



ניטור מזהמי אויר באזורי תעשייה

עורך: ד"ר י. גולדשמיד

מוסד שמואל נאמן למחקר מתקדם במדע ובטכנולוגיה

TECHNION - ISRAEL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

הטכניון - מכון טכנולוגי לישראל

THE S. NEAMAN INSTITUTE

מוסד שמואל נאמן



FOR ADVANCED STUDIES IN SCIENCE & TECHNOLOGY

למחקר מתקדם במדע ובטכנולוגיה

TECHNION CITY, HAIFA 32000, ISRAEL. TEL. 8237145 / 8292329. FAX. 8231889. פקס. 8237145 / 8292329. טל. 32000. קרית הטכניון, חיפה

ניטור מזהמי אויר באזורי תעשייה

עורך: ד"ר י. גולדשמיד

קובץ מאמרי יום העיון אשר התקיים ביום 26 באוקטובר 1998,
במוסד שמואל נאמן, הטכניון חיפה.

ניטור מזהמי אויר באזורי תעשייה

עורך: ד"ר י. גולדשמיד

הדעות בפרסום זה אינן משקפות בהכרח את עמדתו של מוסד ש. נאמן

© כל הזכויות שמורות 1998,

מוסד שמואל נאמן למחקר מתקדם במדע ובטכנולוגיה

פורסם - דצמבר 1998

מוסד שמואל נאמן למחקר מתקדם במדע ובטכנולוגיה

קרית הטכניון, חיפה 32000

טל. 04-8237145, פקס 04-8231889

הבעת תודה

מארגני הסדנא מודים לחברות ולארגונים הבאים על סיועם ותמיכתם בארגון הסדנא :

מוסד שמואל נאמן

המשרד לאיכות הסביבה

אגן - יצרני כימיקלים בע"מ

ח. מר בע"מ

החברה הבינלאומית לפיקוח על תהליכים אן.פי.סי. בע"מ

נשר מפעלי מלט ישראליים בע"מ



תוכן עניינים

מבוא

1. ד. איציקסון (המשרד לאיכות הסביבה)
מערך הניטור הארצי (מני"א)
2. די"ר צ. גלין י. מרקוביץ וא. גרדנר (מועצה מקומית תעשייתית רמת-חובב)
איכות אויר ברמת-חובב, ניטור לעומת תקינה
3. די"ר י. גולדשמיד (י. גולדשמיד – חברה לתכנון והנדסה סביבתית בע"מ)
עקרונות תכנון מערך ניטור אויר לאזורי תעשייה – רמת-חובב כדוגמא
4. די"ר ס. אגרט ודי"ר ד. פרי (המכון למחקר ביולוגי)
שיטות חישה מרחוק לניטור מזהמי אויר ממקורות תעשייתיים - סקירה
5. פרופ' מ. לוריא (האוניברסיטה העברית בירושלים)
שימוש במכשירי ניטור לחישה מרחוק ברמת חובב
6. צ. פורר (איגוד ערים חיפה לאיכות הסביבה)
ניטור מזהמים במפרץ חיפה בעזרת מכשיר חישה מתוצרת חברת OPSIS
7. Dr. G.M. Russwurm (ManTech Environmental Technology, Inc.)
A Discussion of the Use of the FTIR for Monitoring at Industrial Complexes
8. L. Henrikson
Open Path Measurements Using Opsis
9. A. W. Arnett (Petris Technology)
Tosco Refinery Open Path Monitoring Project

ניטור מזהמי אויר באזורי תעשייה

מבוא

בארץ הולך ומוקם מערך ניטור ארצי למזהמי אויר שמקורם בעיקר בשריפת דלק. המערך משלב בתוכו את תחנות הניטור שהוקמו סביב תחנות הכח באשקלון, אשדוד, חדרה וחיפה, המופעלות ע"י איגודי ערים לאיכות הסביבה ומוסיף תחנות לניטור מזהמי אויר שמקורם בתחבורה ותחנות לניטור מזהמי אויר משניים (בעיקר אוזון ומחמצנים). המטרה היא שכל מערכות הניטור, אלה הקיימות - של חברות החשמל ואלה שתוקמנה בעתיד (סביב מפעל המלט נשר ברמלה, סביב נתב"ג ובנמלי אילת ואשדוד) כלן תתלכדנה עם מערך הניטור של היחידות הסביבתיות ותפעלנה תחת הנהלה אחת, בקרה אחת ותדווחנה למרכז אחד בהנהלת המשרד לאיכות הסביבה.

מערך הניטור הארצי יחסר מרכיב חשוב והוא תרומת התעשייה במזהמים שאינם נכללים בקבוצה שמקורה בשריפת דלק. לכך שלוש סיבות:

א. אין הסכמה בעולם שיש מקום להקמת מערכי ניטור אויר שינטרו את החומרים הרבים הנפלטים מאזורי תעשייה.

ב. בשום מקום בעולם לא פועלים היום מערכי ניטור מלאים סביב אזורי תעשייה. פירוש הדבר שחסרים מכשירי ניטור אמינים, רשת דווח מתאימה ושיטות ניתוח תוצאות, בקרת איכות וכל הקשור בהפעלת מערך אמין לניטור אויר.

ג. עקב המספר הרב של כימיקלים הנפלטים, או עלולים להיפלט מאזורי תעשייה, הציוד הדרוש יקר, התפעול גם הוא יקר וחסרים סטנדרטים לבחינת התוצאות המתקבלות.

אזור תעשייה, שיכול לשמש דוגמא לאזור ממנו נפלטים מזהמים שרובם אינו קשור בשריפת דלק ואשר גרם וגורם לתלונות רבות על ריחות ומטרדים, הוא אזור התעשייה רמת חובב, בו מרוכז מספר רב של מפעלים כימיים. הניסיון להקים מערך ניטור אויר סביב אזור התעשייה ברמת חובב, נמשך כבר למעלה מעשר שנים ועדין לא קיים מערך ניטור הנותן תמונה ברורה על החומרים הנפלטים ועל השפעתם על תושבי הסביבה.

מן חדין לציין בנקודה זו, כי רבות מהארצות אינן רואות במערך ניטור סביבתי פתרון נכון לניטור אזורי תעשייה וכי רובן מחייב ניטור בארובות בצורה זו או אחרת, אולם אינו מחייב גם ניטור אויר סביב אזור התעשייה.

אתרים, אשר לפחות בארצות הברית, מחייבים מערך ניטור אויר סביבתי, הם אתרים מזוהמים המיועדים לניקוי (Superfund). ה-EPA האמריקאי חקר ובדק את הנושא ביסודיות וקיימת ספרות ענפה כיצד, מתי ואיך להקים מערך ניטור אויר סביב אזורי אלה, כחלק מתהליך ניקוי האתר.

בסיס תאורטי זה בלווי ההתפתחות הרבה שחלה בעשור האחרון במכשירי חישה מרחוק הביאו לשינויים מהפכניים בגישה ובאפשרות לניטור אזורי תעשייה.

מטרת הסדנא היתה להביא לידיעת העוסקים בנושא בארץ, את הנעשה כאן, התפתחויות בארצות אחרות והאפשרויות העומדות היום בפנינו להקמת מערך ניטור סביב אזורי תעשייה, תוך שימוש במתודולוגיה שפותחה ע"י ה- EPA האמריקאי ובציוד המתוחכם לחישה מרחוק.

הסדנא נפתחה בהרצאתו של מר דני איציקסון שסקר את התפתחות מערך הניטור הארצי בארץ ואת הדרך שעדין עומדת בפניו. כמו כן סקר תוצאות וממצאים שהתקבלו בשנת הניטור הראשונה.

ד"ר צ. גלין, מר י. מרקוביץ ומר א. גרדנר סקרו את מערך הניטור הקיים והפועל היום ברמת חובב. חלק גדול מההרצאה הוקדש לקביעת תקן איכות אויר לכל אותם חומרים אקזוטיים הנפלטים מרמת חובב. השיטה בה נקטו היא להבטיח שבמרחק 5 ק"מ מגבולות אזור התעשייה ריכוז המזהמים באוויר לא יעלה על TLV/100. מערך זה חישובו בעזרת משוואות הפיזור את הריכוז המתאים ברמת חובב וכל חריגה מריכוז זה מחייבת דווח על הסיבה והצעדים לתקון התקלה ע"י המפעל החורג.

הרצאת ד"ר גולדשמיד עסקה במתודולוגיה לתכנון והקמת מערך ניטור אויר סביב אזורי תעשייה, במטרה להשיג מטרות בעלות סבירה. המרצה הדגיש את חשיבות הגדרת מטרות הניטור וקביעת קריטריונים (סטנדרטיים) שישמשו כסף עמידה או אי עמידה בדרישות, כאבן יסוד לכל מערך ניטור אויר. ללא מטרות מוגדרות היטב וללא סטנדרטים אליהם נתן להשוות את הערכים המדודים, לא יקום מערך ניטור. אפיון הציוד, בחירתו הצבתו, הפיקוח עליו ועבוד התוצאות, כל אלה באים בשלב שני.

שתי הרצאות של פרופ. מ. לוריא וד"ר ס. אגרט עסקו ביסודות הפיסיקליים ובשימוש הנעשה באמצעי חישה מרחוק. ההרצאות התמקדו בשלוש קבוצות של מכשירים: DOAS המבוסס על מדידות ספקטרום בליעה ב-UV, FTIR המבוסס על מדידת ספקטרום בתחום ה-IR, שניהם מחייבים מקור אור וקולט או ראי בשני צידי הדרך הנסקרת, ולידר המתבסס על מקור אור מונוכרומטי ומדידת החד החוזר כפי שנעשה במכשירי מכ"מ.

ד"ר ג. רסוורס מה- EPA הרחיב את הדיבור על מכשיר ה- FTIR וסיכם את דבריו בכך שהיום ה- FTIR היא טכנולוגית ניטור מוכחת וכי יכולתו הוכחה במספר אתרים. השוואת התוצאות המתקבלות בשיטת FTIR לתוצאות המתקבלות בשיטות מדידה סטנדרטיות מוכיחה את דיוק השיטה.

מר הנריקסון הרחיב את הדיבור על מכשירי ה- UV - DOAS שמייצרת חברתו, שמכרה עד היום מעל 400 מכשירים. תאר את הצלחת המכשיר כמכשיר UV סגור בבדיקות ארובה וכמכשיר מתאים לחישה מרחוק.

מר צ. פורר תאר את הניסיון והקשיים בהם נתקל אגוד ערים חיפה לאיכות הסביבה בשימוש במכשיר DOAS מתוצרת חב. OPSIS שרכש האיגוד. למרות הקשיים מר פורר אופטימי ובטוח שיצליחו להתגבר עליהם ולחפעיל את המכשיר בהצלחה שאינה נופלת ממקומות אחרים.

מר א. ארנט תאר מערך ניטור אויר סביב בית הזיקוק של חברת TOSCO בארה"ב שחברתו מפעילה. מערך זה שמקורו בסכסוך בין הארגונים הירוקים לבית הזיקוק, הוקם לפני כשנתיים והוא בנוי על שימוש מוסכל בשלושה מכשירי ניטור בכל אחד משני צידי בית הזיקוק. המכשירים הם: FTIR, מכשיר UV ומכשיר TDL. בשלב זה הגיע החברה לזמן ניטור של 75% מהזמן כלו והיא משוכנעת שתוך כשנתיים תגיע לזמן ניטור של 95%.

נתן לסכם את הסדנא ולאמר כי ניתן היום להקים מערך ניטור באתר רמת חובב ששיג את המטרות שהציב לעצמו המשרד לאיכות הסביבה, אולם אין ספק כי יש להתקדם לאט ובזהירות, להתחיל בידוע ולהרחיב לפחות ידוע. זאת כמובן בתנאי שהמשרד לאיכות הסביבה יחייב הקמת מערך ניטור אויר מלא סביב אתר רמת חובב.

ניטור אויר סביב אזורי תעשיה הוא נושא הנמצא היום בחיתוליו, אולם המרכיבים כלם קיימים ויש לתפור אותם יחד לחבילה אחת פועלת. זה אתגר לא קטן ואני משוכנע כי נוכל להצליח בו אם נכלכל את מעשינו בתבונה.

לסיום, כחבר בצוות מארגני הסדנא, אני מוצא חובה נעימה לחודות למוסד נאמן ולמשרד לאיכות הסביבה שטרחו בארגון הכנס ותרמו להצלחתו ולחברות המסחריות: אגן - יצרני כימיקלים בע"מ, ח. מר בע"מ, החברה הבינלאומית לפיקוח על תהליכים (אין. פי. סי.) בע"מ ולנשר מפעלי מלט ישראליים, שתרמו ואפשרו את קיום הסדנא.

ד"ר י. גולדשמיד

עורך

דצמבר 1998.

1

מערך הניטור הארצי (מנ"א)

ד. איציקסון – ראש אגף איכות אויר

המשרד לאיכות הסביבה

מבוא

המשרד לאיכות הסביבה החל את פרויקט הקמת מערכת ניטור אוויר ארצית בעקבות החלטת השר לאיכות הסביבה להקים רשת תחנות ארצית אשר תיתן תמונה אמינה ועדכנית על איכות האוויר בישראל לאזוריה.

בתכנית הראשונית, הכוללת 4 שלבים (א' - ד'), תוכננה הקמה של 24 תחנות ניטור אוויר מ - 4 סוגים שונים (ראה להלן), הקמת 3 מרכזי איסוף ובקרת נתונים אזוריים (ת"א, ירושלים ובאר שבע) ומרכז ארצי בתוך מחנה פיקוד העורף ברמלה.

מטרות מנ"א

1. אפיון איכות האוויר בארץ לאזוריה, במטרה: לאתר מקורות, לקבוע מדיניות טיפול לשיפור איכות האוויר במדינה ע"פ הממצאים, להעזר בנתוני מנ"א בתהליך התכנון, ולתפעל מערכות בזמן אמיתי כאשר תקומנה (כגון מב"ס תחבורתי).

2. להוות בסיס נתונים לאומי מבוקר איכות של נתוני תחנות הניטור של המשרד בתחילה וכל תחנות הניטור בארץ בהמשך. בסיס נתונים זה ישמש בין השאר את אוכלוסיית החוקרים בארץ.

3. להביא את המידע המתקבל מתחנות הניטור לידיעת הציבור בצורה פשוטה ומובנת, בכוונה לממש את "זכות הציבור לדעת".

4. ליצור בסיס נתוני איכות אוויר ומטאורולוגיה לצורך הקמת אינונטר של אירועי זיהום אוויר מנותחים.

5. לקדם סטנדרטיזציה ארצית בתפעול ותחזוקת תחנות ניטור.

סוגי תחנות במנ"א

במסגרת פרויקט מנ"א, מוקמות תחנות מ - 4 סוגים:

1. תחנות תחבורתיות - מוקמות בגובה הרחוב ומנטרות את איכות האוויר האופיינית להולכי רגל ברחובות שבהם תנועה ערה. התחנה מנטרת את המזהמים תבאים (זיהום אוויר אופייני לתחבורה): תחמוצות חנקן, CO, PM10 (רק בחלק מהתחנות), פחמימנים (לא נמצא עדיין מכשיר פחמימנים משיע רצון בביצועו) ומטאורולוגיה במידת האפשר.

2. תחנה כללית - מיועדת לנטר את איכות האוויר האופיינית בערים גדולות (מעל 150,000 תושבים). בתחנה נמדדים המזהמים והנתונים תבאים: אוזון, תחמוצות חנקן, דו תחמוצות הגופרית, CO, PM10 ומטאורולוגיה מלאה.

3. תחנת אוכלוסייה - מיועדת לנטר את איכות האוויר האופיינית לאזורים כפריים ופרברי מטרופולינים גדולים. התחנה ממוקמת בגובה הממוצע של הגגות באזור. בתחנה נמדדים המזהמים והנתונים הבאים: תחמוצות חנקן, זו תחמוצת הגופרית, PM10 ומטאורולוגיה חלקית.

4. תחנה לניטור מזהמים שניוניים - מיועדת לנטר זיהום שניוני הנוצר עקב ראקציות פוטוכימיות הנוצרות במורד הרוח של אזורי פליטת זיהום ראשוני (בד"כ כרכים גדולים). בתחנה מודדים את המזהמים והנתונים הבאים: פחמימנים, אוזון, תחמוצות חנקן, PM10 ומטאורולוגיה מלאה.

סטטוס הקמת התחנות ושאר מרכיבי המערכת

עד כה הוצבו 14 תחנות ניטור, מתוכם 9 עברו את מבחני הקבלה ונמסרו ללקוח: מודיעין (מזהמים שניוניים), חולון (אוכלוסייה), רחובות (אוכלוסייה), בי"ס עמיאל בת"א (תחבורה), טיפת חלב ביפו (תחבורה), בי"ס עירוני ט"ז בת"א (תחבורה), בי"ס עירוני ד' בת"א (תחבורה) ורחוב זבוטינסקי בבני ברק (תחבורה).

5 תחנות נוספות נמצאות בשלבי הרצה: רחוב עצמאות בחיפה (תחבורה), אריאל (שניוניים), בנין עיריית ירושלים (כללית), בית ספר אפרתה בירושלים (אוכלוסייה) וכרמיאל (מזהמים שניוניים).

הוקמו 2 מתוך 3 תמרכזים האזוריים המתוכננים (ת"א וירושלים) והוקם המרכז הארצי ברמלה.

5 תחנות ניטור נמצאות בשלבי הקמה שונים: בנין החוג לגיאוגרפיה של אוניברסיטת ת"א (אוכלוסייה), גוש עציון (מזהמים שניוניים), באר שבע (כללית) ומרכז קק"ל בקרית מוצקין - "פס הירק" (תחבורתית).

בשנת 1999, במסגרת שלב ד' של הפרוייקט, מתוכננות לקום בנוסף, עוד 3 תחנות במקומות הבאים: כללית באזור עמק עכו, מזהמים שניוניים בעפולה ותחנה תחבורתית נוספת שלא נקבע לה עדיין מקום.

תפוקות מערכת מני"א

מערכת מני"א החלה לתת תפוקות רבות בדמות דיווחים ודו"חות נתוני ניטור המתפרסמים באופן רוטיני, כולל דו"ח שנתי מפורט על מצב איכות האוויר בארץ. כמו כן, החלו להתבצע מחקרים רבים המבוססים על הנתונים שכבר נאספו במערכת. עד סוף שנת 1998 יושק אתר האינטרנט של מני"א בו תחיה גישה לנתוני תחנות הניטור של המשרד מעבר למידע טקסטואלי רב.

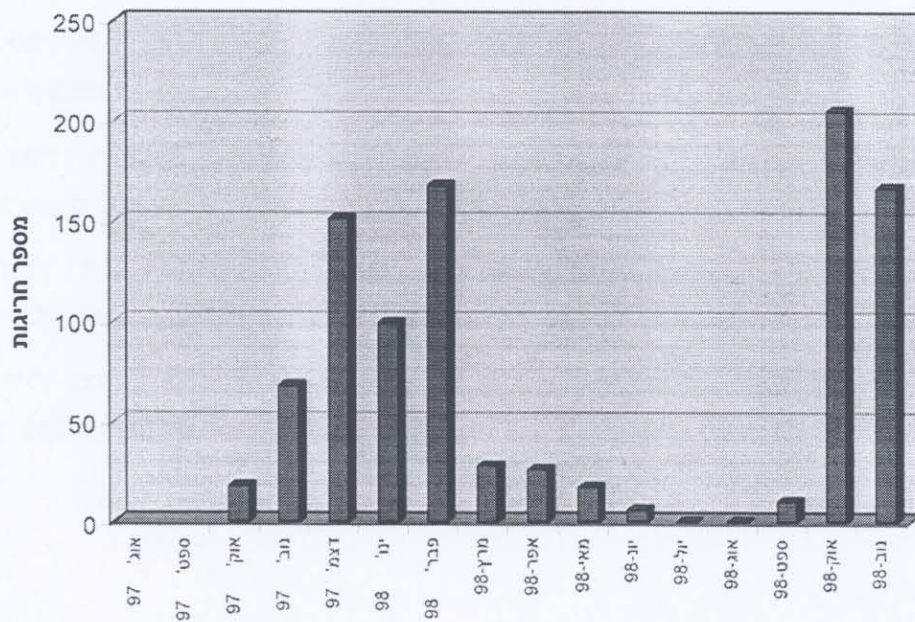
התחברות מני"א לרשתות הניטור הנוספות המדינה

מערכת מני"א מתוכננת להתחבר לרשתות הניטור של איגודי ערים, יחידות סביבתיות חברת החשמל ומפעלים אשר ממוקמות סביבם תחנות ניטור. כשיושלם התהליך, במרכז מני"א יאגר מידע מקרוב ל- 100 תחנות ניטור מרחבי הארץ. במקביל יחברו המרכזים האזוריים של מני"א למכשירי הניטור הרציף בארובות המפעלים הגדולים והבעייתיים לקבלת נתוני פליטת זיהום אוויר.

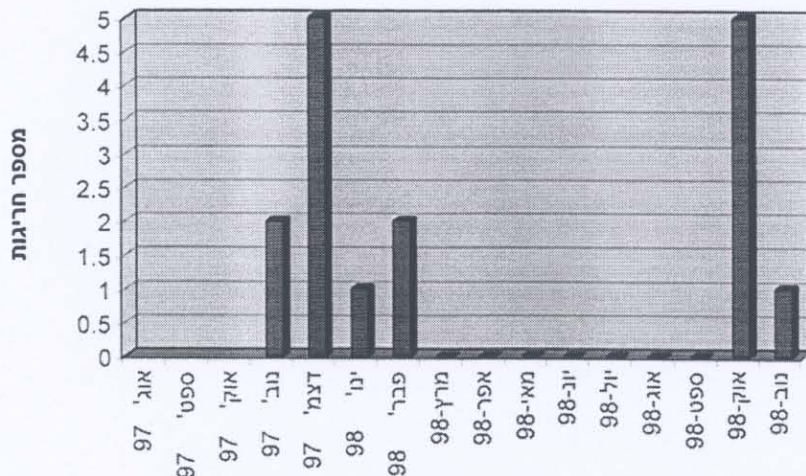
מסקנות מתוצאות ניטור מתחנות מני"א

קיימת בעיה חמורה של זיהום אוויר שמקורו העיקרי הוא תחבורה באזור ת"א - גוש דן, בעיה זאת מתבטאת בחריגות רבות מתקני הסביבה של תחמוצות חנקן (בעיקר חריגות מהתקן החצי שעתי אך גם חריגות מהתקן היומי). להלן גרפים המראים את מספר החריגות החצי שעתיות והיומיות בהתאמה שהתקבלו במשך התקופה 8/97 - 11/98. ניכרת עליה גדולה במספר החריגות בחורף, תוצאה של התרחשות בו זמנית של מצבי יציבות עם שעות שיא התנועה המוטורית (בוקר מוקדם וערב) כך שהזיהום הרב הנפלט בשעות אלו נותר כלוא בשכבה רדודה בסמוך לקרקע.

חריגות NOx מהתקן החצי שעתי



חריגות NOx מהתקן היממתי



בנוסף לחריגות הגדולות מתקני תחמוצות חנקן הנמדדות בעיקר בתחנות התחבורתיות באזור גוש דן, נמדדות חריגות מתקני סביבה של אוזון בתחנות לניטור מזהמים שניוניים, כגון התחנה במודיעין. ריכוזי אוזון גבוהים אלו מתקבלים עקב ראקציות פוטוכימיות בהם משתתפים מזהמים ראשוניים. מזהמים אלו נפלטים באזורי מטרופולינים גדולים כמו גוש דן ונישאים עם הרוח המערבית בדרך כלל אל תוך הארץ, תוך כדי הפיכתם למזהמים שניוניים ע"י ראקציות פוטוכימיות.

מסקנות אופרטיביות:

1. יש צורך בעיבוי תחנות תחבורתיות במכשור למדידת חלקיקים נשיים, בעיקר PM2.5. זאת ע"מ ללוות את תחליך קביעת התקן הסביבתי למזחם זה וגם עקב ריבוי מכוניות הדיזל הידועות כפולטות מספר חלקיקים רב בתחום זה.
2. יש להתחיל בבדיקה בשטח של מכשירים לניטור BTEX במקום מכשירי כלל הפחמימנים שהוכיחו את עצמם כלא אמינים.
3. יש צורך, במקביל לעיבוי התחנות במכשור למדידת חלקיקים, בביצוע אנליזות על הרכב החלקיקים ע"מ לאתר את המקורות השונים ותרומתם לזיחום זה.
4. יש צורך בניטור סולפטים, עקב העדויות המצטברות על הסעה ארוכת טווח של מזהמים אלה מאירופה לישראל ומצויין שלמזחם זה לקבוע תקן סביבתי שממנו נמדדו חריגות בעבר.
5. יש צורך בבחינת היתכנות של שיטות ניטור חדשות, המבוססות על טכנולוגית חישה מרחוק, כגון DOAS ו-FTIR.

2

איכות אויר ברמת-חובב, ניטור לעומת תקינה

צור גלין, יאיר מרקוביץ, אולג גרנדר

מועצה מקומית תעשייתית רמת חובב

מבוא

אזור התעשייה רמת-חובב תוכנן במטרה להרחיק את מפעלי התעשייה מהעיר באר-שבע וסביבתה ולמקם אותם במקום שימזער את הפגיעה באיכות חיי תושבי העיר. בראשית שנות השבעים נבחר אתר למיקום פארק התעשייה הכימית, תוך שקלול פרמטרים מטאורולוגיים, גיאולוגיים, גיאוגרפיים, והמרחק מהעיר באר-שבע. בבחירת המיקום התייחסו המתכננים לאתר כאזור עזי"א (עם זיחום אויר). בעשור הראשון לפעולות התעשייתיות ברמת-חובב הוטלה האחריות לפעילויות בפארק התעשייה על כתפיה של חברה ממשלתית.

במחצית יולי 1989 נוסדה המועצה המקומית תעשייתית רמת-חובב מכח צו משותף לשרי האוצר, הפנים והתעשייה והמסחר, כאשר אחת המטרות העיקריות להקמתה היתה קידום נושאי איכות הסביבה.

הרכב מליאת המועצה (שליש נציגי תושבי הישובים הגובלים בשטח שיפוט מועצה, שליש נציגי משרדי ממשלה ושליש נציגי המפעלים הממוקמים בתחום שיפוט המועצה) נקבע על מנת לאזן את האינטרסים של הגופים השונים.

בתחומי המועצה פועלים כשבעה-עשר מפעלים. החל ממפעלים כימיים גדולים הכוללים מספר מתקנים והמעסיקים מאות עובדים, ועד למפעלים קטנים המעסיקים מספר עובדים בודדים.

שמירה על איכות אוויר טובה היא אחת המשימות אותן מתמודד אזור תעשייה המבוסס על תעשייה כימית. הכוונה בעיקר לפליטות מזהמים לאוויר.

התמודדות עם פליטות מזהמים לאוויר נמשכת לכל אורך חייו של מתקן כימי. החל בפיתוח התהליך הכימי דרך שלבי התכנון, ההקמה, הכשרת עובדי המתקן וכלה בתחזוקה השוטפת.

ניטור מזהמי אויר באזור התעשייה רמת-חובב מבוסס על שלושה מעגלי ניטור (מטרה זט ושות', 1997).

במעגל הפנימי מנוטרים ארובות המפעלים, בניטור רציף או בבדיקות ארוכה בתדירות קבועה. במעגל הביניים מבוסס על ניטור סביבתי מחוץ לגדר המפעל. הניטור במעגל השני מורכב בחלקו מניטור רציף באמצעות מכשור ניטור רציף וחלקו ממדידות בדידות ע"י איסוף דגימות מרוכבות וביצוע אנליזות מעבדתיות.

המעגל החיצוני מקיף את יישובי הסביבה ומתבסס על ניטור כימי של מזהמים ועל ניטור ביולוגי של התושבים.

שלב ראשוני וחיוני בניטור מזהמים הוא קביעת ערכי-סף. ספר החוקים של מדינת-ישראל דל בתקני איכות אויר, ולכן מוטלת האחריות לקביעת תקני איכות אויר על אנשי המקצוע העוסקים במלאכה, במגזר הממלכתי (המשרד לאיכות הסביבה) ובמגזר המקומי (הראשות המקומית).

תקני פליטה מארובות אינם מופיעים בתקינה בישראל. לכן אומץ במחוז הדרום של המשד לאיכות הסביבה התקן הגרמני Ta-Luft 86 (Lander, 1986). תקן זה נכלל ברשיונות העסק של המפעלים כתקן מחייב. בשנת 1998 אומצו חלק ניכר מסעיפי התקן הנ"ל ע"י המשד לאיכות הסביבה והתאחדות התעשיינים. הסעיפים שאומצו נכללו באמנה לעניין תקני פליטה. רוב מפעלי רמת-חובב תומים על אמנה זו.

התקן הסביבתי הישראלי העוסק בתקנים סביבתיים מתייחס בעיקר למזהמים הנפלטים ממתקני שריפת דלק ופחות למזהמים הנפלטים ממתקני תעשייה. רק לשלושה חומרים אורגניים העלולים להיפלט ממתקני התעשייה הכימית הנמצאים בתחום השיפוט של מועצת רמת-חובב, קיימים תקנים סביבתיים. כפועל יוצא פיתחה היחידה הסביבתית של מועצת רמת-חובב שיטה לקביעת ערכי-סף לדיווח. תקנים אלו קובעים ערכי-סף שהחריגה מהם מחייבת דיווח. הדיווח מתבצע מיידית למפעל לשם איתור התקלה ופיתרונה. המפעל הנדון נדרש לתגובה. ריכוז החריגות, הסיבות והפעולות הננקטות מובאים בפני ועדת איכות אויר במסגרת דו"ח רבעוני.

מאמר זה דן בעיקר במעגל השני, במסגרתו מופעלת מערכת הניטור והמדידה של המועצה מקומית תעשייתית רמת-חובב.

א. מעגל פנימי - ניטור ארובות

כיום, רוב ניטור הארובות במפעלי רמת-חובב מתבצע באמצעות בדיקות ארובה אקראיות. במסגרת התנאים המיוחדים לרשיון העסק, מוטלת על כל מפעל חובה לבצע בארובות מפעלו מספר בדיקות ארובה ע"י רשימת חומרים אופיינית לתהליכים באותו מפעל. את התנאים המיוחדים לרשיון העסק מעביר נותן האיטור (המשד לאיכות הסביבה) לרשות הרישוי (המועצה המקומית תעשייתית רמת-חובב), ומועברים למפעל ע"י האחרונה בצמוד לרשיון העסק. בשנים האחרונות עולה הדרישה לניטור רציף של מזהמים. במספר ארובות במפעלי רמת-חובב מותקנים גלאי ניטור רציפים.

חלק מהגלאים מחוברים למערכת הניטור של המועצה המקומית תעשייתית רמת-חובב ולמערכת הניטור של המשד לאיכות הסביבה מחוז הדרום. נתוני גלאים אלו מתקבלים באופן רציף בזמן אמת.

יתרון שיטת הניטור בארובות המפעל הוא בקבלת תוצאות חד משמעיות לגבי מקור המזהם בזמן אמת. חיסרון השיטה טמון בחוסר יכולתה לאתר פליטות ממקורות לא ממוקדים וממקורות שאינם מנוטרים.

ב. מעגל ביניים - ניטור סביבתי

הניטור הסביבתי בתחום שיפוט המועצה המקומית רמת-חובב מתבסס על ניטור רציף ועל סקרים תקופתיים. הסקר התקופתי האחרון נערך ע"י המעבדה הלאומית לפיסיקה המתמחה בבדיקות איכות אויר (ש. שפיצר וחבריו, 1998). מיקום הדגימות נקבע ע"י המטאורולוגיה בשעת הדיגום.

שיטת הדיגום ושיטת האנליזה נקבעו על פי תקנים מקובלים כמו תקני ה- EPA (Winberry et al.,

1987) ו-NIOSH (Ellr & Cassinelli, 1994).

משנת 1998 נערכים סקרים תקופתיים פעמיים בשנה.

מבנה מערכת הניטור והדיגום

מערכת תחנות הניטור

בתחום השיפוט של המועצה, פרוסה מערכת תחנות ניטור. מערכת זו כוללת ארבע תחנות ניטור כאשר שלוש מהן הן תחנות משנה המקושרות באמצעות מערכת קשר אלחוטית לתחנה הראשית הממוקמת במתחם משרדי המועצה (ראה ציור מס' 1).

גלאים אנאורגניים

ניטור הגזים האנאורגניים מתבסס על ארבעה סוגי גלאים HCN , H_2S , HCl/HBr ו- Cl_2/Br_2 . בתחנה הראשית מותקנים כל סוגי הגלאים, פרט ל- HCN . בשלוש תחנות המשנה מותקנים שלושה סוגי גלאים בכל תחנה. סוג הגלאים המותקן מותאם למזהמים האופייניים לאזור בו ממוקמת התחנה (ראה ציור מס' 2).

הגלאים לניטור הגזים האנאורגניים המותקנים בתחנות הם מטיפוס FM-100/200/300/400-TX, מתוצרת חברת CO. LTD "Bionics Instrument", יפן. עיקרון הפעולה של הגלאים הוא בשיטה אלקטרוכימית, כאשר המזהם הספציפי קיים באוויר בריכוז הנמצא מעל סף המדידה התחתון של הגלאי, משפיע ריכוזו של המזהם על ההתנגדות החשמלית של האלקטרוליט בגלאי. השינוי בהתנגדות האלקטרוליט מביא לשינוי במתח התא האלקטרוליטי וזה מתורגם לשינוי בריכוז.

הגלאים מנטרים חומרים בתחום הנמוך כלהלן:

200-2000 ppb	HCl/HBr
30-300 ppb	H_2S
300-3000 ppb	HCN
30-300 ppb	Cl_2/Br_2

גלאים אורגניים

גלאי V.O.C.

גלאים אלו מנטרים כלל חומרים אורגניים נדיפים. גלאי ה-V.O.C. המותקנים הם מטיפוס PIDUCER PDM-15D מתוצרת חברת CO. LTD "Rae Systems", ארה"ב. תחום המדידה הוא 20 - 200ppm.

(GC-MS) Gas Chromatograph Mass Spectra

בתחנה הראשית מותקנת מערכת (GC-MS). מערכת זו מורכבת ממכשיר GC מטיפוס 3400 STAR ו-MS מטיפוס SATURN II, שניהם מתוצרת חברת "VARIAN", ארה"ב. מערכת זו נחשבת כיום למערכת היעילה והאמינה ביותר לזיהוי חומרים אורגניים וריכוזיהם. טווח הגילוי יורד ל-1 ppb. המערכת מתופעלת עפ"י נוהל TO-14 של ה-EPA.

הפעלת המערכת, ניתוח התוצאות ותחזוקת המכשיר, מחייבים את המועצה בהעסקת עובד לצרכים אילו בלבד. כל פעולות המערכת מפקחות ע"י יועץ מומחה מהאוניברסיטה העברית.

בכל תחנת משנה מותקנות מערכות לדיגום מזהמים אורגניים. המערכת פועלת בשלוש שיטות דיגום.

בשיטה הראשונה מתבצע מילוי מיכל הדיגום באמצעות משאבה בהתניית כיוון הרוח. ברז סולנואידי המחובר למד ספיקה, מקבל פקודות פתיחה וסגירה באמצעות מחשב משבשבת התורן המקומי.

בשיטה השנייה מתבצע דיגום רציף כמו בשיטה הראשונה, אך ללא התניה של כיוון רוח. פעם ביום נאספים מכלי הדיגום עם דגימת אויר מרוכבת של עשרים-וארבע שעות. הדגימה עוברת אנליזה באמצעות מערכת ה-GC-MS.

השיטה השלישית מאפשרת דיגום אויר רגעי ישיר. שיטה זו משמשת בעיקר בעת אירועים חריגים.

האוויר הנדגם, הן במכלים והן בדיגום ישיר, מועבר דרך מערכת קירור המקוררת ל-140 K. כתוצאה מחקירור קופאים כל המזהמים הנמצאים בדוגמא. האוויר מסולק, והדוגמא מחוממת ומוזרקת ל-GC. לאחר ספיחה על קולונת ה-GC משתחררות התרכובות מהקולונה עפ"י האופייניות שלהן, ועוברות אל גלאי ה-MS. התרכובות מיוננות ע"י שבירה באמצעות אלקטרוניס מואצים, ועוברות דרך שדה מגנטי המסיט אותן עפ"י משקלן המולקולרי. תוכנת המערכת עורכת התאמה של חלקי המולקולות המיוננות לתרכובת המצויה בספריית התוכנה. זיהוי אמין של התרכובות וריכוזיהן דורש בנוסף לספריית תוכנת המערכת גם שילוב של תוצאות האנליזה עם אינפורמציה על מזהמים אפשריים ובלתי אפשריים באזור רמת-חובב ומיומנות רבה בהפעלה המערכות ובניתוח התוצאות.

תחנה מטאורולוגית

התנאים המטאורולוגיים השוררים באזור הם הפרמטר החשוב ביותר הקובע את תנועת המזהמים והתפלגות ריכוזיהם. כדי לקבל אינפורמציה שתאפשר את ניתוח תוצאות הניטור ותשפר את יכולת ההתרעה של הגורמים הנוגעים בדבר בפני סכנות אפשריות, נבנתה תחנה מטאורולוגית משוכללת.

תחנה זו נחשבת לתחנה המשוכללת ביותר באזור הנגב, ומספקת שירותים גם לחיל האוויר, למשרד לאיכות הסביבה, למפעלים באזור, למוסדות אקדמיים ואחרים.

בתחנה נמדדים כיוון ומחירות הרוח, טמפרטורה בגובה שני מטרים ובגובה עשרה מטרים מעל פני הקרקע, לחות יחסית, קרינה סולרית, משקעים ואידוי.

תשומת לב מיוחדת הוקדשה לבדיקת מצבי אינורסיה. במצב זה נכלאת שכבת אוויר קרה הכלואה קרוב לפני הקרקע עובדה המונעת פיזור מזהמים. לשם כך נמדדת הטמפ' בשני גבהים. במצב אינורסיה, הטרמומטר התחתון מודד טמפרטורה נמוכה יותר מזו שמודד הטרמומטר העליון. מדידות אלה מאפשרות קבלת אינדיקציה לקיום מצב אינורסיה וכפועל יוצא אפשרות לעליה בריכוז המזהמים.

יכולת תחנה המטאורולוגית במדידת מהירות רוח וקרינה סולרית מאפשרת הגדרת מצב יציבות אטמוספרי. נתון זה חשוב לקביעת היכולת של התנאים הסביבתיים לפזר מזהמים באטמוספירה, או לחילופין לגרום לריכוז מזהמים.

כדי להגיע לדיוק מקסימלי של כיוון הרוח ומהירותה המקומיים, הותקן בכל תחנה תורן מטאורולוגי המאפשר קבלת נתונים מטאורולוגיים מקומיים. כל מערכות המטאורולוגיה מתוחזקות ומכוילות באופן סדיר עפ"י הוראות היצרן. תחנות המשנה מחוברות לתחנה הראשית באמצעות מערכת קשר אלחוטית. מדידות הגלאים והמטאורולוגיה מתקבלות בזמן אמת במחשב המרכזי של מערכת הניטור. ניהול המערכת, השליטה בה ועיבוד הנתונים מתבצעים באמצעות תוכנת "ENVIEW" של חברת "אנויטק", ישראל.

ערכי- סף לדיווח נקבעו בועדת איכות אויר של המועצה בעצה אחת עם נציגי התושבים, נציגי המשרד לאיכות הסביבה ונציגי המפעלים הנמצאים בשטח שיפוט המועצה.

דוגמי חלקיקים

בתחנה הראשית מותקנים שני דוגמי-אבק מרחף ואבק נשים של חברת GMW. בשלב הראשון האבק שהצטבר במסננים נבדק משקלית, בשלב שני נערכות אנליזות כימיות לאפיון הרכב המזהמים באבק, דהיינו, תרכובות הספוחות על גבי חלקיקי האבק. תדירות הדגימות עדיין לא נקבעה, הקביעה תעשה על סמך הניסיון המצטבר.

כיוול

בנוסף לתחזוקה השוטפת, נדרשות המערכות השונות לכיולים סדירים. כיוול הגלאים האנאורגניים נעשה בשיטת הכיול הדינמי באמצעות Portable Calibrator MODEL 450 של חברת "אמפרוקו", ישראל. סטנדרטים המגיעים כ- Permeation Tube נמהלים לריכוזים שונים ע"י המכשיר הנייד, המאפשר גישה ישירה לגלאי הספציפי בתחנה וכיולו. כיוול מערכת ה-GC-MS נעשה הן באמצעות מיכלי Multi Standards של חברת "SCOTT", ארח"ב. מיכלים אלו מכילים תערובות סטנדרטיות של גאזים בריכוז ידוע. הכיול מתבצע עפ"י נוהל TO-14 של ה-EPA.

נחלי עבודה

מורכבות מערכות הניטור מחייבת העסקה של שני עובדים. רכו איכות אויר ורכז תפעול מערכות. רכו תפעול המערכות עוסק בתפעולה חשופה של מערכת הניטור, תחזוקתה וכיולה. כמו כן עוסק רכו תפעול המערכות בהפעלת מערכת ה-GC-MS וניתוח התוצאות המתקבלות. רכו איכות האוויר אחראי על ניתוח תוצאות הניטור, איכון מקורות הפליטה וכן הוא נדרש להתעדכנות שוטפת בנושאי איכות אויר.

אחת ליום נערך סיור תחנות במסגרתו מוחלפים מכלי הדיגום, ונערכת ביקורת מכשור הכוללת בדיקת תקינות הגלאים ותחזוקתם השוטפת. בפרקי זמן קצובים נערכים כיולים של הגלאים, בתדירות גבוהה מזו המומלצת ע"י היצרן (אחת לחודשיים). מפעם לפעם מתבצע דיגום רגעי יזום באמצעות מכלי הדיגום. הדגימות מתבצעות במורד הרוח מול מתקנים ספציפיים, באזורים שיש בהם חשש לעליה בריכוזי המזהמים בתוך תחום השיפוט של המועצה. במצבים מיוחדים מתבצע דיגום אף במקומות מרוחקים. הדגימה מועברת לאנליזת GC-MS.

מערכות הניטור והמטאורולוגיה מנפיקות שלוש קבוצות פלטים:

- א. פלט מטאורולוגי הכולל טבלת נתונים מטאורולוגיים על בסיס פרקי זמן של חמש דקות. באמצעות תוכנה ייעודית, קיימת אפשרות להפיק דו"ח על בסיס פרקי זמן שונים עפ"י דרישה.
- ב. פלט ניטור אוויר של הגלאים האנאורגניים, כולל חתכי ניטור אוויר עפ"י תחנות ניטור או עפ"י חומרים מנוטרים. ערכי הניטור מתקבלים על בסיס פרק זמן של חמש דקות. באמצעות תוכנה ייעודית, קיימת אפשרות להפיק דו"ח על בסיס פרקי זמן שונים עפ"י דרישה, כגוף (ראה ציור מס' 3) או כטבלת ערכים מספריים.
- ג. פלט מערכת ה-GC-MS כולל את הכרומטוגרמות של דגימות האוויר, ואת אנליזת ה-MS עבור התרכובות בדגימה (ראה ציור מס' 4). באחריות רכו תפעול המערכות ובפיקוח יועץ מומחה, להפיק דו"ח יומי המרכז את ממצאי בדיקות מערכת ה-GC-MS (בציור מס' 5 מוצגת טבלת ממצאי דיגום).

ג. מעגל שלישי – מדידות במקומות ישוב הסמוכים לרמת חובב

במעגל השלישי נערכו בדיקות בישובים הסמוכים לרמת חובב ע"י המכון הביולוגי (א. אייל וחבריו 1995) וע"י היחידה למשאבי הסביבה של המשרד לאיכות הסביבה. הבדיקות כללו, ניטור רציף של חומרים אחדים לאורך מספר חודשים ובדיקות אקראיות של מספר רב של חומרים. נושא התלונות על מטרדי ריח של תושבי הסביבה נבדק ביסודיות. לצורך כך נשכרו שרותיה של חברת "מטאוטק". עם קבלת תלונה על מטרד ריח מבצעת חברת "מטאוטק" ניתוח מטאורולוגי. באמצעות נתונים מטאורולוגיים המתקבלים משבע תחנות מטאורולוגיות הפזורות בצפון הנגב, ניתן לבצע ניתוח מטאורולוגי ולאכן את מקור פליטת המזהמים שלגביהם התקבלו תלונות. במקביל מועברים מיכלי דיגום למספר נקודות (בסיס חצרים, מסוף אפרת וקיבוץ משאבי שדה) והתושבים דוגמים אוויר מייד כאשר הם חשים במטרד הריח. במידה והתלונה מגיעה ממקום שאין בו מיכל דיגום יוצא צוות מהמועצה למקום התלונה לביצוע דגימה. פעילות זאת מתקיימת עשרים וארבע שעות ביממה. הדגימה עוברת אנליזת GC-MS. תוצאות הניתוח המטאורולוגי שהתבצע וממצאיו, ממצאי הדיגום ומכתב נלווה מנומק היטב, נשלחים לגורם המתלונן ולמשרד איכות הסביבה.

