Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Łukasz Chmura

Gazy cieplarniane w atmosferze Polski Południowej: zmienność czasowo-przestrzenna w okresie 1994-2007

Praca doktorska wykonana
pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Kazimierza Różańskiego
w Zespole Fizyki Środowiska,
Katedry Zastosowań Fizyki Jądrowej,
Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej,
Akademii Górniczo – Hutniczej

Kraków 2009

Pragnę podziękować wszystkim osobom,
które przyczyniły się do powstania tej pracy w jej obecnym kształcie.
Promotorowi, panu Prof. dr hab. inż. Kazimierzowi Różańskiemu
za nieocenioną pomoc udzieloną mi przy powstawaniu tej pracy,

wszystkim kolegom i koleżankom z Zespołu Fizyki Środowiska, w tym:
Dr inż. Jarosławowi M. Nęckiemu,
Dr. inż. Mirosławowi Zimnochowi,
Dr inż. Przemysławowi Wachniewowi,
Dr inż. Wojciechowi Chmurze,
Mgr inż. Dorocie Jeleń,
Mgr inż. Jakubowi Bartyzelowi,

a także mojej rodzinie i przyjaciołom:
Rodzicom za nieustanne wsparcie, Sabinie, za wiarę i wyrozumiałość,
a Łukaszowi Płudowskiemu i Michałowi Gładyszowi za pomoc i radę
.....

oraz tym, których nie wymieniłem, a bez których niniejsza praca nie mogłaby powstać.

Dedykuję Żonie...

SPIS TREŚCI

Rozdział 1. Wprowadzenie 6

1.1. Wstęp 6
1.2. Cel pracy 6
1.3. Struktura pracy 7
1.4. Źródła finansowania badań 7

Rozdział 2. Gazy cieplarniane w atmosferze Ziemi 8

2.1. Rola gazów cieplarnianych w atmosferze – efekt cieplarniany 8
2.2. Historia pomiarów gazów cieplarnianych w atmosferze 12
2.3. Globalne i regionalne sieci pomiarowe 13

Rozdział 3. Charakterystyka obszaru badań 16

3.1. Stacja wysokogórska KASLAB na Kasprowym Wierchu 17
3.1.1. Meteorologia i klimat rejonu Kasprowego Wierchu 19
3.2. Stacja wysokogórska na Śnieżce 23
3.2.1. Meteorologia i klimat Śnieżki 24
3.3. Laboratorium pomiarów gazów cieplarnianych w Krakowie 28
3.3.1. Meteorologia i klimat Krakowa 29
3.4. Obszar pomiarów regionalnego rozkładu stężenia CH_4 na terenie południowej Polski 32

Rozdział 4. Baza aparaturowa i metodyka pomiarów 34

4.1. Półautomatyczna linia do poboru próbek powietrza na Kasprowym Wierchu 34
4.2. Stanowisko do ciągłego pomiaru stężenia CO_2 i CH_4 na Kasprowym Wierchu 36
4.3. Automatyczne stanowisko do poboru prób powietrza na Śnieżce 39
4.4. Stanowisko do pomiaru stężenia CO_2 i CH_4 w Krakowie 41
4.5. Zestaw pomiarowy do badań przestrzennego rozkładu stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery 43
4.6. Analiza sygnału chromatograficznego i archiwizacja danych chromatograficznych 44
4.7. Standardy gazowe używane w pomiarach chromatograficznych 48
4.8. Ocena precyzji i dokładności pomiarów chromatograficznych stężeń CO_2 i CH_4 49
4.8.1. Wyznaczanie niepewności pojedynczego pomiarów stężenia CO_2 i CH_4 49
4.8.2. Operacyjna ocena niepewności pomiarów stężenia CO_2 i CH_4 52
4.8.3. Ocena dokładności pomiarów stężenia CO_2 i CH_4 54

Rozdział 5. Analiza zmienności czasowo-przestrzennej stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze 59

5.1. Zmienność krótkoterminowa stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze 60
5.1.1. Zmienność dobowa stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze 60
5.1.1.1. Zmienność dobowa stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze Kasprowego Wierchu i Krakowa 61
5.1.1.2. Przykłady nietypowych przebiegów dobowej zmienności stężenia metanu i dwutlenku węgla w Krakowie i na Kasprowym Wierchu 63
5.1.1.3. Średnia dobowa zmienność atmosferycznych stężeń CO_2 i CH_4 w poszczególnych miesiącach roku w Krakowie i na Kasprowym Wierchu 66
5.1.2. Synoptyczne zmiany stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze, obserwowane na stacji Kasprowy Wierch 71
5.1.3. Zmiany stężenia CO_2 spowodowane emisją lokalną, obserwowane na Kasprowym Wierchu .. 75
5.2. Metody filtracji zapisu stężeń CO_2 i CH_4 rejestrowanych na stacji Kasprowy Wierch 77
5.2.1. Metoda kategoryzacji danych stężenia CO_2 i CH_4 oparta o analizę trajektorii wstecznych 77
5.2.2. Metoda selekcji danych stężenia CO_2 i CH_4 oparta o analizę prędkości wiatru 81

5.2.3. Metoda statystyczna 84
5.3. Zmienność sezonowa stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze 87
5.3.1. Sezonowa zmienność stężenia metanu w atmosferze 88
5.3.2. Amplituda sezonowych zmian stężenia dwutlenku węgla w atmosferze Polski południowej 90
5.3.3. Zmiany długości trwania sezonu deficytu CO_2 w atmosferze na stacji Kasprowy Wierch 92
5.3.4. Sezonowa zmienność stężenia CO_2 w atmosferze nad kontynentem europejskim 94
5.4. Długoterminowe zmiany stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze 96
5.4.1. Trendy długoterminowe zmian stężenia metanu na Kasprowym Wierchu 97
5.4.2. Długoterminowa zmienność stężenia CH_4 w atmosferze nad kontynentem europejskim 98
5.4.3. Długoterminowe trendy w pomiarach stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu 101
5.4.4. Długoterminowa zmienność stężenia CO_2 w atmosferze nad kontynentem europejskim 102
5.5. Porównanie danych pomiarowych stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu i przewidywań modelowych 105
5.6. Pomiary regionalnego rozkładu stężenia CH_4 na terenie południowej Polski 110

Rozdział 6. Podsumowanie 114

Bibliografia 116

Rozdział 1. Wprowadzenie

1.1. Wstęp

Globalna średnia temperatura atmosfery mierzona przy powierzchni ziemi wzrosła od połowy XIX wieku o ok. 0,8 ^{0}C [IPCC, 2007] i w dalszym ciągu wykazuje tendencję wzrostową. Modele klimatyczne wykorzystujące globalne, sprzężone modele cyrkulacji atmosfery i oceanu wskazują, iż wzrost średniej temperatury na Ziemi obserwowany w ostatnich dziesięcioleciach może być wyjaśniony jedynie wtedy, gdy uwzględnimy ingerencje człowieka w globalny system klimatyczny. Ingerencja ta polega przede wszystkim na emisji znacznych ilości gazów cieplarnianych do atmosfery. Istnieje zatem obiektywna potrzeba prowadzenia regularnych pomiarów stężenia gazów cieplarnianych (m.in. CO_2 i CH_4) w celu jak najdokładniejszego poznania procesów kontrolujących obieg węgla w przyrodzie. Pomiary te powinny być prowadzone w możliwie gęstej sieci stacji pomiarowych, obejmującej swoim zasięgiem całą kulę ziemską.

1.2. Cel pracy

Podstawowym celem niniejszej pracy była szczegółowa analiza charakteru zmian krótkoterminowych, sezonowych oraz długoterminowych stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze na obszarze Polski południowej. Analiza ta objęła zarówno środowisko „czyste" o ograniczonym wpływie człowieka na prowadzone pomiary (stacje pomiarowe na Kasprowym Wierchu i na Śnieżce) jak również środowisko o dużej antropopresji (pomiary w Krakowie, oraz w obrębie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego). Do realizacji powyższych celów niezbędne było kontynuowanie ciągłych pomiarów stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze na Kasprowym Wierchu i w Krakowie w okresie realizacji pracy (2003-2008), a także uruchomienie nowego punktu pomiarowego na Śnieżce oraz przeprowadzenie serii pomiarów regionalnego rozkładu stężenia CH_4 na terenie południowej Polski.

Oprócz analizy zmienności czasowej stężenia dwutlenku węgla i metanu w atmosferze Polski Południowej podjęto w ramach pracy analizę zmienności przestrzennej stężenia tych gazów nad kontynentem europejskim. Analiza ta objęła porównanie pomiarów prowadzonych na Kasprowym Wierchu z pomiarami prowadzonymi na innych europejskich „czystych" stacjach pomiarowych. Porównanie to wymagało wypracowania odpowiednich kryteriów klasyfikacji i filtracji danych pomiarowych pochodzących z pomiarów ciągłych stężenia CO_2 i CH_4 metodą chromatografii gazowej prowadzonych na Kasprowym Wierchu.

W ramach niniejszej pracy podjęto również próbę porównania przewidywań zmienności czasowej stężenia dwutlenku węgla w dolnej troposferze, wyznaczonych przy pomocy dostępnych autorowi regionalnych, trójwymiarowych modeli transportu, z wartościami pomiarowymi z Kasprowego Wierchu. Porównanie to objęło lata 2002 i 2003.

1.3. Struktura pracy

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z 6 rozdziałów. Rozdział 1 przedstawia główne cele pracy. W rozdziale 2 omówiono rolę gazów cieplarnianych w atmosferze Ziemi oraz historię ich pomiarów. Przedstawiono aktualny stan sieci pomiarowych gazów cieplarnianych na świecie, jak również scharakteryzowano główne cele monitoringu gazów cieplarnianych. Rozdział 3 opisuje szczegółowo stacje na których wykonywano pomiary stężenia CO_2 i CH_4, wraz z ich charakterystyką meteorologiczną i klimatyczną. W rozdziale 4 omówiono bazę aparaturową, którą posługiwał się autor oraz przedstawiono metodykę pomiarów. Szczególną uwagę zwrócono na problem oceny precyzji i dokładności w pomiarach stężenia dwutlenku węgla i metanu w powietrzu metodą chromatografii gazowej. Rozdział 5 jest głównym rozdziałem pracy i prezentuje zebrany materiał doświadczalny oraz szczegółową analizę zmienności czasowo-przestrzennej stężenia dwutlenku węgla i metanu w obszarze Polski Południowej w okresie 1994-2007. Rozdział 6 stanowi podsumowanie uzyskanych wyników.

1.4. Źródła finansowania badań

Uzyskanie ciągłego, wieloletniego zapisu zmian czasowo-przestrzennych stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze dyskutowanych w niniejszej pracy, obok odpowiedniej infrastruktury pomiarowej, wymaga również stabilnych źródeł finansowania. Uzyskanie przeszło 15-letniego zapisu zmian stężenia głównych gazów cieplarnianych na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch w Tatrach nie byłoby możliwe bez aktywnego udziału Zespołu Fizyki Środowiska WFiIS AGH w projektach badawczych, zarówno krajowych jak i międzynarodowych, dotyczących szeroko pojętej tematyki pomiarów gazów cieplarnianych w atmosferze, dynamiki obiegu węgla w środowisku i jego modyfikacji przez człowieka, jak również wypracowania niezależnych metod kontroli emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Poniżej wymieniono ważniejsze projekty realizowane w przeszłości bądź obecnie realizowane przez Zespół Fizyki Środowiska WFiIS AGH, które na różnych etapach działalności stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu umożliwiły jej funkcjonowanie, jak również umożliwiły prowadzenie pomiarów w środowisku o silnej antropopresji (Kraków):

- Projekt w ramach 4 PR Unii Europejskiej ESCOBA (1997-1999)
- Grant Komitetu badań Naukowych Nr. 6P04G 105 20 (2000 – 2002)
- Projekt w ramach 5 PR Unii Europejskiej METH MONITEUR (2003-2005)
- Projekt w ramach 6 PR Unii Europejskiej CARBOEUROPE-IP (2004-2008)
- Projekt Badawczy Zamawiany Nr. PBZ-MEiN-3/2/2006 (2007-2010)
- Projekt w ramach 6 PR Unii Europejskiej IMECC (2007-2011).

Rozdział 2. Gazy cieplarniane w atmosferze Ziemi

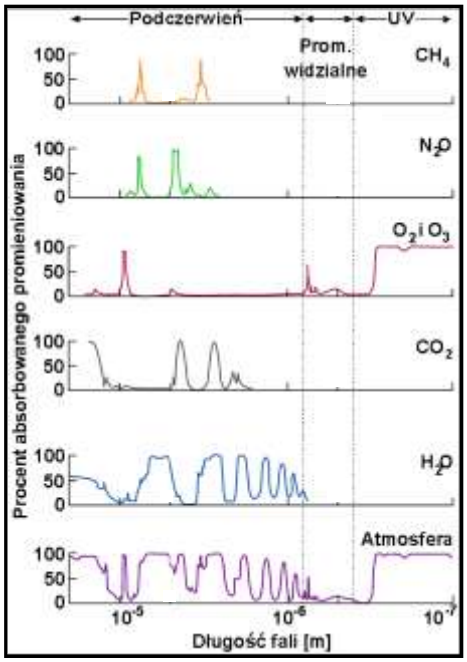
Klimat na Ziemi może być rozpatrywany jako rezultat aktualnego bilansu radiacyjnego układu: powierzchnia Ziemi – atmosfera, który zależy od dopływu energii z zewnątrz a także od wielu procesów zachodzących wewnątrz głównych elementów globalnej geosfery (atmosfera, hydrosfera, litosfera i biosfera) i wzajemnych oddziaływań występujących pomiędzy nimi. Bardzo ważnym zjawiskiem fizycznym, szeroko dyskutowanym w ostatnich latach w kontekście obserwowanego wzrostu stężenia dwutlenku węgla, metanu i innych gazów śladowych w atmosferze, jest efekt cieplarniany. Należy pamiętać, że tzw. naturalny efekt cieplarniany jest konsekwencją istnienia atmosfery ziemskiej. Dzięki niemu temperatura powierzchni Ziemi jest wyższa o około 33^{O}C od tzw. temperatury radiacyjnej, którą panowałaby na powierzchni Ziemi gdyby była ona pozbawiona atmosfery. Bez efektu cieplarnianego najprawdopodobniej nie byłby możliwy rozwój życia na Ziemi w znanej nam formie. Naturalny efekt cieplarniany należy odróżniać od antropogenicznego efektu cieplarnianego, który jest wynikiem ingerencji człowieka we wspomniany wyżej bilans radiacyjny, m.in. poprzez emisje do atmosfery znacznych ilości gazów czynnych w efekcie cieplarnianym. Do wiarygodnej oceny wielkości antropogenicznego efektu cieplarnianego konieczne są m.in. systematyczne obserwacje stężeń głównych gazów cieplarnianych w atmosferze, prowadzone w skali globalnej i regionalnej.

W niniejszym rozdziale przedstawiono rolę jaką odgrywają gazy czynne w efekcie cieplarnianym w kształtowaniu globalnego klimatu na Ziemi. Ponadto przedstawiono historię pomiarów gazów cieplarnianych w atmosferze, a także scharakteryzowano aktualnie istniejące regionalne i globalne sieci pomiarowe.

