

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΔΡΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ (Α.Μ. 5567)
ΚΑΙΣΑΡΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ-ΑΓΗΣΙΛΑΟΣ (Α.Μ. 5716)**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Ανωτάτου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας. Στόχος της εργασίας είναι η μελέτη των τεχνικών μέτρησης των ατμοσφαιρικών ρύπων καθώς και του τεχνολογικού εξοπλισμού που χρησιμοποιούν αυτές οι τεχνικές.

Θεωρούμε υποχρέωσή μας να ευχαριστήσουμε θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μας κ. Παναγιωτάρα Διονύσιο για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση και τη βοήθεια που μας προσέφερε ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα πτυχιακή εργασία.

Δράκος Δημήτριος
Καίσαρης Νικόλαος-Αγησίλαος

Φεβρουάριος 2014

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ΄ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι σπουδαστές

Δράκος Δημήτριος

Καίσαρης Νικόλαος-Αγησίλαος

.....
(Υπογραφή)

.....
(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά οι σημαντικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι και τα προβλήματα που αυτοί προκαλούν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές αρχές που διέπουν σε γενικές γραμμές τις ατμοσφαιρικές μετρήσεις.

Το τρίτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις δειγματοληπτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η μέθοδος της διαφορικής οπτικής φασματοσκοπίας απορρόφησης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα κυριότερα σημεία της τεχνολογίας των laser.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μέθοδος lidar που στηρίζεται στην τεχνολογία των laser και είναι σήμερα το πιο σύγχρονο και αξιόπιστο σύστημα παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που διαθέτουμε.

Στο έβδομο κεφάλαιο δίνονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος αναφέρεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία και συγγραφή της παρούσας εργασίας.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Ανωτάτου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας. Στόχος της εργασίας είναι η μελέτη των τεχνικών μέτρησης των ατμοσφαιρικών ρύπων καθώς και του τεχνολογικού εξοπλισμού που χρησιμοποιούν αυτές οι τεχνικές.

Θεωρούμε υποχρέωσή μας να ευχαριστήσουμε θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μας κ. Παναγιωτάρα Διονύσιο για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση και τη βοήθεια που μας προσέφερε ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα πτυχιακή εργασία.

Δράκος Δημήτριος

Καίσαρης Νικόλαος-Αγησίλαος

Φεβρουάριος 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά οι σημαντικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι και τα προβλήματα που αυτοί προκαλούν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές αρχές που διέπουν σε γενικές γραμμές τις ατμοσφαιρικές μετρήσεις.

Το τρίτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις δειγματοληπτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η μέθοδος της διαφορικής οπτικής φασματοσκοπίας απορρόφησης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα κυριότερα σημεία της τεχνολογίας των laser.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μέθοδος lidar που στηρίζεται στην τεχνολογία των laser και είναι σήμερα το πιο σύγχρονο και αξιόπιστο σύστημα παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που διαθέτουμε.

Στο έβδομο κεφάλαιο δίνονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος αναφέρεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία και συγγραφή της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ	
1.1 Γενικά.....	3
1.2 Πηγές Ατμοσφαιρικών Ρύπων	4
1.3 Ατμοσφαιρικοί Ρύποι.....	6
1.3.1 Μονοξείδιο του Άνθρακα.....	7
1.3.2 Διοξείδιο του Θείου.....	8
1.3.3 Οξείδια του Αζώτου.....	8
1.3.4 Όζον.....	9
1.3.5 Υδρογονάνθρακες και Άλλες Οργανικές Ενώσεις.....	11
1.3.6 Αιωρούμενα Σωματίδια.....	12
1.3.7 Μόλυβδος.....	14
1.3.8 Κάδμιο.....	14
1.3.9 Υδράργυρος.....	15
1.4 Τα Σημαντικότερα Προβλήματα της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης.....	15
1.4.1 Φωτοχημικό Νέφος.....	15
1.4.2 Όξινη Βροχή.....	18
1.4.3 Η Τρύπα του Όζοντος.....	20
1.4.4 Η Ενίσχυση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου.....	21
1.5 Επιπτώσεις της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Υγεία του Ανθρώπου	23
1.6 Τρόποι Καταγραφής των Τιμών των Ρύπων.....	24

1.7 Μοντέλα Ποιότητας της Ατμόσφαιρας.....	25
1.8 Πεδία Εφαρμογής των Μοντέλων Ποιότητας της Ατμόσφαιρας.....	29

2. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

2.1 Γενικά.....	31
2.2 Κατηγορίες Μεθόδων.....	32
2.3 Σκοπός των Μετρήσεων.....	33
2.4 Χρονική Κλίμακα Επεξεργασίας.....	32
2.5 Μέτρηση της Κατακόρυφης Κατανομής του Όζοντος.....	34
2.5.1 Γενικά.....	34
2.5.2 Αρχή Λειτουργίας Οζοντοβόλισης.....	35
2.5.3 Προσδιορισμός της Συγκέντρωσης του Όζοντος.....	36
2.6 Δορυφορικές Μετρήσεις.....	38
2.7 Φασματοφωτόμετρα.....	
2.7.1 Γενικά.....	38
2.7.2 Αρχή Λειτουργίας.....	41
2.7.3 Προσδιορισμός του Μετρούμενου Μήκους Κύματος.....	45
2.7.4 Σφάλματα στη Λειτουργία των Φασματοφωτομέτρων.....	45

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

3.1 Γενικά.....	50
3.2 Μέτρηση Μονοξειδίου και Διοξειδίου του Άνθρακα.....	51
3.3 Ανάλυση και Μέτρηση Όζοντος.....	53
3.4 Ανάλυση και Μέτρηση Οξειδίων του Αζώτου.....	54
3.5 Ανάλυση και Μέτρηση Διοξειδίου του Θείου.....	57
3.6 Ανάλυση και Μέτρηση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων.....	59
3.7 Μέθοδοι Δειγματοληψίας Αερολυμάτων.....	63
3.7.1 Γενικά.....	63
3.7.2 Συσκευές Συλλογής με Φίλτρο.....	64

3.7.3 Συσκευές Συλλογής PM10 Υψηλής Παροχής.....	64
3.7.4 Μετρητής Σκόνης με Ακτινοβολία Βήτα.....	65
3.7.5 Αιθαλόμετρο.....	66
3.8 Ανάλυση και Μέτρηση Σωματιδιακών Ρύπων.....	67
3.9 Ανάλυση και Μέτρηση της Όξινης Εναπόθεσης.....	69
3.10 Μέτρηση της Ορατότητας.....	70

4. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΟΠΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

4.1 Γενικά.....	72
4.2 Περιγραφή της Διάταξης Doas.....	73
4.3 Οργανολογία του Συστήματος Doas.....	75
4.4 Το Μονοπάτι Απορρόφησης.....	76
4.5 Εκτίμηση των Αερίων Ρύπων.....	77
4.5.1 Θεωρία της Απορρόφησης.....	77
4.5.2 Ποσοτικός Προσδιορισμός.....	80
4.6 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα.....	82

5. ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ LASER

5.1 Γενικά.....	84
5.2 Αυθόρμητη και Εξαναγκασμένη Εκπομπή, Απορρόφηση.....	84
5.3 Αρχή Λειτουργίας.....	88
5.3.1 Ενίσχυση.....	88
5.3.2 Σύστημα Ανάδρασης.....	89
5.3.3 Άντληση.....	90
5.4 Ιδιότητες των Δεσμών Laser.....	91
5.4.1 Μονοχρωματικότητα.....	91
5.4.2 Συμφωνία.....	92
5.4.3 Κατευθυντικότητα.....	94
5.4.4 Λαμπρότητα.....	95

5.4.5 Παλμοί Μικρής Χρονικής Διάρκειας.....	95
5.5 Τύποι Laser.....	95
5.6 Εφαρμογές των Laser... ..	97

6. Η ΜΕΘΟΔΟΣ LIDAR

6.1 Γενικά.....	98
6.2 Ιστορική Αναδρομή.....	98
6.3 Εφαρμογές του Lidar.....	99
6.4 Οργανολογία ενός Συστήματος Lidar.....	102
6.5 Γενική Περιγραφή του Συστήματος Lidar.....	104
6.6 Η Εξίσωση του Lidar.....	109
6.7 Lidar Οπισθοσκέδασης.....	110
6.8 Doppler Wind Lidar.....	111
6.9 Ανίχνευση και Εντοπισμός Σωματιδίων με το Doppler Lidar.....	112
6.10 Πηγές Θορύβου στην Τεχνική Lidar.....	113
6.11 Πλεονεκτήματα της Μεθόδου lidar.....	113

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

115

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....

117

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιβαλλοντική ρύπανση δεν είναι φαινόμενο της εποχής μας. Αντίθετα, έχει μια μακρά ιστορία. Ένας από τους βασικούς λόγους που ανάγκαζαν τις πρώτες φυλές σε μετακίνηση ήταν η δυσσομία και η ρύπανση του περιβάλλοντα χώρου τους εξαιτίας των απορριμμάτων που δημιουργούσαν. Με την ανακάλυψη και χρήση της φωτιάς ο άνθρωπος άρχισε να ρυπαίνει του εσωτερικούς χώρους εγκατάστασης με τα προϊόντα της ατελούς καύσης. Αυτό το γεγονός οδήγησε στην ανακάλυψη της καμινάδας για να απομακρύνει τέτοια προϊόντα στους εξωτερικούς χώρους. Η χρήση βέβαια της καμινάδας μετατόπισε το πρόβλημα της ρύπανσης εσωτερικών χώρων προς την ρύπανση της ατμόσφαιρας στην ευρύτερη περιοχή και είχε σαν αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα σε πυκνοκατοικημένες περιοχές να είναι καπνώδης. Υπάρχουν αναφορές από τη Ρωμαϊκή εποχή σχετικά με την κακή ποιότητα του αέρα λόγω της χρήσης της φωτιάς.

Η βιομηχανική επανάσταση, τον 19ο αιώνα οδήγησε στην εντατική χρήση κυρίως του κάρβουνου για την παραγωγή ενέργειας, κίνησης ατμομηχανών και πλοίων, καθώς και οικιακής θέρμανσης, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολύ μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα από τον καπνό και την στάχτη. Το πρώτο σοβαρό επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης συνέβη το 1875 στο Λονδίνο, όπου σημειώθηκαν αρκετοί θάνατοι ανθρώπων και ζώων. Μετά από αυτό το γεγονός, το Ηνωμένο Βασίλειο και οι ΗΠΑ ανέλαβαν για πρώτη φορά δράση για τον περιορισμό της αέριας ρύπανσης και ανέπτυξαν τις πρώτες αντιρρυπαντικές τεχνολογίες.

Όταν ο άνθρακας αντικαταστάθηκε από το πετρέλαιο και λόγω των αυξημένων αναγκών, το πρόβλημα της ρύπανσης έγινε οξύτερο καθώς και ένας άλλος τύπος ρύπανσης, η φωτοχημική, έκανε την εμφάνισή του, αρχικά στο Λος Άντζελες των ΗΠΑ στις αρχές της δεκαετίας του 1940.

Καθώς τίποτε δεν παραμένει για πολύ αμετάβλητο, έτσι και η ατμόσφαιρα της γης εξελίσσεται με την πάροδο του χρόνου. Οι χημικές και βιολογικές επιδράσεις που διαμόρφωσαν την σύστασή της συνεχίζουν να δρουν ενώ προστίθενται συνεχώς μεγάλες ποσότητες αερίων και σωματιδίων από την δράση των ηφαιστείων και των θερμών πηγών.

Το νέο στοιχείο είναι ότι ο άνθρωπος της βιομηχανικής εποχής έγινε και ο ίδιος παράγοντας με μεγάλη περιβαλλοντική βαρύτητα. Ήδη,

από τις πρώτες δεκαετίες του 18ου αιώνα, οι αυξημένες ενεργειακές ανάγκες οδήγησαν σε αύξηση της χρήσης απολιθωμένων καυσίμων υλών, αύξηση η οποία έφτασε σε τρομακτικούς ρυθμούς στον εικοστό αιώνα. Ένα άλλο πολύ σημαντικό γεγονός ήταν η ραγδαία αύξηση του αριθμού των κυκλοφορούντων αυτοκινήτων στο πρώτο τέταρτο του 20^{ου} αιώνα που είχε σαν αποτέλεσμα την επιδείνωση με ταχείς ρυθμούς του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ιδιαίτερα στις μεγαλουπόλεις.

Οι ρύποι που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες έρχονται να προστεθούν σε αυτούς που εκπέμπονται από φυσικές πηγές δημιουργώντας τις προϋποθέσεις για αλλοίωση της σύστασης της. Μπορεί η βασική σύσταση της ατμόσφαιρας σε άζωτο και οξυγόνο (το 99% του ατμοσφαιρικού αέρα) να μην αλλάζει, η αύξηση όμως των συγκεντρώσεων αερίων με μικρή συμμετοχή στην σύσταση της ατμόσφαιρας κάνει την παραμονή στην γη δυσκολότερη ή στην πιο αισιόδοξη εκδοχή λιγότερο ευχάριστη. Η ανθρώπινη υγεία και ευεξία, η ευστάθεια του κλίματος, το φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον όλα αποδεικνύονται πολύ ευαίσθητα σε αλλαγές αερίων των οποίων η συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα δεν υπερβαίνει το 0.04%.

Είναι φανερό ότι η συνεχής παρακολούθηση και καταγραφή των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι αναγκαία για το σωστό σχεδιασμό της περιβαλλοντικής πολιτικής. Έτσι αναπτύχθηκαν και συνεχώς εξελίσσονται τεχνολογίες μέτρησης των ατμοσφαιρικών ρύπων. Στα κεφάλαια που ακολουθούν αναλύονται αυτές ακριβώς οι τεχνολογίες

1. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ατμοσφαιρική Ρύπανση ονομάζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα. Κατά μια έννοια είναι η προσθήκη κάθε υλικού (μοριακής ή σωματιδιακής φύσης) στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει, η οποία θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση της ζωής πάνω στον πλανήτη.

Κάτω από ορισμένες συνθήκες, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να φτάσει σε τέτοια επίπεδα, ώστε να δημιουργηθούν ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα το φωτοχημικό νέφος (ή φωτοχημική αιθαλομίχλη) του Λος Άντζελες και η βιομηχανική αιθαλομίχλη (ή καπνομίχλη) του Λονδίνου. Η βιομηχανική αιθαλομίχλη προκαλείται σχεδόν αποκλειστικά από την κατανάλωση καυσίμων υλών, ειδικά κάρβουνου, σε στάσιμες πηγές όπως είναι οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας και τα χυτήρια. Τα βασικά συστατικά της βιομηχανικής αιθαλομίχλης είναι τα οξείδια του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια και συνδυάζεται συνήθως με υψηλή σχετική υγρασία. Αντίθετα, το φωτοχημικό νέφος που υπάρχει σήμερα σε πολλές πόλεις (μεταξύ των οποίων και η Αθήνα) προκαλείται από εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων τα οποία με την παρουσία του ηλιακού φωτός αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας την φωτοχημική αιθαλομίχλη. Αν και υπάρχει συμβολή από στάσιμες πηγές, η φωτοχημική αιθαλομίχλη συνδέεται κυρίως με εκπομπές από τροχοφόρα.

Ρύπος όμως μπορεί να είναι και ένα τοξικό αέριο με κάποια μακροχρόνια αποτελέσματα σε ένα οργανισμό που δεν είναι κατ' ανάγκη άμεσα αντιληπτά. Μπορεί ρύπος να είναι ακόμη ένα μη ορατό ραδιενεργό στοιχείο, το οποίο έχει καταστρεπτικά αποτελέσματα στην εξέλιξη της ζωής. Ρύποι επίσης θεωρούνται οποιεσδήποτε ενώσεις είναι δυνατόν να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα, είτε εσκεμμένα είτε μέσω κάποιας φυσικής διαδικασίας, και να έχουν έστω και έμμεσα αποτελέσματα, όπως για παράδειγμα, μείωση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας ή κάποια άλλη αλλαγή της σύστασης του αέρα.

Ένας ατμοσφαιρικός ρύπος δεν είναι απαραίτητα ανθυγιεινός, με την έννοια ότι προκαλεί άμεσα αποτελέσματα στους ζώντες οργανισμούς. Για παράδειγμα η αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων στην ατμόσφαιρα όπως το CO₂, CH₄, N₂O, CFCs και O₃ μπορεί να προκαλέσει την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος φαινομένου του θερμοκηπίου πράγμα που μπορεί να συμβάλει μακροπρόθεσμα στην αλλαγή του κλίματος του πλανήτη με σοβαρές επιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς. Επίσης τα CFCs και άλλοι αλογονούχοι υδρογονάνθρακες που καταφέρνουν να φθάσουν στο στρατοσφαιρικό στρώμα του όζοντος που προστατεύει τον πλανήτη μας από την επικίνδυνη για την ζωή υπεριώδη (UV) ακτινοβολία και να το καταστρέψουν αφορούν επίσης το θέμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Το πρόβλημα λοιπόν είναι ευρύ και αναπόφευκτα ενδιαφέρον. Είναι δε συνεχώς μεταβαλλόμενο και διευρυνόμενο καθώς η γνώση μας για την έμμεση ή άμεση βλαβερή επίδραση διαφόρων ουσιών στους ζώντες οργανισμούς εμπλουτίζεται συνεχώς.

1.2 ΠΗΓΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αερίων ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αερίων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρόλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίσθηκαν. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλά επίσης και στην μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (κυρίως αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες). Αντίθετα, η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις

Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές είναι:

1. Τα ηφαίστεια (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο και μεθάνιο).
2. Οι πυρκαγιές δασών (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα).
3. Οι ωκεανοί και γενικότερα οι θαλάσσιες εκτάσεις (κυρίως χλωριούχο νάτριο και θειικά άλατα).
4. Βιολογική αποσύνθεση των φυτών και των ζώων (κυρίως υδρογονάνθρακες, αμμωνία και υδρόθειο).

5. Η αποσάθρωση του εδάφους (αιωρούμενα σωματίδια).
6. Τα φυτά και τα δέντρα (κυρίως υδρογονάνθρακες).

Ως κύριες πηγές ανθρωπογενούς ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορούμε να θεωρήσουμε:

1. τα μέσα μεταφοράς,
2. την οικιακή θέρμανση,
3. τις διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας,
4. τις ανεπιθύμητες καύσεις και
5. τις βιομηχανικές εκπομπές.

Οι ρύποι που εκπέμπονται απευθείας από μία πηγή χαρακτηρίζονται ως πρωτογενείς, ενώ εκείνοι που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από πρωτογενείς ρύπους έπειτα από χημικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως δευτερογενείς.

Είναι δύσκολό να καθοριστεί το ποσοστό ευθύνης που αναλογεί σε κάθε μια από αυτές τις πηγές. Μια χονδρική κατανομή θα χρέωνε την συνεισφορά όλων των τύπων μηχανών εσωτερικής καύσης για την κίνηση των αυτοκινήτων στο 60% της συνολικής ετήσιας εκπομπής. Οι γεννήτριες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συνεισφέρουν κατά 10-15%, η οικιακή θέρμανση περίπου 10%, οι βιομηχανικές καύσεις και βιομηχανικές εκπομπές περίπου 20% και οι ανεπιθύμητες καύσεις περίπου 5%. Εφόσον η κοινωνία μας είναι εξελίξιμη, αυτά τα προσεγγιστικά ποσοστά δεν είναι σταθερά. Όσο κατασκευάζονται και διατίθενται περισσότερα αυτοκίνητα η συνεισφορά της αυτοκίνησης στην ατμοσφαιρική ρύπανση θα αυξάνεται.

Σε αυτές τις κύριες κατηγορίες εκπομπών έρχεται να προστεθεί ένας μεγάλος αριθμός από άλλες μικρότερες, που ενώ δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές, εντούτοις συνεισφέρουν στο συνολικό πρόβλημα. Μερικές από αυτές τις εκπομπές που θα άξιζε ίσως να σημειώσουμε ως παραδείγματα είναι:

- Τα σωματίδια ύλης που εκτινάσσονται από τα λάστιχα των οχημάτων κατά την κίνηση αλλά κυρίως κατά την πέδηση.
- Τα οργανικά συστατικά στα αρώματα και σε άλλα καλλυντικά προϊόντα που αναδύουν μεν ευχάριστες οσμές αλλά ταυτόχρονα συνεισφέρουν, κατά ένα μικρό ποσοστό στην ατμοσφαιρική ρύπανση.
- Οι διαδικασίες κατασκευής δρόμων, οικοδομών και συγκροτημάτων συνεισφέρουν στην αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.
- Ο καπνός των τσιγάρων είναι σίγουρα μια πηγή μόλυνσης του αέρα.
- Υδροθείο και υδρογονάνθρακες από φυσικές πηγές, εκρήξεις ηφαιστειών, καθώς και η χρήση των συνηθισμένων αεροζόλ για

ψεκασμό εκτάσεων ή απλά για φρεσκάρισμα του αέρα στο σαλόνι μας, συμβάλει στο συνολικό πρόβλημα.

- Η αποσύνθεση της βλάστησης στα δάση στα έλη, ακόμα και στην αυλή του σπιτιού συμβάλει στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Τόσο απλά πράγματα όπως η ναφθαλίνη που χρησιμοποιούμε για την συντήρηση των ρούχων ή το βάδισμά μας στον δρόμο συνοδεύονται από εκπομπές ουσιών στην ατμόσφαιρα.
- Όταν γεμίζουμε το αυτοκίνητό μας με βενζίνη εξατμίζονται πτητικοί υδρογονάνθρακες. Και αυτές είναι μορφές ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

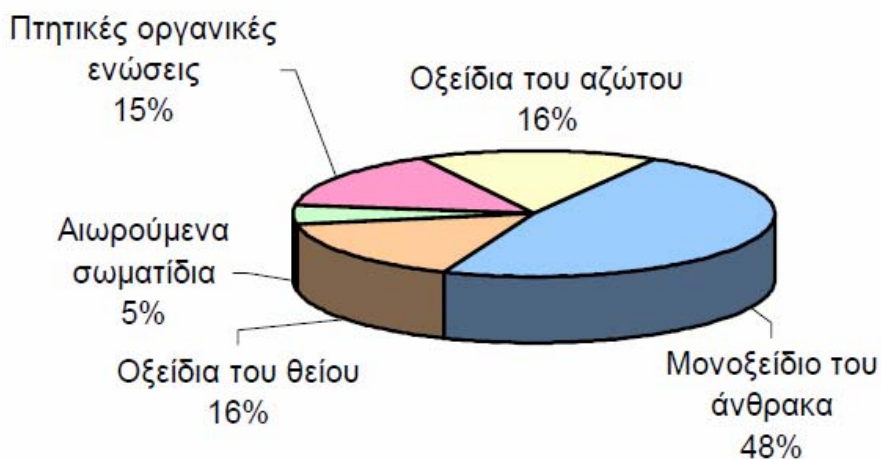
Είναι φανερό ότι κατά κάποιο τρόπο, συνειδητά ή ασυνείδητα καθένας από εμάς συμβάλει στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης κάθε μέρα της ζωής του.

1.3 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ

Μια κατηγοριοποίηση των ατμοσφαιρικών ρύπων με σκοπό την ευχερέστερη αξιολόγηση του συνολικού προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι η ακόλουθη:

- Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)
- Διοξείδιο του θείου (SO₂)
- Διοξείδιο του Αζώτου (NO₂) και μονοξείδιο του αζώτου (NO)
- Όζον (O₃)
- Υδρογονάνθρακες και άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις
- Αιωρούμενα σωματίδια
- Βαριά μέταλλα (π.χ. μόλυβδος, κάδμιο, υδράργυρος)

Οι πέντε πρώτες κατηγορίες αφορούν συγκεκριμένους ρύπους, ενώ οι δύο τελευταίες περιλαμβάνουν ένα πολύ μεγάλο αριθμό διαφορετικών ενώσεων και υλικών. Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η κατανομή των πρωτογενών ρύπων που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς πηγές στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 1.1 Κατανομή των πρωτογενών αέριων ρύπων που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς πηγές στην ατμόσφαιρα [2].

1.3.1 Μονοξείδιο του Άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι αέριο άοσμο, άχρωμο, άγευστο, ελαφρύτερο του αέρα και ελάχιστα διαλυτό στο νερό. Το CO οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα σε CO₂ έχοντας χρόνο ζωής 2-4 μήνες και παίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία του τροποσφαιρικού όζοντος.

Κυριότερες πηγές προέλευσης του μονοξειδίου του άνθρακα είναι οι εξατμίσεις αυτοκινήτων, ιδιαίτερα σε κλειστούς χώρους στάθμευσης ή κατά μήκος δρόμων σε περίοδο κυκλοφοριακής αιχμής, και οι εξατμίσεις πάσης φύσεως μηχανών όταν συντελείται ατελής καύση. Τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν περίπου 75% στις ανθρωπογενείς πηγές του μονοξειδίου του άνθρακα ενώ η ατελής καύση ορυκτών καυσίμων στη βιομηχανία συνεισφέρει άλλα περίπου 25%. Η σημαντικότερη φυσική πηγή του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι η οξείδωση του ατμοσφαιρικού μεθανίου.

Το μονοξείδιο του άνθρακα μειώνει την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο σε βασικούς ιστούς του οργανισμού, επιδρώντας κυρίως στο καρδιαγγειακό και νευρικό σύστημα. Υψηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα προκαλούν ζαλάδες, πονοκεφάλους και κόπωση. Υγιή άτομα εκτεθειμένα σε ψηλά επίπεδα, μπορεί να υποστούν προσωρινή μείωση της πνευματικής τους διαύγειας καθώς και της όρασης τους.

1.3.2 Διοξείδιο του Θείου

Είναι αέριο άχρωμο, άοσμο σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά με έντονη ερεθιστική μυρωδιά σε πολύ ψηλές συγκεντρώσεις. Στην ατμόσφαιρα το SO₂ αντιδρά για να σχηματίσει SO₃ που εμφανίζει έντονη δραστηριότητα με υδρατμούς σχηματίζοντας ομίχλη θειικού οξέος φαινόμενο που απαντάται στην πρόβλημα ρύπανσης από όξινη βροχή. Άλλες σημαντικές ενώσεις του θείου στην ατμόσφαιρα είναι το καρβονυλοσουλφίδιο (OCS), ο διθειάνθρακας (CS₂), το διμέθυλοσουλφίδιο (CH₃)₂S, το υδρόθειο (H₂S) και τα θειικά άλατα.

Φυσικές πηγές των θειούχων ενώσεων είναι οι κοιλότητες συγκέντρωσης βιολογικής ύλης, η αναερόβια σήψη η διάχυση σταγονιδίων από τη θάλασσα, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, και οι θερμές πηγές.

Κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές προέλευσης του διοξειδίου του θείου είναι οι ηλεκτροπαραγωγοί σταθμοί, οι χημικές βιομηχανίες, τα διυλιστήρια πετρελαίου, οι κεντρικές θερμάνσεις και τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν καύσιμο με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές του SO₂ εκτιμάται ότι αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό ποσοστό της ροής του θείου στην ατμόσφαιρα. Το θείο υπάρχει στον άνθρακα και στο πετρέλαιο συνήθως σε ποσότητες έως 6% κατά βάρος, υπό μορφή οργανικών μορίων που όταν καίγονται παράγουν SO₂. Το επεξεργασμένο πετρέλαιο και βενζίνες περιέχουν λιγότερο από 0.05% θείο.

Μακροχρόνια έκθεση στο διοξείδιο του θείου μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα, να τροποποιήσει τον αμυντικό μηχανισμό των πνευμόνων και να επιδεινώσει τυχόν υπάρχουσες καρδιαγγειακές παθήσεις. Άτομα με καρδιαγγειακές, χρόνιες πνευμονολογικές παθήσεις καθώς και μικρά παιδιά και ηλικιωμένοι είναι ιδιαίτερα ευπαθή σε τέτοιες συνθήκες. Υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα συμβάλλουν επίσης στη μείωση της ορατότητας, στην αύξηση της οξύτητας των λιμνών και των ποταμών και προκαλούν αλλοιώσεις στη βλάστηση και στα μέταλλα.

1.3.3 Οξείδια του Αζώτου

Το NO είναι πρωτογενής ρύπος ενώ το NO₂ κυρίως δευτερογενής ρύπος που προέρχεται από την αντίδραση του NO με το O₃. Είναι σύνηθες να χρησιμοποιούμε το όρο NO_x για το άθροισμα των συγκεντρώσεων NO και NO₂ καθώς η αλληλομετατροπή ανάμεσα στο NO και NO₂ γίνεται αρκετά γρήγορα (σε μερικά λεπτά). Το NO₂ είναι αέριο με καφέ χρώμα, διαλυτό στο νερό, ισχυρό οξειδωτικό, με οξεία ερεθιστική οσμή. Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι υπεύθυνο για την καφέ όψη του αστικού ουρανού. Τα οξείδια του αζώτου NO και NO₂

εμπλέκονται και ενεργοποιούν τον φωτοχημικό κύκλο αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα και το σχηματισμό έτσι της φωτοχημικής ρύπανσης και παίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο του τροποσφαιρικού όζοντος. Άλλες σημαντικές ενώσεις του αζώτου στην ατμόσφαιρα είναι το υποξείδιο (N_2O), το νιτρικό οξύ (HNO_3), η αμμωνία (NH_3) και τα διάφορα νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνιακά άλατα.

Η καύση ορυκτών καυσίμων κυρίως σε αυτοκίνητα, σε ηλεκτροπαραγωγούς σταθμούς και κεντρικές θερμάνσεις παράγουν μεταξύ άλλων και μονοξείδιο του αζώτου. Η καύση ορυκτών καυσίμων και τα αυτοκίνητα συμβάλουν από 50% στις ανθρωπογενείς πηγές του NO . Αυτό με διάφορες χημικές αντιδράσεις που ενισχύονται με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας και του όζοντος, μετατρέπεται σε διοξείδιο του αζώτου.

Το διοξείδιο του αζώτου σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα, ιδιαίτερα σε άτομα που υποφέρουν από άσθμα και σε παιδιά. Στους ασθματικούς προκαλεί δυσκολία στην αναπνοή. Συνδράμει επίσης στη δημιουργία του όζοντος στην τροπόσφαιρα και της όξινης βροχής, επηρεάζοντας έτσι αρνητικά τη βλάστηση.

1.3.4 Όζον

Το όζον (O_3) είναι αέριο άχρωμο, βαρύτερο του αέρα με δριμεία οσμή. Το όζον το συναντούμε στα πλέον γνωστά προβλήματα ρύπανσης από την αστική έως την παγκόσμια κλίμακα όπως το φωτοχημικό νέφος, την αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος και μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, την τρύπα του όζοντος και την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Το όζον είναι ένα αέριο στοιχείο που παράγεται στην στρατόσφαιρα (15-50 km) όπου και βρίσκεται περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης. Το στρατοσφαιρικό όζον είναι το λεγόμενο «καλό» όζον γιατί δρα ως φίλτρο στο υπεριώδες που μας προστατεύει από τις επιβλαβή υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία. Η μείωση του όζοντος στην στρατόσφαιρα από την χρήση ανθρωπογενών χημικών στοιχείων όπως οι χλωροφθοράνθρακες τις τελευταίες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα είναι ένα πρόβλημα σε παγκόσμια κλίμακα και έχει απασχολήσει ιδιαίτερα αλλά και συνεχίζει να απασχολεί τόσο την επιστημονική κοινότητα όσο και την κοινή γνώμη και τις κυβερνήσεις των κρατών.

Το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα (0-15 km). Το όζον χαμηλά στο έδαφος είναι ένας ρύπος που συνδέεται με επεισόδια φωτοχημικού νέφους σε αστικά κέντρα και γύρω από αυτά, όπου μπορεί να προκαλέσει ποικίλα προβλήματα στον άνθρωπο και την φύση όταν

ξεπεραστούν κάποιες οριακές τιμές. Για αυτόν τον λόγο έχει επικρατήσει να αποκαλούμε το τροποσφαιρικό όζον ως το «κακό» όζον. Είναι χαρακτηριστική η φράση για το όζον « good up high, bad nearby » που σημαίνει καλό εκεί ψηλά, κακό εδώ γύρω. Στην τροπόσφαιρα το όζον είναι δευτερογενής ρύπος που παράγεται με διάφορες χημικές αντιδράσεις μεταξύ του οξυγόνου, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), και οξειδίων του αζώτου με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής πρόδρομων ουσιών του όζοντος (VOCs και NO_x) είναι τα οχήματα, τα χημικά εργοστάσια, τα χημικά διαλυτικά και τα βενζινάδικα.

Το τροποσφαιρικό όζον έχει πολλαπλή σημασία για την ατμόσφαιρα της γης. Καταρχήν το τροποσφαιρικό όζον κατέχει κεντρικό ρόλο στην χημεία της τροπόσφαιρας καθώς αποτελεί την βασική πηγή του πιο σημαντικού οξειδωτικού μέσου στην τροπόσφαιρα, της ρίζας του υδροξυλίου (OH⁻). Με πιο απλά λόγια το υδροξύλιο αποτελεί το ισχυρότερο «απορρυπαντικό» της ατμόσφαιρας που την καθαρίζει από μια σειρά οργανικών και ανόργανων ενώσεων που εκπέμπονται από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές. Φαντασθείτε πως υπό την έλλειψη της ρίζας του υδροξυλίου όλες αυτές οι ενώσεις θα είχαν πολύ μεγάλο χρόνο ζωής και θα συσσωρεύονταν στα ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας δρώντας επικουρικά στο γνωστό φαινόμενο του θερμοκηπίου που προκαλείται από ενώσεις όπως το CO₂, το μεθάνιο και βέβαια οι υδρατμοί. Αυτό θα είχε σαν συνέπεια ότι μια σειρά από αέριες ενώσεις που δεν συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου θα συνέβαλλαν σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες στο πλανήτη μας.

Κατά δεύτερο λόγο το τροποσφαιρικό όζον που βρίσκεται στα υψηλότερα στρώματα της τροπόσφαιρας είναι από μόνο του ένα θερμοκηπικό αέριο που σημαίνει ότι δρα και αυτό επικουρικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αφού απορροφά την γήινη υπέρυθη ακτινοβολία. Πρέπει να επισημανθεί ότι η αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος παγκοσμίως συνεισφέρει περίπου το 1/3 από την αύξηση του CO₂ στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου από το προβιομηχανικά χρόνια έως σήμερα. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι το CO₂ είναι το βασικότερο αέριο που συνεισφέρει στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου σε σχέση με τα προβιομηχανικά χρόνια. Το όζον είναι επίσης ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο π.χ. για το σχηματισμό της όξινης βροχής (οξειδώνει το SO₂ προς H₂SO₄).

Η σημασία του τροποσφαιρικού όζοντος έγκειται όμως και στις συνέπειες που έχει τόσο στον άνθρωπο όσο και στο φυτικό βασίλειο και τα διάφορα υλικά. Ως αναφορά τις επιπτώσεις του όζοντος στον άνθρωπο η συνεχής έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές τιμές όζοντος μπορεί να του προκαλέσει μόνιμη βλάβη στους πνεύμονες. Διαλύεται δύσκολα στο νερό για αυτό και μπορεί να διεισδύσει μέχρι τους πνεύμονες με όλες τις

αρνητικές συνέπειες για την υγεία των ανθρώπων. Το όζον σε ψηλές συγκεντρώσεις, μεγαλύτερες από 140 ppb (μέρη ανά δισεκατομμύριο) μπορεί να ερεθίσει το αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας βήχα, αίσθημα ξηρότητας στο λαιμό και πόνο στο στήθος, φλεγμονή στους πνεύμονες και πιθανή επιδεικτικότητα σε μολύνσεις του αναπνευστικού. Η υγεία των ατόμων που υποφέρουν από άσθμα μπορεί να επιδεινωθεί.

Το όζον έχει επίσης αρνητικές επιπτώσεις στις αγροτικές καλλιέργειες, δασική και άλλη βλάστηση καθώς είναι φυτο-τοξικό στοιχείο που σημαίνει ότι όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνεται επικίνδυνο για τα φυτά και δάση καθώς επηρεάζει την ικανότητα τους να παράγουν και να αποθηκεύουν τροφή κάνοντας τα έτσι πιο ευάλωτα στις αρρώστιες, τα έντομα και τις άσχημες καιρικές συνθήκες. Σύμφωνα με την U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) η ρύπανση του όζοντος προκαλεί καταστροφές στη σοδειά που αντιστοιχεί σε μείωση της αγροτικής παραγωγής πάνω από 0.5 δισεκατομμύριο δολάρια κάθε έτος σε πανεθνικό επίπεδο. Σαν όριο φυτο-τοξικότητας η Ευρωπαϊκή Ένωση θέτει το όριο των 32 ppb. Η υπέρβαση αυτού του ορίου δεν σημαίνει απαραίτητα ότι θα υπάρξει καταστροφή στη βλάστηση αλλά ότι βρισκόμαστε σε επίπεδα επικινδυνότητας για την βλάστηση, δηλαδή ότι είναι υπαρκτό το ρίσκο της καταστροφής για ευαίσθητα είδη φυτών και ιδιαίτερες συνθήκες.

Το όζον ως οξειδωτικό μέσο επιδρά και σε διάφορα οργανικά υλικά, όπως οργανικά χρώματα που χρησιμοποιούνται στην ζωγραφική, στις εξωτερικές ζωγραφισμένες διακοσμήσεις κτιρίων, ή για βαφή υφασμάτων, το φυσικό καουτσούκ, τα συνθετικά ελαστικά υλικά από κυτταρίνη όπως το χαρτί, διάφορα εκθέματα των μουσείων φυσικής ιστορίας όπως φτερά, δέρμα ζώων, πάπυρο. Επομένως η ρύπανση του όζοντος συνδέεται άρρηκτα και με προβλήματα υποβιβασμού της πολιτισμικής μας κληρονομιάς.

1.3.5 Υδρογονάνθρακες και άλλες οργανικές ενώσεις

Οι υδρογονάνθρακες θεωρούνται σημαντικοί πρωτογενείς ρύποι της ατμόσφαιρας γιατί συμβάλουν στο σχηματισμό των φωτοχημικών οξειδωτικών (τοξικές και οξειδωτικές χημικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά το φωτοχημικό νέφος). Με τον όρο υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται χιλιάδες ενώσεις που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο στο μόριο τους. Οι πιο απλοί περιέχουν 1-4 άτομα άνθρακα και είναι αέρια, 5-6 άτομα άνθρακα και είναι υγρά ενώ από 7 άτομα και πάνω είναι στερεά. Από αυτές τις ενώσεις οι πιο σημαντικές είναι τα αέρια και από τις υπόλοιπες οι πιο πτητικές.

Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να περιέχουν στο μόριο τους και άλλα στοιχεία (θείο, άζωτο, αλογόνα) ή ομάδες στοιχείων (ρίζες), ή ακόμα και άτομα οξυγόνου. Από τους οξυγονομένους υδρογονάνθρακες

δύο κατηγορίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ατμοσφαιρική ρύπανση, οι αλδεΐδες και οι κετόνες. Κατηγορίες οργανικών ενώσεων είναι τα αλκάνια, αλκένια, αλκίνια, αλκαδιένια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες και αλογονούχες ενώσεις όπως τα CFCs.

Η πιο επικίνδυνη τοξική πτητική οργανική ένωση στην ατμόσφαιρα είναι το βενζόλιο η οποία αποτελεί ένα από τα δευτερεύοντα συστατικά της βενζίνης. Πηγές βενζολίου είναι τα πρατήρια βενζίνης και τα αυτοκίνητα διανομής της, καθώς επίσης και όλες οι μηχανές που χρησιμοποιούν βενζίνη σαν καύσιμο. Το βενζόλιο σαν αυτούσια ένωση μπορεί να προκαλέσει χρόνιες παθήσεις όπως καρκίνο, αταξία στο κεντρικό νευρικό σύστημα, ζημιές στη λειτουργία του ήπατος και των νεφρών, ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και προβληματικές γεννήσεις.

1.3.6 Αιωρούμενα Σωματίδια

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι μικρά τεμάχια ύλης σε στερεή ή υγρή φάση, που μπορούν να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ανάλογα με την προέλευση τους μπορούν να παρουσιάζουν ανομοιογένεια στη μορφή, μέγεθος και χημική σύσταση. Οι κυριότερες πηγές εκπομπής αιωρουμένων σωματιδίων είναι οι διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, τα αυτοκίνητα, οι πυρκαγιές, τα καυαλίσματα χωραφιών και άλλες γεωργικές δραστηριότητες, οι κατασκευές, η επαναιώρηση σκόνης λόγω ισχυρών ανέμων κ.τ.λ.

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν την αναπνοή και προκαλούν ασθένειες στο αναπνευστικό σύστημα, στους πνεύμονες και στην καρδιά. Τα παιδιά, τα άτομα που πάσχουν από άσθμα ή έχουν καρδιολογικά προβλήματα και οι ηλικιωμένοι, είναι ομάδες πληθυσμού ιδιαίτερα ευαίσθητες στην έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρουμένων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια τόσο πιο επικίνδυνα είναι καθώς αυξάνει η πιθανότητα εισχώρησης τους στην αναπνευστική περιοχή των πνευμόνων, όπου εναποτίθενται κυρίως στις κυψελίδες των πνευμόνων και με την πάροδο του χρόνου επιφέρουν σοβαρές βλάβες στην υγεία των ανθρώπων. Τέτοια προβληματικά για τους πνεύμονες είναι τα σωματίδια με διάμετρο 0.1-1 mm. Η επικινδυνότητά τους εξαρτάται επίσης από τη χημική τους σύσταση. Τα αιωρούμενα σωματίδια συμβάλλουν επίσης στη μείωση της ορατότητας.

Ο χρόνος ζωής των σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογος με το μέγεθός τους. Οπότε τα μεγάλα σωματίδια έχουν χρόνο ζωής μερικές ώρες ενώ τα μικρά σωματίδια μερικές ημέρες.

Αναλόγως με το μέγεθός τους η ταξινόμηση των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται ως εξής:

- Aitken σωματίδια 0.001 – 0.1 μm
- λεπτά σωματίδια 0.1 – 1 μm
- γιγαντιαία ή χονδρόκοκκα σωματίδια > 1 μm
- σωματίδια καπνού 1-1000 μm
- σκόνη μικρής διαμέτρου <100 μm
- σκόνη μεγάλης διαμέτρου >100 μm
- νεφοσταγονίδια 1-100 μm
- σταγόνες βροχής > 100 μm

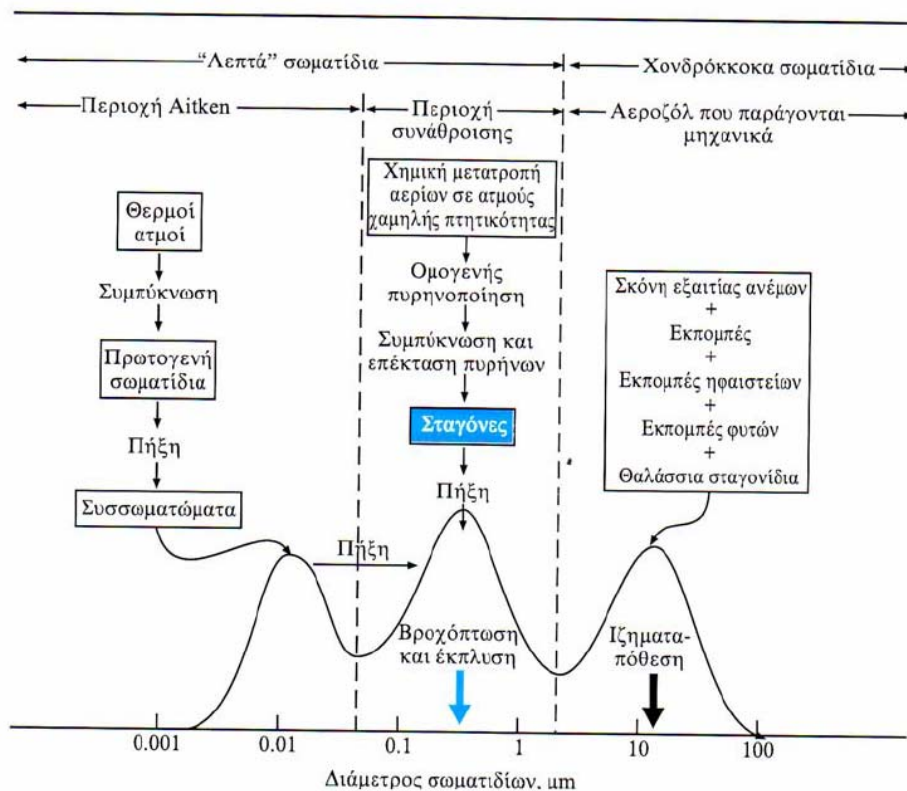
Υπάρχουν διάφορες μετρήσεις σωματιδίων ύλης εκτός της κλασσικής που είναι το βάρος ανά μονάδα όγκου αέρα. Περιλαμβάνουν μέτρηση του ολικού αριθμού σωματιδίων ανά μονάδα όγκου αέρα, τη μέτρηση της μάζας, της επιφάνειας αλλά και του αριθμού των σωματιδίων σε συγκεκριμένα μεγέθη ακτίνας (κατανομή μεγεθών).

