

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΝΟΣ ΔΙΑΔΟΣΙΜΕΤΡΟΥ-ΦΘΟΡΙΣΙΜΕΤΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Δρακόπουλος Π.

Τμήμα Οπτικής, ΤΕΙ Αθήνας, pdrak@teiath.gr

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται ο σχεδιασμός, ανάπτυξη σε συνθήκες εργαστηρίου, απόδοση και βαθμονόμηση ενός φθηνού αλλά ταυτόχρονα αξιόπιστου συνδυασμού οργάνου μέτρησης εξασθένησης δέσμης και φθορισμού για καταγραφή παραμέτρων του παράκτιου θαλάσσιου περιβάλλοντος. Δεδομένου ότι αυτές οι παράμετροι είναι δείκτες της υγείας του παράκτιου οικοσυστήματος, φθηνά οπτικά όργανα γίνονται πολύτιμα εργαλεία για δραστηριότητες όπως η παράκτια μηχανική, ιχθυοκαλλιέργειες, και παρατηρήσεις ποιότητας θαλάσσιου νερού σε παραλίες αναψυχής.

Λέξεις κλειδιά: οπτικά όργανα, θαλάσσια οπτική.

DEVELOPMENT OF TRANSMITTANCE AND FLUORESCENCE METER FOR MONITORING THE QUALITY OF COASTAL WATERS

Drakopoulos P.

Department of Optics, TEI of Athens, pdrak@teiath.gr

Abstract

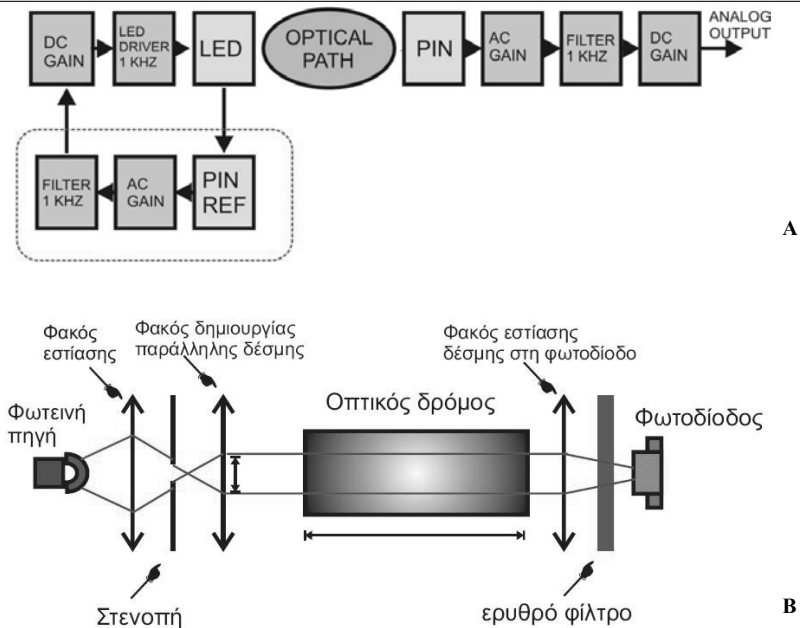
We describe here the design, laboratory implementation performance testing and calibration of a combined inexpensive yet reliable beam attenuation and fluorescence meter for coastal ocean environmental monitoring. Given that these parameters are indicators of coastal ecosystem health, low-cost optical instruments become valuable tools for activities such as coastal engineering, fish-farming and water quality monitoring in recreation areas.

Keywords: optical instruments, marine optics.