ד. ערך-סף לדיווח

במסגרת ועדת איכות אוויר של המועצה, נטלה על עצמה היחידה הסביבתית של המועצה לפתח שיטה לקביעת ערכי-סף לדיווח. השיטה שפותחה הוצגה בפני הועדה שאישרה את השימוש בערכי-סף אלו בדוחות הניטור במהלך שנת 1998. הועדה שמרה לעצמה את הזכות לבחון את השיטה במהלך 1998 ולשנותה בהתאם לצורך.

השיטה

כאשר תקן סביבתי מתאים אינו בנמצא, נוהגים גורמים מקצועיים להתייחס לערך TLV/100 כערך סביבתי. תקן ה-TLV הינו התקן המקובל ביותר לסיווג השפעת מזהמים על בריאות האדם (ACGIH, 1998).

לצורך קביעת ערך-הסף לדיווח יש להניח כי תחום השיפוט של מועצת רמת-חובב הוא התורם היחיד לזיהום האוויר בישובים הסמוכים לתחום השיפוט של המועצה המקומית תעשייתית רמת-חובב. הישוב הקרוב ביותר לתחום השיפוט של מועצת רמת-חובב ממוקם במרחק של כשניים-עשר ק"מ. כמקדם בטחון מוגדר אזור הממוקם במרחק של כחמישה ק"מ מתחום השיפוט של מועצת רמת-חובב.

במידה ומוכח כי תרומת תחום השיפוט של מועצת רמת-חובב לזיהום האוויר באזור זה אינה גורמת להריגה מהתקן הסביבתי, ניתן להסיק כי מאחר וקיים גרדיאנט ריכוזים באטמוספירה, והריכוז הולך וקטן ככל שגדל המרחק ממקור הפליטה, הרי אזור הממוקם במרחק גדול יותר מתחום השיפוט של מועצת רמת-חובב, יזכה לתרומה קטנה יותר לזיהום האוויר בו מתחום השיפוט של מועצת רמת-חובב, ומכאן כי איכות האוויר באזור זה עומדת בתקן הסביבתי.

משוואות המדל

מודל הפיזור הגאואסי

לצורך חישוב פיזור המזהמים וריכוזיהם נלקח מודל הפיזור הגאואסי (Zannetti P., 1990). מודל הפיזור הגאואסי נמצא בשימוש שכח ביותר בניתוח פיזור מזהמים ומחווה בסיס לשיטות השונות לחישוב פרמטרים שונים הנוגעים לפיזור מזהמים באטמוספירה.

מודל הפיזור הגאואסי מתואר באמצעות פונקציה מהצורה:

$$C = C(x, y, z, h)$$

משוואת מודל הפיזור הגאואסי היא:

1.

$$c = \frac{Q}{2 \pi \sigma_y \sigma_z u} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y_r}{\sigma_y} \right)^2 \right] \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_c - z_r}{\sigma_z} \right)^2 \right]$$

כאשר:

C - ריכוז המזהם בנקודת המדידה

Q - עוצמת המקור

σ_y - סטיית התקן האופקית

σ_z - סטיית התקן האנכית

u - מהירות הרוח

h - גובה אפקטיבי של המקור

z - גובה הריספטור

על מנת לפשט את משוואה מס' 1 יש לבצע שלושה קירובים.

א. מקור הפליטה הוא מקור הנמצא על פני הקרקע. מכאן כי $h = 0$.

ב. נקודת מדידת הריכוז נמצאת על ציר התמרה. מכאן כי $y = 0$.

ג. נקודת מדידת הריכוז נמצאת על פני הקרקע. מכאן כי $z = 0$.

שלושת הקירובים הנ"ל מוצבים במשוואה מס' 1 ומתקבלת משוואה מס' 2.

2.

$$c = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z u}$$

לאחר שינוי נושא נוסחה במשוואה מס' 2, מתקבלת משוואה מס' 3.

3.

$$Q = C * \pi * \sigma_y * \sigma_z * u$$

המעבר מריכוז ביחידות של ppm ליחידות של mg/m^3 מתבצע באמצעות משוואה מס' 4.

4.

$$[mg/m^3] = [ppm] * M.W. / 22.45$$

כאשר:

M.W. - הוא המשקל המולקולרי של החומר.

22.45 - הוא הנפח של מול חומר גזי בתנאי STP.

חישוב ערכי סף

החישוב מבוצע עבור כל החומרים האנאורגניים המנוטרים באמצעות מערכת הניטור של המועצה ועבור החומרים האורגניים עבורם קיימים סטנדרטים עבור מערכת ה-GC-MS.

1. חישוב המרחק X.

החישוב הקרוב ביותר לתחום השיפוט של מועצת רמת חובב ממוקם במרחק של כשניים-עשר ק"מ. בשלב הראשון מוגדר כי קיים צורך לקבל במרחק של כחמישה ק"מ מרמת חובב ריכוז של TLV/100.

בהנחה שמתקבל במרחק של כתמישה ק"מ ריכוז השווה או הקטן בערכו מ-TLV/100, ברור כי במרחק של כשניים-עשר ק"מ מתקבל ריכוז קטן מ-TLV/100. מרחק זה מסומן ב-X (הריכוז הנדרש במרחק זה יסומן ב-Ce).

2. תנאים מטאורולוגיים.

לצורך השימוש במודל מונחים תנאים אטמוספריים כלחלן:

א. מצב יציבות: D.

ב. מהירות משב רוח: 4 מטר/שניה.

3. חישוב ס-מותר.

מתוך ניסויי פיזור מזהמים פיתח BRIGGS משוואות אנליטיות אמפיריות לחישוב σ_y ו- σ_z (Zannetti P., 1990).

3.1 - המשוואות המתאימות משמשות עבור פיזור בשטח פתוח במצב יציבות D.

$$\sigma_y = 0.08 * X * (1 + 0.0001 * X)^{-0.5}$$

$$\sigma_z = 0.06 * X * (1 + 0.0015 * X)^{-0.5}$$

3.2 - המשוואות המתאימות משמשות עבור פיזור בשטח בנוי במצב יציבות D.

$$\sigma_y = 0.16 * X * (1 + 0.0004 * X)^{-0.5}$$

$$\sigma_z = 0.14 * X * (1 + 0.0003 * X)^{-0.5}$$

כאשר σ_y ו- σ_z נתונים ביחידות של [m].

4. חישוב עוצמת המקור.

במשוואה מס' 3 מוצבים הערכים המתאימים כלחלן:

$$4.1 - X = 5000 \text{ כבסעיף } 1 \text{ לעיל, ביחידות [m].}$$

$$4.2 - Ce = TLV/100 \text{ כבסעיף } 1 \text{ לעיל, ביחידות [mg/m}^3].$$

$$4.3 - u = 4 \text{ כבסעיף } 2 \text{ לעיל, ביחידות [m/sec].}$$

$$4.4 - \sigma \text{-מותר כבסעיף } 3 \text{ לעיל, ביחידות [m].}$$

5. מפתרון המשוואה המתקבלת מנתוני סעיף 4 לעיל מתקבלת עוצמת המקור (ספיקת המקור) - Q.

6. עפ"י עקרון ה"בועה", שטח השיפוט של המועצה הוא "בועה" ברדיוס של כאחד וחצי ק"מ ומקור הפליטה הוא מקור המהווה את סכום הפליטות של מזהם מסוים מתוך "בועה" זו.

7. חישוב ערך-סף לדיווח.

במשוואה מסי' 2 לעיל מוצבים הערכים המתאימים כדלהלן:

7.1 - $X = 1500$ כבסעיף 6 לעיל, ביחידות [m].

7.2 - Q כבסעיף 5 לעיל, ביחידות [mg/m^3].

7.3 - $u = 4$ כבסעיף 2 לעיל, ביחידות [m/sec].

7.4 - σ -מנות כבסעיף 3 לעיל, ביחידות [m].

פתרון המשוואה המתקבלת בסעיף 7 לעיל, עבור C יתן את ריכוז המזחם על גבול "הבועה".
ריכוז זה הוא ערך הסף לדיווח.

ה. ועדת איכות אוויר דו"ח איכות אוויר רבעוני

האמצעי המרכזי לקביעת מדיניות המועצה בנושא איכות אוויר, הוא ועדת איכות אוויר. הועדה כוללת את נציגי הישובים הסמוכים לרמת-חובב, נציגי המשרד לאיכות הסביבה, נציגי המפעלים ברמת-חובב והיחידה הסביבתית של מועצת רמת-חובב. יו"ר הועדה הוא חבר מליאת המועצה נציג הישובים הסמוכים לרמת-חובב. לחברי הועדה מוזמנים ומשתתפים תושבים מהישובים הסמוכים. הועדה מתכנסת אחת לחודשיים ודנה במכלול הנושאים הקשורים לאיכות אוויר והפעילויות הנדרשות כדי לצמצם את המטרדים העלולים להיווצר עקב הפעילויות התעשייתיות המתבצעות בתחום השיפוט של המועצה המקומית התעשייתית רמת-חובב.

דו"ח איכות אוויר

נושא חשוב הנדון בוועדת איכות אוויר הוא דו"ח איכות אוויר שמפרסמת היחידה הסביבתית של מועצת רמת-חובב. הדו"ח מופק אחת לרבעון, ועוסק בממצאים שנאספו במשך שלושת החודשים שקדמו להוצאת הדו"ח.

הדו"ח כולל ארבעה פרקים כלהלן:

- א. פרק מבוא - מתאר את המערכת, פריסתה, אופן פעולתה ותפעולה.
- ב. פרק תוצאות - כולל פירוט של כל ממצאי מערכת הניטור עם התייחסות ספציפית לכל חריגה ומקורה תוך השוואה לערך-הסף לדיווח, דוחות תקינות המערכות המתארים את רמת התקינות של מערכות הניטור והטיפוליים שהתבצעו.
- ג. פרק תגובות המפעלים - כולל את תגובת המפעלים לחריגות שנמצאו. התגובות המתקבלות מחמפעלים הן תגובות ענייניות שכללו את הפעולות שנקטו למניעת הישנות התקלות.
- ד. פרק תלונות הציבור - פרק החותם את דו"ח איכות אוויר והעוסק בטיפול בתלונות הציבור למטרדי ריח. הפרק כולל את התלונות שהתקבלו על מטרדי ריח שהתקבלו, תוצאות הניתוח המטאורולוגי שהתבצע וממצאיו, ממצאי הדיגום ומכתב נלווה מנומק היטב.

ה.

מקורות ספרות

אייל א. גבעתי ר. שכטי. (1995) מדידות מזהמים באזור רמת-חובב, דו"ח מסכם המכון למחקר ביולוגי בישראל, נס-ציונה. 72 עמ'.

מטרה וט, י. גולדשמיד ושרות מטאורולוגי (1997) מערך ניטור אויר ברמת חובב - תכנון קונספטואלי (טיוטא לדיון). תל אביב 74 עמ'.

מכתשים מפעלים כימיים בע"מ (1973) סקר בחירת האתר להרחבת מפעלי מכתשים ולקריית תעשייה כימית. באר-שבע.

שפיצר ש. ושונברגר א. (1988) סקר סביבה רמת חובב, דו"ח תוצאות דגימות אוויר באזור המועצה התעשייתית רמת חובב אוקטובר-דצמבר 1997. המעבדה הלאומית לפיסיקה, ירושלים. 118 עמ' ונספחים.

ACGIH (1988) Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents Biological Exposure Indices, Cincinnati, OH.U.S. 138p.

Eller P.M., & Cassinelli M.E., Eds. (1994) NIOSH – Manual of Analytical Methods, 4th editions, U.S. Dept. of Health and Human Service, National Institute for Occupational Safety and Health. U.S.

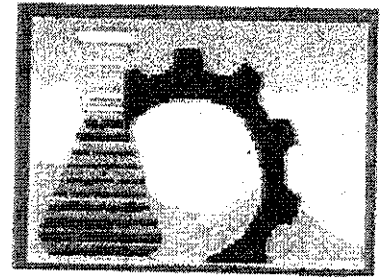
Lander Air Pollution Authorities (1986) First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Control Low Federal Immission Control. W. Germany, 128p (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft).

Winberry W. T., Murphy N. T. & Riggan R. M. (1988) Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, Environmental Protection Agency.U.S.

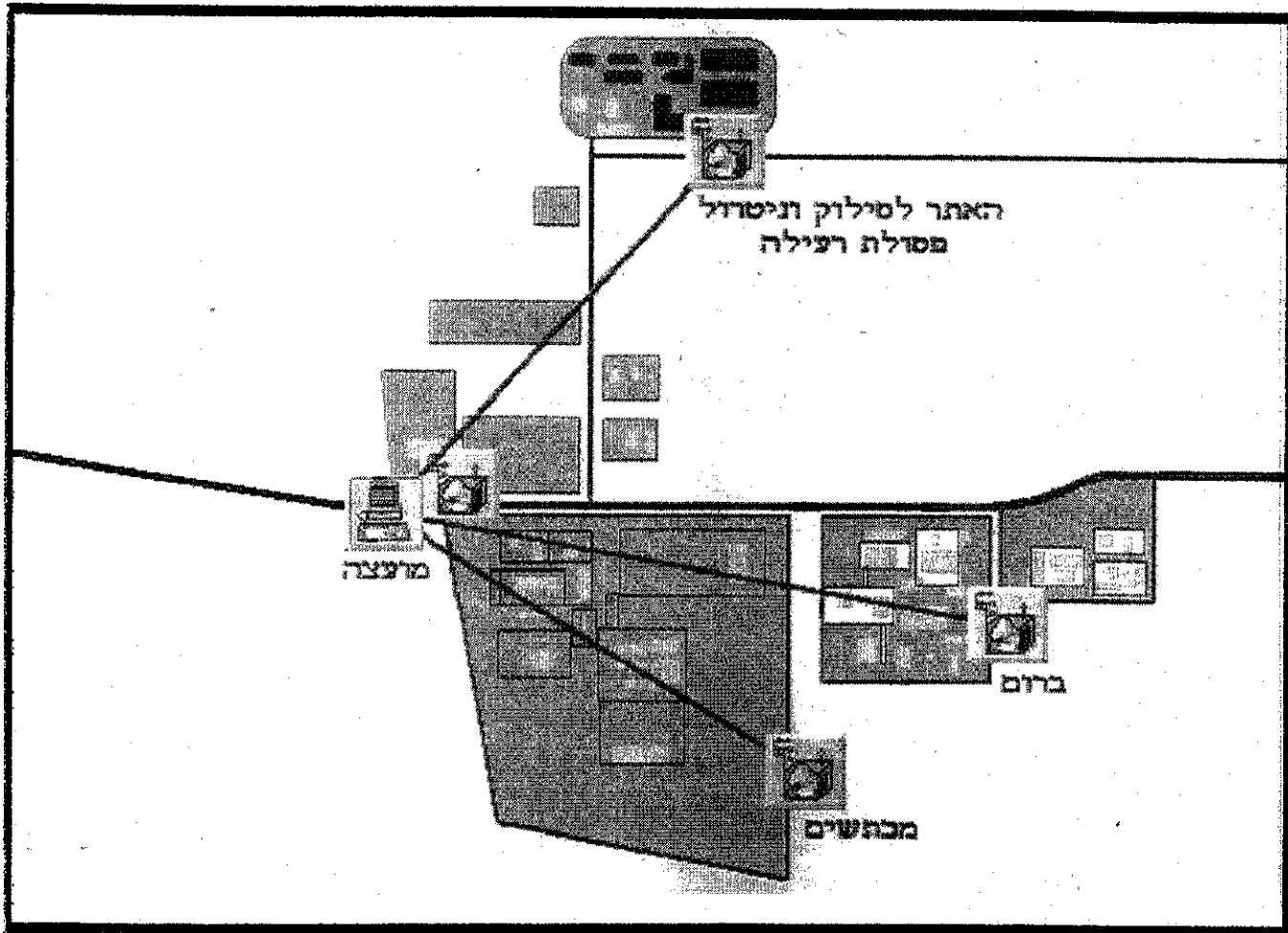
Zannetti P. (1990) Air Pollution Modeling, Theories, Computational Methods and Available Software. Van Nostrand Reinhold. N. Y. 444p.

מועצה מקומית תעשיתית

רמת חובב



ניטור איכות אויר רמת חובב



ציור מספר 1 : מיקום תחנות ניטור אויר ברמת חובב.

מערך ניטור אוויר - למת חובב

תחנת ראשית פס'1

- תחנה מטאורולוגית
- תורן מטאורולוגי ראשי
- חצר מטאורולוגית
- מערכת מרכזית לאיסוף, עיבוד והעברת נתונים
- גלאים רציפים:
 - HCl/HBr
 - Cl₂/Br₂
 - H₂S
 - VOC
- מכשיר לכדקת חומרים אורגניים (GC-MS)
- תקשורת On Line למשתמשים חיצוניים

תורן מטאורולוגי

- ניטור רציף:
 - HCl/HBr
 - Cl₂/Br₂
 - H₂S
 - VOC
- מערכת לדיגום חומרים אורגניים
- תקשורת On Line לתחנה ראשית

תחנת משנה פס'3

- תורן מטאורולוגי
- ניטור רציף:
 - HCl/HBr
 - Cl₂/Br₂
 - HCN
- מערכת לדיגום חומרים אורגניים
- תקשורת On Line לתחנה ראשית

תחנת משנה פס'2

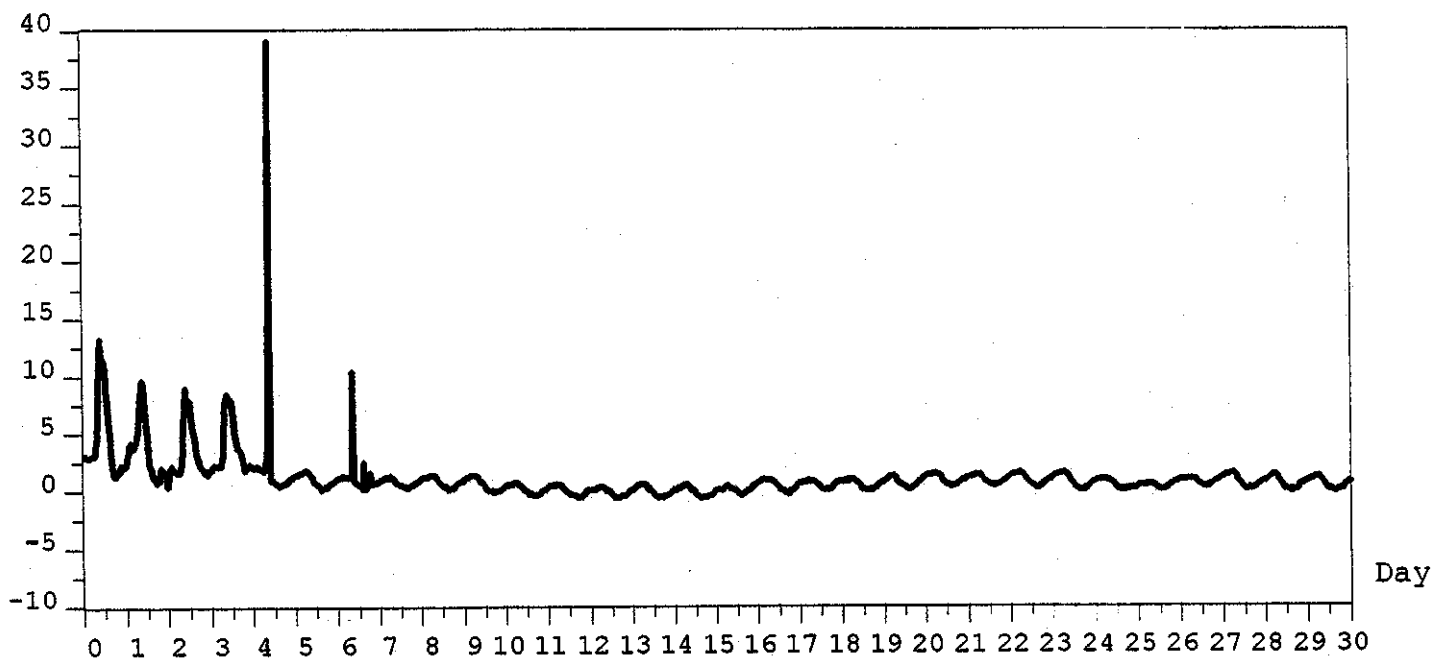
- תורן מטאורולוגי
- ניטור רציף:
 - HCl/HBr
 - HCN
 - H₂S
 - VOC
- מערכת לדיגום חומרים אורגניים
- תקשורת On Line לתחנה ראשית

ANNUALY REPORT FOR 01/04/98 00:30 - 30/04/98 24:00

H2S [PPB]

STATION: MACHTESIM

Avg.Time: 30 Min



ציור מספר 3 : ריכוז H2S בתחנת ניטור מכתשים כפונקציה של הזמן (אפריל 1998).

Chromatogram Plot

C:\SATURN\DATA\2785-2

Date: 85/27/98 09:31:81

Comment: 68mm*0.32 id DB-1 27/5/98 24hr BROM

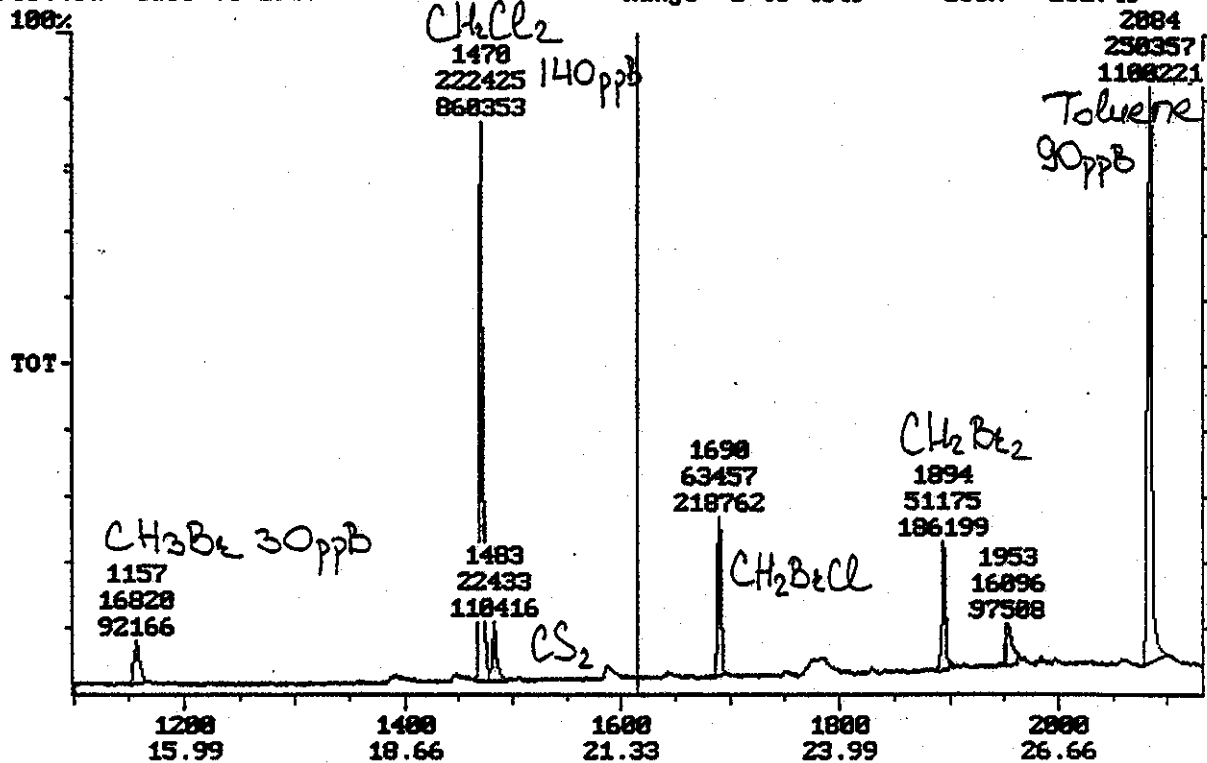
Scan: 1615 Seg: 1 Group: 0 Retention: 21.53 RIC: 6585

Masses: 42-270

Plotted: 1188 to 2138

Range: 1 to 4349

100% = 262749



Background Subtract

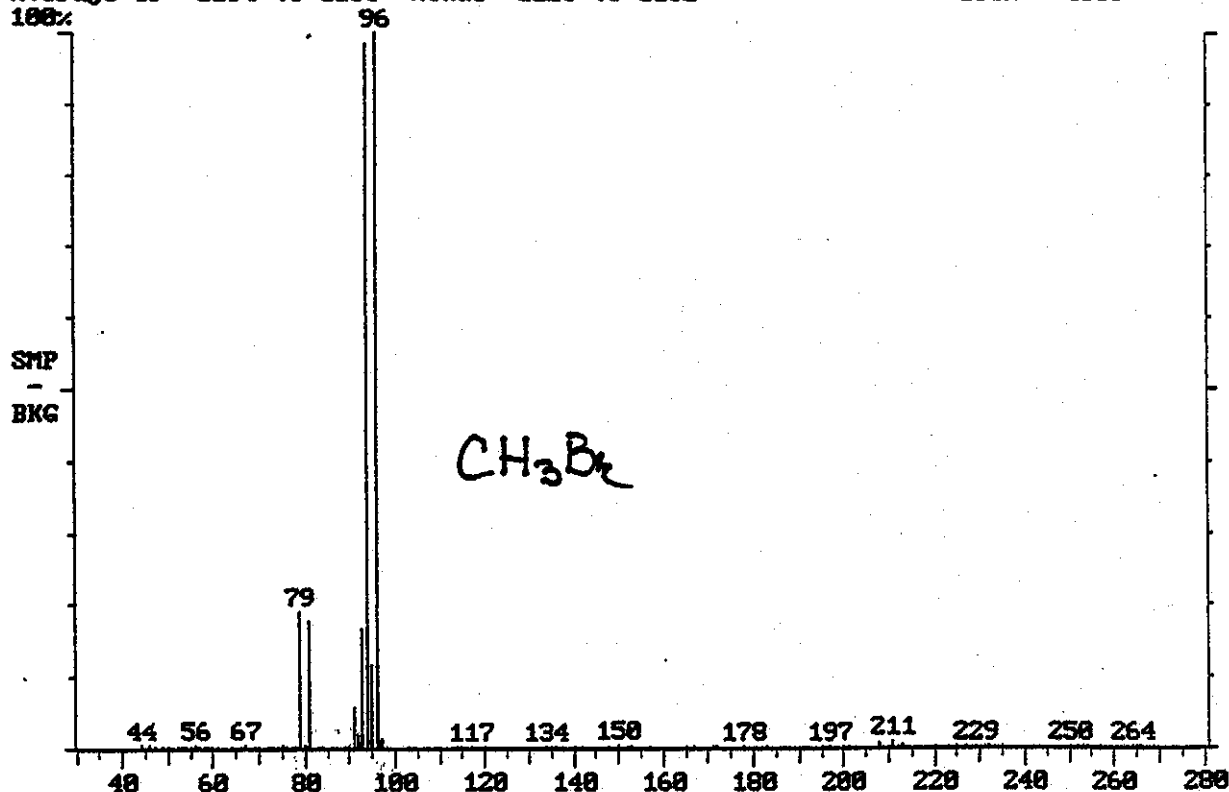
C:\SATURN\DATA\2785-2

Date: 85/27/98 09:31:81

Comment: 68mm*0.32 id DB-1 27/5/98 24hr BROM

Average of: 1154 to 1158 Minus: 1128 to 1132

100% = 4689



דו"ח מדחמים אורגניים (אנליזה כמותית)

קנידת דיוגום: 1

דיוגום	TETRA CHLORO ETHENE	TRICHLORO ETHENE	TRICHLORO ETHANE	DICHLORO ETHANE	CHLOROETHYLENE	TRIMETHYL BENZENE	CARBON TETRACHLORIDE	BROMO METHANE	O. XYLENE	M.P. XYLENE	ETHYL BENZENE	CHLORO TOLUENE	METHYLENE CHLORIDE	נושא	מקור	
דיוגם 10	0	0	0	20	0	0	10	0	60	290	60	180	1680	290	7:30	0124.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	10	0	10	55	10	5	65	5	10:50	0224.92
דיוגם 0	0	0	0	0	2	2	50	0	10	40	10	5	70	0	5:25	0224.92
דיוגם 0	0	0	0	5	0	0	1	25	10	40	5	2	28	5	2:45	1524.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	0	25	10	60	15	10	250	200	21:00	1524.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	2	0	25	10	50	15	10	230	200	21:10	1524.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	10	5	2	30	15	22:50	1524.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	8	0	10	50	10	0	180	0	8:10	2224.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	2	0	20	90	20	15	390	15	1:35	2224.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	10	1	3	20	0	5:15	2124.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	2	2	15	0	7:30	2224.92
דיוגם 0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	30	10	10	220	20	7:55	2224.92

צורך מספר 5 : דוגמא לדיוח נמקי של ריכוז מזהמים אורגניים ברמת חובב.

הערות:

* הדו"ח באופן ע"ד יצוק בלבד - הפקולה לחקאות ברחובות, האוניברסיטה העברית

* תאריך נמקים בחדות סבב.

* 0-0 לא נמצא באויר.

* א - מדידת מערך סף לדיוח.

3

עקרונות תכנון מערך ניטור אויר לאזורי תעשייה - רמת חובב כדוגמא

ד"ר יהודה גולדשמיד

י. גולדשמיד - חברה לתכנון והנדסה סביבתית בע"מ

1. מבוא

תכנון מערך ניטור אויר סביב אזורי תעשייה אינו חדש לנו, אולם אינו מקובל בעולם. הניסיון להקים מערך ניטור מזהמי אויר סביב אזור התעשייה רמת חובב, נמשך כבר למעלה מעשר שנים ועד היום מערך הניטור הקיים והפועל ברמת חובב אינו נותן תשובות לשאלות רבות. במאמר זה נעשה ניסיון להציג עקרונות יסוד לתכנון מערך ניטור אויר לאזור תעשייה והוא מתבסס על התכנון הקונספטואלי שהכנו עבור המשרד לאיכות הסביבה ועל ספרות ענפה שפרסם ה-EPA האמריקאי בנושא. (ראה מקורות 1-10). העבודה הרבה שעשה ה-EPA אינה מתייחסת לניטור אזורי תעשייה, אלא לניטור עבודות טיהור של אזורים מזהמים (Superfund Sites), אולם העקרונות אינם שונים.

מערך ניטור אויר סביב אזורי תעשייה שונה מהותית ממערך הניטור הארצי המוקם עתה בישראל. השוני הוא כפול:

- א. במערך הניטור הארצי מספר המזהמים אותם מנטרים קטן ומוגדר היטב ורובו אנאורגני.
- ב. בעולם קיימות ופועלות מערכות ניטור אויר רבות הדומות למערך הניטור הארצי. לכן לא נתקלנו בקושי באיתור מיכשור אנליטי ומטאורולוגי, שיטות עבודה, סטנדרטים ומערך תקשורת ומחשוב ונעזרנו לא מעט בניסיון שנרכש בעולם.

לגבי ניטור אזורי תעשייה המצב שונה. רוב הארצות אינן מחייבות ואינן מקיימות מערכות ניטור אויר סביב אזורי תעשייה אלא מתבססות על הדרישה לניטור בארובות, או על חישובים תאורטיים. התוצאה היא שעלינו לפתור בעיות רבות אשר אחרים טרם התמודדו אתן.

עקרונית, כל מערך ניטור מורכב משלושה:

- א. הקמת והפעלת מערך הניטור.
- ב. הבטחת ובקורת איכות.
- ג. ניהול הנתונים.

במושג ניהול הנתונים הכוונה היא לשימוש שעושים בנתונים שמתקבלים: מהן חריגות, כיצד מגיבים לחריגות וכד'.

במאמר זה נגביל את עצמנו רק לחלק מהנושא הראשון שהוא הקמת והפעלת מערך הניטור. נעסוק רק בעקרונות התכנון ולא נכנס לפרטים של בחירת ציוד הניטור וארגון מערך הדיגום, האנליזה ואיסוף וניתוח התוצאות.

2. מטרות מערך ניטור האוויר

2.1 חשיבות הגדרת המטרות

השלב הראשון בתכנון מערך ניטור הוא הגדרת המטרות. לא נתן לתכנון מערך ניטור ללא הגדרה ברורה וחד משמעית של מטרות המערך. ללא הגדרה כזו לא יהיה גבול לכסף שיהיה עלינו להשקיע ובסופו של דבר נקבל מערך ניטור מסורבל ואולי גם כזה שאינו נתן להפעלה, או לחילופין מערך ניטור יקר ולא יעיל.

שאלה חשובה שהמטרות באות לענות עליה היא האם מערך הניטור הוא מכוון אוכלוסייה, או מכוון מקור (People oriented or source oriented), או אולי שניהם. כאשר אנו מדברים על מערך מכוון אוכלוסייה מעניין אותנו לדעת מהי איכות האוויר שנושמת האוכלוסייה, לכן נציב את מכשירי הניטור בישובים ונקבע את הסטנדרטים לפי דרישות האוכלוסייה (בריאות, רווחה וכד'). לעומת זאת כאשר המערכת היא מכוונת מקור, נציב את ציוד הניטור בנקודות שתמדודנה היטב את תרומת המקור. כדוגמא נבחר מערך ניטור אויר שהוקם לפי דרישות משרד הבריאות ב-16 ישובים סביב מפעל המלט "נשר" ברמלה (11). במהלך תקופת הניטור שארכה כשלוש שנים הותקנו והופעלו במפעל ברמלה משקעים אלקטרוסטטיים ועצמת המקור קטנה בלמעלה מ-90%. מערך הניטור בישובים לא הראה שום שנוי בערכים המדודים לפני ואחרי הפעלת המשקעים. הסיבה לכך נעוצה במיקום תחנות הניטור בישובים ולא בשטחים שבהם נחת רוב האבק אשר נפלט מהארובות הראשיות במפעל.

2.2 מטרות וסטנדרטים

כאשר מגדירים מטרות חייבים להגדיר סטנדרטים הנותנים ערך מספרי למטרות. ללא הגדרת ערכים מספריים (סטנדרטיים) לא נתן להבטיח עמידה במטרות, אלא אם כן מערך הניטור מיועד לאסוף נתונים מבלי להגדיר חריגות ולהגיב לחריגות. הגדרת הסטנדרטים היא אחד החלקים הקשים בתכנון מערך הניטור ונרחיב בנושא בהמשך.

כדוגמא למטרות שחוגדרו, להלן מטרות מערך ניטור האוויר כפי שנקבעו לרמת חובב ע"י המשרד לאיכה"ס:

- א. מעקב רציף וזמין, בזמן אמת (Real time), אחר מקורות פליטת מזהמים וחריגות מתקני פליטה ומתקני איכות אויר במטרה לאכוף תקנים אלה.
- ב. מעקב רציף אחר איכות האוויר בישובים שבאזור רמת חובב ואחר חריגות מתקני איכות אויר אשר עלולים לגרום נזק בריאותי לתושבים.
- ג. הקמת מערך איסוף, אחסון ועבוד נתונים אשר יהווה מאגר מידע למקבלי החלטות והגורמים האחראים באזור. מאגר המידע ירוכז במרכז בקרה אזורי.
- ד. הערכת תוצאות המדיניות הקיימת והחלטות שתתקבלנה לשיפור איכות האוויר.

כדי להגשים מטרה א' חייבים לדעת מהם המזהמים הנפלטים מארובות המפעלים ולהגדיר תקני פליטה ותקני איכות אויר למזהמים אלה. למטרה זו השתמשנו בתקנים קיימים. תקני פליטה לקחנו מתוך האמנה שנחתמה בין המשרד לאיכה"ס להתאחדות התעשיינים ואילו תקני איכות אויר לקחנו מתוך התקנות למניעת מפגעים (איכות אויר) התשנ"ב 1992. את רשימת המזהמים לקחנו מתוך הבקשות לחיתר רעלים וסקרי פליטה שנערכו במפעלים.

כדי להשיג את מטרה ב' אנו זקוקים לתקני איכות אויר לגבי החומרים הנפלטים מרמת חובב והעלולים לגרום נזק בריאותי. תקנים כאלה לא קיימים במדינת ישראל והיה צורך להגדירם תוך הסתמכות על תקנים מארצות אחרות, או בדרך אחרת, כגון הכפלת ה-TLV בפקטור מקובל.

שתי המטרות האחרונות אינן מצריכות סטנדרטים נוספים.

שלוש המטרות המקובלות ביותר במערך ניטור אויר של אזורי תעשייה הן:

- א. הבטחת העמידה בתקני פליטה.
- ב. הערכת סיכון ועמידה בתקנים המבטיחים את בריאות ורווחת האוכלוסייה.
- ג. אזעקה מיידית בעת תקלות הגורמות לסיכון אקוטי לסביבה.

3. Data Quality Objectives (DQO)

ה-EPA האמריקאי הגדיר תהליך בן שבעה צעדים כשלב ראשון בתכנון מערכי ניטור אויר וכינה אותו בשם Data Quality Objectives או בקיצור - DQO. התהליך מיועד לקבוע את סוג, כמות ואיכות הנתונים הדרושים כדי להבטיח השגת המטרות שנקבעו.

3.1 הגדרת המטרות

השלב הראשון בתכנון מערך הניטור הוא הגדרת המטרות וזאת עשינו בפרק הקודם.

3.2 הגדרת המדיניות

בשלב זה יש להגדיר את החלטות שיש לקבל כדי להבטיח השגת המטרות והאם דרושה סדרת החלטות אלטרנטיביות. לדוגמא האם כל חריגה מחייבת תגובה ואיזה סוג תגובה, או לחילופין חריגה תחייב מדידה חוזרת לאמות חריגה ורק אח"כ תגובה.

דוגמא נוספת היא הסטנדרטים שיש לקבוע לגבי עובדי המפעלים השכנים. האם הם זחים לסטנדרטים שנקבעו לתושבי חסביבה, או שהם פחות חמורים כמו תקני TLV. לדוגמא כאשר מדובר ברמת חובב ומקור הזיחום הוא ב"מכתשים" כיצד נתייחס לעובדי "תרכובות ברום".

3.3 זיהוי נתוני הקלט הדרושים לקבלת החלטה

לאחר שקבענו מי הם מקבלי ההחלטות עלינו לקבוע איזו אינפורמציה עליהם לקבל כדי שיוכלו להגיב בדרך הנכונה. אינפורמציה זו חייבת להיות בידי כל מקבלי ההחלטות. אם נחזור שוב לדוגמא של רמת חובב ונמדדה חריגה בריכוז חומר A עלינו לדעת מה מייצרים באותו זמן במפעלים. האם קרתה תקלה שגרמה לפליטת חומר A, או שחדבר נובע מתנאי פיזור מטאורולוגיים גרועים, האם כוון הרוח מוביל מהמפעלים לתחנת הניטור, האם ריכוז גבוה כפי שנמדד בכלל סביר? האם באותו זמן עלול חומר A להגיע גם ממקורות אחרים ו/או ממפעלים אחרים? האם קרתה תקלה באחד המפעלים שגרמה לחריגה בריכוז חומר A או שזה תהליך שגרתי הקורה מפעם לפעם? וכד'.

כל האינפורמציה הזו, בנוסף לאינפורמציה על תכונותיו הכימיות, פיסיקליות ורעילות חומר A ואינפורמציה נוספת, הכל חייב להיות בידי המחליט.

3.4 הגדרת גבולות האזור המנוטר

הגדרת גבולות האזור המנוטר תתבסס בדרך כלל על מספר פרמטרים, כגון:

- א. האזור בו חשים התושבים את השפעת המפעלים.
 - ב. עריכת חשובי פיזור בעזרת מודלים מתאימים המגדירים את הגבול בו צפויים ריכוזים שעדין חובה למדוד. ברור שלשם כך דרושה רשומה מטאורולוגית אמינה.
 - ג. נסויי נותב.
 - ד. בדיקות ספורדיות בשטח לתומרים שמקורם באזור התעשייה.
- ברמת חובב הגדרנו את האזור בעיקר על בסיס הרית. כלומר אזור שבו הורגשו ריחות אשר נתן היה ליחס אותם לפליטות מרמת חובב. סביר להניח כי גבולות האזור ישתנו ככל שתצטבר יותר אינפורמציה.

3.5 קביעת נוהל תגובה מסודר

על סמך המדיניות והכרת התומרים הנפלטים, המטאורולוגיה והשטח, נתן לקבוע נוהלי תגובה מחייבים. כל אחד מנוהלי התגובה בנוי מארבעה אלמנטים: הפרמטר, ריכוז הפעולה, התגובה הנדרשת, תגובות אלטרנטיביות. יתכן בהחלט שנוהל התגובה יבנה ממספר תגובות לפי סדר עדיפות, לדוגמא: לאחר גלוי חריגה אמת אותה ובמקביל פעל להקטנת קצב הפליטה, אם החריגה אומתה ונמשכת למרות הפעולה שננקטה, הפסק את פעולת המתקן הגורם לחריגה.

3.6 הגדר גבולות לטעות בהחלטה

קבלת החלטה עלולה להיות מלווה בשני סוגי טעויות: א. טעות בהחלטה על פעולה בשעה שלמעשה לא צריך היה לפעול. ב. החלטה שלא לפעול כאשר בפועל צריך היה לפעול. הפרמטרים הקובעים את ההסתברות שתתקבל החלטה מוטעית הם:

חדירות (Precision) - פרמטר הבוחן את פיזור התוצאות סביב הממוצע. גודל זה נתן

$$\%P = \left(\frac{X_1 - X_2}{X_2} \right) \cdot 100 \quad \text{לחישוב מתוך הנוסחה:}$$

X_1 - ריכוז מדוד של גז כיול בעל ריכוז ידוע כפי שנמדד בעזרת המכשור בו משתמשים לאנליזה.

X_2 - ריכוז גז הכיול כפי שמתקבל מיצרן הגז.

דרך אחרת לחישוב החדירות מתבססת על מספר רב של מדידות (מעל 8) שנערכו לגז בעל

$$\%P = \left(\frac{\sigma}{\bar{C}} \right) \cdot 100 \quad \text{הרכב קבוע. אז מחשבים את החדירות מתוך:}$$

כאשר σ סטית התקן ו- \bar{C} הריכוז הממוצע.

דיוק (Accuracy) - בוחן את ריכוזיות התוצאות. מחשבים את הדיוק מתוך

$$\%A = \left(\frac{X_4}{X_5} \right) \cdot 100$$

X_4 - ערך מדוד בעזרת המכשיר בו משתמשים לאנליזה.

X_5 - ערך מדוד בשיטה שה- EPA קבע כשיטה ראשונית.

יצוגיות (Representativeness) - גודל איכותי ולא כמותי המבטא באיזו מידה הנתונים הנאספים מייצגים בדיוקנות את המצב. גודל זה תלוי במיקרומטאורולוגיה של האזור, בטופוגרפיה שלו, במיקום נקודת הדיגום וכד'. במילים אחרות יצוגיות הוא פרמטר איכותי המעריך את תכנון מערך הניטור והצבת המכשירים.

גבול גלוי (Detection limit) - פרמטר המבטא את גבול הגלוי של השיטה, או המכשיר. לערך זה חשיבות רבה מאחר שאם גבול הגלוי גבוה מהסטנדרט שקבענו, אין כל הגיון בעריכת המדידה ויש לחפש דרכים להוריד את גבול הגלוי, או לשנות את הסטנדרט.

שלמות (Completeness) - אחוז המדידות המאושרות בהשוואה לכלל המדידות שתוכננו במטרה להשיג את מטרת תוכנית הדיגום:

$$\%C = \left[\frac{V}{N} \right] \cdot 100$$

V - מספר תוצאות מאושרות.

N - מספר מדידות מאושרות הדרוש להשגת רמת האמינות הסטטיסטית הנדרשת.

במספר התוצאות המאושרות נכללות גם אותן המדידות שנתנו תוצאות שהן מתחת לסף הגלוי, בתנאי שהדיגום והאנליזה עמדו בדרישות האחרות.

בד"כ השלמות נמדדת לפרמטר נתון בנקודת דיגום קבועה ובמרחב זמן מוגדר. המטרה המקובלת היא דרגת שלמות של 80-90%.

ההסתברות לקבלת ערך שגוי קשורה ישירות ובאופן כמותי לדיוק ולהדירות של שיטת המדידה. ערך שגוי עלול להוביל אותנו להחלטה שגויה. שגיאה חיובית תוביל להחלטה לנקוט פעולה כאשר למעשה אין צורך לנקוט בפעולה. שגיאה כזו לא תוביל לפגיעה בסביבה אולם עלולה לגרום נזק למפעלים. לכן ה-EPA קבע לגביה את הגבולות הבאים, כאשר הריכוז האמיתי הוא מחצית ריכוז הסטנדרט המחייב פעולה ההסתברות שתקבל החלטה לפעולה (שגיאה חיובית) תהיה קטנה מ- 10% (במילים אחרות ב- 90% מהפעמים הנתונים יראו שאין כל צורך בפעולה).

לגבי שגיאה שלילית שתוביל להחלטה שלא לנקוט פעולה בעוד שלמעשה הריכוז גבוה מהסטנדרט ויש לפעול, ה-EPA קבע את הגבול הבא: כאשר הריכוז האמיתי הוא פעם וחצי הסטנדרט, ההסתברות לשגיאה שלילית תהיה קטנה מ- 5% (במילים אחרות ב- 95% מהפעמים הנתונים יראו שיש לנקוט פעולה).