2.1. Rola gazów cieplarnianych w atmosferze – efekt cieplarniany

Gazy cieplarniane są praktyczne „przeźroczyste" dla promieniowania słonecznego, natomiast silnie absorbują długofalowe promieniowanie emitowane przez powierzchnię Ziemi i dolne partie atmosfery. Widma absorpcyjne głównych gazów cieplarnianych przedstawiono na rys.2.1. Absorpcja promieniowania długofalowego przez gazy cieplarniane wiąże się z reemisją tego promieniowania w kierunkach do i od powierzchni Ziemi. Dodatkowy strumień energii w kierunku powierzchni jest przyczyną obserwowanego wzrostu jej temperatury przy rosnących stężeniach tych gazów w atmosferze. Poszczególne gazy szklarniowe w zróżnicowanym stopniu wpływają na efekt cieplarniany, w zależności od ich stężenia i stopnia absorpcji promieniowania podczerwonego.

Gazem mającym największy udział w efekcie cieplarnianym jest para wodna. Wynika to z szerokiego spektrum pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego przez parę wodną w zakresie bliskiej i dalekiej podczerwieni oraz z jej



Rys.2.1. Widma absorpcyjne gazów cieplarnianych [Aguado i in., 2001].

stężenia w atmosferze (najwyższego wśród wszystkich gazów cieplarnianych). Zawartość pary wodnej w atmosferze charakteryzuje się dużą zmiennością czasową i przestrzenną. W przypadku tego gazu działalność ludzka ma znikomy bezpośredni wpływ na jego zawartość w atmosferze.

Pozostałe gazy cieplarniane takie jak dwutlenek węgla, tlenek węgla, metan, podtlenek azotu, ozon troposferyczny czy freony występują w atmosferze w ilościach śladowych. Udział w efekcie cieplarnianym niektórych gazów wymienionych powyżej przedstawiono w tabeli 2.1.

Tab.2.1. Udział gazów wchodzących w skład atmosfery w naturalnym efekcie cieplarnianym [Kondratyev i in., 1984, Boeker i in., 1995]. W nawiasach podano udział procentowy.

Gaz cieplarniany	**udział w efekcie cieplarnianym**
Para wodna	20,6 K (62,0 %)
Dwutlenek węgla	7,2 K (21,7 %)
Ozon	2,4 K (7,2 %)
Podtlenek azotu	1,4 K (4,2 %)
Metan	0,8 K (2,4 %)
Freony	<0,8 K (<2,4 %)
Razem	**33,2 K**

Stopień oddziaływania danego gazu cieplarnianego na bilans radiacyjny układu powierzchnia Ziemi – atmosfera określa się poprzez tzw. globalny potencjał cieplarniany GWP (Global Warming Potential). Wielkość GWP jest zdefiniowana jako scałkowane w czasie dodatkowe wymuszenie klimatyczne (Integrated Climate Forcing), wynikające z wprowadzenia do atmosfery 1kg lub 1mola gazu cieplarnianego, znormalizowane do takiego samego wymuszenia wynikającego z obecności CO_2 w atmosferze:

$$ICF_i(T) = \int_0^T a_i c_i(t) dt \tag{2.1}$$

$$GWP_i(T) = \frac{ICF_i(T)}{ICF_{CO_2}(T)} \tag{2.2}$$

gdzie: $a_i = dF_i / dc_i$ – dodatkowe wymuszenie radiacyjne wywołane jednostkowym wzrostem stężenia i-tego gazu śladowego (dF_i – zmiana natężenia promieniowania długofalowego),

$c_i(t) = exp(-t/\tau_i)$ – stężenie i-tego gazu o średnim czasie życia w atmosferze τ_i, pozostającego w atmosferze przez czas t,

T – czas, dla którego przeprowadzane są obliczenia (z reguły przyjmuje się 100 lat).

W tabeli 2.2. pokazano przykładowe wartości współczynnika GWP dla różnych gazów i różnych okresów czasowych.

Tab.2.2. Wartości współczynnika GWP dla wybranych gazów czynnych w efekcie cieplarnianym [http://www.ipcc.ch/].

GWP obliczone dla założonego okresu czasu (w latach)				
gaz cieplarniany		**20**	**100**	**500**
Dwutlenek węgla	CO_2	1	1	1
Metan	CH_4	62	23	7
Podtlenek azotu	N_2O	275	296	156
CFC-11	CCl_3F	6300	4600	1600
CFC-12	CCl_2F_2	10200	10600	5200

Podstawowe informacje dotyczące gazów czynnych w efekcie cieplarnianym, zawierających węgiel przedstawiono w tabeli 2.3.

Tab.2.3. Atmosferyczne gazy śladowe zawierające węgiel [Heimann, 1993; WMO, 2006].

Gaz	**Średnie globalne stężenie w atmosferze (2004) [ppm]**	**Masa w atmosferze [GtC]**	**Średni czas przebywania w atmosferze [lata] 1)**
CO_2	377,1	750	3,7
CH_4	1,783	3,6	9,8
CO	0,094	≈0,2	0,17

1) czas przebywania danego gazu w atmosferze obliczony jest jako stosunek jego masy w atmosferze do sumy wszystkich strumieni usuwających go z atmosfery.

Wpływ rozmaitych substancji antropogenicznych na bilans radiacyjny układu Ziemia – atmosfera wyraża się często za pomocą dodatkowego strumienia energii docierającej do jej powierzchni, wynikającego z obecności tych substancji w atmosferze. Strumień ten nazywa się antropogenicznym wymuszeniem radiacyjnym. W tabeli 2.4. zaprezentowano aktualne oceny (dla roku 2005) wielkości antropogenicznego wymuszenia radiacyjnego dla niektórych gazów cieplarnianych [IPCC, 2007]. Sumaryczne wymuszenie radiacyjne pochodzące od wymienionych w tabeli 2.4 gazów wynosiło w 2005 roku około 2,6 W/m^2. Dla porównania, 1 m^2 powierzchni Ziemi otrzymuje średnio 236 W energii. Pojawia się pytanie jaka jest odpowiedź globalnego systemu klimatycznego na dodatkowe wymuszenie radiacyjne wywołane wzrostem stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze. Problem ten jest wciąż przedmiotem intensywnych badań. W ramach globalnego systemu klimatyczne istnieje szereg sprzężeń zwrotnych, zarówno dodatnich jak i ujemnych, w tym wiele wciąż nie do końca rozpoznanych, które wzmacniają bądź osłabiają odpowiedź systemu klimatycznego na dodatkowe wymuszenia radiacyjne mające swoje źródło w technologicznej działalności człowieka.

Tab.2.4. Globalne wartości antropogenicznych wymuszeń radiacyjnych w 2005 roku dla wybranych gazów cieplarnianych [IPCC, 2007]. W nawiasach podano oceny niepewności wyznaczenia wartości wymuszeń (odpowiednio minus i plus jedno odchylenie standardowe).

Typ wymuszenia radiacyjnego	**Wielkość wymuszenia radiacyjnego w 2005 roku [W/m^2]**
Dwutlenek węgla	1,66 (1,49 do 1,83)
Metan	0,48 (0,43 do 0,53)
Podtlenek azotu	0,16 (0,14 do 0,18)
Związki chlorowcowe (freony)	0,34 (0,31 do 0,37)

Gazy cieplarniane w znacznej części są związkami zawierającymi węgiel (CO_2, CH_4, CO) i dlatego duże znaczenie dla poznania mechanizmów sterujących efektem cieplarnianym ma zrozumienie procesów wpływających na obieg tego pierwiastka w przyrodzie. W środowisku naturalnym węgiel podlega ciągłej wymianie między czteroma głównymi rezerwuarami tego pierwiastka: litosferą, atmosferą, oceanem światowym i biosferą, przy czym wymiana ta zachodzi głównie pod postacią dwutlenku węgla. Główne procesy wpływające na stężenie CO_2 w atmosferze to:

- wymiana z biosferą lądową poprzez procesy oddychania, fotosyntezy i rozkładu materii organicznej,
- wymiana dwutlenku węgla z oceanem światowym, kontrolowana przez procesy fotosyntezy, rozpuszczania i odgazowywania,
- wycinanie lasów co jest równoznaczne ze zmniejszeniem rezerwuaru biosfery lądowej, zdolnej do pochłaniania CO_2,
- pożary lasów,
- erupcje wulkaniczne,
- emisje pochodzenia antropogenicznego: spalanie paliw kopalnych oraz biomasy, a także produkcja cementu.

Główne procesy odpowiedzialne za usuwanie dwutlenku węgla z atmosfery to fotosynteza realizowana przez biosferę kontynentalną i oceaniczną. oraz rozpuszczanie w wodach oceanu światowego. Drugim obok dwutlenku węgla gazem biorącym udział w cyklu węglowym jest metan. Podstawowe procesy wpływające na jego stężenie w atmosferze to:

- beztlenowy rozkład materii organicznej (główne emitery to bagna i torfowiska),
- hodowla bydła i trzody chlewnej – fermentacja jelitowa,
- wysypiska śmieci,
- górnictwo węgla kamiennego i ropy naftowej,
- dystrybucja gazu ziemnego,
- spalanie biomasy,
- termity,
- uprawa ryżu.

Z atmosfery metan usuwany jest głównie w reakcjach z występującymi w niej wolnymi rodnikami OH^*.

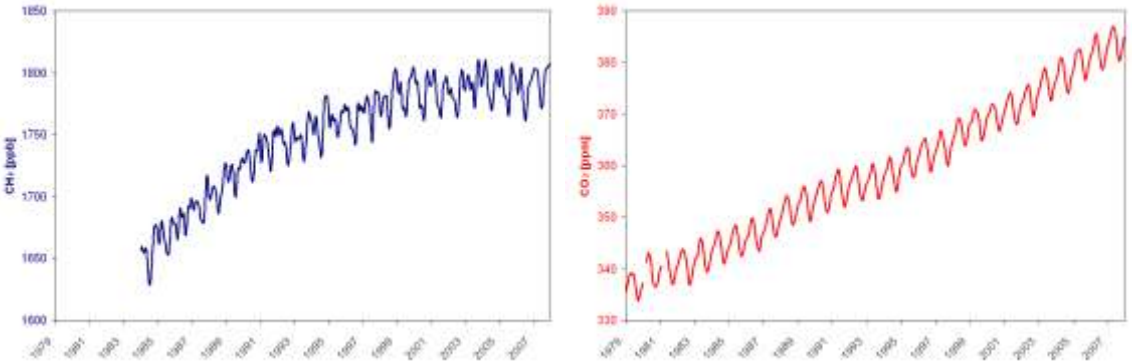
Człowiek ingeruje w naturalny obieg węgla przede wszystkim poprzez wprowadzanie do atmosfery znacznych ilości CO_2 i CH_4. Zarówno dwutlenek węgla jak i metan mają na tyle długi czas przebywania w atmosferze w porównaniu z czasem mieszania atmosfery, że ich stężenie jest w przybliżeniu stałe w skali całego globu. Natomiast w skali regionalnej (np. obszar kontynentu europejskiego), bądź lokalnej (np. obszar dużej aglomeracji miejskiej) obserwowane są znaczne zmiany w koncentracji tych i innych gazów śladowych. Badanie przestrzennej niejednorodności stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze dostarcza informacji o rozkładzie źródeł i absorbentów tych gazów, a także o mechanizmach kontrolujących ich transport pomiędzy atmosferą i innymi rezerwuarami.

2.2. Historia pomiarów gazów cieplarnianych w atmosferze

Działalność człowieka od początku tzw. epoki przemysłowej (ok. 150 lat temu) zaczęła znacząco wpływać na naturalny obieg węgla. Emisje antropogeniczne CO_2 do atmosfery przyczyniły się do wzrostu koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze do poziomu nie obserwowanego w ciągu ostatnich 800 tys. lat [Brook, 2008] (wzrost o ponad 30% w stosunku do stanu sprzed epoki przemysłowej [Keeling, 2008]). Ponadto, tak duże tempo wzrostu stężenia CO_2 w ciągu ostatnich 150 lat nie było obserwowane nigdy wcześniej.

Problemem zmian bilansu radiacyjnego Ziemi pod wpływem wzrostu stężenia CO_2 w atmosferze zainteresował się jako pierwszy szwedzki chemik Svante August Arrhenius pod koniec XIX w. Wyniki, które uzyskał wskazywały na wzrost temperatury o ok. 5 ^{O}C na skutek podwojenia koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze. Ocenił on, że koncentracja CO_2 wzrośnie do tego poziomu po 3.5 tysiącach lat.

Pierwsze stacje na których rozpoczęto regularne pomiary stężenia dwutlenku węgla w atmosferze rozpoczęły działalność w latach 50-tych ub. wieku. Były to: stacja na biegunie południowym (1957r.) i stacja Mauna Loa na Hawajach (1958r.) [WMO, 1990]. Na rys.2.3. przedstawiono zapis zmian stężenia metanu w latach 1984-2007 oraz dwutlenku węgla w latach 1979-2007 na stacji Mauna Loa [GLOBALVIEW-CH4, 2008; GLOBALVIEW-CO2, 2008].



Rys.2.3. Zapis zmian stężenia metanu (panel lewy) i dwutlenku węgla (panel prawy) na stacji Mauna Loa na Hawajach. Źródło danych: [GLOBALVIEW-CH4, 2008; GLOBALVIEW-CO2, 2008].

W Polsce systematyczne pomiary stężenia gazów cieplarnianych jak i składu izotopowego niektórych z nich (CO_2, CH_4) prowadzone są przez Zespół Fizyki Środowiska działający w strukturze Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pierwsze badania zmienności składu izotopowego dwutlenku węgla w aglomeracji krakowskiej zostały wykonane w 1975 roku [Florkowski i in., 1979]. Równocześnie prowadzone były pomiary składu izotopowego CO_2 w pobliżu dróg [Grabczak i in., 1980]. Regularne pomiary w aglomeracji miejskiej Krakowa rozpoczęto w roku 1983. Badania obejmowały zarówno pomiary składu izotopowego ($\delta^{13}C$ i $\delta^{14}C$) jak również pomiary stężenia CO_2 [Kuc, 1991]. W 1994 roku zapoczątkowano pomiary stężenia i składu izotopowego dwutlenku węgla w wysokogórskim obserwatorium meteorologicznym na Kasprowym Wierchu. W kwietniu 2005 roku rozpoczęto systematyczny pobór prób powietrza atmosferycznego do analiz stężenia gazów cieplarnianych w obserwatorium meteorologicznym na Śnieżce w Karkonoszach.

Pierwsze próby ograniczenia emisji gazów cieplarnianych (freonów) do atmosfery podjęto w tzw. Protokole Montrealskim z 1978 roku. Ważnym krokiem w historii badań klimatu było powołanie do życia w

1988 roku przez Światową Organizację Meteorologiczną WMO (World Meteorological Organization) oraz Program Narodów Zjednoczonych ds. Środowiska UNEP (United Nations Environment Programme) Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Głównym celem tego zespołu jest dokonywanie systematycznych przeglądów postępu badań nad klimatem Ziemi i jego zmianami w różnych skalach czasu. Najszerzej znanym przejawem aktywności IPCC są publikowane cyklicznie raporty o stanie klimatu. IPCC nie prowadzi własnych badań naukowych lecz dokonuje syntezy prac publikowanych w literaturze naukowej.