1. Εισαγωγή

Οι εγγενείς οπτικές ιδιότητες του θαλάσσιου νερού (εξασθένηση, απορρόφηση, σκέδαση, φθορισμός), εξαρτώνται άμεσα από (και αντανακλούν) την ποιότητά του. Πιο συγκεκριμένα, η εξασθένηση δέσμης φωτός συνδέεται με τη διαύγεια του θαλάσσιου νερού ενώ ο φθορισμός στο κόκκινο με τη συγκέντρωση της χλωροφύλλης. Η συνεχής καταγραφή τους σε περιοχές με πιθανή επιβάρυνση (ιχθυοκαλλιέργειες, λιμάνια, κοίτες ποταμών) είναι απαραίτητη για τον έλεγχο του μεγέθους ρύπανσης και διασφάλισης της καθαρότητάς του θαλάσσιου νερού (Dickey *et al.*, 2006). Τα υπάρχοντα οπτικά όργανα (προέλευσης εξωτερικού) χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγάλο κόστος και η διάδοσή τους είναι περιορισμένη κυρίως σε εξειδικευμένους ερευνητικούς φορείς (Orwin & Smart, 2005). Στα πλαίσια του προγράμματος Αρχιμήδης στο ΤΕΙ της Αθήνας, αναπτύχθηκε πειραματική διάταξη σε συνθήκες εργαστηρίου που μετράει την εξασθένηση και τον φθορισμό (προκαταρκτική παρουσίαση στα Drakopoulos *et al.*, 2007 α, β). Γνώμονας για το σχεδιασμό και την επιλογή των υλικών ήταν το χαμηλό κόστος. Προφανώς η ελαχιστοποίηση του κόστους επηρεάζει και το βαθμό ακριβείας και το εύρος των μετρήσεων, γεγονός όμως που είναι απόλυτα συμβατό με το μη ερευνητικό αλλά απλά ενδεικτικό - ελεγκτικό χαρακτήρα της διάταξης. Τα τελικά αποτελέσματα της ανάπτυξης και βαθμονόμησης της διάταξης παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία.

2. Υλικά και Μέθοδοι



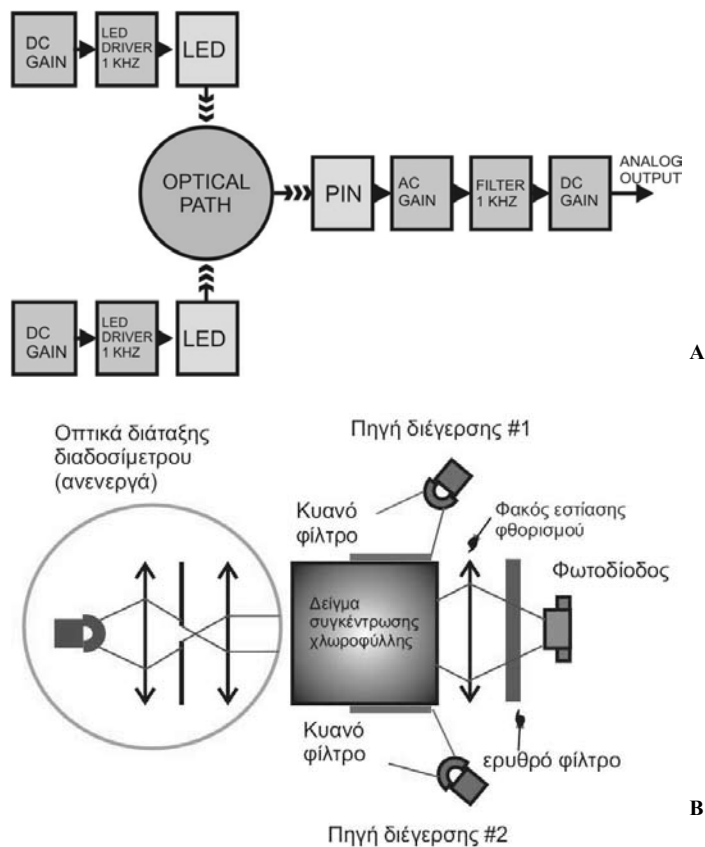
Εικ. 1: (α) Οπτικό διάγραμμα του διαδοσίμετρου. (β) Λογικό διάγραμμα της διάταξης.

Η συγκέντρωση αιωρούμενου υλικού στο θαλάσσιο νερό συσχετίζεται γραμμικά με το συντελεστή εξασθένησης δέσμης φωτός που διαδίδεται μέσα στο συγκεκριμένο δείγμα (Jerlov, 1976). Το οπτικό μέρος του διαδοσίμετρου (Εικ. 1α) αποτελείται από τη πηγή φωτός, ένα ultra-bright LED με δυνατότητα εκπομπής 3000 mcd στα 660 nm (κόκκινο) όπου η απορρόφηση του gelbstoff είναι αμελητέα. Ο κώνος φωτός που εκπέμπεται έχει γωνία 20° και με ένα σύστημα φακών και στενοπής σχηματίζεται μία παράλληλη δέσμη διαμέτρου 15 mm. Η δέσμη διασχίζει έναν οπτικό δρόμο εξασθένησης μήκους 130 mm και επανεστιάζεται σε μία φωτοδιόδο πυριτίου με ενεργή επιφάνεια 5 mm προστατευμένη με ένα διχροϊκό κόκκινο φίλτρο ώστε να ελαχιστοποιηθεί η παράσιτη ακτινοβολία.