3.7 אופטימיזציה של מערך הניטור

בעת שפועלים לאופטימיזציה של מערך הניטור, הנכפית בדרך כלל משקולים כספיים, אין להתפשר על המטרות ואמינות התוצאות, זאת מכיוון שהפסקת פעילות של מתקן יצור עקב תוצאה שגויה תעלה יותר מכל מה שחסכנו במערך הניטור. פרמטרים המובילים לאופטימיזציה של מערך הניטור הם:

א. פרמטר חשוב באופטימיזציה של מערך ניטור אויר הוא לחבטיה כי המערכת עונה למטרות הניטור כפי שהוגדרו ולא מעבר לכך. כל חריגה מהדרישות שהוגדרו במטרות עולה כסף ואינה מוסיפה לחשגת המטרות שהוגדרו.

ב. מדידת קבוצת מזהמים ומעבר למדידת מזהם בודד שהוא אחד ממרכיבי הקבוצה רק כאשר ריכוז הקבוצה כלה חרג מגבול שנקבע. דוגמא לכך היא מדידת כלל פחממנים (בד"כ ללא מתן) NMHC בעזרת גלאי P.I.D ללא גז כרומטוגרף. כל זמן שכלל הפחממנים לא חרג מהגבול שנקבע, לא יתכן שהמזהם הבודד חרג מהגבול. בעת חריגה מהגבול שנקבע לכלל הפחממנים מזרימים את הדוגמא דרך GC ורק אח"כ לגלאי (P.I.D) ומקבלים בדרך זו את הריכוז של כל חומר בנפרד.

ג. דרך נוספת לאופטימיזציה של מערכות ניטור קבועות היא שימוש במכשירים אוטומטיים שאינם מחייבים התערבות עובדים, פרט לאחזקה ובדיקות רוטיניות.

ד. דרך נוספת להקטנת הוצאות היא שימוש במכשיר אחד למדידה במספר רב של נקודות. לכך מתאימים שני סוגי מכשירים: 1. מכשיר המודד למרחוק (Open path monitor) כגון FTIR, DOAS וסוגים אחרים של מכשירים המתבססים על בליעה ספקטרלית. 2. מכשירי גז כרומטוגרף היונקים אויר מנקודות מרוחקות בעזרת סעפת. נתן להתרחק עד כ- 100 מטר מהמכשיר לכל צד.

ה. כאשר משטר הרוחות מצביע על רוח דומיננטית בכיוון מסוים, אפשר להציב את ציוד הניטור במורד הרוח הדומיננטית. בדרך זו מודדים את השפעת אזור התעשייה בכל עת שהרוח נושבת בכיוון המכשיר. ברור שהשימוש בנתונים מטאורולוגיים רב יותר כאשר הניטור הוא מכיוון מקור (Source oriented) ולא מכיוון אוכלוסייה.

ו. בכל מקום שנדרשת תגובה מיידית יש הכרח בניטור רציף. במקרה זה עדיף מכשיר מטפוס (Tunable Diode Laser) המודד לאורך קו ומגיב מידית לריכוז חריג. מכשיר כזה מודד חומר אחד ומחייב תוספת לכל חומר נוסף.

4. הגדרת סטנדרטים

ראינו שלא נוכל להקים מערך ניטור שיענה למטרות כפי שהוגדרו ללא הגדרת סטנדרטים שהם הסף המחייב פעולה. ראינו מעבר לכך כי להשגת המטרות שהוגדרו ע"י המשרד לאיכה"ס ברמת חובב דרושים מספר קבוצות של סטנדרטים. כאשר מדובר בפליטת מזהמים עלינו להגדיר תקני פליטה. לעומת זאת כאשר מדובר באיכות אויר ובתקני בריאות עלינו להגדיר תקני איכות אויר הקשורים בבריאות. באזורים בהם עלול להגרם נזק לצמחיה התקנים יבטיחו שנזק לא יגרם.

תקני פליטה לקחנו מתוך האמנה שנחתמה בין המשרד לאיכות הסביבה והתאחדות התעשיינים. נקדיש פרק זה לבחירת סטנדרטים העוסקים בבריאות והמתייחסים לסוג החומרים הנפלטים מאזורי תעשייה כשאנו לוקחים את רמת חובב כדוגמא.

4.1 הקושי בהגדרת תקני איכות אוויר על בסיס פגיעה בבריאות

בישראל נקבעו תקני איכות אוויר ל- 12 חומרים מחציתם אורגניים, בתקנות למניעת מפגעים (איכות אוויר) התשנ"ב 1992. ברור מיד שתקנה זו לא תפתור את הבעיה של רמת חובב, שם עלולים להיפלט עשרות חומרים, רובם אורגניים.

כאשר מדובר באזורי תעשייה צפויים שני מיני תקנים המתייחסים לרמות פליטה שונות. הראשון מתייחס לפליטה מתמדת של מזהם אוויר העלול להשפיעה השפעה כרונית, המצטברת לאורך זמן רב. השני מתייחס לפליטה רגעית חזקה בעת תקלה, העלולה להשפיעה השפעה אקוטית. בישראל מקובל להשתמש ב- IDLH כתקן לקבוצה השניה. גם ברמת חובב קבענו כי חריגה מריכוז IDLH, מחוץ לגבולות אזור התעשייה, תגרום לאזעקה.

הגדרת תקן בריאותי כרוני, כלומר של מזהם הנפלט בריכוז נמוך לאורך זמן רב, מציבה מספר קשיים:

- א. הדבר מחייב מעקב ארוך, או עריכת ניסויים בבעלי חיים.
 - ב. הדבר מחייב קביעת גבול סיכון שמוכנים לקבל.
 - ג. ההגדרה תהיה תמיד לחומר בודד בעוד שמספר החומרים הנפלטים מרמת חובב רב ותתכן השפעה סינרגיסטית של מספר חומרים.
 - ד. יתכן מאד שהתקן שיקבע יהיה נמוך מגבול המדידה של מכשירי הניטור.
- הדרך בה בחרנו היא להשתמש בערכים גבוליים שקבע ה- EPA האמריקאי לריכוז חומרים מסוכנים באוויר.

4.2 תקנים המבוססים על ערכים גבוליים שקבע ה- EPA לחומרים מסוכנים

בתקנות האמריקאיות המתייחסות לריכוזים מקסימליים מותרים של חומרים מסוכנים נקבעו שני סוגי תקנים: האחד מתייחס לחומרים מסוכנים והוא מכונה Reference (RAC) Air Concentration, אלה הריכוזים שמתחתם לא נרשמה אי פעם פגיעה בבריאות. השני מתייחס לחומרים מסרטנים ולגבם נקבע ריכוז חסף בדרך הבאה. לכל חומר נקבעה יחידת סיכון ובהנחת הסתברות שאדם אחד ממאה אלף החשוף לריכוז המקסימלי של החומר עשרים וארבע שעות ביממה במשך 70 שנה, יחלה בסרטן, מחשבים ריכוזים הנקראים (RSD) Risk Specific Dose. בשני המקרים מדובר בממוצע שנתי והריכוזים מבוססים ביחידות של מיקרוג'מ"ק. (טבלאות אלה נכללות בספר התקנות האמריקאי (40 CFR. 266. App IV. and V. תחום הריכוזים של RAC הוא 0.1-2000 מיקרוג'מ"ק (פרט לחמשה חומרים שלהם נקבע ריכוז נמוך מ- 0.1 מיקרוג'מ"ק). תחום הריכוזים שנקבע ל- RSD בהנחת סיכון של 10^{-5} הוא $42 = 1.5 * 10^{-4}$ מיקרוג'מ"ק כששלושה חומרים נקבע ערך נמוך מזה.

לחומרים שנכללו ברשימת החומרים המסוכנים, אולם לא נקבע להם ערך RSD, או RAC נקבע סטנדרט של 0.1 מיקרוג'מ"ק.

תחום הריכוזים שיש למדוד כדי לעמוד בדרישות הוא רחב. אם נבחן את שתי קבוצות החומרים התחום יהיה: $2 \cdot 10^3 - 1.5 \cdot 10^{-4}$ מיקרוג'מ"ק

מאד יתכן שגבול הרגישות של מכשירי המדידה לא יגיע לגבול התחתון הנדרש בתקן. הוצעו מספר דרכים להתגבר על קושי זה. דרך אחת היא לרכז את החומרים שבדקים. לשם כך מעבירים כמות גדולה של האוויר הנבדק דרך חומר סופח ובוחנים את החומרים שנספחו. ככל שכמות האוויר גדולה יותר יספח יותר חומר ואז נוכל לבדוק כמויות גדולות יחסית של חומר.

דרך שניה היא לדרג את החומרים לפי קטגוריות ולחתכו בחשובים שבהם. (על כך נרחיב בסעיף הבא). דרך שלישית היא להשתמש בסטנדרטים אחרים שאינם חורגים מסף רגישות מכשירי הניטור ולא בסטנדרטים שנקבעו ע"י ה-EPA.

4.3 דרוג חומרים

השלב הראשון הוא הכנת רשימת חומרים הנפלטים מכל המקורות באזור התעשייה. רשימה כזו נתן להכין בדרכים רבות. ברמת חובב הכנו רשימת חומרים מתוך הבקשות לרשיון רעלים ומסקרי פליטות שהגישו המפעלים.

בשלב הבא יש לדרג את החומרים. שני הקריטריונים החשובים ביותר בדרוג חומרים הם: רעילות ועצמת מקור. במונח עוצמת מקור הכוונה היא לעוצמה כוללת, מכל המקורות, אשר ברוח נתונה תורמים לריכוז הנמדד בתחנת הניטור. במקרה כזה יש להשתמש במודל מתמטי כדי לחשב את הריכוז המקסימלי המתקבל מכל המקורות בנקודת מדידה מסוימת.

לדרוג רעילות החומרים ה-EPA פתח אינדקס המכונה (RIA) Ranking Index Algorithm (12). באינדקס זה נתן משקל למספר רב של פרמטרים. כאשר העיקריים שבהם הם: השפעות בריאות, מספר הרשימות של חומרים מסוכנים בהם נכלל החומר המסוים, נדיפות החומר, קיום שיטות דיגום ואנליזה מתאימות וקיום סטנדרט.

השתמשנו באינדקס זה כדי לדרג את החומרים הנפלטים ברמת חובב וקבלנו את הרשימה הבאה בסדר יורד: פחמן ארבע כלורי, כספית, אקרילוניטריל, מתילן כלוריד, טולואן, קסילן, פנול, פחמן דו גופריתי, פוסגן, הידרזין, אנילין, ברומואטן, מימן גופרי, 1.2 דיכלורואתילן, גופרית דו חמצנית, אצטוניטריל וקרזול.

מתוך רשימת החומרים הנפלטים מכינים את רשימת החומרים לבדיקה ומדרגים אותם. לכל חומר מתאימים שיטת בדיקה ובוחנים באיזו מידה שיטת הבדיקה עונה לסטנדרט המבוקש. ברור שאם קיימת בעיה בראש רשימת הדירוג חייבים למצוא לה פתרון ויתכן אפילו להתאים את שיטות הדיגום והאנליזה של כל החומרים לשיטה שנבחרה. חומרים הנמצאים בסוף

הרשימה חשובים פחות מכיוון שהשפעתם על התושבים באזור קטנה בהשוואה לאלה העומדים בראש הרשימה.

5. שיטות ניטור

5.1 תכונות כימיות ופיסיקליות של החומרים שיש להן השפעה על הדיגום והאנליזה

את מזהמי האוויר מחלקים לשתי קבוצות עיקריות: חלקיקים וגזים. התכונה הקובעת אם החומר ישאר חלקיק, או גז היא לחץ האדים.

מחלקים את החומרים המיועדים לאנליזה לשלוש קבוצות:

חומרים נדיפים : לחץ אדים $10^{-1} - 1 \text{ mmHg} >$ טמפי' רתיחה $2000\text{C} <$

חומרים חצי נדיפים : לחץ אדים $10^{-7} - 10^{-1} \text{ mmHg}$ טמפי' רתיחה $200 - 5000\text{C}$

חלקיקים וטיפות : לחץ אדים $10^{-7} \text{ mmHg} <$ טמפי' רתיחה $5000\text{C} >$

כאשר מדובר בחומרים אורגניים מכנים את הנדיפים בשם VOC ואת החצי נדיפים ב-SVOC.

כאשר דוגמים אויר חובה תמיד לסנן אותו, מפני שאם לא נסנן לא נוכל להוציא את האבק מתוך כלי האיסוף והוא יפריע במדידות הבאות. אם מעוניינים בניטור האבק אזי הסינון נעשה בצורה מבוקרת, לתקופה מוגדרת, על ניר המתאים לשקילה ולאנליזה במידת הצורך.

חומרים אורגניים נדיפים נתן לאסוף בקניסטרים, או לספוח על גבי חומר סופח. דיגום בקניסטר נעשה בעזרת ברז מבקר המבטיח זרימה קבועה לאורך זמן. נתן לאסוף חומר בקניסטר ללא משאבה ע"י ריקון הקניסטר ואיסוף דוגמת הגז בעזרת הואקום, או עם משאבה שגם אז מרוקנים את הקניסטר והמשאבה דוחסת פנימה עד ללחץ של 2-3 אטמ'. דיגום בלחץ מבטיח כמות גדולה יותר של אויר ואתו כמות גדולה של חומר מזהם בקניסטר. לכן כאשר מעוניינים בתקופת דיגום יותר ארוכה, או בכמות גדולה יותר של חומר, עדיף לדגום בעזרת משאבה.

חומרים אורגניים נדיפים למחצה אוספים על גבי ספוג פוליאורתן, או חומר דומה, המשמש כחומר סופח. לא נתן להשתמש בקניסטר מכיוון שקשה מאד לנקות קניסטר מחומר נדיף למחצה בגלל לחץ האדים הנמוך שלו.

גזים אנאורגניים אוספים בדרך כלל בעזרת בקבוקי שטיפה. מבעבעים אויר דרך בקבוקי שטיפה בהם נוזל המגיב עם המזהם ולוכד אותו.

כאשר משתמשים בבקבוקי שטיפה, בחומר סופח, או בחומר מסנן מציבים תמיד שני מתקנים אחד אחרי השני, במטרה שהשני בטור ישאר תמיד נקי מהמזהם, כי אז ברור שכל החומר נאסף על גבי הראשון.

נתן לחלק את שיטות הדיגום למספר קבוצות:

א. דיגום רציף לאורך זמן נתון (שעה, יממה, שבוע, חדש וכד').

בשיטה זו מקבלים אינטגרציה לאורך זמן הדיגום. משתדלים להתאים את זמן הדיגום לזמן שנקבע בתקנה. לדוגמא לחלקיקים מרחפים קיים תקן תלת שעותי, תקן יממתי ותקן שנתי, לכן תקופת הדיגום תהיה בדרך כלל 3 שעות, או יממה. התוצאה המתקבלת היא תמיד ממוצע לאורך זמן. לקבוצה זו שייכים: קניסטרים, דוגמי ספיחה, אימפינג'רים, סנון ועוד והיא המקובלת ביותר בעריכת סקרים ובמערכות דיגום קבועות.

דיגום רציף נעשה בד"כ בנקודה אחת, הדוגמא נאספת ונשלחת למעבדה לאנליזה. אחד היתרונות בשיטה זו הוא שבזמן ארוך נתן לרכז בדוגם כמות גדולה יחסית של חומר המצוי בריכוז נמוך באוויר.

בד"כ מתקינים מסנן לפני הדוגם כדי שחלקיקים לא יפריעו לדיגום ולאנליזה. יתרונות השיטה בכך שמקבלים ערך אותו נתן להשוות לתקנות ונתן לרכז חומרים המצויים בריכוזים נמוכים. במקרים רבים אין צורך בהספקת חשמל מהרשת ולכן נתן לדגום לזמן קצר בכל מקום שרוצים וכתוצאה מכך עלות הדיגום נמוכה יחסית. יתרון נוסף הוא בהפרדה בין הדיגום לאנליזה הנעשית במעבדה. חסרונה העיקרי של השיטה בכך שעובר זמן רב עד לקבלת התוצאה. חסרון נוסף הוא שמאבדים את שינויי הריכוז עם הזמן ומקבלים ערך אחד עבור תקופת הדיגום כלה.

ב. דיגום רגעי (Grab Sample).

דוגמא המייצגת רגע מסוים.

בדרך כלל דוגמים בעזרת מיכל בואקום. פותחים את ברז המיכל ואוספים את הדוגמא. הדוגמא מועברת למעבדה לאנליזה. שיטה זו מתאימה אך ורק לחומרים נדיפים. היא אינה מתאימה לחומרים חצי נדיפים ולחלקיקים. גם שיטה זו משמשת בסקרים היות והיא מאפשרת לכסות שטחים גדולים בזמן קצר ונותנת תמונה על הנעשה באזור. אולם תמיד יש לזכור כי הדוגמא מייצגת רק את הרגע בו נאספה. אם משלבים דיגום עם מטאורולוגיה נתן לקבל תמונה סבירה של האזור. חסרון השיטה בכך שקשה לדעת מה בדיוק מייצגת דוגמא בודדת. אולם כאשר דוגמים במספר רב של נקודות בשילוב עם מטאורולוגיה מקבלים תמונה סבירה שמאפשרת תכנון מערך ניטור אויר.

חסרון נוסף הוא שלא נתן ליחס את הריכוז הנמדד לתקנים המוגדרים בדרך כלל כממוצע חצי שעותי, תלת שעותי, שמונה שעותי ויממתי.

יתרונה העיקרי של השיטה בכך שאינה זקוקה לשרותים (כגון: חשמל, מים, אויר דחוס וכד') ונתן לדגום מספר רב של אתרים בעלות נמוכה יחסית ובמהירות.

ג. ניטור בזמן אמת (Real time monitoring).

ניטור בזמן אמיתי מחייב מכשיר הדוגם, מטפל בדוגמא, עורך אנליזה ומדווח על התוצאה בזמן קצר מאד, כך שהתוצאה מתקבלת אצל מקבל החלטות בפיגור של דקות. מכשירים המשמשים לניטור בזמן אמיתי הם: GC, GC/MS עם גלאי אחר ושורת מכשירים המודדים ומנתחים ספקטרום, כגון ספקטרום IR רגיל, או כזה המתבסס על טרנספורמצית פוריה (FTIR), ומכשירים המתבססים על UV כגון Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) ומכשירים רבים נוספים.

גם לחלקיקים נתן למצוא מכשירים לניטור בזמן אמיתי. הבולט ביניהם הוא ה-TEOM. מכשירים אחרים כגון ה- β מוניטור נותנים בד"כ ערכים ממוצעים לאורך זמן של כרבע שעה עד שעה. המכשיר הקלסי - דוגם בנפח גבוה (HiVol Sampler) נותן בד"כ ממוצע יממתי.

יתרון המכשירים ביכולתם לתת תוצאה מידית של מספר לא קטן של מזהמים. ברור שככל שמכשיר אחד נדרש למדוד מספר הולך וגדל של מזהמים זמן התגובה שלו מתארך, אולם גם אז הוא נשאר בד"כ בתחום של 5-15 דקות.

יתרון נוסף נובע מכך שאלה בדרך כלל מכשירים אוטומטיים שאינם דורשים נוכחות מפעיל. הם מסוגלים להתחבר לאוגר נתונים, המבטיח שמירת ועיבוד הנתונים, העברתם למרכז, כיוול המכשיר והעברת אינפורמציה על תקלות למרכז. חסרונם הגדול של מכשירים אלה במחירם הגבוה. הם יקרים ולכן הם מתאימים בעיקר למערכות ניטור קבועות, כאשר ההשקעה היא חד פעמית ואילו החסכון בהוצאות כח אדם משתרע לאורך שנים ארוכות.

מכשירים הפועלים על בסיס ספקטרוסקופיה, מסוגלים למדוד לאורך קו, כאשר מרחק המדידה עשוי להגיע עד לק"מ. בכך הם מבטלים את הצורך במספר מכשירים. חסרונם של מכשירים אלה - המודדים ריכוז לאורך דרך, בכך שהתוצאות המתקבלות הן ביחידות של ריכוז * מרחק. חלוקה במרחק נותנת ריכוז ממוצע, למרות שסביר להניח שענן המזהם אינו משתרע לאורך כל הדרך המנוטרת. כלומר הריכוז המחושב בדרך זו יהיה תמיד נמוך מהריכוז המקסימלי האמיתי.

ד. דוגמים פסיביים.

דוגמים פסיביים מתבססים על דיפוזיה וגרדיאנט ריכוזים שבין הריכוז באטמוספירה לבין הריכוז על פני הסופח. יתרונם שהם פשוטים, נוחים וזולים. הם משמשים בד"כ למדוד ריכוז מזהמים במקום העבודה.

לאחר החשיפה לוקחים את הדוגם ומשחררים ממנו את החומר שנשפח ע"י חמום לתוך גז כרומטוגרף. אפשר להשיג ספציפיות ע"י שימוש בסופח שהוא ייחודי לחומר אחד.

נתן לאמר כי בחירת ציוד הניטור תתבסס על מספר פרמטרים ובהם:

1. תכונות החומרים אותם רוצים לנטר.
2. מטרות מערכת הניטור.
3. התקציב העומד לרשות המתכנן.
4. גבול הדיוק הנדרש ממכשירי המדידה.
5. מחירות תגובה.
6. תנאי האזור (אבק, טמפ', רוחות וכד').

6. שיקולים בתכנון מערך ניטור האוויר

מטרותינו בתכנון מערך ניטור אויר הן:

1. לענות למטרות מערך הניטור כפי שהוגדרו.
2. להקטין עלות והוצאות הפעלה ואחזקה.
3. לקבל ערכים שגבול השגיאה שלהם מוגדר וידוע. כדי שגבול השגיאה בקבלת ההחלטות יהיה גם הוא מוגדר וידוע.
4. לבחור ציוד מתאים לסביבה בה עליו לפעול. (ברמת חובב יש להתחשב באבק ובטמפרטורות הגבוהות).
5. להשתלב במערך הניטור הארצי.

לאחר שאספנו את כל האינפורמציה בתחליף DQO נגש עכשיו לתכנון מערך ניטור האוויר.

6.1 הגדרת אסטרטגית הניטור

אסטרטגית הניטור מבוססת על מטרות מערך הניטור כפי שהוגדרו במסגרת ה-DQO. פרטי האינפורמציה הבאים דרושים להגדרת אסטרטגית הניטור:

- א. תחליכים ומקורות זיחום הדורשים אפיון.
 - ב. דרישות מיוחדות הנובעות מתקנים ו/או מדרישת הרשויות.
 - ג. השימוש שיעשה בנתונים שיאספו.
 - ד. מסקנות והנחיות שנובעות מה-DQO ומדרישות בקרת האיכות.
 - ה. מגבלות כסף, זמן, מקום, טופוגרפיה, מטאורולוגיה ואחרות.
- על בסיס האינפורמציה שנאספה תקבע האסטרטגיה הגלובלית של תכנון מערך הניטור.

ברמת חובב כדוגמא נבנה מערך ניטור אויר בשלוש טבעות. הטבעת הפנימית הם המפעלים עצמם וכאן ידרשו המפעלים להתקין מערכות ניטור בארובות. הטבעת האמצעית ממוקמת על גבול אזור התעשייה. תפקידי הניטור במעגל זה כפולים:

א. להתריע מיד על חריגה משמעותית בריכוז מזהם מסוכן, הנובעת בדרך כלל מתקלה.

ב. למדוד ריכוז ולזהות את מזהמי האוויר העוזבים את גבולות אזור התעשייה רמת חובב.

טבעת הניטור השלישית תוצב בישובים הקרובים לאזור התעשייה ומטרתה לוודא שאין חריגה מתקני איכות אויר וריכוז המזהמים המגיע לישובים אין בו סכנה לבריאות התושבים.

6.2 קביעת רמת הסיכון המקובלת

בדרך כלל מקובלת רמת סיכון של 6-10 לתמותה כתוצאה מנשימת המזהם במשך 70 שנה. לאחר שנקבעה רמת הסיכון ובעזרת פקטור הסיכון שקבע ה- EPA (EPA's unit risk factor) ורשימת המזהמים, נתן לקבוע ריכוז מקסימלי לכל מזהם. כאשר מדובר בסיכון הקשור בנשימת מזהמי אויר נוהגים לחבר את הסיכון מכל אחד מהחומרים שבאוויר כדי לקבל את רמת הסיכון הכללית ורמה זו אסור שתעלה על 6-10 בשנה.

רמת הסיכון מכתיבה את הריכוז אותו יהיה על מכשירי הניטור למדוד בגבול שגיאה נמוך. אם יתברר שרמת הסיכון מכתיבה ריכוז שאינו נתן למדידה יהיה צורך לשנות אותה ואכן כפי שראינו ה- EPA מכתיב רמת סיכון של 5-10 לחומרים מסרטנים. בנספח מס. 1 מוצגת רשימה של 257 מזהמי אויר פוטנציאליים, שיטות הדיגום המומלצות וגבול הגילוי של כל אחת, בהשוואה לריכוזים שיש למדוד ברמת סיכון של 6-10. הרשימה מוצגת לפי סדר יורד של סיכון בריאותי. (הרשימה לקוחה ממקור מס. 11).

6.3 בחינת אינפורמציה קיימת

לבחינת האינפורמציה שנאספה במשך השנים ערך רב בתכנון מערך ניטור אויר. במקרה חספציפי של רמת חובב, כאשר עוסקים בניטור אויר למעלה מעשר שנים, נאספה אינפורמציה רבה, הן ביחס למזהמים והן ביחס לציוד ושיטות ניטור ומדידה. בעת ניתוח הנתונים שנאספו אסור לשכוח את השנויים שחלו באתר במשך השנים. מדובר בתהליכים שאינם קיימים יותר ובאחרים שהחליפו אותם, או התווספו, בחומרי גלם ומוצרים ששוננו, במתקנים נוספים למניעת זיהום אויר שהותקנו והופעלו, בשנויים במערך אסוף וטיהור השפכים התעשייתיים וכד'. לכל אלה השפעה על אופי וריכוז המזהמים שנמדדו בעבר ואלה שימדדו בעתיד.

חשוב ללמוד מהשגיאות שנעשו בבחירת ציוד ניטור והלקח שנלמד מהשפעת האבק על מכשירי הניטור. במידה ונתן למצוא אתרים דומים יש ללמוד גם מניסיונם ובדרך זו להשתדל שלא לחזור על שגיאות העבר. יש לבחון את האינפורמציה שנאספה במשך השנים ממערך ניטור האוויר שפעל והפועל עתה באתר. לכל אלה ערך בל יסולא בתכנון מערך הניטור החדש.

6.4 מטאורולוגיה

ניתוח נתונים מטאורולוגיים קיימים באזור התעשייה ובסביבתו מלמד על השוני בין האתרים השונים והאם יש צורך בהצבת תחנה מטאורולוגית באזור התעשייה ובכל אחד מהישובים, או שנתן להסתפק בתחנה מטאורולוגית מלאה באזור התעשייה ובמידת מהירות וכוון רוח בכל אחד מהישובים.

ברמת חובב התברר שהשוני בין התחנות הקיימות קטן מאד ולכן עדיף להקים תחנה מלאה באזור התעשייה ולהסתפק במדידות חלקיות (מהירות וכוון רוח) בישובים שסביב אזור התעשייה.

חמינימום שמומלץ למדוד בתחנה מטאורולוגית הוא:

- מהירות וכוון רוח.

- טמפרטורה בגובה 2 מטר ו- 10 מטר.

- לחות יחסית.

- לחץ ברומטרי.

- משקעים.

- קרינה סולרית.

6.5 בחירת המזהמים לניטור

חלק גדול מההרצאה עד עכשיו הוקדש לבחירת המזהמים לניטור. נתן לסכם כי הפרמטרים העיקריים המכתיבים איזה חומרים ינטרו הם שנים: רשימת החומרים הנפלטים מאזור התעשייה ומטרות מערך הניטור. בהחלט יתכן שיושם דגש על תרכובות שונות בחלקים שונים של מערך הניטור. אם ניקח את רמת חובב כדוגמא, הרי שמערך הביניים שאחד מתפקידיו העיקריים הוא להתריע על סכנה לסביבה כתוצאה מתקלה שגרמה להתפרצות חומר רעיל, ישם את הדגש על החומרים שסכנתם האקוטית רבה ומאחר שאנו מעוניינים בתגובה מהירה יבחר מכשור שמגיב מהר, כלומר מכשור המודד חומר אחד. לדוגמא Diode Lazer המודד לאורך קו ומגיב לאמוניה. לעומת זאת במעגל החיצוני השיקולים שונים ולכן החומר הראשון ברשימה הוא פחמן ארבע כלורי.

6.6 בחירת שיטות אנליטיות ומכשור

הגורם הראשון והעיקרי בבחירת מכשור ושיטה הוא יכולתם למדוד את ריכוז המזהמים שאנו מעוניינים במדידתם (כפי שהוגדרו בסעיף 6.2 לעיל ובפרקים קודמים) ברמת הדיוק הדרושה. הדבר תלוי ב:

- רגישות השיטה והמכשיר.
 - התאמת השיטה והמכשיר למדידת ריכוז המזהמים הנפלטים מאזור התעשייה כקבוצה וכבודדים.
 - עלות הציוד.
 - אמינות הציוד.
 - קלות הצבה, תפעול ואחזקה.
 - סכנת הפרעה מצד חומרים אחרים.
 - מדידה נקודתית לעומת מדידה קוית.
 - מדידת מזהם אחד לעומת היכולת למדוד מספר מזהמים.
 - הפרעות אפשריות בדיגום ובאנליזה.
 - אבודי מזהם אפשריים במהלך הדיגום ובהעברה למכשיר האנליזה הכמותית.
 - האם המכשיר והשיטה מקובלים ומאושרים ע"י הרשויות ?
 - קבלת תוצאות בצורה הניתנת להעברה ללא קושי לאוגר הנתונים ודרכו למרכז האזורי.
 - באיזו מידה המכשיר שומר על הדירות ודיוק.
 - האם נתן להסתפק בכיול פעם ביממה ?
 - האם המכשיר מתאים ויפעל בתנאי האזור בו הוא אמור לפעול (לדוגמא בתנאי אבק ויובש ברמת חובב).
- לתכונות אלה ואחרות חשיבות בבחירת השיטות והמכשור לניטור האזור.

6.7 מספר ומיקום תחנות הניטור

גם מספר ומיקום תחנות הניטור יושפעו בראש ובראשונה ממטרות מערך הניטור. אם ברמת חובב לדוגמא המטרה השניה היתה לבחון השפעה על בריאות האוכלוסייה, הדבר מחייב הצבת תחנת ניטור בכל ישוב הקרוב לאזור התעשייה. בחרנו בשש תחנות במעגל החיצוני, אולם יתכן שבעתיד יהיה צורך להוסיף תחנות ניטור.

גורם נוסף חשוב הוא רמת הביטחון הנדרשת (Level of Confidence) בקבלת ההחלטות. ככל שנדרוש רמת בטחון גבוהה יותר, הדבר יתבטא בדרישות מהדיוק ומההדירות של המכשירים הבודדים וממספר המכשירים שיוצבו בשטח.

כאשר מטרות הניטור מחייבות ניטור שהוא מכוון מקור, השיטה הטובה ביותר לקביעת מיקום תחנות הניטור היא שימוש במודל פיזור וברשומה ארוכה של המטאורולוגיה

המקומית. המודל מסמן את האזורים בהם צפויים ריכוזים מקסימליים ושם עדיף להציב את המכשירים. הדבר חשוב יותר במכשירים נקודתיים מאשר במכשירים המודדים לאורך קו.

למדידת חריגות מתקנים לתקופות זמן קצרות, ידרשו יותר מכשירים מאשר לתקנים המתמייחסים לתקופות זמן ארוכות, כגון שנה. זאת מכיוון שהשפעת השנויים במהירות וכוון הרוח קטנה כאשר מדובר בתקופת ארוכה בהשוואה לשינויים המטאורולוגיים בתקופה קצרה של כחצי שעה.

בבחירת המיקום המדויק להצבת תחנת הניטור יש לשקול מספר פרמטרים והם:

א. טופוגרפיה.

ב. מטאורולוגיה מקומית.

ג. גישה.

ד. תשתית.

ה. מכשולים והפרעות.

נרחיב קצת בכל אחת מהנקודות.

א. טופוגרפיה.

ככל שהטופוגרפיה בין המקור לתחנת הניטור מסובכת יותר (כלומר רחוקה יותר ממישורית) כך קשה יותר לנבא מה "תראה" תחנת הניטור. גם ניתוח בעזרת מודלים לא יעזור הרבה. זאת מכיוון שכל מודל מניח הנחות בדבר התנהגות התימרה כשהיא מתקרבת לטופוגרפיה. יש מודלים המחייבים את התימרה לנוע במישור אופקי עד שתעקוף את המכשול ואילו אחרים שומרים על מרחק נתון מפני השטח. לכן מומלץ לערוך סדרת בדיקות בשטח כדי לברר היכן להציב את התחנה במטרה ש"תראה" את המקור.

כאשר בוחרים במכשיר המנטר לאורך קו יש להציבו בנקודה גבוהה. כך שמקור האור, או המראה לא יוסתרו ע"י גבעה, או בנין. אם בדרך עובר כביש, רצוי שקרן האור תעבור מעל כלי הרכב הנעים בכביש.

כאשר בוחרים במכשיר נקודתי, כלומר מכשיר הדוגם בנקודה מסוימת, יש להגדיל את מספר המכשירים ומספר תחנות הניטור ככל שהטופוגרפיה הררית וסבוכה יותר.

גם כשמערך הניטור הוא מכוון אוכלוסייה ולא מכוון מקור, יש לחפש בתוך הישוב את המקום המתאים ביותר מבחינה טופוגרפית להצבת תחנת הניטור.

ב. מטאורולוגיה מקומית.

מטרת מערך הניטור למדוד את התרומה של אזור התעשייה לריכוז המזהמים. יתכן מצב שבו מקור המזהם כלו, או רובו אינו באזור התעשייה אותו מנטרים, אלא במקום אחר. במצב כזה חייבת להיות תחנת ניטור גם במעלה הרוח מאזור התעשייה ותרומת האזור היא ההפרש בין הריכוז שנמדד במורד הרוח לריכוז שנמדד במעלה הרוח. אם רוצים למדוד את תרומת אזור התעשייה רצוי להציב את שתי תחנות הניטור, אחת במורד הרוח

הדומיננטית והשניה במעלה הרוח. כאשר מודדים ריכוז בישוב גם אז רצוי שתוקם תחנה במעלה הרוח מכיוון הישוב, אחרת יתכן שתימדד חריגה ותינקט פעולה, בעוד שהמקור אינו באזור התעשייה.

ג. גישה.

תחנת ניטור מחייבת גישה נוחה מאחר שיש לתביא לשם את הציוד והביתן בעת הקמת התחנה ולאפשר גישה נוחה למתחזקי התחנה. גישה אין פירושה רק דרך גישה, אלא גם גישה לתחנה עצמה. לדוגמא תחנה שהוקמה על גג מבנה, חייבת שתהיה לה גישה נוחה ולא סולמות ארעיים, מאחר שהטכנאי חייב לשאת אתו ציוד וחלקי חלוף בעת הביקור בתחנה.

ד. תשתית.

תחנת ניטור זקוקה לחשמל ולקשר טלפוני - זה המינימום. אם נתן לספק גם מים ולסלק את הביוב ללא קושי הדבר עדיף. להפעיל תחנת ניטור בעזרת גנרטור, פירושו להקשות על המפעילים, לחייב הובלת דלק לאתר ותחזוקה וטיפול רצופים. בעוד שנתן לפעול ללא קו חשמל וקשר טלפוני בעת עריכת סקר חד פעמי, לא מומלץ לעשות זאת בתחנות קבועות. אם יש צורך חייבים למתוח קוי חשמל ורצוי גם טלפון לתחנת הניטור. תחנות הניטור מהוות נקודת משיכה לגנבים ולמהרסים למיניהם ויש להגן עליהן מפני פריצה וונדליזם. חובה להקיף את התחנה בגדר גבוהה ובמערכות אזעקה אשר יתריעו ויזעיקו בעת פריצה לתחנה.

ה. מכשולים והפרעות.

ה- EPA והרשויות במדינות אחרות, קבעו מגבלות ומרחקים מינימליים של תחנת הניטור ממכשולים שונים. לדוגמא - יש לוודא שתחנת הניטור לא הוקמה ליד מקור זיהום קטן. בגלל קירבתו מקור זה ישפיע מאד על הקריאות, אולם הן תהיינה חסרות משמעות. לכן רצוי להרחיק תחנות ניטור ממתקני טיחור שפכים מתנורים, ממפעלים ומכל מקור זיהום אחר, קטן ככל שיהיה.

מיקום סעפת כניסת אויר דוגמא - חייב להיות כזה המייצג את האוויר שנושמים התושבים. מומלץ גובה של 2-3 מטר מעל הקרקע ו- 15-2 מטר מעל הקרקע בקרבת כבישים סואנים.

כמו כן נדרש גובה של 1 מטר מעל גג ביתן התחנה.

מרחק אופקי מינימלי מעצים - 10 מטר מקו עלי השלכת. המרחק האופטימלי גדול מ- 20 מטר מקווי עלי השלכת.

מרחק ממכשול - לפחות פעמים גובה המכשול מעל פתח היניקה של הסעפת.

בסעפת חמותקנת על גג נדרש מרחק העולה על 2 מטר מכל מכשול.

יש להבטיח זרימת אויר בלתי מופרעת לסעפת היניקה בקשת של 2700 לפחות. הכוון לאזור התעשייה חייב להיכלל בתוך קשת זו.

רצוי להרחיק את סעפת היניקה מדרכים וכבישים.

כאשר חייבים להתקדם בשלבים, מסיבה כספית או אחרת, עדיף להתחיל בתחנות במעלה במורד הרוח הדומיננטית (מכשיר קווי, או מספר מכשירים נקודתיים) ולהמשיך ולהרחיב עם הזמן.

6.8 תקציב

אין ספק שגודל התקציב שיועד להקמת מערך הניטור הוא מהגורמים החשובים ביותר בתכנון מערך הניטור. הוא ישפיע על מספר וסוג המכשירים שירכשו. הגורמים העיקריים המשפיעים על התקציב הדרוש הם:

1. מטרת מערך הניטור.
2. מספר וסוג החומרים שיש לנטר.
3. תדירות ומשך הניטור.
4. מצב הסביבה מבחינת דרכים, תשתית, סכנת גניבות וכד'.
5. רמת הסיכון שנבחרה. המכשירים יהיו יקרים יותר ככל שתידרש רגישות גבוהה יותר, או במילים אחרות ככל שתבחר רמת סיכון נמוכה יותר.
6. דרגת השלמות הנדרשת. ככל שזו גבוהה יותר, יהיה צורך להדק את מערך האחזקה המונעת ולהגדיל את מלאי חלקי החילוף.

6.9 מערכת הבטחת ובקרת איכות

מערכת הבטחת איכות בנויה משני חלקים: בקרת איכות (Quality Control) והבטחת איכות (Quality Assurance). הראשונה היא מערכת פנימית של הגוף המפעיל את מערך הניטור והיא בנויה מכיול יום יומי, בדיקה תקופתית של איכות הנתונים בחשוואה עם גז כיול חיצוני, או עם שיטת כיול חיצונית ובקרה תקופתית ע"י חשוואה עם שיטת הבדיקה הסטנדרטית כפי שנקבעה ע"י ה-EPA.

הבטחת איכות לעומת זאת היא בקורת הנעשית ע"י גוף חיצוני לגוף המפעיל את מערך הניטור ומטרתה לבחון את איכות התוצאות המתקבלות ולהבטיח שהן עונות לדרישות כפי שהוגדרו מתוך מטרת מערך ניטור האוויר. אם לא נתן לבצע את הבטחת האיכות ע"י גוף חיצוני לגמרי, יש לבצעה ע"י גוף עצמאי הכפוף ישירות למנהל היחידה האחראית לפקוח ולתגובה ולא למנהל מערך נטור אויר.

במקרים רבים בקרת האיכות נעשית ע"י הצבת דוגם במקביל ובנקודת הדיגום של הדוגם אותו בודקים, המבצע את הדיגום וחבדיקה בשיטה שנקבעה ע"י ה-EPA. לדוגמא באם נשתמש בגז כרומוטוגרף למדוד ריכוז של מזהם נתון, תערך הבקרה ע"י הצבת קניסטר לצדו (Compendium Method TO-14A) וריכוז המזהם בדוגמא שנאספה בקניסטר תיבדק בחשוואה לתוצאה שחתקבלה ב-G.C.

דרך מקובלת היא לבנות מעבדה ניידת שתבחן כל פעם מכשיר אחר בנקודה אחרת בשיטת ההשוואה. לסכום מערכות הבטחת ובקרת איכות הן חלק ממערך הניטור ויש לכלול אותן בתוכנית ובתקציב מערך הניטור.

מאחר שהנושא של בקרת והבטחת איכות הוא נושא רחב בפני עצמו לא נמשיך ונרחיב את הדבור בו כאן.

7. סיכום

תכנון מערך ניטור אויר, כל מערך ובעיקר מערך ניטור סביב אזור תעשייה, מחייב הגדרה ברורה וחד משמעית של האלמנטים הבאים:

1. מטרות מערך הניטור.
2. מדיניות מערך הניטור הקובעת את ההסתברות לסיכון ורמת אי הודאות בקבלת החלטות שגויות.
3. קביעת סטנדרטים אליהם נשווה ובעזרתם נשפוט את התוצאות המתקבלות.
4. תקציב, המכתיב את המצוי בהשוואה לרצוי.

על בסיס עקרונות אלה, שיטות בדיקה, הבטחת ובקרת איכות שנקבעו ע"י גוף רשמי, כגון ה-EPA האמריקאי, נוכל להכין את המסמך הבסיסי אשר ה-EPA הגדיר אותו בשם (DQO) Data Quality Objectives. אישור המסמך ע"י הרשות המפקחת - המשרד לאיכה"ס במקרה שלנו, יאפשר להמשיך בתכנון מערך ניטור מזהמי אויר.

במקרה המיוחד של רמת חובב נוסף עוד אלמנט אחד חשוב והוא התנאים המיוחדים של האזור - אבק, חום ותנאים מדבריים. לכן הוחלט לנסות מכשירי ניטור שונים בשטח לפני שמחליטים על סוג ואופי המכשירים בהם ישתמשו. בדיקה זו, בתוספת סדרה רחבה של בדיקות ידניות בשיטת Grab Sampling, שמטרתה לאשר את רשימת המזהמים שיש לבדוק ברמת חובב, יאפשרו לנו להמשיך בשלב הבא של הכנת המכרז להקמת מערך ניטור אויר ברמת חובב.

ביבליוגרפיה

1. Eklud, B. Procedures for Conducting Air Pathway Analyses for Superfund Activities, Interim Final Document: Volume 1 - Overview of Air Pathway Assessments for Superfund Sites (Revised). EPA-450/1-89-001a. February 1993.
2. Schmidt, C. et al. Procedures for Conducting Air Pathway Analyses for Superfund Activities, Interim Final Document: Volume 2 - Estimation of Baseline Air Emissions at Superfund sites (Revised). EPA-450/1-89-002a (NTIS PB90-270588). August 1990.
3. Eklund, B., et al. Procedures for Conducting Air Pathway Analyses for Superfund Activities, Interim Final Document: Volume 3 - Estimation of Air Emissions from Clean-up Activities at Superfund Sites. EPA-450/1-89-003 (NTIS PB89-180061/AS). January 1989.
4. Hendler, A., et al. Procedures for Conducting Air Pathway Analyses for Superfund Activities, Interim Final Document: Volume 4 - Guidance for Ambient Air Monitoring at Superfund Sites. April 1993.
5. U.S. EPA. Procedures for Conducting Air Pathway Assessments for Superfund Sites, Interim Final Document: Volume 5 - Dispersion Modeling. (Proposed document).
6. TRC Environmental Consultants. A Workbook of Screening Techniques for Assessing Impacts of Toxic Air Pollutants. EPA-450/4-88-009 (NTIS PB89-134340). September 1988.
7. Salmons, C., F. Smith, and M. Messner. Guidance on Applying the Data Quality Objectives for Ambient Air Monitoring Around Superfund Sites (Stages I & II). EPA-450/4-89-015 (NTIS PB90-204603/AS). August 1989.
8. TRC Environmental Consultants. Review and Evaluation of Area Source Dispersion Algorithms for Emission Sources at Superfund Sites. EPA-450/4-89-020 (NTIS PB90-142753). November 1989.
9. Letkeman, J. Superfund Air Pathway Analysis Review Criteria Checklists. EPA-450/1-90-001 (NTIS PB90-182544/AS). January 1990.

10. Smith, F., c. Salmons, M. Messner, and R. Shores. Guidance on Applying the Data Quality Objectives for Ambient Air Monitoring Around Superfund Sites (Stage III). EPA-450/4-90-005 (NTIS PB90-204611/AS). March 1990.
11. William T. Winberry Jr. Design, Installation and Utilization of Fixed-Fenceline Sample Collection and Monitoring Systems. EM 200-1-5. Sept. 1996.
12. א. סתר, א. מנס, י. גולדשמיד, מ. וגנר. תוצאות הנתוח של מדידות אבק מרחף ושוקע סביב מפעל המלט נשר - רמלה ופיתוח מודל פיזור. אוקטובר 1986.

