran untuk Bandung di dua lokasi Cisaranten dan Batununggal masing-masing 25,0 % dan 37,8%. Sedangkan di Surabaya, 20,46 %, 16,88 %, dan 37,98 %, masing-masing untuk Taman Prestasi, Perak Timar dan Gayungan.

Keakuratan model ini sangat tergantung pada kualitas data yang digunakan sebagai input, terutama  $NO$  dan  $NO_2$ , yang mempunyai potensi pembentukan ozon yang sangat tinggi. Model ini perlu dikaji lebih lanjut agar dapat berlaku umum untuk semua kondisi (tidak hanya untuk langit cerah) dan di mana saja, maka perlu menambahkan faktor koreksi pada intensitas radiasi matahari atau memasukkan faktor awan, serta memberikan batasan pada ratio  $[NO]/[NO_2]$  dan konsentrasi  $CO$ .

#### Daftar Acuan

- [1] Debaje S.B and Jadhav D.B, 1999, An Eulerian Photochemical Model for tropospheric ozone over the tropic, *Current Science*, vol.77, No. 11, 10, December 1999.
- [2] Rukmi Hidayati, Tatty Kurniaty, Mulyono, Program Penelitian Bidang Pengkajian Ozon dan Polusi Udara, Pusat Pemanfaatan Sains Atmosfir dan Iklim, LAPAN Tahun 2006
- [3] Seinfeld, John H. and Pandis Spyros N, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, INC, 1998.
- [4] Dana A. Brewer, Ellis E, Remsber, and Gerard E Woodbury, *A Diagnostic Model for Studying Daytime Urban Air-Quality Trends*, 1981.