Το αναλογικό ηλεκτρονικό μέρος της διάταξης εμπεριέχει πηγή ρεύματος τροφοδοσίας του LED που εξασφαλίζει σταθερότητα της φωτεινής έντασης διαμορφωμένο στο 1 KHz (Εικ. 1β). Η ανάστροφα πολωμένη φωτοδιόδος είναι συνδεδεμένη με τελεστικό ενισχυτή σε λειτουργία trans-impedance για γραμμική απόκριση στη φωτεινή ροή. Στη συνέχεια το σήμα ενισχύεται περαιτέρω με ένα τελεστικό ακριβείας και φιλτράρεται με ένα μικρού εύρους δεύτερης τάξης και πολλαπλής ανάδρασης φίλτρο (1 KHz). Έτσι οι επιπτώσεις από μεταβολές της έντασης του περιβάλλοντος φωτός και κάθε τύπου υψηλής συχνότητας θορύβου απαλείφεται επαρκώς σε αυτό το στάδιο επιλεκτικής απολαβής. Η έξοδος αυτού του σήματος περνάει από ένα χαμηλής ισχύος και μεγάλης ακριβείας μετατροπέα πραγματικού rms σε συνεχές. Το τελικό στάδιο του αναλογικού κυκλώματος είναι υπεύθυνο για την ενίσχυση του συνεχούς σήματος σε όρια 0-5 V ώστε να οδηγηθεί σωστά το κύκλωμα ψηφιοποίησης (ADC 12 bit). Η μετρούμενη τάση μεταβάλλεται γραμμικά με την ένταση της προσπίπτουσας διαμορφωμένης ακτινοβολίας στην φωτοδιόδο. Όλα τα κυκλώματα τροφοδοτούνται από μία μόνο μπαταρία 12 V (χρήση τεχνικής φανταστικής γείωσης).

Ο εντοπισμός και καταμέτρηση αλγών (φυτοπλαγκτόν) και κυανοβακτηριδίων στο θαλάσσιο

νερό γίνεται *in vivo* με τη μέθοδο του φθορισμού. Η χλωροφύλλη-*a*, που εμπεριέχεται στους χλωροπλάστες των παραπάνω κύτταρων, απορροφάει μπλε φως και εκπέμπει (φθορίζει) κόκκινο. Τα φθορισόμετρα μετρούν τη συγκέντρωση της χλωροφύλλη-*a* με την εκτομπή δέσμης διέγερσης στο μπλε και εντοπισμό του φθορισμού στα 685 nm του οποίου η ένταση εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση. Στο συγκεκριμένο φθορισόμετρο, η διέγερση επιτυγχάνεται με δύο ultra-bright LED που εκπέμπουν στα 470 nm (μπλε). Τα LED είναι τοποθετημένα κάθετα στον άξονα ανίχνευσης φθορισμού (Εικ. 2α). Εκπέμπουν κώνο φωτός 15° ο οποίος εισέρχεται στο δείγμα που βρίσκεται σε γυάλινο σωλήνα διαμέτρου 12 mm αφού περάσει από μπλε διχροϊκό φίλτρο ώστε να απαλοιφθεί η μικρή κόκκινη συνιστώσα του φάσματός του. Το ενεργό παράθυρο ανίχνευσης και καταγραφής φθορισμού έχει διάμετρο ~ 1 cm. Τα οπτικά του δέκτη αλλά και το ηλεκτρονικό μέρος παραμένουν ίδια με αυτά του διαδοσίμετρου.