Στο Σχήμα 1.2 βλέπουμε την ύπαρξη τριών συνήθως μεγίστων ανάλογα με το μηχανισμό δημιουργίας σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Σωματίδια με μέγιστο κοντά στο 0.2 μm προκύπτουν από το μηχανισμό πήξης και συμπύκνωσης και ονομάζονται «λεπτά» σωματίδια για να τα ξεχωρίζουμε από τα σωματίδια που παρουσιάζουν μέγιστο περίπου στα 10 μm και τα ονομάζουμε «χονδρόκοκκα». Τα λεπτά σωματίδια είναι κυρίως θειικά, νιτρικά οργανικά, αμμωνιακά άλατα και ενώσεις του μολύβδου.

Σωματίδια με εύρος 0.1-1.0 μm σχηματίζονται από την συμπύκνωση ατμών από προϊόντα καύσης και από ατμοσφαιρική σκόνη αλλά είναι αρκετά ελαφριά ώστε να παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μήνες. Αυτά τα σωματίδια είναι υπεύθυνα για την ομίχλη και τη μείωση της ορατότητας και συμμετέχουν σε συγκρούσεις και συσσωματώσεις.

Τα σωματίδια που έχουν μέγιστο στα 10 μm εισάγονται στην ατμόσφαιρα από την επιφάνεια της γης και της θάλασσας. Η σωματιδιακή ύλη στα ~10 μm είναι κυρίως άμμος, θαλάσσιο αλάτι, σωματίδια από φυτικούς οργανισμούς. Υφίσταται ένας κύκλος συνεχούς δράσης κατά τον οποίο δημιουργούνται μικρά σωματίδια, γίνονται μεγαλύτερα και τελικά όταν γίνουν αρκετά μεγάλα απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με ξηρή και υγρή εναπόθεση.

Στο εύρος των μεγεθών <0.1 μm βρίσκονται πυρήνες Aitken και ιόντα που είναι σε διαρκή κίνηση. Αυτά τα σωματίδια θεωρείται ότι δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό νεφών. Πιθανές πηγές τους είναι καταιγίδες σκόνης, ηφαίστεια, πυρκαγιές δασών, εξατμίσεις αυτοκινητών, φωτο-οξειδωτικές αντιδράσεις και βιομηχανικές πηγές.



Σχήμα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής επιφανείας σωματιδίων ατμοσφαιρικού αεροζόλ. Δείχνονται οι πηγές, οι βασικές διεργασίες και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης των σωματιδίων [1].

1.3.7 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος (Pb) είναι μαλακό μέταλλο αργυρόχρουν και ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Ένα ποσοστό της σωματιδιακής σκόνης αποτελείται από σωματίδια μολύβδου. Πηγές μολύβδου μπορεί να είναι τα διάφορα τύπου μεταφορικά μέσα που χρησιμοποιούν μολυβδόχα βενζίνη, εργοστάσια που χρησιμοποιούν μόλυβδο ή ουσίες που περιέχουν μόλυβδο και χώροι που καίνε απορρίμματα. Ο μόλυβδος χρησιμοποιούνταν στη βενζίνη των αυτοκινήτων παλαιάς τεχνολογίας ως αντικροτικό για την ανύψωση του αριθμού οκτανίων.

Υψηλά ποσοστά μολύβδου μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς την πνευματική ανάπτυξη και δραστηριότητα των ανθρώπων, τη λειτουργία των νεφρών και τη χημεία του αίματος. Τα νεαρά άτομα διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο εξαιτίας της μεγαλύτερης ευαισθησίας των νεανικών ιστών και οργάνων στο μόλυβδο.

1.3.8 Κάδμιο

Το κάδμιο (Cd) είναι πιο τοξικό από τον μόλυβδο, αλλά η χρήση του είναι σαφώς πιο περιορισμένη. Εισέρχεται στην ζωή μας κυρίως ως

πρόσμιξη, σε ελάχιστες ποσότητες, με τον ψευδάργυρο που αποτελεί ένα πολυχρησιμοποιημένο κατασκευαστικό υλικό από τους ανθρώπους.

Η κύρια χρήση του καδμίου αφορά τις επιμεταλλώσεις (>50%), τη βιομηχανία χρωμάτων, κραμάτων και πλαστικών. Εισέρχεται στον οργανισμό κυρίως από τις τροφές, περίπου 50 µg/μέρα για αυτούς που ζουν σε πόλεις. Οι καπνιστές έχουν ιδιαίτερο πρόβλημα, εφόσον ένα πακέτο τσιγάρα προσφέρει 3 µg. Λόγω της σαφώς μεγαλύτερης απορροφητικότητας του καδμίου από τους πνεύμονες παρά από το γαστρεντερικό σύστημα, υπολογίζεται ότι ένας καπνιστής του ενός πακέτου την ημέρα παίρνει μέσω των πνευμόνων την ίδια ποσότητα καδμίου με αυτή που παίρνει από τις τροφές. Δόση καδμίου πάνω από 350 mg είναι θανατηφόρος.

Το κάδμιο συσσωρεύεται στο συκώτι και στα νεφρά, όπου με την πάροδο του χρόνου τα καταστρέφει. Έλλειψη ασβεστίου από τον οργανισμό κάνει το πρόβλημα πιο έντονο, εφόσον το ασβέστιο όπως και ο ψευδάργυρος βοηθούν στην απομάκρυνση του καδμίου από τον οργανισμό.

1.3.9 Υδράργυρος

Ο υδράργυρος (Hg) είναι το πλέον τοξικό από τα βαριά μέταλλα. Σε όλες του τις μορφές ο Hg καταστρέφει το συκώτι και τα νεφρά. Αν και οι παγκοσμίως παραγόμενες ποσότητες Hg είναι μικρές (δεν ξεπερνούν τους 10^4 τόνους/έτος) έχουν παρατηρηθεί στην ατμόσφαιρα πολλές ενώσεις Hg καθώς επίσης και ατμοί Hg με επαρκή συγκέντρωση και διάρκεια ώστε να προκαλέσουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

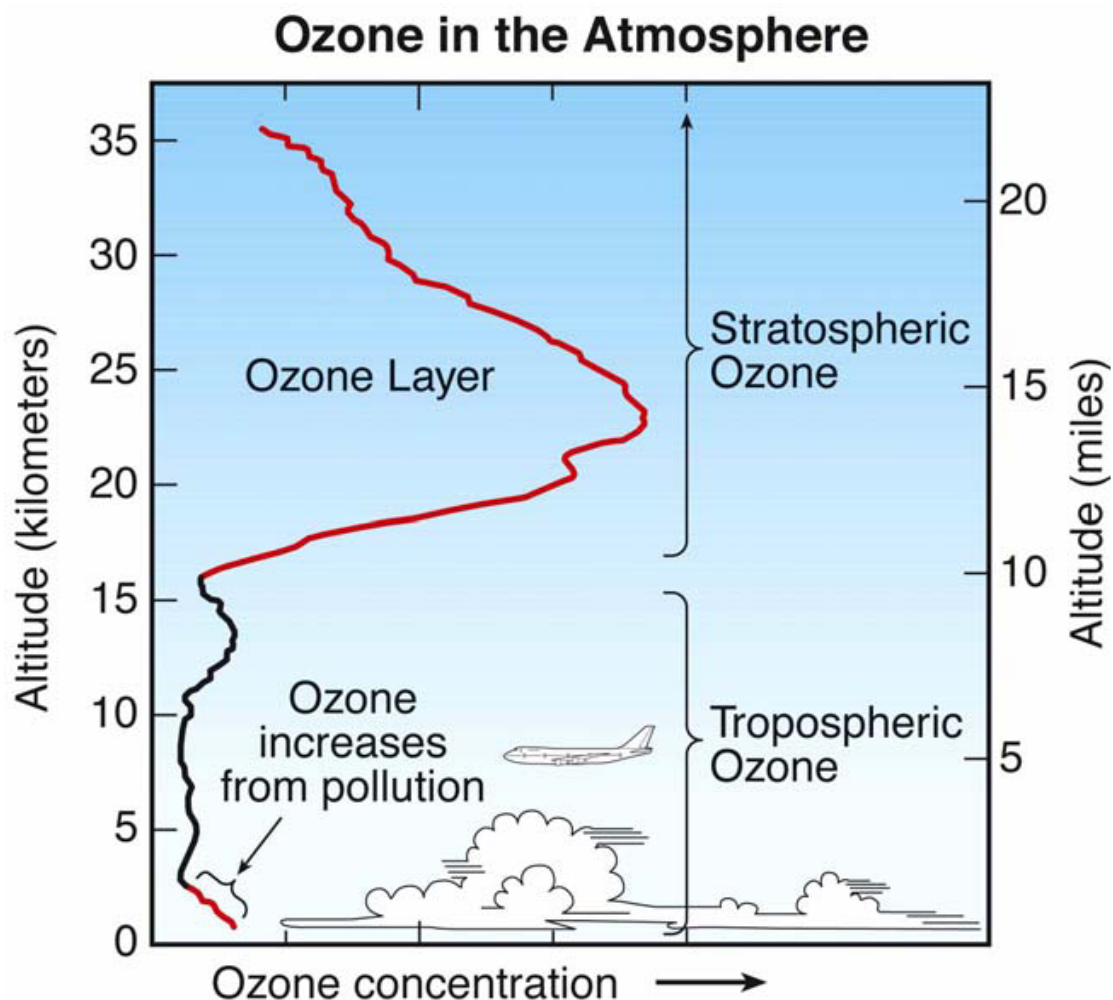
Όταν τα άλατά του βρεθούν στο περιβάλλον αλκυλιώνονται από μικροοργανισμούς ή ένζυμα και εισέρχονται έτσι με ευκολία στο οικοσύστημα, από το οποίο ο άνθρωπος παίρνει πολλές ποσότητες κυρίως με τις τροφές. Ο αέρας περιέχει περίπου 50 ng/m³ υδράργυρο και κάθε άτομο εισπνέει ημερησίως 1 µg (του οποίου το 80% απορροφάται από τον οργανισμό). Οι αλκυλιωμένες μορφές του απορροφώνται σχεδόν ποσοτικά, ενώ οι ανόργανες κατά ένα ποσοστό 15%. Οι επιδημιολογικές πληροφορίες είναι ανεπαρκείς για να καθιερώσουμε ένα ασφαλές κριτήριο για αυτό τον ρύπο, εντούτοις ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας έχει καθορίσει το επιτρεπτό όριο κάτω από 40 µg /μέρα.

1.4 ΤΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

1.4.1 Φωτοχημικό Νέφος

περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης το συναντούµαι στη στρατόσφαιρα και το υπόλοιπο 10% του όζοντος

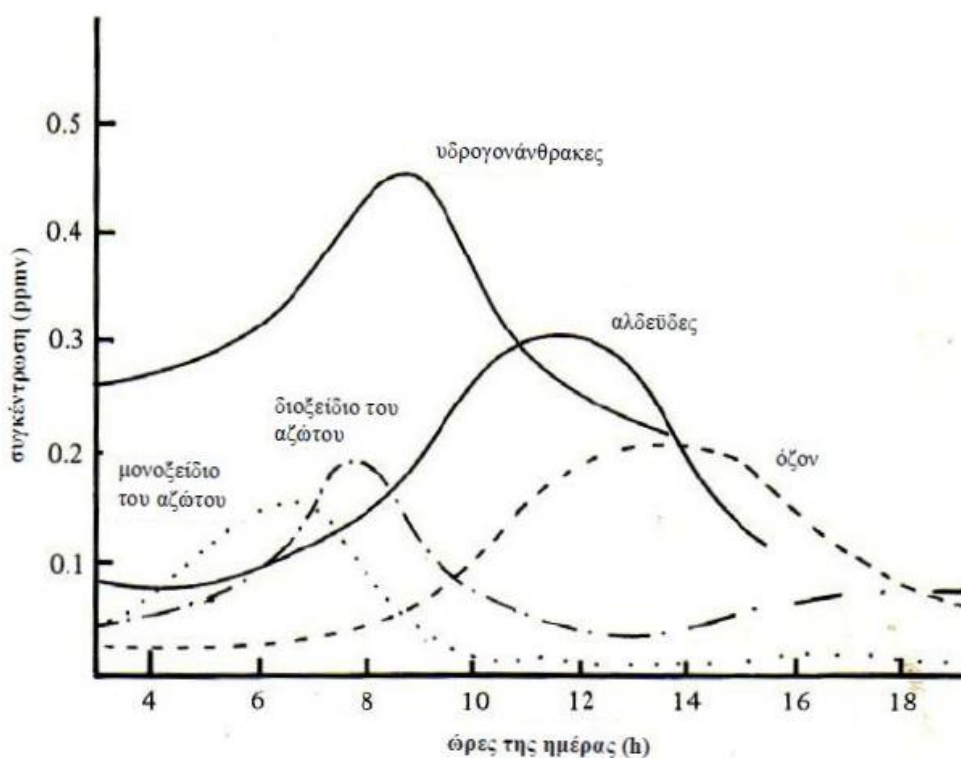
βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα (Σχήμα 1.3). Σήμερα γνωρίζουμε ότι η προέλευση του τροποσφαιρικού όζοντος αφενός είναι η φωτοχημική παραγωγή υπό την παρουσία διάφορων πρωτογενών ρύπων (π.χ. οξείδια του αζώτου, υδρογονάνθρακες) και του φωτός, και αφετέρου η μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα.



Σχήμα 1.3 Τυπική κατακόρυφη κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα [2].

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι μέχρι περίπου και τα τέλη της δεκαετίας του 1970 η επιστημονική κοινότητα θεωρούσε ότι το όζον στην τροπόσφαιρα είναι ένα αδρανές αέριο που δεν αντιδρά με άλλα στοιχεία και ότι προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από την κατώτερη στρατόσφαιρα (από διεισδύσεις στρατοσφαιρικού όζοντος στην τροπόσφαιρα) και καταστρέφεται στο έδαφος. Ήταν στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και 1980 που τέθηκαν οι βάσεις της θεωρίας της φωτοχημικής παραγωγής του τροποσφαιρικού όζοντος. Το έναυσμα δόθηκε από την προσπάθεια για την εξήγηση του φωτοχημικού νέφους

του Λος Άντζελες στην δεκαετία του 1960 από όπου διαπιστώθηκε ότι το φωτοχημικό νέφος (ή φωτοχημική καπνομίχλη) δημιουργείται από μία πολύπλοκη σειρά χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν πτητικούς υδρογονάνθρακες και οξειδία του αζώτου από βιομηχανικές πηγές και αυτοκίνητα υπό την δράση του ηλιακού φωτός. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει κατά την διάρκεια της ημέρας, η ηλιακή ενέργεια επιταχύνει αυτές τις χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας όζοντος που παράγεται. Από αυτές τις αντιδράσεις σχηματίζονται εκτός του όζοντος και άλλες δευτερογενείς ενώσεις στις οποίες συγκαταλέγονται NO_2 , HNO_3 και PAN που αποτελούν φωτοχημικούς ρύπους.



Σχήμα 1.4 Κλασσική ημερήσια πορεία των συγκεντρώσεων του φωτοχημικού νέφους [2].

Αντίστροφα, όταν η θερμοκρασία μειώνεται οι χημικές αντιδράσεις επιβραδύνουν και το φωτοχημικό νέφος σπάνια δημιουργείται. Η παραγωγή του τροποσφαιρικού όζοντος και το φωτοχημικό νέφος είναι λοιπόν ένα φαινόμενο που ευνοείται κατά την διάρκεια της ημέρας και των θερμών μηνών του έτους. Το φωτοχημικό νέφος συμβαίνει πλέον συχνά σε πολλές μεγαλουπόλεις όπως και στην Αθήνα.

1.4.2 Όξινη Βροχή

Όξινη βροχή είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο ποσότητες κυρίως θειικού και νιτρικού οξέος φτάνουν στο έδαφος σε υγρή μορφή, μεταφερόμενες με τη βροχή, το χιόνι, την ομίχλη, το χαλάζι κ.τ.λ., με καταστρεπτικές επιπτώσεις στη χλωρίδα και την πανίδα, καθώς και σε κτίρια και μνημεία. Ο όρος "όξινη βροχή" χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για να περιγράψει τη ρυπασμένη βροχή στο Μάντσεστερ της Βρετανίας στη διάρκεια της βιομηχανικής επανάστασης τον 19^ο αιώνα και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται παρά το ότι θεωρείται σωστότερος ο όρος "όξινη εναπόθεση".

Το νερό της βροχής φυσιολογικά έχει pH (δείκτη οξύτητας) 6,5 έως 5,6 και είναι ελαφρώς όξινο λόγω της διάλυσης σε αυτό του διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Το pH είναι το μέγεθος που δηλώνει αν ένα διάλυμα είναι ουδέτερο (pH=7), όξινο (pH μικρότερο του 7) ή αλκαλικό (pH μεγαλύτερο του 7). Ωστόσο, από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης, τα επίπεδα του pH της βροχής έχουν σημειώσει σημαντική πτώση (μείωση της τιμής του pH αντιστοιχεί σε αύξηση της οξύτητας του νερού - για μεταβολή του pH κατά μία μονάδα σημειώνεται δεκαπλάσια μεταβολή στην οξύτητα). Το pH της όξινης βροχής κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 4,6 και 4, ενώ κατά καιρούς μετριούνται και πιο ακραίες τιμές του pH (έως και 2,4).

Υπεύθυνες για την αύξηση της οξύτητας είναι κυρίως οι εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO₂) και οξειδίων του αζώτου (NO_x) που προέρχονται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων στη βιομηχανία και τις μεταφορές. Τα εκπεμπόμενα αέρια διαλύονται στην υγρασία της ατμόσφαιρας ή στα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα οξέα (θειικό και νιτρικό οξύ), με αποτέλεσμα να αυξάνουν την οξύτητά τους. Σύμφωνα με έρευνες των επιστημόνων κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1980, αποδείχτηκε ότι η ομίχλη, λόγω των πολλών μικρών σταγονιδίων από τα οποία αποτελείται, προσφέρει τελικά μεγαλύτερη επιφάνεια προσρόφησης στα SO₂ και NO_x και γι' αυτό περιέχει συνήθως πολλαπλάσιες ποσότητες θειικού και νιτρικού οξέος από ότι άλλες μορφές όξινης κατακρήμνισης.

Το SO₂ και τα NO_x μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις με τη βοήθεια των ανέμων και να δημιουργήσουν όξινη βροχή χιλιόμετρα μακριά από τον τόπο εκπομπής τους. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που συνοδεύουν την όξινη βροχή είναι η υπέρβαση των εθνικών συνόρων. Συχνά, οι χώρες που υφίστανται τις επιπτώσεις της όξινης βροχής δεν είναι εκείνες που παρήγαγαν την αρχική ρύπανση. Χαρακτηριστικά, αναφέρουμε ότι, το 95% των ποσοτήτων του θείου και του αζώτου που ρυπαίνει τα Νορβηγικά

οικοσυστήματα προέρχεται από άλλες χώρες, κυρίως από τη Μεγάλη Βρετανία και τη Γερμανία.



Σχήμα 1.5 Δυσμενή αποτελέσματα της όξινης βροχής σε δάσος [12].

Υψηλές συγκεντρώσεις όξινης εναπόθεσης μπορούν να καταστρέψουν τα χερσαία και τα υδάτινα οικοσυστήματα αλλά και να προκαλέσουν σημαντικές φθορές στα υλικά. Το πρόβλημα της όξινης βροχής άρχισε να γίνεται ιδιαίτερα έντονο από τη δεκαετία του 1970 και μετά. Ιδιαίτερα καταστρεπτική έχει θεωρηθεί η επίδρασή της στα φυτά και ειδικότερα στα δέντρα, που λόγω της μεγάλης διάρκειας ζωής τους εκτίθενται μακροχρόνια σε αυτήν. Τα φύλλα ή οι βελόνες των δέντρων κιτρινίζουν και πέφτουν, ο μεταβολισμός τους διαταράσσεται και το ριζικό σύστημα υφίσταται βλάβες, με αποτέλεσμα να προσλαμβάνονται μικρότερες ποσότητες θρεπτικών αλάτων και νερού.

Επιπλέον, το ίδιο το έδαφος υποβαθμίζεται, γιατί τα οξέα που φτάνουν σ' αυτό σε μεγάλη ποσότητα καταστρέφουν τους ωφέλιμους μικροοργανισμούς, διαλύουν μεγάλες ποσότητες θρεπτικών αλάτων που κατόπιν απομακρύνονται με το νερό της βροχής και απελευθερώνουν τοξικά για τα φυτά βαρέα μέταλλα (κυρίως ιόντα αργιλίου και μαγγανίου). Ως συνέπεια όλων αυτών είναι, βέβαια, η εξασθένηση των δέντρων, που γίνονται ευάλωτα σε βακτήρια, ασθένειες κ.λπ. και τελικά πεθαίνουν. Σύμφωνα με έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, το 1991 το

22% των δασών στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης είχε προσβληθεί από την όξινη βροχή, ενώ αν υπολογιστούν και οι ανατολικοευρωπαϊκές χώρες, το ποσοστό αυξάνεται σε 38%. Οι χώρες όπου διαπιστώθηκαν οι σοβαρότερες επιπτώσεις είναι η Βρετανία, η Πολωνία και η Τσεχία. Εξίσου έντονο είναι το πρόβλημα και σε δάση των βορειοανατολικών Η.Π.Α. και του ανατολικού Καναδά.

Καταστρεπτικές είναι οι επιδράσεις της όξινης βροχής και στα επιφανειακά νερά, κυρίως λίμνες και μικρά ποτάμια, καθώς η αυξημένη συγκέντρωση οξέων καταστρέφει το πλαγκτόν, την υδάτινη χλωρίδα και τα αβγά αμφιβίων και ψαριών.

Κατά καιρούς η όξινη βροχή έχει θεωρηθεί υπεύθυνη και για μαζικούς θανάτους ψαριών, όπως συνέβη σε σκανδιναβικές λίμνες στις αρχές της δεκαετίας του 1970 και σε μικρά ποτάμια της Γερμανίας στα τέλη της δεκαετίας του 1980. Επίσης, ιδιαίτερα αυξημένη ποσότητα όξινης βροχής δέχονται λίμνες και ποταμάκια κατά την άνοιξη με την τήξη των πάγων.

Η όξινη βροχή καταστρέφει κτίρια, μνημεία και αγάλματα κατασκευασμένα από ορυκτό υλικό, που είναι συνήθως ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), όπως ασβεστόλιθος, μάρμαρο κ.τ.λ.

Για την αντιμετώπιση της όξινης βροχής, καθίσταται αναγκαίος ο περιορισμός του διοξειδίου του θείου και των οξειδίων του αζώτου. Τα σημαντικότερα μέτρα προς την κατεύθυνση αυτή περιλαμβάνουν την αποθείωση των καυσαερίων των εργοστασίων και την εφαρμογή καταλύτη καυσαερίων στο αυτοκίνητο.

1.4.3 Η Τρύπα του Οζοντος

Στην στρατόσφαιρα, το όζον παίζει το ρόλο του φίλτρου. Το προστατευτικό στρώμα του όζοντος, το οποίο περιβάλλει ολόκληρο τον πλανήτη μας, εκτείνεται σε ύψη κυμαινόμενα μεταξύ των 15 και 35 χιλιομέτρων πάνω από την μέση στάθμη της θάλασσας. Το πάχος αυτού του στρώματος, που ονομάζεται οζονόσφαιρα, είναι μεταβλητό και εξαρτάται όχι μόνο από το γεωγραφικό πλάτος αλλά και από την εποχή του έτους και άλλους παράγοντες όπως π.χ. τα καιρικά συστήματα.

Το στρώμα του όζοντος απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία στα μήκη κύματος μεταξύ των 200nm και 300nm (Hartley's band) προστατεύοντας τους ζωντανούς οργανισμούς από την έκθεσή τους στην καταστρεπτική υψηλής ενέργειας (μικρού μήκους κύματος) υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Η διεργασία αυτή αποτελεί την βασική πηγή θέρμανσης της στρατόσφαιρας και συνεπώς η αύξηση της θερμοκρασίας με το ύψος καθώς και οι συνθήκες ευστάθειας που επικρατούν στην στρατόσφαιρα οφείλονται στο στρώμα του όζοντος.

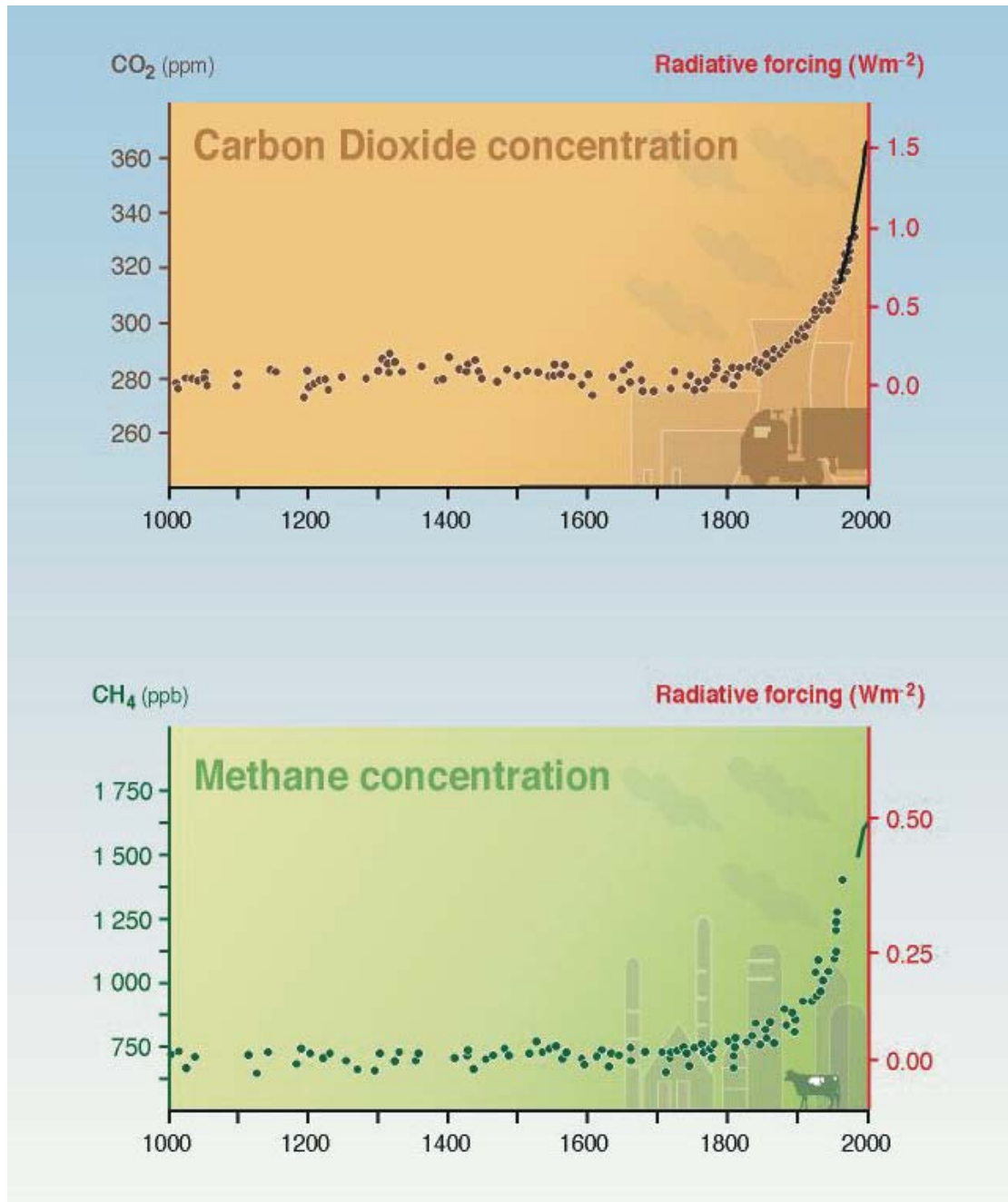
Ωστόσο, ξεκινώντας από τα μέσα της δεκαετίας του 70, οι επιστήμονες είχαν ενδείξεις ότι αυτή η ισορροπία είχε αρχίσει να

διαταράσσεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Μετρήσεις όζοντος στο Βρετανικό σταθμό Halley Bay και στον Ιαπωνικό σταθμό Syowa της Ανταρκτικής δείχνουν στη δεκαετία του 1980 δραματική μείωση της ολικής στήλης όζοντος που δεν μπορούν να εξηγήσουν τα αριθμητικά μοντέλα της ατμόσφαιρας. Γίνεται δε αντιληπτό από δορυφορικές μετρήσεις της ολικής στήλης όζοντος ότι αυτή η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος εκτείνεται σε μία μεγάλη επιφάνεια πάνω από την Ανταρκτική. Για την περιγραφή αυτού του φαινομένου επικράτησε στην επιστημονική κοινότητα ο όρος “τρύπα του όζοντος” ώστε να δοθεί η απαιτούμενη έμφαση στην ένταση και την έκταση του φαινομένου. Εκτός όμως της τρύπας του όζοντος στην Ανταρκτική, μείωση του όζοντος σε μικρότερο βαθμό παρατηρείται σπάνω στην Αρκτική στρατόσφαιρα καθώς και στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη των δύο ημισφαιρίων του πλανήτη.

Η ανθρωπογενής παραγωγή χλωρίου έχει συμβάλλει σε αυτήν την καταστροφή του όζοντος. Ρύποι υπεύθυνοι για την μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι χημικά, όπως οι χλωροφθοριομένοι υδρογονάνθρακες (CFCs), halons, ο τετραχλωριούχος άνθρακας, το μεθυλικό χλωροφόρμιο, που χρησιμοποιούνται ως ψυκτικές ουσίες και σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Αλογόνα στους οποίους συμπεριλαμβάνονται αλογονομένοι υδρογονάνθρακες που αποτελούν τη βάση των εντομοκτόνων καθώς και των freons. Όλες αυτές οι ενώσεις περιέχουν χλώριο ενώ τα halons περιέχουν και βρώμιο. Επειδή πρόκειται για πολύ σταθερές ενώσεις με μεγάλο χρόνο ζωής δεν αντιδρούν εύκολα στην τροπόσφαιρα με άλλες χημικές ουσίες και συνεπώς μόνο η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να τα διασπάσει. Έτσι αιωρούνται στον αέρα για μεγάλο χρονικό διάστημα και σιγά-σιγά διαμέσου δυναμικών διαδικασιών ανάμειξης της ατμόσφαιρας συγκεντρώνονται στην στρατόσφαιρα.

1.4.4 Η Ενίσχυση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του Θερμοκηπίου είναι μια φυσική διαδικασία που εξασφαλίζει στη Γη μια σταθερή θερμοκρασία επιφάνειας-εδάφους γύρω στους 15 °C. Το σημαντικό είναι ότι εάν δεν υπήρχε το φαινόμενο του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα της Γης, η θερμοκρασία της θα ήταν χαμηλή, περίπου -20 °C και δεν θα μπορούσε να υπάρχει ζωή και ο άνθρωπος. Το φαινόμενο του Θερμοκηπίου οφείλεται στην απορρόφηση της υπέρυθρης θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη Γη από χημικές ενώσεις της ατμόσφαιρας όπως το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδρατμοί, το μεθάνιο, το υποξείδιο του αζώτου, το όζον και άλλες ενώσεις με αποτέλεσμα να μη διαφεύγει η ακτινοβολία έξω από την ατμόσφαιρα της Γης και να εγκλωβίζεται θερμότητα αυξάνοντας τη θερμοκρασία της.



Σχήμα 1.6 Εξέλιξη των συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου κατά την διάρκεια της τελευταίας χιλιετίας [2].

Το φαινόμενο αυτό μοιάζει με τη λειτουργία ενός θερμοκηπίου και ο Γάλλος μαθηματικός Fourier το ονόμασε το 1822 «Φαινόμενο Θερμοκηπίου». Δυστυχώς βέβαια στη σύγχρονη εποχή με την ανάπτυξη της βιομηχανίας και της τεχνολογίας ο άνθρωπος έχει αυξήσει τις εκπομπές ρύπων με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των θερμοκηπικών αερίων στην ατμόσφαιρα και κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου. Από μετρήσεις εγκλωβισμένου αέρα σε

«καρότα» πάγων προέκυψε ότι ενώ κατά τα τελευταία 400.000 χρόνια το διοξείδιο του άνθρακα παρέμεινε σχεδόν σταθερό με συγκέντρωση κοντά στα 280 μέρη στο εκατομμύριο μορίων αέρα (ppm), τώρα έχει ξεπεράσει τα 360 ppm. Το ίδιο ισχύει περίπου και για το μεθάνιο που από 750 ppb του παρελθόντος βρίσκεται σήμερα στο 1700 ppb (Σχήμα 1.6). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα.

Το διοξείδιο του άνθρακα έχει χρόνο ζωής περίπου 100 χρόνια στην ατμόσφαιρα. Επομένως ακόμα και αν παρθούν δρακόντεια μέτρα σήμερα, η απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα θα αργήσει. Αυτή είναι μία από τις αιτίες που κάνουν τους επιστήμονες να ανησυχούν. Είναι προφανές ότι όσο αυξάνουν, τόσο αναμένεται να διαταράσσεται και το λεγόμενο θερμικό ισοζύγιο του πλανήτη δηλαδή το ίδιο το κλίμα του πλανήτη. Και οι αναμενόμενες μεταβολές δεν είναι καθόλου εύκολο να προβλεφθούν.

1.5 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

Πολλές μελέτες έχουν πλέον καταστήσει σαφές το γεγονός ότι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι απειλούν σοβαρά και τον άνθρωπο και το περιβάλλον του. Η τοξικότητα της κάθε ουσίας είναι κάτι που δεν είναι απλό να προσδιοριστεί, διότι η δράση της κάθε ουσίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η δόση, η υγεία, η ηλικία και το φύλο του ανθρώπου ή του ζώου που εκτίθεται καθώς και οι ιδιαίτερες συνθήκες που υπάρχουν κατά τη διάρκεια της έκθεσης.

Ιδιαίτερο πρόβλημα προκαλούν τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία προσβάλλουν το αναπνευστικό σύστημα στο οποίο εισέρχονται με την αναπνοή. Στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται σωματίδια με $d \leq 10 \mu m$, που αποτελούν το εισπνεύσιμο κλάσμα των σωματιδίων. Τα μεγαλύτερα από αυτά αποτίθενται στη ρινική κοιλότητα, ενώ όσο μικραίνει η διάμετρός τους εισχωρούν βαθύτερα στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες. Τα σωματίδια με $d \leq 7 \mu m$ διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας) και ονομάζονται θωρακικά σωματίδια. Τέλος, τα σωματίδια με διάμετρο $d \leq 2,5 \mu m$ αποτελούν το αναπνεύσιμο κλάσμα, το οποίο και είναι το σημαντικότερο από πλευράς επιπτώσεων στην υγεία.

Ο μολυσμένος από μικροσωματίδια ατμοσφαιρικός αέρας μπορεί να ενεργοποιήσει βιολογικούς μηχανισμούς, όπως θρόμβωση, αρρυθμίες, αθηροσκλήρυνση κ.ά., που μπορούν να υποκινήσουν ένα καρδιαγγειακό επεισόδιο. Μελέτες καταδεικνύουν ότι η μακροχρόνια αύξηση

(τουλάχιστον για ένα έτος) των μικροσωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατά 10 μιλιγκράμ ανά κυβικό μέτρο αυξάνει τη συνολική θνητότητα σε ποσοστό 4%.

Για ορισμένους ρύπους η δράση τους στην ανθρώπινη υγεία έχει θεμελιωθεί με μετρήσεις των συγκεντρώσεών τους σε συνδυασμό με επιδημιολογικές κυρίως μελέτες, αλλά και με την βοήθεια των άλλων μεθόδων. Κρίσιμοι ρύποι θεωρούνται πρωταρχικά το SO₂, αιωρούμενα σωματίδια, NO₂, CO, O₃, Pb, υπεροξυακετυλονιτρίλια και αλδεΰδες.

Για αυτούς τους ρύπους έχουν θεσπιστεί όρια ποιότητας, δηλαδή η μέγιστη επιτρεπτή ατμοσφαιρική τους συγκέντρωση και ο αντίστοιχος χρόνος έκθεσης στη συγκέντρωση αυτή, μετά την πάροδο του οποίου εμφανίζονται προβλήματα υγείας ή άνεσης. Τα όρια ποιότητας, όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, θεσπίστηκαν μετά τον θάνατο αρκετών ανθρώπων κατά τη διάρκεια επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει επισημάνει ότι η μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορεί να σώσει ζωές. Σε έκθεση που δημοσιεύθηκε τον Οκτώβριο του 2006 τα Ηνωμένα Έθνη αναφέρουν ότι ο περιορισμός ενός μόνο τύπου ατμοσφαιρικού ρύπου θα μπορούσε να μειώσει κατά 15% το ποσοστό θανάτων σε μολυσμένες πόλεις.

1.6 ΤΡΟΠΟΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ ΤΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η έμφυτη μεταβλητότητα (διακύμανση) που παρουσιάζει ο ρυθμός μεταφοράς ρύπων στην ατμόσφαιρα αλλά και η διασπορά των ρύπων μέσα στην ατμόσφαιρα καθώς επίσης και ο μεταβαλλόμενος ρυθμός μετατροπής των πρωτογενών σε δευτερογενείς ρύπους, έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση σημαντικών διακυμάνσεων στις τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων.

Από την άλλη μεριά, όσον αφορά τις μετρήσεις, η συχνότητα δειγματοληψίας του ατμοσφαιρικού αέρα, δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο εκτελούνται οι μετρήσεις των ρύπων της ατμόσφαιρας, είναι ελεγχόμενη από τα χαρακτηριστικά και τις δυνατότητες της μετρητικής διάταξης και του χρήστη.

Σε κάθε περίπτωση, στην καταγραφή δεδομένων ρύπανσης είναι συχνά επιθυμητή μια μεγάλης διάρκειας μέση τιμή της συγκέντρωσης ενός ρύπου και όχι μια συνεχής καταγραφή η οποία είναι πολύ δύσκολο να χρησιμοποιηθεί για πρακτικούς λόγους. Έτσι λοιπόν, πολύ συχνά φιλτράρουμε ή επεξεργαζόμαστε τα αποτελέσματά μας κατάλληλα, παρουσιάζοντας τα με χρονομέσες τιμές πιο εύχρηστες στην πληροφόρηση και την περαιτέρω επεξεργασία.

Έχουν επίσης καθιερωθεί κάποιοι σημαντικοί κύκλοι της διακύμανσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ο πιο συνηθισμένος είναι ο

Ημερήσιος κύκλος, που δείχνει την διακύμανση ενός ρύπου στην διάρκεια ενός 24ωρου. Άλλοι συχνά χρησιμοποιούμενοι κύκλοι είναι ο κύκλος του Σαββατοκύριακου, ο Εποχιακός κύκλος που περιέχει πληροφορίες για την διακύμανση ενός ρύπου κατά τις διαφορετικές εποχές του έτους, καθώς και ο Ετήσιος κύκλος.

Είναι αναμενόμενο ότι οι διακυμάνσεις ενός ρύπου επί τη βάση ενός εποχιακού κύκλου, θα επηρεάζονται από τις διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν τις διάφορες εποχές του κύκλου αυτού. Από την άλλη πλευρά ο ετήσιος κύκλος μας δείχνει τα αποτελέσματα των αλλαγών στον τρόπο αντιμετώπισης ενός ρύπου, καθώς και πως η ανάπτυξη κάποιων τεχνολογιών επηρεάζει την εκπομπή του υπό μέτρηση ρύπου. Όλες οι αναπαραστάσεις είναι διδακτικές και βοηθούν στο να λαμβάνουμε τα κατάλληλα μέτρα (άμεσα, εποχιακά ή μακροπρόθεσμα) ανάλογα με τις τάσεις που εμφανίζονται.

1.7 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Για την πλήρη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης υπάρχει έντονη η ανάγκη για εφαρμογή μοντέλων που να προσομοιώνουν εκτός από την διασπορά των ρύπων (μοντέλα διασποράς αδρανών ρύπων) και τους μεταξύ τους χημικούς μετασχηματισμούς. Σήμερα γίνεται μια συστηματική παρακολούθηση και καταγραφή του φαινομένου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με σκοπό να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την δραστηριότητα του φαινομένου και στατιστικά στοιχεία που θα βοηθήσουν στην κατανόηση των πάσης φύσεως επιπτώσεων που αυτό εμφανίζει.

Τα επίπεδα ανεκτικότητας και οι περιορισμοί εκπομπών που καθιερώνονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος και τις κυβερνήσεις συνεχώς επανεκτιμούνται, εφόσον το φαινόμενο της ρύπανσης επιδεικνύει μια δυναμική τάση αύξησης και μεταβλητότητας.

Ο ρόλος των μοντέλων είναι να προετοιμάζουν αξιόπιστα παρόντα και μελλοντικά σενάρια, τα οποία βασίζονται στο τι συνέβη στο παρελθόν, σε σχέση με ένα ή περισσότερα φαινόμενα (προβλεπτικά μοντέλα). Δεύτερος σκοπός αυτών των υπολογιστικών προσομοιώσεων είναι να δοκιμάζουν μια θεωρία, όταν το μοντέλο επιβεβαιώνεται. Η μοντελοποίηση είναι μία εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία λόγω της πολυπλοκότητας της ατμόσφαιρας.

Η ατμόσφαιρα μοιάζει με έναν εξαιρετικά πολύπλοκο αντιδραστήρα στον οποίο συμβαίνουν ταυτόχρονα πολυάριθμα φυσικά και φωτοχημικά φαινόμενα. Οι μετρήσεις, που γίνονται στα πλαίσια πειραμάτων ή εκστρατειών, ακόμα και οι μετρήσεις ρουτίνας που

διεξάγουν ορισμένες δημόσιες υπηρεσίες, δίνουν μόνο ένα στιγμιότυπο της κατάστασης της ατμόσφαιρας σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία και για μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Αυτές οι μετρήσεις, πολύ συχνά, είναι δύσκολο να ερμηνευτούν χωρίς την εφαρμογή ενός μαθηματικού προτύπου (μοντέλου) περιγραφής των ατμοσφαιρικών διαδικασιών διασποράς και μετασχηματισμών.