נספח

רשימת חומרים מסוכנים
לבדיקה, גבול גלוי ושיטות
בדיקה

**EPA Target Compound
List (TCL)**

Development of EPA's Target Compound List (TCL)

G-1. Introduction

The two most common purposes for performing air monitoring at HTRW sites are to (1) provide information on HAPs concentrations for use in a site's overall hazard assessment and (2) assess the status of compliance with applicable Corps, state, local, or federal air pollution regulations. Both of these purposes can have a significant influence on the selection of sampling methods and the design of sampling programs.

As discussed earlier, CERCLA requires that a hazard assessment be performed at both Superfund and Corps HTRW sites, including an evaluation of the inhalation route of exposure. The usual approach for performing a hazard assessment is to make use of "risk assessment" techniques. The EPA's Superfund Public Health Evaluation Manual defines an acceptable level of cancer risk as being in the range of 10^{-7} to 10^{-4} . The EPA defines this as the acceptable level of risk for an adult exposed to maximum predicted ambient air concentration for a 70-year period, 24 hours per day. A 10^{-7} risk is a 1-in-10-million chance of death from cancer, whereas a 10^{-4} risk is a 1-in-10 thousand chance of death from cancer. Obviously, an FFMS at an HTRW site must be capable of measuring fence-line contaminant concentrations corresponding to risks within the 10^{-7} to 10^{-4} range.

In addition to the need for performing risk assessments, air sampling may also be required to determine the status of the HTRW site and its compliance with applicable regulations, defined in CERCLA as "applicable or relevant and appropriate" requirements (ARARs). An ARAR is a promulgated regulatory requirement at either the state or federal levels of government (e.g., a National Ambient Air Quality Standard or a state air emission standard). ARARs apply to emissions from the HTRW site itself as well as to emissions from any remedial operations at the site.

In addressing the regulatory needs of the state agencies, EPA found a need, to assist remediation programs in the identification of most probable analytes found at Superfund and HTRW sites. The objective of EPA developing a target compound list (TCL) was to help prioritize analytes of concern so applicable sampling and analytical methods could be identified and used in quantitating emissions to 10^{-6} risk levels.

Since no generally accepted list of HAPs existed, EPA developed a master list based upon the Hazardous Substances Priority Lists (HSPLs) and augmented with 60 additional HAPs selected from other authoritative lists (e.g., the Superfund Public Health Evaluation manual, the California Air Resources Board list of carcinogens, and lists published by the USEPA Office of Air Quality Planning and Standards).

After the master list was compiled, a simple scheme to rank these analytes in order of importance as HAPs at Superfund and HTRW sites was developed. The most important factors considered in developing this scheme were:

- Health effects of the analyte.
- EPA, Corps, and state needs for regulating the analyte.
- Regulatory importance of the analyte.
- Potential for human exposure during site activities.
- Availability of sampling/analytical methods and reference standards for quantitating the analyte.

G-2. Health Effects

In considering health effects, a toxic compound list developed by EPA's Pollutant Assessment Branch (PAB) was used. This list is maintained within EPA's Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS). PAB also maintains a separate list of compound involving "cancer potency slopes" which in most cases are based upon the ingestion route of exposure. Because in many cases these cancer potency slopes have been, and will continue to be, converted to inhalation factors for use in HAPs risk assessments, these data were included in the assessment and ranking of health effects.

For noncarcinogens, lists maintain by EPA's noncarcinogen workgroup were used. These are compounds for which EPA has determined a need for the development of "reference dose" (RfD) values. RfD's are used by EPA as threshold values in evaluating noncarcinogenic health effect. For other compounds on the list which were not described by any of the above date, various health effects indicators such as threshold limit values, and as a last resort, reportable quantity date from SARA Title III, were relied upon.

G-3. EPA, Corps, and State Needs

In assessing EPA, Corps, and state needs for sampling guidance and analytical methods for specific HAPs, a questionnaire was developed and sent to interested parties to determine important HAPs of concern. The respondents provided lists of important HAPs, and the frequency with which specific compounds were of interest.

The response from the questionnaire was supplemented by a data base developed by the National Air Toxics Information Clearinghouse as an indicator of State regulatory activity for specific HAPs. For the various States regulating on the basis of acceptable ambient levels (AALs), the frequency of occurrence of regulations for specific chemicals was the third most important ranking criterion.

G-4. Regulatory Lists

Frequency of occurrence on lists of hazardous materials was also considered to be a useful ranking indicator. The California Air Resources Board (ARB) publishes a "Lists of Lists" which shows the frequency with which specific chemicals are listed in 12 authoritative lists of HAPs. The New York Air Guide II also categorizes specific air toxics compounds as high, medium, or low toxicity. SARA Title III, Section 313, also lists hazardous pollutants. Frequency of occurrence in each of these lists was used as an indicator of the relative importance of these compounds.

G-5. Potential for Human Exposure

Indicators for the potential for human exposure were incorporated by considering both the frequency of occurrence at Superfund and HTRW sites and the volatility of each of the listed compounds. Frequency of occurrence at Superfund sites was obtained directly from the August 1988 list entitled "Frequency Distribution of Substances Present at Final and Proposed NPL Sites." A volatility ranking number between 0.5 and 3 for each compound was derived from boiling point and/or vapor pressure data, as available. These indicators are generally considered to represent the potential for human exposure through the air pathway at Superfund sites.

G-6. Availability of Analytical Methods and Reference Standards

To complete the ranking process, each of the candidate chemicals on the expanded master list was entered into a Lotus 1-2-3 spreadsheet and arrayed with corresponding numerical data describing each of the 10 ranking

criteria. A ranking index algorithm (RIA) was devised which would position the maximum value of each of the ranking criteria terms in its relative weighted position. The algorithm for ranking of the target compounds is:

$$\text{RIA} = 10\text{G} + 11.3\text{B} + 120\text{M} + 7.5\text{D} + 23.3\text{F} + 10\text{K} + 20\text{L} + 40\text{E} + 35\text{C} + 15\text{J}$$

Explanation of the development and derivation of term values can be found in Chapter 3.

As illustrated in Chapter 3, the RIA was designated as the sum of the descriptors terms. The complete target compound list developed for the Corps and EPA nationwide for Superfund sites utilizing the above algorithm consist of approximately 257 target compounds. Of the 257 compounds, 43 percent are volatiles thus having vapor pressure greater than 0.1 mm Hg. Approximately 32.4 percent of the target compound list are classified as semi-volatiles with vapor pressure ranging from 10^{-1} to 10^{-7} mmHg. Finally, metals comprise approximately 28 percent of the target compound list. The full target compound list of 257 compounds, marked in importance as determined by the RIA, is provided below in Table G-1.

Table G-1. EPA's Superfund Target Compound List (TCL)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CMAA of 1990 (3)	CLASSI- FICATION (3)	SITE Avail. (4)	AVAILABLE SAMPLING/ANALYTICAL METHODS (5)	DEMONSTRATED SAMPLING METHODLOGY (6) AND APPROACHABLE METHOD DETECTION LIMITS (7)					UNR RISK SLOPE (10) ³	APPROXIMATE UNR RISK CONCENTRATION AT 10 ⁵ (8)	REFERENCE NUMBER (LEVEL 5) (9)
						Sup-PAK ugm ³	Canister (g)	Tanner ug	Fiber ugm ³	PUFPA D ² ugm ³			
1	Vent Chloride	*	V	+N	GC/GCMS		0.42	(b)			4.2x10 ⁻⁵	0.238,00898	0.04680,0180
2	1,1-Dichloroethylene	*	V	+N	TIC/GCMS		0.47	0.06			1.3x10 ⁻⁴	7.680,1431	1.53600,2862
3	Chloroform	*	M	NNT	F-CAP, F-XR				0		1.8x10 ⁻²	0.09558,0091186	0.09128,0003
4	Chloroform	*	V	+N	TIC/GCMS		0.37	0.23			2.3x10 ⁻⁵	0.430,00898	0.09680,0176
5	Benzene	*	V	+N	TIC/GCMS		0.53	2.6			8.3x10 ⁻⁴	1.28,03756	0.24000,0751
6	Carbon Tetrachloride	*	V	+NET	TIC/GCMS		0.41	0.17			1.5x10 ⁻⁵	8970,010948	0.13400,0213
7	Arsenic	*	M	NNT	F-CAP, F-XR				0		4.3x10 ⁻³	800728,0000751	
8	1,4-Dichlorobenzene	*	V	+N	TIC/GCMS		0.57	2.6			8.5x10 ⁻⁷	1.058,15478	2.10000,3098
9	Chloroform	*	M	NNT	F-CAP				0.002		1.2x10 ⁻²	0.002830,0000039	0.00200,0001
10	Mercury	*	M	NNT	F-CAP, CV, AA, ACM				0.006		2.4x10 ⁻³	0.00440,00108	0.01180,0014
11	Benzidine	*	M	NNT	F-CAP, F-XR				0		1.8x10 ⁻⁴	0.0021	0.00200,0054
12	Selenium	*	M	NNT	F-CAP, F-XR		(b)	(g)	0.001		1.3x10 ⁻³	0.001770,0000504	0.0020,0001
13	Hexachloro(Sulfoxide)	*	M	N	F-CAP, F-XR				0.002		4.8x10 ⁻⁴	0.00270,0000504	0.00090,0025
14	Heptachloroepi-chlorohydrate	*	P	NNT	PUF-GCECD, PUF-GCMS					0.01	1.3x10 ⁻³		
15	1,1-Dichloroethane	*	V	+N	TIC/GCMS		0.1	(g)			5.0x10 ⁻⁵	0.28,008044	0.04000,0101
16	Acrylonitrile	*	V	+FT	TIC/GCMS						8.8x10 ⁻⁵	0.0158,008812	0.03000,0138
17	Benzo(a)pyrene	*	S V	NNT	PUF/PA ² , HR/C, PUF/PA ² , GCMS, SXRD, HR/CAN					0	1.2x10 ⁻³	0.00580,0000582	1.140,1105
18	1,2-Dichloroethane	*	V	+N	TIC/GCMS		0.38	3.8			2.8x10 ⁻⁵	0.0380,0093877	0.07800,0188
19	Chlorobenzene	*	V	+N	TIC/GCMS		0.48	1.7					10.02,1722
20	Lead	*	M	NNT	F-CAP, F-XR				0.0187				0.140,0185
21	Formaldehyde	*	V	N	SEP, AC, ACM		0.012	(b)	(c)		6.3x10 ⁻⁸	1840,13353	0.328
22	1,1,1-Trichloroethane	*	V	+N	TIC/GCMS		0.42	1.7			1.8x10 ⁻⁵	0.0920,01138	0.02400,0007
23	1,1,2-Trichloroethane	*	V	G,NT	TIC/GCMS		0.38	2.1			1.8x10 ⁻⁴	0.12400,0227	0.12400,0227
24	Chloroform	*	P	NNT	PUF-GCECD, PUF-GCMS		(b)	(a)		0.01	3.7x10 ⁻⁴	0.0278,00016	0.00540,0003
25	1,1,2,2-Tetrachloroethane	*	V	G, FT	TIC/GCMS		0.88	0.5			5.8x10 ⁻⁵	0.170,002470	0.03480,0005
26	Benzene	*	M	NNT	F-CAP, F-XR		0.44	1.6	0				0.02000,0028
27	Ethylbenzene	*	V	+N	TIC/GCMS						1.2x10 ⁻³	0.00083	0.01520,0005
28	PCBs	*	P	NNT	PUF/PA ² , GCMS PUF/PA ² , HR/CAN		(b)	(a)		1.0x10 ⁻⁴			0.001
29	Asbestos	*	V	N	F-ANCR						2.4x10 ⁻¹	0.000004	
30	1,1-Dichloroethane	*	P	N	PUF-GCECD, PUF-GCMS		(b)	(a)		0.01	3.2x10 ⁻⁴	0.0310,001832	1.4780,0855
31	1,1-Dichloroethane	*	V	+N	TIC/GCMS		0.73	(g)			4.1x10 ⁻⁴	2.440,70235	4.8800,1407
32	Hexachlorocyclopentadiene	*	M	NNT	F-CAP, F-XR				0				16.0000,3878
33	1,2,4-Trichlorobenzene	*	V	N, FT	TIC/GCMS		(b)	(c)					18.0000,4253
34	Styrene	*	V	+N	TIC/GCMS		0.45	0.13			2.8x10 ⁻⁷	3.480,81703	0.00070,0002
35	1,1-Dichloroethane	*	V	+N	TIC/GCMS		0.51	5.7					1000.0000,0741,04

Table G-1. (Continued)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CMA or 1990 (3)	CLASSIFICATION (3)	STDS. AVAL. (4)	AVAILABLE SAMPLING/ANALYTICAL METHODS (5)	DEMONSTRATED SAMPLING METHODology (6) AND APPROACHABLE METHOD DETECTION LIMITS (7)				UNIT RISK SLOPE (4)(g)(h) ¹	APPROXIMATE AIR RISK SPECIFIC CONTRIBUTION AT 10 ⁶ (8)	REFERENCE AMBIENT LEVELS (gAL) (9)(a)(b)(c)
						SEP-P/K (a)	Catchment (b)	Truck (c)	Fiber (d)			
37	Naphthalene	*	SV	NG,NT	PURKAD ¹ HP/C PUREAD ¹ GC/SSP/AD ¹ HP/CUV	ug/m ³	ppb	ng	ug/m ³	ug/m ³	ug/m ³ /ppb	14.25702,7199
38	1-Ethylene oxide	*	V	N	GC/CECD, CI-GCEAD		(b)	(c)				0.02
39	Toluene	*	V	+N	TC-GCMS	0.4	2					10.249002,7199
40	Xylenes (o, m and p)	*	V	+M,F	TC-GCMS	0.31	0.5					11.81002,72
41	1,2-Dichlorobenzene	*	V	+N	TC-GCMS	0.34	4					
42	1,2-Dichlorobenzene	*	V	G,+F7	TC-GCMS	0.32	12.4					81.653073,6101
43	1,2-Dibromobenzene	*	V	+	TC-GCMS		3.3					2.40200,3204
44	1,3-Benzodioxane	*	V	+	TC-GCMS	0.66	(b)					4.20001,8985
45	Thiobenzene	*	M	NMT	F-CAP F-PA F-XR				0.0209			0.570000,0854
46	Zinc	*	M	NMT	F-CAP F-PA F-XR				0.002			10.000,7314
47	Copper	*	M	NMT	F-CAP F-PA F-XR				0			5.0002,1020
48	Propylene oxide	*	V	N	CI-GCEAD, CI-GCMS		(c)	(b)				1.66
49	Acetone	*	V	+M,F	TC-GCMS SEPA/C	0.0237	3.3	(c)				180.087,3554
50	Chlorobenzene	*	V	G,+N,F	GC/CEAD, TC-GCMS, CI-GCMS		0.37	(c)				718.6590722,1
51	Phenol	*	SV	N	MR-HP/C		(c)	(c)				20.015
52	3,3-Dichlorobenzofuran	*	SV	N	FSC-HP/CALV		(b)	(b)				0.187
53	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	*	SV	N	PURKAD ¹ HP/CALV		(b)	(c)				0.06
54	2-Bisoxone	*	V	+N	TC-GCMS			(c)				
55	Nitrobenzene	*	SV	N	TC-GCMS							4.00000,7044
56	Dieldrin/Alidin	*	P	NMT	PUR-GCEAD, PUR-GCMS		(c)	(c)				0.0004
57	Hexachlorocyclopentadiene	*	SV	N	PUR-GCEAD, PUR-GCMS		(b)	(b)				0.120000,0108
58	Aroclor	*	SV	N	TC-GCMS, SEPA/C	0.0279	(b)	(b)				0.30000,1206
59	Hexachlorobenzene	*	SV	NMT	PUR-GCEAD, PUR-GCMS		(b)	(b)				0.60000,0203
60	Aroclor	*	M	NMT	F-CAP F-PA F-XR			(b)				0.0200,000177
61	Benzyl chloride	*	V	N,+F7	TC-GCMS		(c)	(c)				1.33600,2859
62	Pentachlorobenzene	*	SV	N	PUR-GCEAD, PUR-GCMS		(b)	(b)				0.8000,018031
63	Carbon Disulfide	*	V	N	GC/GCMS, GB-GCMS, ACM		(c)	(b)				5.00000,1500
64	1,4-DIOXIDE, DOD	*	P	NMT	PURKAD ¹ GC/MS, PURKAD ¹ GC/MS		(b)	(b)				0.270,0867
65	Hydrogen fluoride	*	V	NG	DEKDER/C, SCSICA, GEI-HP/CUV ACM		(b)	(c)				2.06000,1421
66	4-Methyl-2-pentanone	*	V	N,+F7	SEP-C, TC-GCMS		(c)	(c)				0.678
67	Cobalt	*	M	NMT	F-CAP F-XR		(c)			0.004		53.9100,13,10
68	Methyl carbonyl	*	V	NMT	FACT-GFA							0.570,285
69	CH-1,2-Dichloroethane	*	V	GH	TC-GCMS	0.53	(c)	(c)				
70	Propylene	*	V	GH	MR-HP/C, ACM			(b)				0.465

Table G-1. (Continued)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CAA of 1990 (3)	CLASSIFICATION (4)	STDS AVAL (5)	AVAILABLE SAMPLING/MONITORING METHODS (6)	DECONTAMINATED SAMPLING METHODology (7) AND APPROACHABLE METHOD DETECTION LIMITS (8)				UNIT RISK SLOPE (10 ⁻⁶ /m ³) (9)	APPROXIMATE AIR RISK SPECIFIC CONCENTRATION AT 10 ⁴ (10)	REFERENCE AIR RISK LEVELS (11)
						Sp-PXK (a)	Cashier (b)	Team (c)	Flow (d)			
72	Nickel		H	NAT	F-CA-P, F-A, F-XR							
73	Hydrazine		V	NAT	SERROHETCALV							
74	Fluorene		SV	NAT	PUF-XAD ² , HPLC, PUF-XAD ² , GCMS, SXAD ² , HPLC/V							
75	1,4-Dichlorobenzene		V	G	TIC-GCMS							
76	1,4-Dioxane		V	G	TIC-GCMS	0.120/78	0.5					0.36/1000, 0.660
77	Nickel sulfide		M	N	TIC-GCMS	0.9	3.0					0.460000, 1.332
78	Ammoxia		V	N/G	DEMANDER-C, ACM							
79	Epichlorohydrin		V	N	TIC-GCMS							4.736
80	Acetaldehyde		V	N	MAP-HPLC/V, SEP-IC							
81	Aniline		SV	N	MAP-COL, PUF-GCMS	0.02						
82	1-tetrachlorobutylene		V	G	C-GCMS							
83	Methyl isocyanate		V	N	SXAD ² , HPLC/V							
84	Toluene diisocyanate		SV	N	GBL-GCFD							
85	Silver		M	NAT	F-CA-P, F-A, F-XR			0				
86	Bromomethane		V	H	TIC-GCMS, CT-GCMS							
87	Ethylamine		V	H	MAP-HPLC	0.64	7.8					0.569000, 1026
88	Trans 1,3-Dichloropropene		V	G/N	TIC-GCMS							60.000015, 4.602
89	Methoxychlor		P	N	PUF-GCECD, PUF-GCMS							
90	Dichlorodifluoromethane		V		C-GCMS, CT-GCMS							56.07204, 8.000
91	Parathion		P	N	PUF-GCMS, PUF-GCECD, PUF-GCFD							0.030000, 0.0081
92	Hydrogen sulfide		V	G	MAP-COL, GB-GCFD, ACM							0.570, 0.478
93	Chloromethane		V	G	C-GCMS, CT-GCMS							3.79
94	n-Hexachlorocyclopentadiene		V	N	ADS-GCMS, STM-GCEHED	0.39						11.100005, 37.52
95	Benzofluoranthene		SV	NAT	PUF-XAD ² , HPLC, PUF-XAD ² , GCMS, PUF-GCMS, PUF-GCECD, SXAD ² , HPLC/V							
96	Radon		V	N	CTRAD							
97	Cis-1,2-Dichloroethylene		V	G/N	TIC-GCMS	0.000, 25						
98	Fluoridethylenediamine		V	H/G	DEMANDER-C, SIBICA, GELHC, ACM							
99	Sulfur Dioxide		V	G	MAP-COL, GB-GCFD, ACM							0.807
100	Methanol		V	G	TIC-GCMS, TIC-GCFD							28.5002, 7.568
101	Bromodichloromethane		V	G, F7	TIC-GCMS							
102	Hydrogen Arsenite		V	N	CT-GFLA							
103	Trichloroethylene		V	N, F7	TIC-GCMS							
104	Acetonitrile		V		TIC-GCMS							29.5
105	1,3-Dichlorobenzene		V	G	TIC-GCMS	0.078, 44						100.000005, 5615

Table G-1. (Continued)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CAA of 1990	CLASSI- FICATION (3)	STDs aval. (4)	AVAILABLE SAMPLING/ANALYTICAL METHODS (5)	DEMONSTRATED SAMPLING METHOD, OCV (6) AND APPROACHABLE METHOD DETECTION LIMITS (7)						UNIT RISK SLOPE (ugm ⁻³) ⁻¹	APPROXIMATE AIR RISK SPECIFIC CONCENTRATION AT 10' (8)	REFERENCE LEVELS (ugm ⁻³) (9)
						SEP-PYX ugm ⁻³	Conditer (a) ppb	Traxx (a) ug	Fiber (a) ugm ⁻³	PUFYA D (a) ugm ⁻³				
107	Benzofuran		SV	N/NT	PUFYAD ¹ 4PLC, PUFYAD ² GCMS, SXAD ¹ HPLC/UV		(b)	(a)		0		ugm ⁻³ ppb		
108	Pyridine		V	*	TGCMS SXAD ¹ GCMS		(c)	(c)		0.01			4.0001.2364	
109	BAC		P	N/NT	PUF-GCECD, PUF-GCMS		(b)	(a)		0.01			0.5690/0.0342	
110	Endosulfon		P	N	PUF-GCECD, PUF-GCMS		(b)	(a)		0.01			0.5690/0.0342	
111	Methoxychlor		V	N	TIC-GCMS		(c)	(c)		0			5.5x10 ⁻⁴	
112	2,4-Dichloro-1,3-dioxane		V	N	TIC-GCMS		(c)	(c)		0			18.18	
113	2,4-Dichloro-1,3-dioxane		V	N	TIC-GCMS		(c)	(c)		0			263.6000/116.1839	
114	Boron		M	N/NT	FICAP, F-XR				0.004					
115	Benzofuran		SV	N/NT	PUFYAD ¹ 4PLC, PUFYAD ² GCMS, SXAD ¹ HPLC/UV					0				
116	Dibromochloromethane		V	G, H/F	TIC-GCMS		0.27	(c)		0.01			0.57	
117	Endrin aldehyde/Endrin		P	H/NT	PUF-GCECD, PUF-GCMS					0.01				
118	Methyl Methacrylate		V	N	TGCMS C-GC/AD					0				
119	Anthracene		SV	N/NT	PUFYAD ¹ 4PLC, PUFYAD ² GCMS, SXAD ¹ HPLC/UV					0				
120	Miter		P	N/NT	TGCMS PUF-GCECD, PUF-GCMS					0.01				
121	Ortho-chlorophenopara		V	N	TGCMS									
122	Tetrahydrofuran		V	N	TGCMS									
123	Bromoethane		V	N	TIC-GCMS									
124	2-chloro-1,3-butadiene		V	Q	TIC-GCMS		(b)	(c)					0.89/0.3132	
125	Vinyl Acetate		V	N	C-GCMS		0.26	(c)					36.3090/10.08	
126	Sulfuric Acid		SV	N	DEMANDER, C, B, HPLC, ACM		(c)	(c)					2.728	
127	4-Chloroaniline		SV	N	PUF-GCMS									
128	Dichloromethyl ether		V	N	PUF-GCMS									
129	Thionin		M	N	FICAP, F-XR				0.008					
130	Trans-1,4-Dichlorobutene		V	N	TGCMS		(c)	(c)					2.8x10 ⁻³	
131	Bromochloromethane		V	G	TIC-GCMS		0.07	(c)					0.00038	
132	Benzidine		SV	N	FHPLC/UV, PUF-GCMS			2.1					0.00015/0.000007	
133	Methoxychlor		V	N	TGCMS C-GC/AD								30.165	
134	Propylene		V	G	TGCMS, TIC-GCMS		0.29							
135	1,1,2-Trichloro-1,2,2-tetrahydroethane		V	*	TIC-GCMS									
136	Acenaphthylene		SV	NT	PUFYAD ¹ GCMS					0.003				
137	Benzofuran		SV	N	PUFYAD ¹ 4PLC, PUFYAD ² GCMS, SXAD ¹ HPLC/UV		(b)	(c)		0				

Table G-1. (Continued)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CAA of 1990	CLASSIFICATION (3)	STDs Avail. (4)	AVAR ARBE SAMPLING/ANALYTICAL METHODS (5)	DEMONSTRATED SAMPLING METHODOLOGY (6) AND APPROACHABLE METHOD DETECTION LIMITS (7)					UNIT RISK SLOPE (ug/m ³)	APPROXIMATE AIR RISK SPECIFIC CONCENTRATION AT 10 ⁴ (8)	REFERENCE AMBIENT LEVELS (ug/m ³) (9)
						SEP-PAK (1)	Canister (2)	Telex (3)	Flow (4)	PURVA (5)			
139	Hydrogen Cyanide	*	V	N	SEP-COL, MRP-C, ACM								66
140	Aldehyde		P	N	PUF-TM/C, PUF-GCMS, PUF-GC/ECO, SEP-C, SEP-TM/C					0.003			4
141	Furfural		V	N	T-GCMS, PUF-GCMS								
142	Phenanthrene		SV	N	PUF-XAD ² /GCMS, PUF-XAD ¹ /HPLC, PUF-GC/ECO, SRAD ¹ /HPLC/UV					0			
143	1,1-Dimethylhydrazine		V										
144	Zinc Oxide		M	N	F-CAP, F-XR				0.001				
145	Polychlorinated Biphenyls		P	N	PUF-XAD ² /GCMS, PUF-GC/ECO					1x10 ⁻⁴			
146	Pyrene		SV	N	PUF-XAD ² /HPLC, PUF-XAD ¹ /GCMS, PUF-GC/ECO, SRAD ¹ /HPLC/UV					0			
147	Trichloroacetylene		V	*	T-GCMS, CI-GCMS		(e)	(e)					
148	1,2,3-Trichloropropane		V	N	T-GCMS		(e)	4.7					
149	1,2-Dichloroethylene	*	SV	N	FRAP-HPLC/UV								
150	Uranium		M	N	F-CAP								
151	2,4,6-Trichlorophenol	*	SV	N	PUF-GC/ECO, PUF-GCMS, PUF-GC/EC/D					0.01	5.7x10 ⁻⁴	.175x10 ⁻¹⁶⁷	
152	2,4-Dinitrochlorobenzene	*	SV	N	T-GCMS, PUF-GCMS								
153	2,4-Dichlorophenol		SV	N	T-GC/EPD, T-GCMS								
154	Isopropylbenzene	*	V	Q	T-GCMS								
155	Methylene bis(phenyl isocyanate)		SV	N									
156	Indeno(1,2,3-cd)pyrene		SV	N	PUF-XAD ² /HPLC, PUF-XAD ¹ /GCMS, PUF-GC/ECO, SRAD ¹ /HPLC/UV					0			
157	Tin		M	N	F-CAP, F-XR				0.03				
158	Methylenedianiline		M	N	F-CAP, F-XR				0				
159	Dibenzofuran	*	SV	N	PUF-XAD ² /GCMS, PUF-XAD ¹ /HPLC, PUF-GC/ECO					1x10 ⁻⁴			
160	Cresols	*	SV	N	MRP-HPLC								24,001
161	Chrysene		SV	N	PUF-XAD ² /HPLC, PUF-XAD ¹ /GCMS, PUF-GC/ECO, SRAD ¹ /HPLC/UV					0			
162	2-Methoxyethanol		V	N	GC/GMAD								
163	Heptane		V	Q	T-GCMS				0.17x10 ⁻⁷⁶				
164	Acetic Anhydride		V		MRP-COL								
165	Malathion		P	N	PUF-GCMS, PUF-GC/ECO, PUF-GC/EPD, PUF-GC/FPD					0.01			
166	Hexachloroethane	*	SV	N	T-GC/EPD, PUF-GCMS, SRAD ¹ /GCMS						4.0x10 ⁻⁴	0.25x10 ⁻²⁵⁰	
167	2,4,5-Trichlorophenol	*	SV	N	PUF-XAD ² /GC/ECO, PUF-XAD ¹ /GCMS, PUF-HPLC					0.07			

Table G-1. (Continued)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CAL of 1999	CLASSI- FICATION (3)	STDs Met (4)	AVAILABLE SAMPLING/MULTIPL. METHODS (5)	DEMONSTRATED SAMPLING METHODOLOGY (6) AND APPROACH TO THE METHOD DETECTION LIMITS (7)				UNIT RISK SCORE ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{yr}$) ⁷	APPROXIMATE AIR RISK SPECIFIC CONCENTRATION ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁸	REFERENCE AMBIENT LEVELS (PQL) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁹
						Sep./Par. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Canlin ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Time (hr)	Flow (m^3/min)			
169	Dibutyltin dioxide		V	N	SEM-GC/MSD, SEM-GC/MSD PUF-GCMS, SXAD ³ -GCMS							
170	Diethylphthalate		S V	H	SXAD ³ -HPLC/CAV							
171	Malic anhydride	*	S V	N	SXAD ³ -HPLC/CAV							
172	2-Chlorophenol		V	N	SEM-GC/MSD, SEM-GC/MSD TIC-GCMS			3.4				
173	2-Chloropropene		V	N	TIC-GCMS							
174	Strobin		M	N	GC/MS, F-XR				0.002			
175	Ethylene diamine		V	N	SEM-GC/MSD							
176	Chlorobenzene		S V	N	PUF-HRGC/MS					1×10^{-4}		
177	Bis(2-ethylhexyl)phthalate		S V	H	HR-HPLC, PUF-GCMS							
178	Bis(2-ethylhexyl)phthalate		S V	H	PUF-GCMS, SXAD ³ -GCMS							
179	2-Chloroethyl vinyl ether		V	H	T-GCMS							
180	2-Ethoxyethanol		V	N	CI-GC/MSD							
181	n-Hexadecylbenzamide		S V	N	SEM-GC/MSD							
182	Octane		V	G	TIC-GCMS							
183	Chlorodibromomethane		V	G	TIC-GCMS			0.850/28				
184	Isophorone	*	S V	N	T-GCMS							
185	2,4-D Salt & esters	*	S V	N	HR-HPLC/CAV							
186	Ortho-cyanothiostate		S V	N	PUF-GCMS, SXAD ³ -GCMS							
187	Hexophenol	*	S V	H	PUF-GCMS, SXAD ³ -GCMS							7.880/48148
188	Acenaphthene		S V	N	PUF/GAD ² -HPLC, PUF/GAD ² -GCMS, PUF-GC/MSD					0		
189	Bis(2-chloroethyl)ether		S V	N	SXAD ³ -GCMS, PUF-GCMS							
190	Bismobacetone		V	H	T-GCMS							14.1
191	Benzoic acid		S V	N	SXAD ³ -GCMS							
192	Bisphenol-A		S V	N	PUF/GAD ² -HPLC, PUF/GAD ² -GCMS, PUF-FID, SXAD ³ -HPLC/CAV					0		
193	Fluoranthene		S V	N	PUF-GC/MSD, PUF-HPLC, PUF-GC/MSD, PUF-GCMS					0.01		
194	Disinfectant		P	H	PUF-GCMS							
195	Methyl styrene		V	N	TIC-GCMS							
196	2-Nitrophenol		S V	N	PUF-GC/MSD, PUF-GCMS, PUF-HPLC, SXAD ³ -GCMS					0.01		
197	2,4-Dimethyl phenol		S V	H	SXAD ³ -GCMS, PUF-GCMS							
198	Phthalic anhydride		M	N	SEM-GC/MSD, SEM-GC/MSD							
199	Benzoaldehyde		V	N	SEM-GC/MSD, SEM-GC/MSD							
200	Dichlorodiphenyl ether		S V	N	CI-GC/MSD, SXAD ³ -GCMS					0.0433		
201	1-Chlorophenyl phenyl ether		V	N	CI-GC/MSD, SXAD ³ -GCMS							

Table G-1. (Continued)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CAA of 1990	CLASSI- FICATION (3)	STD'S APPL (4)	AVAILABLE SAMPLING/ANALYTICAL METHODS (5)	DEMONSTRATED SAMPLING METHODology (6) AND APPROACHABLE METHOD DETECTION LIMITS (7)					UNIT RISK SLOPE (ppm ⁻¹)	APPROXIMATE AIR RISK CONCENTRATION AT 10 ⁻⁴ (8)	REFERENCE AMBIENT LEVELS (RAU.4) (ppm ³ /ppb)	
						Sample Type	Condi- tion (9)	Time (10)	Flow (11)	PURGA D (12)				
203	2,6-Dimethylpiperone		S V	N	FAP, FAP, CAV, SXAD ³ , GC/MS									
204	Benzotoluene		S V	N	TC-GCMS									
205	Ethylene glycol	*	S V	N	FACT-GC/ED			1.3						
206	2,4-Dinitrophenol	*	S V	N	SXAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
207	n-Butyl-n-propylamine		S V	N	SM-GC/REC/D									
208	1,2-Dimethylhydrazine		V	N										
209	Butane		M	N	FCAP Radiobenzil Method									
210	Toluene		V	N	FCAP, FAP									
211	2-Methoxyethane		S V	N	SXAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
212	3-Nitroaniline		S V	N	SXAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
213	Coal oven emissions	*	S V	N										
214	n-Pentane		V	O	TC-GCMS									
215	2-Hexanone		V	N	SEP-IC, TC-GCMS, BAP, CAV									
216	4-Nitrophenyl	*	S V	N	BAP, HPLC, CAV, SPAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
217	p-Biphenylamine		S V	N	SXAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
218	Chloral	*	P	N	FAP, CAV									
219	2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid	*	P	N	FAP, CAV									
220	Acetaminophen		P	N	FAP, CAV									
221	Coal Tar		S V	N	PUF, HPL, CAV									
222	Di-G-bisphenol A		S V	N	SXAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
223	Creosole		S V	N	BAP, HPLC, PUF, HPLC, PUF-GCMS, PUF-GC/ED									
224	Dimethylformamide	*	V	N	SM, ICA, GEL, GC/ED									
225	Aniline		P	N	FAP, CAV, PUF, HPL, CAV									
226	Acetophenone	*	S V	N	TC-GCMS, SEP-IC, PUF, SXAD ³ , HPLC									
227	Di(2-Chlorophenoxy)methane		S V	N	PUF-GCMS, SXAD ³ , GC/MS									
228	Ethylene glycol monobutyl ether		V	N										
229	Cyclohexanone		V	N	SCHROMAO 104, GC/ED									
230	Nitrobenzotoluene		S V	N	DEMEDEALC									
231	4,6-Dinitro-2-methylphenol		S V	N	SXAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
232	Hexane	*	V	G	TC-GCMS									
233	Cyclohexanone		V	N	SEP-IC, TC-GCMS, BAP, CAV									
234	Cyclohexanone		V	N	SM, ICA, GEL, GC/ED									
235	Dimethylphthalate	*	S V	N	SXAD ³ , GC/MS, PUF-GCMS									
236	Acetone		S V	N	SPOR, PAK, GEL, GC/ED									

Table G-1. (Continued)

Ranking (1)	Air Toxics (2)	CAL of 1990	CLASSI- FICATION (3)	STDs Avail- able (4)	AVAIL- ABLE SAMPLING METHODS (5)	DEMONSTRATED SAMPLING METHODOLOGY (6) AND APPROXIMATE METHOD DETECTION LIMITS (7)					UNIT RISK SCORE (10 ⁻⁶)	APPROXIMATE AIR RISK CONCENTRATION AT 100 (8)	REFERENCE LEVELS (9,10)	
						Sup. PAK ug/m ³	Canister (9)	Tensor (9)	Filter (9)	FURVA D ² (9)				
236	1-bromobutane		V		T-GCMS									
239	1-Bromo-4-phenoxybenzene		V											
240	4-chloro-3-methylphenol	*	S V	N	B-COL, SXAD ² -GCMS									
241	2,4,5-TP		P	N	HP-GCECD									
242	Phthalic anhydride	*	S V	N	F-PLCVV									
243	Pentachlorobenzene		P	N	FS-GCECD/PUFXAD ² -GCMS									
244	4,4-Methylene-bis-(2-chloroaniline)	*	S V	N										
245	Propylene glycol monoacrylyl ether		V	N										
246	4-Methyl phenol		S V	N	SXAD ² -GCMS, PUF-GCMS									
247	2-Methyl phenol		S V	N	SXAD ² -GCMS, PUF-GCMS									
248	Benzyl alcohol		S V	N	SXAD ² -GCMS, PUF-GCMS									
249	2-Methylphenol		S V	N	T-GCMS, SXAD ² -GCMS, PUF-GCMS					0				
250	4-Nitroaniline		V	N	SMI-GCECD						2.5x10 ⁻⁵		0.0400/008423	
251	2,4,6-Trichlorobenzene		S V	N	F-GC/PO, SXAD ² -GCECD									
252	2,4,6-Trinitrophenyl-methyl- indamine		S V	N										
253	Cyclohexane		S V		F-PLCVV									
254	Nitrobenzene		S V											
255	Ethylene Glycol		S V											
256	Propylene glycol		S V	N										
257	1,3,5-Trichlorobenzene		S V	N	SXAD ² -GCMS									

(a) Not Amenable to Tensor Analysis

(b) No Detection Limits Available, but Feasible

1 Reference to 40CFR 60.130

2 Based on 10 L Samples

Abbreviations for Table G-1, EPA's Superfund Target Compound List

- (1) As determined by EPA's RIA, discussed in Chapter 3.
- (2) Those toxics that have unit risk numbers developed by U.S. Environmental Protection Agency and other agencies are indicated by an asterisk.

(3) Classification

- V = Volatile air toxic compounds having vapor pressure above 10^{-1} mm Hg at standard conditions (20°C and 760 mm Hg).
SV = Volatile air toxic compounds having vapor pressure between 10^{-1} and 10^{-7} mm Hg at standard conditions (20°C and 760 mm Hg).
P = Those air toxics retained on filter material, either glass fiber or Teflon[®], during sampling.
M = Airborne particulate with metallic constituents.

(4) Available standards.

- + U.S. EPA, Quality Assurance Division, AREAL, RTP, NC, Group 5/6 gas standards.
N Neat solution available from manufacturers.
G Gas cylinder standards produced and validated by consultants under EPA contract.
NT national Institute of Standards and Technology (NIST) solutions available.
F7 U.S. EPA, Quality Assurance Division, AREAL, RTP, NC, Future Group 7 gas standards.

(5) Notation

- Sep-PAK[®] Silica gel impregnated with 2,4-Dinitrophenylhydrazine for extracting aldehydes and ketones from air.
Canister SUMMA[®] passivated stainless steel canister for collecting whole air samples.
Adsorbent Solid adsorbents, typically Tenax-GC
Filter Filter material, either glass fiber, Teflon or nylon, used to retain particles.
PUF Polyurethane foam for retaining semi-volatile pollutants.
IC Ion chromatography analysis using conductivity detector.
GC/MS Gas chromatography/mass spectroscopy analysis, applicable to both canisters and solid adsorbents.
ICAP Inductively coupled argon plasma spectroscopy analysis, applicable for metal analyses.
HPLC High performance liquid chromatography using ultraviolet detector.

(6) Available sampling/analytical notation

- ACM Ambient continuous monitor.
ADS-AA Solid adsorbent sampling followed by flameless atomic adsorption analysis.
ADS-GC/MS Solid adsorbent sampling followed by gas chromatography/mass spectroscopy analysis.
C-C/MS Canister sampling followed by chromatography/mass spectroscopy analysis.
C-GC/MS Canister sampling by gas chromatography/mass spectroscopy analysis.
CT-GC/ECD Activated charcoal tube sampling followed by gas chromatography with electron capture.
CT-GC/FID Activated charcoal tube sampling followed by gas chromatography with flame ionization.
CT-GFAA Activated charcoal tube adsorbent followed by radiochemistry.

CV-AA Filter sampling followed by cold vapor atomic adsorption spectroscopy.
DI-ICAP Dichotomous sampling followed by inductively coupled argon plasma spectroscopy analysis.

Abbreviations for Table G-1 (continued).

Denuder-IC	Annual Denuder sampling followed by ion chromatographic analysis.
F-AA	Filter sampling followed by atomic adsorption spectroscopy.
F-GC/NPD	Filter sampling followed by gas chromatography separation with nitrogen-phosphorus detection.
F-GFAA	Filter sampling followed by graphite furnace atomic adsorption spectroscopy.
F-HPLC/UV	Filter sampling followed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection.
F-ICAP	Filter sampling followed by inductively coupled argon plasma spectroscopic analysis.
F-Micr	Filter sampling followed by microscopic analysis.
F/CT-GFAA	Filter/activated charcoal tube sampling with graphite furnace atomic absorption spectroscopy analysis.
F/CT-GC/FID	Filter/activated charcoal tube sampling followed by gas chromatography with flame ionization detection.
F/Imp-HPLC/UV	Filter/impinger sampling followed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection.
F/SG-GC/FID	Filter/silica gel adsorbent followed by gas chromatography with flame ionization detection.
F/SG-HPLC/UV	Filter/silica gel sorbent followed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection.
GB-GC/FID	Glass bulb sampling followed by gas chromatography separation with flame ionization detection.
GB-GC/FPD	Glass bulb sampling followed by gas chromatography separation with flame photometric detection.
GB-GC/MS	Glass bulb sampling followed by gas chromatography separation with mass spectroscopy identification.
Imp-COL	Impinger sampling followed by colorimetric analysis.
Imp-HPLC	Impinger sampling followed by high performance liquid chromatography.
PUF-GC/ECD	Polyurethane foam of XAD-2 sampling followed by a gas chromatography separation with electron capture detection.
PUF-GC/FID	Polyurethane foam sampling followed by gas chromatography separation with flame ionization detection.
PUF-GC/FPD	Polyurethane foam sampling followed by gas chromatography separation with flame photometric detection.
PUF-GC/MS	Polyurethane foam sampling followed by gas chromatography/mass spectroscopy analysis.
PUF/XAD-2-GC/MS	Polyurethane foam combined with XAD-2 resin for sampling followed by gas chromatography/mass spectroscopy analysis.
PUF-GC/NPD	Polyurethane foam sampling followed by high performance liquid chromatography.
PUF-HRGC/HRMS	Polyurethane foam sampling followed by high resolution gas chromatography with high resolution mass spectroscopy.

S(Chromo 104)-GC/FID	Sorbent (chromosorb 104) sampling followed by gas chromatography separation with high resolution mass spectroscopy.
S(firbk)-HPLC/UV	Sorbent (firebrick) sampling followed by high performance liquid chromatography analysis.
S(Porapak-QS)-GC/NPD	Sorbent (Porapak-QS) sampling followed by gas chromatography separation with nitrogen-phosphorus detection.

Abbreviations for Table G-1 (continued).

S(silica gel)-GC/FID	Adsorbent (silica gel) sampling followed by gas chromatography separation with flame ionization detection.
S(silica gel)-GC/FID	Adsorbent (silica gel) sampling followed by gas chromatography separation with flame ionization detection.
S(silica gel)-HPLC/UV	Sorbent (silica gel) sampling followed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection.
S(TN)-GC/HECD	Sorbent (Thermosorb N) sampling followed by gas chromatography separation with Hall electron capture detector.
S(TN)-GC/NPD	Sorbent (Thermosorb N) sampling followed by gas chromatography separation with nitrogen phosphorus detection.
S(XAD-2)-HPLC/UV	Sorbent (XAD-2) sampling followed by high performance liquid chromatography analysis.
S(XAD-7)-HPLC/UV	Sorbent (XAD-7) sampling followed by high performance liquid chromatography analysis.
SEP-HPLC	Sep-PAK [®] impregnated cartridge sampling followed by high performance liquid chromatography.
SEP-IC	Sep-PAK [®] impregnated cartridge sampling followed by ion chromatography analysis.
T-GC/MS	Tenax solid adsorbent tube sampling followed by gas chromatography/mass spectroscopy analysis.
T/C-GC/MS	Tenax solid adsorbent tube or canister sampling followed by gas chromatography/ mass spectroscopy analysis.

(7) Detection limits

- (a) Not amenable to Tenax analysis.
- (b) Not amenable to canister analysis.
- (c) No detection limits available, but feasible.
- (d) Canister - GC/MS in the SIM mode, Hewlett-Packard 5988A, column: 30 m x 0.32 i.d., DB-624 fused silica capillary, Perma Pure Dryer, 200 mL cryotrap sample, seven replicate samples analysis, LDD = (std. DEV.) x (one-tailed Student's value at 99% level).
- (e) Detection limit based upon 2500 m³ of air sampled, through a 8" x 10" glass filter with a 0.75" x 1" strip analyzed in final sample volume of 40 mL acid extraction solution.
- (f) PUF - Amount of air sampled determines MDLs. MDL based upon 273 m³ of theoretical air sampled, evaporate to 1 mL and analyze 1 µL by GC/MS/SIM.

(8) Approximate Air Risk Specific Concentration = [Acceptable Risk Level (i.e., 10⁻⁶)]/[Unit Risk Factor].

(9) Reference Ambient Levels (RALs) were developed from state agency acceptable ambient levels (AALs) as approximations of potential Applicable or Relevant and Appropriate Requirements (ARARs) or "To-Be-

Considered" materials (TBCs) in establishment of air cleanup standards for remedial actions at national Priority List (NPL) sites.