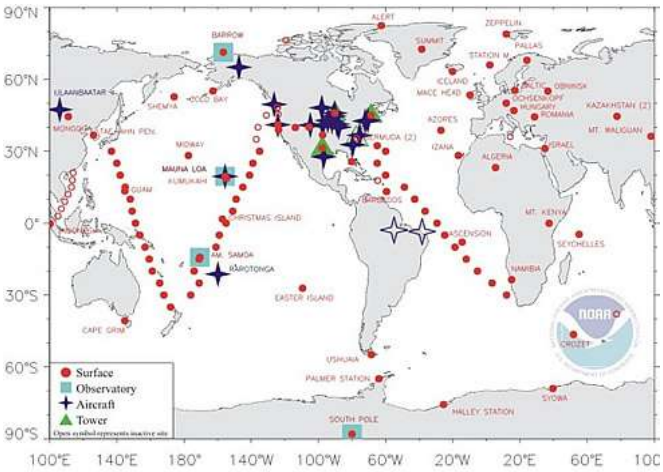
Działania dotyczące ograniczenia emisji do atmosfery gazów czynnych w efekcie cieplarnianym były tematem rozmów na tzw. „Szczycie Ziemi" w Rio de Janeiro, który odbył się w czerwcu 1992 roku. Na konferencji tej przyjęto m.in. Ramową Konwencję w Sprawie Zmian Klimatu (FCCC), która stanowi uzupełnienie Protokołu Montrealskiego postanowieniami w kwestii zmniejszenia emisji CO_2, CH_4 i N_2O.

Zapobieganie nadmiernym zmianom klimatu na naszym globie niesie za sobą liczne wyzwania z którymi społeczność światowa będzie się musiała zmierzyć. Niewątpliwie wiązać się z tym będzie konieczność poniesienia ogromnych nakładów finansowych. Perspektywa taka przyczyniła się do podpisania przez różne kraje ogólnoświatowej deklaracji ustabilizowania i ograniczenia emisji gazów czynnych w efekcie cieplarnianym. Dokument ten znany jest jako Protokół z Kioto i został sformułowany w roku 1997. Zakłada on ograniczenie emisji CO_2 i pozostałych gazów cieplarnianych do poziomu z roku 1990, czyli w skali całego globu średnio o 5%. Zapis w protokole stanowi, iż ustabilizowanie emisji ma nastąpić najpóźniej do roku 2012. Aby dokument ten rzeczywiście wszedł w życie i zaczął obowiązywać, powinny go podpisać kraje odpowiedzialne za co najmniej 55% łącznej emisji dwutlenku węgla. Do tej pory protokół ratyfikowały 122 państwa których łączny wkład do światowej emisji wynosi obecnie 44,2%. Stany Zjednoczone Ameryki będące największym emiterem (36,1%) nie zgadzają się z zawartymi w tym dokumencie postanowieniami i nie zamierzają go ratyfikować [http://unfccc.int/].

2.3. Globalne i regionalne sieci pomiarowe

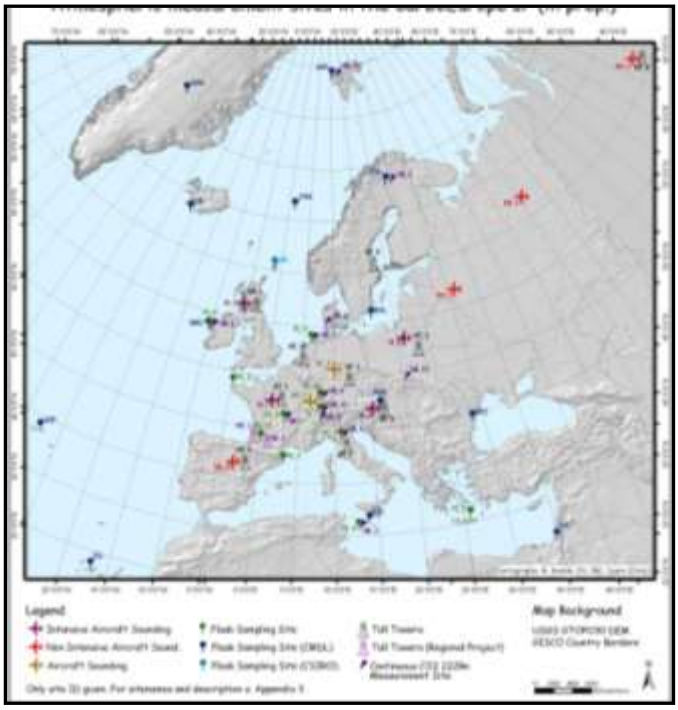
Na świecie funkcjonuje wiele stacji pomiarowych prowadzących monitoring stężenia gazów czynnych w efekcie cieplarnianym. Największymi ośrodkami zbierającymi dane z wielu miejsc rozrzuconych po całym globie są NOAA w Stanach Zjednoczonych, międzynarodowa organizacja WMO, WDCGG w Japonii oraz CSIRO w Australii.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) jest największą na świecie organizacją rządową (USA) zajmującą się m.in. wdrażaniem, prowadzeniem i koordynowaniem badań dotyczących zmian



Rys.2.4. Lokalizacja stacji pomiarowych i miejsc poboru próbek przez NOAA [http://www.cmdl.noaa.gov/].

środowiska naturalnego. Prowadzi ona dwa rodzaje pomiarów: pomiary dyskretne na powierzchni kontynentów i oceanów oraz z samolotów, jak również kwazi-ciągłe pomiary w stałych obserwatoriach a także na wieżach wysokościowych. Najbliższym Polsce punktem pomiarowym NOAA jest stacja na Morzu Bałtyckim. Sieć pomiarową NOAA pokazuje rys.2.4.



Rys.2.5. Stacje pomiaru stężeń gazów cieplarnianych działające w ramach zintegrowanego projektu badawczego CarboEurope-IP [www.carboeurope.org]

W Europie badania związane z gazami cieplarnianymi prowadzą instytucje i jednostki naukowe poszczególnych krajów. Prace te koordynowane są na poziomie Unii Europejskiej poprzez ogłaszanie projektów badawczych skupiających zespoły naukowe z poszczególnych krajów. Przykładem takich projektów jest projekt METH-MONITEUR (Methane Monitoring in the European region) czy też zakończony niedawno projekt CARBOEUROPE-IP (Assessment of the European Terrestrial Carbon Balance). Stacje pomiaru gazów cieplarnianych działające w ramach projektu CARBOEUROPE-IP pokazano na rys.2.5. W październiku 1990 Światowa Organizacja Meteorologiczna (WMO) utworzyła Światowe Centrum Danych dla Gazów Szklarniowych (WDCGG – World Data Centre for Greenhouse Gases) w Japońskiej Agencji Meteorologicznej (JMA) w Tokio, w celu zbierania, przechowywania oraz zarządzania danymi dotyczącymi gazów cieplarnianych.

Sieci monitoringu gazów cieplarnianych działające obecnie w skali całego globu dostarczają przede wszystkim informacji o czasowo-przestrzennym rozkładzie stężeń tych gazów w skali globalnej. Pozwalają one śledzić na bieżąco wahania tego rozkładu oraz dokumentują długoterminowe trendy zmian stężenia tych gazów cieplarnianych które odgrywają kluczową rolę w antropogenicznym efekcie cieplarnianym (CO_2, CH_4, N_2O). Dane pomiarowe zbierane w ramach sieci monitoringowych są podstawą modelowania obiegu węgla w różnych skalach przestrzennych, z wykorzystaniem trójwymiarowych modeli transportu. Stanowią one również istotne źródło informacji dla rozwijanych intensywnie globalnych modeli klimatycznych w ramach których prognozuje się ewolucję klimatu Ziemi w najbliższych dziesięcioleciach [IPCC, 2007].

Ważną inicjatywą na gruncie europejskim jest tworzenie Zintegrowanej Sieci Obserwacji Obiegu Węgla (ICOS – Integrated Carbon Observing System). Zadaniem tej sieci będzie śledzenie zmian obiegu węgla na kontynencie europejskim poprzez regularne obserwacje naziemne, pomiary na wieżach i z samolotów oraz rozwój regionalnych modeli transportu węgla [icos-infrastructure.ipsl.jussieu.fr].

Istotnym uzupełnieniem pomiarów i obserwacji zmian w obiegu węgla prowadzonych z powierzchni Ziemi są obserwacje satelitarne. W ostatnich kilku latach Stany Zjednoczone oraz Japonia przygotowały dwa wyspecjalizowane obserwatoria satelitarne o komplementarnym programie obserwacyjnym (OCO – Orbiting Carbon Observatory oraz GOSAT – Greenhouse Gases Observing Satellite). Ich głównym zadaniem miało

być śledzenie rozkładu stężenia głównych gazów cieplarnianych w atmosferze z precyzją porównywalną z pomiarami naziemnymi. Satelita GOSAT został umieszczony na orbicie w styczniu 2009 [www.gosat.nies.go.jp/index_e.html]. Niestety, wprowadzenie na orbitę satelity OCO pod koniec lutego 2009 nie powiodło się i satelita spłonął w atmosferze [oco.jpl.nasa.gov].

Rozdział 3. Charakterystyka obszaru badań

Badania prowadzone były przez autora pracy na dwóch stacjach tzw. „czystych" (stacje wysokogórskie Kasprowy Wierch i Śnieżka), oraz w środowisku o dużej antropopresji (Kraków). Oprócz tego zbierano również informacje na temat regionalnego rozkładu stężenia CH_4 w atmosferze na terenie południowej Polski ze szczególnym uwzględnieniem Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, jako dużego emitera tego gazu (pomiary prowadzono na odcinku Kraków – Wrocław). Położenie stałych punktów pomiarowych, oraz trasy pomiarów rozkładu przestrzennego stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery na mapie Polski przedstawiono na rys.3.1.

Rys.3.1. Lokalizacja punktów w których prowadzono systematyczne pomiary stężenia gazów cieplarnianych na terenie południowej Polski (fot. M. Zimnoch, G. Baran, Ł. Chmura). Czerwoną strzałką zaznaczono trasę Kraków – Wrocław, na której prowadzono pomiary rozkładu przestrzennego stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery.

Prezentowana praca nie stanowi wyczerpującego opisu wszystkich pomiarów zmienności czasowo-przestrzennej gazów czynnych w efekcie cieplarnianym, prowadzonych w Zespole Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Koncentruje się ona na wszechstronnej analizie zmienności czasowo-przestrzennej metanu i dwutlenku węgla. Gazy te wnoszą największy wkład do efektu cieplarnianego. Należy podkreślić, iż na wymienionych wyżej stacjach, oprócz stężenia CO_2 i CH_4, mierzono również szereg innych wielkości (pełne zestawienie zamieszczono w tabeli 3.1.).

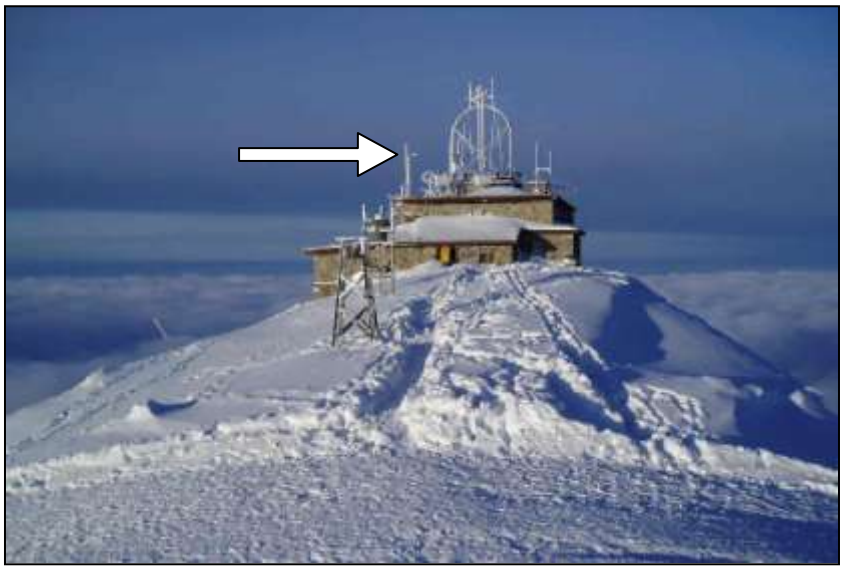
Tab.3.1. Zestawienie rodzajów i zakresu czasowego pomiarów prowadzonych na stacjach Kasprowy Wierch, Śnieżka i Kraków.

Stacja pomiarowa	Położenie	Mierzone związki	Okres obserwacji i typ danych
Kasprowy Wierch	49°14'N, 19°59'E, 1989m n.p.m.	CO_2	1994 – 1996 – średnie tygodniowe (próby powietrza zbierane do aluminiowych worków) od 1996 – pomiar ciągły od 1994 – próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		CH_4	1994 – 1997 – średnie tygodniowe (próby powietrza zbierane do aluminiowych worków) od 1996 – pomiar ciągły od 1994 – próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		SF_6	1994 – 1997 – średnie tygodniowe (próby powietrza zbierane do aluminiowych worków) 1996 – 2003 – pomiar ciągły 2003 – 2006 – próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		N_2O	od 2003 – pomiar ciągły od 2006 – próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		CO	od 2003 – próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		H_2	od 2006 – próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		$\delta^{13}C$ (CO_2)	od 1994 – próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		$\delta^{18}O$ (CO_2)	j.w.
Śnieżka	50°44'N, 15°44'E, 1602m n.p.m.	CO_2	od 2005 - próby chwilowe pobierane raz na dwa tygodnie do szklanych kuwet
		CH_4	j.w.
		N_2O	j.w.
		CO	j.w.
		H_2	j.w.
		$\delta^{13}C$	j.w.
		$\delta^{18}O$	j.w.
Kraków	50°04'N, 19°55'E, 220m.n.p.m.	CO_2	od 2003 – pomiar ciągły
		CH_4	od 2003 – pomiar ciągły
		SF_6	2003 – 2006 – pomiar ciągły
		N_2O	od 2006 – pomiar ciągły
		CO	od 2003 – pomiar ciągły
		H_2	od 2006 – pomiar ciągły

3.1. Stacja wysokogórska KASLAB na Kasprowym Wierchu

Wysokogórska stacja pomiaru gazów cieplarnianych KASLAB mieści się w budynku obserwatorium meteorologicznego IMGW na Kasprowym Wierchu (współrzędne geograficzne: 49°14'N, 19°59'E, 1989 m n.p.m.). Obserwatorium meteorologiczne na Kasprowym Wierchu jest jednym z ogniw Systemu Wysokogórskich Obserwatoriów Europy, a z racji swojej lokalizacji w nie zaburzonym środowisku kwalifikuje się również do sieci stacji referencyjnych WMO (tzw. Reference Climatological Station) [www.imgw.pl].

Budowę kamiennego budynku, w którym mieści się obserwatorium ukończono w roku 1938. Jest on ogrzewany elektrycznie i nie posiada instalacji gazowej. Jedynym urządzeniem na paliwo płynne w obrębie budynku stacji jest aktualnie generator prądotwórczy zainstalowany tam w 2006r przez pracowników IMGW. Używa się go do zasilania aparatury pomiarowej w przypadku chwilowych przerw w dostawie prądu. W bezpośrednim sąsiedztwie obserwatorium pozostaje jedynie położony około 30m niżej budynek górnej stacji kolejki linowej PKL na Kasprowy Wierch. Ogólny widok budynku obserwatorium pokazano na rys.3.2.



Rys.3.2. Budynek obserwatorium wysokogórskiego IMGW na Kasprowym Wierchu wraz z zaznaczonym punktem poboru powietrza do analiz stężeń gazów śladowych i składu izotopowego atmosferycznego CO_2 (biała strzałka).