Επίσης, οι μετρήσεις από μόνες τους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας από εκείνους που καθορίζουν τις περιβαλλοντικές πολιτικές και έχουν σαν αντικείμενο να υποδείξουν τις πιο αποτελεσματικές στρατηγικές επίλυσης του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ούτε η μεμονωμένη κατανόηση των επιμέρους ατμοσφαιρικών διαδικασιών (όπως είναι η φωτοχημεία, η μεταφορά, η ξηρή και υγρή απομάκρυνση των ρύπων, κ.τ.λ.) δεν συνεπάγεται και την κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος της ατμόσφαιρας σαν σύνολο.

Μόνο με τα μαθηματικά μοντέλα, που βασίζονται σε πρόσφατες γνώσεις και σε συνδυασμό με τα επιτεύγματα της τεχνολογίας, κυρίως στον τομέα της πληροφορικής, μπορούμε να κατανοήσουμε σε μεγάλο βαθμό τα μεμονωμένα φαινόμενα και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Βέβαια, ούτε τα μοντέλα από μόνα τους είναι αρκετά. Η εφαρμογή ή η ανάπτυξη ενός μοντέλου χωρίς τη συνεχή αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του με μετρήσεις όχι μόνο δε βοηθάει αλλά μπορεί να είναι και επικίνδυνη. Ένα τέτοιο μοντέλο δεν είναι τίποτε παραπάνω από μια συνάθροιση μαθηματικών σχέσεων, ανεξάρτητα από το πόσο έξυπνα έχουν διατυπωθεί τα διάφορα φυσικά ή χημικά φαινόμενα ή έχει αναπτυχθεί ο υπολογιστικός του κώδικας. Ένας συνδυασμός των καλύτερων μετρήσεων και των καλύτερων μοντέλων είναι η πιο αποτελεσματική προσέγγιση για να έχουμε πραγματική πρόοδο προς την κατεύθυνση της κατανόησης των ατμοσφαιρικών διεργασιών.

Οι μελέτες της ποιότητας του αέρα σε αστική και αλλά και περιφερειακή κλίμακα έχουν σκοπό να δώσουν απαντήσεις σε ερωτήματα όπως:

- Ποια είναι η συνεισφορά μιας συγκεκριμένης πηγής στις συγκεντρώσεις που μετρούνται σε μια άλλη, αλλά επίσης συγκεκριμένη τοποθεσία;
- Ποια είναι η πιο αποτελεσματική στρατηγική από πλευράς κόστους για την μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων ώστε αυτές να βρίσκονται κάτω από τα πρότυπα ποιότητας του αέρα;
- Ποια θα είναι η επίδραση στην ποιότητα του αέρα από την πρόσθεση ή την αφαίρεση μιας συγκεκριμένης πηγής ρύπων;
- Που θα πρέπει να τοποθετήσουμε μια μελλοντική πηγή (π.χ. ένα βιομηχανικό συγκρότημα, έναν αυτοκινητόδρομο) για να ελαχιστοποιήσουμε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις;

- Ποια θα είναι η ποιότητα του αέρα στο μέλλον με τις σημερινές αλλά και με τις σχεδιαζόμενες δραστηριότητες του ανθρώπου;

Για να απαντήσουμε σ' αυτές τις ερωτήσεις θα πρέπει να έχουμε κατανοήσει σε μεγάλο βαθμό τις σχέσεις μεταξύ των εκπομπών των ρύπων και των συγκεντρώσεων τους στο περιβάλλον. Ένα μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την επίδραση των εκπομπών, των μετεωρολογικών συνθηκών, των φωτοχημικών μετασχηματισμών και των διαδικασιών απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα αποτελεί ένα πλήρες εργαλείο που μπορεί να υποδείξει τέτοιες σχέσεις.

Το πιο σημαντικό πρόβλημα που σχετίζεται με την ποιότητα του αέρα στις αστικές περιοχές είναι η ακριβής περιγραφή και πρόβλεψη της δευτερογενούς ρύπανσης, που ονομάζεται και φωτοχημική ρύπανση, και ιδιαίτερα των συγκεντρώσεων του όζοντος. Για να περιγράψουμε πλήρως το σχηματισμό του όζοντος στις αστικές περιοχές δεν αρκεί μόνο η ακριβής περιγραφή των εκπομπών των προδρόμων χημικών ενώσεων του, αλλά είναι απαραίτητο να γίνεται το ίδιο ακριβής περιγραφή και των φαινομένων μεταφοράς, διασποράς, ανάμιξης, μετασχηματισμού και απομάκρυνσης τους. Καθώς οι πρόδρομες χημικές ενώσεις του όζοντος μεταφέρονται μακριά από την πηγή τους απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα να ξεκινάει μια πολύπλοκη σειρά φωτοχημικών αντιδράσεων που μετατρέπει τους πρωτογενείς ρύπους σε δευτερογενείς.

Η γνώση που έχουμε για την ποιότητα και τη σύνθεση της ατμόσφαιρας προέρχεται από τα αποτελέσματα τριών ειδών μελετών:

- Εκστρατείες μετρήσεων πεδίου: επιτόπιες παρατηρήσεις με δίκτυα σταθμών για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων καθώς και των τιμών των μετεωρολογικών παραμέτρων
- Εργαστηριακές έρευνες: φυσικές προσομοιώσεις της διασποράς και της φωτοχημείας, όπως είναι τα πειράματα ιχνηθετών, τα πειράματα σε αεροσήραγγες, και υδραυλικά κανάλια και οι θάλαμοι καπνομίχλης
- Μαθηματικές προσομοιώσεις

Πιο αναλυτικά:

1. Ο στόχος των μετρήσεων πεδίου είναι η συλλογή όσο το δυνατό περισσότερων δεδομένων που να περιγράφουν με λεπτομέρεια την κατάσταση της ατμόσφαιρας σε μια περιοχή, ενώ ταυτόχρονα να παράσχουν τα απαραίτητα δεδομένα για την αποτίμηση των αποτελεσμάτων των μαθηματικών μοντέλων.
2. Οι εργαστηριακές μελέτες παρέχουν λεπτομερείς πληροφορίες για τα διάφορα φαινόμενα που συντελούνται στην ατμόσφαιρα (μεταφορά,

φωτοχημικοί μετασχηματισμοί, απομάκρυνση μέσω ξηρής ή υγρής εναπόθεσης) και τις παραμέτρους των μαθηματικών μοντέλων, τα οποία προσπαθούν να τα προσομοιάσουν και να προβλέψουν τις πιθανές επιπτώσεις που θα έχουν ορισμένες ανθρώπινες δραστηριότητες ή έργα στην ποιότητα του αέρα.

Με τα εργαστηριακά πειράματα προσπαθούμε να μελετήσουμε τις διαδικασίες που διέπουν το ισοζύγιο μάζας των ρύπων στην ατμόσφαιρα και τις παραμέτρους που τις καθορίζουν. Έτσι, για παράδειγμα, στα εργαστηριακά πειράματα της χημικής κινητικής ο στόχος είναι να προσδιοριστεί το ισοζύγιο μάζας δύο κυρίως σημαντικών ομάδων οργανικών χημικών ενώσεων, των αρωματικών (π.χ. τολουένιο, ξυλένιο) και των βιογενών (π.χ. ισοπρένιο, τερπένια). Το πιο δύσκολο πρόβλημα είναι η δημιουργία αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων που προκύπτουν από την οξειδωση των παραπάνω χημικών ενώσεων. Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα μπορεί να είναι πολύ πολύπλοκα και να περιέχουν διπλούς δεσμούς, καρβονυλικές, υδροξυλικές και πιθανόν και νιτρικές ομάδες στην ίδια χημική ένωση. Δεν υπάρχουν εμπορικές πηγές αυτών των χημικών ενώσεων (π.χ. φιάλες με σταθερή και γνωστή συγκέντρωση) για να χρησιμοποιηθούν σαν πρότυπο σύγκρισης στα πειράματα, και αυτό δημιουργεί πρόσθετες δυσκολίες.

Μέχρι τώρα έχουν ταυτοποιηθεί περίπου τα μισά από τα οργανικά προϊόντα των αντιδράσεων των αρωματικών χημικών ενώσεων. Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι πιθανόν να είναι πολύ δραστικά και να επηρεάζουν σημαντικά τη συνολική φαινομενική δραστικότητα των αρωματικών υδρογονανθράκων.

3. Οι προσομοιώσεις των ατμοσφαιρικών φαινομένων γίνονται με τη βοήθεια καταλλήλων υπολογιστικών μαθηματικών προτύπων, των λεγομένων μαθηματικών μοντέλων, που είναι ένας εναλλακτικός τρόπος για να μελετήσουμε την ατμόσφαιρα και τους νόμους που τη διέπουν, ελέγχοντας ταυτόχρονα και το επίπεδο της γνώσης που έχουμε αποκτήσει μέχρι τώρα. Τα μοντέλα ποιότητας του αέρα είναι μια μαθηματική περιγραφή της ατμοσφαιρικής μεταφοράς, της διασποράς, της διάχυσης, των διαδικασιών υγρής και ξηρής εναπόθεσης, της βαρυτικής καθίζησης, όταν μελετούμε σωματίδια, και των φωτοχημικών και φυσικών μετασχηματισμών των ρύπων.

Ο κύριος στόχος στην ανάπτυξη των μοντέλων είναι να επιτύχουμε μια ισορροπία μεταξύ της πολυπλοκότητας της μαθηματικής διατύπωσης τους (εξισώσεις) και των δυνατοτήτων των υπολογιστικών συστημάτων που απαιτούνται για την αριθμητική επίλυση αυτών των εξισώσεων.

1.8 ΠΕΔΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Η ολοκληρωμένη, αξιόπιστη και αντιπροσωπευτική στο χώρο και στο χρόνο εκτίμηση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων μιας περιοχής δεν μπορεί να βασίζεται μόνο στις μετρήσεις, γιατί γίνονται σε συγκεκριμένες θέσεις και κατά συνέπεια δεν είναι πάντα αντιπροσωπευτικές για μεγαλύτερες περιοχές.

Στην αρχή τα περισσότερα φωτοχημικά μοντέλα διασποράς είχαν αναπτυχθεί για να μελετηθεί ο σχηματισμός των φωτοχημικών οξειδωτικών σε αστική ή περιφερειακή κλίμακα. Αυτά τα μοντέλα περιελάμβαναν παραμετροποίηση των εκπομπών των αέριων χημικών ενώσεων, αναλυτικούς φωτοχημικούς μηχανισμούς, περιγραφή της μεταφοράς από τον άνεμο και της ξηρής εναπόθεσης και συνήθως παρέλειπαν φαινόμενα που σχετίζονταν με την ανάπτυξη και την επίδραση των νεφών (φωτοχημικούς μετασχηματισμούς υγρής φάσης, σάρωση και κατακόρυφη μεταφορά «υποκλίμακας» των αερίων χημικών ενώσεων). Αυτά τα φωτοχημικά μοντέλα διασποράς δεν σχεδιάστηκαν για τη μελέτη του σχηματισμού και της εναπόθεσης των όξινων χημικών ενώσεων που οδηγούν στην αύξηση της οξύτητας της βροχής και κατά συνέπεια του εδάφους και των επιφανειακών υδάτων με τη βροχόπτωση.

Οι εφαρμογές για τις οποίες αναπτύσσεται ένα φωτοχημικό μοντέλο διασποράς καθορίζουν και τη δομή του. Οι εφαρμογές των τρισδιάστατων φωτοχημικών μοντέλων μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- α) ανάλυση της επίδρασης των ανθρωπογενών εκπομπών,
- β) ανάλυση της αλληλεπίδρασης των μετεωρολογικών φαινομένων με τα φαινόμενα διασποράς, και
- γ) ανάλυση των βιογεωχημικών κύκλων των διάφορων χημικών στοιχείων.

Με ένα τέτοιο μοντέλο μπορεί να μελετηθεί η επίδραση τόσο των εκπομπών μιας πόλης στην ποιότητα του αέρα της περιοχής της, αλλά και γύρω από αυτή, όσο και η επίδραση των αυξανόμενων εκπομπών των υπό ανάπτυξη χωρών, π.χ. της Ασίας, στα επίπεδα της ρύπανσης σε ολόκληρο τον πλανήτη. Η μελέτη της επίδρασης των χημικών ενώσεων που εκπέμπονται από τον άνθρωπο και καταστρέφουν τη στιβάδα του στρατοσφαιρικού όζοντος και συμβάλλουν στην αύξηση της εισερχόμενης υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί, επίσης, να πραγματοποιηθεί με τέτοια μοντέλα. Η ατμοσφαιρική ρύπανση σε μια περιοχή, όπως είναι μια πόλη, δεν επηρεάζει μόνο την ποιότητα της ζωής των ανθρώπων προκαλώντας βλάβες στην υγεία τους αλλά μπορεί να έχει και άλλες επιδράσεις. Μπορεί να αλληλεπιδράσει με διάφορα μετεωρολογικά φαινόμενα, ιδιαίτερα την ανάπτυξη και το σχηματισμό

των νεφών, και μέσω του σχηματισμού των δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων, να οδηγήσει στο σχηματισμό ομίχλης ή μείωσης της ορατότητας.

Όπως φαίνεται από την παραπάνω, σύντομη παρουσίαση των χρήσεων των μαθηματικών μοντέλων ποιότητας αέρα, οι ανάγκες εφαρμογής τους είναι τόσο διαφορετικές που οδήγησαν στην ανάπτυξη μοντέλων που διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους τόσο στην μεθοδολογία όσο και στην πολυπλοκότητα με την οποία αντιμετωπίζονται τα φυσικοχημικά φαινόμενα που διέπουν την μεταφορά των ρύπων από την πηγή στον αποδέκτη.

2. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Μετά την εκπομπή των ρύπων στην ατμόσφαιρα ενεργεί ένας αριθμός ατμοσφαιρικών μηχανισμών αλλά και φωτοχημικών αντιδράσεων τα οποία έχουν σαν αποτέλεσμα την αραίωση των συγκεντρώσεων. Οι κυριότερες απ' αυτές τις διαδικασίες είναι:

- Μεταφορά από τον οριζόντιο άνεμο,
- κατακόρυφη διάχυση λόγω των τυρβωδών αναταρακτικών κινήσεων της ατμόσφαιρας,
- χημικοί μετασχηματισμοί,
- ξηρά και υγρή απόθεση.

Το συνολικό αποτέλεσμα των εκπομπών των ρύπων και της επίδρασης των ατμοσφαιρικών μηχανισμών πάνω σ' αυτούς προσδιορίζει τις μετρούμενες συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα, δηλαδή την ποιότητα του αέρα.

Για να γίνεται έλεγχος της ποιότητας του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος είναι απαραίτητη η συνεχής καταγραφή όλων των παραμέτρων που σχετίζονται με αυτήν, όχι μόνο για την άμεση λήψη προστατευτικών μέτρων αλλά και για τη συλλογή στοιχείων που θα βοηθήσουν στην ερμηνεία των φαινομένων και στον σχεδιασμό μελλοντικής αντιμετώπισης των προβλημάτων που σχετίζονται με την ποιότητα του περιβάλλοντος.

Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος θα πρέπει σε έναν ολοκληρωμένο σταθμό ελέγχου ποιότητας του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος να γίνονται οι παρακάτω μετρήσεις:

1. Μετρήσεις αέριων ρύπων
2. Μετεωρολογικές μετρήσεις
3. Μετρήσεις ακτινοβολίας

2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΕΘΟΔΩΝ

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας κατά τα τελευταία 50 χρόνια έχει δώσει την δυνατότητα ανάπτυξης μεγάλης ποικιλίας οργάνων και τεχνικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να μετρηθεί αποτελεσματικά ένα μεγάλων αριθμός ρύπων και χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Μετρήσεις γίνονται είτε με δειγματοληπτικό τρόπο και ανάλυση στο εργαστήριο είτε με συνεχή μέτρηση επιτόπου αλλά και με παρατήρηση από μακριά (τηλεπαρατήρηση) γεγονός που διευκολύνει μια τρισδιάστατη χωροχρονική καταγραφή της σύνθεσης της ατμόσφαιρας που μας περιβάλλει. Κατά την μέτρηση ατμοσφαιρικών ρύπων έχουμε υπόψη δυο βασικούς στόχους:

1. την ορθή ταυτοποίηση των ρύπων και
2. τον ποσοτικό τους προσδιορισμό.

Σε ένα σύγχρονο σταθμό ελέγχου ποιότητας του περιβάλλοντος η συλλογή των στοιχείων είναι αυτοματοποιημένη και δεν απαιτεί την συνεχή παρουσία ενός παρατηρητή. Αυτό είναι σήμερα εφικτό, διότι οι περισσότερες διατάξεις που χρησιμοποιούμε για την μέτρηση των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι πια σύγχρονης τεχνολογίας και επιτρέπουν την συνεχή καταγραφή των μετρήσεων.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι τεχνικές μέτρησης των ατμοσφαιρικών ρύπων χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Δειγματοληπτικές-Αναλυτικές τεχνικές
- Τεχνικές τηλεπισκόπησης

Δειγματοληπτικές τεχνικές που εφαρμόζονται συνήθως στην μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης περιλαμβάνουν:

- Χρωματογραφία
- Φωτομετρία
- Υπέρυθρη και υπεριώδης φασματοσκοπία
- Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης
- Φασματοσκοπία με ακτίνες X
- Φασματομετρία μάζας
- Ηλεκτροχημικές τεχνικές

Οι μέθοδοι τηλεπισκόπησης βασίζονται στην ανίχνευση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων τα οποία τροποποιήθηκαν από τα μετρούμενα μεγέθη στην περιοχή μέτρησης. Διακρίνονται σε ενεργητικές και παθητικές ανάλογα με το αν χρησιμοποιούν τεχνητές πηγές

ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων ή την ηλιακή ακτινοβολία αντίστοιχα. Στις μεθόδους τηλεπισκόπησης περιλαμβάνονται:

- Η μέθοδος της διαφορικής οπτικής φασματοσκοπίας απορρόφησης (DOAS)
- Η τηλεπισκόπηση με Laser (LIDAR).

Οι τεχνικές αυτές θα περιγραφούν αναλυτικά στα κεφάλαια που ακολουθούν.

Στο αστικό περιβάλλον η ατμόσφαιρα αποτελεί ένα σύνθετο μείγμα από χιλιάδες χημικά στοιχεία και ενώσεις. Οι ρύποι όμως που χρήζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την καταγραφή τους, δεδομένης της δυσκολίας μιας πλήρους ανάλυσης του πολυσύνθετου μίγματος, είναι οι CO, O₃, NO₂, SO₂ και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Η μέτρηση των επικίνδυνων υδρογονανθράκων επιτελείται πλέον σε συνεχή βάση στις Η.Π.Α. αλλά και γενικότερα στον κόσμο για δύο λόγους:

1. οι υδρογονάνθρακες είναι γενικώς πολύ τοξικά αέρια, και
2. η συγκέντρωσή τους έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση του όζοντος.

Ειδικοί ρύποι που εκπέμπονται από περιορισμένο αριθμό πηγών, μετρούνται σποραδικά και μόνο σε περιοχές όπου υποψιαζόμαστε υπερσυγκέντρωσή τους.

2.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Για την σωστή κατανόηση και αντιμετώπιση των προβλημάτων που σχετίζονται με την ρύπανση του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος, πρέπει οι μετρήσεις των αερίων ρύπων να ταξινομούνται και να επεξεργάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατόν να μπορούν να πραγματοποιηθούν οι εξής στόχοι:

- α. Να γίνεται έλεγχος των υπερβάσεων των ορίων επιφυλακής των ορίων λήψης έκτακτων μέτρων που θεσπίζονται είτε από τις τοπικές αρχές, είτε από διεθνείς οργανισμούς όπως η Ευρωπαϊκή Ένωση, η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας κ.ά.
- β. Να γίνουν κατανοητοί οι φυσικοί και χημικοί μηχανισμοί που συνθέτουν το πρόβλημα.
- γ. Με βάση τους δύο προηγούμενους στόχους να καθίσταται δυνατή η αντιμετώπιση του προβλήματος με επιστημονικά τεκμηριωμένες προτάσεις από την επιστημονική κοινότητα και από τις αρμόδιες υπηρεσίες.

Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν καθιερωθεί συγκεκριμένοι τρόποι ταξινόμησης και επεξεργασίας, ανάλογα με το είδος του ρύπου.

2.4 ΧΡΟΝΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η επιλογή της χρονικής κλίμακας επεξεργασίας των μετρήσεων αέριας ρύπανσης εξαρτάται από τρεις κυρίως παράγοντες.

α. Στα όρια που έχουν τεθεί είτε από την πολιτεία είτε από υγειονομικούς οργανισμούς, τα οποία καθορίζουν τον ελάχιστο χρόνο στον οποίο η αυξημένη συγκέντρωση ενός ρύπου μπορεί να θεωρηθεί επικίνδυνη, και είναι διαφορετική για κάθε ρύπο.

β. Στην ανθρώπινη δραστηριότητα και το πώς αυτή μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ημέρας αλλά και κατά τη διάρκεια του έτους. Για παράδειγμα οι ώρες υψηλής κυκλοφορίας, ή οι ώρες που οι κεντρικές θερμάνσεις συνήθως λειτουργούν, καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό την επιλογή της χρονικής κλίμακας.

γ. Στο πως μεταβάλλονται - είτε περιοδικά είτε όχι - διάφοροι φυσικοί παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η ηλιοφάνεια κ.τ.λ., οι οποίοι επηρεάζουν έμμεσα ή άμεσα τις συγκεντρώσεις των ρύπων.

Για να μπορούμε λοιπόν να εξασφαλίσουμε την σωστή επεξεργασία των μετρήσεων θα πρέπει κατά τη διάρκεια καταγραφής των δεδομένων να επιλέξουμε την ελάχιστη χρονική κλίμακα που καθορίζεται από τους παραπάνω παράγοντες, ούτως ώστε να είναι δυνατή εκ των υστέρων η οποιαδήποτε επεξεργασία.

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι χρονικές κλίμακες επεξεργασίας είναι:

α. 1-10 λεπτά

β. 1 ώρα

γ. 1 οκτώωρο

δ. 1 εβδομάδα

ε. 1 μήνας

στ. θερμή περίοδος-ψυχρή περίοδος

ζ. 1 έτος-μεταβολή μέσα στα χρόνια

2.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

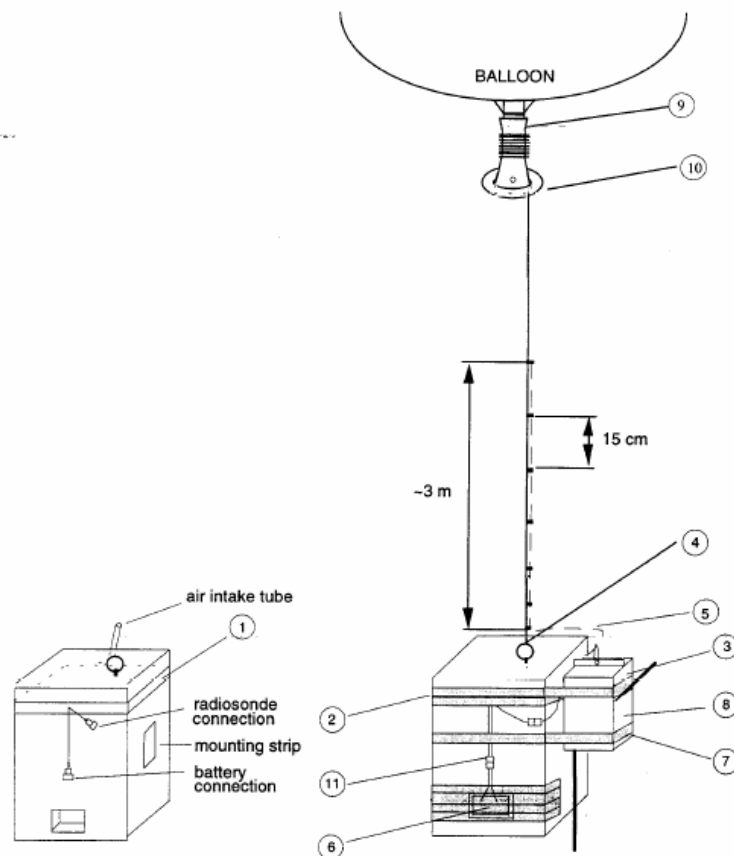
2.5.1 Γενικά

Η γνώση της κατακόρυφης κατανομής της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού όζοντος είναι ιδιαίτερα σημαντική για την κατανόηση των φυσικών και χημικών διεργασιών που καθορίζουν τις εποχικές και μακροχρόνιες μεταβολές του. Για αυτό το σκοπό έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της κατακόρυφης δομής του

στρώματος του όζοντος. Οι μέθοδοι αυτοί βασίζονται είτε στην τηλεπισκόπηση (π.χ. δορυφορικές μετρήσεις, lidar, επίγειες τεχνικές τηλεπισκόπησης), είτε σε επιτόπου μετρήσεις (in-situ) με τη χρήση μετεωρολογικών μπαλονιών ή αερόστατων.

Μια τέτοια τεχνική μέτρησης αποτελεί η μέθοδος της οζοντοβόλισης, η οποία χρησιμοποιεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μετεωρολογική διάταξη, τη ραδιοβόλιση, σε συνδυασμό με ένα αισθητήρα όζοντος, μία αντλία αέρα και ένα μετεωρολογικό μπαλόνι, για την επιτόπου μέτρηση του όζοντος σε ένα συγκεκριμένο ύψος και την εκπομπή της πληροφορίας αυτής με έναν ενσωματωμένο πομπό σε ένα σταθμό εδάφους.

Ενδεικτικά η διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1



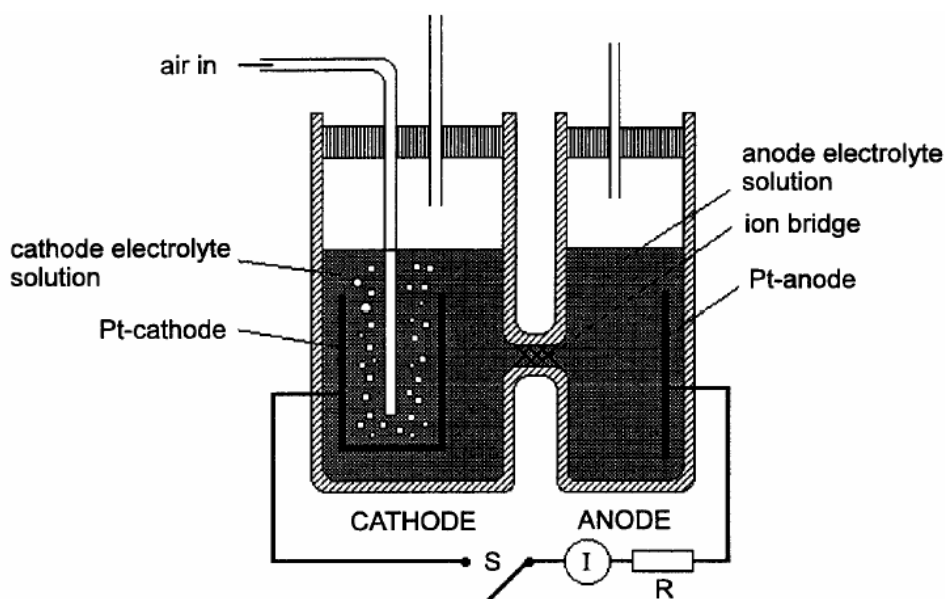
Σχήμα 2.1 Η διάταξη της οζοντοβόλισης [9].

2.5.2 Αρχή Λειτουργίας Οζοντοβόλισης

Ο αισθητήρας όζοντος που χρησιμοποιεί η διάταξη της οζοντοβόλισης αποτελείται από μία ηλεκτροχημική διάταξη στην οποία λαμβάνει χώρα μια οξειδοαναγωγική αντίδραση εντός διαλύματος ιωδιούχου καλίου. Η διάταξη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια από πλατίνα εμβαπτισμένα σε διαλύματα ιωδιούχου καλίου διαφορετικής

συγκέντρωσης, τα οποία βρίσκονται σε ξεχωριστούς καθοδικές και ανοδικές θαλάμους, κατασκευασμένους από τεφλόν.

Οι θάλαμοι ενώνονται με μία γέφυρα ιόντων, η οποία αποτελεί τη διέξοδο των ιόντων, αλλά παράλληλα αποτρέπει την ανάμιξη των διαλυμάτων της καθόδου και της ανόδου, διατηρώντας με αυτό τον τρόπο την συγκέντρωσή τους. Η διάταξη δεν απαιτεί για τη λειτουργία της την εφαρμογή μίας εξωτερικής ΗΕΔ, διότι η διαφορετική συγκέντρωση των δύο διαλυμάτων παρέχει την απαιτούμενη ΗΕΔ. Η ηλεκτροχημική διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα 2.2.



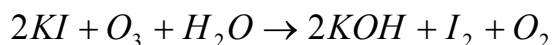
Σχήμα 2.2 Η ηλεκτροχημική διάταξη της οζοντοβόλισης [9].

Η χημική αντίδραση ξεκινά με τη ροή αέρα που περιέχει όζον μέσα από το θάλαμο της καθόδου. Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι μία αντίδραση οξειδοαναγωγής η οποία περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο. Το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να μετρηθεί κλείνοντας το κύκλωμα με ένα διακόπτη. Η αντίσταση R είναι αντίσταση φορτίου του κυκλώματος. Το διάλυμα της ανόδου έχει συγκέντρωση 1% σε KI, ενώ το διάλυμα της καθόδου είναι κορεσμένο σε KI. Επειδή η αντίδραση οξειδοαναγωγής επηρεάζεται από το pH των διαλυμάτων, αυτό με τη χρήση κατάλληλων προσμίξεων σε μικρές συγκεντρώσεις διατηρείται ουδέτερο (pH=7).

2.5.3 Προσδιορισμός της Συγκέντρωσης του Όζοντος

Η ηλεκτροχημική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Τα ηλεκτρόδια από πλατίνα είναι χημικά αδρανή και δε συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στις οριακές

επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Με την εμφύσηση αέρα που περιέχει μόρια O_3 στο διάλυμα της καθόδου, λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



Δηλαδή συμβαίνει οξείδωση του KI με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Για κάθε μόριο όζοντος έχουμε την παραγωγή ρεύματος δύο ηλεκτρονίων. Η αντίδραση είναι ποσοτική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του όζοντος.

Η μερική πίεση του όζοντος είναι μέτρο της τοπικής του συγκέντρωσης. Επειδή κάθε μόριο όζοντος δημιουργεί ένα ρεύμα δύο ηλεκτρονίων, η συγκέντρωση του όζοντος θα δίνεται από τη σχέση:

$$c = \frac{I \cdot t}{F \cdot 2 \cdot 100ml} \quad (2.1)$$

όπου:

c = η συγκέντρωση του όζοντος σε mol/l

$F = 96487 C/mol$ η σταθερά Faraday

I = το μετρούμενο ρεύμα σε μA

t = ο χρόνος άντλησης 100ml αέρα σε δευτερόλεπτα

Η (2.1) σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$p = cRT \quad (2.2)$$

όπου:

p = η μερική πίεση του όζοντος

T = η θερμοκρασία του αέρα

$R = 0.082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K}$ η παγκόσμια σταθερά των αερίων

μας δίνει:

$$p = \frac{I \cdot t}{F \cdot 2 \cdot 100ml} RT \quad (2.3)$$

Στην πράξη, στη σχέση (2.3) εισέρχονται και κάποιοι διορθωτικοί συντελεστές λόγω της δράσης και άλλων οξειδωτικών σωμάτων εκτός του όζοντος (κυρίως του O_2) και λόγω της μείωσης της πίεσης με το ύψος στο οποίο γίνεται η μέτρηση.

2.6 ΔΟΡΥΦΟΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

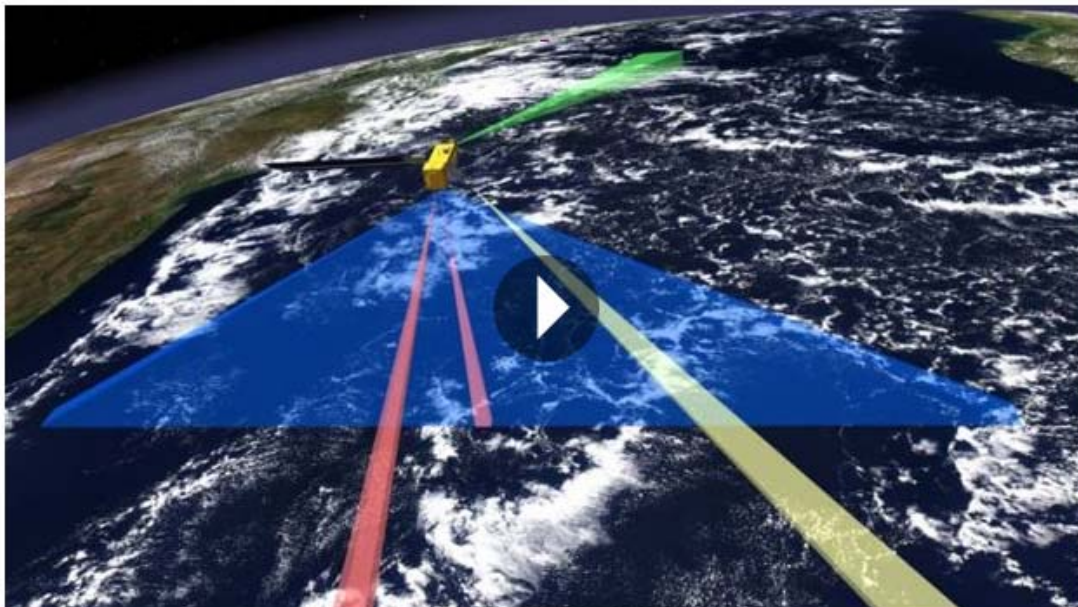
Οι δορυφορικές παρατηρήσεις της Γης (satellite Earth observation) έχουν ήδη αξιοποιηθεί εκτεταμένα σε περιβαλλοντικές μελέτες κυρίως στις εξής περιπτώσεις:

- Σε εκτεταμένης κλίμακας προσεγγίσεις (broad brush) όπου εξετάζεται η συνολική κατάσταση πάνω από μεγάλες περιοχές ώστε να εντοπισθούν υποπεριοχές ειδικού ενδιαφέροντος (π.χ. υψηλότερου κινδύνου)
- Σε λεπτομερειακή χαρτογράφηση παραμέτρων που μπορούν να προσεγγιστούν οπτικά (π.χ. κάλυψη/χρήση γης).
- Ως νόμιμο αποδεικτικό στοιχείο σε περιπτώσεις παραβίασης της Διεθνούς ή Ευρωπαϊκής νομοθεσίας.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, οι δορυφορικές παρατηρήσεις θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν ένα αυτόνομο και αποκλειστικό εργαλείο μελέτης στην περίπτωση που οι πληροφορίες που παρέχουν: είναι πιο αξιόπιστες, αποκτώνται πιο γρήγορα και φθηνότερα από ότι με οποιαδήποτε άλλη συμβατική μέθοδο. Οι προϋποθέσεις όμως αυτές πληρούνται, μέχρι τώρα, μονάχα στην περίπτωση εκτεταμένης χαρτογράφησης χρήσεων γης, αλλά ακόμη και σ' αυτή την περίπτωση, οι δορυφορικές παρατηρήσεις εφαρμόζονται σε συνδυασμό με δεδομένα από συμβατικές πηγές.

Επομένως, οι δορυφορικές παρατηρήσεις δεν μπορούν να αντικαταστήσουν άλλες τεχνικές μελέτης και παρατήρησης δυναμικών περιβαλλοντικών φαινομένων (π.χ. μοντέλα προσομοίωσης, αεροφωτογραφίες, επίγειες μετρήσεις, επιτόπιες έρευνες). Το πλεονέκτημα τους είναι η μακροσκοπική παρατήρηση η οποία παρέχει συνοπτικά και συνθετικά δεδομένα.

Τα συνοπτικά δεδομένα αντιστοιχούν στην ομοιόμορφη κατανομή των σημείων μέτρησης (που επιτρέπει μια ομοιογενή χαρτογράφηση) σε παγκόσμια γεωγραφική κάλυψη (επιτρέποντας διεθνείς συγκρίσεις), ενώ τα συνθετικά δεδομένα αντιστοιχούν σε μια ολοκληρωμένη περιβαλλοντική εικόνα που επιτρέπει τον εντοπισμό περιοχών με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά τους (φυσιογνωμική χαρτογράφηση). Η χρονική ασυνέχεια των δορυφορικών παρατηρήσεων είναι ο βασικός περιορισμός τους στη μελέτη δυναμικών φαινομένων όπως η ρύπανση. Όμως, η χρήση δορυφορικών δεδομένων δεν αποβλέπει στη δυναμική πληροφόρηση αλλά στην γεφύρωση και συμπλήρωση των άλλων τεχνικών με χωρική πληροφορία ειδικού χαρακτήρα.



Σχήμα 2.3 Ο δορυφόρος Aura καταγράφει σε ένα εικοσιτετράωρο τη σύσταση του αέρα όλου του πλανήτη [13].

Ο Aura, ένας ερευνητικός δορυφόρος της NASA που υποστηρίζεται από ένα πρόγραμμα διεθνούς συνεργασίας, περιφέρεται γύρω από τη Γη 14 φορές την ημέρα και ανιχνεύει ρύπους ως και στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας.

Για τον σκοπό αυτόν είναι εξοπλισμένος με μια σειρά όργανα. Το HIRDLS (High Resolution Dynamics Limb Sounder) μετράει μέσω της υπέρυθρης ακτινοβολίας την κατανομή της θερμοκρασίας και τις συγκεντρώσεις του όζοντος, των υδρατμών, των χλωροφθορανθράκων (CFC), του μεθανίου, των οξειδίων του αζώτου και των αερολυμάτων στη μεσόσφαιρα, στη στρατόσφαιρα και στην ανώτερη τροπόσφαιρα. Αν και έχει υποστεί βλάβη εδώ και μερικά χρόνια, το συγκεκριμένο όργανο έχει συμβάλει σε πολύ σημαντικό βαθμό στις μελέτες ατμοσφαιρικής χημείας και εξακολουθεί να προσφέρει πολύτιμα δεδομένα ακόμη και σήμερα.

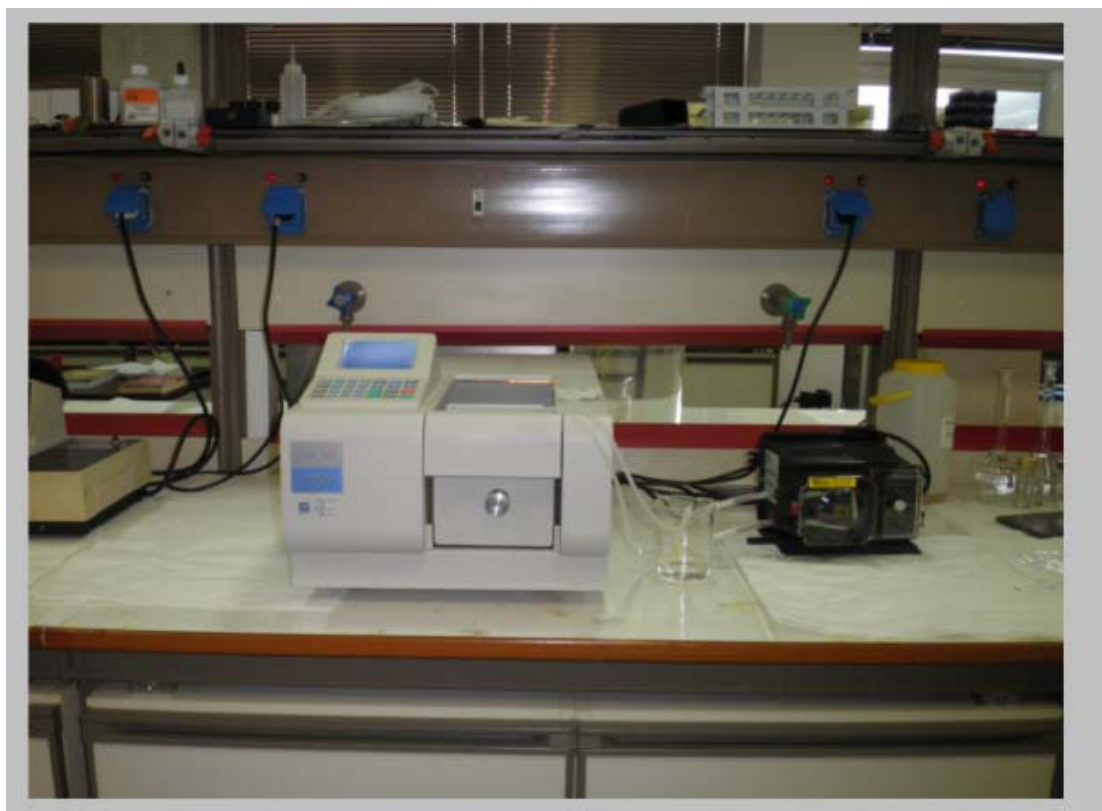
Το MLS (Microwave Limb Sounder) μετράει τα επίπεδα όζοντος, χλωρίου και άλλων αερίων στην ανώτερη ατμόσφαιρα και παρέχει πληροφορίες για τον ρόλο των υδρατμών στην άνοδο της θερμοκρασίας της Γης. Το OMI (Ozone Monitoring Instrument) μετράει μέσω της υπεριώδους και της ορατής ακτινοβολίας τα αερολύματα διακρίνοντας ανάμεσα στους διάφορους τύπους τους (π.χ., σκόνη, καπνός κτλ.) και παρέχει τα δεδομένα για την καθημερινή σύνθεση χαρτών της κατανομής

του όζοντος. Τέλος, το TES (Tropospheric Emission Spectrometer) είναι το φασματοόμετρο που ίσως φθάνει πιο κοντά μας καταγράφοντας το όζον, το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και τα οξείδια του αζώτου στην τροπόσφαιρα.

2.7 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ

2.7.1 Γενικά

Τα φασματοφωτόμετρα είναι μία ειδική κατηγορία οργάνων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του φάσματος της ακτινοβολίας. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν συνήθως σε εφαρμογές μέσα στο εργαστήριο, σταδιακά όμως επεκτάθηκε η χρήση τους σε ατμοσφαιρικές μετρήσεις, όπου βρήκαν ποικίλες και πολύ σημαντικές εφαρμογές.



Σχήμα 2.4 Φασματοφωτόμετρο [14].

Σήμερα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούνται για μετρήσεις του φάσματος της ηλιακής ή της ατμοσφαιρικής ακτινοβολίας από το έδαφος, αλλά και από αεροσκάφη, αερόστατα και δορυφόρους. Χρησιμοποιούνται σε όλες τις μεθόδους ανίχνευσης και μέτρησης

ατμοσφαιρικών ρύπων που εκμεταλλεύονται τις φασματοσκοπικές τεχνικές. Για αυτόν τον λόγο στη συνέχεια θα περιγραφούν οι βασικές αρχές της λειτουργίας των φασματοφωτομέτρων.

Τα φασματοφωτόμετρα, σε αντίθεση με τα ακτινόμετρα, προσφέρουν τη δυνατότητα λεπτομερών μετρήσεων της ακτινοβολίας σε διάφορες φασματικές περιοχές.