4

שיטות חישה מרחוק לניטור מזהמי אויר ממקורות תעשייתיים - סקירה

ד"ר ס. אגרט ד"ר ד. פרי

המכון למחקר ביולוגי

1. כללי

מערכת חישה מרחוק מיועדת לתת, באמצעות גורם מרכזי אחד, תמונה של זיהום הנפלט מיחידת שטח בחיקף גדול יחסית כמו מפעל, חלק מאתר פסולת או אזור תעשייתי שלם. המערכת אמורה לתת הן מידע על חריגות ממצב תיקני כתוצאה מתאונה או תקלה והן לעקוב אחרי תנועת המזהם בשטח. מאחר שהנטור נעשה מרחוק, במקרה של זיהום חריג, אין צורך להיכנס לאתר החשוד כמוזרהם בכדי לוודא תקלה. מערכת כזו מסוגלת לטפל בו זמנית בנטור של מספר מקורות זיהום. קיימות כיום מערכות חישה מרחוק המבוססות על מספר שיטות פיסיקליות, כאשר במתוחכמות שבהן ניתן לחלץ מהמידע הנאסף את פונקציות המקור (מיקום וקצב שחרור מזהם) וכך לנצלן לצורכי אכיפה. איסוף המידע ותחליך המעקב נעשים בזמן אמת באמצעות מערכת מרכזית יחידה ולכן נמנע הקושי של כיוול יחסי בין מרכיבי מערכת המבוססת על מספר רב של דוגמים נקודתיים והתחזוקה הנה של יחידה אחת בלבד.

שיטות החישה מרחוק שידונו לחלן מתבססות על גילוי וזיהוי מרחוק של שינויים בקרינה עקב מעבר דרך פלומת זיהום. מקור הקרינה יכול להיות מזדמן כגון שמש, עצמים קורניים (חמים) באתר התעשייתי או סביבתו, או יזום, כגון גוף חם שהוצב במיוחד או לייזר. יתרון של מערכות הצופות על מקור יזום באפשרות לתכנן את המקור להתאמה לצורכי הנטור בלי תלות בתכונות הסביבה.

ככלל, עקרון הפעולה של המערכות הנו ביצוע מעקב רציף על רמת הקרינה, כשמעבר הזיהום גורם לפיזור או בליעה של חלקים ממנה ולכן לשינוי בעצמתה ובחרכבה הספקטרלי. כאשר המטרה לזהות מספר חומרים בו זמנית, נבחר מקור קרינה שמכיל רצף של מרכיבים ספקטרליים המתאימים לתחומי הבליעה השונים המבחינים חומר אחד מהשני. בצורה הפשוטה ביותר, על ידי הפרדת הקרינה למרכיביה הצבעוניים (הפרדה ספקטרלית), ומעקב אחרי בליעה של כל אחד מהם, ניתן לזהות אילו חומרים נמצאים בגורם המזהם. כאשר קיימת חפיפה ספקטרלית של תחומי הבליעה של חומרים שונים, קיימות שיטות ניתוח מורכבות יותר לזיהוי מרכיבי תערובת החומרים. חלק מהמקורות ובמיוחד אלה המבוססים על לייזר, יכולים להיות מאופננים, וכך לאפשר מיפוי מרחבי של הזיהום על עקרון המכ"ם.

יישום מערכות אלה מתחלק לשתי קונפיגורציות הצבה:

• מערכות "בי-סטטיות" בהן מקור הקרינה מוצב בקצה קו הראיה, מול מערכת הגילוי. המערכת מודדת את השינויים בבליעת הקרינה לאורך קו הראיה כתוצאה ממעבר פלומת הזיהום.

• מערכות "מונו-סטטיות" בהן מקור הקרינה ומערכת הגילוי מצויים באותה נקודה. הקרינה משודרת לאורך קו הראיה כשבקצהו מוצב מחזיר קרינה, המנתב את האות חזרה למערכת. עקב כך הקרינה עוברת בתוך הפלומה פעמיים (הלוך וחזור) דבר המכפיל את שיעור בליעת הקרן.

לשתי הקונפיגורציות יתרונות וחסרונות שנדון בהם בהמשך.

בשני המקרים ניתן לסמן את הקרינה המשודרת בתור I_t ואת הקרינה המגיעה לגלאי בתור I_r . הבליעה לאורך הדרך הנה A ויש לה בדרך כלל שני מרכיבים: A_g המייצג את הבליעה הודות למזהם המעניין ו- A_b המייצג את הרקע (טבעי הנובע מהגזים באטמוספירה או מלאכותי הנובע מפליטות מזהמים אחרים באתר). לפי חוקי הפיסיקה הקיימים (1):

$$(1) \quad A = A_g + A_b$$

$$(2) \quad I_r/I_t = R_t \exp(-A)$$

כאשר צורת ההצבה הנה מונוסטטטית, R_t הנו מקדם החחזרה של המחזיר בקצה הטווח והגורם A באקספוננט יוכפל בפקטור 2. כאשר צורת ההצבה בי-סטטית, הגודל R_t יהיה 1. מכאן ניתן לראות כי ההנחתה של האות המגיע למקלט יורדת אקספוננציאלית כתלות בעוצמת הבליעה. צורת יחוס זו מבטיחה שיטת גילוי רגישה. היחס בין מקדם הבליעה A לסוג החומר וריכוזו ניתן על ידי:

$$(3) \quad A_g = \alpha_g \int_0^L C(x) dx$$

כאשר α_g הנו מקדם הבליעה האופייני של החומר והוא פונקציה של אורך הגל של הקרינה, $C(x)$ הנו ריכוז החומר ו- L הנו טווח המדידה לאורך קו הראייה של המכשיר. L יכול להיות קטן בהרבה מטווח המדידה המירבי או מאותו סדר גודל, בהתאם למרחקי המדידה האופייניים של המערכת וצורת פריסת המזהם בשטח: פלומה צרה, מזהם סביבתי אחיד או פליטה משטחית. הבליעה A_b מתייחסת לריכוז המפריעים ברקע באותה צורה. אם מקור המפריעים ברקע הטבעי כך שהם פרוסים אחידות במרחב, במקום הערך L יופיע במקדם זה הטווח R . במקרה כזה גם ריכוזים נמוכים יחסית של מפריעים טבעיים יגרמו להנחתה חזקה יחסית לזו המיוחסת למזהם הנמדד. לכן יש לבחור את נתוני מערכות המדידה כך שערכי מקדמי הבליעה האופייניים של האטמוספירה יהיה מינימליים בתחום הנמדד בעוד שערכי הבליעה של המזהמים המעניינים יהיו מכסימליים. כאשר אין הדבר ניתן, יש צורך להכיר למערכת את הרקע בו היא מתפקדת (על ידי מדידה או שילוב בספריה תאורטית מתאימה) בכדי לחסירו מהמדידות וכך לחלץ את ריכוז החומר אותו מנסים לנטר. באטמוספירה ידועים כמה תחומים ספקטרליים בהם עבירות הקרינה גבוהה וישנה ראות לטווחים של מספר ק"מ: תחום הנראה ($0.4-0.7 \mu\text{m}$) שני תתי תחומים באינפרא אדום IR- ($3-5 \mu\text{m}$, $8-12 \mu\text{m}$) וחלק מתחום ה-UV (מעל $0.28 \mu\text{m}$).

מערכות חישה מרחוק מתחלקות לשני סוגים עיקריים שכל אחד מהם יכול להופיע באחת מקונפיגורציות ההצבה שצוינו לעיל:

- מערכות בהן מקור הקרינה מכיל את המרכיבים הספקטראליים בו זמנית והמיון הספקטראלי נעשה במערכת הגילוי. על בסיס זה פועלות מערכות מסוג FTIR ו-UV DOAS.

- מערכות המשדרות קרינה מונוכרומטית (קבועה או נסרקות זמנית) והקליטה נעשית על ידי גלאי פשוט. מערכות אלה הן בדרך כלל מבוססות על משדר לייזר כמו לידר ו-TDL.
- פרוט תכונות המערכות ויישומיהן השונים לנטור בתעשייה ניתן לחלן.

2. בחירת סוג המערכת

בחירת סוג המערכת בהתאמה למשימה הנדרשת נעשה לפי קני המידה הבאים:

- **התחום הספקטרי של המערכת:** נקבע על ידי התחום הספקטרי האופייני לבליעה של החומרים אותם מעוניינים לנטר ובתחומי ביניים ספקטריים בהם רקע המפריעים מינימלי.
- **טווח מדידה וצורת הצבה:** נקבעים על ידי הגדרת התפקיד שממלאה המערכת במערך הנטור של המפעל - מדידת תת אזור במפעל, סביב הגדר וכו'.
- **דרישות לגבי מיפוי מרחבי:** תלוי אם נדרש תיחום מרחבי מפורט של הענן או רק ידיעת רמת הזיחום.
- **גילוי וזיהוי אוירוסול:** נקבע על ידי סוג המזהמים - גזים בלבד או אוירוסול כמו עשן ואבק.

2.1 תחום ספקטרי

לכל אחד מהמזהמים הפוטנציאליים ישנה בליעה בתחום ספקטרי אופייני. הצעד הראשון בהגדרת המערכת הנו קביעת סוג החומרים אותם מעוניינים לנטר. במרב המקרים ניתן ללכד תתי קבוצות גדולות של חומרים המאופיינים ע"י תחום ספקטרי משותף ולכן מערכת יחידה יכולה לענות על צרכים של קומפלקס תעשייתי הפולט מספר מזהמים. בכדי לקבל הדגמה של האפשרויות ניתנים בטבלות 1 ו-2 תחומי הגילוי וערכי ריכוז שנדרש לנטר עבור מספר מזהמים תעשייתיים ידועים. התחומים הספקטריים המרכזיים הנם ב-UV וב-IR.

טבלה מס. 1. כמה דוגמאות לתחומי רגישות אופייניים ב-UV

סוג החומר	ריכוז סף ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (על קו ראייה בן 100 מ')	שגיאה אופיינית
O ₃	15	2-4%
SO ₂	5	
NO ₂	5	
NO _x	0.5	
NO	10	
בנזן	15	
טולואן	15	
קסילן	15	
פורמלדהיד	10	

הערות:

1. הערכים מחושבים לפי ריכוז חמוגני על קו בן 100 מ'. באורך דרך קצר יותר תריכוזים יגדלו בהתאם ליחס בין אורך הקו הקצר ל-100 מ'.
2. אחוז חשגיאה נלקח עבור מכשיר OPSIS אופייני והוא תלוי בנתוני המכשיר. אחוז חשגיאה דומה לכל החומרים והיא מתאימה לכל החומרים בטבלה.

טבלה מס. 2 נתונים אופייניים לגבי רגישות המדידה בתחום ה-IR.

צורת הספקטרום	רגישות סף (PPM) על פני דרך באורך 100 מ'	סוג החומר
קבוצת קווים	6	אצטון
שתי קבוצות קווים	1	אמוניה
שיא על קבוצת C-H	1.5	בוטן
שיא בודד (מים כמפריע)	0.8	כלורובנזן
שיא בודד	1	אתילן
שיא בודד	2	מתן
קבוצה מובהקת בתחום C-H	10	מתיל מרקפתן
קבוצת קווים עם מבנה מובהק	2	אוזון
קבוצה מובהקת	0.2	Trichlorofluoro-methane
קבוצת קווים	1	Hydrogen Fluoride
קבוצת קווים	1.5	Hydrogen Chloride
קווים חזקים	4	הדרזין

יש לציין עם זאת כי ערכי סף הגילוי ניתנים כאן עבור גילוי של חומר בודד. במידה שבין המאפיינים של כמה חומרים יש חפיפה משמעותית יכולת הגילוי צפויה לרדת.

2.2 אפיון תפקיד המערכת.

ניתן להפעיל מערכות חישה מרחוק באזורים המייצרים או מאחסנים חומרים מסוכנים בכמה צורות:

- **מערכת גדר** - המערכת מופעלת על גדר המפעל או קו דמיוני בתוך או מחוץ למפעל המוגדר כגדר (2). המערכת מודדת את פלומות המזחמים שהגיעו לקו זה מאזורים שונים במפעל ומגדירה איזה חומרים מצויים בהם ומה התנודה היחסית בריכוז החומר. מערכות אלה יכולות לעבוד בצורה בי-סטטית או מונו-סטטית, כשקו הגדר יכול להיות ישר או שבור. הסטייה מקו ישר מושגת על ידי מחזיר מתאים או על ידי צידוד המערכת. לצורת הצבה זו כמה יתרונות:

- א. מערכת יחסית פשוטה ליישום. מספר הרכיבים בה בדרך כלל שניים (משדר ומקלט).
- ב. המערכת עוקבת אחרי כל החומרים הנפלטים מהמפעל או מאתר האחסון בו זמנית, ומספקת התרעה על כל חריגה בזמן אמת.
- ג. ניתן עקרונית לתכנן קו מספיק ארוך שיכסה תנועת מזהמים בכיווני הרוח המעניינים.
- חסרונות מערך כזה הנם:

א. המדידה בדרך כלל אינטגרלית מרחבית- לא מתקבל מידע היכן עברה הפלומה על הקו, מה רוחב הפלומה ומה התפלגות הריכוז בה. פלומה מרוכזת וצרה או פלומה מהולה ורחבה יכולים לתת אותה קריאה. בכדי להגיע ממדידה כזו להחלטה אם שינוי במדידה נובע מעליה בריכוז או מתנודה ברוחב הפלומה (עקב שינוי בנתוני הרוח או מצב היציבות המטאורולוגי), מקובל לשלבן במידע מטאורולוגי של מהירות וכיוון רוח, ושינויי טמפרטורה.

ב. המידע המגיע למערכת בו זמנית מכל מקורות הפליטה באתר יכול להיות מורכב ממספר חומרים ולכן הניתוח הספקטראלי אינו פשוט.

ג. בכדי לכסות בקו גדר אחד את כל תחום המפעל נדרש קו ארוך המקיף את האתר ולא קרוב מדי למקורות. לכן צפוי שהפלומות יגיעו למערכת בריכוזים נמוכים וטווח המדידה הנדרש גדול יחסית. שני פרמטרים אלה מכבידים על ביצועי המערכת.

• **מערכת סורקת באזור המפעל (2).** מערכת כזו ממוקמת בדרך כלל במרכז האתר או באחד משוליו וסורקת מספר קווי ראייה המכסים את האתר. כל קו ראייה מכסה אזור פעילות שונה ומנטר אותו בפרק זמן ספציפי. בצורת פעולה כזו ניתן בדרך כלל להקטין את הטווחים הנדרשים מהמערכת ועל כל קו בדרך כלל יופיעו בעיקר החומרים האופייניים לאזור אותו תקו מכסה ולכן ניתן יהי לזהותם יותר בקלות. החסרון במערכת כזו הנו במורכבותה - מספר המחזירים או המקלטים גדול ומחיר מערכת הסריקה מייקר אותה בצורה ניכרת.

המשך הניתוח מחלק זה ואילך יתייחס למערכות נטור בצורה ספציפית. בהתחלה יתוארו המערכות המצויות בשוק, או בשלבים מתקדמים של פיתוח ואחר כך ימנו שיפורים עתידיים צפויים בכל אחת מהמערכות הנמצאות בשלבי מו"פ.

3. מערכות ניטור קיימות

3.1 מערכת ניטור UV-DOAS

מערכות אלה הן היחידות המאושרות תקנית הן על ידי האיגוד האירופאי והן על ידי ה-EPA האמריקאי לנטור ארבעה סוגי גזים: אוזון, NO₂, CO₂, ו-BTX (בנון, טולואן וקסילן) (1). למערכות אלה יכולת נטור למספר חומרים נוסף לפי מפרט היצרן, אך ללא תקן (2). המדידה במכשירים מבוצעת על קו ראייה בודד או מספר קווים על ידי סריקת המשדר והגדלת מספר הקולטים לפי מספר קווי הנטור. הנתונים על החומרים וריכוזי הסף האופייניים מסוכמים בטבלה מס. 1. עקרון הפעולה של המערכת הנו הפשוט: שידור קרינה ממקור רחב ספקטראלי בתחום ה-UV (בדרך כלל מנורת קסנון) ומקלט המוצב מולו וממייין ספקטראלי את הקרינה המגיעה אליו.

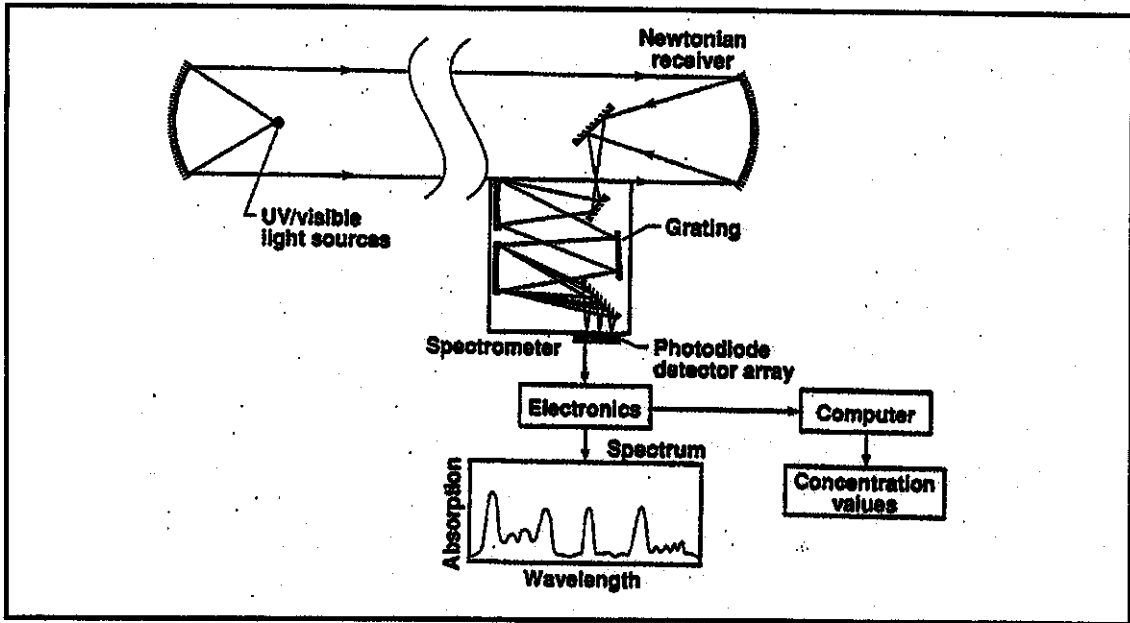
גזים העוברים בין המשדר למקלט בולעים חלק מהקרינה (כמתואר במשוואות 1-3) וכך ניתן לקבל מידע על שינויים באינטגרל הריכוז לאורך קו הראיה. מערכת זו מאושרת תקנית למדידת ריכוזי חומרים הפרושים הומוגנית במרחב (או לפחות על קו הראיה של המכשיר). לכן ניתן לקבל את ההערכה לריכוז על ידי חלוקת הערך אינטגרל הריכוז הנמדד באורך קו הראיה עליו מתבצעת המדידה. כעקרון, אם רוצים לנצל מערכת זו למדידת פלומות צרות מאורך קו הראיה יש להתייחס לנתוני הריכוז כחסם התחתון - כלומר הריכוז לא יכול להיות נמוך מזה שחושב מקריאת המכשיר.

המנורה והמקלט במכשירים אלה בדרך כלל קטנים וזווית הראיה שלהם צרה. ההפרעה אפשרית עקב פיזור אור השמש לתוך המכשיר קטנה יחסית. בנוסף, עבירות האטמוספירה בטווחים בהם אושר המכשיר, טובה ומאפשרת מדידה באמינות גבוהה. בכדי לבצע את המיון הספקטרלי קיימות שתי טכניקות מקובלות:

- סדק ניסרק - כאן נעשה שימוש בספקטרומטר סריג עם סדק צר הסורק מפתח רחב של מוצא הספקטרומטר. האות המתקבל, משתנה זמנית בהתאם למרכיב הספקטרלי הנדגם נקלט ע"י גלאי (מכפילור).

- גלאי מטריצה- בטכניקה זו נעשה שימוש בספקטרומטר פריזמה יחד עם מערך פוטו-דיודות במישור היציאה.

מכשירים המבוססים על העיקרון הראשון מיוצרים ע"י חברת OPSIS (3) ולפי העיקרון השני ע"י חברת SANOА (4). טווחי המכשירים שאושרו תקנית נעים בדרך כלל בין מאות מטרים עד ק"מ, כאשר המכשיר של חברת SANOА מוצע לטווחים הקצרים בלבד. בכדי לאפשר מדידה לטווחים אלה ברמת אמינות גבוהה, התקן כולל הנחיות הצבה המתייחסות לגובה קו הראיה מקרקע, מרחקו מגופים בולטים בשטח, מרחקו מאזורי פעילות מזהמים כמו כבישים או ארובות שכנות וכו'. כעקרון ניתן להגיע עם מכשירים אלה לטווחים של כמה ק"מ מבלי לרדת בריכוזי הסף הנמדדים (רמות של ppb), אך מדידות אלה לא מכוסות בתקן. הריכוזים האופייניים לרגישות מכשור מסוג זה פורטו בטבלה 1 המתאימה לטווחים התקניים של המכשיר. החברות המייצרות חייבות לספק עם המכשיר אמצעי כיול מבוקר (תא) לגזים התקניים והליך כיול אותו יש בצע תקופתית. בארץ מופעל מכשיר מסוג זה על ידי איגוד ערים חיפה. תמונה סכמתית של הצבת מכשיר כזה ניתנת בציר מס' 1.



ציור מס' 1: מאפייני מכשיר UV-DOAS - סכמה לפי מקור מס. 2 ברשימת הספרות. בחלק העליון ניתנת סכמת המכשיר עצמו ובצדדים העזרים הנלווים. הפלט של יחידת המדידה הינו ספקטרום החומרים הנמדדים וממנו מסיקים את ערכי הריכוזים.

כחלק מתחכנה של מיכשור זה לקראת אישור התקן נעשו מספר בדיקות רב של המכשיר מול טכניקות מוכרות אחרות (בעיקר בשבדיה, גרמניה וארה"ב). מדידות של גזי BTX נעשו מול גלאים נקודתיים וגז כרומוטוגרפיה (5). מדידות נוספות שנעשו במקומות אחרים באירופה בעיקר בגרמניה (6,7).

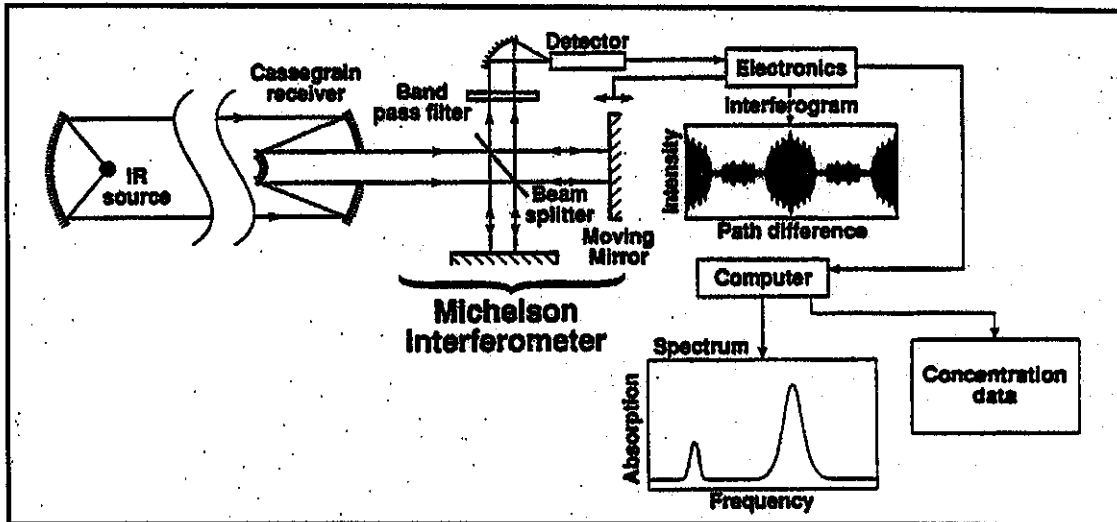
יש לציין כי למרות שהמכשיר מאושר תקנית רק למדידת החומרים שזכרו, נעשה בו מספר שימושים רב למדידת ריכוזי חומרים אחרים על ידי קבוצות מחקר בעולם גם ללא התקן (נקבע סטנדרט נקי ומייחסים את המדידות אליו) (8,9).

3.2 מכשירים המבוססים על טכנולוגיית FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

מערכות ה-FTIR הן הקרובות ביותר לקבלת תקן אחרי מערכות ה-UV-DOAS שתוארו לעיל. מערכות אלה מופעלות לצורך נטור תעשייתי על עקרון דומה לזה שתואר לעיל: משדר מול מקלט. שמה של המערכת נובע משיטת המיון הספקטרלי על ידי אינטרפרומטר פורייה כגלאי המערכת (10). מכשיר זה פועל בתחום ה-IR, ומכסה את התחום הספקטרלי $2-20\mu\text{m}$, הכולל את שני התחומים הספקטראליים (סעיף 1) בהם העבירות של האטמוספירה גבוהה. בתחום רחב זה כמעט לכל המזהמים התעשייתיים יש ספקטרום בליעה משמעותי, כפי שעולה מטבלה מס' 2.

עקרון הפעולה של המכשיר מתבסס על כך שהקרינה המגיעה למכשיר מתפצלת לשני ערוצים, אחד קבוע ואחד עובר דרך אלמנט אופטי נע. חיבור מחדש בין שני הערוצים יוצר אפקט של התאבכות, שעצמתו משתנה כפונקציה של הפרש הדרכים האופטיות בין הערוצים. פונקציה זו קרויה אינטרפרוגרמה. על ידי ביצוע "טרנספורם פוריה" של האינטרפרוגרמה, מתקבל ספקטרום הקרינה הנאספת בדיוק רב (ציור 2). המכשיר מתבסס על כך שקרינת הרקע, ללא נוכחות מזהם,

ידועה ועל ידי חלוקה של הקרינה בנוכחות מזהם בזו של הרקע הנקי מתקבלת העבירות האטמוספרית הכוללת את הבליעה הספקטרלית של המזהם. מאחר שתחום הגילוי הספקטרוני של המכשיר רחב, וניתן להגיע לכושר החפרדה גבוה, ניתן לגלות בעזרתו מספר חומרים רב. ליכולת זו יישום הן בהתמודדות עם ספקטרום הנובע מתערובת רבת רכיבים והן בנטור של חומר בודד המופיע על רקע מרובה רכיבים.



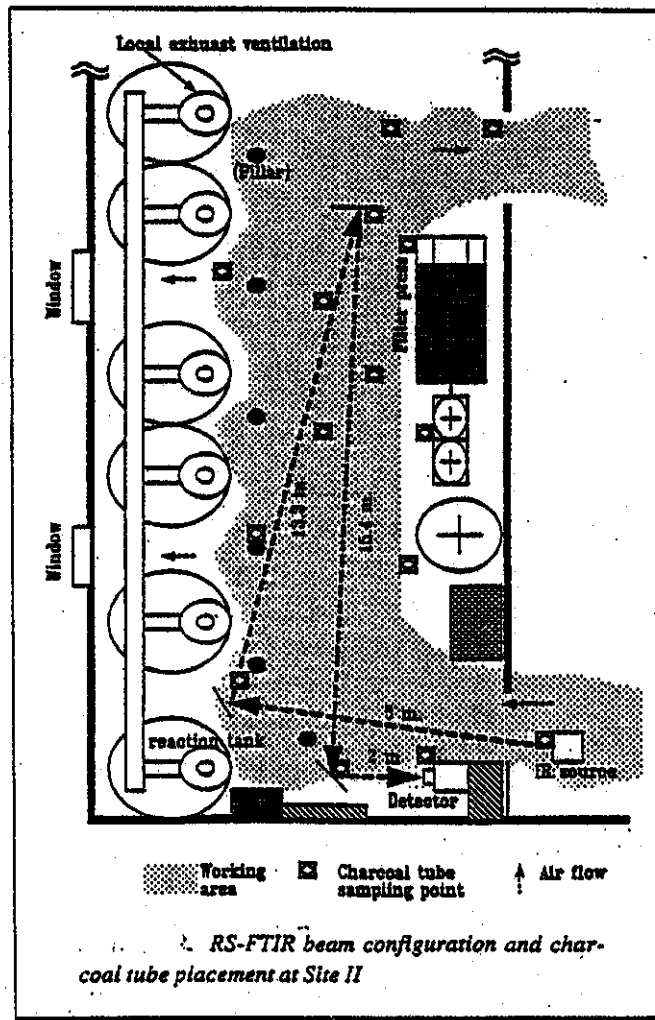
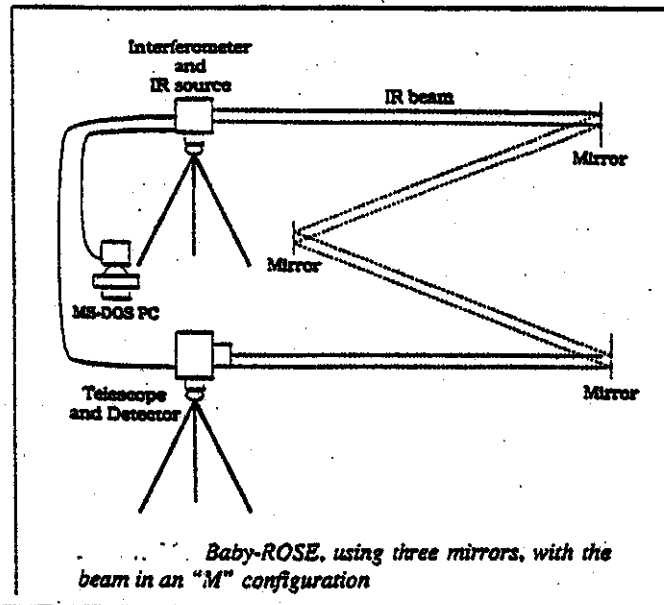
ציור מס' 2: סכמה של מכשיר FTIR. בחלק העליון של הציור ניתנת סכמת המכשיר "אינטרפרומטר מיכלסון" המודד מול גוף שחור מרוחק. תוצאת המדידה הינה האינטרפרוגרמה המכילה את המידע הספקטרוני על הבליעה (משבצת תחתונה). על ידי אלגוריתם מתאים ניתן להפיק את ערכי הריכוז. הציור לפי מקור מס. 2 ברשימת הספרות

מערכות אלה נהוג להפעיל הן בשיטה המונו-סטטית והן בשיטה הבי-סטטית. למערכות יישום הן כמערכות לנטור גדר והן כמערכות סורקות בתוך המפעל. ה-EPA האמריקאי מפעיל קבוצת בדיקה הבוחנת מכשור FTIR של כמה חברות, המיועד ליישומים תעשייתיים, באופן משווה ומבוקר (11). קבוצה זו גם מכינה את שלבי התקינה למכשיר, כשהמסמך המתקדם ביותר בנוי כתקן (מסמך EPA מסומן 16 - TO). למרות שלמכשיר אין עדיין תקן מחייב, נעשו באזורים תעשייתיים בכמה מקומות בעולם בדיקות ממושכות. ציור מס' 3 מתאר שתי אפשרויות הצבה של המכשיר על קו שבור. החלק העליון לקוח מתוך מאמר (12) שמתאר את אחת העבודות הראשונות שנעשו ב-FTIR ומראה הצבה עקרונית על קו שבור בצורת האות M. החלק התחתון בציור לקוח מתוך מאמר (13) ומתואר בו נטור מפעל שלם על קו ראייה מפותל שנוצר באמצעות מספר מחזירים ועובר בכמה אזורים שונים באופיים במפעל. אזורים אלה כוללים פליטה ממסננים (גובה מטרים מעל חקרע), פליטה מדוודים ופליטה אחרת. המזהמים הנפלטים בכל אחד מהמתקנים שונים ספקטרונית זה מזה ולכן ניתן לנטרם בו זמנית, ללא הפרעה הדדית, ולקבל תמונה של מצב המפעל בזמן אמת.

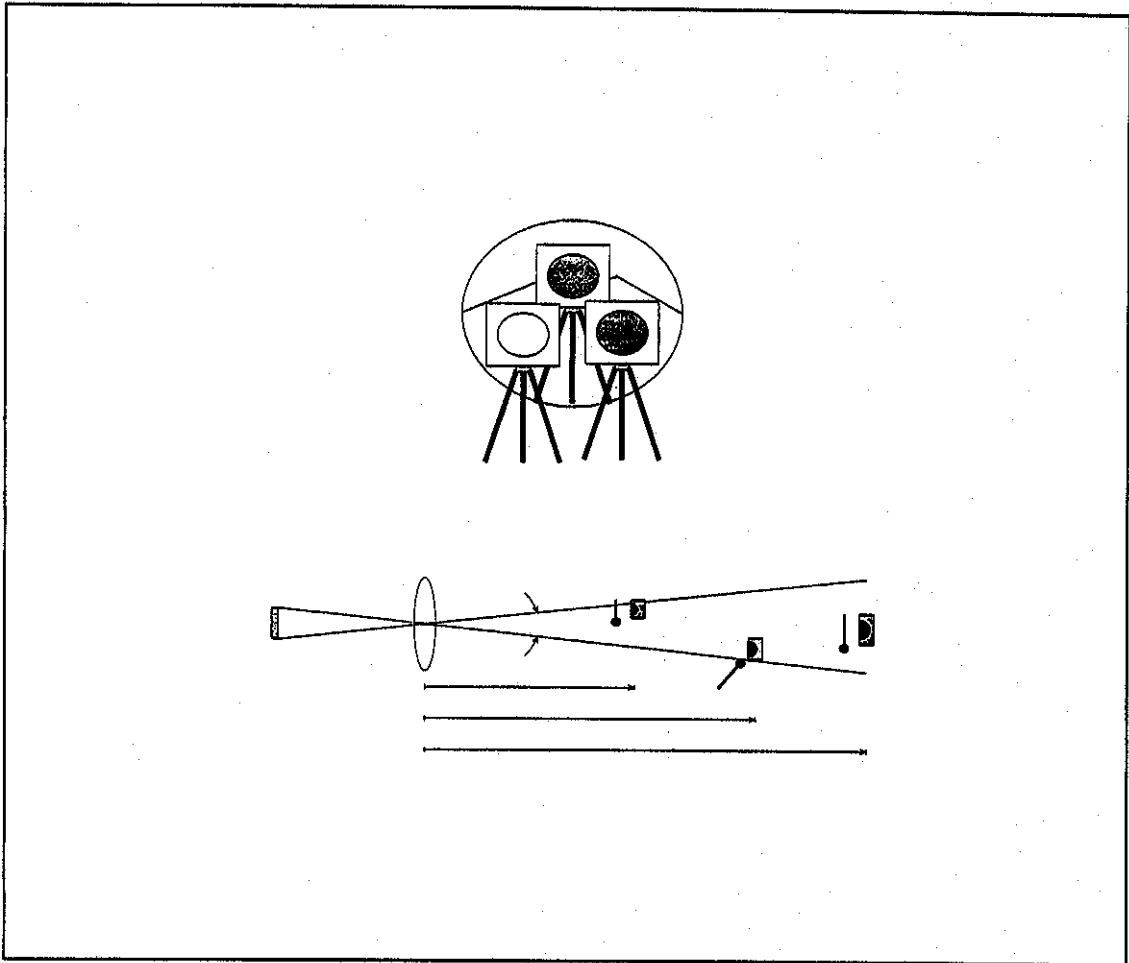
בחברת Dow Chemicals נעשתה לאורך מספר שנים בחינת שני מכשירי FTIR שסרקו 7 קווי ראייה, כשכל קו התאים לאזור פעילות אחר במפעל-אזורי יצור, אזור העמסה ופריקה ואזור נקי לייחוס (14). עבודה זו סללה את הדרך לעבודת הבדיקה של ה-EPA שהוזכרה לעיל. בארה"ב

פועלת קבוצה הבוחנת שיטות נטור והפעלת מכשור FTIR בניסוי שטח מורכבים (15,16). כיישום של עבודתם לנטור חומרים מסוכנים לטובת הציבור, נעשתה בחינה של אדי דלק סביב תחנות דלק באמצעות מכשיר זה (17). סביב כל תחנה הוצבו שני מכשירים שתחמו קו גדר דמיוני מרובע סביב התחנה. כל מכשיר תחם שתי צלעות מתוך המרובע תוך שימוש במחזיר קרינה. בהעדר תקן נקבע למכשירים סטנדרט של 'אוויר נקי' וכל המדידות יוחסו אליו.

בבדיקת התכנות תאורטית לנטור אזור תעשייה בארץ באמצעות מערכות חישה מרחוק (18) נבחנה יכולת הגילוי של החומרים האופייניים לאזור תעשייה בפתח-תקוה. במהלך עבודה זו הוצעה סכימה למיפוי גס של קו גדר על ידי חלוקה זוויתית של שדה הראיה של המכשיר לכמה תתי תחומים שאינם חופפים זה לזה. בכל תתי תחום מוצב מקור קרינה במרחק שונה. מקורות הקרינה מופעלים בצורה עוקבת, זה אחר זה, כאשר כל פרק זמן במחזור מגדיר מידע המגיע ממרחק אחר על קו הראיה (ציור מסי' 4). שיטת מיפוי זו הודגמה בניסוי שדה באמצעות עוקב אטמוספרי (19). תרומת מכשירים אלה למיפוי מקורות משטחיים הוצגה במספר עבודות (20). בארץ הודגמה עבודה כזו על ידי קבוצה בטכניון (21), שיטות אחרות, כולל ניצול שיטות לשיזור טומוגרפי ממספר קווי ראיה מצומצם הודגמו בארה"ב (22). מכשור תעשייתי מסוג FTIR מצוי בישראל באוניברסיטת ירושלים, במכון למחקר ביולוגי-נס ציונה וברפא"ל.



ציור מס' 3: שתי אפשרויות לניצול FTIR בקו ראייה שבור. בחלק העליון חקו מתאר יקו גדר. בתחתון מתואר ניטור אזורים קריטיים בתוך מפעל על ידי מערך מתזירים סביב אזורים אלה.



ציור מס' 4: הדגמת מערך המקורות קרינה למיפוי מרחבי באמצעות FTIR. כל מחזיר חלקי מצויד בתריס הניתן לפתיחה לפרק זמן נתון בזמן בו התריסים האחריים סגורים. בתמונה הקטנה מוצגת דמות מקורות הקרינה בשדה הראיה של המכשיר. ציור זה מראה שלמרות שהמקורות מוצבים על אותו קו ראייה הם אינם חופפים.

3.3 מערכות לידר

מערכות חלידר הן מערכות בפיתוח ולכן אין להן עדיין תקן מחייב. למרות זאת, בגלל יתרונות המערכות שיפורטו לחלק, נבנו מספר אבות טיפוס במקומות שונים בעולם שנוצלו על פני תקופות ארוכות לנטור אזוריים מזוהמים (תעשייה או ערים) (23,24). המערכת הותיקה והידועה ביותר משמשת באנגליה לנטור חוות מכלי דלק מזה כ- 20 שנה (25), ופעילותה תפורט בהמשך. מערכות לידר פועלות על עקרון מכ"ם כאשר המשדר הנו מתקן לייזר. בצורת ההפעלה המורכבת ביותר שלה ניתן להפיק ממנה מיפוי תלת ממדי של פלומות המזוהמים. בלידר מתכננות תכונותיו הספקטרליות של המשדר כך שיתאימו למדידת קבוצת המזוהמים אותה מעוניינים לנטר על ידי שידור במספר קווים ספקטראליים (1,2). התאמה כזו כוללת גם שיקולים של מזעור השפעת הרקע. בנוסף, ניתן לתכנן את עצמת השידור כך שתתאים לתנאים הגרועים ביותר הצפויים לנטור כמו ריכוזים גבוהים של מזוהמים, נטור ממרחק רב או תנאי עבירות אטמוספרית גרועים. מערכות חלידר מופעלות בדרך כלל בצורה בי-סטטית. הן משדרות לאטמוספירה את קרינת הלייזר (רציף

ומאופן, או פולסים) וקולטות את ההד המוחזר מגורמי פיזור בדרכו. מטרת אלה יכולות להיות כל עצם בשטח (מבנים, ארובות חלקי גדר), מחזיר ייעודי עם תכונות ספקטרליות מתוכננות, אוירוסול המזהם ואפילו האוירוסול האטמוספרי הטבעי. לכן ניתן כעקרון לנצל מערכות אלה על בסיס מספר קונפיגורציות:

- **מערכת המשדרת על קו אחד או סורקת כשהאות מוחזר אליה ממחזיר קשית.** המדידה כאן הנה של הבליעה בחומר (משואות 1-3) והמידע שמתקבל הנו על אינטגרל הריכוז לאורך הקו, בדומה למערכות שכבר תוארו. ההבדל הנו בכך שיכולים לבחור מספר מצומצם של אורכי גל משודרים שיכולים להתאים בדיוק לחומרים המעניינים, בניגוד ל- FTIR בו הניתוח נעשה על ספקטרום רחב. צורת עבודה זו נקראת Differential Absorption Lidar - DIAL.

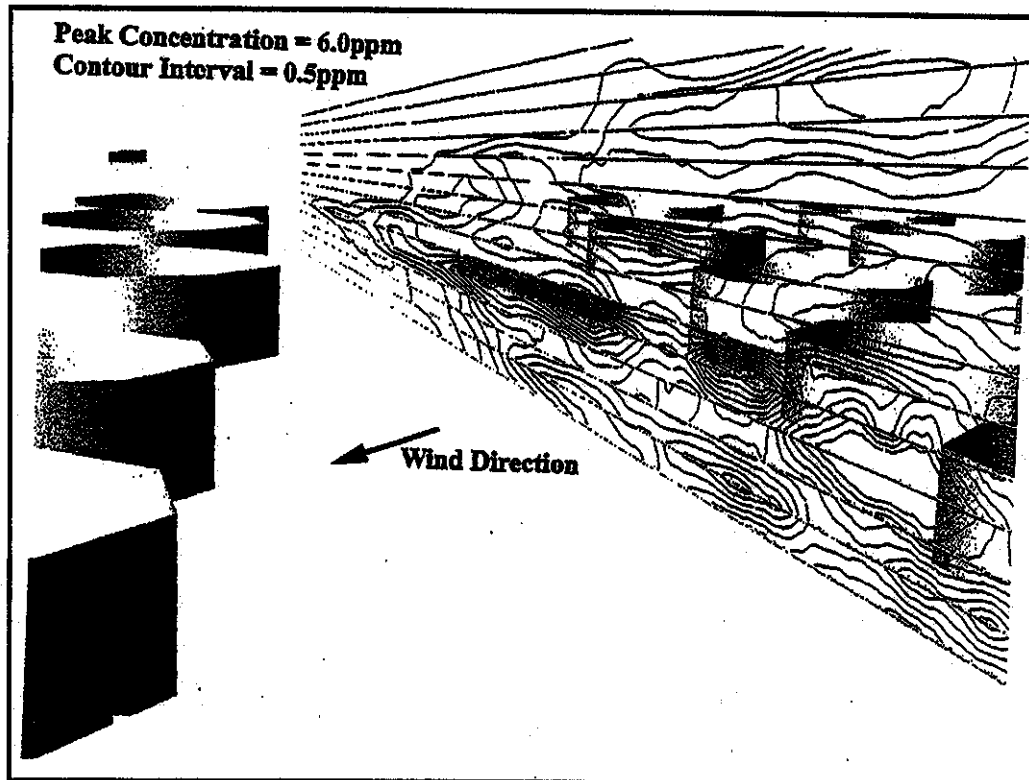
- **מערכת המשדרת לכמה מטרת במרחקים שונים על אותו קו (או מספר קווים).** מכל קו מתקבלת סידרת אותות המאפשרת מיפוי חלקי של מקורות הפליטה המזהמים. העיקרון הפיסיקלי דומה לזה שתואר בסעיף הדין ב- FTIR. חיתרון בצורת הפעלה זו הנו באפשרות להגדיר מיקום המקור המזהם ולנצל את העובדה שעל כל קו חלקי מתקבלת אינפורמציה ספקטרלית חלקית ולכן פשוט יותר לפענחה.