Szczyt Kasprowego Wierchu leży w głównej grani tatrzańskiej, w odległości około 1 km od granicy między Tatrami Zachodnimi a Tatrami Wysokimi, około 400 m powyżej górnej granicy lasu. Jest on otoczony czterema dolinami: od zachodu Kotłem Goryczkowym, od północy Doliną Suchą Kasprową, od wschodu Doliną Stawów Gąsienicowych, od południa należącą do Słowacji Doliną Cichą. Miastem najbliższym Kasprowemu jest położone 6 km na północ i około jednego kilometra poniżej Zakopane, które liczy obecnie około 27,5 tysiąca mieszkańców [www.zakopane.pl]. Zakopane jest najbardziej znanym górskim kurortem wypoczynkowym w Polsce. Stąd też liczba osób przebywających pod Tatrami zwiększa się nawet kilkukrotnie w okresie wakacji i ferii zimowych. W mieście i okolicznych wioskach podhalańskich dominuje niska zabudowa jednorodzinna, a domy w znacznej większości nadal ogrzewane są piecami węglowymi. W związku z tym mamy do czynienia ze stosunkowo dużą emisją antropogenicznego CO_2 w miesiącach zimowych.

Laboratorium KASLAB pomiaru gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu powstało w 1994 roku w wyniku trójstronnej współpracy Pracowni Chromatografii Gazowej Instytutu Fizyki Jądrowej, Zakładu Fizyki Środowiska WFiIS AGH oraz Instytutu Fizyki Środowiska Uniwersytetu w Heidelbergu. Aparaturę używaną do pomiarów gazów cieplarnianych umieszczono w jednym z pokoi obserwatorium zaopatrzonym w wentylację wyciągową. Pokój pomiarowy jest wynajmowany odpłatnie od Krakowskiego Oddziału IMGW, który jest właścicielem budynku obserwatorium meteorologicznego na Kasprowym Wierchu i prowadzi tam regularne pomiary parametrów meteorologicznych. Analizowane powietrze zasysane jest poprzez ogrzewaną czerpnię wyprowadzoną około 2 m ponad dach obserwatorium (rys.3.2.).

Pomiary stężeń gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu początkowo były finansowane ze środków Fundacji Polsko-Niemieckiej. Przez pierwsze dwa lata działalności stacji powietrze było pompowane ze stałym przepływem z dachu budynku Obserwatorium IMGW do 100-litrowych worków z folii aluminiowej. Pod koniec każdego tygodnia część powietrza z worków przepompowywano do szklanych kuwet. Kuwety wysyłano do Instytutu Fizyki Środowiska w Heidelbergu (IFS UH) gdzie wykonywane były analizy stężeń głównych gazów cieplarnianych (CO_2 i CH_4). Od roku 1996 rozpoczęto ciągłe pomiary stężenia CO_2, CH_4 i SF_6 za pomocą automatycznego chromatografu gazowego Hewlett Packard 5890, będącego własnością Zakładu Fizyki Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Aby umożliwić prawidłową pracę układu pomiarowego, razem z chromatografem zostało zakupionych w owym czasie 5 butli zawierających standardy powietrza o znanych koncentracjach gazów śladowych.

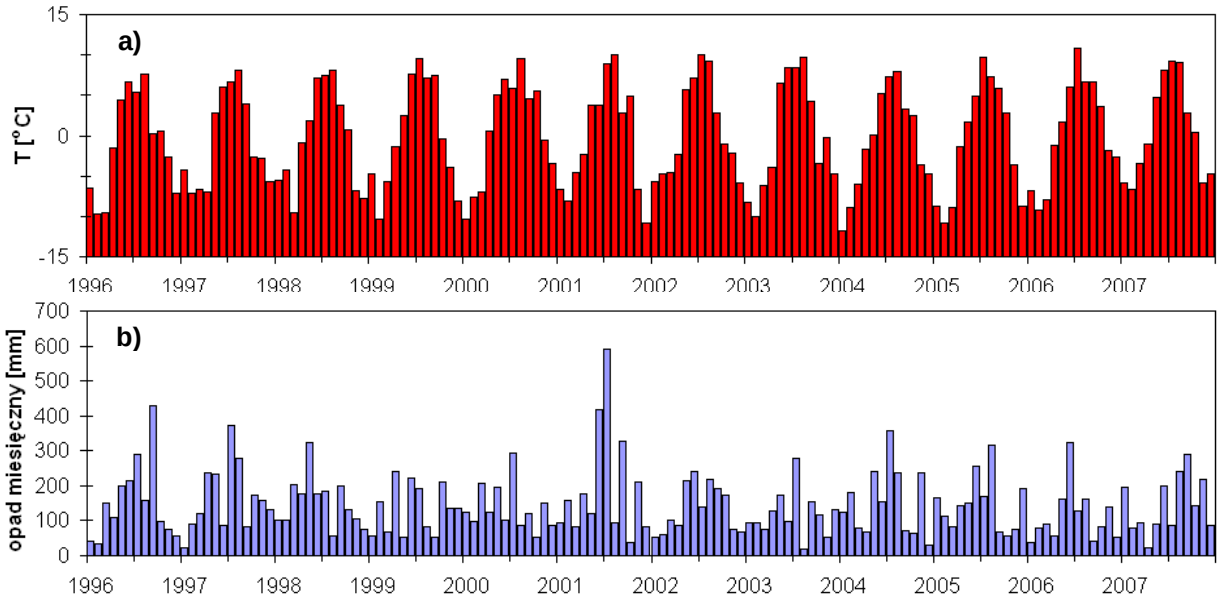
W latach 1996-2000 pomiary na Kasprowym Wierchu prowadzone były jako część projektu ESCOBA (European Study of Carbon in Ocean, Biosphere and Atmosphere) realizowanego w ramach IV Ramowego Programu Unii Europejskiej. Równocześnie z pomiarami ciągłymi zaczęto pobierać próbki powietrza do szklanych kuwet o pojemności jednego litra. Powietrze to analizowano następnie zarówno pod względem koncentracji głównych gazów cieplarnianych jak i składu izotopowego dwutlenku węgla. Początkowo pomiary w kuwetach wykonywano w IFS UH [Różański, 2003], a następnie w Zakładzie Fizyki Środowiska w Krakowie.

Od 2000 roku do chwili obecnej pomiary na Kasprowym Wierchu prowadzone były w ramach następujących projektów: (i) projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych Nr. 6P04G 105 20 (2001-2003), (ii) projekt METHMONITEUR (Methane Monitoring in the European region) realizowany w ramach V Programu Ramowego UE (2003-2005), (iii) projekt CARBOEUROPE-IP (Assessment of the European Terrestrial Carbon Balance) realizowany w ramach VI Programu Ramowego UE (2004-2008) oraz (iv) projekt IMECC (Infrastructure for Measurement of the European Carbon Cycle) realizowany w ramach VI Programu Ramowego UE (2007-2011).

3.1.1. Meteorologia i klimat rejonu Kasprowego Wierchu

Klimat Tatr jest typowym klimatem wysokogórskim strefy umiarkowanej. Charakterystyczne dla niego są duże wahania temperatury. Średnia roczna temperatura dla Kasprowego Wierchu wynosi -0,8^{o}C, podczas gdy dla Zakopanego 4,9^{o}C, a dla Łomnicy (2632m.n.p.m.) -3,8^{o}C (Dane z okresu 1951-2007 [www.imgw.pl, cdo.ncdc.noaa.gov]). Najwyższa zanotowana w tym okresie czasu temperatura na Kasprowym Wierchu wyniosła 23,0^{O}C, a najniższa -30,2^{O}C. Zapis zmian temperatury (średnie miesięczne) w latach 1996-2007 na Kasprowym Wierchu pokazano na rys.3.3.a). Najcieplejszym miesiącem jest lipiec (średnia 7,5^{O}C), zaś najzimniejszym luty (średnia -8,6^{O}C). Charakterystycznym zjawiskiem meteorologicznym są poprzedzające burzę i wiatr halny gwałtowne spadki ciśnienia. Wilgotność względna w Tatrach jest duża, a w wyższych partiach ulega częstym i znacznym wahaniom. Najwięcej dni słonecznych obserwuje się w porze zimowej. Bardzo częstym zjawiskiem, dodatkowo nasilającym się wiosną i jesienią, są mgły występujące w rejonach szczytowych. Wraz ze wzrostem wysokości okres zimowy wydłuża się z 5 do 7 miesięcy, a na najwyższych szczytach Tatr może trwać nawet do 9 miesięcy. Wiosna rozpoczyna się gwałtownie (w związku z cyrkulacja fenową), jest wietrzna i charakteryzuje się znacznymi skokami ciśnienia i temperatury. Lata zazwyczaj są

krótkie i chłodne, z obfitymi opadami deszczu (w najwyższych partiach gór zdarzają się zamiecie śnieżne). Zapis wysokości miesięcznych opadów w latach 1996-2007 przedstawiono na rys.3.3.b) [cdo.ncdc.noaa.gov]. Jesień zazwyczaj jest słoneczna (najmniejsza ilość opadów we wrześniu), noce są chłodne i obserwowane są duże wahania dobowe temperatury. Częstym zjawiskiem w tej porze roku jest wiatr halny. Z wieloletnich pomiarów meteorologicznych prowadzonych na terenie Tatr wynika, że ich północna strona ma klimat surowszy i bardziej wilgotny, natomiast południowa łagodniejszy i suchszy.



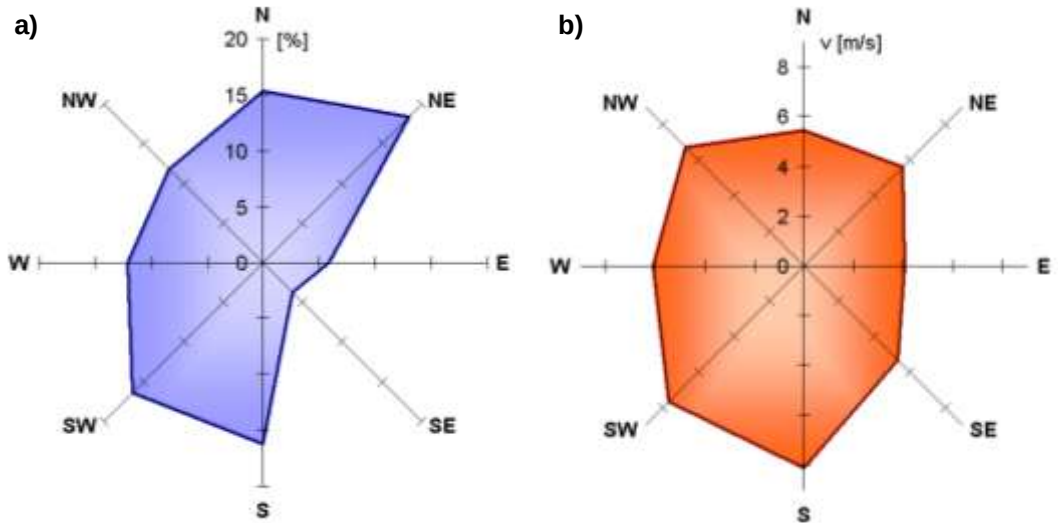
Rys.3.3. a) Zapis średnich miesięcznych temperatur na Kasprowym Wierchu w latach 1996-2007. **b)** Zapis wysokości miesięcznych opadów na Kasprowym Wierchu w latach 1996-2007 [cdo.ncdc.noaa.gov].

Wpływ lokalnych warunków meteorologicznych i cyrkulacji atmosferycznej na pomiary na Kasprowym Wierchu

Istotnym zjawiskiem wpływającym na cyrkulację mas powietrza jest inwersja temperatury. Polega ono na wzroście temperatury z wysokością. Warstwę powietrza w której zachodzi to zjawisko nazywa się warstwą inwersyjną. Warstwy inwersyjne hamują pionową wymianę ciepła, pary wodnej i innych składników atmosfery. Dlatego też określenie stanu równowagi atmosfery ma decydujące znaczenie przy ocenie parametrów transportu gazów śladowych z miejsca emisji do miejsca pomiaru.

Charakterystyczna rzeźba terenu górskiego, rozmieszczenie grzbietów i dolin, przyczynia się do znacznych zmian kierunku i prędkości wiatru w stosunku do tzw. wolnej atmosfery. Dodatkowo w Tatrach występuje lokalna cyrkulacja górsko-dolinna powodowana różnicami w dobowym przebiegu nagrzewania i ochładzania dolin i stoków górskich. Z taką sytuacją mamy do czynienia np. w przypadku doliny Bystrej w Kuźnicach, gdzie latem w godzinach południowych występuje „bryza dolinna" wiejąca w kierunku Kasprowego Wierchu, zmieniająca się pod wieczór w chłodną „bryzę górską". Kierunek i prędkość wiatru wpływają na dynamikę atmosfery w skali lokalnej, a co za tym idzie również na stężenie gazów śladowych mierzonych na stacji. Taka sytuacja jest spowodowana ukształtowaniem terenu oraz położeniem Kasprowego Wierchu u zbiegu walnych dolin tatrzańskich. Średnią częstość występowania wiatrów z danych kierunków

(wyrażoną w procentach), w latach 1996-2006, jak również średnie prędkości wiatrów dla Kasprowego Wierchu z poszczególnych sektorów przedstawiono na rys.3.4. Pokazuje on istotną przewagę wiatrów wiejących z sektora północnego (15,3 %) i północno-wschodniego (18,5 %), oraz południowego (16,2 %) i południowo-zachodniego (16,4 %). Największe średnie prędkości wiatru notuje się dla sektorów południowego i południowo-zachodniego (odpowiednio 8,1 m/s i 7,7 m/s). W rozważanym okresie (1996-2006) okresy ciszy na Kasprowym Wierchu stanowiły zaledwie 1,2 %.