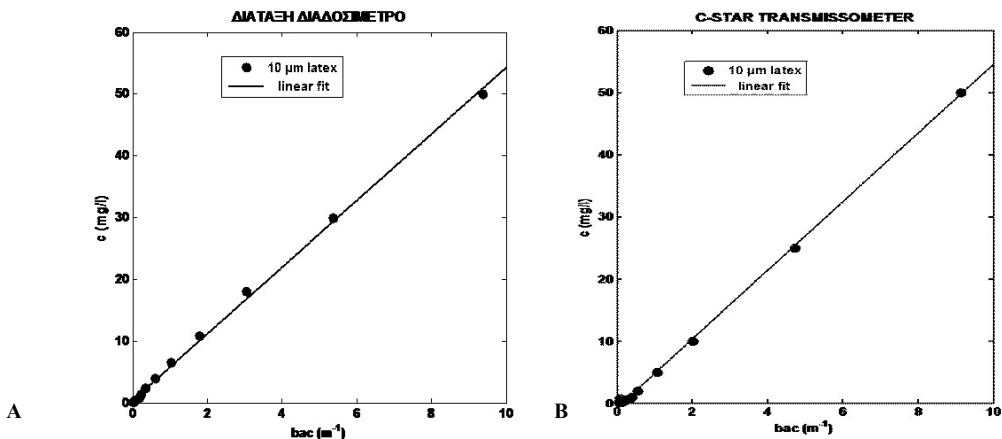


Εικ 2: (α) Οπτικό μέρος του φθορισόμετρου (β) Λογικό διάγραμμα της διάταξης.

3. Αποτελέσματα

Η γραμμικότητά του διαδοσίμετρου στην αρχή ελέγχθηκε με φίλτρο μεταβλητής ουδέτερης οπτικής πυκνότητας στη θέση του οπτικού δρόμου και στη συνέχεια η βαθμονόμηση και ο έλεγχος των επιδόσεων του οργάνου έγινε με αιωρήματα μεταβλητής συγκέντρωσης σφαιριδίων latex διαμέτρου

10 microns (συμβατά με αργιλώδη αιωρούμενα ιζήματα). Η συγκέντρωση αιωρούμένων σωματιδίων στις παράκτιες περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου κυμαίνεται από ~ 100 mg/l στις εκβολές των ποταμών μέχρι 5-10 mg/l σε τυπικά παράκτια νερά. Έτσι οι συγκεντρώσεις c που μετρήθηκαν είχαν εύρος τιμών από 125 mg/l έως 0 mg/l (απιονισμένο νερό). Η διαδικασία περιλάμβανε την παρασκευή ενός αρχικού αιωρήματος σκεδασθή στα 500 mg/l το οποίο διαδοχικά διαλύθηκε προσθέτοντας απιονισμένο νερό για να παραχθούν αρκετά δείγματα. Πριν από κάθε μέτρηση, έντονη ανάδευση εξασφάλιζε το ότι τα σωματίδια παρέμεναν σε συνεχή αιώρηση. Με αιώρημα στο δοχείο, η τάση εξόδου της διάταξης V_{sig} έχει κατώτατο όριο την τιμή V_{dark} (αντιστοιχεί στην τιμή όταν η δέσμη εμποδίζεται να φτάσει στη φωτοδιόδο και ανώτερο V_{ref} (αντιστοιχεί στην τιμή όταν το δείγμα είναι απιονισμένο νερό). Τότε ισχύει $bac = -1/x \ln[(V_{sig} - V_{dark}) / (V_{ref} - V_{dark})]$ όπου bac είναι ο συντελεστής εξασθένησης δέσμης (σε m^{-1}) και x είναι το μήκος του οπτικού δρόμου (εδώ $x=13$ cm). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3α. Ο συντελεστής κλίμακας για την πειραματική διάταξη και για σφαιρίδια latex διαμέτρου 10 μm είναι 5.4 $mg l^{-1} m$. Για συγκεντρώσεις μέχρι 50 mg/l η απόκριση είναι εμφανώς γραμμική (συντελεστής συσχέτισης $r^2=0,999$). Έγινε επίσης συγκριτική βαθμονόμηση με διαδοσίμετρο του εμπορίου (C-STAR της Wetlabs). Στην Εικόνα 3β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που είναι απολύτως συμβατά με αυτά της παρούσας διάταξης (συντελεστής κλίμακας 5.5 $mg l^{-1} m$, για συγκεντρώσεις μέχρι 50 mg/l γραμμικός συντελεστής συσχέτισης $r^2=0,999$).