- **מערכת המנצלת את האוירוסול הטבעי כמטרה.** הפעלה בצורה כזו מדגישה את יתרונותיו היחסיים של הלידר בצורה הטובה ביותר מאחר שהיא משוחררת מהצורך במטרות קצה ומאפשרת קבלת פרופיל תלת ממדי של ענן הזיהום. מערכות אלה מופעלות בדרך כלל עם משדר פולסי המאפשר לתרגם את הזמן הנמדד לקבלת החוזר לאינפורמציה טווח. ללא נוכחות זיהום על קו הראיה מתקבל פרופיל החוזר אופייני לאוירוסול האטמוספרי. נוכחות ענן זיהום מתבטאת בהנחתה של אותו חלק מהחוזר האוירוסולי הנמצא ממקום הענן והלאה. החוזר מאוירוסול בטווח קצר יותר אינו משתנה. מאינפורמציה זו ניתן למפות את פרופיל פלומת המזהם האטמוספרי כתלות במרחק מהלידר. כך מאפשרת צורת הפעלה זו מיפוי מרחבי מדויק של מיקום מעבר המזהמים וצורת השתנות הריכוזים לאורך קו הראיה. על ידי הנעת המערכת על קווי ראיה שונים (סריקה זוויתית) ניתן לקבל את הפרופיל בצורה תלת ממדית. עקרון הפעולה הפיסיקלי עדיין מיוצג כאמור על ידי משואות 1-3 אך הגודל R מבטא את מקדם החחזרה של האוירוסול והוא תלוי במרחק. משואה 2 תלויה במרחק דרך גורם כופל מהצורה $1/r^2$, כאשר r היא נקודת מרחק לאורך הטווח R . מאמץ הפיתוח מושקע בדאגה לכך כי מערכות אלה יתנו רגישות מספיק כדי להתגבר על שני גורמים מקשים: חוזר אוירוסולי נמוך (יחסית למטרה טופוגרפית) וירידת האות כפונקציה של ריבוע המרחק המחייב בנוסף לרגישות מספיקה גם התגברות על תחום דינמי גדול. עקב שני גורמים אלה טווח הניטור מוגבל למרחקים קטנים משמעותית מאלו שמאפיינים החוזרים ממטרות טופוגרפיות. כיום צורת הפעלה זו אפשרית במערכות המיועדות לנטור חומרים שהספקטרום שלהם בתחום ה-UV, הנראה וה-IR הקרוב ($3-5\mu\text{m}$) בעיקר עקב הירידה התלולה בחוזר אוירוסולי עם גידול אורך הגל המפוזר.

- **לידר המיועד למדידת מזהמים אוירוסוליים (עשנים, אבק):** מערכות אלה פועלות על פי העיקרון שפורט בסעיף הקודם אלא שכאן החוזר מתענן עצמו הנו המידע המבוקש. במשואה 2

R_t חנו הגודל הספקטרלי ומקדם ההנחתה חנו של אוירוסול הענן עצמו. הלייזר המשדר מתוכנן באורכי גל המתאימים לחוזר מרבי מהפלומה אותה מעוניינים למדוד. גם מערכות אלה נותנות מיפוי תלת ממדי של הפלומה. בצורה כזו ניתן לחשב את פונקציית המקור ולהגדיר לאן מגמת תנועת הזיחום.

בציור מס. 5 מודגם ניטור תלת ממדי של חוות מכלי גז באמצעות לידר שהותאם ספקטרלית לגילוי הגזים שבמכלים.



ציור מס. 5 סכמה של ניטור בלידר ליישומים תעשייתיים, כולל מיפוי תלת ממדי של זיחום בארוע דליפה בחוות מיכלי גז המוצג על צג המחשב.

מאחר שהמערכות מופעלות באמצעות משדר לייזר ניתן לתכנן אותן בכל תחום ספקטרלי בו יש לייזרים מתאימים. המערכות שנוכרו בתחילת הסעיף מתייחסות כולן לצורת ההפעלה המאפשרת מיפוי. המערכות שהוזכרו במאמרים (23) ו-(24) פועלות בתחום ה-UV. מערכות אלה מוצבות בתוך רכב נייד וניתן להביאן לאזור בו נדרשת מדידה. בדרך זו נעשה ניטור אזורים עירוניים ליד ליון בצרפת. בעזרת מערכת זו הוכרו אזור מרכז אתונה כמסוכן וניסגר לרכב. המערכת דגמה 3 שנים באזור לייפציג בגרמניה (24). ניתן כעקרון ליצור קשר עם מפתחיה ולהביאה לנטור בכל מקום בעולם. המערכת המיועדת לנטור חוות דלק (25) פועלת בתחום הספקטרלי 3-5 μm , ותוכננה לשדר בתחום שיא הבליעה של חדלקים בחווה. מערכת זו מופעלת בצורה המורכבת המשלבת בליעה עם החזר מהאוירוסול הטבעי. כך מתאפשר מיפוי תלת ממדי הנותן מידע פרטני על הקורה בסביבת כל מיכל בחווה. החווה מסודרת כמטריצה ריבועית, כשבכל משבצת מצוי מיכל. מערכת

הלידר מוצבת במרחק מאות מטרים ממטריצה זו ומופעלת תוך סריקה זוויתית, הממקמת את קווי הראיה בין שורות המכלים. הנטור מבוצע על ידי בחינת השינויים בפרופיל הצפיפות של האוירוסול האטמוספרי הן בקו הבליעה והן בקו ביקורת. השינויים בהחזר האוירוסולי מכל אחד מהמקטעים על הקו הראיה הסמוך לאחד המכלים, מאפשר מיפוי הזיהום מכל אחד מהמכלים. המערכת מבצעת סריקה בכמה גבהים וכך מתקבל הפרופיל התלת ממדי של אדי דלקים בחווה. כך מתאפשר פיקוח בו זמני על כל החווה, איתור מכלים דולפים ומעקב לאן מוסעות פלומות אדי חדלק כתוצאה מדליפה.

מערכות לידר נוספות הנמצאות בפיתוח מבוססות על משדרים בתחום ה-IR הרחוק יותר ($8-12\mu\text{m}$). כיום עדיין לא קיים לייזר שיכסה את כל התחום ולייזר ה- CO_2 הקיים בשוק מכסה תחום זה רק חלקית. עם זאת, בתוך תחום הכיסוי ניתן להפיק 60 אורכי גל המסוגלים לכסות את תחום הגילוי של מספר רב של מזחמים תעשייתיים (26). שילוב בין משדר כזה למשדר בתחום $3-5\mu\text{m}$, יניב מערכת עם כיסוי ספקטרלי דומה ל-FTIR ויתרונות הלידר. מדגימי טכנולוגיות לידר המבוסס על לייזר CO_2 מצויים בכמה מקומות בעולם כמו צרפת, גרמניה וארה"ב (27,28). בישראל מצויה דוגמה למערכת כזו במכון הביולוגי בנס ציונה (29). מאחר שהטווחים בהם ניתן לבסס עבודה על הפרופיל הטבעי של האוירוסולים קצרים יחסית בתחום ספקטרלי זה בגלל ההחזר הנמוך יחסית של האוירוסול, פותחו שיטות להמתמודד עם טווחים ארוכים יותר. שיטה כזו הנעזרת במחזירים חלקיים פשוטים על קו הראיה הודגמה בניסוי בשדה בארץ (30).

4. סיכום

הסקירה שניתנה כאן התייחסה למספר מערכות המצויות בשלבים שונים של בשלות טכנולוגית. כפי שצוין בהקדמה, תפקידן של מערכות חישה מרחוק הנו להחליף רשת שלמה של דוגמים ולבצע את הנטור באמצעות מכשיר אחד, שיכול להיות מוצב רחוק מהאזור המזוהם. המערכות הפשוטות ביותר מופעלות על קו אחד, שיכול להיות ישר או שבור, יכול להיות מקביל לגדר המפעל או לעבור דרך אזורים המועדים לבעיות באתר. מערכות אלה נותנות מידע של ריכוז מצטבר (אינטגרלי) על כל הקו בו הן מודדות. מידע זה מצביע על רמת כלל המזחמים במפעל בכל רגע נתון בלי להצביע על המקורות הספציפיים. המידע הנו מכפלה של הריכוז בממדי הפלומה על קו המכשיר, ובמידה שממדים אלה לא ידועים, המידע המתקבל אינו כמותי במונחי ריכוז. כשהמזוהם פרוש בצורה אחידה במרחב או על קו המדידה, ניתן לגזור מהמדידה את הריכוז על ידי חלוקה באורך הקו. במידה שהמצב אינו כזה, ניתן לנצל את המידע כתחום תחתון לערכים או כמידע יחסי לאורך זמן. מערכות UV-DOAS הפשוטות כבר קיבלו תו תקן ונעשה בהן שימוש עולמי רחב היקף - מאות התקנות של UV-DOAS בחמש השנים האחרונות. גם מכשיר ה-FTIR מנוצל במספר פרויקטים רב.

המערכות המתוחכמות יותר כמו הלידר, מסוגלות לתת עקרונית את המידע המרחבי המלא: מקור הזיהום, התפלגות הזיהום במרחב ותנועתו עם הזמן. בגלל רמת המורכבות הנדרשת הן ברמת האותות במערכות אלה והן בגילוי והזיהוי האוטומטיים, מערכות אלה עדיין בשלבי פיתוח. מספר אבות טיפוס למערכות אלה קיים בעולם ומנוצל בהתבסס על הידע והניסיון של מפעיל אנושי.

המערכות הבולטות בתחום זה בעולם הן המערכת לנטור חוות מיכלי הגז באנגליה ומערכת גרמנית ששימשה לקביעת מדיניות הכנסת רכב לאתונה, שהוזכרו בסקירה.

במערכות חישה מרחוק קיימת 'התמחות בנטור המזהמים' המתבססת על יכולת הגילוי (סף ומרחק). לכן, בכדי לנטר אתר בו מספר חומרים גדול בצורה האופטימלית יהיה לפעמים צורך בשילוב מספר מערכות. דוגמא לכך הנו הצורך לנטור SO₂, NO_x ומזהמים תעשייתיים אורגניים בו זמנית. לשני הראשונים סף גילוי טוב ב- UV ולאחרונים האופטימום ב- IR.

בישראל מותקנת מערכת מסוג UV-DOAS באיגוד ערים חיפה ונעשית בחינה של המערכות המתאימות לנטור ברמת חובב. פרויקטים נוספים בהם ניתן ליישם מערכות חישה מרחוק הנם נתב"ג 2000, ואזורים בתכנון כמו מישור רותם. מכשור מתאים לנטור המבוסס על FTIR מסחרי מצוי כיום אוניברסיטת ירושלים, המכון למחקר ביולוגי בנס ציונה וברפא"ל. מדגים טכנולוגיות לידר ב- IR, הניתן לשינוע לאתרי זיהום פוטנציאליים בארץ מצוי במכון למחקר ביולוגי בנס ציונה.

5. ספרות

1. R. M. Measures "Laser Remote Sensing" J. Willey & Sons 1988
2. W.B. Grant, R.M. Kagann, W.A. McClenny "Optical Remote Measurement of Toxic Gases" J. Air Waste Manage Assoc. p. 18, 1992
3. "Why DOAS"- "Opsis" Publications- 1996
4. "SANOA for Continouos Air Monitoring"- "SANOA" Publications- 1997
5. R. Stevens, T. Vossler "Doas Urban pollution measurements". Proc. SPIE Vol. 1433, p. 25, 1991
6. F. F. McElroy, C. P. Charles " Simultaneous Calibration of Open Path and Conventional point Monitors for Measuring Ambient, Air Concentrations of Sulfur Dioxide, Ozone and Nitrogen Dioxide" EPA report-1997
7. "Report on the performance test of Multi component emission measuring System". Opsis Ar602Z for CO₂, No, and NO₂. Report NO 936/8000009, TUV, Koln, Germany- 1991
8. F. Bernasconi "Assesment Systems for Emission to the Atmosphere in Industrialized Zones of Chile". Pentrox Co. SA, Chile, 1995
9. M. M. Baum " Evaluation of IR and UV Based technologies for Optical Sensing of Molecules in Process Exhausts". Proc. "Optical Sensing for Environmental and Process Monitoring", p. 34, 1996

10. P. R. Griffith, J. A. Haseth "Fourier Transform Infrared Spectroscopy". J. Wiley & Sons 1986
11. S. P. Levine, G. M. Russwurm "Fourier Transform Infrared Optical remote Sensing for Monitoring air born gas and Vapor Contaminants in the Field". Trends in Analytical Chem. 13, p.256, 1994
12. R. Kroutil "Remote FTIR for Environmental Applications". Appl. Opt. 19, 1990
13. H. Xiao, S. P. Levine, J. Norwak, M. Puskar "Analysis of Organic Vapors in the Workplace by Remote Sensing FTIR". Am In. Hyg. Assoc. J. 54, p. 545, 1993
14. J.D. Tate. P. Chavel, K. Taylor "Application Chemical of Industrial Open Path FTIR for Continuous Monitoring". The Dow Chemical Co. 1993
15. J. S. Lague, J. O. Swicker, H. J. Feldman "Data Produced by the EPA/API Cooperative Remote Sensing/Dispersion Field Study at Duke Forest in Jan 1995". Proc. "Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring", p. 537, 1995
16. J. Swicker" Inter Comparison of Data from Open Path FTIR Spectrometers Collected During the EPA/API Cooperative Remote Sensing/Dispersion Field Study at Duke Forest in Jan 1995". Proc. "Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring", p. 550, 1995
17. J. O. Swicker, W. M. Vaughan, R. Taylor, M Davis "Demonstration of the Use of Open Path FTIR Spectrometer to Determine Emission Rates for Various Hydrocarbons at Gasoline Dispersing Facilities in Missouri" Proc. Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring (Abstract) p. 26, 1995
18. ס. אגרט, ד. פרי "תכנון והגדרת גלאי או מערך חישה מרחוק לניטור אזורים אורבניים בהם מאוחסנים או מיוצרים חומרים רעילים" - דו"ח מסכם למשרד לאיכות הסביבה .1995
19. S. Egert, D. Peri "Efficient Monitoring of Toxic Gases Over an Industrial Zone Using Remote Sensors". Proc. "Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring", p. 703 , 1995
20. M. J. Milton, R. J. Partidge, B. A. Goody " Minimum Emission Rates Detectable from Landfill Sites Using Optical Integrated Path Techniques". Proc. Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring, p.393 , 1995

21. R. Hasmonay, Y. Mamane, Y. Bnayahu, A. Cohen " Mapping the Emission rates over Fugitive Sources Using Open Path FTIR and Inversion techniques". Proc. Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring, p.227, 1996
22. L. Todd, D. J. Norton, R. Dishakijian "CAT Scanning the Air to Map Concentrations: Field Study Results". Proc. "Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring", p.349, 1996
23. "R. M. Smith, A. G. Cunningham, A. Ulitsky "LIDAR Systems for Gaseous Species Detection and Mapping: a review of Modeled Performance". SPIE Vol. 2112, p. 159, 1993
24. J. P. Wolf, M. Dourad, K. Fritche "Three Dimensional Monitoring or Air Pollution Using All Solid State LIDAR Systems". SPIE Vol. 2112, p. 147, 1993
25. H. L. Walmsley, S. O'Connor "The Use of Differential Absorption LIDAR to Measure Atmospheric Emission Rates at Industrial Zones". Proc. "Optical Remote Sensing for Environmental and Process Monitoring", p.250, 1996
26. L. W. Carr, L. Fletcher, M. Crittenden, S. Gottoff, F. Reyes "Frequency- Agile CO₂ LIDAR for Environmental Monitoring". SPIE Vol. 2112, p.282, 1993
27. A. Ben David "Temperature Effect on Water Vapor Measurements with a CO₂ DIAL LIDAR". Proc. 17th International LIDAR Conference (ILRC), p.143, 1994 and A. Ben David "Optimal Bandwidth for Topographical Differential Absorption LIDAR Detection". Appl. Opt. Vol 35, p. 1531, 1996.
28. R. Lage, W. Diehl, P. Dinges, M. Fidler, E. Golsuda " Monitoring Air Polutants with Compact and Mobile CO₂ LIDAR". Proc. EurOpto P. 220, 1995
29. "3rd International LIDAR Research Dictionary" (M.P. McCormick ed) NASA, 1993
30. S. Egert, D. Peri, J. Sivan, Y. Baumgarten " Extending the CO₂ DIAL Mapping Capability of Gaseus Diffusion Over Complex Terrain". Proc. 17th International LIDAR Conference (ILRC), p.108, 1994

5

שימוש במכשירי ניטור לחישה מרחוק ברמת חובב

מאת: פרופ' מנחם לוריא, האוניברסיטה העברית בירושלים

מדידת ריכוזים נמוכים של חומרים באויר ניתנת להעשות בשיטות שונות, כגון: גזכרומטוגרפיה, פלורסצנסיה, כמילומינוסצנסיה, ועוד. מבין כל השיטות הקיימות השיטה של בליעת אור היא הסלקטיבית ביותר. שיטה זו מבוססת על העובדה שלכל חומר ישנה בליעת אור יחודית בתחומים השונים של הספקטרום האינפרא-אדום הנראה והאולטרא-סגול.

חקשר בין בליעת האור ובין הריכוז נקבע על-ידי חוק בר-למברט, האומר שריכוז החומר המצוי בטווח שבו נבלע האור שווה לצפיפות האופטית (הלוגריתמוס של היחס בין עצמת האור בסוף טווח המדידה לבין עוצמת האור המוקרן) חלקי מקדם הבליעה והדרך האופטית. כדי למדוד ריכוזים נמוכים של חומר בסביבה בוחרים באורך גל מתאים שבו מקדם הבליעה של החומר גדול במיוחד (ובתנאי שאין הפרעה של חומר אחר). החיסרון העיקרי בשיטה זו טמון בכך שמקדמי הבליעה של מרבית החומרים אינם מספיק גדולים, ולכן לא ניתן למדוד ריכוזים נמוכים כאלה שבכל זאת עלולים להוות מטרד סביבתי, אלא אם כן ניתן להגדיל את הדרך האופטית. באופן מעשי ניתן לעשות זאת על-ידי תא מדידה בעל החזרות מרובות או על-ידי יצירת "תא פתוח", שבו מקור האור מרוחק באופן ניכר מהגלאי. שיטת ה"תא הפתוח" מיושמת במערכת ה-DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) שבה שני מרכיבים עיקריים: מקור אור של קרינה בתחום הנראה והאולטרא-סגול ומערכת גלאי המוצבת במרחק של בין מאות מטרים ועד 10 ק"מ ממקור האור. מקור האור כולל מערכת מראות שיוצרת אלומה מקבילה באופן שקוטר כתם האור שמגיע לגלאי הינו בגודל של מטרים בודדים. במערכת הגלאי, המהווה את המכלול העיקרי של ה-DOAS, ממוקד האור המגיע בעזרת מערכת מראות נוספות ומובל דרך מערכת ספקטרופוטומטר המפריד את האור לאורכי הגל השונים. עוצמת האור מתורגמת לאות חשמלי בעזרת פוטומולטיפלייר. האות החשמלי מועבר למחשב שאוגר את הנתונים ומתרגם אותם לרמות הצפיפות האופטית באורכי הגל השונים. מערכת ה-DOAS של האוניברסיטה העברית משמשת בימים אלה למטרת מדידות חומרים מסוכנים ברמת חובב. ראוי לציין כי למרות שקביעת הריכוז של כל חומר נעשית על סמך בליעה באורך גל מסוים, יש צורך בלקיחת ספקטרום בליעה בתחום רחב כדי להבטיח שהבליעה של החומר המבוקש אינה מופרעת על-ידי חומרים אחרים. מערכת ה-DOAS מבצעת סריקה של ספקטרום בתחום מבוקש (בדרך כלל תחום של 25mm ברציפות ובקצב של אלפי סריקות של הספקטרום בכל דקה. מידע שמתקבל מכל סריקה נאסף בכ-800 תאים, כך שבכל תא נאסף מידע מתחום של 25/800 nm. האיסוף הממושך של האות מאפשר חקטנת הרעשים ועל-ידי-כך הגדלת רגישות המדידה, כאשר הרגישות עולה כפונקציה של שורש מספר המדידות. למעשה ניתן לקבל תוצאות טובות לאחר סקירה של כעשר דקות, הכוללת חזרה של כ-40,000 פעם על המדידה ומיצוע התוצאות.

למרות הרגישות הגדולה של שיטה זו, יש לה מספר חסרונות שיש להתגבר עליהם כדי שניתן יהיה להשתמש במערכת זו למדידות רציפות ואמינות. בעיה ראשונה נוצרת כתוצאה מכך שהמדידה היא ספקטרוסקופיה של קרן אחת ולא ניתן לבצע מדידה מקבילה של בליעת הרפרנס של התווך. זאת בניגוד למדידות ספקטרופוטומטריות המתבצעות במעבדה, בהן נעשות במקביל גם מדידות רפרנס. אי-לכך, חישוב עוצמת הבליעה נעשה על-ידי חישוב ההפרש בין עוצמת בליעת האור המקסימלית לבין עוצמת בליעת האור באורכי גל סמוכים, שבהם הבליעה מינימלית. עבור כל חומר יש לזחות את אורכי הגל שבעזרתם ניתן לחשב את עוצמת הבליעה. בעיה חשובה ביותר נוספת היא הפיפה של בליעה של חומרים שונים באותו אורך גל. במערכת המחשב של ה-DOAS ניתן לאגור ספרייה של חומרים שונים העשויים להמצא בסביבה. מספקטרום הבליעה המתקבל ניתן לחסר את הבליעה של החומרים השונים. באופן עקרוני לאחר חיסור הבליעה של כל החומרים אמורים להעלם כל פסי הבליעה מהספקטרום. למרות שניתן לקבוע ריכוז של חומר על סמך שיא בליעה אחד, מקובל לבדוק את הריכוז המחושב של חומר על סמך שנים עד שלושה שיאי בליעה. רק אם הריכוזים המתקבלים מכל חישוב בנפרד זחים עד כדי אחוזים בודדים ניתן לאשר את אמינות המדידה.

למדידות DOAS באיזור שבו החומרים המזהמים הצפויים אינם משתנים ניתן לתכנת את המערכת למפרע באופן שתעבוד כ"קופסה שחורה". הדבר אמור בעיקר לגבי איזורים עירוניים, בהם מקור הזיהום דומה ואחיד, או למשל שדות תעופה. לעומת זאת בסמוך לפארקים תעשייתיים כמו מפרץ חיפה או רמת חובב, שבהם מספר החומרים העשויים להמצא באוויר גדול ובלתי צפוי, לא ניתן להשתמש במערכת סגורה, לפחות בשלב הראשון שבו יש לאפיין את המרכיבים השונים. במקרה כזה יש לנתח תחילה את ספקטרום הבליעה כפי שהוסבר לעיל.

בעיה נוספת שיש להתגבר עליה במדידות ה-DOAS היא שינויי הטמפרטורה בסביבה במשך שעות היממה. שינויים אלה גורמים לשינוי הגיאומטריה של אלומת האור וכתוצאה מכך נדרש תיקון קבוע של כיוון המראות. תיקון זה יכול להעשות ידנית, או כפי שהדבר נעשה במערכת של האוניברסיטה העברית, באופן אוטומטי על-ידי בדיקה תקופתית של עוצמת האור המגיעה לגלאי. שינויים ולו גם קטנים של הטמפרטורה גורמים להתפשטות השריג בספקטרופוטומטר וכתוצאה מכך לתזוזות במיקום אורכי הגל השונים. כדי להתגבר על בעיה זו הספקטרופוטומטר במערכת של האוניברסיטה העברית מצוי בתוך מערכת טרמוסטטית השומרת על טמפרטורה קבועה של 30°C . בנוסף לכך, מדי מספר שעות נעשה כיוול של התחום הספקטראלי בעזרת מנורת כספית.

תחום המדידה שבו למרבית החומרים ישנן בליעות חזקות הוא בדרך כלל באורכי גל קצרים בתחום האולטרא-סגול. למשל מקדם הבליעה של בנזן ב- 185nm גדול פי 100 מאשר מקדם הבליעה שלו ב- 250nm . באופן עקרוני תכונה זו היתה מאפשרת מדידת ריכוזים נמוכים פי 100 על-סמך בליעת האור באורך הגל הקצר. מאידך גיסא באורך גל קצר מספר גדול מאד של חומרים בולעים ולכן סלקטיביות המדידה נפגעת. באורכי גל קצרים מ- 250nm גם החמצן שבאוויר מתחיל לבלוע אור, ועוצמות הבליעה עולה עם הירידה באורך הגל. לכן למרות שהבליעה הספיציפית שלו

חלשה יחסית, העובדה שהוא נמצא באויר בריכוזים כל כך גבוהים אינה מאפשרת שימוש בדרך אופטית ארוכה עבור בליעת אור בתחום האולטרא-סגול הרחוק.

ניתן להשתמש בדרכים אופטיות ארוכות (10 ק"מ באופן מעשי ויותר) עבור מדידת בתחום אורכי גל של 300nm ויותר. בתחום זה מדדנו רמות נמוכות מ-1ppb של חומרים כמו תחמוצות חנקן, אלדהידים, אוזון וגופרית דו-חמצנית. רמות נמוכות במיוחד של BrO נמדדו בתחום זה לאחרונה באיזור ים המלח. סף הגילוי של חומר זה היה קטן מ-0.01ppb. מבדיקת רשימת החומרים העשויים להמצא באוירה של רמת חובב התברר שתחום המדידה האופטימלי אמור להיות בסביבות 250nm.

במסגרת פרוייקט המחקר ברמת חובב נבנית בימים אלה במעבדה לחקר איכות אויר באוניברסיטה העברית ספרית הספקטרה של החומרים העשויים להמצא בסביבת רמת חובב כפי שחוצע על-ידי המשרד לאיכות הסביבה. ספריה זו כוללת: אנילין, אניסאלדהיד, קרסול, דימטיל סולפיד, מטיל ברומיד, מטיל אתיל קטון, מטיל איזובוטל קטון, מטיל מרקפטון, פנול, טילואן וקסילן. בנוסף לכך יבדקו חומרים נוספים שנמצאו במדידות אקראיות שבוצעו ברמת חובב וכן חומרים הנבדקים באופן סדיר על-ידי היחידה הסביבתית ברמת חובב.

עם סיום שלב הכנת הספריה יתחילו מדידות ברמת חובב. מדידות אלה יכללו מספר גדול ככל שניתן של חומרים וכן נסיון ראשון לניטור רציף של אותם חומרים שניתן יהיה לזהותם.

במקביל למדידות הרציפות ובמקביל למדידות שיעשו באמצעות ה-DOAS יעשו ברמת חובב מדידות בליעת אור באמצעות ספקטרופוטומטר אינפרא-אדום הפועל בשיטת FTIR. מערכת זו כוללת תא מדידה סגור בדרך אופטית של 10 מטר. עקרון המדידה בשיטת FTIR דומה לזה של מערכת ה-DOAS וניתן לקבל ממנה מידע משלים שיאפשר וידוי הזיהוי של החומרים בשיטה הראשונה.

לאחר שתובן יעילות השיטה של מדידות ה-DOAS בתנאי רמת חובב, אנו צופים שניתן יהיה לרכוש בשלב ראשון מערכת מסחרית שתוכל לפעול באופן חצי אוטומטי ושתותאם במיוחד לתנאי המקום. בעזרת מערכת זו ניתן יהיה להגיע לאופטימיזציה ביחס למזהמים אותם נרצה לנטר, ולאחר מכן אפשר יהיה להתקין עוד מספר מערכות דומות שיאפשרו ניטור רציף סביב כל האתר התעשייתי ברמת חובב.

6

ניטור מזהמים במפרץ חיפה בעזרת מכשיר חישה מרחוק מתוצרת חברת OPSIS

פורר צבי - מנכ"ל איגוד ערים חיפה לאיכות הסביבה

איגוד ערים חיפה לאיכות הסביבה מפעיל מערך ניטור של 14 תחנות בתחום האיגוד ותחנת ניטור ניידת. מערך הניטור שהוקם בסוף שנות ה-80 כוון לבדיקה של המזהם SO_2 שהיה המזהם העיקרי בשנות ה-80, והוא ממוקם סביב מפעלי התעשייה שגרמו למזהם זה.

בהתחלת שנות ה-90 נקבעו תקני איכות אוויר חדשים ובהם הרבה מזהמים שלא נמדדים באף אחת מתחנות הניטור בארץ.

לפני כשנה עם העברת משרדי איגוד ערים לאיכות הסביבה ללב אזור התעשייה, הוחלט בהנהלת האיגוד לנצל את המיקום החדש להגברת הפיקוח על מפעלי התעשייה, ע"י הצבת מצלמה המצלמת את ארובות המפעלים 24 שעות ביממה וכן הצבת מכשיר למדידת זיהום אוויר בשיטת חישה מרחוק המודד SO_2 , NO_2 , פורמלדהיד, אמוניה, טלואן, קסילן, ובנון.

מרכז המחשבים של האיגוד מחובר גם למדי האטימות בארובות המפעלים הגדולים, חיבור המאפשר לאיגוד פיקוח צמוד.

עם הורדת רמות זיהום האוויר מחמפעלים והגברת התחבורה, זיהום האוויר מהתחבורה הופך לגורם בעל משמעות בזיהום האוויר באזור.

המשרד לאיכות הסביבה הקים תחנת ניטור תחבורתית לבדיקת זיהום האוויר מהתחבורה ברח' העצמאות, ועומד להקים תחנה תחבורתית נוספת באזור הקריות. גם התחנות האלה מחוברות למרכז המחשבים של האיגוד.

האיגוד פועל לפיתוח מבי"ס (מערכת בקרה לסירוגין) תחבורתית שיאפשר הקטנת הזיהום ממקום תחבורתי.

בחמשך נבדוק מה היו השיקולים לבחירת מערכת DOAS מתוצרת OPSIS, ומה הניסיון עם מכשיר זה עד היום.

Differential Optical Absorption Spectroscopy

קיימים 3 ספקים עיקריים למערכות DOAS :

(הערה : שלושת המערכות מסוגלות למדוד אותם הפרמטרים ברגישות דומה).

1. **OPSIS** OPSIS AB, Sweden

הסוכן : ליר טכנולוגיות ושירותים (אמנון שושהיים).

מס' מערכות בעבודה : כ- 400 . מס' שנות ניסיון בהפעלה : כ- 10.

אישור USEPA : יש, לגבי SO_2 , NO_2 , O_3 .

2. SANOA Environment S.A., Poissy- France

הסוכן: אנויטק בע"מ (דוד פרחי).

מס' מערכות בעבודה: כ-30. מס' שנות ניסיון בהפעלה: 6.

אישור USEPA: אין.

3. DOAS 2000, Thermo Environmental Instruments, ארה"ב

הסוכן: לומיטרון בע"מ (אלי וסרמן).

מס' מערכות בעבודה: אין נתון. מס' שנות ניסיון בהפעלה: פחות מ-3.

(עדיין אין לו אישור ה-USEPA).

הסיבות לחלטה לרכוש מכשיר מסוג DOAS בחיפה:

1. הקרבה לאזור תעשייה הגדול בארץ, הכולל תעשיות מזהמות ע"י מגוון מזהמי אוויר.
2. DOAS הינה הטכנולוגיה המתקדמת בעולם בנושא ניטור אוויר המבוססת על חישה מרחוק ע"י בליעת אור בתחום הנראה והאולטרה-סגול.
3. אפשרות למדידה רציפה של מזהמים חדשים שעד היום לא נמדדו בתחנות הניטור:
NO₂, NH₃, Benzene, Toluene, Xylene, Formaldehyde (בנוסף ל- SO₂ ו- O₃).
- NO₂ חשוב בהבנת התחליכים של יצירת אוזון (כיום נמדד רק NO באופן ישיר בתחנות הניטור הקונבנציונליות).
- התרכובות הארומטיות, נפלטות מהתעשייה הכימית במפרץ ומשמשות בכמויות עולות בדלק נטול העופרת, ובחלקן הן קרצינוגניות.
4. מערכות DOAS הן אוטומטיות לחלוטין, מצוידות במחשב פנימי ובתכנה המתרגמת את נתוני הספקטרום לטבלאות ריכוזים הניתנות לשילוב אוטומטי במאגר המידע של האיגוד.
5. התקנת מערכת DOAS אינה דורשת תשתית מיוחדת כבדה וניתן להעברה תוך זמן קצר מאתר לאתר.

חסרונות:

- הריכוז המתקבל הוא ממוצע לאורך הדרך האופטית ולכן לא נותן מושג של חשיפה למזהמים של אוכלוסיות גדולות.
- אינה מהווה תחליף מלא לניטור נקודתי (תחנות ניטור) כי עשויים להיות מקרים בהם מערכת ה- DOAS תבצע מיצוע של ריכוזים גבוהים נקודתיים לאורך ציר ארוך. (לעומת זאת ניטור נקודתי עשוי לא לגלות ריכוזים שאינם באזור תחנת הניטור עצמה).

הסיבות לבחירת מערכת OPSIS ע"י איגוד ערים חיפה

1. OPSIS היא המערכת היחידה בעלת אישור ה- USEPA על אקווילנטיות לשיטות המדידה הסטנדרטיות לגבי המזהמים : SO₂, NO₂, O₃.
(כמו כן, בעלת אישור ה- TUV הגרמני ומוסדות אחרים באירופה).
2. ל- OPSIS המספר הגדול ביותר של מערכות פועלות בעולם :
כ- 400 מערכות ברחבי העולם (שוודיה, איטליה, ספרד, אוסטריה, גרמניה, ארה"ב ועוד).
3. ניסיון הפעלה הארוך ביותר : 10 שנים.
(SANOA : 6 שנים . DOAS 2000 : פחות מ- 3 שנים)
4. קבלת המלצות מגופים באירופה המודדים איכות אויר :
עיריית Dramen, בשוודיה.
Doncaster Metropolitan Council, אנגליה.
עיריית Helsingborg, דנמרק.

הבעיות שהתגלו במערכת ה- OPSIS בחיפה:

המערכת לא פעלה באופן תקין במשך 7 חודשים (מיום הספקתה).
הבעיות שהתגלו :

1. מספר פעמים ביום, עוצמת האור הנמדדת ע"י ה-Receiver ירדה לאפס (0),
2. בזמנים אלה, התקבלו נתוני ניטור שליליים.
3. אי ודאות לגבי כיול המערכת ואמינות המדידות.

החסבר שקיבלנו מהספק :

קרינת השמש החזקה גרמה לעיוות הקונסטרוקציות המחזיקות את שני מתקני ה- Receivers על גג הבניין.

הפתרון שבוצע ע"י הספק :

1. התקנת סוככים על שני ה- Receivers.

2. עדכון תוכנת עיבוד נתונים.

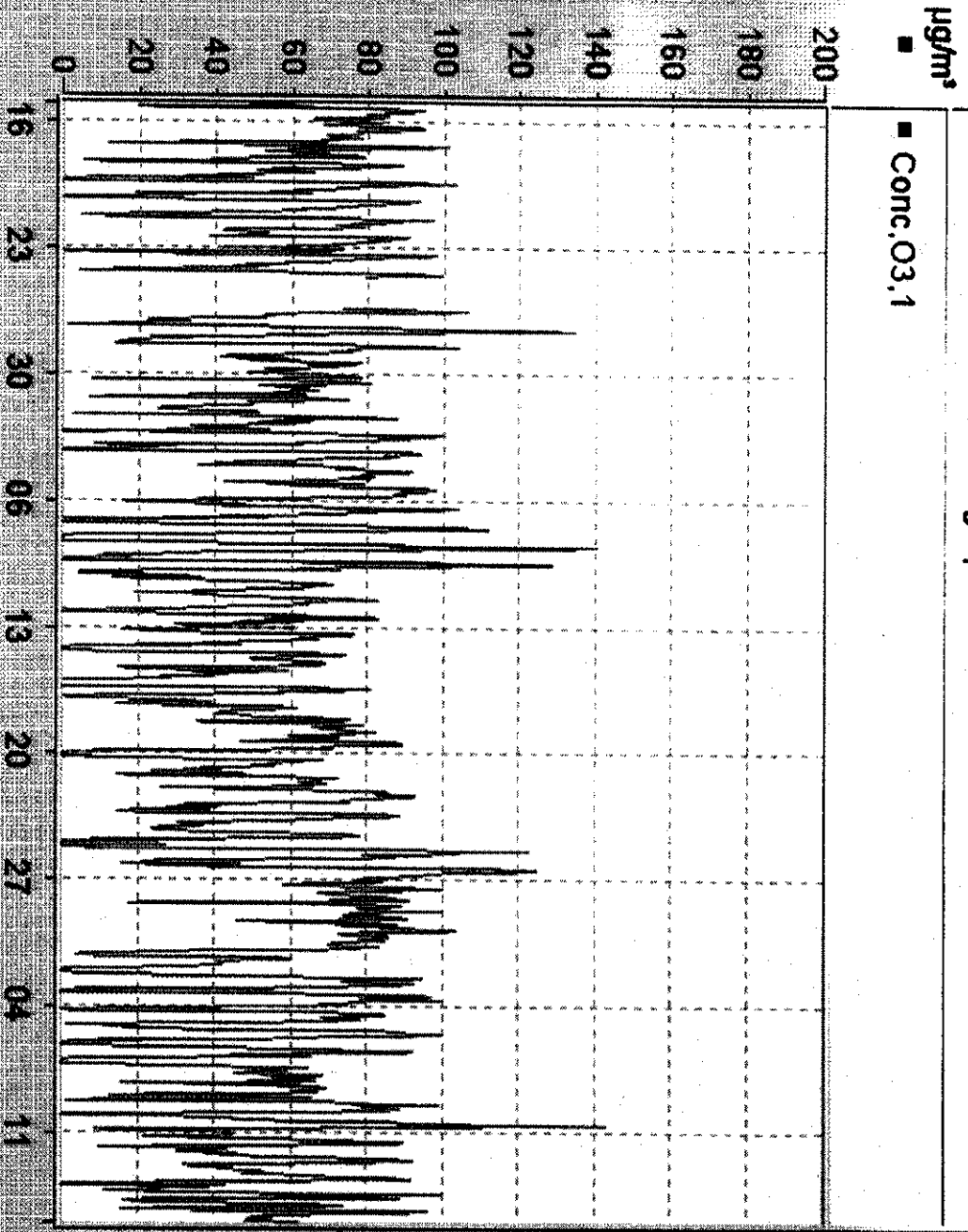
הפתרונות הנ"ל שיפרו חלקית את הבעיה. עדיין מתקבלות קריאות שליליות, אך במידה פחותה.

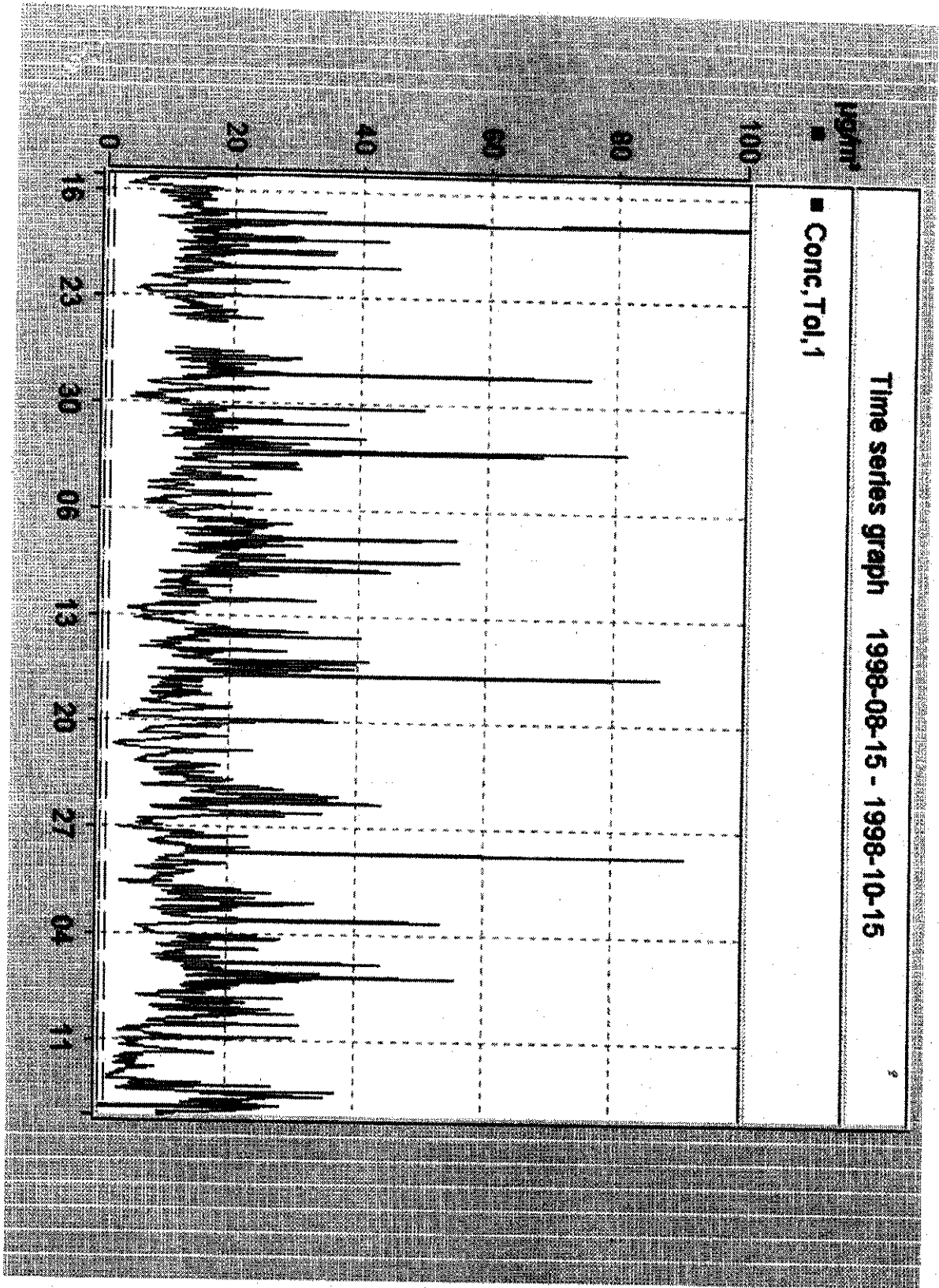
הערה : עדיין לא בוצע כיוול המערכת.

להלן דוגמאות של תוצאות "לא אמינות עדיין" של מזהמים שנבדקו בעזרת המכשירים המוצגים
באיגוד ערים חיפה לאיכות הסביבה.