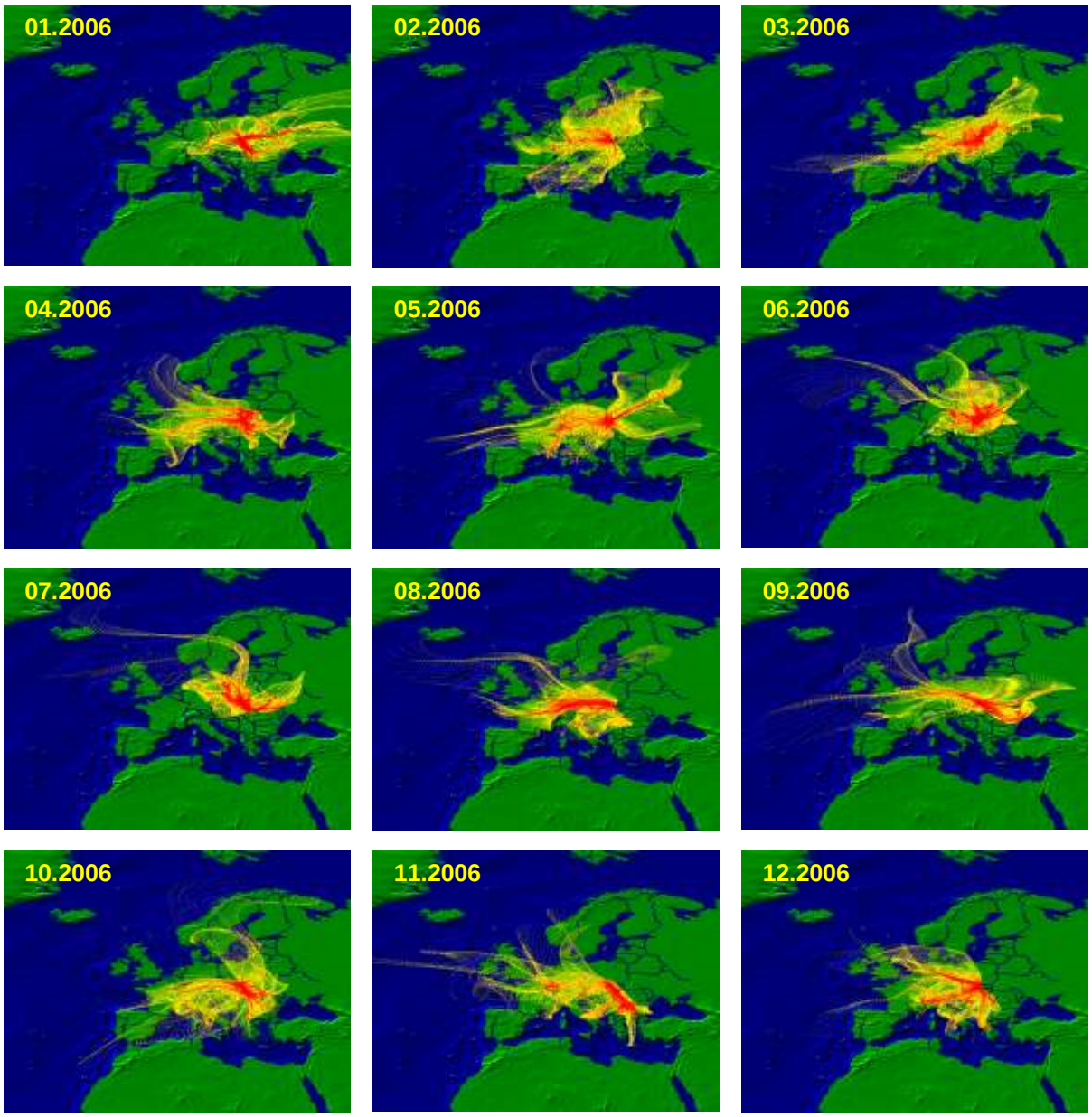
Rys.3.4. a) Średnia częstość występowania poszczególnych kierunków wiatru na Kasprowym Wierchu w okresie 1996-2006. Okres bezwietrzny stanowi 1,2 % rozważanego przedziału czasowego. **b)** Rozkład średniej prędkości wiatru w zależności od jego kierunku [cdo.ncdc.noaa.gov].

Z punktu widzenia analizy stężenia gazów cieplarnianych mierzonych w laboratorium na Kasprowym Wierchu ważne jest możliwie precyzyjne określenie sytuacji meteorologicznych wspomagających transport lokalnie wyemitowanych gazów w kierunku stacji pomiarowej.

Podstawowymi parametrami meteorologicznymi wpływającymi na cyrkulację lokalną w rejonie Kasprowego Wierchu, a co za tym idzie również na pomiary stężenia i składu izotopowego gazów cieplarnianych, są rozkład temperatura z wysokością (stratyfikacja termiczna najniższych warstw atmosfery daje nam informację czy w danej chwili zachodzi zjawisko inwersji czy też nie) oraz siła i kierunek wiatru. Wiatry północne transportują w stronę szczytu zanieczyszczenia jak również powietrze wzbogacone w gazy śladowe (CH_4, CO_2) z obszaru Podhala i Zakopanego.

Oprócz pomiarów meteorologicznych bardzo użytecznym narzędziem w badaniach dotyczących dynamiki transportu w atmosferze są tzw. trajektorie wsteczne. Są to obliczane za pomocą trójwymiarowych, numerycznych modeli transportu historie danej masy powietrza. Trajektoria wsteczna opisuje położenie w przeszłości środka masy paczki powietrza, która w danym momencie znalazła się w określonym punkcie przestrzeni. Na rys.3.5. pokazano zestawienie trajektorii wstecznych dla Kasprowego Wierchu wyliczonych za pomocą programu HYSPLIT [www.arl.noaa.gov]. Do przeprowadzenia obliczeń użyto zestawu danych meteorologicznych NCEP/NCAR RE-ANALYSIS pobranych z tej samej strony co program HYSPLIT. Każda trajektoria wsteczna obrazuje położenie paczki powietrza, która w danym momencie znalazła się

bezpośrednio nad Kasprowym Wierchem, do 96 godzin wstecz. Trajektorie wykreślono w odstępach co godzinę dla całego roku 2006, następnie podzielono je na poszczególne miesiące i przedstawiono na tle mapy Europy. Kształt uzyskanych obrazów wskazuje, iż Kasprowy Wierch w przeważającej części znajduje się pod wpływem mas powietrza znad Europy Centralnej i Zachodniej. Jedynie w styczniu 2006 można było zauważyć zdecydowaną przewagę powietrza napływającego znad terytorium Rosji. W pozostałych miesiącach udział mas powietrza ze wschodu, rejestrowanych na Kasprowym Wierchu w 2006 roku był znacznie mniejszy,



Rys.3.5. Trajektorie wsteczne mas powietrza docierającego nad Kasprowy Wierch przedstawione dla poszczególnych miesięcy 2006 roku, obliczone za pomocą modelu HYSPLIT [www.arl.noaa.gov]. Do przeprowadzenia obliczeń użyto zestawu danych meteorologicznych NCEP/NCAR RE-ANALYSIS pobranych z tej samej strony. Każdy miesiąc zawiera zestaw trajektorii wstecznych sięgających 96 godzin wstecz, obliczonych z częstotliwością co godzinę.

a czasami wręcz żaden (miesiące sierpień, listopad i grudzień). Rys.3.5. nie zawiera informacji o wysokości na jakiej transportowana była dana masa powietrza, która w określonym czasie znalazła się nad punktem końcowym. Użyty tutaj model HYSPLIT podaje również tę informację, która powinna być brana pod uwagę przy okazji analizy czasowej zmienności stężenia głównych gazów cieplarnianych. Z punktu widzenia obserwacji globalnych zmian stężenia gazów cieplarnianych szczególnie interesujące jest wybranie momentów, kiedy punkt obserwacyjny był pod wpływem mas powietrza docierających tam znad odległych obszarów, na drodze transportu poprzez wysokie partie atmosfery. Wyłowienie takich sytuacji gwarantuje nam, iż mierzymy sygnał regionalny koncentracji gazów cieplarnianych, wolny od emisji lokalnych. Z drugiej strony, wyodrębnienie przypadków gdy powietrze docierające nad Kasprowy Wierch przebywało przez dłuższy okres nad obszarami gdzie znajdują się źródła mierzonych związków i było transportowane na małej wysokości, daje informacje na temat wpływu lokalnych źródeł mierzonych związków na prowadzone pomiary.

3.2. Stacja wysokogórska na Śnieżce

Głównym powodem dla którego zdecydowano się na uruchomienie kolejnego punktu pomiarowego o charakterze stacji czystej, była chęć porównania poziomów stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze pomiędzy dwoma obszarami pozbawionymi wpływów lokalnych, rozdzielonych obszarem będącym dużym emiterem tychże gazów. Dwie stacje czyste jakimi są Śnieżka i Kasprowy Wierch rozdzielone są górniczo-przemysłowym obszarem Górnego Śląska. Obie stacje są zlokalizowane na podobnej szerokości geograficznej, na drodze mas powietrza napływających z zachodu.

Budynek obserwatorium IMGW umiejscowiony jest na szczycie Śnieżki (współrzędnie geograficzne: 50^{O}44'N, 15^{O}44'E, 1602 m n.p.m.). Budowę istniejącego budynku obserwatorium ukończono w 1974 roku (rys.3.6.). W budynku znajdują się pomieszczenia Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej oraz restauracja górska na najniższej kondygnacji. Całość ogrzewana jest elektrycznie i nie posiada żadnej instalacji gazowej ani urządzeń spalających paliwo płynne bądź stałe. Obserwatorium sąsiaduje z niewielką kapliczką oraz budynkiem najwyżej położonego w Czechach urzędu pocztowego. Nieco dalej (około 50 m od obserwatorium w kierunku południowym) ulokowana jest górna stacja wyciągu krzesełkowego z Czeskiego miasta Pec.

Punkt poboru prób powietrza do analizy stężeń gazów cieplarnianych umiejscowiono w jednym z pomieszczeń wewnątrz obserwatorium. Powietrze zasysane jest przez rurkę wyprowadzoną na zewnątrz budynku od strony zachodniej. Miejsce wyprowadzenia czerpni powietrza pokazano na rys.3.6. System wlotu powietrza wyposażony jest w układ grzewczy podłączony do termostatu który zapobiega jego blokowaniu się w okresie zimowym.

Śnieżka jest najwyższym szczytem Karkonoszy i jednocześnie całych Sudetów, leżącym na granicy Czech i Polski. Od strony zachodniej charakterystyczny skalny stożek Śnieżki obniża się około 200 metrów do poziomu Równi, od północy opada stromym rumoszem skalnym w kierunku Karpacza, od wschodu łagodnie opada do Słonecznej Doliny, natomiast od południa podcięty jest stromym zboczem poprzedzielanym głębokimi żlebami. Miasta położone najbliżej Śnieżki to Karpacz po stronie polskiej (około 6 km na północ i 800 m poniżej Śnieżki) i Pec po stronie czeskiej (około 6 km na południe i 700 m poniżej). Według danych z 2005 roku ludność Karpacza wynosi około 5000 osób [www.stat.gov.pl], natomiast Pec posiada ok. 600

mieszkańców [www.czso.cz]. Karpacz jest typową miejscowością wypoczynkową, dlatego też liczba ludzi przebywających u stóp Śnieżki wzrasta nawet kilkukrotnie w czasie wakacji i ferii zimowych. Zarówno w Karpaczu jak i okolicznych miejscowościach dominuje niska zabudowa mieszkalna. W wielu przypadkach domy wciąż ogrzewane są za pomocą pieców węglowych. Powoduje to znaczną emisję dwutlenku węgla pochodzenia antropogenicznego w miesiącach zimowych, która może wpływać na pomiary stężeń tego gazu prowadzone na Śnieżce.

Rys.3.6. Budynek obserwatorium wysokogórskiego IMGW na Śnieżce wraz z zaznaczonym miejscem wyprowadzenia czerpni powietrza (biała strzałka) [fot. P. Krzaczkowski, www.sniezka.karpacz.pl].

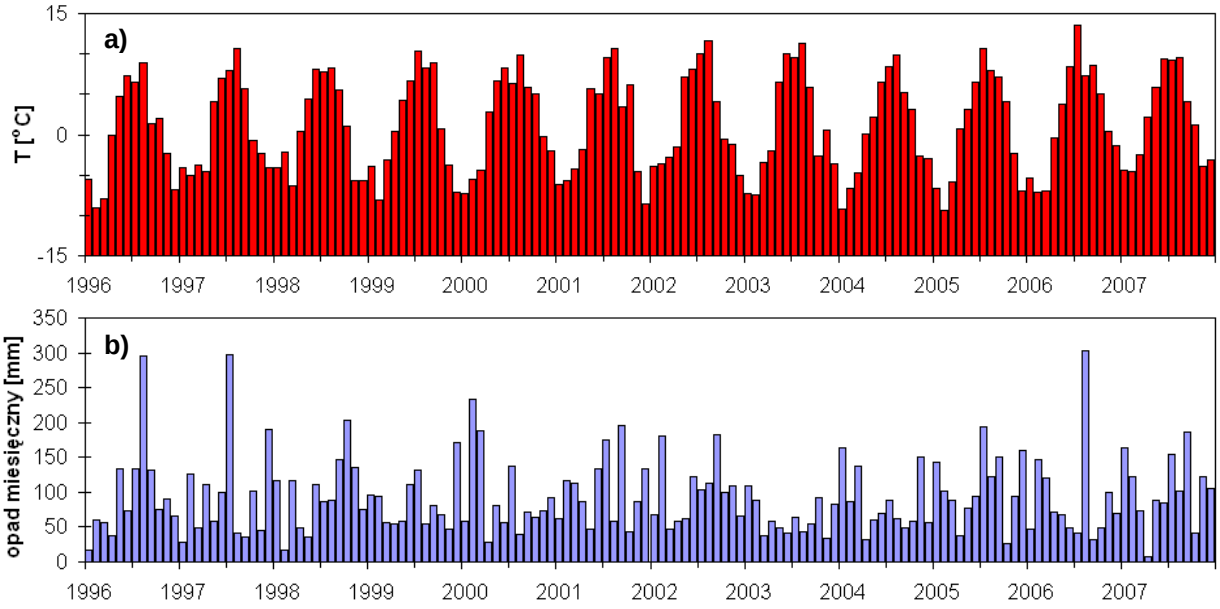
Pierwsze próby powietrza pobrano na Śnieżce 2 kwietnia 2005 roku. Program pomiarowy realizowany na Śnieżce obejmuje pobieranie prób powietrza do szklanych, litrowych kuwet z częstotliwością raz na 2 tygodnie. Każdorazowo napełniane są dwie szklane kuwety, przy czym napełnianie odbywa się automatycznie przy pomocy specjalnie do tego celu skonstruowanego próbnika, sterowanego przez program komputerowy. Wszystkie próby powietrza pobrane na Śnieżce są następnie transportowane do laboratorium w Krakowie, gdzie przeprowadzany jest pomiar stężenia gazów cieplarnianych oraz składu izotopowego dwutlenku węgla.

3.2.1. Meteorologia i klimat Śnieżki

Charakterystyczną cechą Śnieżki jest panujący tu, nietypowy dla tej szerokości geograficznej, klimat. Wykazuje on wiele cech typowych dla klimatu koła podbiegunowego. Dlatego też w rejonie Śnieżki, na niższej wysokości niż gdzie indziej w tych szerokościach geograficznych, wykształciła się roślinność typu alpejskiego. Średnia roczna temperatura na Śnieżce wynosi 0,6^{O}C, podczas gdy w Karpaczu osiąga ona 6^{O}C. Najwyższa zanotowana do tej pory temperatura na Śnieżce wyniosła 24,5^{O}C, natomiast najniższa -32,1^{O}C. Zapis średnich miesięcznych temperatur mierzonych w obserwatorium IMGW na Śnieżce w latach 1996-2007 zaprezentowano na rys.3.7.a). Warto podkreślić, że notowana tam średnia roczna temperatura jest taka sama

jak w Ivigtut u wybrzeży Grenlandii [eko.wbu.wroc.pl]. Najcieplejszym miesiącem jest sierpień (średnia temperatura 10,6^{O}C), a najzimniejszym styczeń (średnia temperatura -6,1^{O}C). Okres zalegania pokrywy śnieżnej może wynosić nawet 8 miesięcy (od października do maja). Roczna suma opadów na Śnieżce waha się w przedziale od 800 mm do 1400 mm [www.poland.gov.pl]. Zapis zmian wysokości miesięcznych opadów na Śnieżce w okresie 1996-2007 zaprezentowano na rys.3.7.b). Bardzo charakterystyczne dla tego szczytu są nagłe zmiany ciśnień i huraganowe wiatry. Zdarza się, że prędkość wiatru przekracza tu w porywach 80m/s, przy czym na Śnieżce notuje się średnio zaledwie trzy dni bezwietrzne w roku. Kolejnym bardzo typowym zjawiskiem dla Śnieżki są długotrwałe zamglenia. Przez ponad 300 dni w roku szczyt pozostaje zamglony.