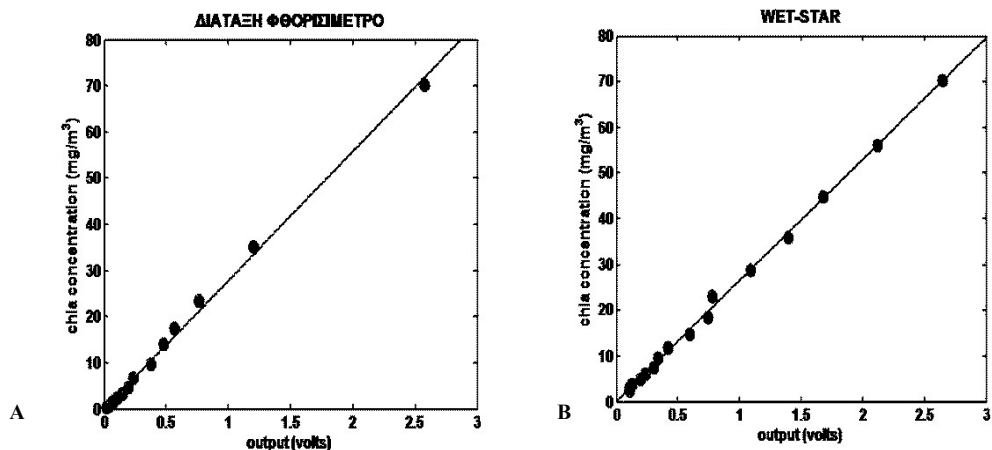


Εικ. 3: Συσχέτιση συγκέντρωσης αιωρήματος και συντελεστή εξασθένησης (α) παρούσα διάταξη (β) C-STAR της Wetlabs.

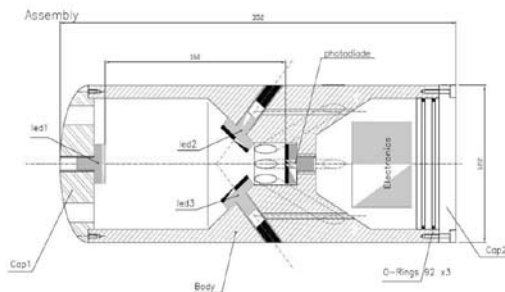
Στα παράκτια νερά, η συγκέντρωση χλωροφύλλης μεταβάλλεται με την εποχή και το βάθος και συνήθως είναι τάξης μεγέθους 0.1-1 mg/l . Σε συνθήκες όμως ευτροφισμού η συγκέντρωση μπορεί να ξεπεράσει και τα 20 mg/l . Η διαδικασία βαθμονόμησης και έλεγχος απόδοσης του φθορισόμετρου *in vitro* έγινε με την παραγωγή συμπυκνωμένου διαλύματος χλωροφύλλης 1000. Η βαθμονόμηση ξεκίνησε με αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης 70 mg/l του οποίου η συγκέντρωση συνεχώς υποδιπλασιαζόταν μέχρι τα 0.5 mg/l . Η προσαρμογή ευθείας γραμμής στα δεδομένα έδωσε τον συντελεστή κλίμακας, ο οποίος πολλαπλασιαζόμενος με $V_{sample} - V_{offset}$ δίνει τη συγκέντρωση σε mg/l είναι (όπου V_{sample} είναι η ένδειξη του οργάνου όταν μετράει δείγμα χλωροφύλλης και V_{offset} η ένδειξη χωρίς παρουσία χλωροφύλλης).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στην Εικόνα 4α. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης r^2 είναι 0,98 και ο συντελεστής κλίμακας 27.9 $mg/l/volt$ σε εύρος μετρήσεων τριών τά-

ξων μεγέθους (0,1 – 100 $\mu\text{g/l}$). Έγινε και σύγκριση με φθορισμέτρο του εμπορίου (WET-STAR της Wetlabs) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4β. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης r^2 είναι 0,99 και ο συντελεστής κλίμακας 26.4 $\mu\text{g/l/volt}$ σε εύρος μετρήσεων τριών τάξεων μεγέθους (0,1 – 100 $\mu\text{g/l}$). Βεβαίως ο φθορισμός της χλωροφύλλης *in vivo* διαφέρει με το είδος του φυτοπλαγκτού, τις περιβαλλοντικές συνθήκες κλπ. και συνεπώς ο συντελεστής κλίμακας μεταξύ χλωροφύλλης-α σε ακετόνη και *in vivo* επίσης διαφέρει. Επειδή η βαθμονόμηση πεδίου είναι αδύνατη για την πειραματική διάταξη, έγινε βαθμονόμηση στο όργανο του εμπορίου *in vitro* (με ακετόνη) και μετά *in vivo* με καλλιέργειες φυτοπλαγκτού γνωστής συγκέντρωσης. Στη συνέχεια επανυπολογίστηκε ο καινούργιος συντελεστής κλίμακας της παρούσας διάταξης (10.6 $\mu\text{g/l/volt}$).