032mounth.gif (812x579x8 gif)

Time series graph 1998-08-15 - 1998-10-15

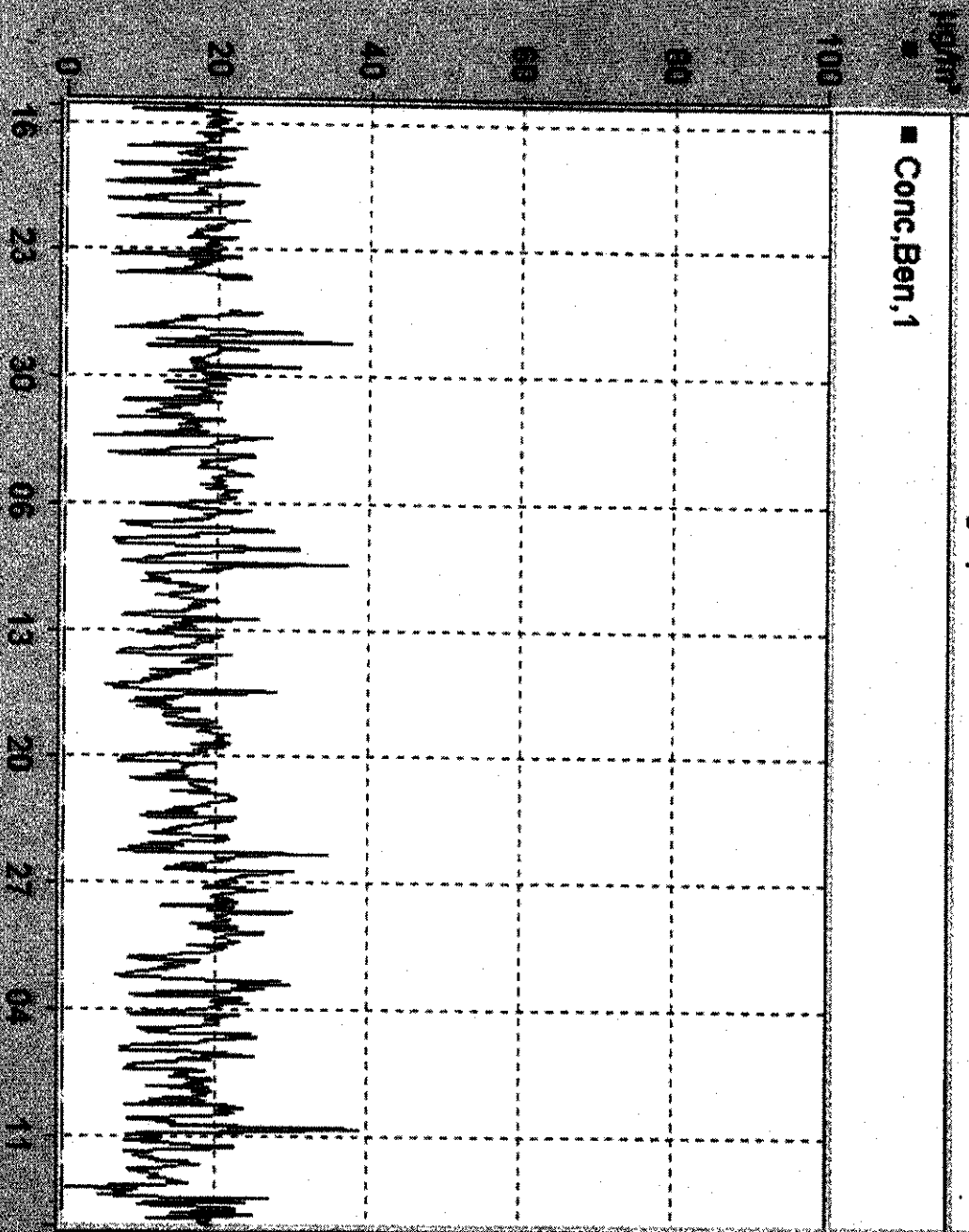




Ben2mounth.gif (812x579x8 gif)

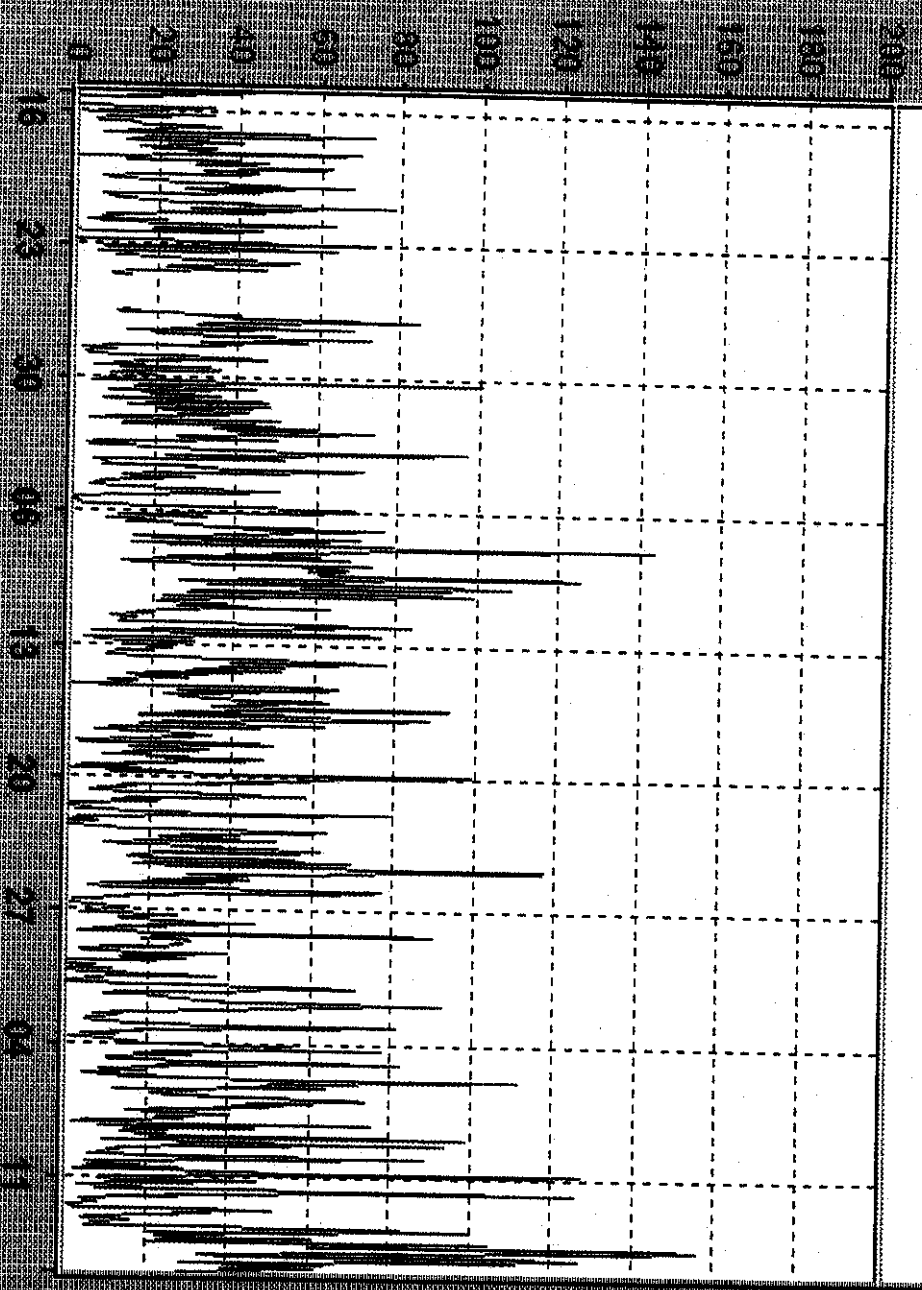
Time series graph 1998-08-15 - 1998-10-15

■ Conc, Ben, 1



Time series graph 1998-08-15 - 1998-10-15

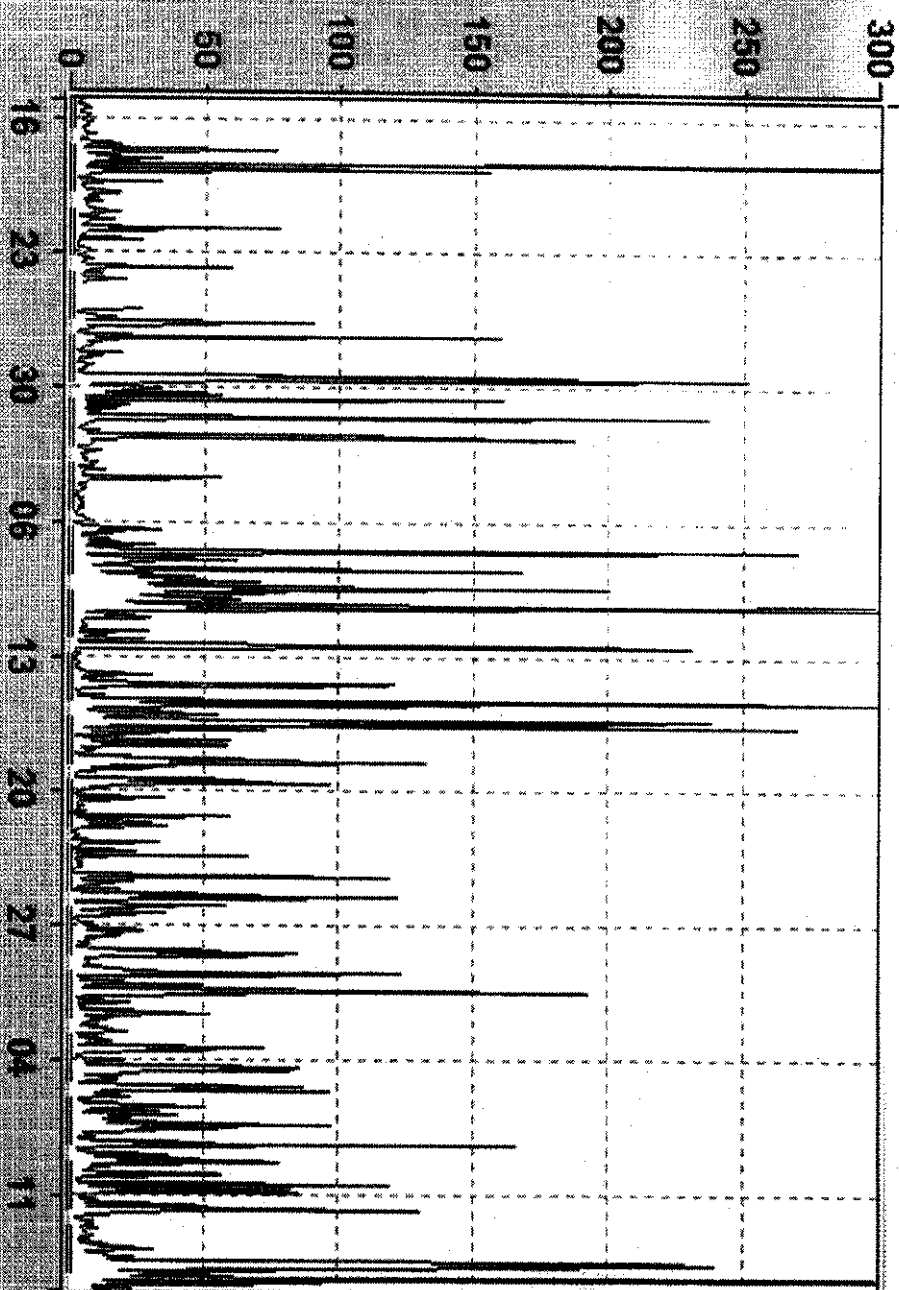
■ Conc,NO2,2



so22mounth.gif (812x579x8 gif)

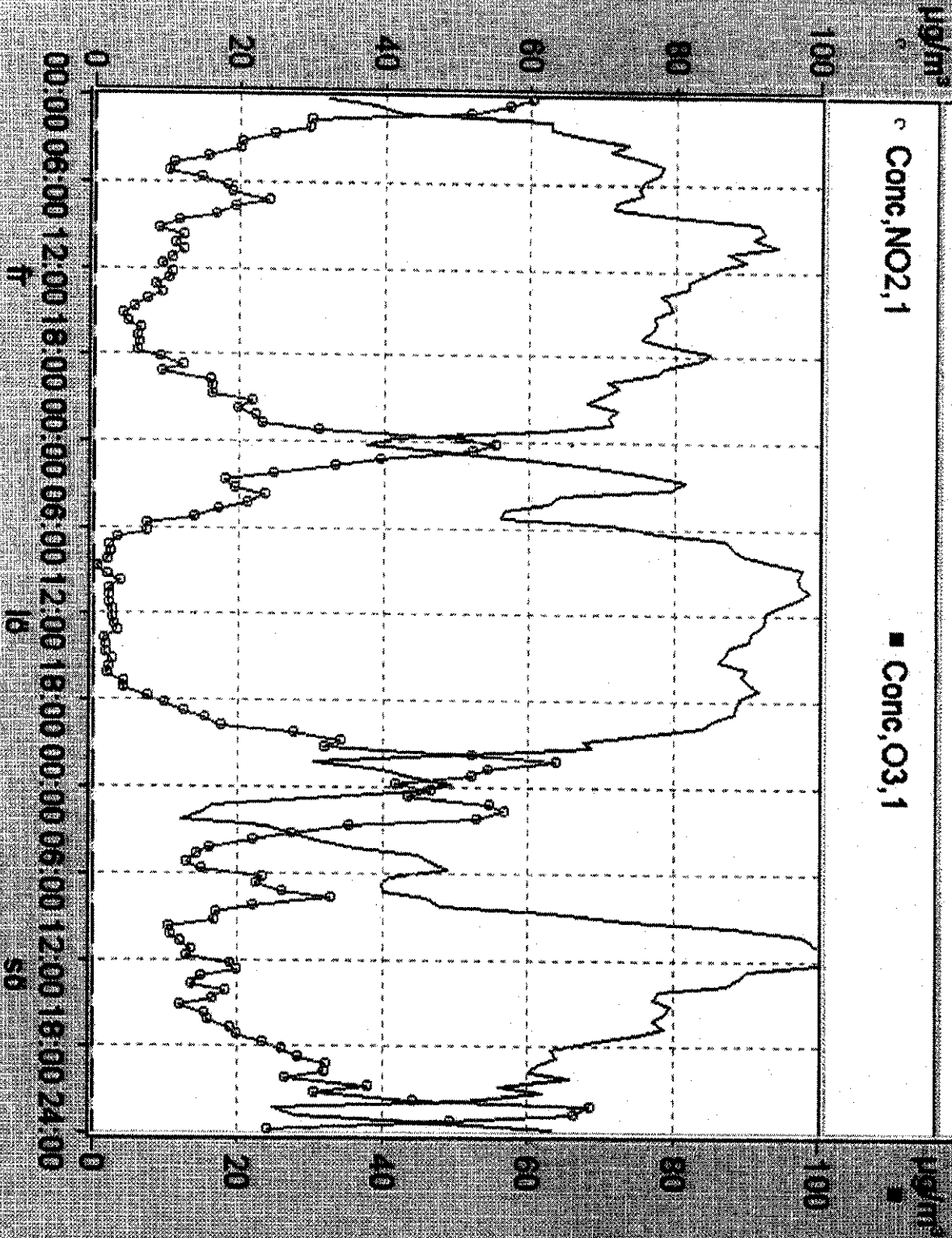
Time series graph 1998-08-15 - 1998-10-15

■ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
■ Conc,SO2,2



Time series graph 1998-09-04 - 1998-09-06

○ Conc,NO2,1 ■ Conc, O3,1



לסיכום:

מערכת חישה מרחוק היא מערכת שתוכל להחליף את התחנות הקונבנציונליות.

בעזרת המיכשור בחיפה נוכל ללמוד את הבעיות של הפעלת מכשיר זה בארץ.

לאחר לימוד הבעיות ומציאת הפתרונות, אנו בטוחים שסוג זה של מכשיר יוצב בהרבה מקומות בארץ.

7

A Discussion of the Use of the FTIR for Monitoring at Industrial Complexes

George M. Russwurm
ManTech Environmental Technology, Inc.
Research Triangle Park
North Carolina

The field of Fourier transform infrared (FTIR) remote sensing using a long-path, open-path instrument to monitor atmospheric pollutants has enjoyed vigorous growth and development during the last 10 years. The instrument itself is based on the optical component known as the Michelson interferometer. Figure 1 is a picture of one of the FTIR systems available commercially in the United States. It is a monostatic system in which a collimated beam of infrared energy is transmitted over a long, open atmospheric path that contains one or more absorbing gases. As one of the mirrors in the Michelson interferometer moves, an interferogram, which is the primary information recorded, is produced. In order to obtain a spectrum from which the path-averaged concentrations of the gases of interest are determined, a Fourier transform is generally performed on the interferogram. This process produces a so-called single beam spectrum, and that is used to produce an absorbance spectrum.

Figure 2 shows the single beam spectrum taken along a 200-meter path and shows the positions of various absorbing gases. The absorbance spectrum is then used for all subsequent analysis. The fundamental physical law that governs the data reduction is Beer's law, which states that the fractional change in intensity in a beam of energy traversing an absorbing medium is equal to the quantity $-\alpha CL$. Here, C is the concentration, L is the path length, and α describes a physical property of the molecule—the absorption coefficient as a function of wave length. Several techniques are used for actual spectral analysis, but the predominant one is classical least squares. In this mathematical process a set of reference spectra must be available to the operator.

Figure 3 shows a portion of a spectrum taken along a 200-meter path. The top curve is the field spectrum, which shows the constituents water, carbon monoxide, and nitrous oxide. The center curve is a reference spectrum of nitrous oxide, and the bottom curve is a reference spectrum of carbon monoxide. These reference spectra have been carefully measured by using known concentration path-length products of a pure sample of gas; one reference spectrum must be available for each absorbing gas in the long, open path. The classical least-squares technique then produces the path-averaged concentration of each gas along the path. In practice, the entire procedure described above is more or less transparent to the operator, and the instrument, under computer control, produces data in terms of concentration directly. Commonly, data is collected once every 1 to 5 minutes in order to obtain a decent signal-to-noise ratio, and then the processing is accomplished in a few seconds.

Figure 4 is a portion of a typical output from one of the commercially available instruments. It is a time sequence plot of the concentrations of four gases being monitored.

Although there are several variations, two primary geometrical configurations for the FTIR have been developed. They are the monostatic and the bistatic modes, which are shown schematically in Figure 5. In the former, the infrared source and the receiver are at the same end of the optical path, and the beam is transmitted to the retroreflector at the far end of the path. Thus the beam is transmitted through the absorbing gas twice. The bistatic geometry has the infrared source at one end of the path and the receiver at the other end so that the beam traverses the absorbing gas only once. There are advantages and disadvantages to each type.

The advantages of the monostatic system include the fact that the infrared beam traverses the absorbing gas twice, and the infrared beam is transmitted through the interferometer before it traverses the path. In effect, the latter modulates the beam and eliminates the effect of other sources of infrared energy in the instrument's field of view. Since the beam is folded at the far end of the optical path, no power source is required at that end. One disadvantage is that in order to use the same end of the path for the transmitter and for the receiver, a second beam splitter is generally put in the system. That significantly reduces the signal strength and limits the path length that can be used. However, for path lengths up to about 0.5 kilometers this has not been a major problem.

The advantages of the bistatic system include the fact that in general these systems have a better signal-to-noise ratio. The most significant disadvantage is the fact that these systems do record the so-called 300 K black body radiation (shown in Figure 6) because the beam is not modulated before it traverses the path. That radiation must be subtracted from the spectrum before the analysis can be performed. That is an additional step in the analysis procedure, but unless the instrument is actually pointing at the sky, it is not difficult to accomplish. If radiation from the sky is allowed to enter into the field of view of the instrument, however, subtraction of this radiation can then be a more significant and time-consuming task. The bistatic system should be considered when the instrument is to be used for monitoring plumes, particularly if the plume is narrow compared to the optical path length. For example, interpreting carbon monoxide data from a plume would be difficult if the ambient levels of CO were high.

The current method of choice for the actual data analysis is classical least squares. The primary requirement for this technique is that a set of so-called reference spectra must be available to the operator. These spectra are generally not produced by the operator because they require great attention to the experimental details. There has to be a reference spectrum whose concentration path-length product is precisely known for each absorbing gas present in the long, open path. The most difficult one to obtain is the reference spectrum for water vapor because it is tedious to determine how much water is present when the measurement is being made. Software is presently being developed in the United States that allows for the calculation of a water reference from the HITRAN database.

At the present time there are two reference spectral databases readily available in the United States for use with the FTIR system. Each of these contains spectra for about 125 compounds. The National Institute of Standards and Technology (NIST) in the United States is currently preparing a database for use with FTIR analysis. The NIST database now has about 20 spectra available. These

spectra are available as either high- or low-resolution spectra and can be obtained after having been processed with any of several different apodization functions.

Using data from these databases and a knowledge of the root mean square (RMS) noise from the instruments at Research Triangle Park, North Carolina, we have estimated the detection limits for 65 of the most important compounds. The results are shown in Table 1.

These detection limits are not directly transferable to all instruments nor to all operating situations, but they are included here to act as a guide to the user. Generally, the data in this table indicate that for a path length of 100 meters, the detection limits in terms of concentrations is on the order of 10 ppb, and that seems to be true experimentally.

There are several documents published in the United States that act as guides for users of the FTIR remote sensing instruments. They are listed below.

- FTIR Open-Path Monitoring Guidance document
G. M. Russwurm and J. W. Childers
USEPA Report No. EPA/600/R-96/040
- Compendium Method TO-16—Long-Path Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric gases
USEPA Report No. EPA/625/R-96/010b
- Standard Guide for Open-Path Fourier Transform Infrared (OP/FT-IR) Monitoring of Gases and Vapors in Air
ASTM Designation E 1865-97

The guidance document describes the general operation of open-path FTIR systems. It has 10 chapters that, among other things, discuss the operation of the Michelson interferometer, the single beam spectrum, and the generation of a water vapor reference spectrum. It also contains an extensive bibliography of more than 275 publications that have been written on the subject.

The TO-16 compendium method is a standard procedural document that guides the operator through the reduction of FTIR data, starting with the single beam spectrum and ending with the application of the classical least-squares technique to obtain concentration data. It has a chapter that describes a minimum set of quality control procedures for the FTIR.

The ASTM guide is a document that has been produced under the auspices of the American Society for Testing and Materials, and it is very similar to the USEPA guidance document in its scope. This document is again meant as a guide for the FTIR open-path users. It clearly describes various aspects of the use of these instruments in the field and alerts the user to several significant instrumental and operational parameters that are peculiar to the FTIR. An ASTM standard practice that complements the USEPA TO-16 document is currently under revision and should be published shortly. In addition to these documents, several paragraphs describing the siting criteria for open path monitors have been added to the *Federal Register*. These are also listed in the guidance document.

Early in the development of the open path FTIR systems an issue arose concerning comparability of the data with data obtained by other more mature monitoring techniques. This is no longer an issue and it is commonly agreed that the FTIR measurements are in agreement with other instrumentation. An issue of the accuracy of the FTIR data still exists, and this may be the most difficult parameter to establish in the field. It should be noted that the errors as produced by the normal classical least squares techniques do not properly account for the real errors. The response of the FTIR system is slightly nonlinear, as is shown in Figure 7. The intersection of the two curves in that figure is the concentration path-length product of the reference spectrum, and errors can be generated when the concentration path-length product of the field spectrum is not the same. The nonlinearity is, in part, caused by the apodization function used, and the errors get higher with lower resolution. This problem is currently being studied by three groups in the United States. At the present time, however, the accuracy of the FTIR data should be considered to be about $\pm 30\%$.

Over the past 10 years the FTIR has been used to monitor the concentrations of many atmospheric gases at a variety of sites. These include Superfund sites, toxic waste sites, and industrial complexes. It is currently being used in other countries such as Germany, Brazil, Taiwan, and Japan. The U.S. Navy is using two FTIR systems at a naval air facility in Atsugi, Japan, in a rather unique setup. The situation is shown in Figure 8. The infrared beam is transmitted through the stack plume to a retroreflector and back to the detector. A second system transmits the beam essentially along the same path but below the top of the stack. By using the data from the second instrument as a measure of the background, the stack emissions can be determined.

Conventionally, the FTIR is used to monitor the concentrations of gases along a fence line at some facility. The path-integrated data is then used with one of the mathematical models (e.g., Gaussian plume model or PAL model) to determine the emission rates from the facility. Figure 9 shows an arrangement using two FTIR systems and two retroreflectors in order to monitor the total perimeter of the facility—a toxic waste dump.

There are a number of conclusions that can be stated about the FTIR as a monitoring tool at this time. They include the following.

- The FTIR is considered to be a mature monitoring technique.
- Its capability has been demonstrated at many sites, and comparability is no longer an issue.
- It is primarily used as a fence line monitor or as an early warning system for chemical spills. It should probably not be used to monitor ambient air in more or less pristine areas.
- Understanding the uncertainties in the FTIR data is still considered problematic, although the data seem to be good to about $\pm 30\%$.

TABLE 1 Estimated Method Detection Limits (MDL) for Selected Gases[†]

Compound	Class ^a	V _{max} ^b (cm ⁻¹)	MDL ^b (ppb-m)	V _{max} ^c (cm ⁻¹)	MDL ^c (ppb-m)
acetaldehyde	caa	1761	2063	2729	6674
acetonitrile	caa	1463	8403	1042	46095
acrolein	pp,caa	1730	1297	958	4509
acrylic acid	caa	1726	639	1439	1326
acrylonitrile	pp,caa	954	3398	971	4548
ammonia	pp	967	620	931	718
benzene	pp,caa	673	266	3047	4449
bis-(2-chloroethyl)ether	pp,caa	1138	2157	767	4372
bromomethane	pp,caa	1306	11547	2983	12455
1,3-butadiene	caa	908	1445	1014	5719
2-butanone	pp,caa	1745	1483	1175	3224
carbon dioxide	ag	2361	637	668	608
carbon disulfide	pp,caa	1541	191	1527	266
carbon monoxide	cp	2173	4583	2112	5417
carbon tetrachloride	pp,caa	795	178	773	1027
carbonyl sulfide	caa	2070	240	2051	330
chlorobenzene	pp,caa	740	1341	1483	3980
chloroethane	pp,caa	1288	6744	677	6871
chloroform	pp,caa	772	359	1219	1927
chloromethane	pp,caa	732	6652	1459	9517
<i>m</i> -dichlorobenzene	pp	1581	1266	784	1305
<i>o</i> -dichlorobenzene	pp	749	1428	1462	5142
dichlorodifluoromethane	pp	1161	294	921	303
1,1-dichloroethane	pp,caa	705	2049	1060	3053
1,2-dichloroethane	pp,caa	731	1983	1237	6803
1,1-dichloroethene	pp	869	1241	793	1814
1,2-dichloroethene	pp,caa	864	5024		
dichloromethane	pp,caa	750	1174	1276	4113
1,1-dimethylhydrazine	caa	2775	1962	909	3774
ethylbenzene	pp,caa	2975	2031	697	2277
ethylene oxide	pp,caa	3066	987	872	3327
formaldehyde	caa	1745	1248	2802	2581
hexane	caa	2964	1023	1467	7710
hydrogen chloride	caa	2945	3164	2822	3620
hydrogen fluoride	caa	4038	578	3877	761
hydrogen sulfide	caa	1293	535003		
isooctane	caa	2961	554		
methane	ag	3017	1597	1305	2998
methanol	caa	1033	1249	2982	5933
methylmethacrylate	caa	1169	1199	1748	1341
nitric oxide		1894	4388	1843	6816
nitrobenzene	pp,caa	1553	852	1355	1049
nitrogen dioxide	cp	1629	540	1599	742
nitrous oxide	ag	2213	932	1300	3946
ozone	cp	1054	2533	1040	3971
phosgene	caa	849	318	1832	667
phosphine	caa	2326	7699	992	12468
propionaldehyde	caa	1762	2305	2992	4107
propylene oxide	caa	3001	2838	837	4549
styrene	caa	695	1720	909	2908
sulfur dioxide	cp	1377	372		
sulfur hexafluoride	tracer	947	42	615	420
tetrachloroethene	pp,caa	915	708	781	2654
toluene	pp,caa	728	1632	3018	3583
1,1,1-trichloroethane	pp,caa	725	533	1088	1183
1,1,2-trichloroethane	pp,caa	742	1615	941	7933

TABLE 1 Estimated Method Detection Limits (MDL) for Selected Gases[†]

Compound	Class ^a	ν_{\max}^b (cm^{-1})	MDL ^b (ppb-m)	ν_{\max}^c (cm^{-1})	MDL ^c (ppb-m)
trichloroethene	pp,caa	849	1173	944	1578
trichlorofluoromethane	pp	846	178	1084	634
vinyl acetate	caa	1225	688	1790	1327
vinyl chloride	pp,caa	942	2824	1620	3643
vinylidene chloride	caa	868	1669	1086	2501
<i>m</i> -xylene	pp,caa	768	1601	690	3825
<i>o</i> -xylene	pp,caa	741	1070	2949	5797
<i>p</i> -xylene	pp,caa	795	1765	2936	3340

[†]The MDLs were estimated by using values of the absorptivity calculated from 1-cm⁻¹ reference spectra with triangular apodization from a commercially available spectral library and a minimum detectable absorbance of 1×10^{-3} .

^aPollutant classification: priority pollutant (pp); criteria pollutant (cp); hazardous air pollutant from the 1990 Clean Air Act Amendment (caa); atmospheric gas (ag).

^bPeak position and MDL for the most intense absorption band.

^cPeak position and MDL for the second most intense absorption band in a different spectral region.

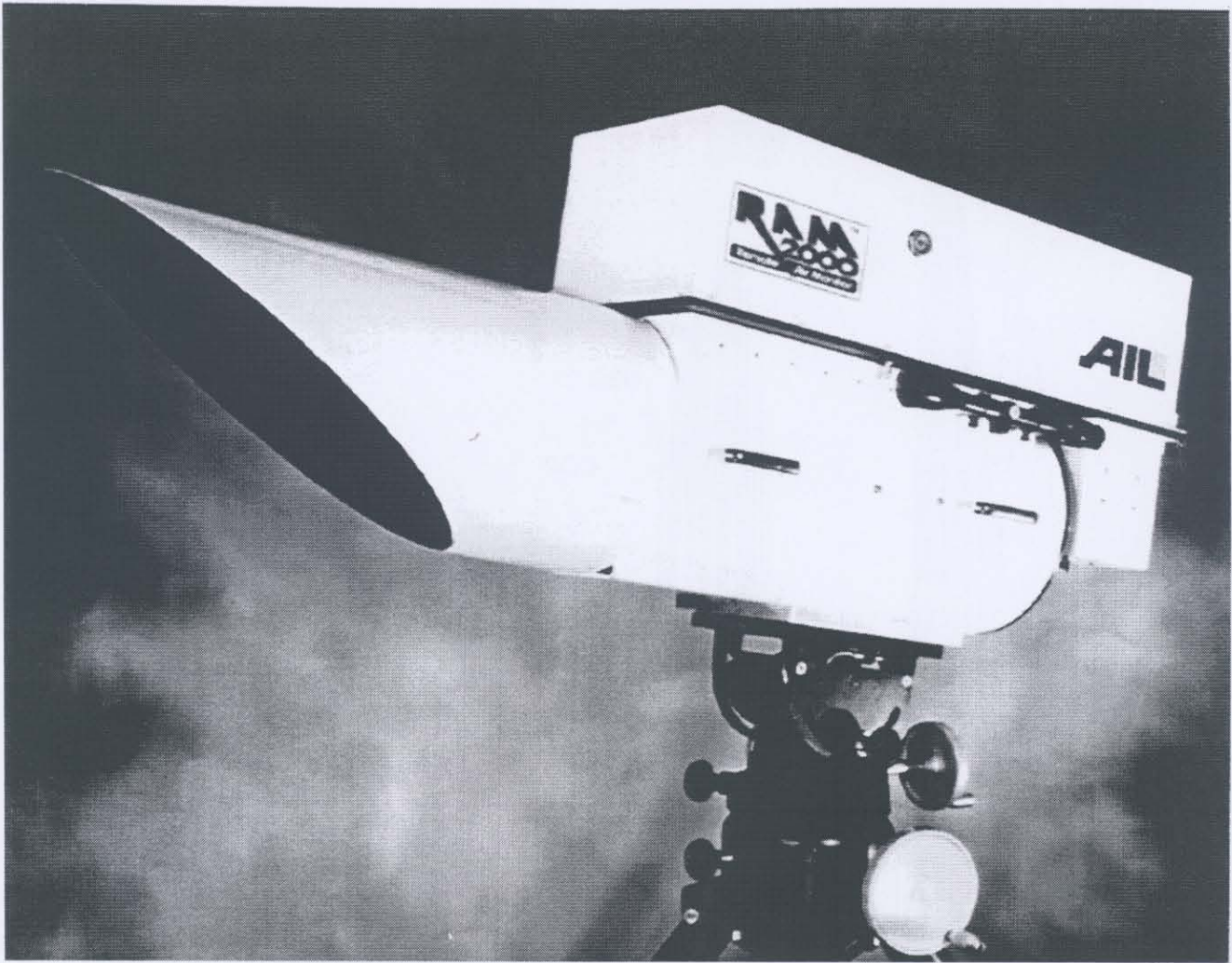


Figure 1. FTIR system commercially available in the United States.

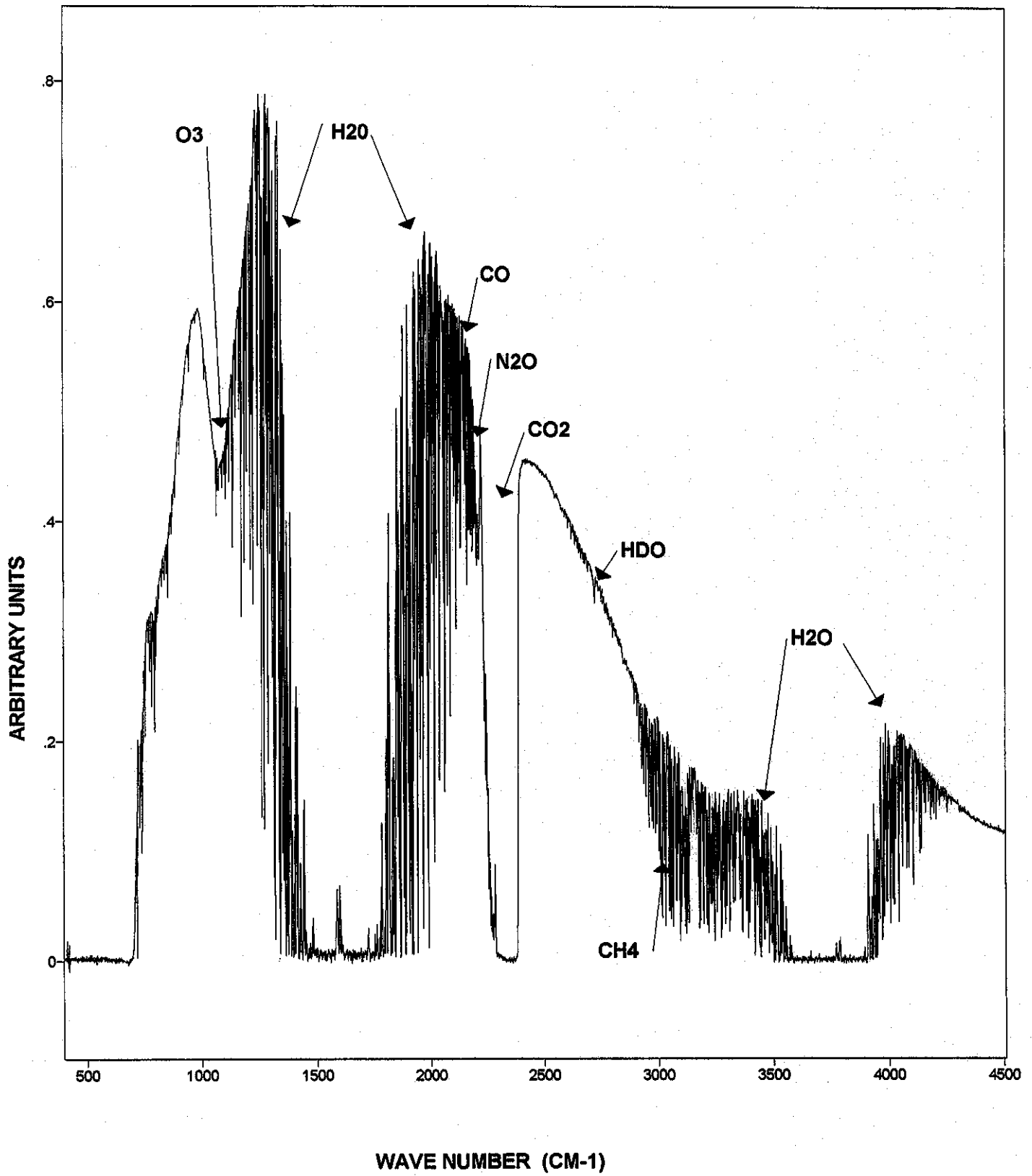


Figure 2. Single beam spectrum

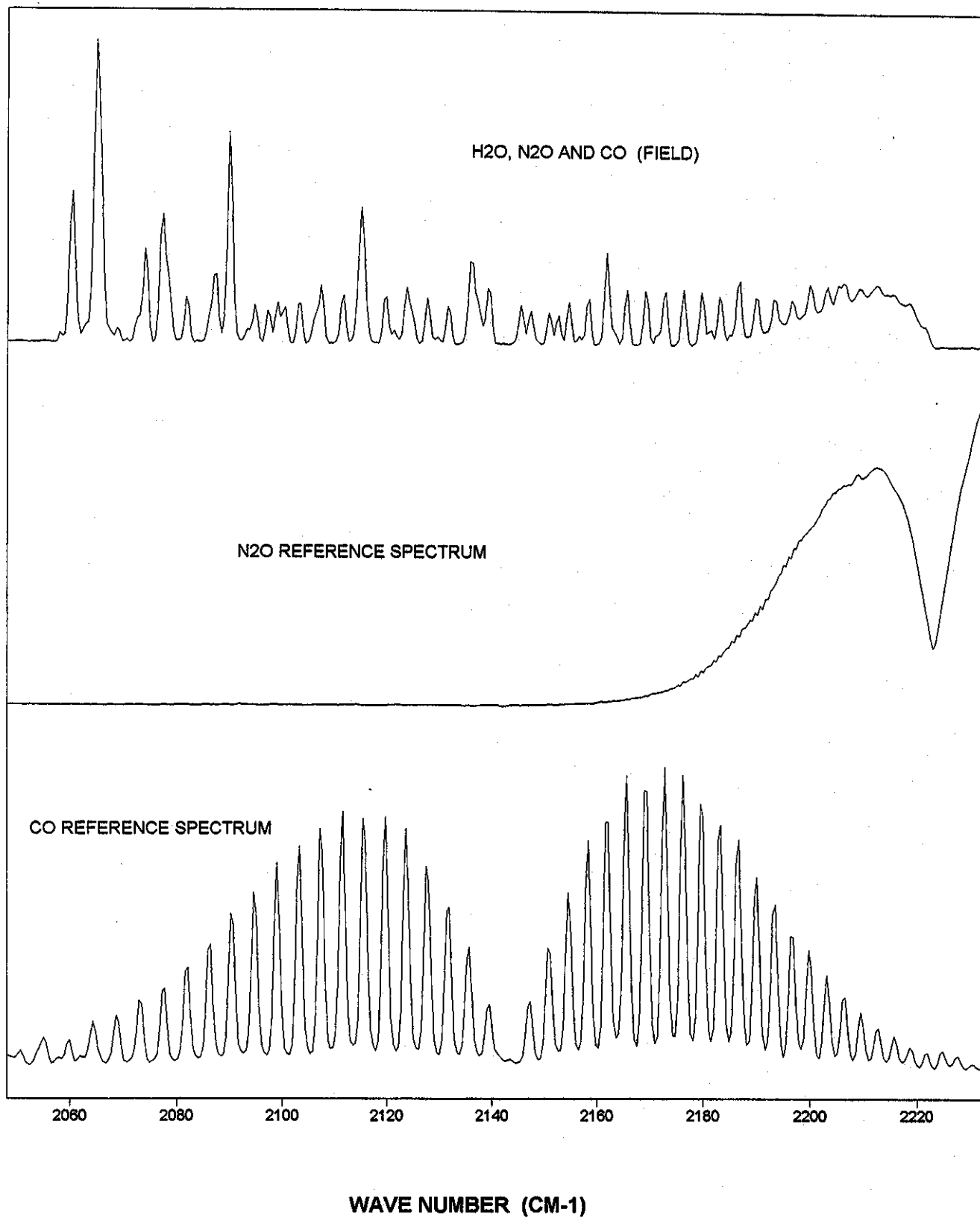


Figure 3. Field Spectrum and 2 Reference Spectra.

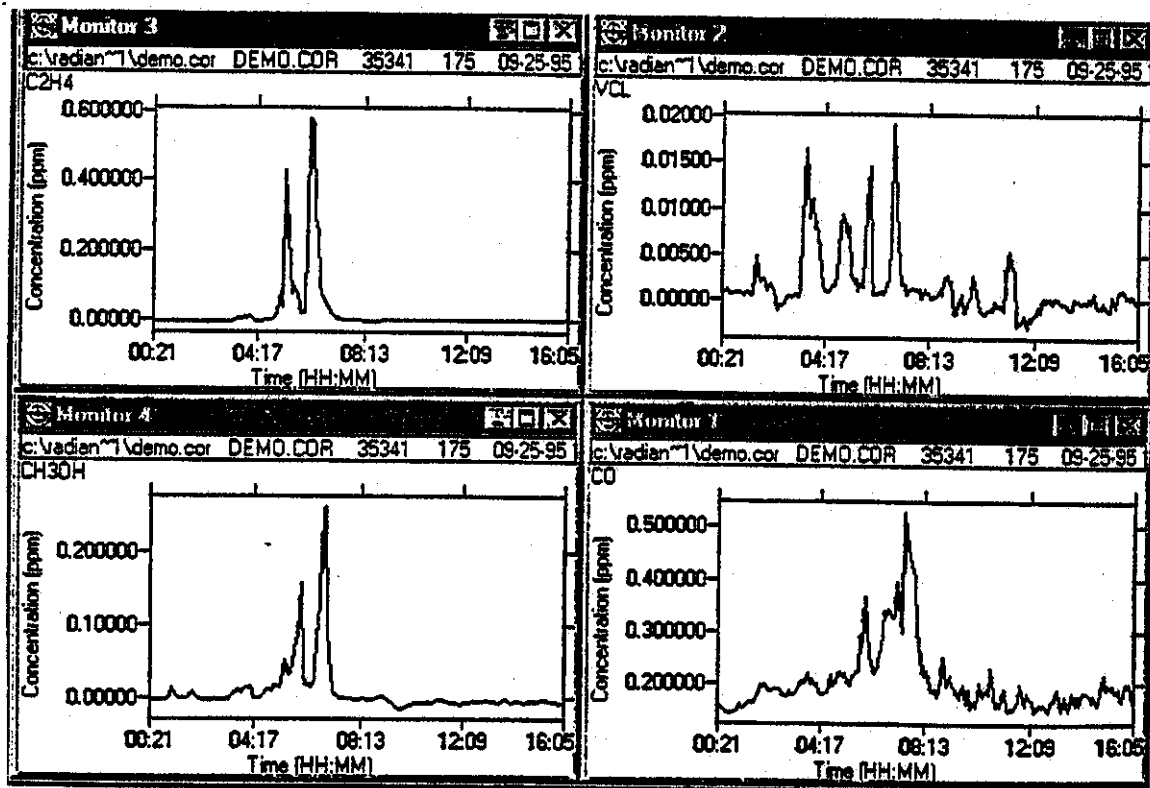
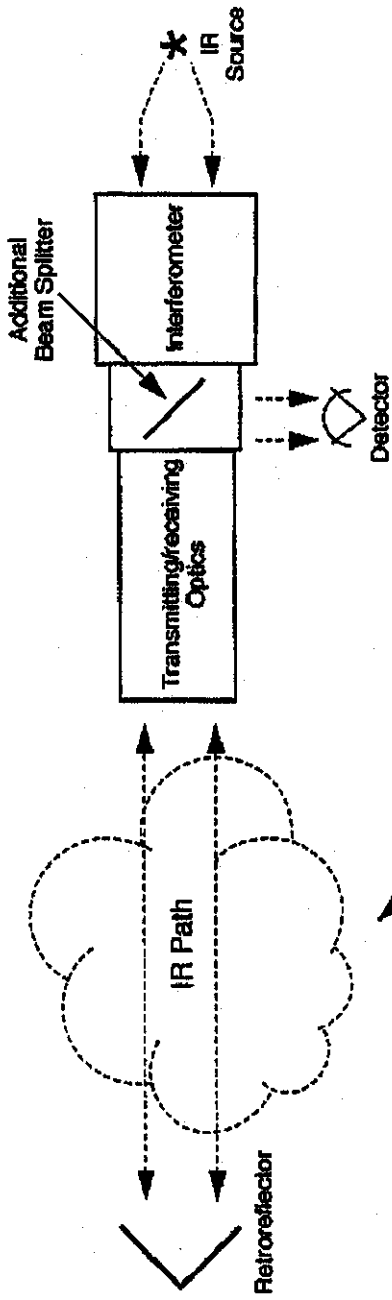


Figure 4. Time sequence plot from a commercially available system

Monostatic Configuration



Absorbing Medium

Bistatic Configuration

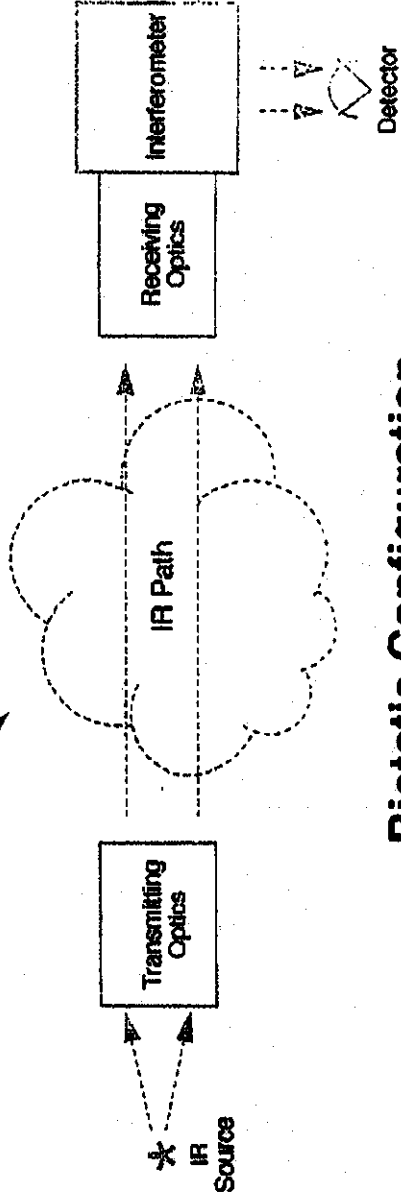


Figure 5. Monostatic and Bistatic FTIR Monitoring Configurations.