Na Śnieżce, podobnie jak na Kasprowym Wierchu, często występują nocne inwersje temperatury. Okresy inwersyjne zapewniają odizolowanie punktu poboru próbek od źródeł lokalnej emisji mierzonych związków, które znajdują się w miastach leżących u stóp góry. Równie ważne z punktu widzenia prowadzonych badań jest ograniczenie wpływu biosfery na wyniki pomiarów stężenia gazów cieplarnianych. Dla Śnieżki górna granica lasu znajduje się około 400 metrów poniżej szczytu. Taka sytuacja pozwala zakładać, że w momencie występowania inwersji temperatury wpływ lokalnej roślinności na prowadzone pomiary jest stosunkowo niewielki.

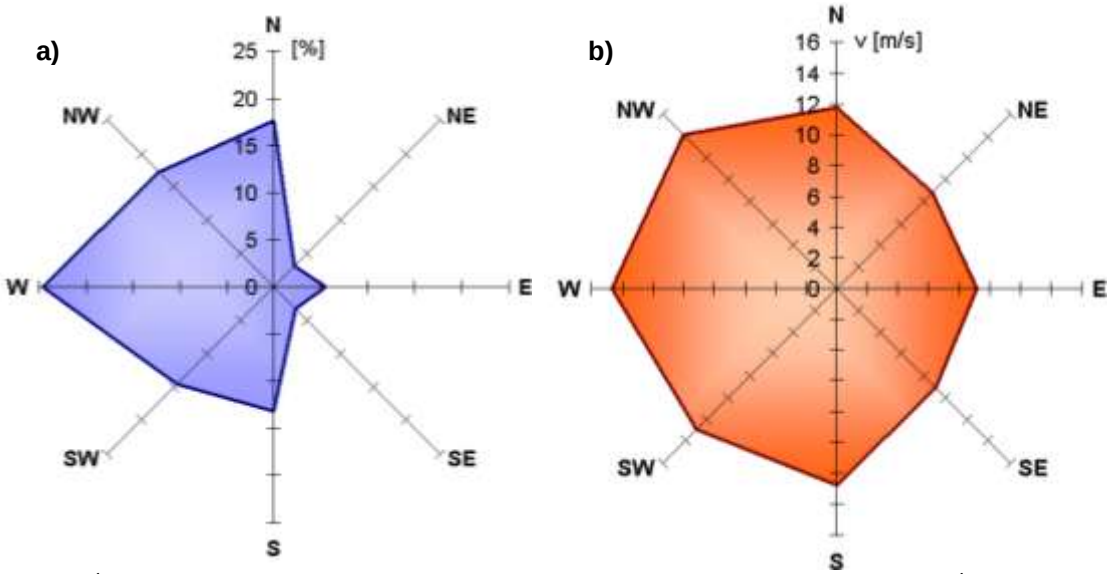


Rys.3.7. a) Zapis średnich miesięcznych temperatur na Śnieżce w latach 1996-2007. **b)** Zapis wysokości miesięcznych opadów na Śnieżce w latach 1996-2007 [cdo.ncdc.noaa.gov].

Wpływ lokalnych warunków meteorologicznych i cyrkulacji atmosferycznej na pomiary na Śnieżce

Rejon Śnieżki odznacza się wszystkimi cechami typowymi dla obszaru górskiego. Rozmieszczenie grzbietów i dolin, pokrycie podłoża o różnym stopniu szorstkości, oraz charakterystyczna cyrkulacja górsko-dolinna w sposób znaczący wpływa na rozkład prędkości i kierunku wiatru w rejonie obserwatorium na Śnieżce. Lokalne zmiany atmosfery mają istotny wpływ na wyniki pomiarów stężeń gazów cieplarnianych. Pomiary prowadzone na Śnieżce w latach 1971-2000 ukazują niemal równomierne rozłożenie częstości występowania wiatrów dla

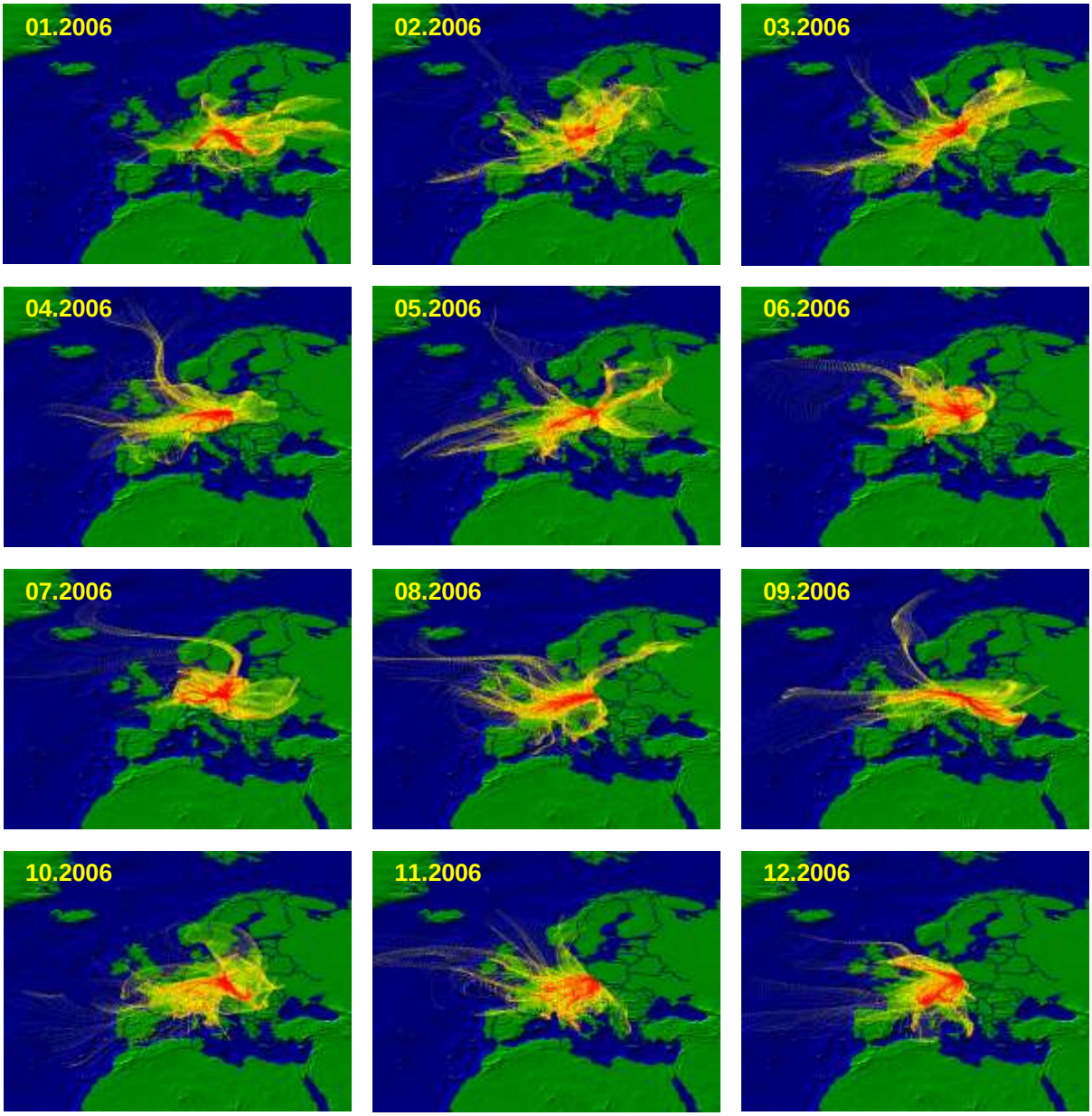
wszystkich kierunków sektora zachodniego (NW – 21,1%, W – 20,2%, SW – 20,4%) [eko.wbu.wroc.pl]. Wiatry z sektora południowego (SE + S + SW) tworzą warunki do powstawania zjawisk fenowych. Charakterystyczny jest niemal zupełny brak wiatrów z sektora wschodniego. Fen sudecki jest zjawiskiem lokalnym o predyspozycji orograficznej, związany jest z przepływem masy powietrza przez niemal równoleżnikowo położone masywy górskie Sudetów. Występuje on przeważnie po polskiej stronie Karkonoszy i Masywu Śnieżki. Potencjalne warunki do wystąpienia fenu u podnóża Karkonoszy zdarzają się gównie jesienią i zimą, łącznie średnio 128 dni w roku [Kwiatkowski i in., 1985]. Wiatr fenowy może wywoływać duże straty w drzewostanach, a w zimie jest przyczyną szybkiego znikania pokrywy śnieżnej. Prędkości wiatru na Śnieżce są rekordowe w całym kraju. Średnia z okresu 1971-2000 wyniosła 12,7 m/s, przy czym wiatry tzw. silne (o prędkości większej lub równej 10 m/s) zdarzały się ze średnią częstością 59 %, a tzw. bardzo silne (prędkość wiatru większa lub równa 15 m/s) z częstością 34 % [eko.wbu.wroc.pl]. Rozkład kierunków i prędkości wiatrów na Śnieżce w latach 1996-2006 przedstawiono na rys.3.8. W przypadku Śnieżki okresy ciszy są jeszcze rzadsze niż w przypadku Kasprowego Wierchu. Ich udział wyniósł zaledwie 0,8% rozpatrywanego okresu czasu.



Rys.3.8. a) Średnia częstość występowania poszczególnych kierunków wiatru na Śnieżce w okresie 1996-2006. Okres bezwietrzny stanowi 0,8 % rozważanego przedziału czasowego. **b)** Rozkład średniej prędkości wiatru w zależności od jego kierunku [cdo.ncdc.noaa.gov].

Charakterystyka meteorologiczna Śnieżki sprzyja prowadzonym tam badaniom. Znaczna przewaga wiatrów z sektora zachodniego, jak również bardzo wysokie prędkości wiejących tam wiatrów są korzystne z punktu widzenia prowadzonych pomiarów stężenia gazów cieplarnianych. Szczególną uwagę trzeba jednak zwrócić na wiatry wiejące z kierunku północnego, gdyż mogą one przynosić powietrze znad Karpacza, wzbogacone w mierzone związki. Z drugiej strony, należy również pamiętać, iż mierzone w obserwatorium parametry meteorologiczne odzwierciedlają jedynie lokalny stan atmosfery. Dlatego do oceny czy mamy do czynienia z sygnałem o charakterze lokalnym czy regionalnym bardziej właściwe jest posługiwanie się trajektoriami wstecznymi mas powietrza niż kierunkiem i prędkością lokalnego wiatru. Obliczone trajektorie wsteczne dla Śnieżki w 2006 roku przedstawiono na rys.3.9. Analogicznie jak w przypadku Kasprowego

Wierchu posłużono się programem HYSPLIT, a do obliczeń, jako zestaw danych wejściowych, zastosowano ten sam zbiór danych meteorologicznych (NCEP/NCAR REANALYSIS) [www.arl.noaa.gov].



Rys.3.9. Trajektorie wsteczne mas powietrza docierającego nad Śnieżkę przedstawione dla poszczególnych miesięcy 2006 roku, obliczone za pomocą modelu HYSPLIT [www.arl.noaa.gov]. Do przeprowadzenia obliczeń użyto danych meteorologicznych NCEP/NCER REANALYSIS. Każdy miesiąc zawiera zestaw trajektorii wstecznych sięgających 96 godzin wstecz, obliczonych z częstotliwością co godzinę.

Pokazane na rys.3.9. trajektorie wsteczne mają zasięg do 96 godzin i obliczone zostały z częstotliwością co godzinę dla całego roku. Porównując uzyskany obraz z trajektoriami wstecznymi dla Kasprowego Wierchu można zauważyć, iż również w przypadku Śnieżki większość mas powietrza tam napływających pochodzi z obszarów położonych na zachód od niej. Kształt zbioru trajektorii wstecznych dla poszczególnych miesięcy wykazuje znaczne podobieństwo pomiędzy Kasprowym Wierchem i Śnieżką. Np. w obu tych przypadkach

daje się zauważyć brak mas powietrza ze wschodu zarejestrowany w miesiącach listopad i grudzień 2006. W przypadku Śnieżki obraz tych dwóch miesięcy jest jeszcze bardziej charakterystyczny, gdyż rejestrowane tam wówczas powietrze w ogóle nie przechodziło nad terytorium Polski. Główna różnica pomiędzy dwoma omawianymi tu punktami pomiarowymi polega na zasięgu trajektorii wstecznych w tych samych ramach czasowych (96 godzin wstecz). W porównaniu z Kasprowym Wierchem, Śnieżka znacznie częściej znajdowała się pod wpływem mas powietrza znad zachodniej i północnej części Oceanu Atlantyckiego. Sytuacje gdy powietrze znad odległych obszarów północno-zachodnich docierało na Śnieżkę można zaobserwować dla drugiej połowy 2006 roku (rys.3.9.). Właśnie takie przypadki mają szczególnie duże znaczenie dla obserwacji zmian stężenia gazów cieplarnianych w skali regionalnej, gdyż daleki zasięg trajektorii wstecznych powinien gwarantować, iż mierzony sygnał wolny jest od zaburzeń związanych z emisją lokalną.

3.3. Laboratorium pomiarów gazów cieplarnianych w Krakowie

Kraków jest drugim co do wielkości miastem w Polsce. Położony jest u zbiegu dolin dwóch rzek: Wisły i Rudawy. Otoczony jest z trzech stron wzgórzami: Garbem Tenczyńskim, Pogórzem Wielickim, oraz Wzgórzami Prądnika i Krzesławic. Według danych z 2005 roku ludność miasta wynosiła ponad 756 tys. [www.stat.gov.pl]. We wschodniej części miasta znajduje się duży ośrodek przemysłu ciężkiego, Huta im. Tadeusza Sędzimira. Pomimo zamknięcia na początku lat 90. ubiegłego wieku wielu wydziałów uciążliwych dla środowiska, huta ciągle jest dużym ośrodkiem przemysłowym. Aktualnie zatrudnia ona 17,5 tys. pracowników i produkuje ok. 3mln ton stali rocznie. Drugim dużym zakładem przemysłowym położonym również we wschodniej części miasta jest elektrociepłownia węglowa Łęg. Moc cieplna zainstalowana w kotłach energetycznych elektrociepłowni wynosi obecnie 1224 MW.

Rys.3.10. Budynek Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej przy ul. Reymonta 19 w Krakowie. Białą strzałką zaznaczono miejsce poboru prób powietrza (fot. M. Zimnoch).

Laboratorium pomiaru stężeń gazów cieplarnianych w Krakowie znajduje się w budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej przy ul. Reymonta 19 (50^{O}04'N, 19^{O}55'E, 220m.n.p.m.). Powietrze do pomiaru pobierane jest ze szczytu 6-metrowego masztu zainstalowanego na dachu budynku wydziału. Ogólny widok budynku i jego najbliższego otoczenia wraz z zaznaczonym punktem poboru powietrza pokazano na rys.3.10. Dalsze sąsiedztwo Wydziału to głównie tereny rekreacyjne z dużymi obszarami zieleni, takimi jak park Jordana, Błonia Krakowskie, czy kompleks sportowy klubu TS Wisła. W okresie intensywnej wegetacji, podczas dnia rejony te przyczyniają się do redukcji zawartości CO_2 w powietrzu

poprzez proces fotosyntezy. W rejonie budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Środowiska dominuje zabudowa mieszkalna średniej wysokości. Pewna ilość budynków mieszkalnych w tej części miasta wciąż ogrzewana jest w miesiącach zimowych za pomocą pieców węglowych.