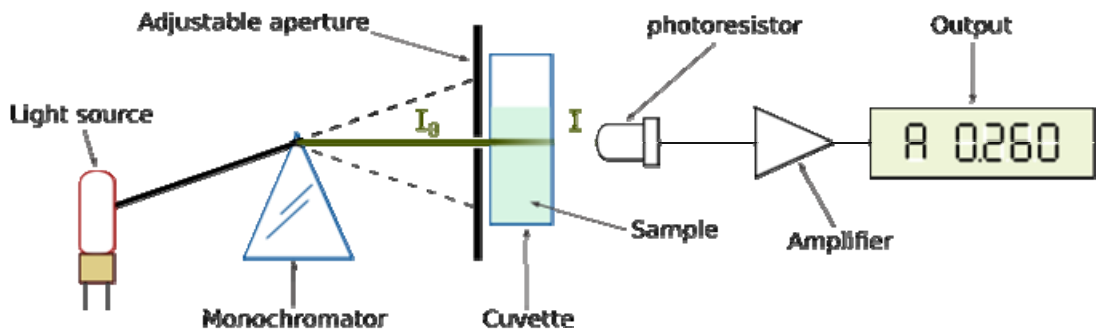
Παρέχουν διαδοχικές μετρήσεις της ακτινοβολίας που περιέχεται σε πολύ στενές φασματικές περιοχές, τόσο στενές ώστε να αναφερόμαστε σε μετρήσεις σχεδόν μονοχρωματικών ακτινοβολιών. Οι λεπτομερείς μετρήσεις είναι απαραίτητες για τη μελέτη των επιδράσεων των διαφόρων ακτινοβολιών στα έμβια όντα, τα φυτά και τα διάφορα υλικά, για τον υπολογισμό την συγκέντρωσης διαφόρων συστατικών της ατμόσφαιρας, αλλά και για πλήθος άλλων εφαρμογών, όπως για την πιστοποίηση της ακρίβειας υπολογισμών από μοντέλα διάδοσης της ακτινοβολίας και για τη μελέτη φωτοχημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα.

2.7.2 Αρχή Λειτουργίας

Τα φασματοφωτόμετρα (spectrophotometers) είναι οπτικές διατάξεις με τις οποίες η συλλεγόμενη ακτινοβολία αναλύεται στα μήκη κύματος (ή συχνότητες) που την αποτελούν, και στη συνέχεια γίνεται επιλεκτική μέτρηση των διαφόρων μηκών κύματος. Στην πράξη ένα φασματοφωτόμετρο μετρά τον αριθμό των φωτονίων ανά μονάδα χρόνου που περιέχονται σε ένα φασματικό εύρος Δλ.

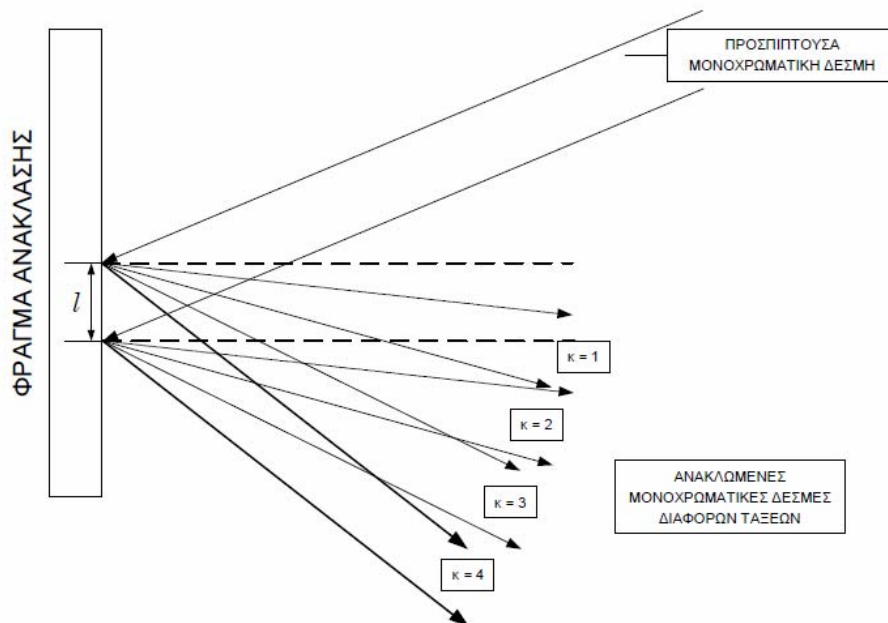
Όπως και όλα τα όργανα μέτρησης της ακτινοβολίας, ένα φασματοφωτόμετρο μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τρία κύρια μέρη: το τμήμα εισόδου του φωτός (συλλέκτης της ακτινοβολίας), τη διάταξη ανάλυσης του φωτός (η οποία ονομάζεται και μονοχρωμάτορας) και τη διάταξη ανίχνευσης και καταγραφής της ακτινοβολίας.

Σε ένα μονοχρωμάτορα, για την ανάλυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ένα πρίσμα είτε ένα φράγμα ανάκλασης. Και στις δύο περιπτώσεις στην έξοδο της μονάδας ανάλυσης έχουμε εμφάνιση του φάσματος του εισερχόμενου φωτός, λόγω του ότι τα διάφορα μήκη κύματος εκτρέπονται κατά διαφορετικές γωνίες. Αν στο φάσμα αυτό παρεμβληθεί ένα διάφραγμα στο οποίο είναι χαραγμένη μία σχισμή, τότε από τη σχισμή θα διέλθει ακτινοβολία που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, ανάλογα με τη θέση της κατά μήκος του φάσματος. Στην πραγματικότητα από τη σχισμή διέρχονται όλα τα μήκη κύματος που περιέχονται σε μια στενή φασματική περιοχή Δλ, το εύρος της οποίας καθορίζεται από το πάχος της σχισμής.



Σχήμα 2.5 Η δομή ενός φασματοφωτόμετρου [12].

Στα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούνται κατά προτίμηση φράγματα ανάκλασης. Αυτά είναι επίπεδες ή κοίλες λείες επιφάνειες οι οποίες έχουν επικαλυφθεί με ανακλαστικό επίχρισμα (συνήθως από αλουμίνιο) πάνω στο οποίο έχουν χαραχθεί σε σταθερές αποστάσεις παράλληλες γραμμές. Τυπικό σχεδιάγραμμα ενός φράγματος ανάκλασης φαίνεται στο Σχήμα 2.6 Στο ίδιο σχήμα έχουν χαραχθεί επίσης οι πορείες των δεσμών της ακτινοβολίας όπως αυτές περιγράφονται παρακάτω.



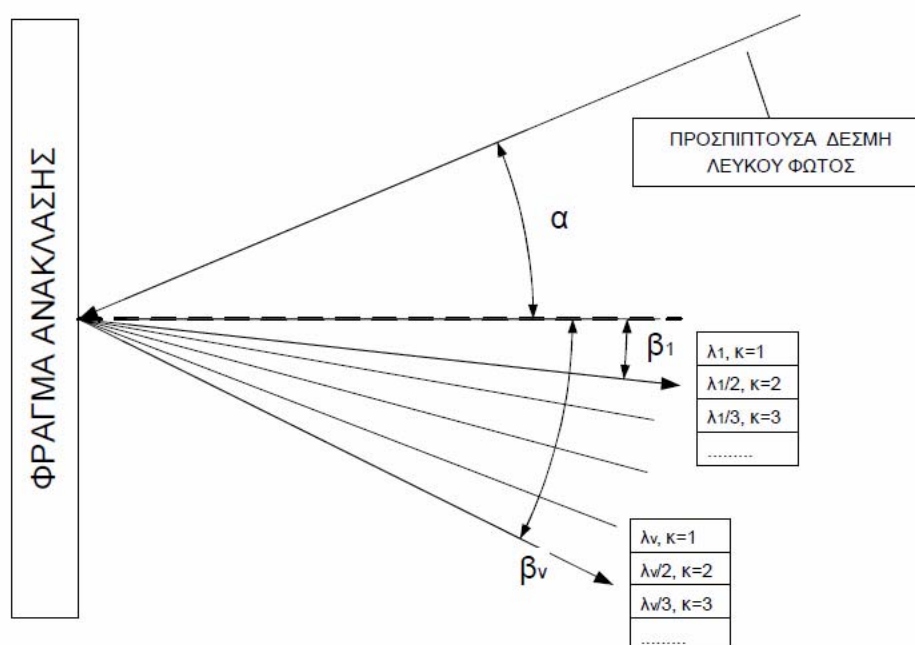
Σχήμα 2.6 Σχηματική παράσταση της πορείας μιας μονοχρωματικής δέσμης παράλληλων ακτίνων μετά την πρόσπτωσή της σε ένα φράγμα ανάκλασης [9].

Έστω μία δέσμη ακτινοβολίας η οποία προσπίπτει με γωνία α στην επιφάνεια του φράγματος, και l ο αριθμός των γραμμών του φράγματος ανά μονάδα μήκους (τυπικές τιμές του l κυμαίνονται μεταξύ 300 και 6000 γραμμές ανά χιλιοστό του μέτρου). Τότε για κάθε μήκος κύματος λ η ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος εκτρέπεται υπό γωνία β η δίδεται από τη σχέση:

$$l \lambda \sin \alpha + l \lambda \sin \beta = m \lambda \quad (2.4)$$

όπου m είναι ένας ακέραιος αριθμός (θετικός ή αρνητικός) που δηλώνει την τάξη της ανάκλασης. Επειδή το m παίρνει διάφορες τιμές, από την (2.4) προκύπτει ότι για κάθε λ θα μπορούν να υπολογιστούν διάφορες γωνίες εκτροπής. Όταν το $m = 0$ (μηδενική τάξη) τότε δεν έχουμε ανάλυση του φωτός και όλα τα μήκη κύματος εκτρέπονται κατά την ίδια γωνία β . Για κάθε άλλη τιμή του m προκύπτει και ένα διαφορετικό φάσμα.

Από την (2.4) προκύπτει επίσης ότι για το ίδιο β υπάρχουν διάφορα μήκη κύματος που εκτρέπονται κατά την ίδια γωνία, προερχόμενα από διαφορετικές τάξεις ανάκλασης. Αυτά τα μήκη κύματος απέχουν πολύ μεταξύ τους (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7 Ανάλυση μιας δέσμης λευκού φωτός μετά την πρόσπτωσή της σε ένα φράγμα ανάκλασης για διάφορα μήκη κύματος και τάξεις ανάκλασης [9].

Για παράδειγμα, αν σε μία γωνία β παίρνουμε ένα μήκος κύματος $\lambda = 600 \text{ nm}$ (ορατό) από την πρώτη τάξη ανάκλασης ($\kappa = 1$) τότε η δεύτερη τάξη ($\kappa = 2$) θα δώσει στην ίδια γωνία β το μήκος κύματος $\lambda/2 = 300 \text{ nm}$ (υπεριώδες). Έτσι όταν ενδιαφερόμαστε να μετρήσουμε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, μπορούμε εύκολα με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων να απορρίψουμε όλα τα άλλα μήκη κύματος τα οποία θα δημιουργούσαν προβλήματα στη μέτρηση. Βέβαια η χρήση φίλτρων εισάγει άλλα προβλήματα (συνήθως εξασθένιση του σήματος και θερμική εξάρτηση) και γι' αυτό απαιτείται προσεκτική μελέτη πριν επιλεγεί για την εφαρμογή που ενδιαφερόμαστε ο τύπος του φράγματος και η τάξη στην οποία θα λειτουργεί.

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, παρεμβάλλοντας μία σχισμή στο φάσμα που προκύπτει από το φράγμα, μπορούμε να επιλέξουμε το μήκος κύματος που μας ενδιαφέρει να μετρηθεί. Αν η σχισμή αυτή μετακινηθεί κατά μήκος του φάσματος τότε κάποιο άλλο μήκος κύματος διέρχεται από αυτή και είναι δυνατόν να μετρηθεί. Όμως επειδή η παράλληλη μετατόπιση της σχισμής είναι δύσκολο να επιτευχθεί με ακρίβεια, συνήθως η επιλογή του μήκους κύματος που θα μετρηθεί γίνεται με περιστροφή του φράγματος περί έναν κάθετο άξονα που περνάει από το κέντρο του και συμπίπτει με το επίπεδο που καθορίζει η επιφάνειά του.

Με την περιστροφή μεταβάλλονται και η γωνία α και η γωνία β , με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και το μήκος κύματος που διέρχεται από τη σχισμή. Εκτός από το μήκος κύματος που ενδιαφέρει από τη σχισμή διέρχονται και γειτονικά μήκη κύματος, αφενός μεν λόγω του πάχους της, αφετέρου λόγω φαινομένων συμβολής. Γενικά όσο λεπτότερη είναι η σχισμή, τόσο καλύτερα μονοχρωματική είναι η ακτινοβολία που περνά. Παρουσιάζεται όμως το μειονέκτημα της εξασθένισης του σήματος που μετρά το όργανο λόγω της ελάττωσης της έντασης της διερχόμενης ακτινοβολίας.

Η μέτρηση τώρα της διερχόμενης ακτινοβολίας γίνεται με τη βοήθεια των φωτοπολλαπλασιαστών. Ο φωτοπολλαπλασιαστής τοποθετείται πίσω από τη σχισμή εξόδου και ανιχνεύει όλα τα φωτόνια που περνούν από τη σχισμή. Μια κατηγορία ανιχνευτών που βρίσκει εφαρμογή τα τελευταία χρόνια στα φασματοφωτόμετρα είναι οι συστοιχίες φωτοδίοδων (diode arrays). Αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό φωτοδίοδων διατεταγμένων σε σειρά οι οποίες παράγουν ξεχωριστά σήματα. Αν η συστοιχία αυτή τοποθετηθεί στην έξοδο ενός μονοχρωμάτορα, κατά μήκος του αναπτυγμένου φάσματος της ακτινοβολίας τότε κάθε δίοδος ανιχνεύει και ένα διαφορετικό μήκος κύματος.

Έτσι παρέχεται η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης πολλών μηκών κύματος, χωρίς να είναι απαραίτητη η ύπαρξη της σχισμής

εξόδου, η περιστροφή του φράγματος, ή η κίνηση κάποιου άλλου τμήματος του φασματοφωτομέτρου. Το πλεονέκτημα των διατάξεων αυτών είναι ότι η μέτρηση του φάσματος γίνεται ταυτόχρονα για όλα τα μήκη κύματος, ενώ στα κλασικά φασματοφωτόμετρα σάρωσης του φάσματος η μέτρηση διαρκεί για αρκετά λεπτά με αποτέλεσμα τα διάφορα μήκη κύματος να μην μετρώνται ταυτόχρονα.

2.7.3 Προσδιορισμός του Μετρούμενου Μήκους Κύματος

Μια σημαντική παράμετρος στη λειτουργία ενός φασματοφωτομέτρου είναι ο ακριβής προσδιορισμός του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που πρόκειται να μετρηθεί. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το μήκος κύματος επιλέγεται μέσω της περιστροφής του φράγματος ανάκλασης. Θεωρητικά, βάσει της γεωμετρίας του φασματοφωτομέτρου και των σχέσεων λειτουργίας των φραγμάτων ανάκλασης μπορεί κανείς να υπολογίσει την γωνία περιστροφής που αντιστοιχεί σε κάθε μήκος κύματος. Όμως είναι δύσκολο να εκτιμηθούν τα διάφορα σφάλματα που υπεισέρχονται τόσο στα χαρακτηριστικά των διαφόρων οπτικών τμημάτων όσο και στη γεωμετρία γενικότερα. Έτσι για τον ακριβή προσδιορισμό της σχέσης μεταξύ της γωνίας περιστροφής και του μήκους κύματος που αντιστοιχεί σε κάθε θέση του φράγματος ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

Με το φασματοφωτόμετρο εκτελούνται μετρήσεις της ακτινοβολίας που εκπέμπουν μία ή περισσότερες φασματικές λυχνίες (π.χ. υδραργύρου, καδμίου, νέου) επιλεγμένων έτσι ώστε οι γραμμές εκπομπής τους να καλύπτουν όλο το φασματικό εύρος του οργάνου. Έτσι προκύπτει μία σειρά μετρήσεων της έντασης των διαφόρων γραμμών εκπομπής για διάφορες γωνίες περιστροφής του φράγματος. Με τη χρήση πινάκων που αναφέρουν το μήκος κύματος των διαφόρων γραμμών εκπομπής των λυχνιών αυτών, αντιστοιχίζεται το φάσμα που μετρήθηκε με το πραγματικό φάσμα των λυχνιών. Έτσι προκύπτει η αντιστοιχία μήκους κύματος λ και γωνίας περιστροφής του φράγματος $\varphi(\lambda)$. Η σχέση αυτή είναι μία σχετικά ομαλή συνάρτηση του μήκους κύματος έτσι ώστε να είναι δυνατή η αναπαραγωγή της με κάποιο στατιστικό μοντέλο.

Κατά την κανονική λειτουργία του φασματοφωτομέτρου, από τη σχέση αυτή υπολογίζεται η γωνία με την οποία πρέπει να περιστραφεί το φράγμα ώστε να αντιστοιχεί η κάθε μέτρηση στο επιθυμητό μήκος κύματος.

2.7.4 Σφάλματα στη Λειτουργία των Φασματοφωτομέτρων

Όπως όλες οι οπτικές διατάξεις έτσι και τα διάφορα τμήματα που απαρτίζουν ένα φασματοφωτόμετρο παρουσιάζουν σφάλματα, με άμεση επίπτωση την ελάττωση της ακρίβειας και της αξιοπιστίας των

μετρήσεων. Στα επόμενα περιγράφονται συνοπτικά μερικά από τα πλέον σημαντικά σφάλματα.

1) Σκεδαζόμενο φως

Το πρόβλημα του σκεδαζόμενου φωτός (stray η scattered light) εμφανίζεται όταν από τη σχισμή εξόδου του φασματοφωτομέτρου διέρχονται και προσπίπτουν στον ανιχνευτή φωτόνια με μήκη κύματος διαφορετικά του μήκους κύματος στο οποίο σε μια δεδομένη στιγμή ο μονοχρωμάτορας είναι ρυθμισμένος να οδηγήσει προς τη σχισμή εξόδου. Τα φωτόνια αυτά προέρχονται συνήθως από σκέδαση της ακτινοβολίας, κατά τη διαδρομή της από την σχισμή εισόδου μέχρι την σχισμή εξόδου, σε διάφορα τμήματα του μονοχρωμάτορα (οπτικά ή μηχανικά), όπως επίσης και σε σωματίδια που πιθανόν να αιωρούνται μέσα στο χώρο του μονοχρωμάτορα. Επίσης, λόγω ατελειών στην κατασκευή του φράγματος ή των κατόπτρων κάποια φωτόνια εκτρέπονται με γωνίες διαφορετικές από αυτές που αναμένονται από την θεωρία. Τέλος στο πρόβλημα του σκεδαζόμενου φωτός συνεισφέρουν επίσης φωτόνια που προέρχονται από τάξεις ανάκλασης διαφορετικές από αυτή που χρησιμοποιείται και οι οποίες δεν απομονώθηκαν αποτελεσματικά από τα χρησιμοποιούμενα φίλτρα. Το πρόβλημα γίνεται πολύ σημαντικό, όταν το φασματοφωτόμετρο λειτουργεί σε φασματικές περιοχές με μεγάλο δυναμικό εύρος, όπως π.χ. η υπεριώδης περιοχή.

Σε μερικά όργανα το πρόβλημα του σκεδαζόμενου φωτός είναι τόσο σημαντικό ώστε οι μετρήσεις του σε περιοχές με ασθενική ακτινοβολία να είναι σχεδόν άχρηστες. Παρόλο που το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται μερικώς με την εισαγωγή διαφραγμάτων ώστε να αποκόπτονται όσα φωτόνια παρεκκλίνουν της αναμενόμενης πορείας τους ή με την χρήση καλύτερης ποιότητας οπτικών τμημάτων, η πλέον ενδεδειγμένη μέθοδος για την ελαχιστοποίηση του φαινομένου είναι η χρήση φασματοφωτομέτρων με διπλό μονοχρωμάτορα.

Οι διπλοί μονοχρωμάτορες αποτελούνται από δύο απλούς μονοχρωμάτορες συζευγμένους έτσι ώστε η σχισμή εξόδου του πρώτου να συμπίπτει με τη σχισμή εισόδου του δεύτερου. Με αυτόν τον τρόπο ο δεύτερος μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για να αναλύσει την θεωρητικά μονοχρωματική ακτινοβολία που παράγει ο πρώτος μονοχρωμάτορας. Η δεύτερη αυτή προσπάθεια ανάλυσης του φωτός απορρίπτει σχεδόν εξ ολοκλήρου τις ανεπιθύμητες ακτινοβολίες. Αυτό συμβαίνει κυρίως διότι μόνο ένα μικρό μέρος των σκεδαζόμενων φωτονίων έχει την κατάλληλη διεύθυνση ώστε να συλληχθεί από τον δεύτερο μονοχρωμάτορα. Επιπλέον όμως, και όσα φωτόνια κατορθώσουν να εισέλθουν στον δεύτερο μονοχρωμάτορα εκτρέπονται από το φράγμα ανάκλασης υπό γωνίες που δεν επιτρέπουν την πρόσπτωσή τους στη σχισμή εξόδου. Το βασικό μειονέκτημα της χρήσης διπλών

μονοχρωματόρων είναι η εξασθένιση του σήματος λόγω της προσθήκης και άλλων οπτικών τμημάτων αλλά και λόγω του ότι η ροή της ακτινοβολίας ελαττώνεται ανάλογα με το τετράγωνο της απόστασης που διανύει και φυσικά η χρήση του δευτέρου μονοχρωμάτορα διπλασιάζει τη διαδρομή.

2) Θερμοκρασιακές μεταβολές

Μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να οδηγήσουν σε σφάλματα από δύο κυρίως πηγές:

Πρώτον, λόγω της μεταβολής των οπτικών χαρακτηριστικών του μονοχρωμάτορα από μηχανικές στρεβλώσεις ή μετατοπίσεις οπτικών τμημάτων του. Η φασματική ανάλυση της ακτινοβολίας καθορίζεται από τη γεωμετρία του μονοχρωμάτορα, σε επίπεδο νανομέτρων (nm). Συνεπώς ανεπαίσθητες μεταβολές της θέσης των οπτικών τμημάτων μπορούν να οδηγήσουν σε αλλαγές της ευαισθησίας του οργάνου ή του μετρούμενου μήκους κύματος.

Το αποτέλεσμα είναι να μεταβάλλεται η απόλυτη βαθμολόγηση του οργάνου με συνέπεια οι μετρήσεις κάτω από διαφορετικές θερμοκρασίες να μην είναι πλέον συγκρίσιμες.

Η δεύτερη πηγή σφάλματος είναι η μεταβολή της ευαισθησίας του ανιχνευτή αλλά και η αύξηση του θορύβου ή του σήματος σκότους. Αντιμετώπιση των σφαλμάτων που εισάγονται από μεταβολές της θερμοκρασίας μπορεί να γίνει με την εφαρμογή στατιστικών διορθώσεων στις μετρήσεις, οι οποίες όμως αυξάνουν την αβεβαιότητα. Η πλέον αξιόπιστη μέθοδος είναι η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας λειτουργίας με τη συνδυασμένη χρήση ψυκτικών και θερμαντικών στοιχείων. Προφανώς η τελευταία επιλογή αυξάνει σημαντικά το κόστος κατασκευής και συντήρησης του φασματοφωτομέτρου.

3) Γωνιακή απόκριση

Η γωνιακή απόκριση είναι χαρακτηριστικό όλων των οργάνων μέτρησης της ολικής ή της διάχυτης ακτινοβολίας, δηλαδή αυτών που παρέχουν μετρήσεις της πυκνότητας ροής σε οριζόντιο επίπεδο.

Ας θεωρήσουμε μία παράλληλη δέσμη ακτινοβολίας με ροή $E(0)$ ανά μονάδα επιφάνειας κάθετης προς τη διεύθυνση διάδοσης της. Αν η δέσμη συναντήσει ένα οριζόντιο επίπεδο η ροή της ακτινοβολίας που δέχεται το επίπεδο αυτό ανά μονάδα επιφάνειας του, $E(\theta)$ είναι ανάλογη του συνημίτονου της γωνίας πρόσπτωσης, θ , της δέσμης.

$$E(\theta) = E(0) \cos\theta \quad (2.5)$$

Αυτό συμβαίνει διότι η ίδια ροή κατανέμεται σε μεγαλύτερη επιφάνεια (εκτός της περίπτωσης όπου $\theta=0^\circ$). Θα ήταν λοιπόν

αναμενόμενο ότι και η μέτρηση ενός οργάνου, όταν μία δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει στο επίπεδο αναφοράς του (π.χ. πλακίδιο διάχυσης) υπό διάφορες γωνίες, θ , θα είναι σε κάθε περίπτωση ανάλογη του συνημίτονου της γωνίας θ .

Στην πραγματικότητα όμως κανένα όργανο δεν παρουσιάζει αυτή την ιδανική συμπεριφορά, λόγω αποκλίσεων της επιφάνειας αναφοράς (συλλέκτης) από την ιδανική συμπεριφορά. Η πιο συνήθης αιτία είναι η ανάκλαση μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το πλακίδιο διάχυσης. Οι ανακλάσεις αυτές γίνονται πιο σημαντικές όσο η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης πλησιάζει τις 90° .

Έτσι η μετρούμενη πυκνότητα ροής της ακτινοβολίας είναι συνήθως κατά τι μικρότερη από το γινόμενο $E(0)\cos\theta$. Ονομάζουμε λοιπόν γωνιακή απόκριση ενός οργάνου $f_b(\theta)$ τον λόγο:

$$f_b(\theta) = \frac{E(\theta)}{E(0)\cos\theta} \quad (2.6)$$

Ο προσδιορισμός της γωνιακής απόκρισης ενός οργάνου μπορεί να γίνει στο εργαστήριο με την εκτέλεση μετρήσεων πυκνότητας ροής $E(\theta)$ όταν μία δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει στο πλακίδιο διάχυσης υπό διάφορες γωνίες πρόσπτωσης θ . Είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια αυτών των μετρήσεων η απόσταση μεταξύ της πηγής και του οργάνου θα πρέπει να είναι η ίδια, όπως σταθερή θα πρέπει να παραμένει και η ένταση της δέσμης. Η γωνιακή απόκριση $f_b(\theta)$ θα δίνεται από τη σχέση (2.6)

Από τις (2.5) και (2.6) προκύπτει ότι για ένα ιδανικό όργανο θα πρέπει να ισχύει:

$$f_b(\theta) = 1 \quad (2.7)$$

Το σφάλμα που εισάγεται στις μετρήσεις ονομάζεται σφάλμα γωνιακής απόκρισης (angular response error) ή συνημιτονικό σφάλμα (cosine error), $f_c(\theta)$, και στις περισσότερες περιπτώσεις έχει σαν αποτέλεσμα την υποεκτίμηση των μετρήσεων του οργάνου. Το συνημιτονικό σφάλμα υπολογίζεται ως εξής:

$$f_c(\theta) = \left[\frac{E(\theta)}{E(0)\cos\theta} - 1 \right] \times 100\% \quad (2.8)$$

Τέλος, είναι ευνόητο ότι σφάλματα λόγω γωνιακής απόκρισης δεν ισχύουν για όργανα μέτρησης της άμεσης ακτινοβολίας, εφόσον το επίπεδο αναφοράς των μετρήσεων είναι πάντα κάθετο προς τη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης (άρα $\cos\theta = 1$).

Η αντιμετώπιση του συνημιτονικού σφάλματος μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση διορθωτικών παραγόντων είτε με την αντικατάσταση τμημάτων της μονάδας εισόδου με άλλα καλύτερων προδιαγραφών. Πράγματι, με κατάλληλη κατεργασία της επιφάνειας των πλακιδίων διάχυσης (αντι-ανακλαστική κατεργασία με παράλληλη διαμόρφωση των αιχμών του πλακιδίου ώστε στις μεγάλες γωνίες να δέχεται και φωτόνια από τις παράπλευρες επιφάνειες) σε συνδυασμό με κατάλληλες ρυθμίσεις του οπτικού συστήματος της μονάδας εισόδου έχουν επιτευχθεί αξιοσημείωτες βελτιώσεις στη γωνιακή απόκριση των διαφόρων οργάνων, με μείωση των σφαλμάτων σε επίπεδα του 1-2%. Σε ότι αφορά τον προσδιορισμό διορθωτικών παραγόντων έχουν αναπτυχθεί ήδη διάφορες μέθοδοι οι οποίες απαιτούν την συνύπαρξη βοηθητικών μετρήσεων οι οποίες οδηγούν σε σημαντική μείωση των σφαλμάτων αυτού του τύπου.

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στον Πίνακα 3.1 αναφέρονται συνοπτικά οι δειγματοληπτικές μέθοδοι και η ανάλογη οργανολογία για την μέτρηση των πιο βασικών ρύπων. Στις επόμενες ενότητες περιγράφονται λεπτομερώς οι διαδικασίες που ακολουθούνται για την μέτρηση κάθε ρύπου.

Πίνακας 3.1 Δειγματοληπτικές μέθοδοι και οργανολογία για την ταυτοποίηση και μέτρηση των βασικότερων αέριων ρύπων [4]

Ρύπος	Μέθοδος Μέτρησης	Οργανολογία
CO	Μη σκεδαζόμενη υπέρυθη φωτομετρία (NDIR)	Συσκευές NDIR με παγίδες υγρασίας και καταγραφέα
CO ₂		Συσκευές NDIR με παγίδες υγρασίας, δέσμευσης N ₂ O και καταγραφέα
Οξείδια του αζώτου(NO _x)	Χημωφωτάγεια	Βαθμονομημένη συσκευή Χημωφωτάγειας με ένα κανάλι για τη μέτρηση του NO και ένα για τη μέτρηση των συνολικών οξειδίων του αζώτου και καταγραφέα
SO ₂	Δειγματοληπτική μέθοδος West-Gaeke	Συσκευές φωτομετρίας στις οποίες εισέρχονται δείγματα μετά από συγκεκριμένη χημική κατεργασία και καταγραφέας
	Φασματοσκοπία φθορισμού	Φθορισμόμετρο με καταγραφέα
	Υπέρυθη φασματοσκοπία (NDIR)	Συσκευές NDIR- SO ₂ με καταγραφέα
Πτητικές οργανικές ενώσεις (V.O.C _s)	Αέρια χρωματογραφία (G.C.), φασματοσκοπία μάζας	Συσκευές M.S., G.C.-F.I.D. σε συνδυασμό με ανιχνευτές E.D.C., T.C.D. κτλ
Σωματιδιακοί ρύποι	Μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης με φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες-X (XRF), ενεργοποίηση δείγματος με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων (N.A.A.)	Συσκευές XRF με εκχυλιστήρα και καταγραφέα, συσκευές N.A.A. με πηγή νετρονίων και καταγραφέα
Μέτρηση ορατότητας	Φωτομετρία, τηλεφωτομετρία	Κατάλληλα βαθμονομημένα φωτόμετρα

3.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΚΑΙ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

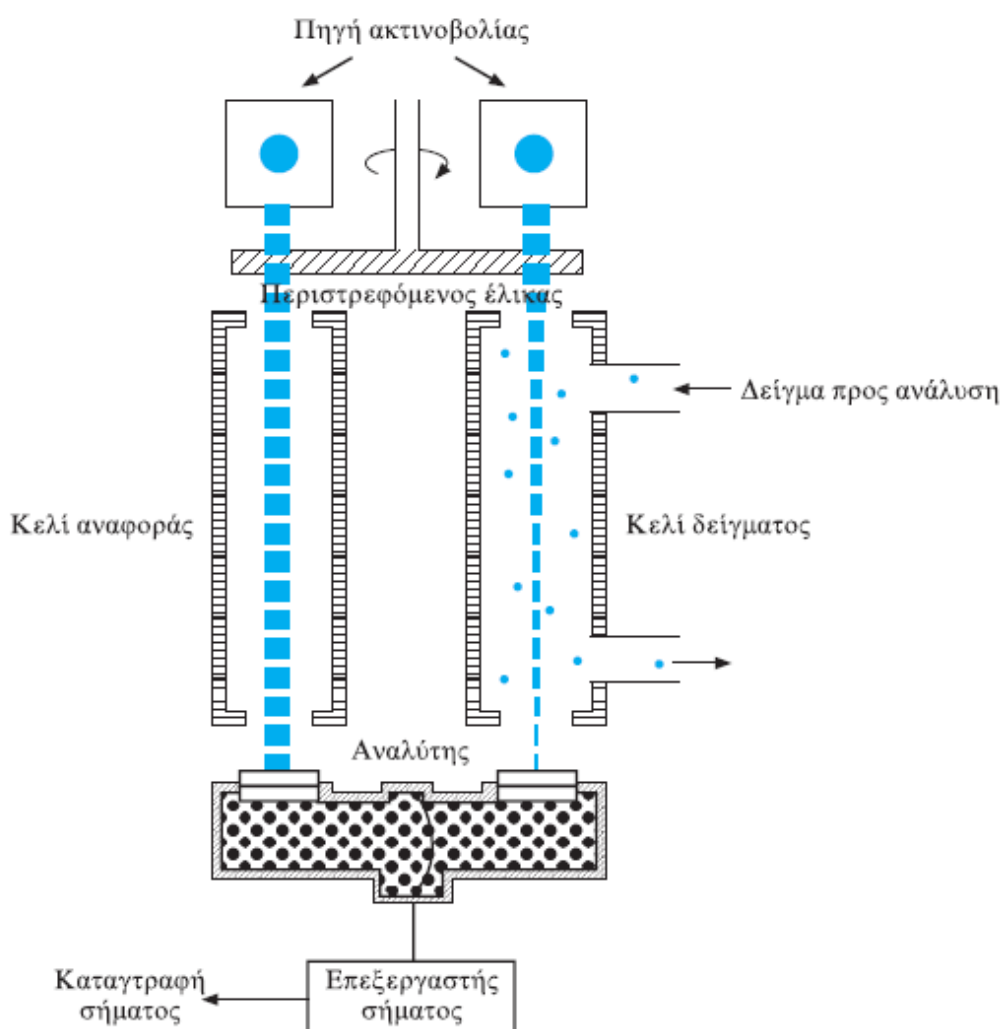
Η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του μονοξειδίου του άνθρακα βασίζεται στην μη-σκεδαζόμενη υπέρυθη φωτομετρία (Nondispersive Infrared analysis, NDIR). Σχετίζεται με την αρχή της επιλεκτικής απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το μονοξείδιο του άνθρακα. Η μέτρηση της εξασθένησης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας λόγω απορρόφησης από το CO του δείγματος οδηγεί στη μέτρηση της συγκέντρωσης CO στο δείγμα. Ο αναλυτής χρησιμοποιεί εναλλάξ δείγμα ως έχει και δείγμα καθαρισμένο από CO με καταλύτη, ως αέριο αναφοράς για να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια.

Η αρχή λειτουργίας ενός τέτοιου ανιχνευτή IR αναπαρίσταται στο Σχήμα 3.1. Ο αναλυτής έχει μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, έναν περιστρεφόμενο έλικα, ένα κελί για το δείγμα, ένα κελί αναφοράς και έναν ανιχνευτή. Το κελί αναφοράς γεμίζεται με αέριο αναφοράς που δεν απορροφά στο υπέρυθρο και το κελί του δείγματος διαρρέεται από τον προς ανάλυση ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος περιέχει άγνωστη ποσότητα CO. Ο ανιχνευτής διαιρείται σε δύο τμήματα με μια ελαστική μεμβράνη και κάθε τμήμα είναι γεμισμένο με CO. Η κίνηση της μεμβράνης προκαλεί αλλαγή στην ηλεκτρική χωρητικότητα σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα ελέγχου του οποίου το σήμα επεξεργάζεται και καταγράφεται.

Ο περιστρεφόμενος έλικας εκθέτει περιοδικά τα δύο τμήματα του οργάνου σε υπέρυθη ακτινοβολία. Το τμήμα αναφοράς εκτίθεται σε σταθερή ποσότητα υπέρυθρης ενέργειας η οποία μεταδίδεται στο ένα τμήμα του ανιχνευτή. Το τμήμα που διαρρέεται από το δείγμα, το οποίο περιέχει ποικίλες ποσότητες CO ικανού να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία, μεταδίδει στον ανιχνευτή εξασθενημένη λόγω απορρόφησης ποσότητα υπέρυθρης ακτινοβολίας η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης του CO στο δείγμα του αέρα. Οι άνισες ποσότητες ακτινοβολίας που λαμβάνονται από τα δύο τμήματα του ανιχνευτή προκαλούν κίνηση της μεμβράνης, παράγοντας εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα του οποίου η συχνότητα καθορίζεται από την περίοδο του περιστρεφόμενου έλικα και την ταχύτητα περιστροφής του.

Η παρουσία υδρατμών στο δείγμα παρεμποδίζει την ομαλή διαδικασία της απορρόφησης ακτινοβολίας και συνεπώς την ακρίβεια της τεχνικής. Επομένως, η τοποθέτηση παγίδας υγρασίας στο ρεύμα του δείγματος πριν αυτό εισέλθει στο όργανο είναι απαραίτητη. Ένα ξηραντικό (π.χ. SiO₂) ή ένας συμπυκνωτής νερού μπορεί να απομακρύνει τους υδρατμούς από το υπό ανάλυση αέριο ρεύμα.

Μια ανάλογη μέθοδος NDIR χρησιμοποιείται ευρέως και για την συνεχή μέτρηση του CO_2 . Στην περίπτωση αυτή υψηλές συγκεντρώσεις N_2O στο δείγμα επηρεάζουν τις μετρήσεις και ως εκ τούτου πρέπει να ληφθεί μέριμνα παγίδευσης του N_2O . Τα όργανα NDIR- CO_2 είναι συνήθως εφοδιασμένα με τέτοιες παγίδες εάν υποψιαζόμαστε συνύπαρξη N_2O στα προς ανάλυση μίγματα. Η μέθοδος NDIR χρησιμοποιείται για ανάλυση πολλών αερίων, αρκεί αυτά να απορροφούν στην υπέρυθο. Κάθε όργανο διαθέτει κυψελίδα με ειδική ακτινοβολία (συγκεκριμένο μήκος κύματος) με αποτέλεσμα να ανταποκρίνεται στην μέτρηση συγκεκριμένου αερίου.



Σχήμα 3.1 Μη-σκεδαζόμενη υπέρυθη φωτομετρία [2].

3.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΖΟΝΤΟΣ

Μία βασική μέθοδος μέτρησης του τροποσφαιρικού όζοντος στηρίζεται στην απορρόφηση της Υπεριώδους Ακτινοβολίας (UV). Για να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του όζοντος σε ένα αέριο δείγμα στηριζόμαστε στο γεγονός ότι το όζον απορροφά ηλιακό φως με μέγιστο απορρόφησης στα 253.7 nm, το οποίο αποτελεί επίσης και τη κύρια γραμμή εκπομπής του υδράργυρου.

Μία λάμπα υδραργύρου είναι τοποθετημένη στην άκρη ενός σωλήνα, ενώ στην άλλη άκρη του σωλήνα υπάρχει ανιχνευτής που μετράει την ένταση του φωτός της λάμπας στα 253.7 nm. Μέσα από τον σωλήνα περνάει ο αέρας που θέλουμε να μετρήσουμε το περιεχόμενό του σε όζον. Μία αντλία τραβάει τον αέρα μέσα στο όργανο μέσω σωλήνα από Teflon. Ανάμεσα στον σωλήνα Teflon και το οζονόμετρο παρεμβάλλεται φίλτρο από μεμβράνη Teflon για να εμποδίζεται η είσοδος σκόνης στο όργανο. Το φίλτρο αυτό πρέπει να αλλάζεται σε τακτικά διαστήματα, γιατί συσσωρεύεται πάνω του σκόνη που καταστρέφει το όζον.

Επειδή υπάρχουν και άλλα συστατικά του αέρα που απορροφούν ακτινοβολία στην ίδια περιοχή που απορροφά το όζον, το όργανο κάνει πρώτα μια μέτρηση αναφοράς, κατά την οποία ο εισαγόμενος αέρας περνάει μέσα από φίλτρο που περιέχει MnO_2 και καταστρέφει το όζον.

Με τη βοήθεια του νόμου των Beer-Lambert, που εκφράζει το ποσοστό απορρόφησης του φωτός κατά τη δίοδό του μέσα από ένα υλικό, η συγκέντρωση του όζοντος θα δίνεται από τη σχέση:

$$[O_3]_{ppm} = \frac{10^6}{aL} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

όπου

L = οπτικός δρόμος, δηλαδή το μήκος της διαδρομής του φωτός μέσα από το υπό εξέταση δείγμα.

a = συντελεστής απορρόφησης

I_0 = η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας που μετρείται στο θάλαμο μέτρησης, όταν το δείγμα αέρα δεν περιέχει όζον

I = η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας από δείγμα αέρα που περιέχει το προς μέτρηση όζον

Η σταθερά βαθμονόμησης, K , του οργάνου είναι:

$$K = a \cdot L \quad (2.2)$$

Οι μετρήσεις των I_0 και I γίνονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες, με τη βοήθεια ενός αισθητήρα της λάμπας που ελέγχει τυχόν διακυμάνσεις της έντασής της.

Μία άλλη βασική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του όζοντος βασίζεται στη χημειοφωταύγεια. Όταν το όζον και το αιθυλένιο αντιδρούν χημικά, σχηματίζονται προϊόντα σε διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αυτά τα προϊόντα φθορίζουν εκπέμποντας φως. Τα κύρια εξαρτήματα της οργανολογίας της μεθόδου είναι: μια μόνιμη πηγή αιθυλενίου, μια γραμμή εισόδου ατμοσφαιρικού αέρα, ένας θάλαμος αντίδρασης, ένας φωτοπολλαπλασιαστής και ένα κύκλωμα επεξεργασίας των ενδείξεων. Ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνεται φως από τον φωτοπολλαπλασιαστή εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του O_3 και του αιθυλενίου.

Αν η συγκέντρωση του αιθυλενίου επιλεγεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του όζοντος, το φως που εκλύεται είναι ανάλογο μόνο της συγκέντρωσης του όζοντος, εφόσον η αντίδραση καθίσταται μηδενικής τάξης (ανεξάρτητη) ως προς το αιθυλένιο. Με την βοήθεια γεννήτριας O_3 μπορούν να δημιουργηθούν πολλά μίγματα γνωστής σύστασης σε O_3 ώστε η βαθμονόμηση του οργάνου να είναι υψηλά αξιόπιστη.

3.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Η βασική αρχή στην οποία βασίζεται η μέτρηση των NO_x είναι πάλι η χημειοφωταύγεια (Σχήμα 3.2). Συγκεκριμένα, όταν το μονοξείδιο του αζώτου αντιδρά με το όζον, οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου, τμήμα του οποίου βρίσκεται σε φάση διέγερσης και εκπέμπει ακτινοβολία όταν αποδιεγείρεται.