Εικ. 4: Συσχέτιση συγκέντρωσης χλωροφύλλης και τάσης εξόδου (α) παρούσα διάταξη (β) WET-STAR της Wetlabs.



Εικ. 5: Μηχανικό σχέδιο υλοποίησης διάταξης σε συνθήκες πεδίου.

4. Συμπεράσματα

Η ευσυστημία και η ευαισθησία της αρχικής εργαστηριακής εκδοχής της διάταξης είναι ικανοποιητικές για τυπικές μετρήσεις πεδίου. Η εμπορική αξία των υλικών που επιλέχθηκαν κυμαίνεται γύρω στα 150 ευρώ, τιμή που είναι στα πλαίσια του αρχικού στόχου του προγράμματος. Το διαδοσίμετρο μπορεί να μετρήσει το συντελεστή εξασθένισης δέσμης συγκρίσιμα με παρόμοια αλλά πολύ ακριβότερα όργανα του εμπορίου. Τα ασφαλή όρια μέτρησης καλύπτουν καταστάσεις από αυτές της διαύγειας έως αυτές που επικρατούν στις εκβολές ποταμών (αιωρούμενα σωματίδια σε συγκέντρωση ~ 100 mg/l). Η διάταξη φθορισμέτρο υπολείπεται αυτών του εμπορίου σε ικανοποιητικές μετρήσεις

για συγκεντρώσεις χλωροφύλλης <0.1 µg/l. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό σήμα φθορισμού και του εγγενούς θορύβου κυρίως στο ηλεκτρονικό μέρος του συστήματος και είναι απόρροια του χαμηλού κόστους υλοποίησης. Βέβαια ο πρωταρχικός ρόλος αυτής της διάταξης είναι προειδοποιητικός, δηλαδή αφορά στην παρατήρηση και καταγραφή υψηλών συγκεντρώσεων (> 1 µg/l) που αντιστοιχούν σε συνθήκες ευτροφισμού και σε τέτοιες συνθήκες η συμπεριφορά της διάταξης κρίνεται ικανοποιητική.

Τέλος, ο προκαταρκτικός σχεδιασμός της διάταξης για λειτουργία σε συνθήκες πεδίου παρουσιάζεται στην Εικόνα 5. Οι δύο εκδοχές της διάταξης εμπεριέχονται σε ενιαίο περίβλημα από acetal (παρόμοιος σχεδιασμός από McKee *et al.*, 1997). Ο τρόπος λειτουργίας (διαδοσίμετρο – φθορισόμετρο) επιλέγεται μέσω διακόπτη.

5. Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε κατά 75% από την Ε.Ε. και κατά 25% από το Ελληνικό Δημόσιο στα πλαίσια του προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ Αρχιμήδης.

6. Βιβλιογραφικές αναφορές

- Dickey, T, Lewis, M. & Chang, G., 2006. Optical Oceanography: Recent advances and future directions using global remote sensing and in situ observations, *Rev. Geophys.*, 44, RG1001, doi: 10.1029/2003RG000148.
- Drakopoulos, P.G., Chandrinou, A., Dounas, C., Koulouras, G., Nomikos, C., Poulos, S., Sianoudis, I., Thanos, I. & Zervakis, V., 2007. Design and realization of an inexpensive transmittance and fluorescence meter: initial reporting, *Rapp. Comm. Int. Mer Medit.*, 38: 139.
- Drakopoulos, P.G., Chandrinou, A., Dounas, C., Nomikos, C., Poulos, S., Thanos, I. Zervakis, V., 2007. An inexpensive transmittance and fluorescence meter, *Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology, (CEST2007): B120-B126.*
- Jerlov, N.G., 1976, *Marine Optics*, Elsevier, New York, 231 pp
- McKee, D., Cunningham, A. & Jones, K., 1997. An integrated submersible fluorometer / nephelometer / transmissometer: design and testing at sea, *Optics and Laser Technology*, 29, 35-39.
- Orwin, J.G. & Smart C.C., 2005. An inexpensive turbidimeter for monitoring suspended sediment, *Geomorphology*, 68, 3-15.