Dla metanu brak jest znaczących, naturalnych źródeł tego gazu w obrębie miasta. Tereny bagniste zajmują niewielki obszar okolic koryta Wisły, w granicach miasta nie prowadzi się wypasu bydła, a płytkie osady denne zbiorników wodnych nie dają istotnego wkładu do bilansu metanowego. Najważniejszym źródłem CH_4 w rejonie Krakowa są nieszczelności miejskiej sieci energetycznej [Mirosław, 1997; Florkowski i in., 1997] oraz wysypiska odpadów.

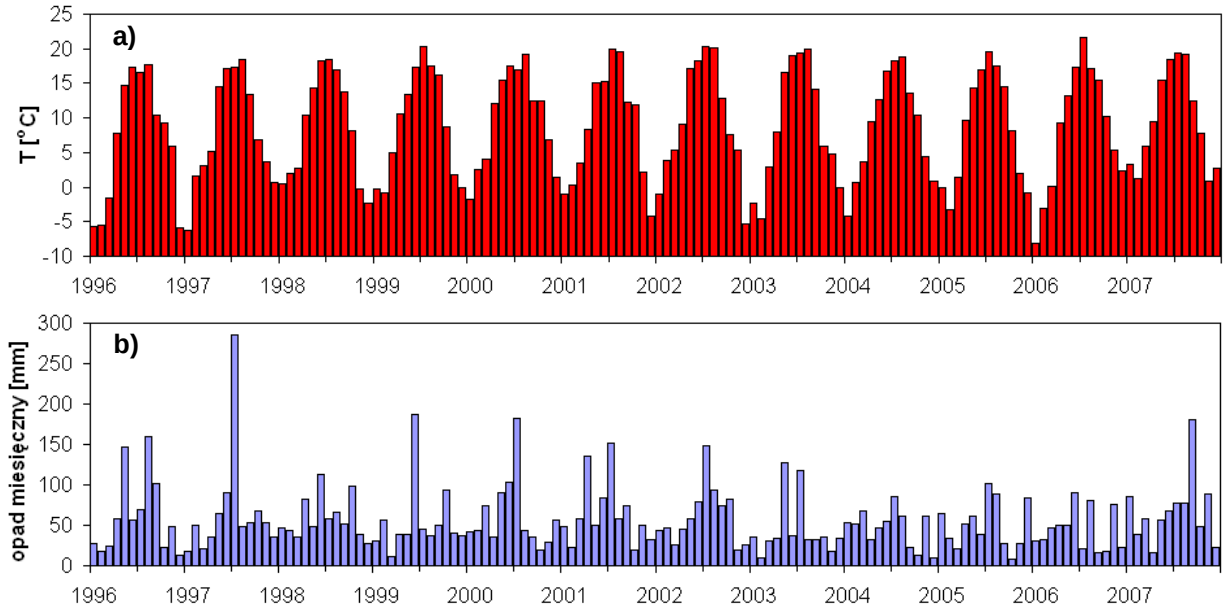
Rys.3.11. Położenie stanowiska pomiaru stężeń gazów cieplarnianych w Krakowie (czerwony punkt) na tle mapy miasta [maps.google.com]. Na mapie zostały zaznaczone charakterystyczne obiekty znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej.

Ogólny plan szerszego otoczenia miejsca prowadzonych w Krakowie pomiarów przedstawiono na rys.3.11. W bezpośrednim sąsiedztwie budynku WFiIS nie ma dróg o bardzo dużym natężeniu. Dzięki temu mierzone w tym miejscu stężenia gazów cieplarnianych można traktować jako reprezentujące średnie wartości dla tego regionu miasta.

3.3.1. Meteorologia i klimat Krakowa

Klimat Krakowa jest typowy dla silnie wychłodzonych i bardzo wilgotnych obszarów dolin o silnych i długotrwałych inwersjach temperatury (220 do 260 dni w roku), niskich średnich temperaturach minimalnych i skróconym okresie bezprzymrozkowym, w którym często występują mgły radiacyjne [Zimnoch i in., 1995].

Średnia roczna temperatura w XX wieku wyniosła 8,7^{O}C, przy czym osiągnęła ona wartość minimalną w roku 1940 (6,3^{O}C), natomiast maksymalną w roku 2000 (11,0^{O}C). Miesięczne średnie temperatury powietrza poniżej zera notuje się w Krakowie w okresie od listopada do marca. Okresem najzimniejszym jest przełom stycznia i lutego. Najcieplejsze miesiące to lipiec i sierpień. Najniższa temperatura zanotowana w Krakowie w XX stuleciu wyniosła -32,7 ^{O}C, natomiast najwyższa 37,4^{O}C.Klimat Krakowa charakteryzuje się również dużą zmiennością rocznej amplitudy zmian temperatury. Jej średnia wartość w XX wieku wyniosła 22,8^{O}C i wahała się w granicach od 17,4^{O}C w 1919 i 1989 roku do 32,0^{O}C w 1929 roku [Matuszko i in., 2007]. Zapis średnich miesięcznych temperatur w Krakowie w latach 1996-2007 przedstawiono na rys.3.12.a).



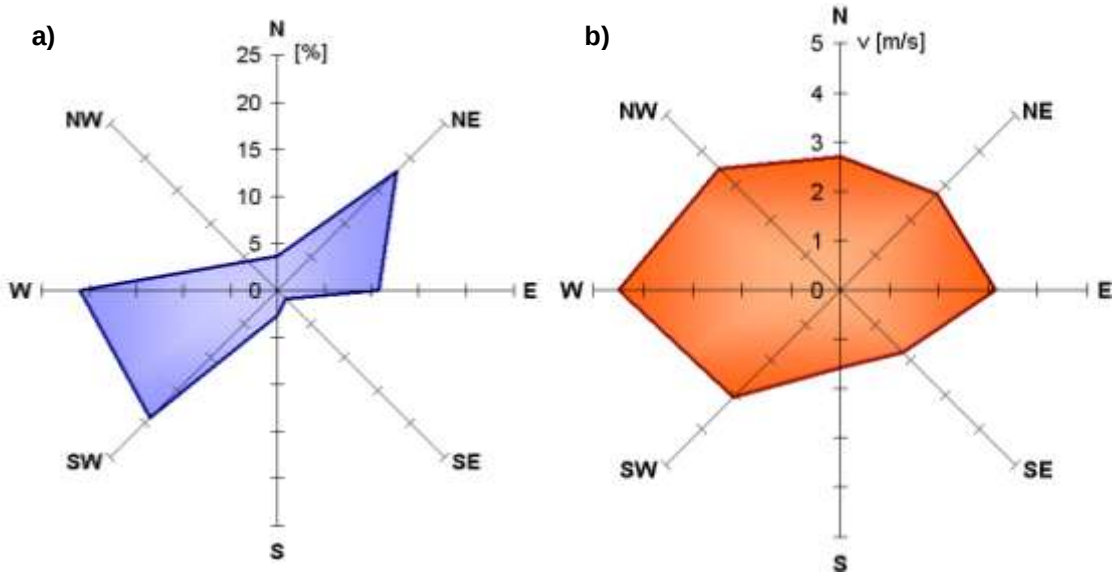
Rys.3.12. a) Zapis zmian średnich miesięcznych temperatur na stacji IMGW Kraków-Balice w latach 1996-2007. **b)** Zapis wysokości miesięcznych opadów na stacji IMGW Kraków-Balice w latach 1999-2007 [cdo.ncdc.noaa.gov].

Roczna suma opadów w Krakowie jest o około połowę niższa niż na opisywanych powyżej stacjach wysokogórskich. Średnia za okres 1996-2007 wyniosła 57,5 mm. Najniższą sumę zanotowano w 1993 roku (448,4 mm), a największą w 1912 roku (999,9 mm). Charakterystyczne dla klimatu Krakowa jest występowanie opadu długotrwałego, który może utrzymywać się nawet przez kilka kolejnych dni. Zdarzają się również lokalne ulewy do 100 mm na dobę. Opady w Krakowie występują średnio przez 173 dni w roku, przy czym ich ilość w porze letniej jest prawie trzy razy większa niż w miesiącach zimowych. Najwyższe opady notuje się zazwyczaj w lipcu, a najniższe we wrześniu [Matuszko i in., 2007]. Wykres przebiegu zmian wysokości miesięcznych opadów dla stacji Kraków-Balice w latach 1996-2007 przedstawiono na rys.3.12.b).

Wpływ lokalnych warunków meteorologicznych i cyrkulacji atmosferycznej na pomiary w Krakowie

Rozkład czasowo-przestrzenny stężenia gazów szklarniowych w przyziemnej warstwie atmosfery Krakowa uwarunkowany jest czynnikami meteorologicznymi, takimi jak prędkość i kierunek wiatru oraz pionową strukturą termiczną warstwy granicznej. Okresy ciszy i małe prędkości wiatru znacząco pogarszają poziomą

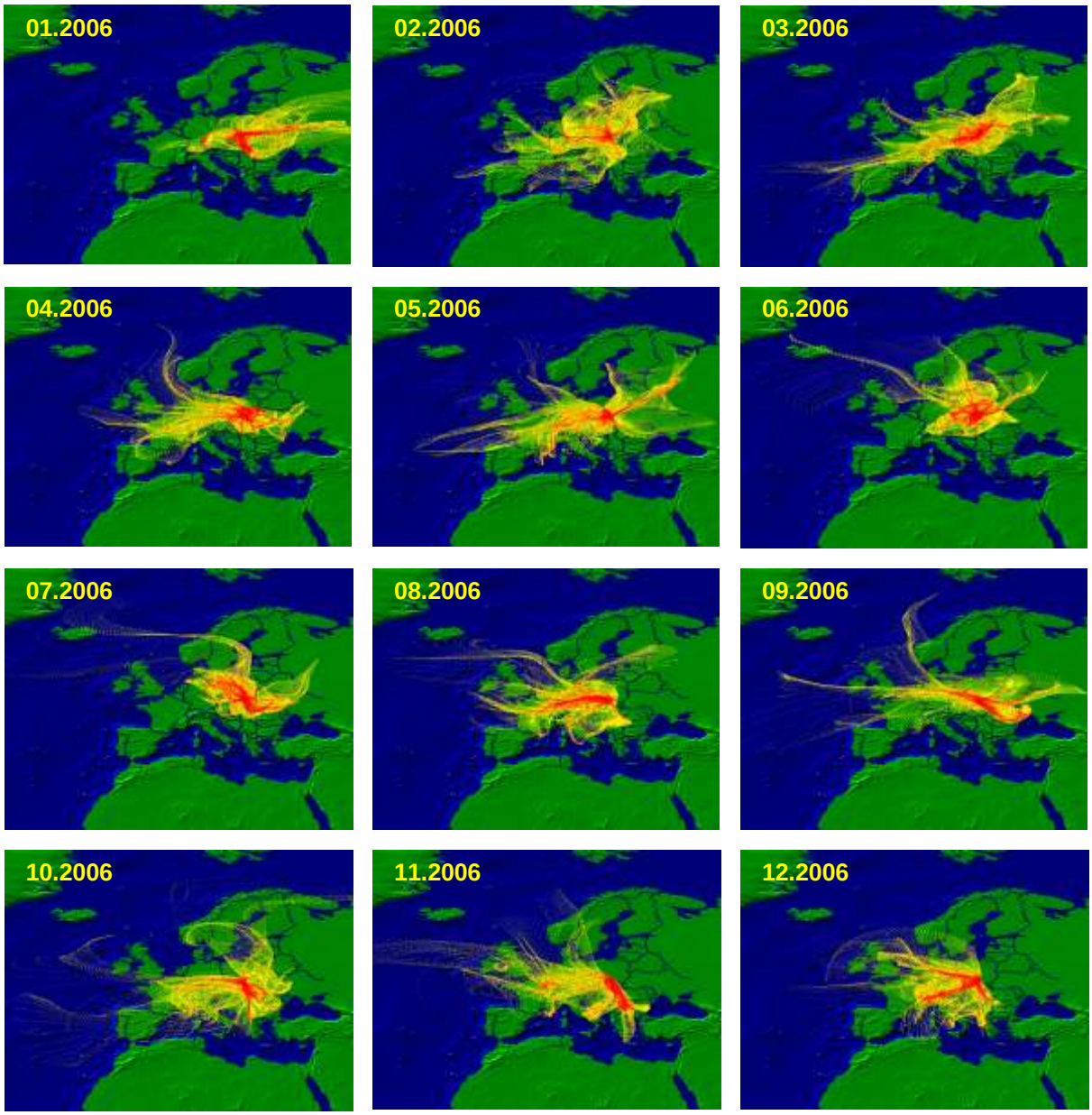
wentylację powietrza i powodują wzrost stężenia mierzonych gazów cieplarnianych. Dane ze stacji synoptycznej Kraków-Balice z lat 1996-2006 wskazują, iż okresy ciszy wiatrowej zajęły aż 18,5 % omawianego okresu czasu. W pozostałym czasie wiatr wiał ze średnią prędkością 3,3 m/s, przy czym najczęściej zdarzały się wiatry zachodnie (20,9 % procent przypadków). Wiatry z tego sektora osiągały najwyższą prędkość (średnio 4,5 m/s). Rozkład kierunków i prędkości wiatrów na stacji Kraków-Balice w latach 1996-2006 przedstawiono na rys.3.13. Z punktu widzenia prowadzonych pomiarów należy zwrócić szczególną uwagę na wiatry wiejące z sektora wschodniego, gdyż to one właśnie mogą przynosić powietrze dodatkowo wzbogacone w mierzone związki znad przemysłowej części miasta (Huta im. Tadeusza Sendzimira, Elektrociepłownia Łęg). Wiatry wschodnie w okresie 1996-2006 zanotowano w 10,8 % przypadków i wiały one ze średnią prędkością 3,1 m/s.



Rys.3.13. **a)** Średnia częstość występowania poszczególnych kierunków wiatru w Krakowie w okresie 1996-2006. Okres bezwietrzny stanowi 18,5 % rozważanego przedziału czasowego. **b)** Rozkład średniej prędkości wiatru w zależności od jego kierunku [cdo.ncdc.noaa.gov]. Wykresy sporządzono w oparciu o dane ze stacji synoptycznej zlokalizowanej w pobliżu lotniska Kraków-Balice (współrzędne geograficzne: 50°05'N, 19°48'E).

Istotny wpływ na mierzone stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze Krakowa odgrywają często występujące tu inwersje temperatury. W czasie występowania inwersji termicznej objętość mieszania dolnej atmosfery jest znacząco mniejsza i obejmuje zazwyczaj pierwsze 1000 m [Glatzer-Matheier, 1997]. Specyficzne położenie Krakowa w niecce otoczonej z trzech stron wzgórzami w istotny sposób wpływa na wysokość warstwy inwersyjnej – osiąga ona tutaj poziom zaledwie od 150 do 350 m [Walczewski i in., 1997]. W sytuacji gdy inwersja utrzymuje się przez dłuższy okres czasu, obserwuje się wysokie stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze. Szczególnie ma to miejsce w miesiącach zimowych.

Podobnie jak w przypadku dwóch stacji omawianych powyżej (Kasprowy Wierch i Śnieżka), również dla Krakowa obliczono trajektorie wsteczne dla poszczególnych miesięcy 2006 roku. Wyniki przeprowadzonych obliczeń zaprezentowano na rys.3.14. Kształt uzyskanych obrazów dla poszczególnych miesięcy wykazuje duże podobieństwo do obrazów uzyskanych dla stacji Kasprowy Wierch (rys.3.5.). Jest to zrozumiałe ze względu na niewielką odległość dzielącą oba punkty pomiarowe (ok. 120 km).