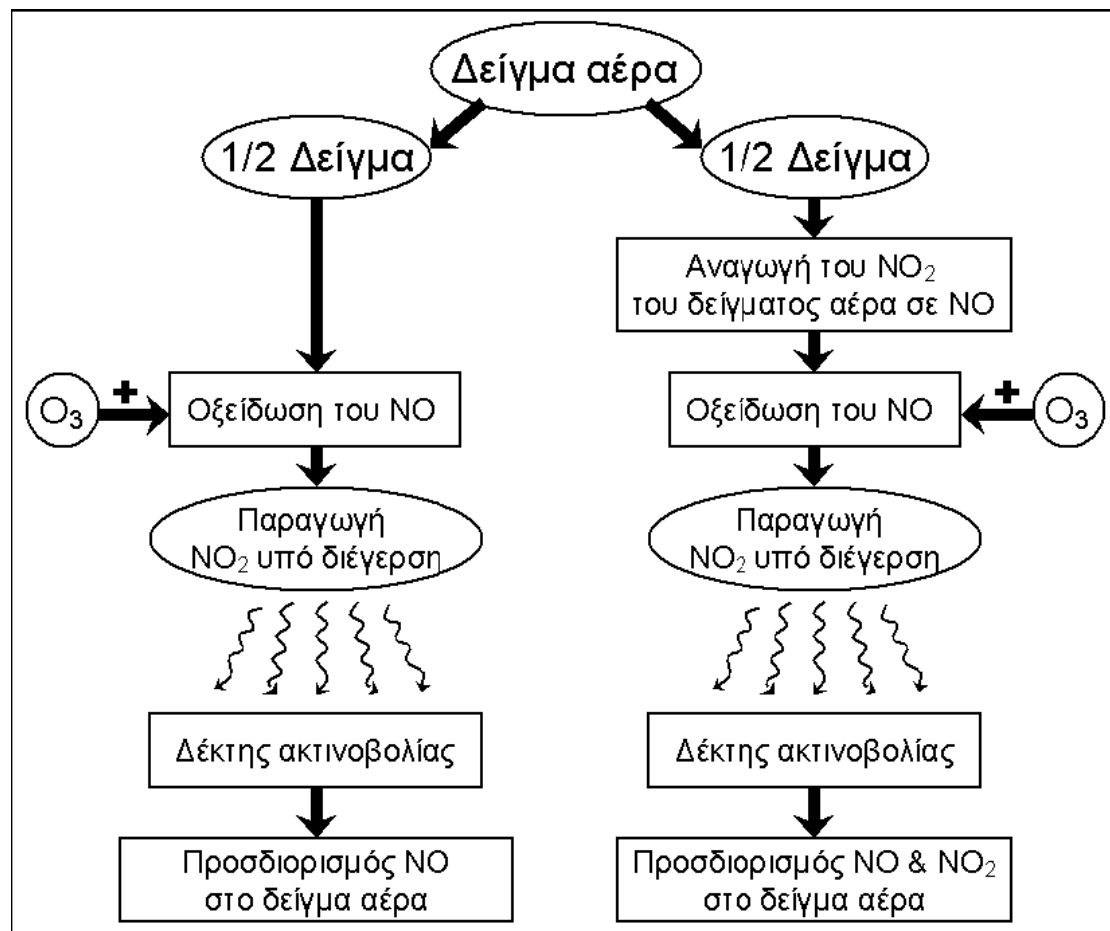
Αντίδραση Χημειοφωταύγειας:



Η μέτρηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, από τα διεγερμένα μόρια NO_2^* , χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης NO στο δείγμα. Αυτές οι συγκεντρώσεις καθορίζονται από τη μέτρηση του φωτός που εκλύεται από την χημειοφωταυγειακή αντίδραση του NO με το O_3 μόνο που το O_3 παρέχεται σε σταθερή υψηλή συγκέντρωση, έτσι ώστε η παραγωγή φωτός να είναι ανάλογη της

συγκέντρωσης του NO που βρίσκεται στο δείγμα του εισερχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα.

Για την μέτρηση των οξειδίων του αζώτου, NO_x, σε ένα τμήμα του εισερχόμενου δείγματος το NO₂ ανάγεται σε NO εντός του αναλυτή πριν την μέτρηση του NO (οπότε μετράται το σύνολο των δύο οξειδίων, ως NO_x). Η συγκέντρωση του NO₂ καθορίζεται έμμεσα από τη διαφορά ανάμεσα στις συγκεντρώσεις του NO και του συνόλου των NO_x στο δείγμα.

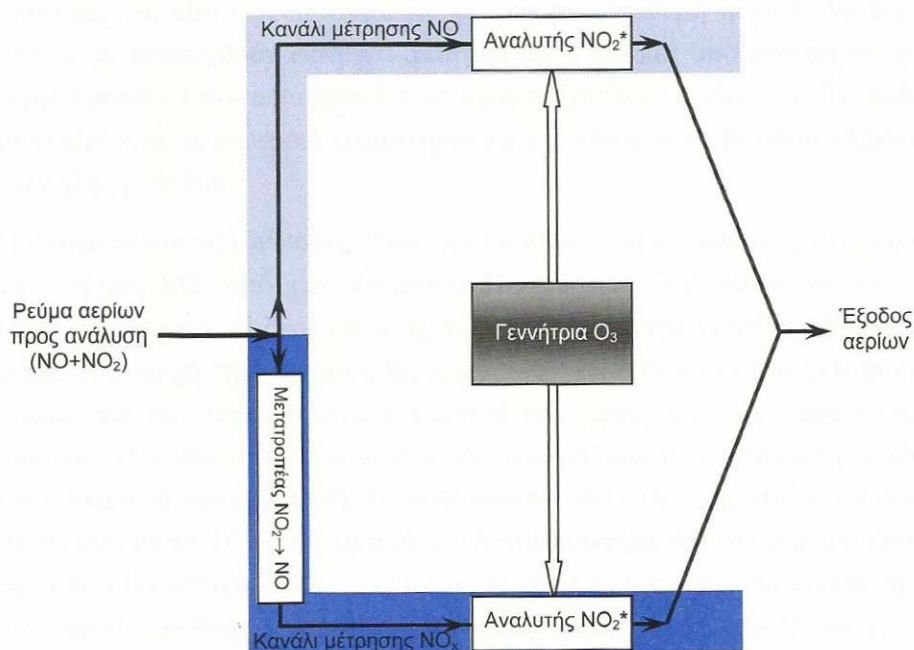


Σχήμα 3.2 Τα βήματα της διαδικασίας μέτρησης των NO_x με χημειοφωταύγεια [2].

Το Σχήμα 3.2 δείχνει ότι για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του NO₂, μετράται τόσο η συγκέντρωση του NO όσο και η συνολική των NO_x ακολουθώντας ο εισερχόμενος ατμοσφαιρικός αέρας ένα δρόμο δύο καναλιών στο όργανο. Το πρώτο κανάλι είναι για να μετράει το NO και το άλλο για να μετράει το σύνολο των NO_x. Το κανάλι του NO

περιλαμβάνει: το ρεύμα του δείγματος του ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχει NO (καθώς επίσης και NO₂), ένα ρεύμα όζοντος από τη γεννήτρια όζοντος, ένα θάλαμο αντίδρασης, ένα φωτοπολλαπλασιαστή και ένα κύκλωμα επεξεργασίας του σήματος.

Το δεύτερο κανάλι μέτρησης του συνόλου των NO_x, έχει τα ίδια εξαρτήματα και επιπλέον ένα μετατροπέα για ποσοτική μετατροπή του NO₂ σε NO. Ο αέρας περνώντας μέσω του καναλιού του NO εισέρχεται στο θάλαμο αντίδρασης, όπου το NO αντιδρά με το όζον. Το φως που παράγεται μετριέται από τον σωλήνα του φωτοπολλαπλασιαστή και μετατρέπεται σε συγκέντρωση NO. Το NO₂ κατά την ροή του αέρα στο κανάλι αυτό παραμένει αμετάβλητο και έτσι δεν συνεισφέρει στο σήμα. Στο κανάλι των NO_x, το δείγμα που εμπεριέχει και NO και NO₂, εισέρχεται στον μετατροπέα, όπου το NO₂ ανάγεται ποσοτικά σε NO. Έτσι τώρα το σύνολο των NO_x εξέρχεται από τον μετατροπέα σαν NO και εισέρχεται στο θάλαμο αντίδρασης. Το NO αντιδρά με O₃ και το σήμα που προκύπτει είναι η συνολική συγκέντρωση των NO_x. Η συγκέντρωση του NO₂ στο αρχικό δείγμα του αέρα είναι η διαφορά μεταξύ των σημάτων των δυο δρόμων (NO_x-NO). Οι τεχνικές βαθμονόμησης χρησιμοποιούν είτε καθορισμένης σύστασης μίγμα NO με O₃ είτε συσκευή διοχέτευσης καθορισμένης συγκέντρωσης NO₂.



Σχήμα 3.3 Σχηματικό διάγραμμα οργάνου μέτρησης NO και NO₂ βασιζόμενο στην αρχή της χημειοφωταύγειας [1].

3.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Η μέτρηση του SO₂ στηρίζεται είτε σε μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης στο εργαστήριο είτε σε αναλυτές συνεχούς καταγραφής οι οποίες βασίζονται σε μια μεγάλη ποικιλία αρχών. Στην περίπτωση δειγματοληπτικών μεθόδων τα δείγματα συλλέγονται στέλνοντας υπό μορφή φυσαλίδων γνωστό όγκο αερίου μέσω ενός υγρού φορέα συλλέκτη. Το υγρό περιβάλλον περιέχει χημικά τα οποία κατακρατούν το SO₂ στο διάλυμα, είτε συμπλοκοποιώντας το, είτε οξειδώνοντάς το σε μια πιο σταθερή μορφή.

Μία κλασική δειγματοληπτική μέθοδος για τη μέτρηση του SO₂ είναι η μέθοδος West-Gaeke. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί υδατικό διάλυμα από τετραχλωροϋδραργυρικό νάτριο ή κάλιο (TCM). Η απορρόφηση του SO₂ σχηματίζει ένα σταθερό σύμπλοκο με το TCM. Τα δείγματα μεταφέρονται σε κεντρικό εργαστήριο για ανάλυση με την βοήθεια κατάλληλης μεθόδου που χρησιμοποιεί την αρχή της φωτομετρίας, δηλαδή το ποσό του SO₂ που συλλέγεται είναι ανάλογο του ποσού του φωτός που απορροφάται από το διάλυμα στο οποίο κατακρατήθηκε το SO₂. Η ανάλυση προχωρεί προσθέτοντας άχρωμο διάλυμα δείκτη παραροσανιλίνης και φορμαλδεύδης για να σχηματιστεί ανοικτοκόκκινο παραροσανιλινικό μεθυλοσουλφονικό οξύ. Η οπτική απορρόφηση στα 548nm (ορατό φως) από το διάλυμα είναι γραμμικά ανάλογη της συγκέντρωσης του SO₂.

Οι μέθοδοι συνεχούς ανάλυσης SO₂ συνδυάζουν τη συλλογή των δειγμάτων και την μέτρησή τους σε μία αυτοματοποιημένη διαδικασία. Τέτοιες μέθοδοι συμπεριλαμβάνουν τεχνικές μέτρησης αγωγιμότητας, φωτομετρία, κουλομετρία, ή και μέτρηση της έντασης του ρεύματος για τον προσδιορισμό του SO₂ το οποίο συλλέγεται σε έναν υγρό φορέα. Άλλες μέθοδοι συνεχούς ανάλυσης χρησιμοποιούν φυσικοχημικές τεχνικές, όπως φωτομετρικό ανιχνευτή φλόγας και φασματοσκοπία φθορισμού, καθώς και υπέρυθη φασματοσκοπία (NDIR-SO₂).

Ένας συνηθισμένος τύπος αναλυτή SO₂ συνεχούς καταγραφής βασίζεται στην αρχή του φθορισμού από υπεριώδη ακτινοβολία (UV-fluorescence), σύμφωνα με την οποία όταν ένα δείγμα ακτινοβολείται με υπεριώδεις ακτίνες (220 nm) τότε τα μόρια SO₂ εκπέμπουν

ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε μήκη κύματος διαφορετικά από την προσπίπτουσα ακτινοβολία (μέγιστο στα 320 nm). Η μέτρηση της έντασης της εκπεμπόμενης από τα διεγερμένα μόρια SO₂ ακτινοβολίας (φθορισμός) οδηγεί στη μέτρηση της συγκέντρωσης SO₂ στο δείγμα.

Η μέθοδος είναι αξιόπιστη και ακριβής σε μεγάλο βαθμό, αποτελεί δε το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται σε οργανωμένους σταθμούς παρακολούθησης των συγκεντρώσεων SO₂.

Αναλυτικότερα η λειτουργία του αναλυτή του διοξειδίου του θείου μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

Το δείγμα αέρα διέρχεται μέσω ενός φίλτρου τεφλόν στον αναλυτή και στη συνέχεια περνά από ένα ειδικό φίλτρο άνθρακα για να εξαλειφθούν οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Το φίλτρο αυτό αποτελείται από δύο ομοαξονικούς κυλίνδρους εκ των οποίων ο εσωτερικός αποτελείται από ειδικό πολυμερές σιλκόνης. Το δείγμα αέρα εισέρχεται σ' αυτόν τον εσωτερικό κύλινδρο.

Τα μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων με απορρόφηση μεταφέρονται έξω από το σωλήνα και με τη χρήση μίας αντλίας μειώνεται η μερική πίεση των αρωματικών συστατικών και έτσι τα μόρια τους διαφεύγουν στον εξωτερικό χώρο. Το δείγμα απαλλαγμένο πλέον από αρωματικά συστατικά οδηγείται σε ένα θάλαμο αντίδρασης, όπου ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία 214 nm. Σε αυτό το μήκος κύματος απορροφούν χαρακτηριστικά τα μόρια του διοξειδίου του Θείου.

Η αποδιέγερσή τους έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινοβολίας φθορισμού. Κάθε 40 δευτερόλεπτα πέφτει ένα πέτασμα για 40 δευτερόλεπτα ανάμεσα στη λάμπα υπεριώδους και στην είσοδο του θαλάμου αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο ο ανιχνευτής (ένας φωτοπολλαπλασιαστής) «βλέπει» την αντίδραση φθορισμού για 40 δευτερόλεπτα και μηδενικό σήμα για 40 δευτερόλεπτα, το διάστημα δηλαδή που είναι κλειστό το πέτασμα.

Το σήμα από τον φωτοπολλαπλασιαστή ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακές τιμές από ένα μικροϋπολογιστή, ο οποίος υπολογίζει και τις μέσες τιμές των μετρήσεων.

Σε πολλές περιπτώσεις σταθμών παρακολούθησης συγκεντρώσεων SO₂ ο προσδιορισμός γίνεται με τη μέτρηση στο δείγμα της ολικής οξύτητας. Αν και άλλα οξέα ή βάσεις στον αέρα μπορεί να αλλοιώσουν το αποτέλεσμα της μέτρησης αυτός ο τρόπος συνεχίζει να ακολουθείται και τα αποτελέσματα περιγράφουν ικανοποιητικά τη συγκέντρωση του SO₂.

3.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

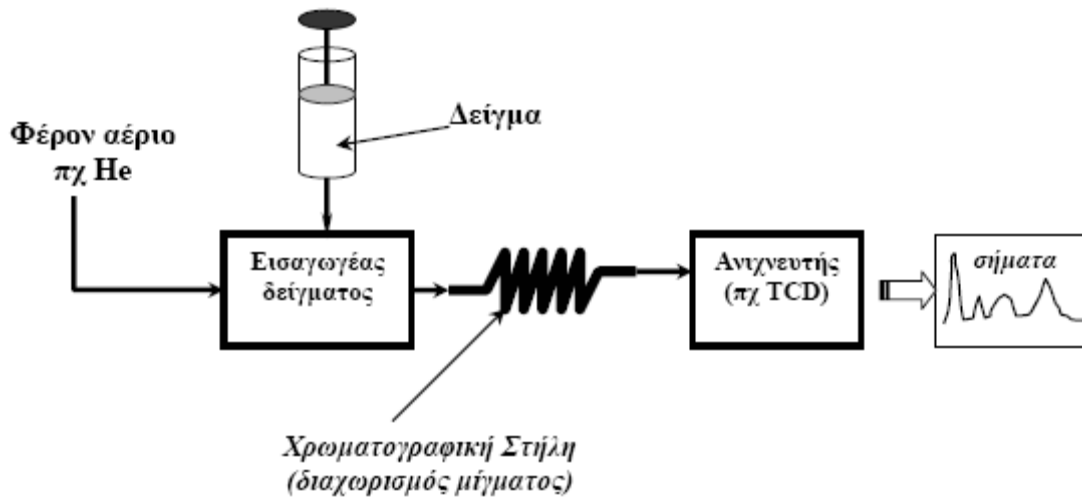
Ο μεγάλος αριθμός υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και οι πολλές διαφορετικές τάξεις υδρογονανθράκων κάνουν τον περιβαλλοντικό αέρα μία πολύ δύσκολη υπόθεση. Η ατμόσφαιρα περιέχει μια μέση συγκέντρωση μεθανίου περίπου 1.6 ppm σε όλο τον πλανήτη. Η συγκέντρωση όλων των άλλων υδρογονανθράκων στον περιβάλλοντα αέρα μπορεί να είναι από 100 φορές μικρότερη (στην εξοχή) μέχρι και 10 φορές μεγαλύτερη (σε αστικές περιοχές), συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση του μεθανίου. Οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων συχνά αναφέρονται με δύο διαφορετικές μονάδες: μέρη τοις χιλίοις σε όγκο (ppmV) και μέρη τοις χιλίοις σε άνθρακα (ppmC). Η μονάδα μέρη τοις χιλίοις σε άνθρακα συνυπολογίζει τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα τα οποία εμπεριέχονται σε έναν συγκεκριμένο υδρογονάνθρακα. Αυτή η μονάδα χρησιμοποιείται κυρίως διότι:

α) ο αριθμός των ατόμων άνθρακα είναι ένας πρόχειρος δείκτης της συνολικής δραστηριότητας μιας ομάδας υδρογονανθράκων, και

β) για ιστορικούς λόγους, επειδή έχουν δοθεί αποτελέσματα σε αυτή τη μονάδα και έχουν ήδη καταγραφεί αξιόλογες πληροφορίες για τον ρόλο των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα σε διάφορες χρονικές περιόδους όπου οι συγκεντρώσεις προσδιοριζόταν με βάση αυτήν την μονάδα (ppmC).

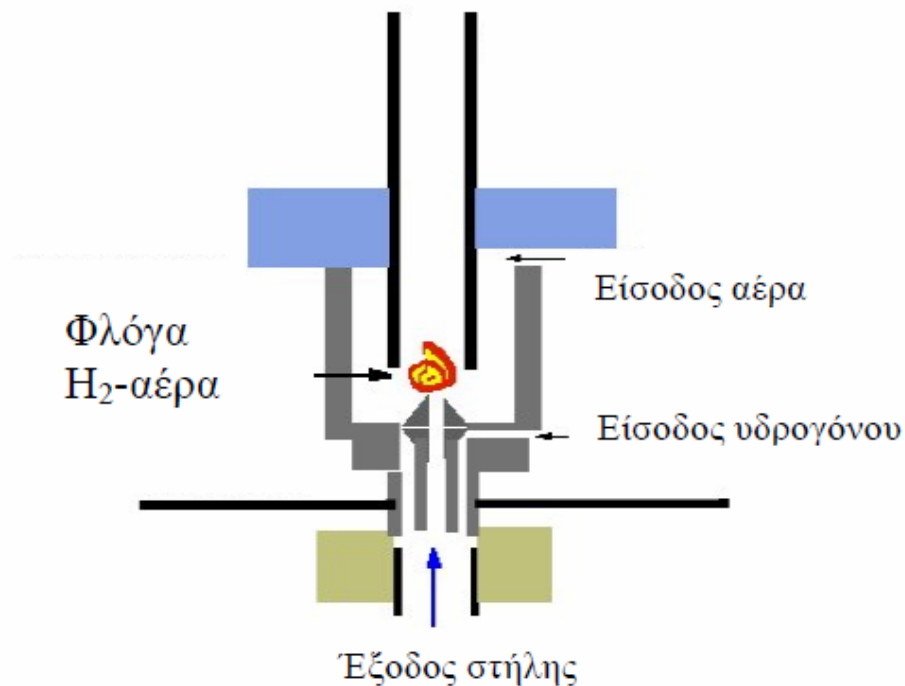
Ιστορικά, επίσης έχουμε ταξινομήσει τους περιβαλλοντικούς υδρογονάνθρακες σε δύο κατηγορίες: από την μια μεριά το μεθάνιο (CH_4) και από την άλλη όλες οι υπόλοιπες πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs).

Η ανάλυση των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα συμπεριλαμβάνει μία διαδικασία 3 βημάτων: συλλογή, διαχωρισμό και ποσοτικό προσδιορισμό. Η συλλογή περιλαμβάνει την απόκτηση ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος αέρα. Ο διαχωρισμός βασίζεται στην αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC) όπου για την ανάλυση των υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται κυρίως ανιχνευτής φλόγας ιονισμού (FID). Η φασματοσκοπία μάζας (mass spectroscopy, MS) και μάλιστα η ταυτόχρονη χρησιμοποίησή της με GC είναι ακόμη πιο αποτελεσματική μέθοδος. Ο συνδυασμός αυτός αναφέρεται ως μέθοδος GC-MS και η τεχνική έχει τεράστιες δυνατότητες ασφαλούς ποσοτικής ανάλυσης πολύπλοκων μιγμάτων. Ένα απλό σχηματικό διάγραμμα της αρχής της χρωματογραφίας φαίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 Σχηματικό διάγραμμα ανάλυσης με αέρια χρωματογραφία (GC) [9].

Δείγμα που περιέχει μεθάνιο και άλλους υδρογονάνθρακες (VOCs) περνά μέσω μιας χρωματογραφικής στήλης και ο αέρας, το μεθάνιο και τα VOCs διαχωρίζονται εξαιτίας των διαφορετικών συντελεστών προσρόφησης - εκρόφησης τους στο υλικό της στήλης.



Σχήμα 3.5 Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας [6].

Καθώς οι ποσότητες του CH_4 και των VOCs βγαίνουν από τη στήλη με μια αλληλουχία (δηλαδή σε διαφορετικούς χρόνους έκλουσης), υπολογίζονται από τον ανιχνευτή FID. Το σήμα που βγαίνει από τον ανιχνευτή είναι ανάλογο των ποσοτήτων τους και μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά όταν συγκριθεί με σήματα που δίνουν μίγματα καθορισμένης σύστασης (certified standards).

Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας δεν είναι μια μέθοδος συνεχούς ανάλυσης, αλλά μέθοδος ανάλυσης δειγμάτων με περιοδικό τρόπο. Άλλοι τύποι ανιχνευτών αέριας χρωματογραφίας είναι ο φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (FPD), ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD) και ο κλασικός ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

Ο FID αποτελείται από μια φλόγα H_2 μέσω της οποίας οι υδρογονάνθρακες καίγονται σχηματίζοντας φορτισμένα άτομα άνθρακα, και ένα ηλεκτρόμετρο δημιουργεί ένα συνεχές σήμα ανάλογο του αριθμού των ατόμων άνθρακα στη φλόγα. Ας δούμε για παράδειγμα την ανάλυση με FID ενός μίγματος με 1 ppmV μεθάνιο (CH_4) και 1ppmV (αλλά 2 ppmC) αιθάνιο (C_2H_6). Το 1 ppmV μεθανίου και το 1 ppmV αιθανίου έχουν τον ίδιο αριθμό μορίων σε ένα δεδομένο όγκο αέρα, αλλά εάν αυτό το μίγμα περνούσε μέσω ενός FID, το σήμα του αιθανίου ιδανικά θα ήταν διπλάσιο του σήματος του μεθανίου: 2 ppmC αιθανίου συγκρίνονται με 1 ppmC μεθανίου.

Τα πλεονεκτήματα του ανιχνευτή φλόγας ιονισμού είναι:

- Η σχετικά υψηλή ευαισθησία
- Η ευρεία περιοχή στην οποία παρουσιάζει γραμμική απόκριση
- Η αντοχή στις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας.

Ο FPD χρησιμοποιείται για τη μέτρηση θειούχων ενώσεων και γι' αυτό είναι χρήσιμος για τη μέτρηση θειούχων υδρογονανθράκων όπως π.χ. διμεθυλοσουλφίδιο. Ο FPD έχει μία φλόγα H_2 στην οποία καίγονται θειούχα αέρια. Στο στάδιο της καύσης, σχηματίζεται διεγερμένο S_2^* . Ένας φωτοπολλαπλασιαστής εντοπίζει το φως που εκπέμπεται από το διεγερμένο θείο στα 395 nm περίπου.

Ο ECD προτιμάται για τη μέτρηση αζωτούχων ενώσεων όπως το PAN και άλλες υπεροξυ-ακυλικές νιτρικές ενώσεις. Ο ECD περιέχει μία πηγή η οποία δημιουργεί ένα σταθερό πεδίο ιόντων. Αζωτούχες ενώσεις συλλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που περνούν διαμέσου αυτού του πεδίου. Οι αλλαγές στο ηλεκτρονικό σήμα είναι ανάλογες των συγκεντρώσεων του αζώτου.



Σχήμα 3.6 Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίου [6].

Τέλος ο TCD βασίζεται στην διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των διαφόρων αερίων. Η διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των διαφόρων αερίων μεταφράζεται σε διαφορά δυναμικού σε σχέση με τη θερμική αγωγιμότητα αερίου αναφοράς που είναι ανάλογη της ποσότητας της ουσίας που πέρασε από τον ανιχνευτή.

Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση περίπλοκων ατμοσφαιρικών δειγμάτων που περιέχουν ποικιλία οργανικών ενώσεων είναι η φασματομετρία μάζας (mass spectrometry, MS). Η φασματομετρία μάζας είναι πολύ μία πολύ αποτελεσματική και αξιόπιστη τεχνική και σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία (τεχνική γνωστή ως GC-MS) αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την ποσοτική ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων.

Η τεχνική MS απαρτίζεται από ένα θάλαμο κενού ($\sim 10^{-2}$ έως 10^{-7} torr) στον οποίο εισάγεται το προς ανάλυση δείγμα μέσω τριχοειδούς σωλήνα και καλά ελεγχόμενης βαλβίδας εισόδου. Κατάλληλες αντλίες υψηλής απόδοσης διατηρούν την πίεση στο χώρο αυτό στα επιθυμητά χαμηλά επίπεδα. Με την είσοδό τους, τα μόρια του δείγματος διασταυρώνονται με μία δέσμη επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων που παράγονται εντός του θαλάμου με αποτέλεσμα να ιονίζονται.

Στη συνέχεια τα ιόντα που προκύπτουν οδηγούνται σε χώρο όπου υπάρχει ηλεκτρομαγνητικό πεδίο όπου και αποκλίνουν από την ευθύγραμμη κίνηση λόγω της δύναμης Laplace που δέχονται από το μαγνητικό πεδίο. Η απόκλιση τους εξαρτάται από το λόγο μάζα/φορτίο των ιόντων. Η μέτρηση της απόκλισης αυτής οδηγεί στον υπολογισμό της μάζας των ιόντων και συνεπώς στην ταυτοποίησή τους.

Τα συστήματα GC-MS πετυχαίνουν ποσοτικές αναλύσεις κάτω του $\mu\text{g}/\text{mL}$ και επίσης έχουν πολύ υψηλή ταχύτητα ανάλυσης. Από την άλλη πλευρά είναι πολύ ακριβά συστήματα και περίπλοκα στο χειρισμό τους.



Σχήμα 3.7 Αέριος χρωματογράφος με φασματογράφο μάζας [14].

3.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

3.7.1 Γενικά

Οι σωματιδιακοί ρύποι του περιβάλλοντος αέρα έχει καθιερωθεί να χαρακτηρίζονται από τρία μεγέθη:

- α) την συγκέντρωση μάζας τους,
- β) την κατανομή μεγέθους τους και
- γ) τη χημική τους σύνθεση.

Η κατανομή μεγέθους των σωματιδιακών ρύπων είναι πολύ σημαντική στην κατανόηση της μεταφοράς και της μετακίνησής τους στην ατμόσφαιρα και στην αλληλεπίδρασή τους με το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα.

Οι μονάδες συγκέντρωσης μάζας, για περιβαλλοντικές μετρήσεις είναι μάζα (μg) ανά μονάδα όγκου (m^3). Η κατανομή μεγέθους περιλαμβάνει τη χρήση ειδικά διαμορφωμένων κωδικών. Για

παράδειγμα, με τον κωδικό PM10 εννοούμε σωματιδιακή ύλη με αεροδυναμική διάμετρο <math><10\mu\text{m}</math>.

3.7.2 Συσκευές συλλογής με φίλτρο

Η περισσότερη χρησιμοποιούμενη μέθοδος δειγματοληψίας σωματιδίων από τον αέρα είναι αυτή της συλλογής τους σε κάποιο φίλτρο. Η απλούστερη συσκευή είναι η κασέτα φίλτρου. Η διάταξη δειγματοληψίας αποτελείται από την κασέτα φίλτρου μία αντλία και ένα ογκόμετρο ή ροόμετρο. Η κασέτα φίλτρου είναι μία μονάδα με είσοδο του αέρα με τρόπο ώστε να διαπερνά το φίλτρο για την κατακράτηση των σωματιδίων και να επιτρέπει την έξοδό του στα μετέπειτα στάδια της διάταξης.

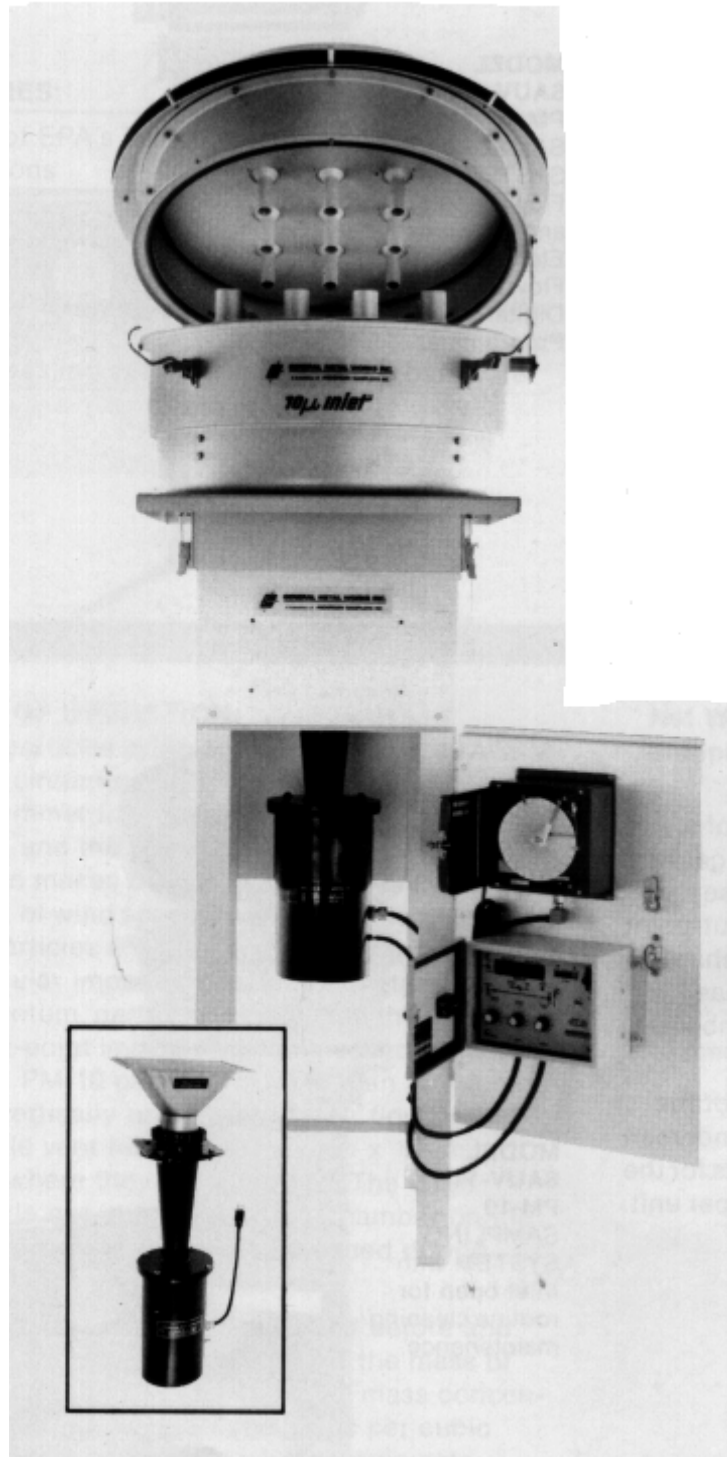
Μετά από τη χρήση το φίλτρο αφαιρείται και μεταφέρεται για ζύγιση, εάν ο σκοπός της δειγματοληψίας είναι η μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης των σωματιδίων, ή χημική ανάλυση εάν ενδιαφέρει η συγκέντρωση ενός ή περισσότερων συστατικών του αερολύματος. Η μέτρηση με ζύγιση προϋποθέτει ότι το φίλτρο ζυγίζεται πριν τη δειγματοληψία.

Η τιμή της συγκέντρωσης προκύπτει διαιρώντας τη σωματιδιακή μάζα με τον ολικό όγκο αέρα που αντλήθηκε.

3.7.3 Συσκευή συλλογής PM10 υψηλής παροχής

Το όργανο αυτό χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μερικής συγκέντρωσης αερολύματος κάτω από 10 μm . Το όριο αυτό προέκυψε από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A.) ως η μέγιστη διάμετρος σωματιδίων που συνδέονται με προβλήματα ρύπανσης.

Η συσκευή αποτελείται από δύο μέρη (σχήμα 3.7). Το πρώτο είναι η διάταξη διαχωρισμού του δείγματος σε δύο κατηγορίες μεγεθών. Αυτή των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 10 μm , τα οποία κατακρατούνται με διαδοχικές προσκρούσεις σε ειδικές για τον σκοπό αυτό κυψελίδες, και αυτά μικρότερου μεγέθους που συνεχίζουν την πορεία τους στο δεύτερο τμήμα. Εκεί συλλέγονται στην επιφάνεια φίλτρου υαλονημάτων. Το τελευταίο προσαρμόζεται σε πλαίσιο που εφαρμόζει στην κεφαλή του στομίου αντλίας αέρα. Η αντλία έχει παροχή 40 κυβικών ποδιών ανά λεπτό και η ροή της διατηρείται σταθερή με τη βοήθεια ηλεκτρονικής συσκευής ελέγχου ροής. Η συσκευή χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία τριάντα χρόνια και αποδίδει αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης μάζας αερολύματος για τα μεγέθη κάτω από τα 10 μm .



Σχήμα 3.8 Δειγματολήπτης ολικής συγκέντρωσης σωματιδίων με κεφαλή PM10 [9].

3.7.4 Μετρητής σκόνης με ακτινοβολία βήτα

Το όργανο επιτρέπει αυτόματη παρακολούθηση της τιμής της συγκέντρωσης μάζας σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης των 3 μm . Η διάταξη περιλαμβάνει ένα αυτόματο μηχανικό σύστημα το οποίο ανά

τακτά χρονικά διαστήματα κινεί ένα ρολό ταινίας φίλτρου διαμέσου ενός αγωγού με τον οποίο αντλείται ο ατμοσφαιρικός αέρας.

Μετά τη συλλογή ικανής μάζας δείγματος στο φίλτρο αυτό μετακινείται στο σημείο όπου βρίσκεται ραδιενεργό υλικό που εκπέμπει β ακτινοβολία. Ακριβώς από πάνω υπάρχει μετρητής Geiger - Muller.

Πραγματοποιούνται δύο μετρήσεις. Με το φίλτρο καθαρό και με το φίλτρο μετά από τη δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα. Η εξασθένιση στην ένταση της ακτινοβολίας που ανιχνεύεται είναι ακριβώς ανάλογη της σωματιδιακής μάζας και επομένως της συγκέντρωσης. Η αναγωγή γίνεται με βάση τη βαθμονόμηση που παρέχεται από τον κατασκευαστή. Το ραδιενεργό υλικό είναι C - 14 και η μέτρηση είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος και τη χημική σύσταση του δείγματος.

3.7.5 Αιθαλόμετρο

Η συσκευή αυτή χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του καπνού στο δείγμα αερολύματος και έχει κοινά σημεία και μέθοδο με το προηγούμενο μετρητή σκόνης με β ακτινοβολία. χρησιμοποιείται το ίδιο σύστημα δειγματοληψίας σε ρολό φίλτρου μόνο που εδώ η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση προέρχεται από φωτεινή πηγή.



Σχήμα 3.9 Φορητό αιθαλόμετρο που χρησιμοποιείται για την ανάλυση καυσαερίων πετρελαιοκίνητων οχημάτων [15].

Έτσι η εξασθένηση της ακτινοβολίας από το δείγμα ανάγεται σε συγκέντρωση υλικού που απορροφά το φως και το οποίο θεωρείται ότι είναι ο καπνός. Η βαθμονόμηση παρέχεται από τον κατασκευαστή. Έχει αποδειχτεί ότι τα αποτελέσματα από τέτοιες μετρήσεις είναι αντιπροσωπευτικά της συγκέντρωσης του καπνού στον αέρα.

3.8 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

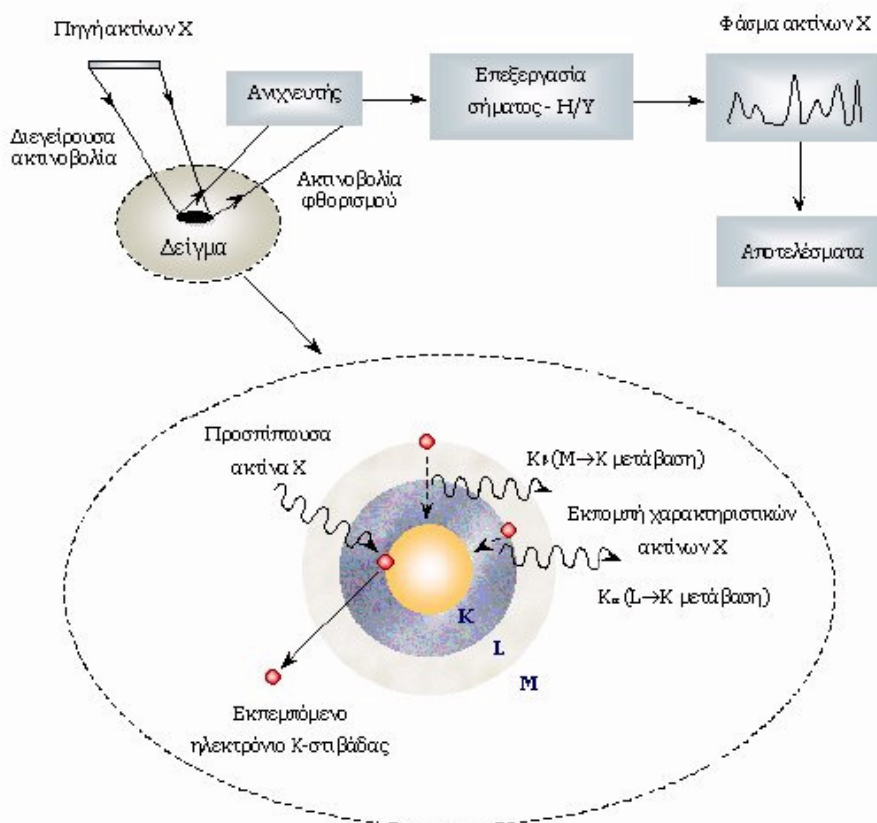
Ο καθορισμός της κατανομής μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να βασιστεί στην αεροδυναμική διάμετρό τους, την ηλεκτρική κινητικότητά τους ή την συμπεριφορά τους στη σκέδαση του φωτός. Η πιο κοινή τεχνική είναι η χρήση πολλαπλών κοσκίνων, το κάθε επίπεδο των οποίων αφαιρεί σωματίδια με σταδιακά μικρότερη διάμετρο. Η σωματιδιακή ύλη που συγκεντρώνεται σε κάθε κόσκινο ζυγίζεται για να καταγραφεί η κατανομή μεγέθους (μάζας) των σωματιδίων ή υποβάλλεται σε χημική ανάλυση για να πάρουμε δεδομένα σχετικά με την χημική σύσταση του κάθε μεγέθους. Τα κόσκινα χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν κατανομές μεγέθους για διαμέτρους σωματιδίων μεγαλύτερες από 0.1 μm .

Η ηλεκτρική κινητικότητα χρησιμοποιείται για να πάρουμε πληροφορίες κατανομής μεγέθους στην περιοχή διαμέτρων από 0.01 έως 1 μm . Αυτή η μέθοδος μέτρησης απαιτεί μονοπολική φόρτιση των σωματιδίων και το διαχωρισμό τους με το πέρασμα δια μέσου ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αυξάνοντας την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου, όλο και μεγαλύτερα φορτισμένα σωματίδια θα εκτρέπονται (και άρα θα διαχωρίζονται) από το ρεύμα αέρα. Η ηλεκτρική ισχύς που παρέχεται, σχετίζεται με τον αριθμό των σωματιδίων που είναι παρόντα στο συγκεκριμένο μέγεθος οπότε όργανα βασιζόμενα σε αυτή την αρχή, παρέχουν αριθμητική κατανομή μεγέθους.

Οι ιδιότητες σκέδασης του φωτός που έχουν τα σωματίδια χρησιμοποιούνται επίσης για να καθορίσουν την (αριθμητική) κατανομή μεγεθών τους. Μεμονωμένα σωματίδια αλληλεπιδρούν με μια ακτίνα φωτός και σκεδάζουν το φως υπό γωνία ως προς την αρχική διεύθυνση της ακτίνας. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός είναι συνάρτηση της διαμέτρου και του δείκτη διάθλασης του σωματιδίου. Τα συστήματα εισόδου σχεδιάζονται έτσι ώστε να αραιώνουν επαρκώς ένα ρεύμα αέρα φορτωμένο με σωματίδια, ώστε να επιτρέπουν την αλληλεπίδραση της ακτίνας με ένα μόνο σωματίδιο κάθε στιγμή. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, όπως αυτή μετριέται από ένα φωτοπολλαπλασιαστή, είναι ανάλογη με το μέγεθος των σωματιδίων. Ο αριθμός των ηλεκτρικών παλμών κάθε μεγέθους συγκεντρώνεται σε έναν αναλυτή πολλαπλών καναλιών. Παίρνοντας δείγματα με ένα γνωστό

ρυθμό ροής, υπολογίζεται ο αριθμός των σωματιδίων διαφορετικής διαμέτρου.

Η γνώση της χημικής σύνθεσης των σωματιδιακών ρύπων είναι χρήσιμη στον καθορισμό των πηγών που αυτά προέρχονται. Η μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης μας παρέχει αποτελέσματα μόνο όσον αφορά τα ατομικά στοιχεία που είναι παρόντα σε ένα δείγμα όπως π.χ. η συνολική ποσότητα θείου. Με τις μεθόδους στοιχειακής ανάλυσης δεν αποκομίζουμε απευθείας πληροφορίες για τη χημική μορφή υπό την οποία βρίσκεται το στοιχείο στο δείγμα, αν είναι για παράδειγμα θειικό άλας ή σουλφίδιο. Δύο μη καταστρεπτικές (για το δείγμα) τεχνικές που χρησιμοποιούνται για απευθείας στοιχειακή ανάλυση σε δείγματα σωματιδιακού τύπου, είναι η φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες-X (X-ray Fluorescence, XRF) και η ανάλυση βασισμένη στην ενεργοποίηση του δείγματος με βομβαρδισμό νετρονίων (Neutron Activation Analysis, NAA).



Σχήμα 3.8 Η αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας XRF [7].

Η XRF είναι μια τεχνική κατά την οποία ένα δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες-X. Τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού διεγείρονται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Καθώς αυτά τα ενεργοποιημένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση, εκπέμπεται

ενέργεια με κυματαριθμούς χαρακτηριστικούς του κάθε στοιχείου που είναι παρόν στο δείγμα. Αυτά τα υψηλής ενέργειας φωτόνια ανιχνεύονται και αναλύονται, για να δώσουν τον τύπο και την ποσότητα των στοιχείων στο δείγμα. Αυτή η τεχνική είναι εφαρμόσιμη σε όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 11.