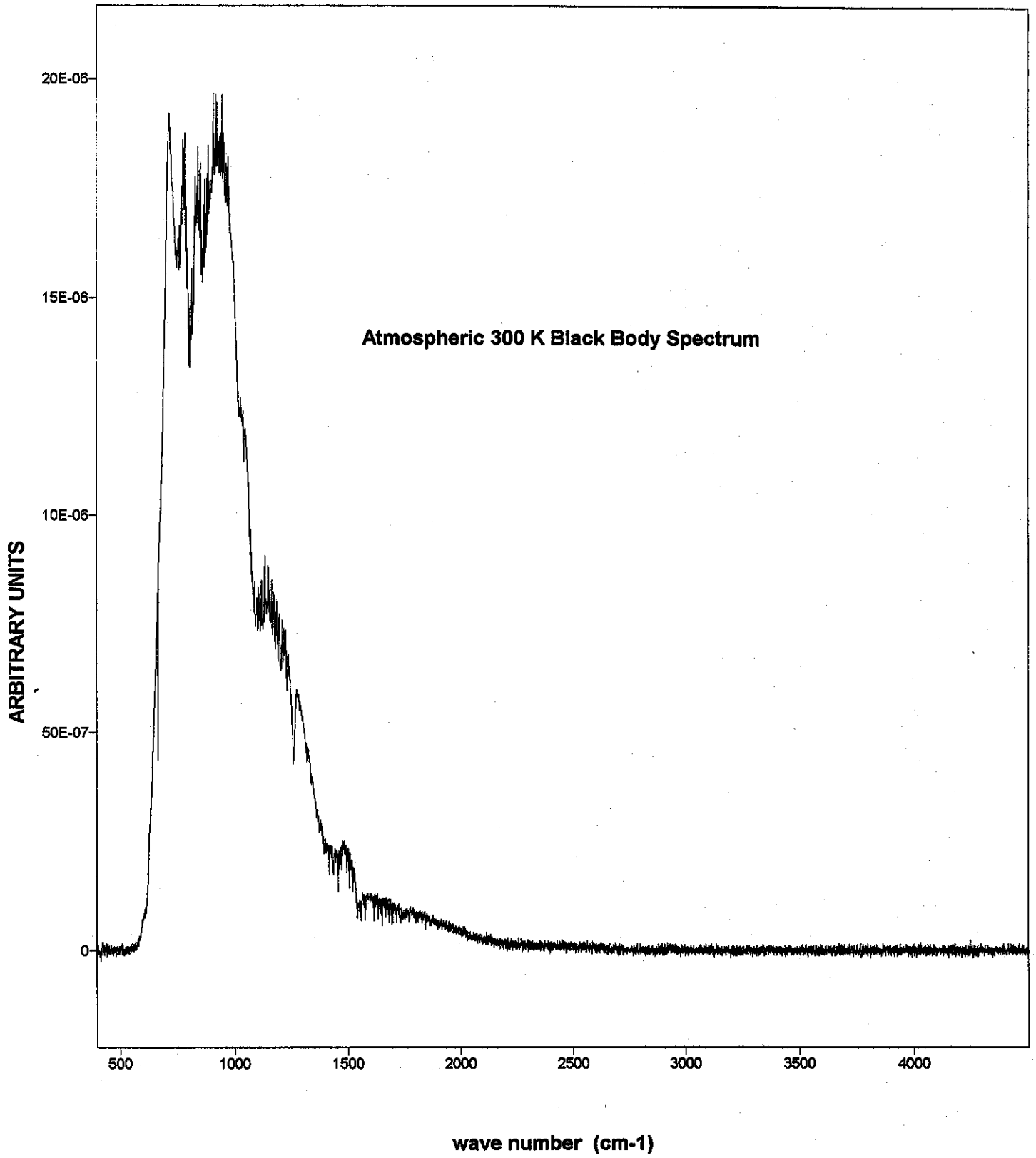


Figure 6. Atmospheric 300 K Black Body Spectrum

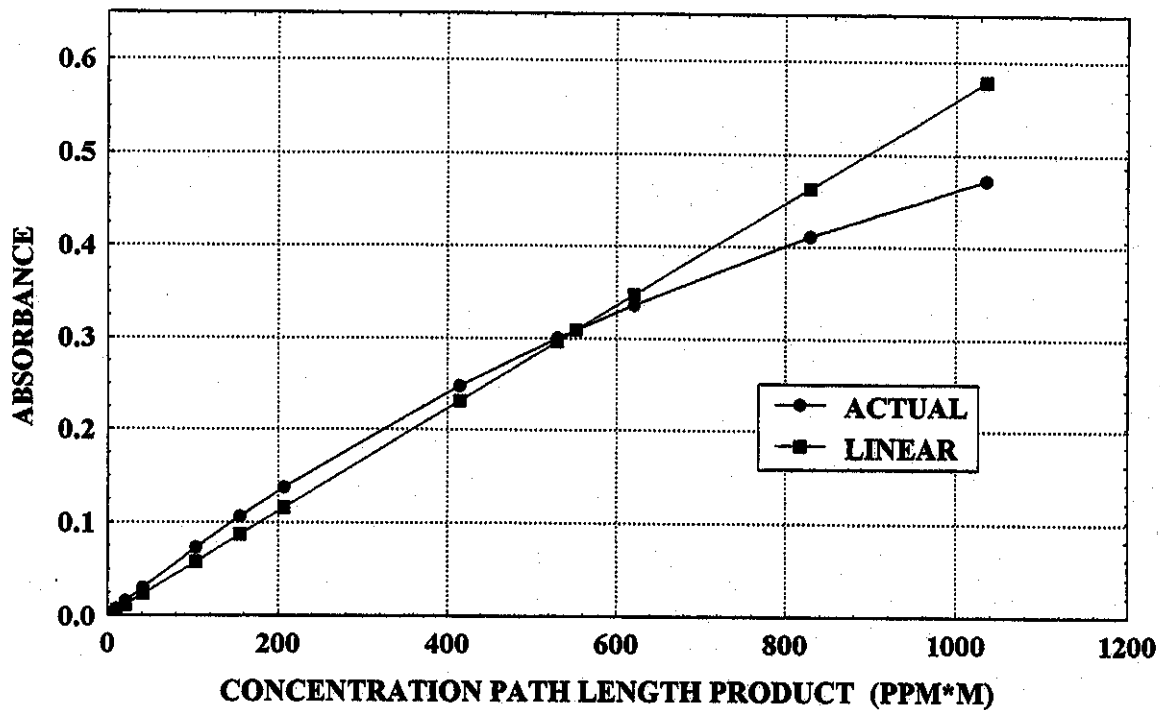


Figure 7. Actual and Assumed Linear FTIR Response



Figure 8. FTIR Monitoring Configuration at Atsugi, Japan.



Figure 9. FTIR Configuration for Monitoring All Four Sides of a Toxic Waste Site

8

Open path measurements using Opsis

Mr. L. Herikson

Opsis AB

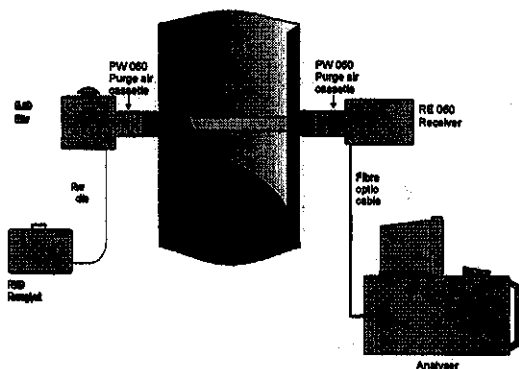
Opsis AB is a Swedish company which develops, manufactures and markets monitoring systems for ambient air quality and continuous emissions and process control. The multi-purpose system has a wide range of applications, including:

Continuous Emissions Monitoring

- waste incinerators
- power plants
- cement industries
- mineral wool production
- fertilizer plants
- aluminium smelters
- chemical plants

Ambient Air Quality Monitoring

- fence line monitoring
- airport monitoring
- background monitoring
- urban trend monitoring
- street-level monitoring



Represented World Wide

Opsis has systematically entered the international market, a strategy which has proven to be successful. Today, more than 90% of the company's sales go to markets outside Sweden. Through a network of subsidiary companies, distributors and other representatives, Opsis is present on all continents. Several hundreds of systems are in operation around the world.

References

Several hundreds of systems are installed world wide.

Approvals

The Opsis Monitoring Systems have been tested and approved by the following institutes:

EPA U.S.A., TÜV Germany, UMEG Germany, EPA Sweden, UBA Austria, EMPA Switzerland, Joint Research Centre Ispra Italy, CNR Rome Italy, EPA Denmark, EPA Finland, MRI Russia, EPA Poland etc.

Some Open-path Benefits - General

- Complete DOAS system packages
- Fully automatic monitoring system
- Multi-gas and multi-path system
- High data availability
- No sample required
- Fast, continuous measurements
- Operates with a minimum of maintenance
- Basic modular construction which allows, expanding or updating of existing installations
- Easily calibrated
- Simple report generation
- Combines the benefits of both UV and IR technologies
- On-line supervision
- Internationally approved
- Comprehensive after-sales support
- Hundreds of systems installed world wide

Additional benefits of Open-path measurements – Air Quality Monitoring

- High-performance, open-path monitoring
- High-performance monitoring of criteria pollutants
- High-performance monitoring of Benzene, Toluene, Xylene

Additional benefits of Open-path measurements – Continues Emission Monitoring

- High-performance, cross-stack monitoring
- High-performance monitoring of phenol and formaldehyde
- High-performance monitoring of ammonia (NH₃)
- High-performance monitoring of HF, HCl and CO

For further technical and/or commercial information please contact the Opsis head office or the local Opsis representative.

Opsis AB

P.O. Box 244, S-244 02 Furulund, Sweden
Tel: +46 46 73 85 10 Fax: +46 46 73 83 70
E-mail: info@opsis.se

9



Tosco Refinery Open Path Monitoring Project

**Alton W. Arnett, Product Manager
Petris Technology
2950 North Loop West ste 1050
Houston, TX 77092**

For the last two years, the TOSCO Refining Company San Francisco Area Refinery (SFAR) in Rodeo, California, has utilized the world's most cutting edge Optical Remote Sensing fenceline monitoring system. The refinery enjoys a sound reputation and peaceful relations with the surrounding community, which feels protected by the company's extensive monitoring program.

Unfortunately, in August 1994 TOSCO didn't have this state-of-the-art system. The refinery experienced a release that infuriated local communities and prompted two particularly vocal organizations, Communities for a Better Environment (CBE) and Shoreline Environmental Alliance (SEA) to petition the county to withhold the refinery's land-use permit, thus ceasing operations. In all, the accidental release would cost TOSCO a staggering \$100,000,000.

In order to restore relations between TOSCO and the community, a team was formed comprised of TOSCO officials, as well as CBE and SEA representatives. The goal was to develop a monitoring program that would be acceptable to both the community and the refinery. Members of the team had difficulty reaching a compromise, as they disagreed on proposed monitoring techniques. Therefore they contacted Petris Technology (a leading optical remote sensing company) for assistance. For the last two years, Petris Technology has worked closely with both groups to restore harmony and, most importantly, to significantly decrease the likelihood of a future release.

Petris recommended and developed the extensive monitoring program, which is in place today at TOSCO. The program consists of three remote sensing technologies: open-path Fourier Transform Infrared (OP-FTIR), open-path Ultraviolet (OP-UV) and Tunable Diode Laser Systems (TDLS).

TOSCO's OP-FTIR includes an internal calibration cell filled with a known quantity of methane gas. Additionally, Petris added two ambients, nitrous oxide and methane, to the script file as Quality Assurance checks. The OP-UV system has an external quartz calibration cell filled with a known quantity of all gases being monitored. And, the TDLS has an internal Quality Assurance gas cell, filled with a known amount of the compound that the system is monitoring. (For the TOSCO installation, we are monitoring ammonia and hydrogen sulfide.)

Petris has performed numerous short-term projects using all three of the remote-sensing techniques discussed at various refineries in different parts of the world. However, there are no other projects of this magnitude in operation anywhere in the world, so the TOSCO project, at least for another three years, remains at the forefront of the energy industry.

To that end, Petris has committed to an On-Stream Efficiency (OSE) of 95 percent or greater by March 1999. Currently, the system has an OSE of 71 percent year to date. By making necessary hardware and software changes, Petris is confident that the goal is attainable, thus providing TOSCO and the surrounding community with an even greater comfort level.

For instance, there have been some challenges with the FTIR stirling engine, which is a cryocooler that cools the detector to 77K or -196 Celsius, which helps increase the signal-to-noise ratio. The stirling engine includes a 4,000-hour component; however, it's only been lasting 500 - 1,000 hours. Therefore, the component had to be replaced frequently.

To increase reliability, the FTIR manufacturer changed stirling engine suppliers, and the new component currently is being tested. This component has a 20,000-hour capability, and is much simpler to install on the occasions that it does need to be replaced. By

constantly evaluating the hardware and software utilized at TOSCO, Petris will continue to increase its OSE.

TOSCO continues to work closely with the community groups that once called for its closure. Data about the refinery is posted on the county's Website, and community groups are able to track TOSCO's progress by comparing historical data to the present day information that Petris supplies.

The simple lesson that can be learned from TOSCO is to not experience a release. Unfortunately, releases do occasionally occur, just as many companies encounter disasters in their respective fields. It's in the best interest of all refineries to take strong precautionary measures against releases, and TOSCO is setting a standard for refineries to follow. More and more refineries are learning from similar situations and are working hand in hand with community groups to prevent, rather than react to, accidental releases.

Total Emissions Monitoring Using a Multi-Beam Integrated Real-Time Remote Sensing System

John N. Pawloski, Ph.D. & Randy E. Gibbons

Terra Air Services
2950 N. Loop W., Suite 1050
Houston, Texas 77092

ABSTRACT

A large west coast refinery as part of a good neighbor agreement, contracted with Terra Air Services to design and install a real-time emissions monitoring system utilizing open-path remote sensing technologies to include FTIR, UV, and TDL units. Meteorological data is collected concurrently with emissions data. The complete system incorporates two FTIR, two UV, two laser units and six organic gas detectors. All open-path instruments are timed to scan every five minutes or less. System data can be accessed on a daily, weekly, or monthly schedule. High alarm readings are reported immediately and appropriate action taken to notify the plant and surrounding communities. A total of thirty-four toxics are monitored with the possibility of including other species of concern when required. This paper describes system layout, implementation and operational functions.

INTRODUCTION

Terra Air Services has contracted to provide fence line air quality monitoring for a major refinery located on the west coast. The goal of the perimeter air monitoring program is to provide real-time surveillance of the fence lines between plant and bordering communities so that there will be immediate warning to refinery personnel and adjacent populations of a chemical release. Long term monitoring and reporting will provide a documented history of all detected species. Table 1 lists compounds monitored

Remote sensing is defined as the ability to detect an object or phenomenon without having the detector in direct contact with the object being sensed. Remote sensing, as applied to air toxics measurements, is an active optical technique involving the use of long-path spectroscopy. Long-path spectroscopy has been used in a wide variety of environmental applications during the past 25 years, usually, however, without real-time reporting capabilities or multi-technology integration. The basic principle involves the generation and propagation of light in a known wavelength, or range of wavelengths, and the subsequent detection and spectral analysis after a defined pathlength has been traversed. By generating a ratio between the detected signal and the emitted signal and comparing this ratio to a library of known absorption spectra, individual species can be identified and quantified. Certain compounds are observed principally in the infrared (IR), other compounds are observed principally in the ultraviolet (UV), and still others are observed by laser (TDL) radiation.

DATA QUALITY REQUIREMENTS

Data collected during programs using traditional point-sampling techniques at complex industrial sites normally have not been of a quality and quantity sufficient to achieve the data quality objectives (DQOs) required in fulfilling a decision-makers needs.

The principal deficiencies associated with data collected via traditional point-sampling techniques involve data representativeness and comparability. The complex nature of air dispersion, combined with the spatial variability of air emissions typical of industrial sites, has made it difficult, and often impossible, to use point-sampling techniques to identify and characterize contaminant plumes for subsequent assessment of long-term downwind air impacts. Compounding the problem of data representativeness is an increasing need to generate real-time data for health-related assessments. On-site

and off-site health and safety concerns during plant emergency response activities frequently dictate the need for continuous real-time assessment of contaminant emissions and ambient air concentrations.

Data comparability has historically been a problem for point-sampling techniques because of an inability to collect data with identical meteorological conditions throughout the sampling period. This, combined with a lack of adequate documentation of atmospheric transport conditions, has made it virtually impossible to produce air-monitoring data that are comparable when collected over sequential stages of the emergency response.

A carefully designed air monitoring program involving remote optical sensing, together with complementary traditional point sampling and on-site meteorological monitoring, can surmount these problems and produce statistically valid, volume averaged measurements over long distances (pathlengths) in real time (five minutes or less). The statistical representativeness intrinsic to path-integrated air measurement data ensures its comparability throughout the monitoring process.

EXPERIMENTAL DESIGN

Four air monitoring technologies are used to monitor the fence lines indicated in Figure A for the presence of target compounds. If a target compound is detected above the alarm levels as it crosses the plant perimeter, control room units are alerted.

Three of these technologies, the FTIR, UV, and Diode Lasers, use spectroscopic properties of target compounds to identify and quantify them when they are present. Generally for these methodologies, a source of light is beamed through the atmosphere along the fence lines to be monitored. Detectors are arranged to collect the beam after it travels along the fence line. Absorption of light at specific frequencies indicates the presence of a target analyte, and the degree of absorption is proportional to the amount of target compound present. The fourth technology, use of organic gas point source detectors, is non-specific. The detectors are arranged at points throughout the plant. They send a signal to a computer when organic vapors are present.

A server computer collects data from all analytical systems. Each day, the server is accessed remotely by Terra Air Services personnel and quality control checks for the previous day are evaluated. A daily report indicating detection of target compounds for the previous day is generated. The daily report is sent to the control room computer for plant review. At the end of month, a comprehensive report listing all species detected during this period is issued to the local project manager.

Real-time data from each open-path unit is fed to a dedicated computer monitor in the control room and an alarm is triggered whenever a plume of target gas is detected above previously set levels. Specifics of experimental design for each monitoring technology are discussed below.

FTIR

Semi-permanent long-path, open-path FTIR sites are on the plant perimeters near community A (the north monitoring site) and near community B (the south monitoring site). The FTIR units employed are manufactured by Environmental Technologies Group (ETG). These instruments project an infrared beam through the atmosphere to be collected by a signal receiver. They are mono-static, that is each unit contains the beam transmitter and the signal receiver. The units are aimed at a retro-reflecting mirror located at the end of the beam path. The north FTIR path is 930 meters long and the south path length is 900 meters. Figure A illustrates siting of all instruments in the project domain.

Each FTIR samples the atmosphere every five minutes or less. Sampling frequency will be increased during the project if necessary. Spectra from each site are collected by a dedicated ORS computer (one computer for each site). The single beam spectra are processed by ETG AirSentry software and transferred into a Paradox data base. Data is automatically downloaded from each ORS computer to a single Windows NT server every four hours (see Figure B for illustration of the data acquisition system). The FTIR systems are designed to self-monitor for inadequate return beam intensity. Whenever the return beam intensity falls below 300 counts, an alarm is raised in the control room. Conditions responsible for insufficient return light can thus be investigated immediately.

UV

Semi-permanent long-path open-path UV sites are set up on the plant perimeters in conjunction with the FTIR locations. The UV systems are PerspectUV units sold by Sci-Tec Instruments, Inc. They use solid state electro-optic interferometer technology. They are bistatic, using a UV beam transmitter located at one end of the fence line, and two co-located receivers at the opposite end of the fence line to collect the signal.

The PerspectUV systems provide continuous monitoring for the six compounds listed in Table 1. As data is collected, any rise in slope of the analog output, as well as any reading obtained above pre-set limits, will trigger an alarm on the computer monitor in the control room. The UV systems process the data internally and then transmit it directly to the main Windows NT server. Discreet 5-minute averages of readings will be stored in the server.

The PerspectUV systems are designed to self-monitor for inadequate analysis conditions. If the beam becomes blocked or the detector becomes saturated, an alarm will occur in the control room. Conditions responsible for insufficient return light can be diagnosed immediately.

TDLS

Tunable diode laser systems are set up along the plant perimeters in conjunction with the FTIR and UV systems. Figure A shows the locations of the TDLS units. These systems are manufactured by Boreal Laser, Inc. TDLS units contain a laser beam transmitter and detector in a common housing. The laser beam is projected through the atmosphere across the monitoring perimeter and back to the detector by a reflecting mirror.

The lasers are tuned to sense the presence of one gas each, eliminating problems from interfering species. Two lasers are used at both the north and south sites, to monitor ammonia and hydrogen sulfide.

The TDLS units sample the atmosphere continuously. Any change in slope in the analog output or any reading above pre-set limits for the two gases, will raise an alarm in the control room. The laser systems process data internally and then send it directly to the main Windows NT server. Five-minute or less sampling averages are stored.

An error message is sent in case of inadequate analysis conditions. If the laser beam becomes blocked or the detector is saturated causing an error message, the alarm will activate in the control room. Remedial measures are then taken.

Organic Point Source Detectors

Six organic point source detectors are arranged at intervals throughout the refinery. See Figure A for locations of these detectors. They provide a non-spectroscopic method for detection of organic gases. They are not specific to gas identity. All organic gas detected is semi-quantified by comparing the signal response to that elicited by propane gas.

Terra Air Services is responsible for collecting and reporting detected signals, only, from the point source units. Terra does not manage detector operation, calibration or maintenance. This equipment, and all quality control requirements, will remain under plant authority.

QUALITY CONTROL MEASURES

Quality control measures are carried out periodically to assure the data produced by the technologies employed is accurate and reliable. The QC procedures currently followed are taken from available literature, from the EPA, industry, and from experience gained in the field.

FTIR

Generation of a Background Spectrum

To produce concentration data for compounds present in the atmosphere, a background spectrum in which these compounds are absent is required. Obtaining an initial background intensity response for the FTIR instrument in long-path open-path applications is difficult because there is no way to guarantee that a spectrum chosen for a background is entirely free of target species. Some compounds will always be present (e.g. methane). Several methods exist for preparing a background

spectrum. For the long-term project a synthetic background has been created with spectra analysis software.

To create the synthetic background, a single beam spectrum is chosen by the operator, the analysis software identifies data points along the existing baseline, outside of any absorbing feature, and then calculates the best fitting high-order polynomial function to complete the baseline. In this way, all spectral features of interest are taken away from the single beam spectrum. This background is then saved. A new background is created when charted daily quality control parameters show drift. The parameters monitored are the nitrous oxide levels, which should vary from historical values by less than 10%, and also the signal-to-noise ratio.

Water Vapor – the Clean Air Spectrum

Several compounds are present at all times in the atmosphere. These include water, methane, carbon dioxide, ammonia, nitrous oxide, and ozone. Water vapor particularly is assumed to interfere with the spectrum of every target compound. Because of this, a clean air spectrum must be created and kept on file for use in the analysis of each field data spectrum. The clean air spectrum is created by collecting spectra using twice as many scans as are obtained for field data. An absorbance spectrum is created using the synthetic background. Absorbances found due to atmospheric compounds, and QA compounds are subtracted from this spectra. Then the transmission spectra is generated and multiplied by 100X the background spectra. The clean air spectrum is saved. This file is then referenced by the instrument for use in field data analysis.

A new clean air spectrum is created monthly when ambient temperature and humidity are about average. A new clean air spectra will also be created whenever a new background is generated. Also, a daily comparison of the curvature of the baselines in the clean air spectra and the field data single beam spectra is made as a quality control check. If this curvature has changed significantly, a new clean air reference spectrum will be created for the data set.

As data is collected over the long term, it will undergo continuing evaluation. The frequency for creating new water vapor spectra can be modified if doing so provides more or equally accurate data.

Stray Light

A stray light measurement is made at instrument setup, every time the instrument is altered in any way, and annually. Stray light is determined by slewing the instrument away from the retroreflector and obtaining a spectrum.

Method Noise and Signal-To-Noise Ratio

Method noise is calculated weekly with data collected between 10 and 12 a.m. Method noise is also calculated at initial set-up and after changes are made to the instrumentation.

Method noise is determined by acquiring two spectra under the same operating conditions as the field data is gathered, and allowing no time to elapse between spectra acquisition. One of the spectra is then used as the background and an absorption spectrum is made. The noise is determined in three regions, by using the available software routine to perform a least-squares calculation. Eighty (80) data points are used, and the three regions monitored are 968-1008, 2480-2520, and 4380-4420 cm^{-1} .

The signal to noise ratio is monitored daily and charted. If the signal to noise ratio changes by more than 20% in a single day, and the change cannot be attributed to weather conditions, the method noise is recalculated. Notes regarding reasons for sharp deviations in signal to noise ratios (20% or more) are kept with the signal-to-noise charts.

The method noise is charted and monitored as an indication of proper instrument operation. Drifting values for method noise, or sharp deviations from average readings are investigated, and remarks and/or corrective actions are recorded in the software used for chart creation.

Detection Limits

Detection limits for each compound are established by ETG AirSentry software for each single beam spectra obtained. At the end of the month, detection limit values for each compound are reviewed and outlying points are discarded. The remaining values are averaged and the resulting value is

multiplied by 3 to obtain working Method Detection Limits. The Method Detection Limits are used in reporting target compound hits for the following month.

Precision

Assuring that instrumentation and methods are providing consistent data is an important part of all quality assurance programs. Acquiring precision data that is representative of sample data in long-path, open-path FTIR presents a true challenge. The nature of the sampling environment is the primary reason why acquiring representative precision data is difficult. The path through the atmosphere over which sampling is done is not under control of the analyst. At any moment the concentration of target gases may be changing in this environment. It is impossible to introduce a controlled gas sample into this open environment.

Two methods are used to monitor precision of long path, open path FTIR data. The first method involves tracking the concentration values of the ambient nitrous oxide. Values for nitrous oxide should not vary by more than plus or minus 10%. Each sample will be evaluated to assure it meets this QC goal.

The second method requires use of a short flow-through cell into which a high concentration of gas can be passed. This cell is set into the FTIR beam and subsequent concentration readings are compared for precision. Because target compounds may be present in any field spectra taken, and because not all compounds can be used in these cells due to low vapor pressures, or being polar, not all gases may be used. A compound not usually present at the plant site, and that is readily available from a commercial supplier is chosen.

Precision is determined by comparing each surrogate value with the average values of the surrogate from the previous month. Monitoring precision measurements, and charting other factors such as return beam intensity and method noise, provides adequate information on the consistency of the FTIR instrument and noise.

Accuracy

The accuracy of the FTIR system is also monitored through use of surrogates. The flow-through gas is mixed to a known concentration, and the concentration values obtained for this gas by the FTIR unit is compared to this known value. The value obtained via the FTIR unit should not vary from the known amount by more than $\pm 20\%$.

Return Beam Intensity

Return beam intensity (RBI) determines the operational signal-to-noise ratio for the FTIR system. If the return signal becomes too low, the noise will become an appreciable part of the signal, making concentration values inaccurate. Additionally, the RBI gives an indication of system operation, and may indicate when a problem is present. Several problems which can be indicated by a reduced return signal are: a blocked or partially blocked beam, misalignment of the retroreflector due to shifting, a dirty retroreflector, weather conditions such fog, rain, snow or sleet, or a problem within the instrument itself. RBI is recorded every 24 hours, and charted. The RBI chart is monitored for drift or sharp deviations. A sharp deviation of 40% or more is investigated. Notes regarding the investigation are kept within the software file containing the daily RBI chart. Slow but steady downward drift is investigated as soon as it is detected. If the RBI falls below 150 counts, data collected must undergo quality review for validity as warranted by the circumstances. For instance, detection limits may be determined to be much higher during periods of fog, or the data may be considered invalid during a fog.

Resolution

Resolution of the FTIR system is important because it determines the specificity of the measurements. To measure the resolution, a water band at 1014.2, and a deuterated water band at 2920 are used. The resolution is defined as the full width at half height (FWHH) for these lines. This value is measured monthly and whenever a change is made to the FTIR system equipment.

Non-Linear Instrument Response

The FTIR system must be monitored to assure linear response to changes in light intensity. A non-linear response occurs when the instrument electronics become saturated because the signal gain is set too high, or when the detector becomes saturated with too much light. Non-linear response can be observed by inspecting the single beam spectrum at wave numbers below the detector cutoff. If a dip is present in this region ($650\text{-}680\text{ cm}^{-1}$), or the signal is above zero at wave numbers below that region, the system should be checked for linearity. If the system is operating non-linearly, the path must be changed.

PERSPECT UV

To attain the highest accuracy and lowest detection limits of the instrument, various sources of instrument error need to be considered. These errors can be classified as the minimum detection limit, baseline stability, linearity, and cross sensitivity.

Minimum Detection Limits

The MDL is defined as the amount of gas needed to yield a signal-to-noise ratio of 2 for a one minute average. This is dependent on the strength and shape of the gas absorption curve and by the photon statistics of the light incident on the detector. The amount of light incident on the detector is dependent on the optical efficiency of the transmitter, receiver telescope, and channel optics.

Baseline Stability

The baseline stability is the maximum zero shift induced with no gas present under a variety of conditions. These conditions are a change in temperature from 0° to 50° C, misalignment of the system within permissible limits, a path length from 1 to 650 meters, and variation over 2 months observation time. Baseline stability, also being gas dependent, is specified individually for each gas. Typically the baseline stability is 0.5-2 MDLs with a 500-meter path length.

Accuracy

Accuracy is defined as the measurement repeatability of a standard. A calibration accuracy of 10% is normally specified for the PerspectUV instrument. There are three parameters that affect instrument accuracy: calibration accuracy, temperature, and alignment.

Calibration Accuracy. Commercially available calibration gases that are certified with an accuracy of 2-5% are used. For gases not commercially available, samples are prepared on site and their concentrations are measured with Matheson-Kitagawa tubes. In the way they are used, the specified accuracies of the Matheson-Kitagawa tubes are 5%.

Temperature. The birefringence of the plate where the interference occurs slightly depends on temperature. The center wavelength of the optical filters also may exhibit a slight temperature dependence, depending on the filter. The resulting interferometric shift is approximately 90 degrees of the interferogram phase shift per 50° C of the temperature change inside the receiver casing. This temperature dependence is corrected in the instrument by measuring the temperature inside the instrument and adjusting the thickness of the birefringement plate. This yields a strong temperature stability and thus measurement stability.

Alignment. System misalignment induces a slight phase shift into the interferogram. Transmitter misalignment induces no effect as long as the receiver telescope is entirely illuminated. Misalignment of the receiving telescope causes the collimated beam to deviate from the optical axis in the channels. This induces an interferogram shift because the effective birefringent thickness of the interferometer changes. Quantitatively, the Jacquinot stop in the instrument limits this effect to within 6-8 degrees of phase angle, which induces a maximum of a 1% error. When the transmitter is close (5m) to the receiver, the system can be further mis-aligned due to angular deviation of the beam. If the proper alignment procedure is followed, this error can be minimized so that the maximum total error due to misalignment is 2%.

Linearity

The linearity is defined as the maximum deviation of the instrument response curve vs. real gas concentration within a specified measurement range. For the PerspectUV the nonlinearity of the

instrument response at very high integrated gas concentrations is caused by nonlinearity of the Beer-Lambert law. For example, nonlinearity error is $\pm 5\%$ in the measurement range of the NO_2 integrated concentration from 0 to 700 ppm-m, but only $\pm 1\%$ in the range of 0-300 ppm-m NO_2 . If necessary, this nonlinearity can be corrected within the data processing algorithm. For a given linearity, the measurement range will be gas specific, so it will be specified independently for each gas.

Cross Sensitivity

The cross sensitivity is the response of a channel to a gas that it is not tuned for. For example, a channel is tuned and calibrated for benzene. There is a 21% cross sensitivity to toluene, so if 10 ppm-m of toluene were in the optical path, the benzene channel would read a false signal of 2.1 ppm-m. Usually the cross sensitivity is zero, occasionally it is in the 5% - 20% range, and rarely is it larger. The largest cross sensitivity yet observed is that of a styrene channel to naphthalene (500%). These cross sensitivities are effectively removed between observed gases with a decorrelation matrix. The matrix is a very effective way of removing cross sensitivity. Typically, the residual cross sensitivity cannot be measured, but from cases where there is extreme cross sensitivity, the residual cross sensitivity is reduced by about two orders of magnitude. Therefore, the effect on the styrene channel by naphthalene is reduced to 5% when both gases are measured.

TUNABLE DIODE LASER SYSTEM

The tunable diode laser open-path monitor measures gas concentration over an open path and consists of an integrated transmitter/receiver unit and a remote, passive retroreflector array. The retroreflector is initially targeted by the operator using a two axis instrument mount assisted by a telescopic sight and an on-board visible aiming laser. The transceiver houses the laser diode source, drive electronics, detector electronics, detector module and microcomputer subsystems. The transceiver unit is contained in a weatherproof enclosure and has connectors for power input and data I/O. The laser light emitted from the transceiver unit propagates through the atmosphere to the retroreflector and returns where it is focused onto a photodiode detector. Simultaneously, a portion of the laser beam is passed through an onboard reference cell to provide a continuous calibration update. These two optical signals are converted into electrical waveforms, which the microcomputer processes to determine the actual concentration of the gas along the optical path. The computed gas concentration is then displayed on the back panel of the instrument as well as being transmitted to a central coordinating computer where the data are collected, stored, and displayed. The sensitivity of the system when monitoring H_2S is 30 ppm-m and when measuring NH_3 it is 10 ppm-m, both path lengths varying between 10 - 1000m.

REPORTS FOR PLANT MANAGEMENT

Monthly Reports

A monthly report covering each of the four monitoring technologies, is provided to plant management by the 15th of the following month. These reports include an operations summary that details system performance, system maintenance and trouble shooting, and monthly QC checks. They also include a data summary with tables and charts featuring target species levels and detection limits for the month.

Daily Reports

Daily reports for each of the monitoring systems are tabular reports listing compounds detected the previous day. These reports also include meteorological conditions for that day.

Nonconformance Reports

If a QC objective is not met in two consecutive months, a separate report addressing the nonconformance is written. This report formally describes the problem and suggests a course of action. The report is signed by the on-site project supervisor.

CONCLUSIONS

The feasibility and practicality of installing and operating an integrated real-time emissions monitoring system based on open-path, long path technology has been demonstrated. The continuous program of detecting and measuring not only characteristic process driven emissions but also releases occurring on an emergency basis is ongoing and routine for this world-class refining facility. Both plant personnel and surrounding community members are working together to eliminate the confrontational demeanor of previous relations and replace it with a truly good neighbor arrangement. This project has implications in many other industrial-community scenarios now existing throughout the hydrocarbon and chemical processing world.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to offer appreciation to Mr. Alton Arnett, market manager at Terra Air Services for his diligence in maintaining effective business liaison with plant environmental management, to Mr. George Pawloski for his very defining efforts in data management system design and functionality, and to Ms. Carmen Reznik for her preparation of training material for plant personnel.

REFERENCES

1. Russwurm, G. M. and Childers, J.W., *FTIR Open Path Monitoring Guidance Document, Second Edition*. SP-4420-95-04. 1995
2. Simes, Guy F., *Preparation Aids for the Development of Category I Quality Assurance Project Plans*. EPA / 600 / 8-91 / 003. February 1991.
3. U. S. Environmental Protection Agency, "Long-Path, Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases." *Compendium of Methods for Organic Pollutants*, TO-16. October 1996.
4. Environmental Technologies Group, Inc. *AirSentry - FTIR Continuous Monitor Software, Operations Manual*
5. Minnich, T. R. and Scotto, R. L., *Remote Optical Sensing of VOCs: Application to Superfund Activities*, Presented at the 1990 EPA/AWMA International Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Raleigh, N. C., May, 1990.
6. U. S. Environmental Protection Agency, "Guidance on Applying the Data Quality Objective Process for Ambient Air Monitoring Around Superfund Sites (Stages 1 & 2)", EPA-450/4-89-015, August, 1989.
7. U. S. Environmental Protection Agency, "Guidelines on Applying the Data Quality Process for Ambient Air Monitoring Around Superfund Sites (Stage 3)", EPA-450/4-90-005, March, 1990.
8. Platt, V., Perver, D, and Palz, H. W., Determination of Trace Atmospheric Species by Long Path UV Spectroscopy, *J. Geophys. Res.* 84: 6329 (1979).
9. Killinger, D. K. and Menyuk, H., " Laser Remote Sensing of the Atmosphere". *Science* 235, 37. (1987).

Table 1. Monitored Compounds by Technology

Chemical	Monitoring Technology
1,1,1 Trichloroethane	FTIR
1,3 Butadiene	FTIR
Acetaldehyde	FTIR
Ammonia	TDL
Benzene	UV
Butane	FTIR
Carbon Disulfide	UV
Carbon Monoxide	FTIR
Carbonyl Sulfide	FTIR
Chlorine	UV
Diethanol Amine	FTIR
Dimethyl Sulfide	FTIR
Ethane	FTIR
Ethyl Benzene	FTIR
Ethylene	FTIR
Formaldehyde	FTIR
Furan	FTIR
Hydrogen Chloride	FTIR
Hexane	FTIR
Hydrogen Cyanide	FTIR
Hydrogen Sulfide	TDL
Iso-Octane	FTIR
Methane	FTIR
Methyl Mercaptan	FTIR
MTBE	FTIR
Naphthalene	FTIR
Nickel Carbonyl	FTIR
n-Octane	FTIR
Phenol	FTIR
Phosgene	FTIR
Propane	FTIR
Sulfur Dioxide	UV
Toluene	UV
Xylene	UV

Figure a. Plant Layout

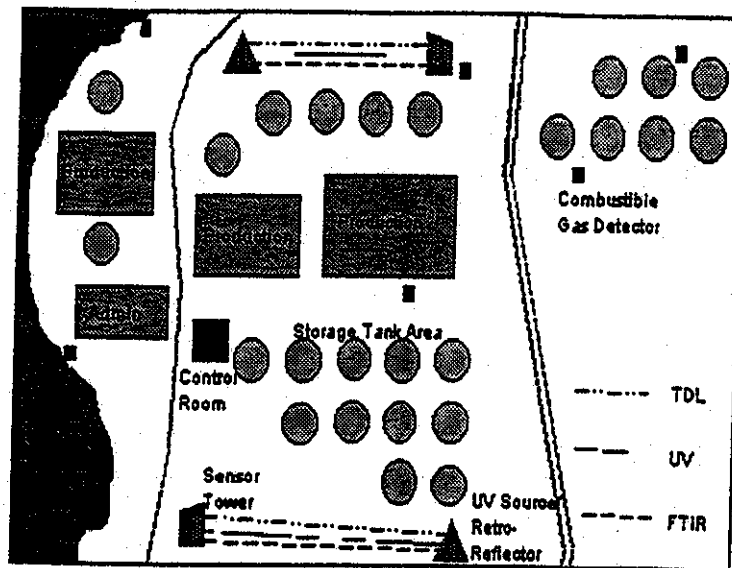
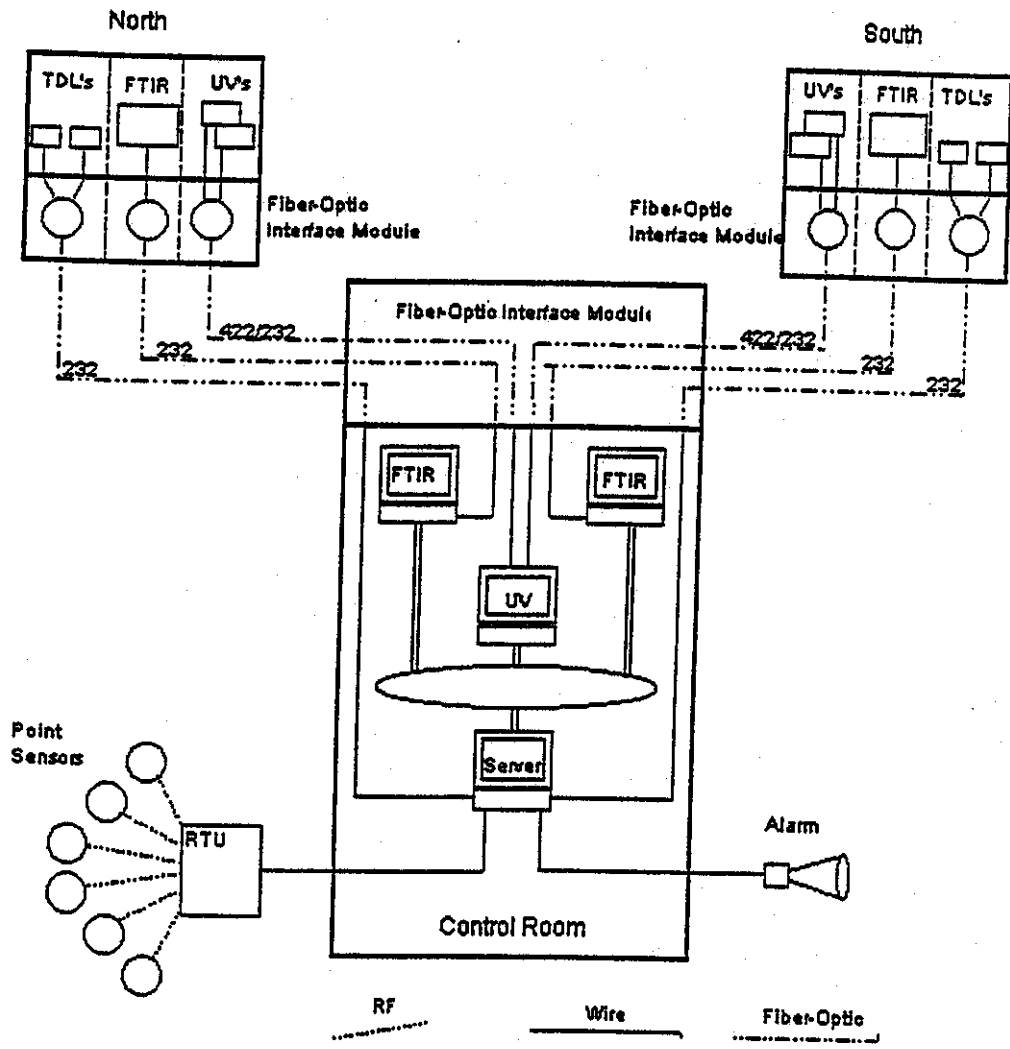


Figure b. Data Communications Schematic

Plant Data Communications Schematic



TECHNION - ISRAEL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

הטכניון - מכון טכנולוגי לישראל

THE S. NEAMAN INSTITUTE

מוסד שמואל נאמן

FOR ADVANCED STUDIES IN SCIENCE & TECHNOLOGY

למחקר מתקדם במדע ובטכנולוגיה

TECHNION CITY, HAIFA 32000, ISRAEL . TEL. 8237145 / 8292329 . FAX. 8231889 . פקס . 8237145 / 8292329 . טל . 32000 קריית הטכניון, חיפה



Ambient Air Monitoring at Industrial Sites

Editor: J. Goldshmid

**Proceedings of Workshop held at S. Neaman Institute, Technion Haifa,
on October 26, 1998.**

סדנא בנושא ניטור מזהמי אויר באזורי תעשייה

בסדנא בנושא ניטור מזהמי אויר באזורי תעשייה, אשר התקיימה ביום 26.10.98, השתתפו כ- 100 מומחים ומהנדסים מהמשרד לאיכות הסביבה ומהתעשייה. המרצים מהארץ ובעולם סקרו את הניסיון הקיים בארץ ובחו"ל בניטור מזהמי אויר באזורי תעשייה ובסביבתם, כאשר תכנון מערך ניטור האויר ברמת חובב משמש כמודל.

מערך ניטור האויר מיועד להשיג שלוש מטרות עיקריות:
להבטיח פקוח על פליטת מזהמי אויר מן הארובות של מתקני יצור ומתהליך היצור כלו.
לוודא שריכוז מזהמי האויר בישוים השכנים עומד בדרישות המבטיחות את בריאות התושבים ורווחתם.
להזעיק בעת תקלה שבעקבותיה השתחרר לסביבה חומר מסוכן בכמות גדולה.
ניטור אזורי תעשייה מסובך מכיוון שמספר המזהמים הפוטנציאליים רב, עלות ציוד הניטור גבוהה והפעלתו מצריכה מומחיות וידע טכני.

בישראל ממוקם היום מערך ניטור אויר ארצי, המיועד בעיקר לניטור מזהמים שמקורם בשריפת דלק. מר דני איציקסון מ"מ מנהל אגף איכות אויר סקר פרויקט זה, מה נעשה עד היום ומה מראים הנתונים שנאספו.

ד"ר צ. גלין, מנהל היחידה הסביבתית במועצה המקומית תעשייתית רמת חובב, סקר את מערך ניטור האויר הפועל היום ברמת חובב, יתרונותיו וחסרונותיו וניתוח התוצאות שהתקבלו.

מר צ. פורר, מנהל היחידה לאיכות הסביבה בחיפה, תיאר את הניסיון שנרכש בחיפה בהפעלת מכשיר חדיש המנטר מזהמי אויר במרחקים של עד כ- 700 מטר מהמקום בו הוא מוצב.

ד"ר י. גולדשמיד מנהל חברה לתכנון והנדסה סביבתית, אשר עסק בתכנון הקונצפטואלי של מערך ניטור אויר חדיש ומקיף ברמת חובב, תיאר כיצד יושמו עקרונות יסוד בתוכנית ניטור הבאה לענות על המטרות שהוגדרו ע"י המשרד לאיכות הסביבה.

ד"ר רסוורם מה-EPA האמריקאי, הרצה על אמצעים לחישה מרחוק של מזהמי אויר אשר ה-EPA חוקר מזה שנים, ולאחרונה אישר את השימוש בהם כאמצעים סטנדרטיים לניטור זיהום אויר.

מר ארנט מחברת Terra בארה"ב תיאר מערך ניטור אויר שהוקם על ידם לניטור מזהמי אויר הנפלטים מבית זיקוק במפרץ סן-פרנציסקו. מערך ניטור זה המבוסס על אמצעי חישה מרחוק, הוקם לפי דרישת הרשויות והתושבים המתגוררים בשכנות והוא פועל בהצלחה כבר מספר שנים ומעביר את נתוני הניטור להנהלת בית הזיקוק ולביתו של נציג התושבים באזור.

מר הנריקסון מחברת Opsis השוודית, יצרנית מכשיר החישה מרחוק הפועל היום בחיפה, תיאר את הניסיון שרכשה חברתו בשימוש במכשיר מתוצרתה לניטור מרחוק של מזהמי אויר.

חתם את הסדנא פרופ. מ. לוריא מהאוניברסיטה העברית בירושלים, הבוחן היום מכשירים מסוגים שונים לניטור מזהמי אויר באזור התעשייה ברמת חובב.

מדינת ישראל היא בין החלוצים בניטור מזהמי אויר מאזורי תעשייה. בסדנא זו סוכם לקח העבר ופורסמו התוכניות לעתיד להקמת מערך ניטור אויר ברמת חובב אשר יאפשר פקוח הדוק על מפעלי התעשייה.

הסדנא אורגן על ידי ד"ר י. גולדשמיד, מר דני איציקסון ואינג' דוד כהן.

הטכניון - מכון טכנולוגי לישראל



מוסד שמואל נאמן למחקר מתקדם במדע ובטכנולוגיה
קרית הטכניון, חיפה 32000. טל. 04-8292329-04/פקס. 04-8231889