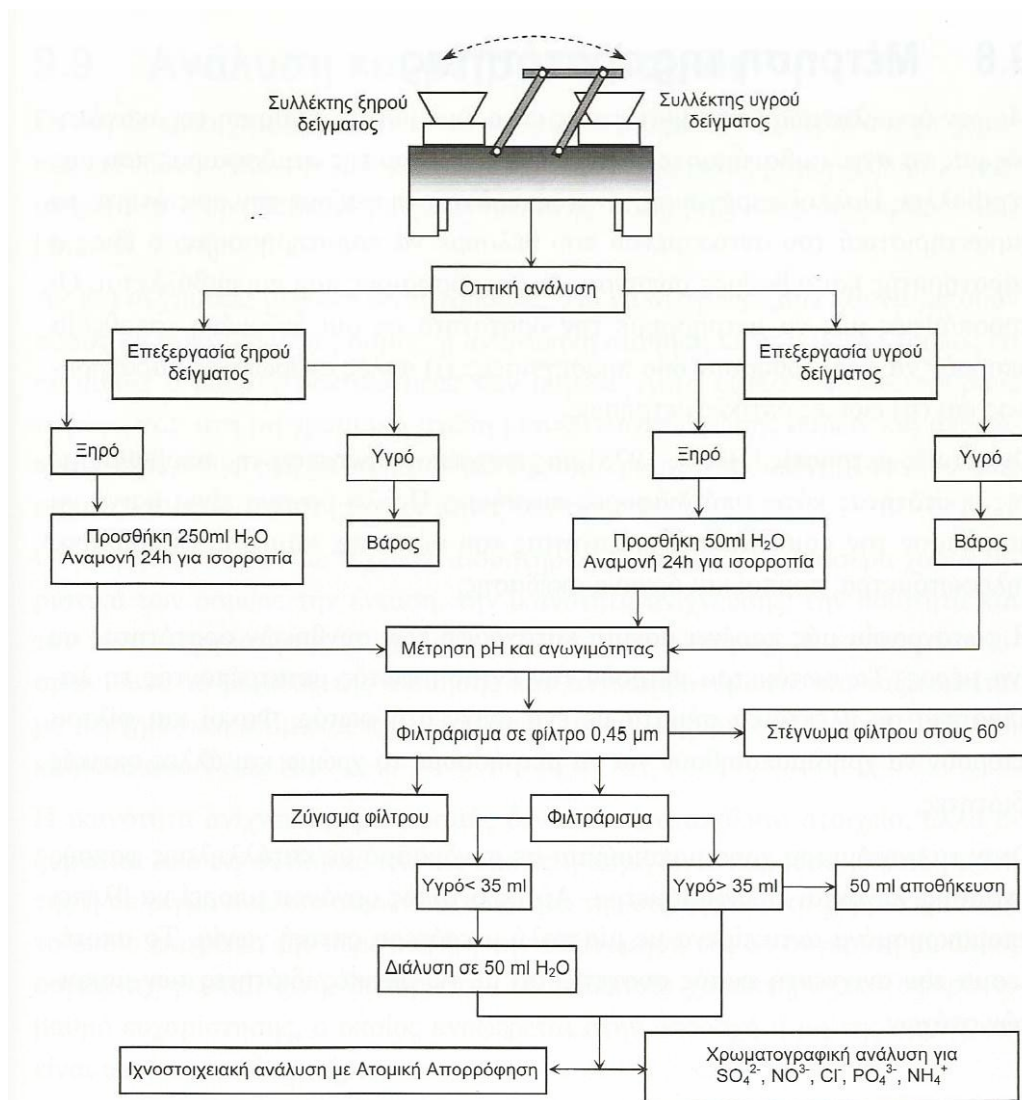
Η ΝΑΑ αφορά το βομβαρδισμό ενός δείγματος με νετρόνια, τα οποία αλληλεπιδρούν με το δείγμα για να δημιουργήσουν διαφορετικά ισότοπα των στοιχείων στο δείγμα. Πολλά από αυτά τα ισότοπα είναι ραδιενεργά και μπορούν να ανιχνευθούν συγκρίνοντας την ραδιενέργειά τους με πρότυπες τιμές.

3.9 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

Είναι γνωστό ότι έχουμε δύο μηχανισμούς όξινης εναπόθεσης, την υγρή και τη ξηρή εναπόθεση. Στη περίπτωση της υγρής εναπόθεσης ένας συλλέκτης δείγματος, εφοδιασμένος με κατάλληλο αισθητήρα, ανοίγει για να συλλέξει βρόχινο νερό στην αρχή μιας βροχόπτωσης και κλείνει στο τέλος της. Το νερό που έχει συλλεχθεί αμέσως μετά αναλύεται ως προς το pH, τα ανιόντα (αρνητικά ιόντα), και τα κατιόντα (θετικά ιόντα). Στην περίπτωση της ξηρής εναπόθεσης η συλλογή των ξηρών σωματιδίων γίνεται από ειδικούς συλλέχτες και κατόπιν ακολουθεί διασπορά ή διάλυση σε καθαρό νερό για ανάλυση.

Αυτά που μετρώνται είναι το pH, τα θειικά και νιτρικά άλατα, η αμμωνία, τα χλωριούχα άλατα, τα μεταλλικά ιόντα, τα φωσφορικά άλατα και η ειδική αγωγιμότητα. Οι μετρήσεις του pH βοηθούν να αποφανθούμε αξιόπιστα για μακροπρόθεσμες τάσεις της όξινης εναπόθεσης. Η πληροφορία για τα θειικά και τα νιτρικά άλατα θα συσχετιστεί με την παρουσία ανθρωπογενών πηγών. Οι μετρήσεις των χλωριούχων ιόντων, μεταλλικών ιόντων και των φωσφορικών αλάτων θα συσχετιστούν με μεταφορά σταγονιδίων από νερό της θάλασσας και με πηγές σκόνης προερχόμενες από τους ανέμους. Η ειδική αγωγιμότητα σχετίζεται με το επίπεδο διαλυμένων αλάτων.

Το Σχήμα που ακολουθεί δείχνει με λεπτομέρεια το διάγραμμα ροής για την ανάλυση της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης. Η διαδικασία περιλαμβάνει καταρχάς μετρήσεις βάρους που ακολουθούνται από μετρήσεις του pH και της αγωγιμότητας και τελικά τη χημική ανάλυση για ανιόντα και κατιόντα.



Σχήμα 3.9 Συλλέκτης ξηρής/υγρής εναπόθεσης και διάγραμμα ροής των διεργασιών ανάλυσης που ακολουθούν [1].

3.10 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΟΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

Με τον όρο ελάττωση της ορατότητας εννοούμε την υποβάθμιση της ικανότητάς μας να αντιλαμβανόμαστε αντικείμενα διαμέσου της ατμόσφαιρας που μας περιβάλλει. Ο βαθμός ρύπανσης της ατμόσφαιρας είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την ορατότητα.

Οι οπτικές μετρήσεις μας επιτρέπουν τη μέτρηση της υποβάθμισης της ορατότητας κάτω από διάφορες συνθήκες. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό είναι: κάμερες, φωτόμετρα, τηλεφωτόμετρα, πομποί και όργανα σκέδασης.

Η φωτογραφία μας παρέχει μόνιμη καταγραφή των συνθηκών ορατότητας σε έναν τόπο. Τα φωτόμετρα μετρούν την ένταση του φωτός, μετατρέποντας τη λαμπρότητα σε ηλεκτρικά σήματα με έναν ανιχνευτή φωτός. Όταν τα φωτόμετρα χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με κατάλληλους φακούς εστίασης λέγονται τηλεφωτόμετρα. Αυτός ο τύπος οργάνου μπορεί να βλέπει απομακρυσμένα αντικείμενα με μία πολύ μικρότερη οπτική γωνία.

4. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΟΠΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Για την ανίχνευση των αερίων ρύπων και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς πολλές τεχνικές οι οποίες εδράζονται σε διάφορα φαινόμενα που σχετίζονται με τη φυσική των αερίων συστατικών της ατμόσφαιρας. Η ιδιότητα των αερίων συστατικών της ατμόσφαιρας να απορροφούν επιλεκτικά και με διαφορετική ευαισθησία τα διάφορα μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας προσφέρει τη δυνατότητα εκτίμησης της περιεκτικότητάς τους χρησιμοποιώντας φασματικές μετρήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας. Η μέθοδος της διαφορικής απορρόφησης εφαρμόζεται σε μετρήσεις από το έδαφος της άμεσης συνιστώσας της ηλιακής ακτινοβολίας, δηλαδή της φασματικής πυκνότητας ροής της ηλιακής ακτινοβολίας σε επιφάνεια κάθετη στη διεύθυνση διάδοσής της.

Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας στα σχετικά μικρά μήκη κύματος (κοντινό υπεριώδες UV) έχει χρησιμοποιηθεί εδώ και 70 χρόνια για τον ποσοτικό προσδιορισμό του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Οι ανάλογες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί βασίζονται στο γεγονός ότι τα μόρια των αερίων απορροφούν τμήμα της ακτινοβολίας που προσπίπτει σ' αυτά. Κάθε αέριο, ανάλογα με τη φύση του, εμφανίζει μέγιστα απορρόφησης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος όπως έχει παρατηρηθεί.

Το έτος 1931, η αρχή μέτρησης που αναπτύχθηκε από τον Dobson για τον προσδιορισμό του όζοντος βασίστηκε στο γεγονός ότι η ολική ποσότητα του αερίου που περιέχει ο αέρας πάνω από οποιοδήποτε τόπο μπορεί να μετρηθεί από την απορρόφηση που υφίσταται η ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διέλευσή της μέσα από την ατμόσφαιρα. Χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικά μήκη κύματος. Στο πρώτο από αυτά το όζον εμφανίζει έντονη απορρόφηση ενώ στο δεύτερο η απορρόφηση είναι ασθενής. Από τη σύγκριση των καταγεγραμμένων εντάσεων για τα δυο μήκη κύματος ο Dobson, με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία, υπολόγισε τη σχετική πυκνότητα του όζοντος στον αέρα σε μια στοιχειώδη κατακόρυφη στήλη αέρα στην ατμόσφαιρα.

Με βάση την ίδια αρχή, κατά την ίδια χρονική περίοδο, έγιναν παρόμοιες μετρήσεις κοντά στην επιφάνεια του εδάφους από τους Goetz και Ladenburg. Αυτοί χρησιμοποίησαν τεχνητή πηγή φωτός ενώ το διάστημα μέσα στην ατμόσφαιρα που διένυε το φως μεταξύ εκπομπού και δέκτη ήταν παράλληλο προς την επιφάνεια του εδάφους αυτή τη φορά. Αυτό το διάστημα χαρακτηρίζεται ως μονοπάτι απορρόφησης, για αυτές τις εφαρμογές. Επελέγη να έχει μήκος μερικά χιλιόμετρα από τους δυο συγκεκριμένους ερευνητές.

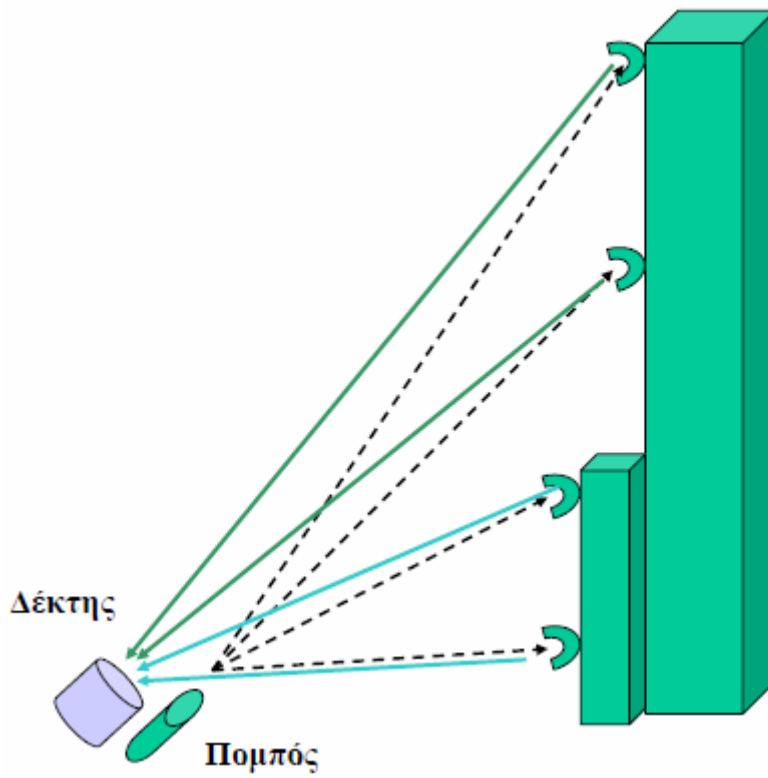
4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ DOAS

Η τεχνική DOAS πήρε το όνομά της από τα αρχικά των λέξεων Differential Optical Absorption Spectrometer, δηλαδή φασματόμετρο διαφορικής οπτικής απορρόφησης. Είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε από τους Platt και Perner (1980). Μια τυπική απεικόνιση ενός συστήματος DOAS φαίνεται στο σχήμα 4.2.

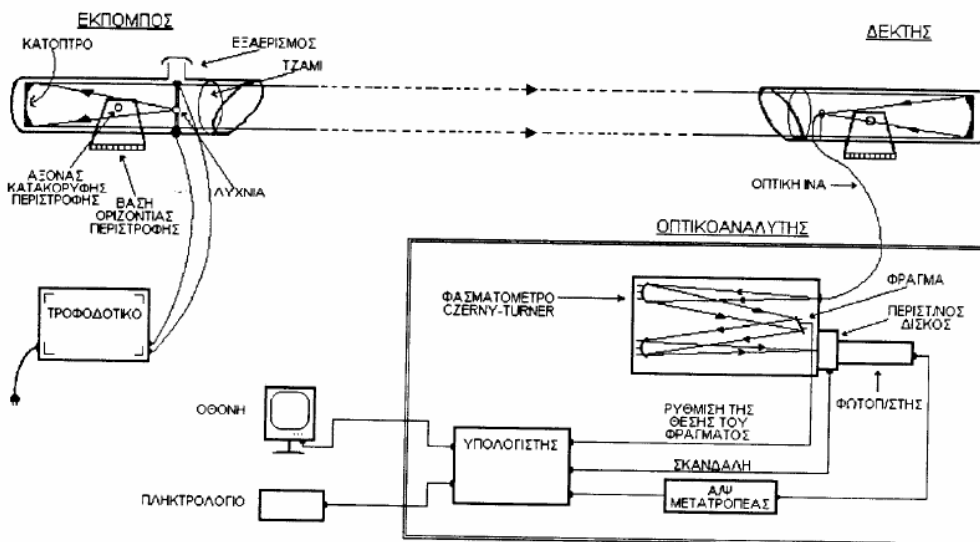
Χρησιμοποιείται μια λάμπα Ξένου ως φωτεινή πηγή με εκπομπή σε ευρύ πεδίο συχνοτήτων. Σε ένα κατάλληλα επιλεγμένο διάστημα στην ατμόσφαιρα που αντιστοιχεί στο μονοπάτι απορρόφησης μετρείται η απορρόφηση του φωτός από κάποιο συγκεκριμένο αέριο ρύπο με γρήγορη ανίχνευση ανά μικρά φασματικά τμήματα της τάξης των 40 nm με ένα ειδικό φασματόμετρο στην αντίστοιχη περιοχή φασματικής απορρόφησης για το αέριο που μελετούμε. Το σημαντικό σημείο είναι ότι η ταχύτητα ανίχνευσης και λήψης του φάσματος για κάθε αέριο είναι πολύ πιο γρήγορη από κάθε πιθανή διακύμανση που οφείλεται σε ατμοσφαιρικές αναταράξεις. Αυτό συμβαίνει από τη στιγμή που τέθηκαν στη διάθεσή μας οι μετατροπείς αναλογικού σήματος σε ψηφιακό.

Το φάσμα που προκύπτει από τις μετρήσεις μας συγκρίνεται με μερικά τυπικά φάσματα αναφοράς που έχουν καταγραφεί νωρίτερα σε παρόμοια πειράματα απορρόφησης ακτινοβολίας σε εργαστηριακές συνθήκες, από διάφορα αέρια-ρύπους που συναντούμε στην ατμόσφαιρα, γνωστών συγκεντρώσεων. Αυτά τα φάσματα αναφοράς καλούνται “ίχνη” ή “αποτυπώματα”. Με την ίδια πειραματική διάταξη που περιγράφουμε αναλυτικά παρακάτω είναι δυνατή η μέτρηση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων διαφόρων αερίων ρύπων ταυτόχρονα διαλέγοντας κατάλληλες φασματικές περιοχές για την ακτινοβολία.

Το μονοπάτι απορρόφησης έχει μήκος από 100 m μέχρι μερικά χιλιόμετρα, ανάλογα με την φύση της εφαρμογής της μεθόδου, τις περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής όπου γίνονται οι μετρήσεις και το είδος των αερίων προς ανίχνευση.



Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής DOAS [5].



Σχήμα 4.2 Η διάταξη DOAS [9].

Με ένα σύστημα DOAS είναι δυνατή η ανίχνευση αερίων ρύπων όπως για παράδειγμα διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου, όζοντος, αρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο και τα παράγωγά του), αμμωνίας (NH_3), φορμαλδεύδης (HCHO) κ.τ.λ. Η τεχνική DOAS έχει εφαρμοστεί για τη μέτρηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε κάθε είδους περιβαλλοντικές συνθήκες, είτε σε αστικές περιοχές, είτε στην ύπαιθρο.

4.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ DOAS

Ένα σύστημα DOAS αποτελείται από μια φωτεινή πηγή (εκπομπός), έναν δέκτη φωτός, μια οπτική ίνα και έναν οπτικό αναλυτή. Ο οπτικός αναλυτής είναι ένα σύνθετο σύστημα που περιλαμβάνει ένα φασματόμετρο, ένα σύστημα ανίχνευσης φωτός και κατάλληλες ηλεκτρονικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία ανίχνευσης, ενίσχυσης και καταγραφής της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο δέκτη, ανά περιοχή μήκους κύματος.



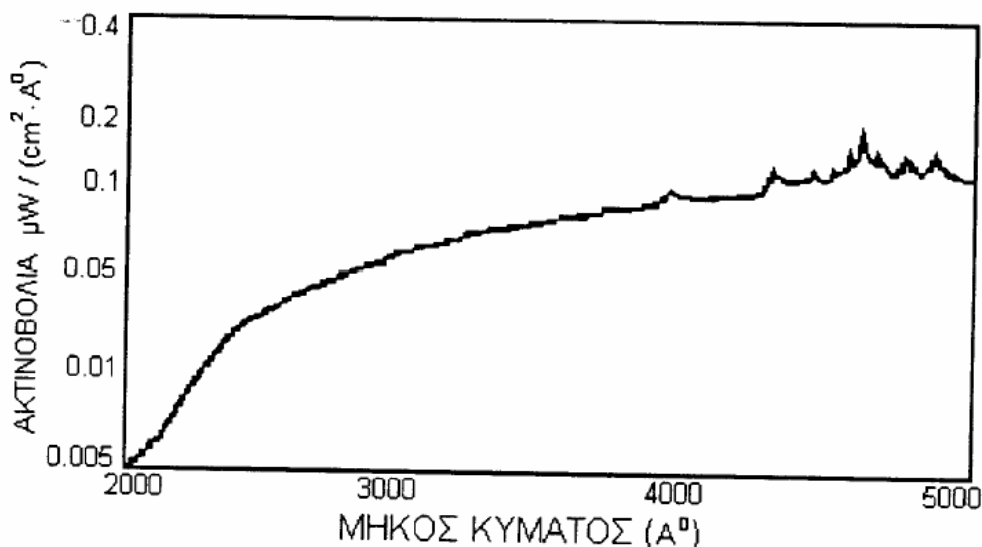
Σχήμα 4.3 Όργανα του συστήματος DOAS. Φαίνεται ο εκπομπός και ο ανακλαστής (πάνω στον τρίποδα) [17].

Τέλος, το σύστημα περιλαμβάνει έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων, οι οποίες παρουσιάζονται συνεχώς σε μια οθόνη με χρήση κατάλληλου λογισμικού. Τα όργανα ενός συστήματος DOAS φαίνονται στο σχήμα 4.3.

4.4 ΤΟ ΜΟΝΟΠΑΤΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Το μονοπάτι απορρόφησης ή καταγραφής καθορίζεται ως ο χώρος διάδοσης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας μεταξύ φωτεινής πηγής και δέκτη φωτός. Οι συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων που υπολογίζονται από το όργανο, αφορούν ακριβώς αυτό το χώρο.

Όπως προαναφέρθηκε, η φωτεινή πηγή είναι μια λάμπα Xe, υψηλής πίεσης με ένα ευρύ φάσμα εκπομπής. Οι φωτεινές πηγές αυτού του είδους ακτινοβολούν στο κοντινό υπεριώδες και ορατό τμήμα του φάσματος καλύπτοντας μια περιοχή μήκους κύματος μεταξύ 200 και 500 nm περίπου. Το φάσμα εκπομπής που δίνει η λάμπα είναι μια σχεδόν ομαλή καμπύλη, περίπου αντίστοιχη ως προς τη μορφή της, με αυτή του φάσματος μελανού σώματος. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζεται στο σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4 Το φάσμα εκπομπής του Xe [9].

Στη φασματική περιοχή που καλύπτει η εκπομπή της λάμπας Xe, ένας σημαντικός αριθμός αερίων ρύπων της ατμόσφαιρας παρουσιάζει έντονες γραμμές απορρόφησης, κυρίως στο κοντινό υπεριώδες (UV). Η λάμπα είναι τοποθετημένη στην εστία ενός παραβολικού καθρέπτη. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η δημιουργία μιας στενής και παράλληλης φωτεινής δέσμης από αντανάκλαση.

Στη συνέχεια η δέσμη διαδίδεται στην ατμόσφαιρα μέσα από το μονοπάτι απορρόφησης και συλλέγεται από το δέκτη. Αν ο εκπομπός και ο δέκτης βρίσκονται σε πολύ σταθερές βάσεις, τελείως ακίνητοι, η απόκλιση που παρουσιάζει η φωτεινή δέσμη κατά τη διάδοσή της είναι μικρότερη από 5 mrad.

Φτάνοντας στο δέκτη, η φωτεινή δέσμη προσπίπτει ξανά σε έναν άλλο παραβολικό καθρέπτη που υπάρχει εκεί. Για τη συλλογή του φωτός από τον οπτικό αναλυτή χρησιμοποιείται μια οπτική ίνα. Το ένα άκρο της βρίσκεται στην εστία του παραβολικού καθρέπτη όπου προσπίπτει όλη η φωτεινή ακτινοβολία που συλλέγει ο δέκτης ενώ το άλλο άκρο της εισέρχεται μέσα στον αναλυτή. Η οπτική ίνα έχει μήκος μερικά μέτρα.

Χρησιμοποιείται απλώς για να μας επιτρέψει να τοποθετήσουμε τον οπτικό αναλυτή σε κλειστό χώρο (π.χ. δωμάτιο) ώστε να προστατεύεται από αντίξοες καιρικές συνθήκες για τη λειτουργία του, δηλαδή έντονες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, μεγάλες τιμές υγρασίας, σκόνη κ.τ.λ. Οι επικρατούσες συνθήκες μέσα στον κλειστό χώρο που στεγάζει τον αναλυτή, μαζί με τον υπολογιστή και την οθόνη, πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο ελεγχόμενες από εμάς. Η εταιρεία που κατασκευάζει το σύστημα δίνει κάποια όρια θερμοκρασίας και υγρασίας που δεν πρέπει να παραβιάζονται για τη σωστή λειτουργία του οργάνου.

Τέλος, πρέπει να τονίσουμε ότι η αναμενόμενη μείωση της έντασης της ακτινοβολίας που φτάνει στο δέκτη σε σχέση με την αρχικά εκπεμπόμενη από την πηγή δεν οφείλεται μόνο στην απορρόφηση από τους αέριους ρύπους, αλλά και σε φαινόμενα διασποράς του φωτός (σκέδαση) από τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τους υδρατμούς και τη σκόνη.

4.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

4.5.1 Θεωρία της Απορρόφησης

Καθώς δε μπορούμε να έχουμε κάποιο επίπεδο συσχέτισης του εκπεμπόμενου φωτός όπως, για παράδειγμα, σε ένα συμβατικό (κλασικό) όργανο μέτρησης όζοντος βασισμένο σε τεχνικές απορρόφησης UV, ή ένταση του φωτός στο δέκτη πρέπει να καταστεί ασήμαντος παράγοντας για την εξαγωγή αποτελεσμάτων. Σημαντικές πληροφορίες για τη φύση και την ποσότητα ενός αερίου στην ατμόσφαιρα κρύβονται στο μικρό, στενού εύρους ως προς το μήκος κύματος, τμήμα του φάσματος που έχει μια χαρακτηριστική μορφή καμπύλης απορρόφησης. Αυτό το μικρό τμήμα καλείται φάσμα διαφορικής απορρόφησης.

Η απορρόφηση σε ένα φάσμα ευρέος πεδίου συχνοτήτων δεν είναι δυνατό να διαφέρει από την απορρόφηση των υδρατμών ή τη διασπορά (σκέδαση), για παράδειγμα, και δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των αερίων ρύπων.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός τους βασίζεται στο νόμο των Beer-Lambert:

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-c \cdot a_1 \cdot d} \quad (4.1)$$

Αυτός ο νόμος δίνει τη σχέση μεταξύ των εντάσεων της φωτεινής ακτινοβολίας I_0 και I_1 , πριν και μετά το μέσο απορρόφησης (π.χ. ατμόσφαιρα) ως συνάρτηση της μοριακής συγκέντρωσης ενός αερίου c , την απόσταση που διανύει το φως στο μέσο διάδοσης d και του συντελεστή απορρόφησης a_1 στο συγκεκριμένο μήκος κύματος λ_1 , όπου αναφερόμαστε κάθε φορά.

Ο συντελεστής απορρόφησης μεταβάλλεται, βέβαια, με το μήκος κύματος. Εκφράζει την πιθανότητα απορρόφησης του φωτός σε κάθε μήκος κύματος. Αν η συγκέντρωση του αερίου συστατικού μετριέται σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ο συντελεστής a έχει μονάδα $\text{m}^2/\mu\text{g}$.

Ο νόμος Beer-Lambert σε μήκος κύματος λ_2 γράφεται:

$$I_2 = I_0 \cdot e^{-c \cdot a_2 \cdot d} \quad (4.2)$$

Υπολογίζοντας το λόγο των σχέσεων (4.1) και (4.2) για τα δυο μήκη κύματος λ_1 , λ_2 και λογαριθμίζοντας έχουμε:

$$\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = c \cdot (a_1 - a_2) \cdot d \quad (4.3)$$

Παρατηρούμε ότι η αρχική ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας της πηγής I_0 έχει εξαλειφθεί και η συγκέντρωση του αερίου c είναι δυνατό να προσδιορισθεί μετρώντας το λόγο I_2/I_1 , λαμβάνοντας υπόψη το διαφορικό, πλέον, συντελεστή απορρόφησης:

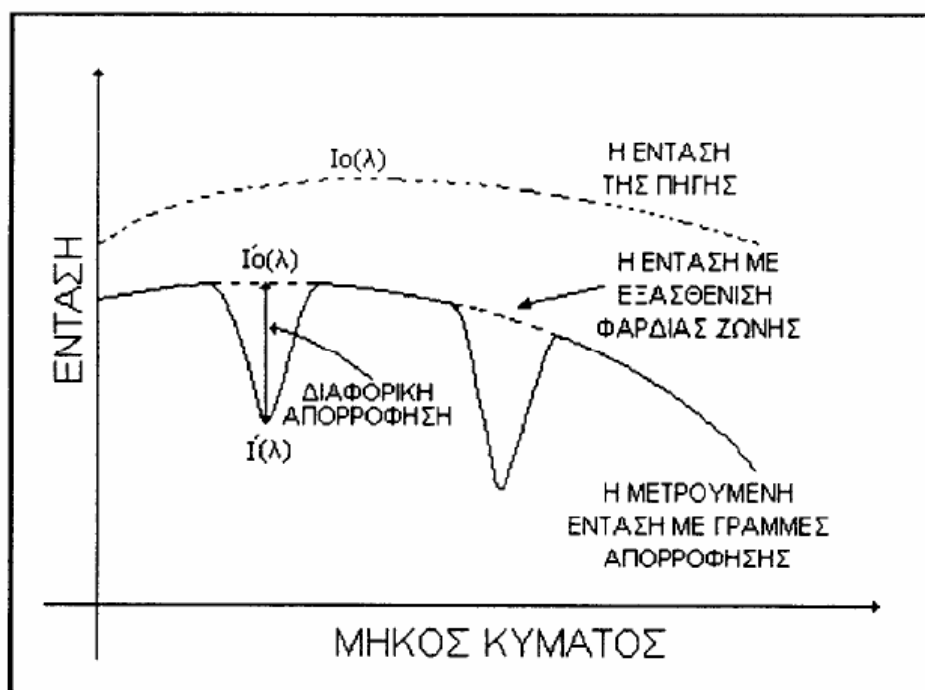
$$\Delta a = a_1 - a_2 \quad (4.4)$$

Η καμπύλη του διαφορικού συντελεστή απορρόφησης μέσα στο παράθυρο μηκών κύματος που είναι υπό αντίχνευση στον αναλυτή κάθε φορά, αποθηκεύεται σε ένα αρχείο στον υπολογιστή μαζί με όλους τους

άλλους συντελεστές για αέρια που τυχόν επιδρούν στην ίδια περιοχή του φάσματος.

Στο παρακάτω σχήμα έχουμε τη γραφική απεικόνιση της διαφορικής απορρόφησης. Η επίδραση της λάμπας και της ολικής απορρόφησης έχουν εξαλειφθεί. Υποθέτοντας ότι η απορρόφηση προέρχεται από ένα αέριο συστατικό μόνον, η άγνωστη συγκέντρωση c μπορεί να υπολογιστεί από το λόγο I_2/I_1 και την εξίσωση (4.3).

Πρέπει να είναι γνωστοί βέβαια οι συντελεστές απορρόφησης a_1 , a_2 στα μήκη κύματος λ_1 , λ_2 αντίστοιχα. Το τελικό αποτέλεσμα θα είναι μια μέση τιμή συγκέντρωσης που αντιστοιχεί στο διάστημα διάδοσης του φωτός, μήκους d , μέσα στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 4.5 Η έννοια της διαφορικής απορρόφησης [9].

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, η χρησιμοποίηση φασμάτων διαφορικής απορρόφησης επιβάλλεται για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων επειδή η απορρόφηση σε ένα ευρύ πεδίο συχνοτήτων δεν είναι δυνατό να διαφέρει από τη σκέδαση της ακτινοβολίας στους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και στα αιωρούμενα σωματίδια που περιέχει.

Ένας άλλος λόγος που χρησιμοποιούμε τέτοιου είδους φάσματα είναι η αδυναμία που έχουμε στο να πάρουμε φάσματα απορρόφησης, καθαρά, από ένα μόνον αέριο ρύπο, κάθε φορά. Κάτι τέτοιο είναι αδύνατον, τουλάχιστον με τα μονοπάτια καταγραφής που

χρησιμοποιούμε σ' αυτό το σύστημα και είναι μερικές εκατοντάδες μέτρα.

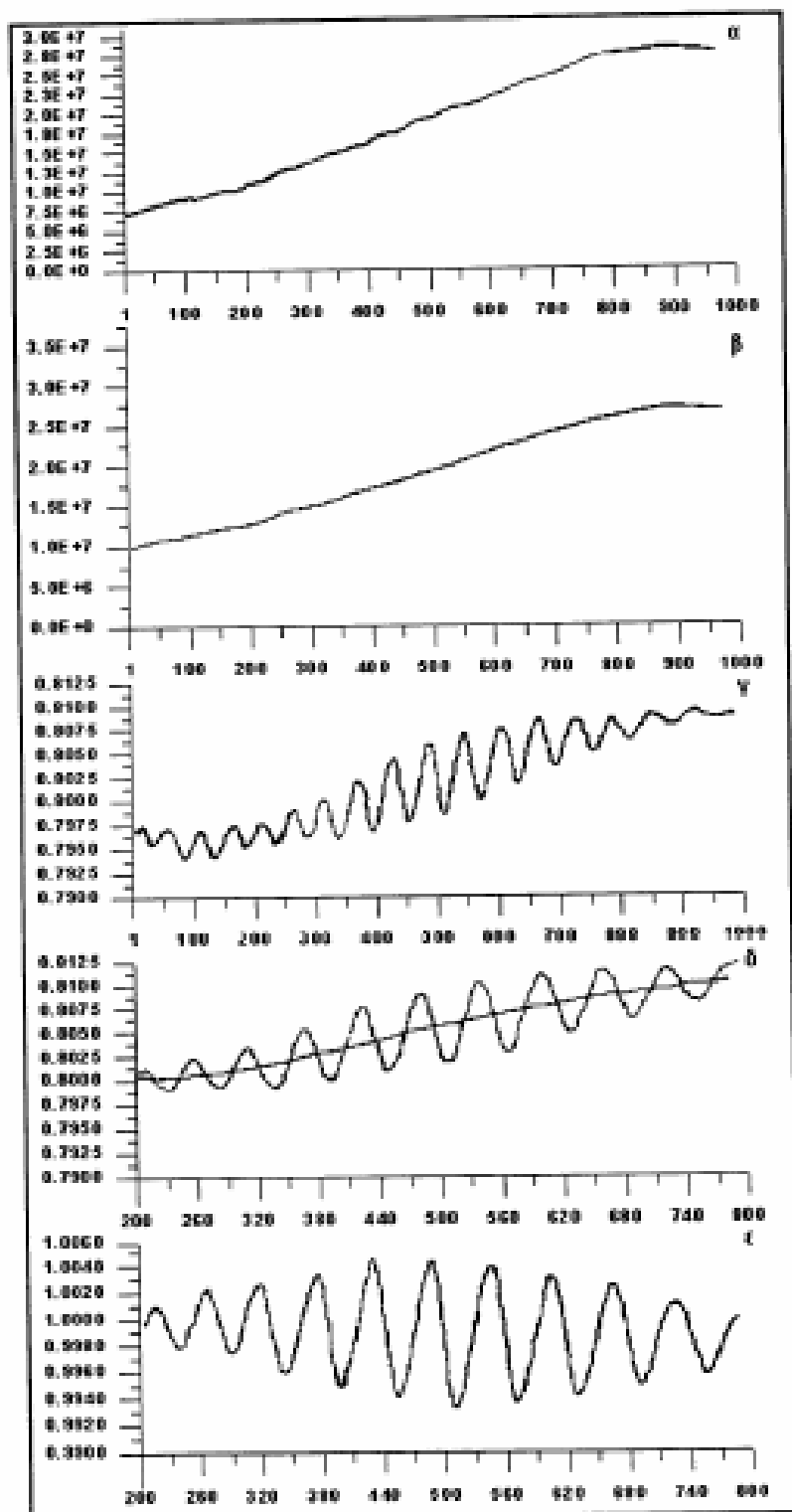
4.5.2 Ποσοτικός Προσδιορισμός

Το ψηφιοποιημένο φάσμα που αποθηκεύεται στον καταγραφέα πολλών καναλιών αποτελείται από συγκεκριμένο αριθμό σημείων που αντιστοιχούν σε πληροφορίες για την απορρόφηση ανά μήκος κύματος. Στο πρώτο βήμα για τον ποσοτικό προσδιορισμό, το φάσμα απορρόφησης υφίσταται μικρές διορθώσεις εξαιτίας φασματικών αποκλίσεων που οφείλονται στην εκπομπή κυρίως από τη λάμπα, στην επίδραση του φασματομέτρου και της οπτικής ίνας. Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Xe είναι εξαρχής καταγεγραμμένο υπό συνθήκες μηδενικής απορρόφησης, δηλαδή όταν τα αέρια προς μέτρηση έχουν μηδενική συγκέντρωση. Έτσι, το φάσμα της λάμπας μπορεί να θεωρηθεί ως φάσμα “μηδενικού σημείου”, ένα είδος φάσματος αναφοράς.

Το φάσμα απορρόφησης που ελήφθη αρχικά (σχήμα 4.6α), διαιρείται με το φάσμα της λάμπας (4.6β) και το φάσμα που προκύπτει υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία. Το φάσμα αυτό (σχήμα 4.6γ) αντιπροσωπεύει την ολική απορρόφηση, δηλαδή το άθροισμα της απορρόφησης ευρέως φάσματος και των επιμέρους διαφορικών απορροφήσεων. Στη συνέχεια πρέπει να εξαλειφθεί η απορρόφηση ευρέως φάσματος. Υποθέτουμε ότι η απορρόφηση αυτού του είδους μπορεί να προσεγγισθεί γραφικά από ένα πολυώνυμο κατάλληλης δύναμης.

Αν υπολογιστεί ο λόγος του φάσματος ολικής απορρόφησης με το πολυώνυμο αυτό (σχήμα 4.6δ), εξαλείφεται η απορρόφηση ευρέως φάσματος. Επίσης εξαλείφονται και οι ακαθορίστου φύσεως, επιδράσεις στο ευρύ πεδίο συχνοτήτων πάνω στο φάσμα λόγω των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, υδρατμών και της σκόνης στους παραβολικούς καθρέπτες.

Η εναπομένουσα φασματική δομή με τη χαρακτηριστική μορφή των στενών περιοχών μήκους κύματος (σχήμα 4.6ε) είναι η διαφορική απορρόφηση που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αερίων ρύπων. Ο βαθμός του πολυώνυμου που χρησιμοποιούμε δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλος, συνήθως είναι πέντε. Το τελικό αποτέλεσμα που είναι το φάσμα διαφορικής απορρόφησης περιλαμβάνει τα “ίχνη” από κάθε αέριο ρύπο στην περιοχή της ατμόσφαιρας μεταξύ εκπομπού και δέκτη. Είναι η καθαρή φασματική πληροφορία για τις γραμμές απορρόφησης των ατμοσφαιρικών αερίων ρύπων.



Σχήμα 4.6 Παράδειγμα επεξεργασίας του φάσματος απορρόφησης για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ρύπων [9].

Με τη βοήθεια του φάσματος διαφορικής απορρόφησης και τη γνώση των συντελεστών απορρόφησης για τα αέρια στα διάφορα μήκη κύματος προσδιορίζονται τελικά οι άγνωστες συγκεντρώσεις των ρύπων εφαρμόζοντας κατάλληλη μαθηματική μέθοδο.

4.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Το βασικό χαρακτηριστικό του συστήματος DOAS, το οποίο αποτελεί σημαντικό του πλεονέκτημα, είναι η ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης πολλών αερίων ρύπων. Επίσης, σε σύγκριση με τους συμβατικούς (κλασικούς) αναλυτές, που χρησιμοποιούνται για την καταγραφή διαφόρων αερίων ρύπων, το σύστημα DOAS παρουσιάζει μια ικανοποιητική σταθερότητα λειτουργίας σε μεγάλα χρονικά διαστήματα και χαμηλά όρια ανίχνευσης των αερίων ρύπων.

Οι συμβατικοί αναλυτές δίνουν μετρήσεις των αερίων ρύπων της ατμόσφαιρας του σημείου στο οποίο έχουν τοποθετηθεί. Αν αυτό το σημείο βρίσκεται, για οποιοδήποτε λόγο, πολύ κοντά σε κάποια πηγή έντονης εκπομπής ρύπων σε καθαρά τοπικό επίπεδο είναι πιθανό να οδηγηθούμε σε λανθασμένα συμπεράσματα και εκτιμήσεις. Σε αυτήν την κατεύθυνση συμβάλλει και το γεγονός ότι η ατμόσφαιρα παρουσιάζει έντονες αναταράξεις.

Αντίθετα οι τιμές των συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων με ένα σύστημα DOAS αντιστοιχούν σε ένα μονοπάτι καταγραφής μερικών εκατοντάδων μέτρων καλύπτοντας με αυτόν τον τρόπο μια ευρύτερη περιοχή μελέτης δίνοντας μεγαλύτερη αξιοπιστία στις μετρήσεις. Σε αυτό συντελεί, αρχικά, η ολοκληρωτική μέθοδος καταγραφής των ρύπων και στη συνέχεια η προσεγμένη διαδικασία εξαγωγής των αποτελεσμάτων με χρήση των φασμάτων διαφορικής απορρόφησης.

Κάποια άλλα πλεονεκτήματα του συστήματος είναι το χαμηλό του κόστος και η δυνατότητα συνεχούς καταγραφής των ρύπων. Επίσης, αν η επιλογή των σημείων εγκατάστασης και η τοποθέτηση του εκπομπού και του δέκτη γίνουν σωστά, οι επί μέρους διαδικασίες ρύθμισης για την αξιόπιστη λειτουργία του οργάνου (calibration procedures) γίνονται σε αραιά χρονικά διαστήματα. Σημαντικό γεγονός είναι ότι το σύστημα DOAS αποτελεί ένα καλό όργανο μέτρησης των αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα.

Από την άλλη πλευρά το σύστημα DOAS παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα αλλά και δυσλειτουργία κάτω από ορισμένες μετεωρολογικές συνθήκες. Συγκεκριμένα σε ημέρες με δυνατή βροχή και πυκνή ομίχλη ή πολύ υψηλή υγρασία υπάρχουν προβλήματα με το επίπεδο του φωτός που φτάνει στο δέκτη λόγω έντονης διασποράς της ακτινοβολίας από τις σταγόνες της βροχής και τους υδρατμούς

αντίστοιχα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων με χαμηλό, σχεδόν μηδαμινό, επίπεδο φωτός δεν είναι αξιόπιστες και παρουσιάζουν μεγάλη αβεβαιότητα.

Προβλήματα παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια ημερών με υψηλή θερμοκρασία λόγω φαινομένων διαστολής των κτιρίων όπου βρίσκονται ο εκπομπός και ο δέκτης του φωτός. Σε αυτές τις περιπτώσεις έχουμε από-ευθυγράμμιση της φωτεινής δέσμης και διακοπή των μετρήσεων.

Ένα άλλο πρόβλημα παρουσιάζεται στα φάσματα απορρόφησης των αρωματικών υδρογονανθράκων. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και ειδικά το βενζόλιο με τα παράγωγά του, που μας ενδιαφέρουν, παρουσιάζουν πολύ κοντινά μέγιστα απορρόφησης μεταξύ τους και σχεδόν ταυτόσημα φασματικά χαρακτηριστικά. Το γεγονός αυτό μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα αν αγνοηθεί κατά τη διαδικασία εκτίμησης των συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων.

Το ίδιο μπορεί να συμβεί αν αγνοηθεί και η επίδραση στα φάσματα των αρωματικών υδρογονανθράκων από την παρουσία του όζοντος, του διοξειδίου του θείου και του οξυγόνου. Ειδικά το φάσμα απορρόφησης του οξυγόνου σχεδόν επικαλύπτει τα μέγιστα απορρόφησης των αρωματικών υδρογονανθράκων και αυτό το σημείο πρέπει να αντιμετωπίζεται με μεγάλη προσοχή.

5. ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ LASER

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η λέξη LASER προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, που σημαίνουν ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας.

Ήδη από το 1917 ο Albert Einstein είχε δείξει τη δυνατότητα ύπαρξης της λεγόμενης εξαναγκασμένης εκπομπής ακτινοβολίας στην οποία στηρίζεται η λειτουργία των Laser, αλλά μόλις το 1960 ο T. H. Maiman πέτυχε πρώτος τη λειτουργία Laser Ρουμπινίου. Ενώ η αυστηρή ανάλυση της Φυσικής του Laser είναι αρκετά δύσκολη, η βασική αρχή λειτουργίας και η κατασκευή του είναι σχετικά εύκολη και αυτός είναι ο λόγος που δημιουργεί την απορία γιατί καθυστέρησε στο ξεκίνημά της η εφεύρεση του Laser. Πάντως η ανάπτυξη των Laser από το 1960 και πέρα υπήρξε εκπληκτικά ραγδαία, ενώ σήμερα παρουσιάζονται νέες εφαρμογές των Laser σχεδόν καθημερινά.

Όπως προαναφέραμε, στο Laser χρησιμοποιείται το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής ακτινοβολίας σε διηγευμένα άτομα υλικού. Αυτό οδηγεί σε παραγωγή οπτικής ακτινοβολίας που διαφέρει δραστικά από εκείνη που εκπέμπουν οι συμβατικές πηγές φωτός, των οποίων η λειτουργία στηρίζεται στο φαινόμενο της αυθόρμητης εκπομπής ακτινοβολίας.

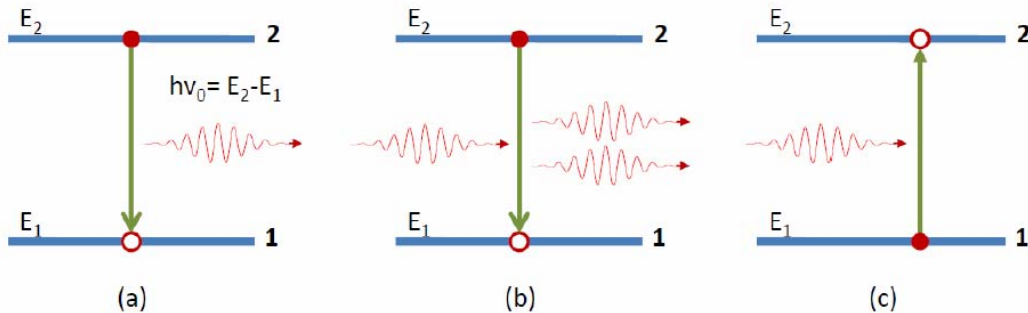
5.2 ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΚΑΙ ΕΞΑΝΑΓΚΑΣΜΕΝΗ ΕΚΠΟΜΠΗ, ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Έστω το απλουστευμένο μοντέλο των δυο ενεργειακών σταθμών ενός ατόμου (ή μορίου ή άλλου φυσικού συστήματος) με ενέργειες E_1 και E_2 με $E_1 < E_2$ (Σχήμα 5.1). Ας υποθέσουμε επιπλέον ότι η E_1 είναι και η βασική του κατάσταση και ότι το σύστημα βρίσκεται στη διεγερμένη κατάσταση E_2 . Τότε γνωρίζουμε από την κβαντομηχανική ότι μετά από κάποιο χρονικό διάστημα θα αποδιεγερθεί στην βασική κατάσταση E_1 ελευθερώνοντας ενέργεια $E_2 - E_1$. Στην περίπτωση που η ενέργεια εκπεμφθεί με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής (ΗΜ) ακτινοβολίας η διαδικασία ονομάζεται αυθόρμητη εκπομπή (spontaneous emission) και χαρακτηρίζεται από την εκπομπή ενός φωτονίου ενέργειας:

$$h\nu_0 = E_2 - E_1$$

Η διαδικασία αυτή φαίνεται στο σχήμα 5.1.a).

Η μετάβαση στην βασική κατάσταση μπορεί να γίνει και μη-ακτινοβολητικά, για παράδειγμα με κρούσεις με τα γειτονικά άτομα, και σε αυτή την περίπτωση η διαδικασία ονομάζεται μη-ακτινοβολητική μετάβαση (non-radiative decay).



Σχήμα 5.1 (a) Αυθόρμητη εκπομπή, (b) εξαναγκασμένη εκπομπή (c) απορρόφηση [10].

Έστω τώρα ότι το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση E₂ κι ένα ΗΜ κύμα συχνότητας $\nu = \nu_0$ το διαταράσσει. Από την κβαντομηχανική γνωρίζουμε πως υπάρχει μη μηδενική πιθανότητα να μεταβεί στην βασική κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu_0 = E_2 - E_1$ εξαιτίας του διαταρακτικού ΗΜ πεδίου (σχήμα 5.1.b). Το φαινόμενο ονομάζεται εξαναγκασμένη εκπομπή (stimulated emission).

Αξίζει να τονίσουμε στο σημείο αυτό την θεμελιώδη διαφορά μεταξύ αυθόρμητης κι εξαναγκασμένης εκπομπής. Κατά την εξαναγκασμένη εκπομπή τα άτομα εκπέμπουν ΗΜ κύματα που βρίσκονται σε συμφωνία φάσης με το προσπίπτον ΗΜ πεδίο κι εκπέμπονται στην ίδια διεύθυνση. Αντίθετα, στην αυθόρμητη εκπομπή τα εκπεμπόμενα ΗΜ κύματα δεν έχουν σταθερή σχέση φάσης με το προσπίπτον ΗΜ πεδίο (μη-συμφωνία φάσης) κι εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Μπορούμε να πούμε πως στην εξαναγκασμένη εκπομπή τα εκπεμπόμενα κύματα αθροίζονται συμφώνως με τα προσπίπτοντα έτσι ώστε στο τέλος το ΗΜ πεδίο να προκύπτει ενισχυμένο.

Τέλος έστω ότι το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση E₁ κι ένα ΗΜ κύμα συχνότητας $\nu = \nu_0$ το διαταράσσει. Από την κβαντομηχανική γνωρίζουμε πως υπάρχει μη μηδενική πιθανότητα το σύστημά μας να μεταβεί από την βασική κατάσταση E₁ στην διεγερμένη κατάσταση E₂ αυξάνοντας την ενέργειά του κατά E₂ - E₁ εξαιτίας του διαταρακτικού

ΗΜ πεδίου (σχήμα 5.1.c). Το φαινόμενο ονομάζεται απορρόφηση (absorption).

Στις παραπάνω διαδικασίες μπορούμε να αντιστοιχίσουμε πιθανότητες μετάβασης οι οποίες θα μας βοηθήσουν στην ποιοτική αλλά και ποσοτική κατανόηση του μηχανισμού του laser.

Έστω λοιπόν ο αριθμός των ατόμων (ή μορίων) ανά μονάδα όγκου που βρίσκεται στην κατάσταση E_i . Ο θα ονομάζεται από εδώ και στο εξής πληθυσμός (population) της κατάστασης i .

Αυθόρμητη εκπομπή:

Ο ρυθμός μετάβασης (decay rate) του πληθυσμού της κατάστασης E_2 είναι ανάλογος του πληθυσμού N_2 .

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{SP} = -AN_2 \quad (5.1)$$

Ο συντελεστής A είναι μια θετική σταθερή που ονομάζεται ρυθμός της αυθόρμητης εκπομπής ή συντελεστής Einstein A κι εξαρτάται μόνο από τη συγκεκριμένη μετάβαση. Η ποσότητα:

$$\tau_{SP} = \frac{1}{A} \quad (5.2)$$

είναι ο χρόνος ζωής της αυθόρμητης εκπομπής.

Μη-ακτινοβολητική μετάβαση:

Ομοίως γράφουμε:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{NR} = -\frac{N_2}{\tau_{NR}} \quad (5.3)$$

όπου τ_{NR} είναι ο χρόνος ζωής της μη-ακτινοβολητικής μετάβασης που εξαρτάται από τη συγκεκριμένη μετάβαση αλλά και από το περιβάλλον του συστήματος.

Εξαναγκασμένη εκπομπή:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{ST} = -W_{21}N_2 \quad (5.4)$$

Ο συντελεστής W_{21} είναι ο ρυθμός της εξαναγκασμένης εκπομπής, με διαστάσεις αντίστροφου χρόνου, κι εξαρτάται τόσο από την συγκεκριμένη μετάβαση αλλά και από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Απορρόφηση:

$$\left(\frac{dN_1}{dt} \right)_A = -W_{12}N_1 \quad (5.5)$$

Ο συντελεστής W_{12} είναι ο ρυθμός της απορρόφησης κι εξαρτάται κι αυτός τόσο από την συγκεκριμένη μετάβαση αλλά και από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Θεωρώντας επίπεδα κύματα για την προσπίπτουσα ακτινοβολία ισχύει:

$$W_{12} = \sigma_{12}F \quad (5.6)$$

και

$$W_{21} = \sigma_{21}F \quad (5.7)$$

όπου σ είναι η ενεργός διατομή (cross section) της μετάβασης που εκφράζει την πιθανότητα να συμβεί η συγκεκριμένη μετάβαση και έχει μονάδες εμβαδού. Η ποσότητα F είναι η ροή των φωτονίων ανά μονάδα χρόνου και εμβαδού.

Μία ενεργειακή στάθμη ενός φυσικού συστήματος λέγεται εκφυλισμένη όταν στην ίδια ενέργεια αντιστοιχούν περισσότερες από μία καταστάσεις του φυσικού συστήματος. Ο αριθμός των καταστάσεων που έχουν την ίδια ενέργεια ονομάζεται βαθμός εκφυλισμού της ενεργειακής στάθμης και συμβολίζεται με g .

Εάν οι δύο παραπάνω ενεργειακές στάθμες είναι μη εκφυλισμένες τότε ισχύει:

$$W_{12} = W_{21} \quad (5.8)$$

και συνεπώς:

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} \quad (5.9)$$

Εάν οι δύο ενεργειακές στάθμες είναι εκφυλισμένες με βαθμούς εκφυλισμού g_1 και g_2 , τότε ισχύει:

$$g_1 W_{12} = g_2 W_{21} \quad (5.10)$$

και άρα:

$$g_1 \sigma_{12} = g_2 \sigma_{21} \quad (5.11)$$

5.3 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

5.3.1 Ενίσχυση

Έστω σύστημα δυο ενεργειακών σταθμών E_1 και E_2 δεδομένου υλικού, με εκφυλισμούς σταθμών g_1 και g_2 και πληθυσμούς N_1 και N_2 , αντίστοιχα. Έστω επίσης επίπεδο ΗΜ κύμα φωτονικής ροής F που διαδίδεται κατά τον άξονα z του υλικού όπως στο σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2. Στοιχειώδης αλλαγή dF στη ροή των φωτονίων F κατά τη διάδοση ενός επίπεδου ΗΜ κύματος από το συγκεκριμένο υλικό [10].

Η στοιχειώδης αλλαγή στη ροή dF κατά το στοιχειώδες μήκος dz θα ισούται με τον αριθμό των φωτονίων που παρήχθησαν με την εξαναγκασμένη εκπομπή κι εκείνων που απορροφήθηκαν. Μπορούμε στο σημείο αυτό να παραλείψουμε τις συνεισφορές από την αυθόρμητη εκπομπή και τις μη-ακτινοβολητικές μεταβάσεις επειδή είναι πολύ πιο ασθενείς. Αποδεικνύεται ότι:

$$\frac{dF}{dz} = F \sigma_{21} \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \quad (5.12)$$

Από την (5.12) είναι φανερό ότι το υλικό συμπεριφέρεται ως ενισχυτής ως ενισχυτής (amplifier) όταν:

$$N_2 > \frac{g_2}{g_1} N_1 \quad (5.13)$$

Στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν:

$$N_2 < \frac{g_2}{g_1} N_1 \quad (5.14)$$

συμπεριφέρεται ως απορροφητής (absorber). Τέλος, για:

$$N_2 = \frac{g_2}{g_1} N_1 \quad (5.15)$$

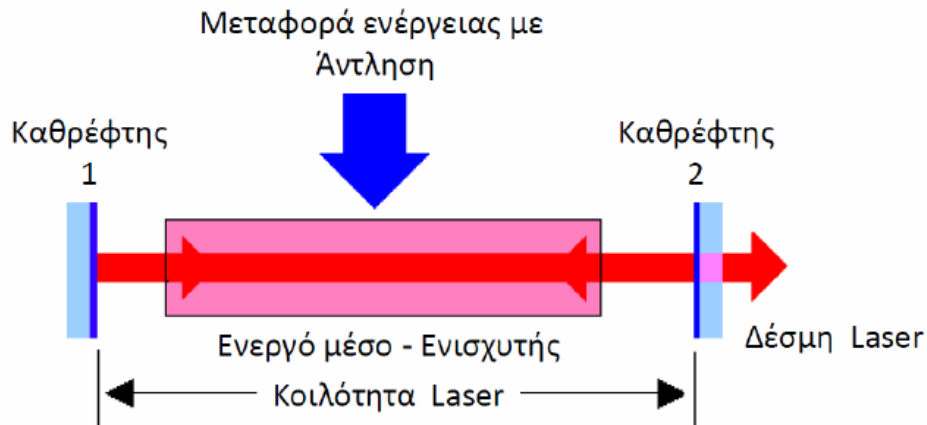
το υλικό είναι διαφανές (transparent) στη συγκεκριμένη ακτινοβολία.

Αποδεικνύεται στη στατιστική φυσική ότι κανένα υλικό σε θερμική ισορροπία δεν μπορεί να λειτουργήσει ως ενισχυτής παρά μόνο ως απορροφητής. Ωστόσο σε περιπτώσεις συστημάτων εκτός ισορροπίας είναι δυνατόν να υπάρξουν συνθήκες όπου θα ισχύει η (5.13) και επομένως το υλικό θα συμπεριφέρεται ως ενισχυτής. Οι συνθήκες αυτές ονομάζονται αντιστροφή πληθυσμών (population inversion) και τότε το υλικό χαρακτηρίζεται ως ενεργό μέσο (active medium).

5.3.2 Σύστημα Ανάδρασης

Για να μπορέσει να δημιουργηθεί μια δέσμη laser από ένα ενισχυτή χρειάζεται ένα σχήμα θετικής ανάδρασης που ονομάζεται ταλαντωτής (oscillator). Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας το ενεργό μέσο ανάμεσα σε δυο καθρέφτες υψηλής ανακλαστικότητας (σχήμα 5.3). Η δομή αυτή είναι γνωστή ως κοιλότητα laser (laser cavity).

Καθώς το ΗΜ κύμα, το οποίο ταξιδεύει κατά τη διεύθυνση των δυο καθρεφτών, ανακλάται μπρος και πίσω πάνω στους καθρέφτες, ενισχύεται κάθε φορά που περνά από το ενεργό μέσο-ενισχυτή. Κατασκευάζοντας τον ένα από τους δυο καθρέφτες μερικώς διαπερατό στη συχνότητα της ΗΜ ακτινοβολίας, προκύπτει η δέσμη laser στην έξοδο του καθρέφτη.

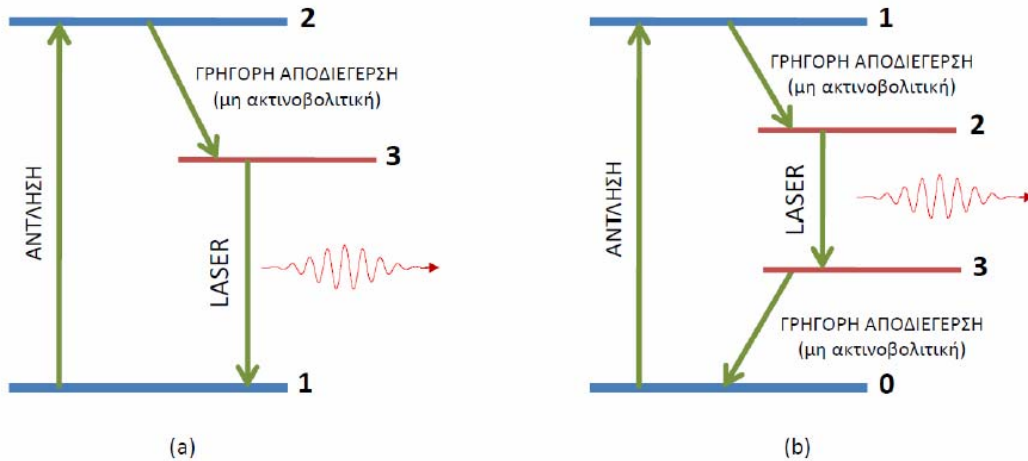


Σχήμα 5.3 Η αρχή λειτουργίας του laser [10].

Για να διατηρηθεί η παραπάνω διαδικασία του laser χρειάζεται να επιτευχθεί η λεγόμενη συνθήκη κατωφλίου (threshold condition) που λέει ότι η ενίσχυση του ενεργού μέσου πρέπει να αντισταθμίζει τις απώλειες της κοιλότητας. Από τη στιγμή που επιτυγχάνεται η συνθήκη κατωφλίου η ταλάντωση του laser προχωρά μέσω της αυθόρμητης εκπομπής. Τα φωτόνια της αυθόρμητης εκπομπής ουσιαστικά ξεκινούν της διαδικασία της ενίσχυσης.

5.3.3 Άντληση

Ένα πολύ σημαντικό θέμα στο σχεδιασμό του laser είναι το πώς μπορεί να επιτευχθεί η αντιστροφή πληθυσμού στο υλικό που δρα ως ενισχυτής. Μια πρώτη ιδέα είναι να χρησιμοποιηθεί μια ισχυρή πηγή φωτός κοντά στην συχνότητα του ενισχυτή. Αποδεικνύεται ότι σε ένα σύστημα δυο σταθμών όπως αυτά που εξετάσαμε μέχρι τώρα δεν μπορεί να επιτευχθεί αντιστροφή πληθυσμού. Αντίθετα πρέπει να χρησιμοποιηθούν συστήματα με περισσότερες στάθμες. Τα πιο κοινά συστήματα είναι αυτά των τριών (three-level laser) και των τεσσάρων (four-level laser) σταθμών (σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4 (a) laser τριών σταθμών, (b) laser τεσσάρων σταθμών [10].

Η διαδικασία της διέγερσης από τη βασική κατάσταση στην ανώτερη διεγερμένη στα συστήματα τριών και τεσσάρων σταθμών ονομάζεται άντληση (pumping). Γενικά είναι ευκολότερο να επιτευχθούν συνθήκες αντιστροφής πληθυσμού σε συστήματα τεσσάρων σταθμών από ότι σε τριών.

5.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ LASER

Η ακτινοβολία laser χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό μονοχρωματικότητας, συμφωνίας κατευθυντικότητας και λαμπρότητας. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα που συμπεριλαμβάνεται εδώ είναι και η ικανότητα να παράγονται παλμοί πολύ μικρής χρονικής διάρκειας.

5.4.1 Μονοχρωματικότητα

Η ιδιότητα αυτή προκύπτει από τα εξής δύο γεγονότα. Πρώτον μόνο η ΗΜ ακτινοβολία που έχει την κατάλληλη συχνότητα ν_0 μπορεί να ενισχυθεί και δεύτερον αυτή η συχνότητα υποστηρίζεται από το φάσμα συντονισμού της κοιλότητας του laser (μόνο για συγκεκριμένες συχνότητες μπορεί υπάρξει ταλάντωση στην κοιλότητα). Η δεύτερη αυτή ιδιότητα έχει ως αποτέλεσμα το φιλτράρισμα του εύρους της συχνότητας ν_0 που αντιστοιχεί στη μετάβαση $2 \rightarrow 1$ από το φάσμα των ιδιοσυχνοτήτων της κοιλότητας. Το τελικό αποτέλεσμα είναι μια πολύ πιο στενή φασματικά γραμμή laser από αυτήν της μετάβασης κατά την αυθόρμητη εκπομπή.

5.4.2 Συμφωνία

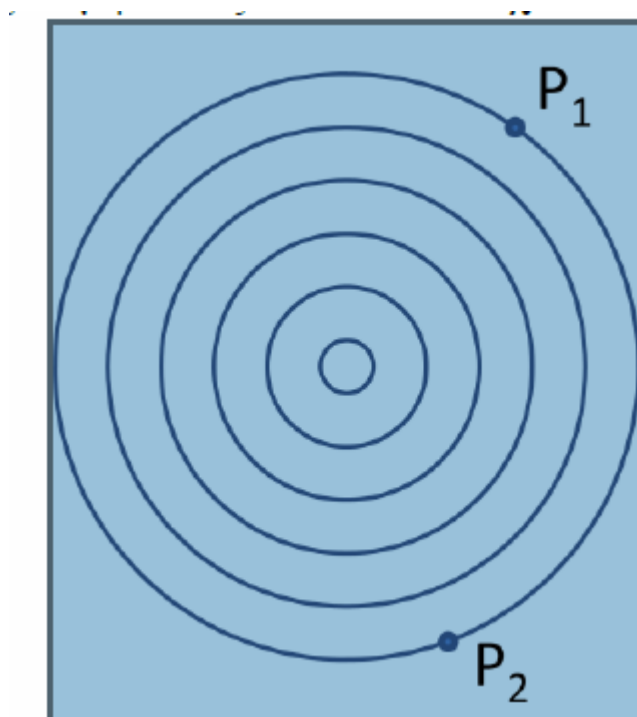
Για κάθε ΗΜ κύμα μπορούμε να ορίσουμε σε πρώτη προσέγγιση τις έννοιες της χωρικής και χρονικής συμφωνίας (Coherence).

Χωρική συμφωνία: Έστω δύο σημεία P_1 και P_2 στο χώρο που την χρονική στιγμή $t = 0$ βρίσκονται στο ίδιο μέτωπο ενός ΗΜ κύματος, κι έστω $E_1(t)$ και $E_2(t)$ τα αντίστοιχα ηλεκτρικά πεδία (βλ. σχήμα 5.5). Εξ' ορισμού η διαφορά φάσης των δύο σημείων είναι μηδέν.

a. Εάν η διαφορά φάσης των δύο σημείων παραμένει μηδέν για κάθε χρονική στιγμή $t > 0$ τότε λέμε πως υπάρχει *τέλεια συμφωνία μεταξύ των δύο σημείων*.

b. Εάν η διαφορά φάσης δύο οποιωνδήποτε σημείων του μετώπου κύματος παραμένει μηδέν για κάθε χρονική στιγμή $t > 0$ τότε λέμε πως υπάρχει *τέλεια χωρική συμφωνία* (perfect spatial coherence).

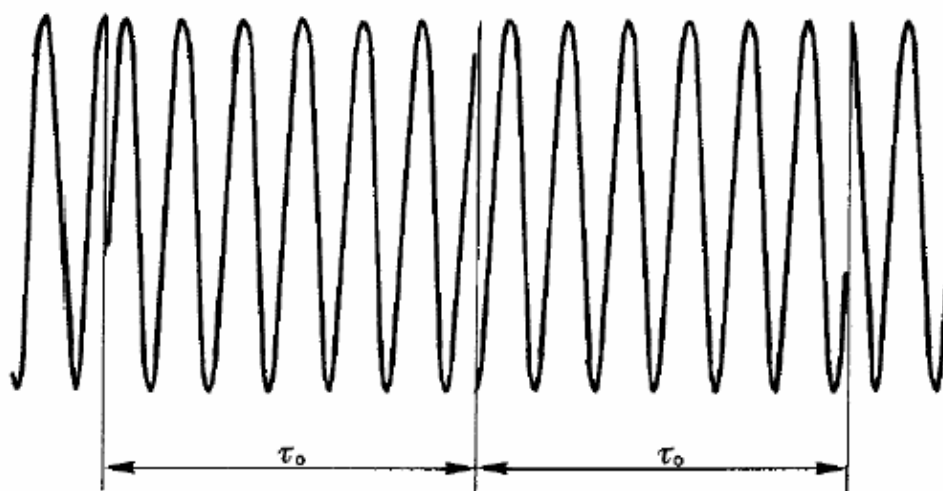
c. Στην πράξη για να συμβαίνει το b τα σημεία P_1 και P_2 πρέπει να βρίσκονται «σχετικά κοντά» και τότε μιλάμε για *μερική χωρική συμφωνία* (partial spatial coherence). Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να ορίσουμε την επιφάνεια συμφωνίας και το χαρακτηριστικό μήκος συμφωνίας που αντιστοιχεί στην επιφάνεια αυτή.



Σχήμα 5.5. Μέτωπα σφαιρικών επίπεδων κυμάτων [10].

Χρονική συμφωνία: Έστω ηλεκτρικό πεδίο ΗΜ κύματος $E(t)$ σε σταθερό σημείο στο χώρο.

a. Εάν για δεδομένη χρονική καθυστέρηση τ_0 η διαφορά φάσης μεταξύ $E(t)$ και $E(t + \tau_0)$ παραμένει σταθερή για κάθε t , τότε λέμε πως έχουμε χρονική συμφωνία για το διάστημα τ_0 (*μερική χρονική συμφωνία* – partial temporal coherence). Ο χρόνος τ_0 λέγεται χρόνος συμφωνίας. Η περίπτωση αυτή φαίνεται στο σχήμα 5.6. Εάν αυτό συμβαίνει για κάθε τ_0 τότε λέμε πως έχουν *τέλεια χρονική συμφωνία* (perfect temporal coherence).



Σχήμα 5.6 Παράδειγμα μερικής χρονικής συμφωνίας με χρόνο συμφωνίας τ_0 [10].

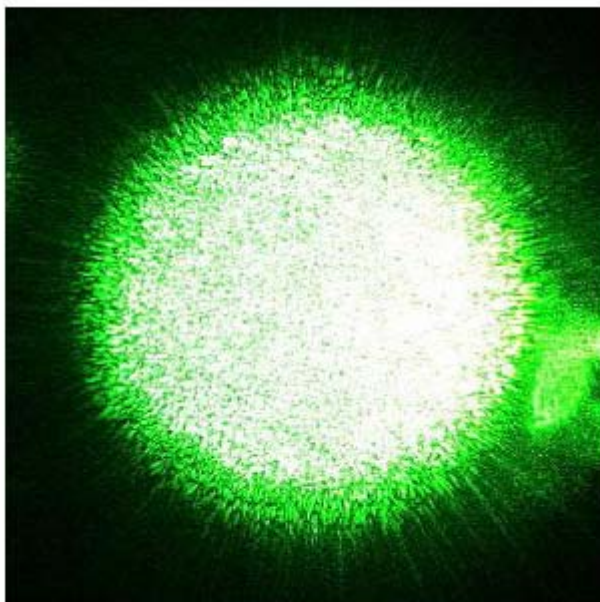
Από το σχήμα 5.6 φαίνεται πως η συμφωνία και η μονοχρωματικότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένες. Μάλιστα θα δείξουμε ότι για στάσιμα ΗΜ κύματα με χρόνο συμφωνίας τ_0 το εύρος συχνοτήτων $\Delta\nu$ δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\tau_0} \quad (5.16)$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί πως η χρονική και χωρική συμφωνία είναι μεταξύ τους ανεξάρτητες. Το ηλεκτρικό πεδίο του σχήματος 5.6 θα μπορούσε να περιγράψει το πεδίο σε δυο σημεία του μετώπου του κύματος τα οποία να έχουν τέλεια χωρική συμφωνία ενώ για το κάθε σημείο υπάρχει μόνο μερική χρονική συμφωνία.

Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφέρουμε μια πολύ γνωστή ιδιότητα των δεσμών laser που είναι αποτέλεσμα της χωροχρονικής συμφωνίας. Πρόκειται για την λεγόμενη κοκκίωση (speckle) η οποία παρατηρείται

όταν ανακλάται μια δέσμη laser από μια μη λεία επιφάνεια. Η ανάκλασή της (παρατηρούμενη βέβαια σε γωνία διαφορετική αυτής της γωνίας πρόσπτωσης) παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7 Κοκκίωση δέσμης laser [10].

Η κοκκίωση είναι αποτέλεσμα της συμβολής πολλών κυμάτων ίδιας συχνότητας διαφορετικών όμως πλατών και φάσεων. Έτσι όταν μια μη λεία επιφάνεια φωτίζεται από μια δέσμη laser κάθε σημείο της γίνεται δευτερεύουσα πηγή κυμάτων και η συμβολή τους σε μακρινή απόσταση θα αποτελείται από τα κύματα όλων των σημείων. Επομένως όταν η επιφάνεια δεν είναι λεία τα επί μέρους κύματα θα διαφέρουν τόσο σε φάση όσο και σε πλάτος με αποτέλεσμα η ένταση της συμβολής να παρουσιάζει μια τυχαία τοπική αυξομείωση που είναι ακριβώς το φαινόμενο της κοκκίωσης.

5.4.3 Κατευθυντικότητα

Η ιδιότητα αυτή είναι άμεση απόρροια του γεγονότος ότι η διαδικασία της ενίσχυσης του φωτός γίνεται μέσα στην κοιλότητα laser. Μόνο τα κύματα που διαδίδονται στον άξονα της κοιλότητας μπορούν υπάρξουν, να ενισχυθούν και τελικά να διαδοθούν εκτός της κοιλότητας. Η απόκλιση από την τέλεια κατευθυντικότητα (παράλληλη δέσμη) οφείλεται στην ύπαρξη οπών κατά τη διάδοση της δέσμης στις οποίες λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της περίθλασης (diffraction).

Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τη γνωστή από την οπτική διάδοση επίπεδου κύματος μέσα από οπή διαμέτρου D . Τότε λόγω

περίθλασης η γωνιακή απόκλιση της δέσμης θα είναι (οι δέσμες laser με αυτή την ιδιότητα ονομάζονται diffraction limited)

$$\theta_d = \frac{1.22\lambda}{D} \quad (5.17)$$

5.4.4 Λαμπρότητα

Ως λαμπρότητα (Brightness) μιας πηγής ΗΜ κυμάτων ορίζουμε την ισχύ που εκπέμπεται ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα στερεάς γωνίας. Η λαμπρότητα είναι ίσως η πιο σημαντική παράμετρος-ιδιότητα της δέσμης laser αλλά και γενικά οποιασδήποτε πηγής φωτός. Μια δέσμη laser ακόμη και μέτριας ισχύος έχει λαμπρότητα πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από οποιαδήποτε άλλη πηγή φωτός. Ο βασικός λόγος είναι η υψηλή κατευθυντικότητα.

5.4.5 Παλμοί Μικρής Χρονικής Διάρκειας

Η δυνατότητα παραγωγής παλμών laser εξαιρετικά μικρής χρονικής διάρκειας είναι μια ιδιότητα του φωτός laser. Παλμοί laser διάρκειας μερικών femtosecond ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$) είναι πλέον απαραίτητο εργαλείο στα περισσότερα εργαστήρια Ατομικής Μοριακής και Οπτικής Φυσικής (και όχι μόνο) ενώ παλμοί σύμφωνου φωτός με διάρκεια στην περιοχή των attoseconds ($1\text{ asec} = 10^{-18}\text{ s}$) παράγονται σε αρκετά εργαστήρια στον κόσμο.

Η ιδιότητα της μικρής χρονικής διάρκειας συνεπάγεται συγκέντρωση ενέργειας στο χρόνο κι επομένως μπορεί να ιδωθεί ως «το αντίπαλο δέος» της μονοχρωματικότητας που είναι η συγκέντρωση ενέργειας σε μήκη κύματος. Πάντως η μονοχρωματικότητα θεωρείται πιο βασική ιδιότητα από την διάρκεια και για το λόγο αυτό οι παλμοί attosecond δεν αποκαλούνται από πολλούς παλμοί laser αν και έχουν τις υπόλοιπες ιδιότητες.

5.5 ΤΥΠΟΙ LASER

Τα διάφορα συστήματα laser μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με:

Το ενεργό υλικό (ενισχυτή)

- Laser στερεάς κατάστασης
- Laser υγρών
- Laser αερίων
- Laser ελευθέρων ηλεκτρονίων

Το μήκος κύματος

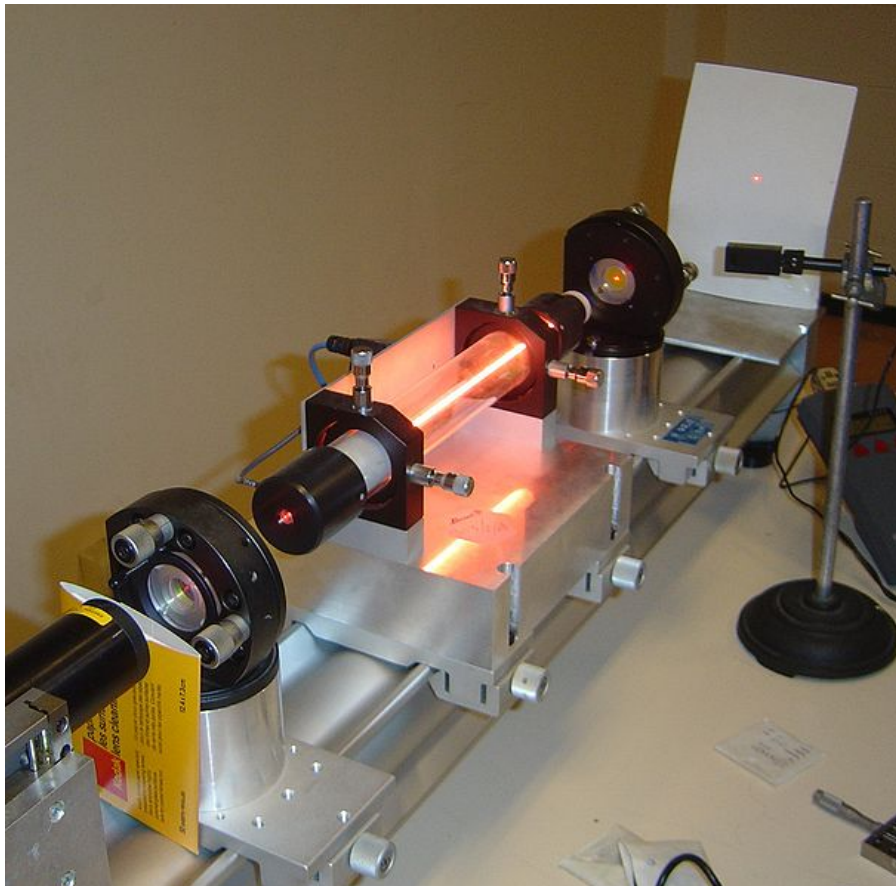
- Laser υπέρυθρης ακτινοβολίας
- Laser ορατής ακτινοβολίας
- Laser υπεριώδους ακτινοβολίας
- Laser ακτίνων X

Τη χρονική διάρκεια

- Laser συνεχούς (CW laser)
- ns laser
- ps laser
- fs laser

Τη ζημιά που προκαλεί η δέσμη laser στο μάτι ή/και το δέρμα

- CLASS I
- CLASS II
- CLASS IIIa
- CLASS IIIb
- CLASS IV



Σχήμα 5. Laser He-Ne [12].

5.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ LASER

Τα laser έχουν σήμερα ένα τεράστιο φάσμα εφαρμογών σε πολλούς τομείς της επιστήμης, της τεχνολογίας και γενικά της ανθρώπινης δραστηριότητας Ενδεικτικά αναφέρουμε τις παρακάτω:

Ιατρική: Τομή μυϊκών ιστών με Laser υπέρυθρου, Καυτηριασμός πληγών που αιμορραγούν σε εσωτερικά όργανα.

Οφθαλμολογία: Διόρθωση της αποκόλλησης του αμφιβληστροειδούς: καυτηριασμός και φωτοσυγκόλληση, σμίλευση του κερατοειδούς (διόρθωση της καμπυλότητάς του), θεραπεία του γλαυκώματος (αυξημένη πίεση στο μάτι),

Οδοντιατρική: Οδοντιατρικά τρυπάνια, καθαρισμός δοντιών.

Δερματολογία: Τοπικός καυτηριασμός.

Τηλεπικοινωνίες: Οπτική επικοινωνία και οπτική επεξεργασία πληροφοριών (σε συνδυασμό με τις οπτικές ίνες), Δορυφορικές επικοινωνίες.

Τηλεμετρία: Μέτρηση αποστάσεων με μεγάλη ακρίβεια.

Ολογραφία: Καταγραφή και απεικόνιση τρισδιάστατων εικόνων αντικειμένων.

Φυσική: Μελέτη της δομής των υλικών με τη μελέτη του τρόπου αλληλεπίδρασης του laser με το υλικό.

Κατεργασία υλικών: Κοπή, διάτρηση και συγκόλληση (εστίαση της δέσμης σε πολύ μικρή περιοχή).

Ανάγνωση cd και bar-code.

Περιβάλλον: Μελέτη της ατμόσφαιρας (μόλυνσης) με την αλληλεπίδραση του φωτός από laser με την ατμόσφαιρα (σκέδαση, φθορισμός, απορρόφηση). Η χρήση του laser στη μέτρηση των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι το αντικείμενο του επόμενου κεφαλαίου.

6. Η ΜΕΘΟΔΟΣ LIDAR

6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των laser και η εφαρμογή της στη μελέτη του περιβάλλοντος έδωσε ένα, ιδιαίτερης αποτελεσματικότητας, εμβέλεια και αξιοπιστίας, μελετητικό εργαλείο στους επιστήμονες του περιβάλλοντος αλλά και στους αρμόδιους φορείς που ασχολούνται με την παρατήρηση και τη συστηματική καταγραφή της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Η χρήση της εν λόγω τεχνολογίας για παρατήρηση ρύπων σε μεγάλες αποστάσεις και σημεία όπου η δειγματοληψία θα ήταν από πολύ δύσκολη μέχρι αδύνατη, την κατατάσσουν σε ένα από τα άκρως απαραίτητα εργαλεία στη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και σε ένα από τα πλέον σύγχρονα και αποτελεσματικά όπλα στον αγώνα μας κατά της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Τα laser έδωσαν τη δυνατότητα της τηλεπαρατήρησης ή τηλεπισκόπησης (remote sensing) της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με την πλήρη έννοια του όρου. Έδωσαν δηλαδή την δυνατότητα παρακολούθησης των ατμοσφαιρικών ρύπων και της εξελικτικής τους πορείας χωρίς να υφίσταται φυσική επαφή ή και εγγύτητα του παρατηρητή και του αντικειμένου της παρατήρησης.

6.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το όνομα lidar (light detection and ranging) προϋπήρχε λόγω της ύπαρξης άλλων βασικών οπτικών τεχνικών που χρησιμοποιούσαν τη λυχνία έκλαμψης ως μέσο για να αποκτηθεί η κατακόρυφη κατανομή κάποιου συστατικού της ατμόσφαιρας. Η τεχνική αυτή εμφανίστηκε τη δεκαετία του 1930 με τους Synge (1930), Hulbert (1937), Johnson (1939) και αργότερα τον Elterman (1954), οι οποίοι χρησιμοποίησαν λυχνίες τόξου άνθρακα. Πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε παλμικό φως για τη μελέτη της σύστασης της ατμόσφαιρας από τον Friedland (1956). Παλμοί φωτός είχαν ήδη χρησιμοποιηθεί από το 1938 για τη μέτρηση του ύψους των νεφών.

Αρχικά τον δέκτη-τηλεσκόπιο τον τοποθετούσαν πολύ μακριά από τον εκπομπό της φωτεινής δέσμης. Αργότερα ο πομπός και ο δέκτης

τοποθετήθηκαν έτσι ώστε η πληροφορία του ύψους να προκύπτει από την μέτρηση του χρόνου με επιστροφή μεταξύ του παλμού εκπομπής και του σήματος ανίχνευσης.

Τα συγκεκριμένα lidar που χρησιμοποιούνται για αυτές τις τεχνικές μέτρησης αναπτύχθηκαν αρχικά από τους Middleton και Spilhaus (1953). Το 1960 άρχισε η ανάπτυξη της νέας τεχνολογίας lidar με την εφεύρεση του laser και του παλμικού ή, διαφορετικά Q-switched laser (1962). Αργότερα, οι Fiocco και Smullin (1963) δημοσίευσαν εικόνες της ατμόσφαιρας χρησιμοποιώντας το laser ρουβιδίου (ruby laser). Σε μια δεκαετία όλες οι βασικές τεχνικές lidar είχαν ήδη διαμορφωθεί. Από εκείνη την εποχή, τα lidar γνώρισαν μεγάλη επιτυχία η οποία συνδέεται έντονα με τη πρόοδο της τεχνολογίας των laser.

Οι περισσότερες διατάξεις που σχεδιάστηκαν και χρησιμοποιούν laser σχεδιάστηκαν κυρίως για lidar για να ικανοποιούν τις μεγάλες απαιτήσεις συγκεκριμένων τεχνικών όσον αφορά τη δύναμη του laser, τα μήκη κύματος, το πλάτος των παλμών, τη μορφή της δέσμης και τη φασματική ευκρίνεια.

Όσον αφορά την ατμόσφαιρα, μετά την ανάπτυξη των laser και των φωτοανιχνευτών, πολλοί τύποι συστημάτων lidar χρησιμοποιήθηκαν επανηλειμμένως για να μελετήσουν τη γήινη ατμόσφαιρα και να ανιχνεύσουν τα διάφορα είδη αερολυμάτων, αλλά και μοριακών ρύπων, όπως τα O₃, NO_x, SO₂, Hg, μεθυλοβενζόλιο, βενζόλιο, και να μετρήσουν τις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων, όπως το οπτικό βάθος, τους συντελεστές οπισθοσκέδασης και εξασθένησης.

Η ίδρυση του Ευρωπαϊκού Δικτύου EARLINET (European Aerosol Lidar Network) το 2000 επέτρεψε την ίδρυση μιας τριετής κλιματολογίας για τη κάθετη κατανομή των αερολυμάτων κυρίως στη κεντρική Ευρώπη, στην Ελλάδα, στην Πολωνία και στη Λευκορωσία. Από την ίδρυση του EARLINET και μετά, 20.000 κατακόρυφες κατανομές για αερολύματα πάρθηκαν κάτω από ποικίλες μετεωρολογικές καταστάσεις, όσον αφορά τη τοπική αλλά και τη μεγάλης εμβέλειας μεταφορά των αερολυμάτων στη τροπόσφαιρα, περιλαμβάνοντας και τη μεταφορά της σκόνης που προέρχεται από την έρημο Σαχάρα και εξαπλώνεται στην ατμόσφαιρα της Ευρώπης αλλά και την ηφαιστειακή δράση του ηφαιστείου Etna της δυτικής ακτής της Σικελίας το 2005 και του ηφαιστείου της Ισλανδίας Eyjafjallajökull το 2010.

6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ LIDAR

Υπάρχουν αερομεταφερόμενα και επίγεια συστήματα lidar. Στηρίζονται στην ίδια τεχνική αλλά έχουν γενικά διαφορετικές

εφαρμογές, Ενδεικτικές εφαρμογές των δύο αυτών κατηγοριών αναφέρονται παρακάτω.

Εφαρμογές αερομεταφερόμενων συστημάτων:

- Το lidar έχει πολλές εφαρμογές στον τομέα της αρχαιολογίας αφού μπορεί να παρέχει στους αρχαιολόγους τη δυνατότητα να δημιουργήσουν υψηλής ευκρίνειας ψηφιακά μοντέλα υψομέτρων (DEMs = digital elevation models) των αρχαιολογικών περιοχών που μπορούν να αποκαλύψουν την μικρο-τοπογραφία που ίσως να κρύβεται από τη βλάστηση.
- Όσον αφορά τον τομέα της Γεωλογίας και Επιστήμης του εδάφους οι υψηλής ευκρίνειας ψηφιακοί χάρτες υψομέτρων που παράγονται από αερομεταφερόμενα lidar έχουν οδηγήσει σε σημαντικές προόδους στην χαρτογράφηση της γεωμορφολογίας του εδάφους.
- Οι δυνατότητες των lidar να ανιχνεύουν τα λεπτά τοπογραφικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα όπως όχθες ποταμών, να μετρούν το ύψος της επιφάνειας του εδάφους κάτω από τη βλάστηση, να παράγουν καλύτερα υψομετρικά δεδομένα και να ανιχνεύουν τις αλλαγές στο υψόμετρο έχουν επιτρέψει τη διεξαγωγή πολλών νέων μελετών που μέσω φυσικών και χημικών διαδικασιών ασχολούνται με τη μορφή του πεδίου.
- Το εθνικό κέντρο για την αερομεταφερόμενη χαρτογράφηση λέιζερ (NCALM=National Center for Airborne LASER Mapping), που στηρίζεται από το Εθνικό Ίδρυμα Επιστήμης (National Science Foundation), συλλέγει και διανέμει στοιχεία lidar για υποστήριξη της επιστημονικής έρευνας και της εκπαίδευσης σε ποικίλους τομείς, ιδιαίτερα της επιστήμης της γης (geoscience) και της οικολογίας.
- Στη γεωφυσική και την τεκτονική, ένας συνδυασμός lidar σε αεροσκάφος και ενός GPS (Global Positioning System) έχει εξελιχθεί σε ένα σημαντικό εργαλείο για εντοπισμό ρηγμάτων και συλλογή υψομετρικών δεδομένων. Ο συνδυασμός των δύο τεχνολογιών μπορεί να παράξει εξαιρετικά ακριβή υψομετρικά πρότυπα ακόμη και για εκτάσεις που καλύπτονται από βλάστηση.
- Αερομεταφερόμενα συστήματα lidar ελέγχουν τους παγετώνες και έχουν τη δυνατότητα να ανιχνεύσουν τα λεπτά ποσοστά αύξησης ή μείωσης τους. Ένα τέτοιο σύστημα κατέχει και η NASA. Το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται για να ελέγχει τους παγετώνες και να αναλύει παράκτιες αλλαγές.

- Στον τομέα της γεωργίας, οι επιστήμονες υπηρεσιών γεωργικής έρευνας έχουν αναπτύξει έναν τρόπο να ενσωματώσουν το lidar για καθορισμό των ποσοστών παραγωγής σε αγροτικές περιοχές. Αυτή η τεχνολογία θα βοηθήσει τους αγρότες να κατευθύνουν τους πόρους τους προς τα τμήματα του εδάφους τους με υψηλή παραγωγή. Το lidar μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να βοηθήσει τους αγρότες να καθορίσουν σε ποιους τομείς των εδαφών τους πρέπει να εφαρμόζουν τα δαπανηρά λιπάσματα.
- Στη δασονομία, οι μετρήσεις βιομαζών και η περιοχή φυτοκάλυψης μπορούν να μελετηθούν χρησιμοποιώντας τα αερομεταφερόμενα συστήματα lidar.
- Το lidar χρησιμοποιείται από πολλές βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένης της βιομηχανίας ενέργειας και σιδηροδρόμων, και στις μεταφορές. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή τοπογραφικών χαρτών.
- Στην ωκεανογραφία, το lidar χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του φθορισμού του φυτοπλαγκτόν και γενικά της βιομάζας στα επιφανειακά στρώματα του ωκεανού.
- Το Lidar χρησιμοποιείται επίσης στον έλεγχο της ταχύτητας της κυκλοφορίας και στη μέτρηση της ταχύτητας των οχημάτων ως εναλλακτική λύση έναντι των πυροβόλων όπλων ραντάρ.

Εφαρμογές επίγειων συστημάτων:

- Στη φυσική της ατμόσφαιρας, το lidar χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθορισμό ατμοσφαιρικών παραμέτρων όπως το ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα.
- Χρησιμοποιείται επίσης ως όργανο ανίχνευσης για να μετρήσει τις πυκνότητες ορισμένων συστατικών της μέσης και ανώτερης ατμόσφαιρας, όπως το κάλιο, το νάτριο, ή μοριακά και το οξυγόνο.
- Το lidar μπορεί τέλος να χρησιμοποιηθεί για να μετρήσει την ταχύτητα του αέρα και για να παρέχει πληροφορίες για την κατακόρυφη κατανομή των μορίων των αερολυμάτων και την παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Πιο συγκεκριμένα, οι εφαρμογές του lidar στην ατμοσφαιρική ρύπανση είναι οι εξής:

- Μέτρηση της κατακόρυφης κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων και της συγκέντρωσης αέριων ρύπων (όζον, οξείδια του αζώτου, αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, κλπ.).
- Παρακολούθηση φαινομένων μεταφοράς και διάχυσης ρύπανσης σε μεγάλες γεωγραφικές περιοχές σε πραγματικό χρόνο.
- Προσδιορισμός του οπτικού πάχους των αιωρούμενων σωματιδίων.
- Διόρθωση δορυφορικών εικόνων στο ορατό φάσμα.
- Παροχή δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε συστήματα διαχείρισης κυκλοφορίας τροχοφόρων οχημάτων σε πραγματικό χρόνο.
- Παροχή δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε συστήματα πρόβλεψης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

6.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ LIDAR

Τα κύρια εξαρτήματα που αποτελούν μία διάταξη τηλεπισκόπησης lidar είναι μία ισχυρή πηγή laser, ένα οπτικό σύστημα ανίχνευσης της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας (τηλεσκόπιο) και μετατροπής της σε ηλεκτρικό σήμα και ένα σύστημα καταγραφής, που καταγράφει και ψηφιοποιεί το σήμα. Τέλος, ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής χρησιμοποιείται για την αποθήκευση και την επεξεργασία των λαμβανόμενων δεδομένων.

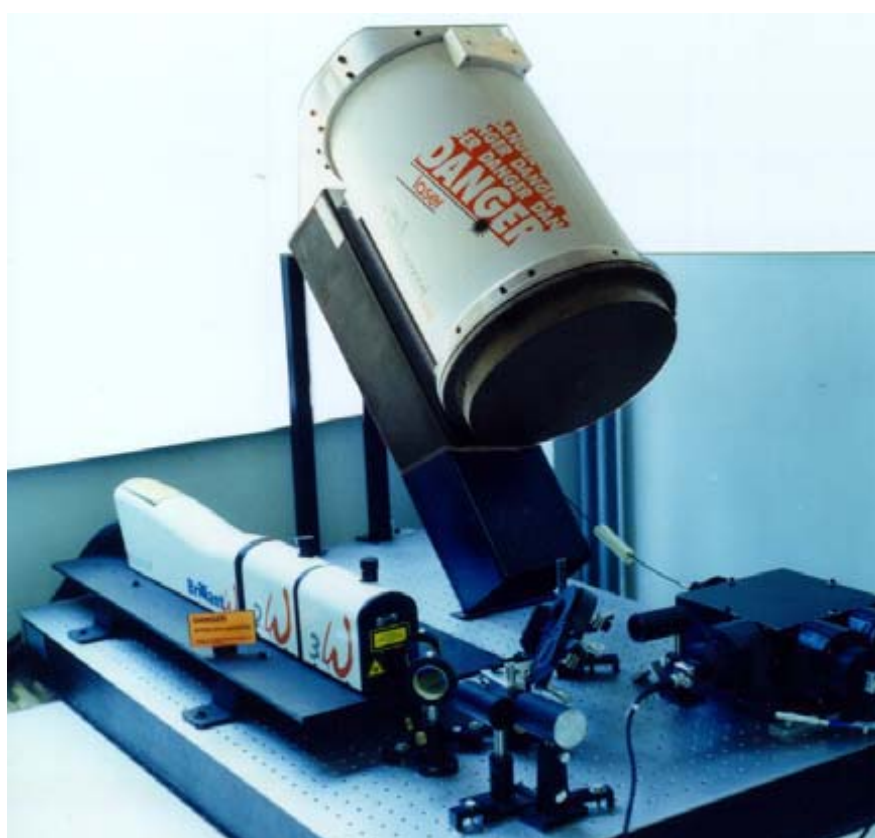
Η πηγή laser είναι συνήθως παλμικής λειτουργίας. Το ενεργειακό περιεχόμενο κάθε παλμού πρέπει να είναι αρκετό ώστε να καλύπτει τυχόν απώλειες λόγω απορρόφησης ή διασποράς της ακτινοβολίας εξασφαλίζοντας έτσι μια επιστρέφουσα ακτινοβολία ικανή προς ανίχνευση. Τιμές ενέργειας της τάξης των 0,1 έως 1 J είναι συνήθως ικανοποιητικές για τη μέθοδο lidar.

Το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης δέσμης laser κυμαίνεται από το υπέρυθρο έως το υπεριώδες και η επιλογή του είναι καθοριστική για το είδος του στοιχείου που θέλουμε να ανιχνεύσουμε. Για την πραγματοποίηση μετρήσεων μεγάλου φάσματος (συνεπώς και πολλών συστατικών) πρέπει το όργανο lidar να έχει τη δυνατότητα μεταβολής του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης δέσμης.

Η υψηλή μονοχρωματικότητα σε κάθε επιλεγμένη συχνότητα εξασφαλίζει μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις. Σε εφαρμογές lidar χρησιμοποιούνται βεβαίως και οι χαμηλότερου κόστους πηγές laser συνεχούς λειτουργίας (continuous wave) αντί των παλμικών πηγών. Σε

τέτοιες περιπτώσεις η πληροφορία της απόστασης πηγής και στόχου εξάγεται μέσω ενός διαμορφωτή συχνότητας (frequency modulator).

Πρέπει να σημειωθεί ότι στα συστήματα lidar αποφεύγονται κατά το δυνατόν πηγές μηκών κύματος ακτινοβολίας και παλμών ενέργειας που μπορούν να προκαλέσουν καταστροφή στο ανθρώπινο μάτι, το οποίο είναι εξαιρετικά ευπαθές στην ακτινοβολία laser. Καταστροφή του αμφιβληστροειδούς χιτώνα μπορεί να προκληθεί από παλμούς ενέργειας της τάξης του 1J και μήκη κύματος στο ορατό του φάσματος ακόμα και σε απόσταση δεκάδων χιλιομέτρων, ενώ ισχυρές συγκεντρώσεις ενέργειας σε οποιαδήποτε μήκη κύματος προκαλούν αλλοίωση του δέρματος και του κερατοειδούς χιτώνα του ματιού.



Σχήμα 6.1 Το σύστημα lidar του ΕΜΠ για την μέτρηση των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα [16].

Βασική συνιστώσα ενός συστήματος lidar αποτελεί ο δέκτης (ανιχνευτής) της ακτινοβολίας που επιστρέφει. Ένας φασματικός αναλυτής αναλύει την επιστρέφουσα ακτινοβολία και επιλέγει μέσω κατάλληλου φίλτρου εκείνα τα μήκη κύματος που περιέχουν πληροφορίες ενώ απορρίπτει όλες τις υπόλοιπες ανεπιθύμητες ακτινοβολίες.

Το επιλεγμένο οπτικό σήμα κατευθύνεται σε ένα φωτοανιχνευτή, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και με κατάλληλη επεξεργασία εξάγεται η πληροφορία που μεταφέρει. Ένα πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η ευαισθησία του ανιχνευτή στην αποτελεσματική ανίχνευση των γενικά πολύ ασθενών εντάσεων της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Ένας αποτελεσματικός ανιχνευτής, κατάλληλος στο ορατό και το υπεριώδες του φάσματος (μήκη κύματος από περίπου 200 έως περίπου 700 nm) είναι ο φωτοπολλαπλασιαστής. Σε μεγαλύτερα μήκη κύματος δηλαδή στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος χρησιμοποιούνται φωτοαγωγάμοι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης γιατί οι φωτοπολλαπλασιαστές είναι αναποτελεσματικοί σε αυτήν την περιοχή του φάσματος.

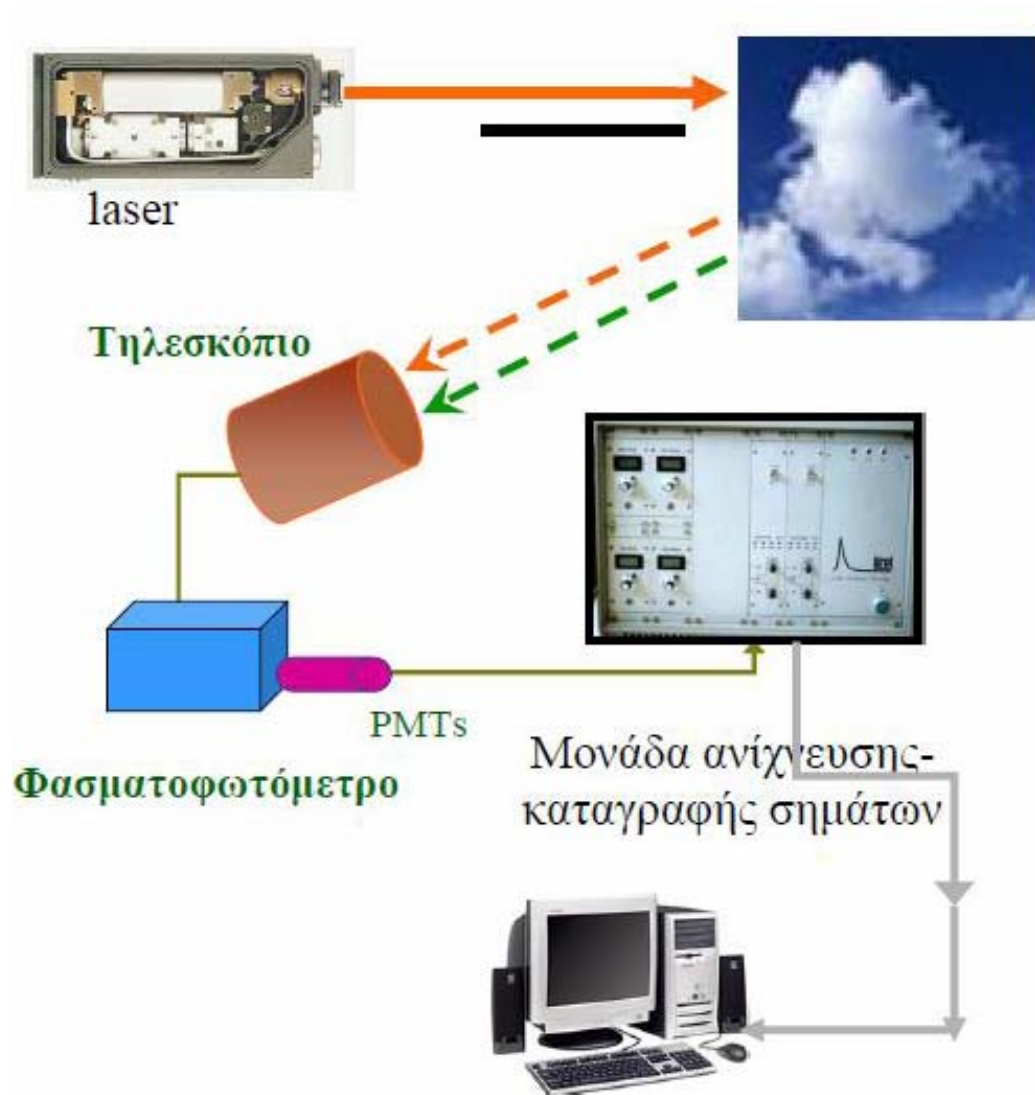
Μία διάταξη lidar περιέχει απαραίτητα ένα φίλτρο στενού εύρους διέλευσης. Το φίλτρο αυτό βοηθάει στον αποκλεισμό της ανεπιθύμητης ακτινοβολίας υποβάθρου η οποία περιορίζεται σε περίπου 0,5 έως 1 nm γύρω από το κεντρικό μήκος κύματος. Η χρήση στενότερων φίλτρων αποφεύγεται για να μειωθεί η πιθανότητα περιορισμού και της δέσμης ενδιαφέροντος.

6.5 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ LIDAR

Η τεχνική της τηλεπισκόπησης με χρήση ακτινοβολίας laser (τεχνική lidar), έχει καθιερωθεί διεθνώς ως μία αποτελεσματική και αξιόπιστη μέθοδος μελέτης και παρακολούθησης των βασικότερων χαρακτηριστικών της ατμόσφαιρας. Εξαιτίας της υψηλής χωρικής (της τάξης των 15-50 m) και χρονικής (της τάξης των 1-15 min) ακρίβειας των μετρήσεων η τεχνική lidar αποτελεί μια πανίσχυρη και πρωτοποριακή μέθοδο παρατήρησης της μεταβολής των σημαντικότερων μετεωρολογικών και ατμοσφαιρικών παραμέτρων κατά ύψος, από την επιφάνεια του εδάφους έως τα 10-20 km, περίπου.

Η τεχνική lidar βασίζεται στην εκπομπή παλμικής ακτινοβολίας laser στην ατμόσφαιρα και ακολούθως, στην καταγραφή της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας laser. Η ατμόσφαιρα αποτελούμενη από άτομα, μόρια, αιωρούμενα σωματίδια (αερολύματα), προκαλεί εξασθένηση της διερχόμενης ακτινοβολίας laser. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από ένα οπτικό τηλεσκόπιο και οδηγείται στο σύστημα λήψης και καταγραφής των σημάτων lidar. Η τεχνική lidar, αναλύοντας τα οπισθοσκεδαζόμενα σήματα που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των συστατικών της ατμόσφαιρας με την ακτινοβολία laser, είναι ικανή να καθορίσει την κατακόρυφη κατανομή των

κυριότερων ρύπων και συστατικών της ατμόσφαιρας με μεγάλη χωρική (~3-7 m) και χρονική ακρίβεια (10-30 s).



Σχήμα 6.2 Τυπική διάταξη συστήματος Lidar [5].

Ένας παλμός laser ισχύος μερικών MW ή TW κατευθύνεται μέσω κατόπτρων στην ατμόσφαιρα. Συχνά, ένα μικρό μέρος αυτού του παλμού (περίπου το 1%) λαμβάνεται ως δείγμα για να καθορίσει τα εξής: το χρόνο αρχής της μέτρησης (ορισμός του μηδενικού χρόνου t_0), το σήμα αναφοράς, το οποίο με το σήμα επιστροφής μπορούν να κανονικοποιηθούν και να δώσουν μια τιμή για την ενέργεια εξόδου, εξαιτίας του γεγονότος ότι η εκπεμπόμενη ενέργεια της δέσμης laser μεταβάλλεται χρονικά, και τον έλεγχο του μήκους κύματος του laser στην περίπτωση χρήσης laser μεταβλητού μήκους κύματος.

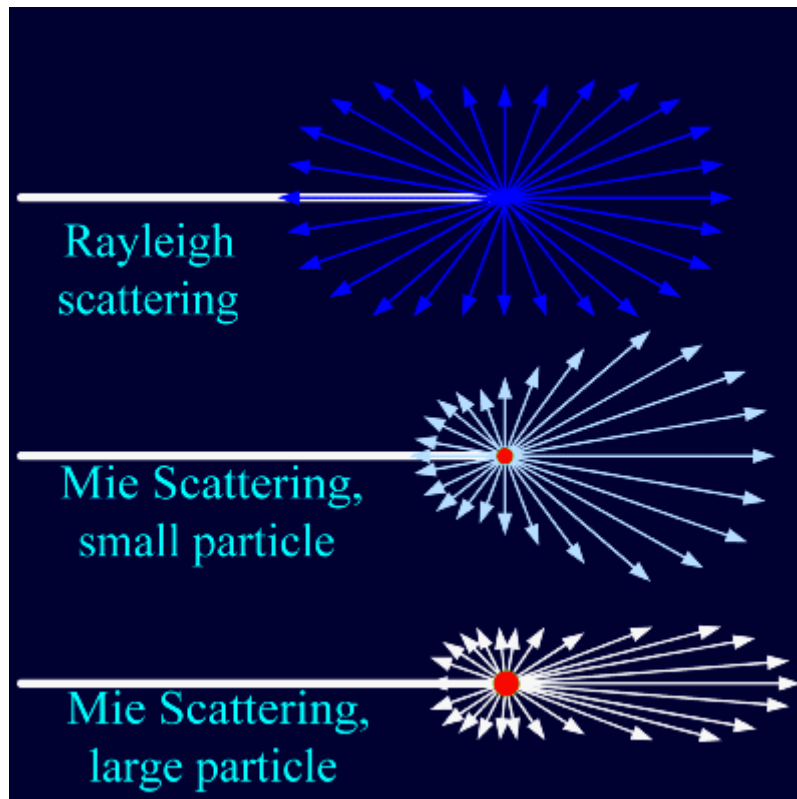
Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές lidar για την τηλεπισκόπηση ατμοσφαιρικών παραμέτρων, οι οποίες βασίζονται σε διαφορετικές αλληλεπιδράσεις της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και των διάφορων συστατικών της υπό μελέτη ατμόσφαιρας. Έτσι υπάρχουν διατάξεις lidar που βασίζονται στη σκέδαση της ακτινοβολίας laser από τα ατμοσφαιρικά μόρια (σκέδαση Rayleigh), στη σκέδαση από τα αερολύματα (σκέδαση Mie), στη σκέδαση Raman, στη σκέδαση συντονισμού, στο φθορισμό, στην απορρόφηση, καθώς και στη διαφορική σκέδαση / απορρόφηση από τα μόρια και τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Η σκέδαση αποτελεί το μηχανισμό κατά τον οποίο οι φωτεινές ακτίνες διασκορπίζονται προς διάφορες κατευθύνσεις όταν προσπέσουν σε μικροσκοπικά σωματίδια ή μεγάλα μόρια αερίων. Η σκέδαση είναι προϊόν πολλαπλής ανάκλασης και εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας, τη συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων.

Μια σύντομη περιγραφή των παραπάνω οπτικών αλληλεπιδράσεων της ακτινοβολίας laser, παρουσιάζεται παρακάτω:

- Σκέδαση Rayleigh: Συμβαίνει όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερο από τις τυπικές διαστάσεις ενός σωματιδίου. Τυπικά παραδείγματα σκέδασης Rayleigh αποτελούν τα μόρια των αερίων της ατμόσφαιρας και των υδρατμών και λαμβάνει χώρα κυρίως στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Η ακτινοβολία laser σκεδάζεται ελαστικά από άτομα ή μόρια, χωρίς αλλαγή στο μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.
- Σκέδαση Mie: Η ακτινοβολία laser σκεδάζεται ελαστικά από μικρά σωματίδια ή αιωρήματα (συγκρίσιμου μεγέθους με το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας), χωρίς αλλαγή στο μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Συμβαίνει κυρίως από τα αερολύματα και τα υδροσταγονίδια, δηλαδή από τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας με διάμετρο συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Εμφανίζεται κυρίως στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας και στο ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα εκεί όπου συγκεντρώνεται και το μεγαλύτερο πλήθος μικροσωματιδίων λόγω ρύπανσης. Η σκέδαση Mie αν χρησιμοποιηθεί ως βάση ανιχνευτικών οργάνων χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή ικανότητα ανίχνευσης ύλης σωματιδιακής φύσης όπως σκόνη, σταγονίδια ύδατος, αερολύματα κ.τ.λ.

- Σκέδαση Raman: Συμβαίνει όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερο από τις τυπικές διαστάσεις ενός σωματιδίου όπως και η σκέδαση Rayleigh. Η ακτινοβολία laser σκεδάζεται ανελαστικά από τα μόρια με μετατόπιση στο μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Δηλαδή τα μήκη κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μπορεί να είναι μεγαλύτερα ή μικρότερα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η τεχνική που χρησιμοποιεί τη σκέδαση Raman για τη μελέτη της δομής της ύλης είναι γνωστή ως φασματοσκοπία Raman.
- Σκέδαση συντονισμού: Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας laser συμπίπτει με τη συχνότητα συγκεκριμένης ενεργειακής μετάπτωσης του ατόμου. Το άτομο διεγείρεται, και κατόπιν επανεκπέμπει ακτινοβολία αποδιεγειρόμενο, χωρίς μετατόπιση στο μήκος κύματος.
- Φθορισμός: Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας laser συμπίπτει με τη συχνότητα συγκεκριμένης ενεργειακής μετάπτωσης του ατόμου, απορροφάται μερικώς και κατόπιν επανεκπέμπεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Αυτή η ακτινοβολία λόγω αποδιέγερσης της ύλης εμπεριέχει σημαντικές πληροφορίες για την ταυτότητά της.
- Απορρόφηση: Η δέσμη της ακτινοβολίας laser εξασθενεί, λόγω σύμπτωσης του μήκους κύματος με ζώνη απορρόφησης του εν λόγω μορίου. Αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης εφόσον το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται τελικά από το στόχο. Το ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος είναι διαφορετικό για κάθε μόριο ή άτομο. Έτσι μετρώντας την απορρόφηση μιας δέσμης συγκεκριμένης συχνότητας μπορούμε να εξαγάγουμε συμπεράσματα τόσο για το είδος όσο και για τη συγκέντρωση του είδους στον υπό ανάλυση στόχο.
- Διαφορική σκέδαση και απορρόφηση: Η διαφορική εξασθένιση δύο ακτινών laser, όπως προκύπτει από τα οπισθοσκεδαζόμενα σήματα, όταν η συχνότητα της μίας ακτίνας συμπίπτει με τη συχνότητα γνωστής μοριακής μετάπτωσης, ενώ η συχνότητα της άλλης είναι ακριβώς μετά ή πριν από αυτή τη χαρακτηριστική συχνότητα.



Σχήμα 6.3 Σκέδαση Rayleigh και Mie [3].

Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα μόρια των χημικών ενώσεων που βρίσκονται σε αέρια φάση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος της περιοχής του φάσματος. Η απορρόφηση της ενέργειας συμβαίνει σε μήκη κύματος τα οποία αντιστοιχούν στις γραμμές απορρόφησης (absorption bands).

Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα αερολύματα της ατμόσφαιρας εξαρτάται από το μέγεθός τους και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και καθορίζεται από φαινόμενα πόλωσης. Άρα, η πολωσιμότητα ενός αερολύματος είναι αυτή που καθορίζει τον τρόπο που αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία.

Για μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας από 0.3 έως 0.9 η απορρόφηση της ατμόσφαιρας είναι πολύ μικρή όταν δεν υπάρχουν αερολύματα. Η ύπαρξη αερολυμάτων αυξάνει την απορρόφηση και τη σκέδαση της ακτινοβολίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση που το ύψος του ήλιου είναι χαμηλά, η ορατή ακτινοβολία σκεδάζεται και ανακλάται σε μεγάλο βαθμό από τα αερολύματα (καπνός, σκόνη) ενώ η θερμική ακτινοβολία της γήινης επιφάνειας υφίσταται σημαντική απορρόφηση μόνο στην περίπτωση πολύ μεγάλων συγκεντρώσεων των αερολυμάτων.

Ανάλογα με το φυσικό μηχανισμό που χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί μία μέτρηση, τα συστήματα lidar είναι δυνατόν να καταταχθούν σε επιμέρους κατηγορίες τις οποίες αναφέρουμε παρακάτω:

- Lidar οπισθοσκέδασης
- Lidar απορρόφησης
- Lidar Raman
- Lidar φθορισμού
- Lidar Doppler

6.6 Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΟΥ LIDAR

Οι οπτικές αλληλεπιδράσεις με τα συστατικά της ατμόσφαιρας προκαλούν την εξασθένιση της εκπεμπόμενης ακτίνοβολία σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer. Ο συντελεστής εξασθένισης, α , μπορεί να γραφεί ως άθροισμα επιμέρους συντελεστών που προξενούν την εξασθένιση και οφείλονται στις διάφορες οπτικές αλληλεπιδράσεις που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η ευαισθησία της τηλεπισκόπησης με τη χρήση laser εξαρτάται άμεσα από την σχετική ένταση των παραπάνω οπτικών διεργασιών, όπως αυτές εκφράζονται στην εξίσωση του lidar.

Η εξίσωση του lidar ορίζει ότι στην πιο απλή του μορφή το ανιχνευόμενο, από το lidar, σήμα μπορεί να γραφτεί ως:

$$P(R) = K \cdot G(R) \cdot \beta(R) \cdot T(R) \quad (6.1)$$

όπου η ισχύς P που λαμβάνεται από απόσταση R σχηματίζεται από τέσσερις παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας K περιλαμβάνει την απόδοση του συστήματος, ο δεύτερος $G(R)$ περιγράφει τη γεωμετρία της μέτρησης. Αυτοί οι δύο παράγοντες προσδιορίζονται απόλυτα από τη διάταξη και, επομένως, είναι δυνατόν να ελεγχθούν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Η πληροφορία που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα και, επομένως, όλες οι υπό μέτρηση ποσότητες περιέχονται στους δύο επόμενους παράγοντες της παραπάνω εξίσωσης. Ο όρος $\beta(R)$ είναι ο συντελεστής οπισθοσκέδασης σε απόσταση R και είναι η κύρια ατμοσφαιρική παράμετρος που καθορίζει την ισχύ του σήματος lidar. Περιγράφει την ικανότητα της ατμόσφαιρας να σκεδάζει το φως πίσω στη διεύθυνση από την οποία προήλθε. Ο συντελεστής οπισθοσκέδασης είναι μία ειδική τιμή του συντελεστή σκέδασης για γωνία σκέδασης $\theta=180^\circ$.

Ο παράγοντας $T(R)$ είναι ο όρος εκπομπής και περιγράφει πόσο φως χάνεται κατά τη διαδρομή από και προς το lidar. Τόσο το $\beta(R)$ όσο και το $T(R)$ εξαρτώνται από τη σύσταση της ατμόσφαιρας και είναι αντικείμενα διερεύνησης και άγνωστα για το πειραματιστή.

Για την επίλυση της εξίσωσης του lidar έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές επίλυσης και έχουν προταθεί αναλυτικοί αλγόριθμοι αντιστροφής του σήματος με σκοπό τον υπολογισμό του συντελεστή εξασθένησης και του συντελεστή οπισθοσκέδασης.

6.7 LIDAR ΟΠΙΣΘΟΣΚΕΔΑΣΗΣ

Αποτελείται από δύο μέρη, έναν πομπό και έναν δέκτη ακτινοβολίας. Η πηγή ακτινοβολίας ενός συστήματος lidar οπισθοσκέδασης είναι ένα laser παλμικής συνήθως λειτουργίας. Η ενέργεια ανά παλμό πρέπει να είναι αρκετή για να αντισταθμίσει τυχόν απώλειες λόγω απορρόφησης ή διασποράς της ακτινοβολίας και να εξασφαλίσει ότι το σήμα που επιστρέφει είναι αρκετά ισχυρό για να ανιχνευθεί. Τυπικές τιμές της εκπεμπόμενης ενέργειας είναι τα 0.11 Joule/παλμό. Το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το είδος των ατμοσφαιρικών συστατικών που θέλουμε να ανιχνεύσουμε και κυμαίνεται από το υπεριώδες (0.26 μm) έως το μέσο υπέρυθρο (12 μm).

Ορισμένα συστήματα lidar απαιτούν όχι σταθερό, αλλά μεταβλητό μήκος κύματος, για την πραγματοποίηση μετρήσεων σε διαφορετικά μήκη κύματος για μεγιστοποίηση της αξιοπιστίας της λαμβανόμενης μέτρησης. Ένα σημαντικό σημείο είναι το φασματικό εύρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας laser που πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Αυτό εξασφαλίζει ακτινοβολία υψηλής μονοχρωματικότητας και κατά συνέπεια μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία στις λαμβανόμενες μετρήσεις.

Ακολουθώς, η εκπεμπόμενη δέσμη laser κατευθύνεται μέσω ενός οπτικού συστήματος κατόπτρων στον υπό εξέταση ατμοσφαιρικό στόχο. Συνήθως, ένα μικρό μέρος της δέσμης laser χρησιμοποιείται πριν εγκαταλείψει το σύστημα για την συνεχή καταγραφή της ενέργειας του εκπεμπόμενου παλμού, του μήκους κύματος, καθώς και για να σηματοδοτήσει την χρονική έναρξη του καταγραφικού συστήματος των σημάτων lidar (trigger). Το σύστημα λήψης συλλέγει την ακτινοβολία laser που οπισθοσκεδάζεται από τον ατμοσφαιρικό στόχο μέσω ενός οπτικού συστήματος (συνήθως ένα οπτικό τηλεσκόπιο).

Η ακτινοβολία αυτή οδηγείται, ακολούθως, σε ένα φασματικό αναλυτή ο οποίος αναλύει το σήμα στα διάφορα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται, με τελικό σκοπό να επιλεγεί εκείνο το μήκος κύματος που περιέχει πληροφορίες και να αποκοπεί οποιαδήποτε άλλη ανεπιθύμητη ακτινοβολία (π.χ. ακτινοβολία ατμοσφαιρικού υποβάθρου). Το επιλεγμένο οπτικό σήμα, στη συνέχεια, οδηγείται με ένα σύστημα φακών σε ένα φωτοανιχνευτή για να μετατραπεί σε ηλεκτρικό σήμα και να ακολουθήσει η κατάλληλη επεξεργασία του για την εξαγωγή των πληροφοριών που αυτό εμπεριέχει.

6.8 DOPPLER WIND LIDAR

Η αλλαγή στη συχνότητα της ακτινοβολίας όπως την αντιλαμβανόμαστε όταν η πηγή ή ο δέκτης κινούνται ο ένας προς τον άλλον είναι ένα γνωστό φαινόμενο. Το φαινόμενο αυτό πρώτα περιγράφηκε από τον αυστριακό φυσικό Christian Doppler (1803-1853) για τα ακουστικά κύματα, το οποίο ισχύει και για ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

Αν η αλλαγή της συχνότητας μπορεί να μετρηθεί, τότε μπορεί να διευκρινιστεί και η σχετική ταχύτητα ως προς το δέκτη, με γνωστή την ταχύτητα της ακτινοβολίας στο αντίστοιχο μέσο. Από τη στιγμή που είναι γνωστή η ταχύτητα του φωτός στον αέρα και στο κενό με μεγάλη ακρίβεια, το οπτικό φαινόμενο Doppler καθίσταται ιδανικό για την απομακρυσμένη μέτρηση της ταχύτητας μακρινών αντικειμένων. Αν το αντικείμενο δεν πηγαίνει κατευθείαν προς το παρατηρητή ή δεν απομακρύνεται από αυτόν, τότε η χρήση του οπτικού φαινομένου Doppler παρέχει ένα παράγοντα της ταχύτητας του αντικειμένου κατά μήκος του πεδίου ορατότητας.

Είναι φανερό ότι για τη μέτρηση της ταχύτητας του αντικειμένου πρέπει να εκπεμφθεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αυτή είναι η περίπτωση των αστέρων και των γαλαξιών. Ίσως η πιο εντυπωσιακή εφαρμογή του οπτικού φαινομένου Doppler είναι ο προσδιορισμός της μετατόπισης του φωτός των απομακρυσμένων αστέρων, πηγαίνοντας προς όλο και μεγαλύτερα μήκη κύματος, που οδήγησαν στη τωρινή αντίληψη του ότι το σύμπαν διαστέλλεται.

Λόγω του ότι η σχετική μετατόπιση των οπτικών συχνοτήτων, $\Delta f/f$, είναι ανάλογο του v/c , δηλαδή ο λόγος της ταχύτητας v του αντικειμένου προς τη ταχύτητα του φωτός c , και λόγω του ότι οι πολύ απομακρυσμένοι αστέρες απομακρύνονται γρήγορα, αυτές οι μετρήσεις ήταν σχετικά εύκολο να πραγματοποιηθούν.

Ο προσδιορισμός των ταχυτήτων στη Γη και στη γήινη ατμόσφαιρα είναι πιο δύσκολος για δύο λόγους. Πρώτον, τα αντικείμενα

των οποίων η ταχύτητα πρέπει να μετρηθεί πρέπει να εξαναγκαστούν να εκπέμπουν ακτινοβολία. Αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί ρίχνοντας πάνω τους φως. Δεύτερον, η μετατόπιση της ακτινοβολίας που επιστρέφει ως προς την ακτινοβολία που μεταδίδεται πρέπει να προσδιοριστεί. Οι ταχύτητες που μας απασχολούν στη Γη ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με το αντικείμενο και το σκοπό. Οι ταχύτητες μεταξύ του 0.1 έως 100 m/s της κίνησης των αέριων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, σε σχέση με τη ταχύτητα του φωτός 3×10^8 m/s. Αυτό δεν είναι εύκολο να μετρηθεί εκτός αν χρησιμοποιηθούν πολύ στενές φασματικές γραμμές και εξειδικευμένος εξοπλισμός.

Παρόλο που οι μετρήσεις του οπτικού φαινομένου Doppler ασχολούνται με μία πληθώρα επίγειων εφαρμογών, εδώ θα ασχοληθούμε αποκλειστικά με τη μέτρηση της μετακίνησης των αέριων μαζών, ή του αέρα και των αναταράξεων, ως αποτέλεσμα της παρατήρησης των αιωρούμενων σωματιδίων.

Σε σύγκριση με άλλες μετρήσεις Doppler, οι μετρήσεις Doppler για τον άνεμο έχουν το εξής πρόβλημα: ο φωτισμός του αέρα ακόμα και από πολύ δυνατές πηγές επιστρέφει πολύ αδύναμα σήματα και γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να αναλυθούν όχι μόνο ως προς το μήκος κύματός τους αλλά και ως προς την απόσταση.

6.9 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΟ DOPPLER LIDAR

Οι αισθητήρες του Doppler lidar έχουν μία μοναδική ικανότητα να παράγουν υψηλής ανάλυσης 3D κατανομές των δεδομένων του ανέμου και των αιωρούμενων σωματιδίων από επίγειες ή, ακόμα, και από αερομεταφερόμενες εφαρμογές. Με τη κατάλληλη επεξεργασία, τα δεδομένα αυτά μπορούν να φανούν πολύ χρήσιμα για την ανίχνευση και τον εντοπισμό και να μας δώσουν διάφορες πληροφορίες για την έκταση και την πυκνότητα των πολύ επικίνδυνων αερολυμάτων. Τα δεδομένα των αερολυμάτων αναλύονται για να ανιχνεύσουν ανομοιομορφίες, και τα δεδομένα του ανέμου και των αναταράξεων χρησιμοποιούνται για τη παροχή βραχυπρόθεσμων προβλέψεων της διάδοσης των νεφών.

Χρησιμοποιώντας αυτά τα δεδομένα στα μοντέλα της διασποράς των νεφών μπορούμε να προβλέψουμε τη διασπορά και τη διάδοσή τους σε μεγαλύτερες χρονικές περιόδους.

Η εταιρία Coherent Technologies ανέπτυξε και έβαλε σε λειτουργία ένα Doppler Lidar το λεγόμενο “WindTracer” στο Dugway Proving Ground, ένα στρατόπεδο της πόλης Utah των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, το Σεπτέμβριο του 2000. Ο πρωταρχικός σκοπός του προγράμματος του συγκεκριμένου lidar ήταν να μπορεί να

εντοπίζει και να παρακολουθεί εξ' αποστάσεως τα αερολύματα και τα χημικά νέφη, ενώ, ταυτόχρονα, θα μπορούσε να μετράει τη κατάσταση του τοπικού ανέμου με τέτοιο τρόπο ώστε οι προβλέψεις για τη διασπορά του νέφους και της μεταφοράς να βελτιώνονται.

6.10 ΠΗΓΕΣ ΘΟΡΥΒΟΥ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ LIDAR

Ως θόρυβος στην τεχνική lidar μπορούν να θεωρηθούν τα λανθασμένα σήματα, τα οποία μειώνουν τη ακρίβεια μίας μέτρησης ή ακόμα μπορούν και να καλύπτουν πλήρως το πραγματικό σήμα. Ο θόρυβος στα συστήματα lidar μπορεί να έχει οπτική ή και θερμική προέλευση.

Στην τεχνική lidar, τέσσερα είναι τα σημαντικότερα είδη θορύβου:

- Ο θόρυβος του σήματος (κβαντικός θόρυβος) που οφείλεται στις στατιστικές διακυμάνσεις του σήματος της λαμβανόμενης ακτινοβολίας laser,
- Ο θόρυβος υποβάθρου που οφείλεται στις στατιστικές διακυμάνσεις της ακτινοβολίας του ατμοσφαιρικού υποβάθρου
- Ο θόρυβος λόγω του ρεύματος σκότους που οφείλεται στη θερμική δημιουργία των ρευμάτων μεταφοράς στα ηλεκτρονικά μέρη της διάταξης μας, με την απουσία οπτικού σήματος,
- Ο θερμικός θόρυβος που οφείλεται στη θερμική διαταραχή των ρευμάτων μεταφοράς.

Η ακτινοβολία υποβάθρου, συνήθως κυριαρχεί στα άλλα είδη θορύβου, κάτι που συμβαίνει στις περισσότερες των περιπτώσεων. Είναι επίσης σημαντικό να αντιληφθούμε ότι για μετρήσεις Raman και φθορισμού η ακτινοβολία υποβάθρου μπορεί να περιέχει μια συνιστώσα, που να προέρχεται από τη σκέδαση της δέσμης laser, αν η φασματική απόρριψη της συνιστώσας της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας laser δεν είναι ικανοποιητική.

6.11 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIDAR

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής lidar σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές μέτρησης ατμοσφαιρικών ρύπων είναι:

- Μέτρηση από απόσταση χωρίς αλλοίωση του μετρούμενου δείγματος.

- Μετρήσεις με μεγάλη χωρική (5-1000 m) και χρονική (1-10 s) ακρίβεια.
- Μέτρηση σε πολύ μεγάλες αποστάσεις (από μερικά μέτρα έως 100-120 χιλιόμετρα).
- Μέτρηση σε πραγματικό χρόνο και συνεχή καταγραφή της κατακόρυφης και οριζόντιας κατανομής ρύπων με παράλληλη λήψη μετρήσεων σε 1, 2 και 3 διαστάσεις στο χώρο.
- Ικανότητα μέτρησης πολλαπλών ρυπαντών ταυτόχρονα.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αναγνωρίζεται σήμερα σαν ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα σε εθνικό και διεθνές επίπεδο. Οι ρύποι που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες μαζί με αυτούς που προέρχονται από φυσικές πηγές έχουν προκαλέσει πολύ σημαντικά προβλήματα σε τοπικό και παγκόσμιο επίπεδο με άμεσο αντίκτυπο στην δημόσια υγεία και τη φυσική ισορροπία του πλανήτη.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται όξυνση του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη συνεχή παρακολούθηση και καταγραφή των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων. Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες μετρητικές τεχνικές. Οι τεχνικές αυτές χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις δειγματοληπτικές και τις τεχνικές τηλεπισκόπησης. Βασικοί στόχοι είναι η ορθή ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ρύπων.

Οι δειγματοληπτικές τεχνικές βασίζονται στην λήψη δειγμάτων από την ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων αυτών και η ανίχνευση των διαφόρων ρύπων βασίζεται στις ιδιαίτερες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

Οι τεχνικές τηλεπισκόπησης βασίζονται στη φασματοσκοπική ανάλυση ακτινοβολίας που διέρχεται μέσα από την ατμόσφαιρα. Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να προέρχεται είτε από φυσικές είτε από τεχνητές πηγές.

Η μέθοδος της διαφορικής οπτικής φασματοσκοπίας απορρόφησης εφαρμόζεται σε μετρήσεις από το έδαφος της άμεσης συνιστώσας της ηλιακής ακτινοβολίας, δηλαδή της φασματικής πυκνότητας ροής της ηλιακής ακτινοβολίας σε επιφάνεια κάθετη στη διεύθυνση διάδοσής της.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των laser έδωσε ιδιαίτερη ώθηση στις τεχνικές τηλεπισκόπησης με την τεχνική lidar. Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ρύπων βασίζεται στις διαφορετικές οπτικές ιδιότητές τους δηλαδή στον διαφορετικό τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν με την ακτινοβολία laser προκαλώντας σκέδαση ή απορρόφηση της ακτινοβολίας.

Η μέθοδος lidar επιτρέπει την μέτρηση των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων από απόσταση παρουσιάζοντας μία πολύ μεγάλη σειρά από πλεονεκτήματα. Με τη μέθοδο lidar δίνεται η δυνατότητα μέτρησης με μεγάλη ακρίβεια πολλών διαφορετικών ρυπαντών σε πολύ μεγάλες αποστάσεις.

Στην εποχή μας αποτελεί το ισχυρότερο όπλο που διαθέτουμε για την συνεχή παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1] Γεντεκάκης Ι., Ατμοσφαιρική Ρύπανση, εκδόσεις Κλειδάριθμος 2010.
- 2] Ζάνης Π., Σημειώσεις για την Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας, ΑΠΘ 2008.
- 3] Ζαφειράτου Η., Μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων με επίγειες τεχνικές - συσχέτιση τους με ανεμολογικά δεδομένα – εφαρμογή στο αιολικό πάρκο Λαυρίου, ΕΜΠ 2013.
- 4] Θεοδοροπούλου Μ., Τεχνολογία Ρύπανσης, Τμήμα Μηχανολογίας, ΤΕΙ Πατρών.
- 5] Καζαντζίδης Α., Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- 6] Καψημάλη Δ., Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ 2008.
- 7] Μαντάς Ε., Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ 2010.
- 8] Μασσαρά Β., Ερευνητική Εργασία Εξειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών 2011.
- 9] Μπάης Α., Μελάς Δ. και Μπαλής Δ., Ατμοσφαιρική Τεχνολογία, ΑΠΘ 2011.
- 10] Μπενής Μ., Φυσική των Laser, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2011.
- 11] Svelto O., Αρχές των Lasers, εκδόσεις Συμμετρία 1986.
- 12] <http://wikipedia.org>
- 13] <http://www.tovima.gr>
- 14] <http://hygiene.upatras.gr/>
- 15] <http://www.ban.gr>
- 16] <http://www.physics.ntua.gr/~papayannis/>
- 17] <http://imk-ifu.fzk.de/647.php>