Rys.3.14. Trajektorie wsteczne mas powietrza docierającego nad Kraków przedstawione dla poszczególnych miesięcy 2006 roku, obliczone za pomocą modelu HYSPLIT [http:/www.arl.noaa.gov]. Do przeprowadzenia obliczeń użyto zestawu danych meteorologicznych NCEP/NCAR REANALYSIS pobranych z tej samej strony. Każdy miesiąc zawiera zestaw trajektorii wstecznych sięgających 96 godzin wstecz, obliczonych z częstotliwością co godzinę.

3.4. Obszar pomiarów regionalnego rozkładu stężenia CH_4 na terenie południowej Polski

Teren południowej Polski obfituje w liczne źródła emisji metanu, zarówno naturalne (torfowiska, mokradła) jak i pochodzenia antropogenicznego (kopalnie węgla kamiennego, wysypiska śmieci, miejskie sieci gazowe). Większość dużych antropogenicznych źródeł CH_4 jest skupionych na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Emisja metanu do atmosfery w tym rejonie związana jest przede wszystkim z systemem wentylacji kopalń węgla kamiennego. Innym źródłem metanu związanym z górnictwem jest emisja tego gazu

do atmosfery poprzez szczeliny w podłożu powstające na skutek prowadzonych robót górniczych. Emisja ta może powodować czasowy, lokalny wzrost stężenia tego gazu w atmosferze nawet do poziomu kilkuset ppm. Kolejnym bardzo istotnym źródłem CH_4 są nieszczelności sieci gazowej zaopatrującej w gaz około 4 miliony mieszkańców gęsto zaludnionego obszaru Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Określenie wielkości emisji CH_4 na tym terenie byłoby przydatne z punktu widzenia polskiej gospodarki gazami cieplarnianymi.

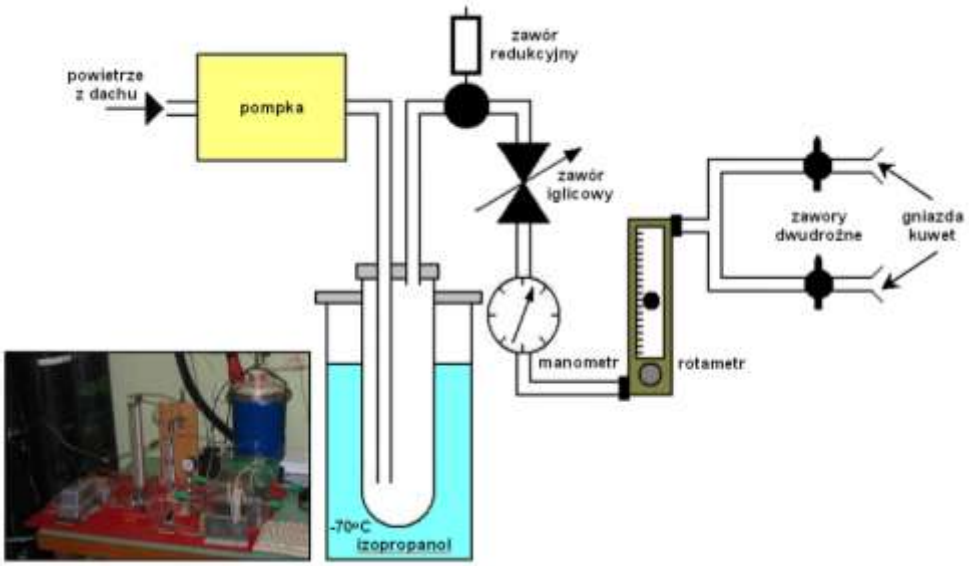
Rys.3.15. Mapa Polski południowej [maps.google.com], z zaznaczoną trasą Kraków-Wrocław, na której prowadzone były pomiary regionalnego rozkładu stężenia metanu w atmosferze. Czerwonym kołem wyszczególniono obszar Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

W celu uzyskania możliwie dokładnej informacji o regionalnym rozkładzie stężenia metanu w atmosferze na terenie Polski południowej, ze szczególnym uwzględnieniem Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, wykonano w latach 2004-2005 serie pomiarów przy użyciu przenośnego analizatora węglowodorów (GasCorder). Pomiary prowadzone były z samochodu osobowego poruszającego się po autostradzie A-4 na trasie Kraków-Wrocław-Kraków (rys.3.15.). Zmienne w czasie warunki meteorologiczne mogą powodować, iż wyniki uzyskane w różnych miejscach i w różnych porach dnia przestają być ze sobą porównywalne. Dlatego też istotne jest, aby czas przejazdu omawianego tu odcinka drogi długości 270 km był możliwie krótki. Przejazd autostradą A-4 zajmował średnio od 2,5 do 3,5 godzin. Dzięki temu możliwe było prowadzenie pomiarów zarówno w czasie trwania inwersji termicznej (od godzin nocnych do wczesnoporannych) jak i w czasie równowagi chwiejnej atmosfery (w ciągu dnia).

Rozdział 4. Baza aparaturowa i metodyka pomiarów

4.1. Półautomatyczna linia do poboru próbek powietrza na Kasprowym Wierchu

Pierwsze, pilotażowe pomiary stężenia metanu i dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu wykonano w 1994 roku za pomocą zainstalowanej tam wówczas półautomatycznej linii do poboru próbek powietrza. Od początku działalności laboratorium KASLAB linia ta była wielokrotnie modyfikowana.

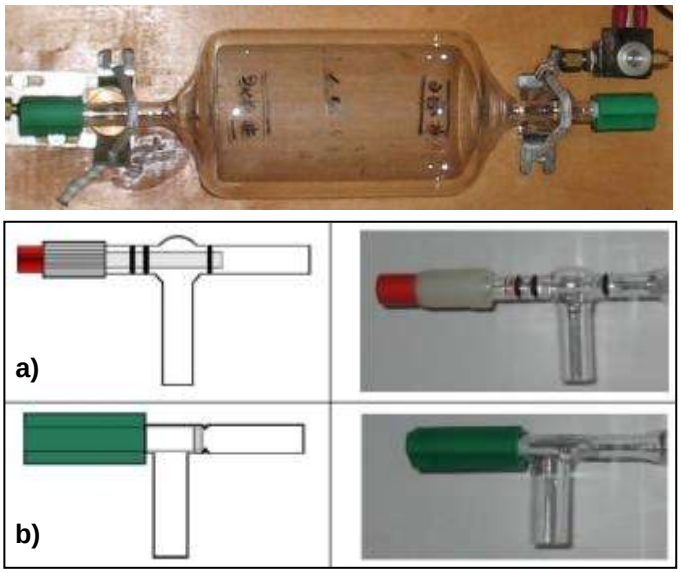


Rys.4.1. Półautomatyczna linia do napełniania szklanych kuwet powietrzem atmosferycznym.

Schemat linii oraz ogólny jej widok przedstawiono na rys.4.1. Powietrze znad dachu obserwatorium meteorologicznego zasysane jest za pomocą pompki membranowej przez rurkę mosiężną owiniętą grzałką oporową. Następnie jest ono kierowane do trapu kriogenicznego mającego na celu wymrażanie wilgoci z powietrza atmosferycznego w temperaturze około -70 ^{0}C. Cieczą chłodzącą jest izopropanol. Kolejnym elementami linii są: (i) zawór redukcyjny umożliwiający wypuszczenie na zewnątrz linii nadmiaru gazu, (ii) zawór iglicowy stabilizujący przepływ, (iii) manometr, (iv) rotametr, (v) dwa zawory dwudrożne, (vi) gniazda kuwet.

Linia przedstawiona na rys.4.1. wykorzystywana jest obecnie do napełniania powietrzem znad dachu obserwatorium szklanych kuwet o objętości około jednego litra (rys.4.2., panel górny). Każda z kuwet wyposażona jest w dwa zawory umożliwiające swobodne przepłukiwanie powietrzem. W trakcie prowadzonych pomiarów korzystano z kuwet o dwóch odmiennych typach zaworów: (i) zawory z teflonową uszczelką zaciskową, (ii) zawory z vitonowymi uszczelkami typu o-ring. Oba typy zaworów przedstawiono na rys.4.2., panel dolny. Pomiary prowadzone tą metodą służą do analizy stężenia CO_2 i CH_4 oraz składu izotopowego dwutlenku węgla w powietrzu w oparciu o pobór próbek chwilowych. Próbki powietrza na Kasprowym Wierchu pobierane są z częstotliwością raz na dwa tygodnie. Każdorazowo napełnia się równolegle dwie kuwety w godzinach nocnych (między godziną 23:00, a godziną 2:30), kiedy są największe szanse na próbkowanie powietrza wolnego od wpływów lokalnej emisji w rejonie Kasprowego Wierchu

[Necki, 1998]. Przed napełnieniem kuwety przepłukiwane są powietrzem przez co najmniej 10 minut z przepływem 2,5 dm^3/min. Tak więc minimalna objętość płukania wynosi ok. 25 dm^3, czyli przekracza dwunastokrotnie objętość kuwet. Po przepłukaniu szklane pojemniki napełniane są powietrzem do ciśnienia 0,2 MPa. Szczelnie zamknięte kuwety z próbkami powietrza transportowane są do laboratorium w Krakowie, gdzie wykonuje się analizy chromatograficzne, a następnie z pozostałego w kuwecie powietrza wydziela się CO_2 i mierzy spektrometrycznie jego skład izotopowy. Dokładny opis techniki ekstrakcji dwutlenku węgla i metanu z prób powietrza do pomiarów składu izotopowego zawarto w pracach [Zimnoch, 1997] i [Mirosław, 1997].



Rys.4.2. Panel górny – szklana kuweta o objętości 1l do poboru chwilowych próbek powietrza. Panel dolny – typy zaworów wykorzystywanych w szklanych kuwetach. **a)** schemat i zdjęcie zaworu z vitonową uszczelką typu o-ring **b)** schemat i zdjęcie zaworu z teflonową uszczelką zaciskową.

W początkowej fazie badań prowadzonych na Kasprowym Wierchu jednym z zadań linii było napełnianie powietrzem atmosferycznym aluminiowych worków o objętości 60 dm^3 (rys.4.3.). Były one napełniane ze stałym przepływem przez okres tygodnia. Zebrana w ten sposób próbka reprezentowała średnią wartość stężenia mierzonych związków dla okresu napełniania worka. Następnie, również za pomocą linii półautomatycznej, powietrzem z worków aluminiowych po uprzednim osuszeniu go z wilgoci atmosferycznej za pomocą nadchloranu magnezu, przepłukiwano i napełniano szklane kuwety o objętości 1 litra. Kuwety przesyłane były następnie do laboratorium w Heidelbergu, gdzie wykonywano analizy chromatograficzne na stężenia gazów śladowych, m.in. CO_2 i CH_4. Ten typ pomiarów przerwano w czerwcu 1997 roku.

Od czerwca 1996 roku główny nacisk w badaniach prowadzonych na Kasprowym Wierchu położony został na automatyczne pomiary metodą chromatografii gazowej dające możliwość obserwacji zmian krótkoterminowych stężeń badanych związków. Pomimo przeniesienia ciężaru monitoringu stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze na pomiary kwazi-ciągłe utrzymano regularne pobieranie próbek powietrza do szklanych kuwet. Zapewnia to niezależną kontrolę jakości pomiarów prowadzonych systemem kwazi-ciągłym dzięki porównaniu pomiarów tego samego powietrza wykonanych przy pomocy dwóch różnych przyrządów pomiarowych: chromatografu zainstalowanego na Kasprowym Wierchu i w Krakowie.

Rys.4.3. Aluminiowy worek do poboru próbek powietrza uśrednionych tygodniowo.

4.2. Stanowisko do ciągłego pomiaru stężenia CO_2 i CH_4 na Kasprowym Wierchu

Od 1996 roku pomiary stężenia gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu prowadzone są metodą chromatografii gazowej. Metoda ta pozwala na pomiar stężenia badanych związków z częstotliwością od kilkunastu do kilkudziesięciu minut, w zależności od potrzeb i aktualnej konfiguracji systemu pomiarowego. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys.4.4. W jego skład wchodzą następujące elementy:

- chromatograf gazowy Hewlett Packard 5890 sterowany komputerem,
- generator wodoru (Canberra Packard, typ 9200) do zasilania detektora FID,
- kompresor powietrza (Jun Air, typ 1000-25MD),
- pułapka kriogeniczna podłączona do chłodziarki immersyjnej (Thermo NESLAB, typ CC-100) służąca do osuszania analizowanego powietrza,
- UPS (układ podtrzymywania napięcia zasilania w sytuacjach awaryjnych),
- pompka do zasysania powietrza spoza obserwatorium (KNF NEUBERGER N86 KT.18).
- zestaw 40 litrowych butli z gazem nośnym (N_2),
- zestaw butli 10 litrowych i 40 litrowych, zawierających powietrze o znanym stężeniu mierzonych gazów śladowych. Są to mieszaniny standardowe używane w pomiarach chromatograficznych prowadzonych w laboratorium KASLAB.

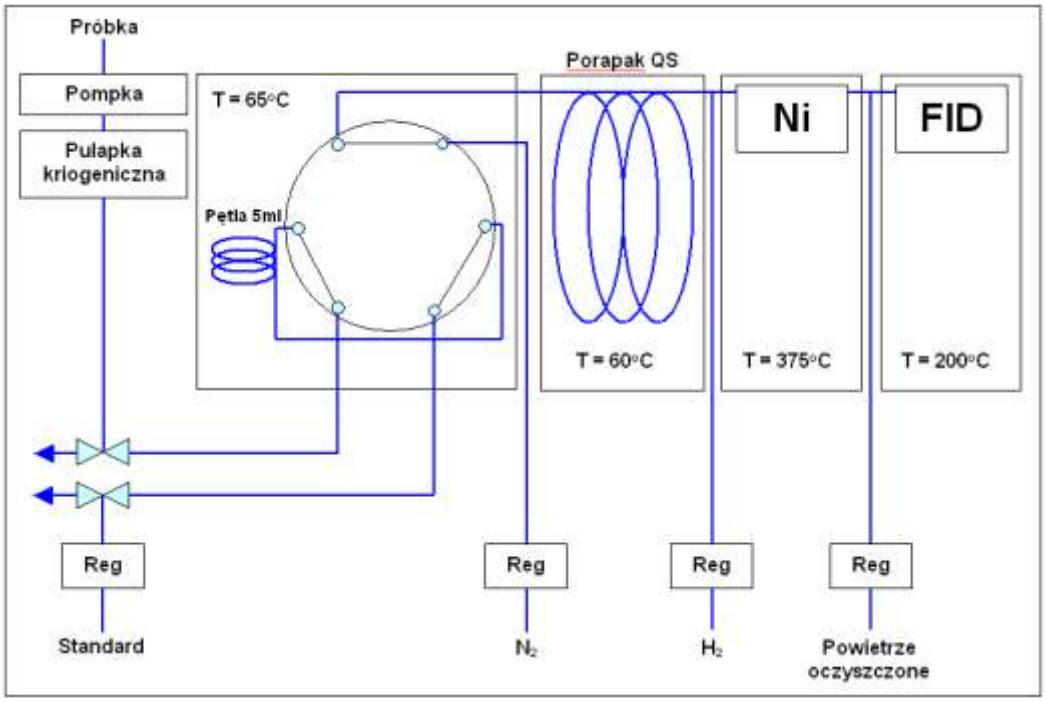
Rys.4.4. Układ pomiarowy służący do mierzenia stężeń gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu

Podstawową częścią układu pomiarowego jest chromatograf gazowy HP 5890. W jego skład wchodzą:

- detektor płomieniowo-jonizacyjny FID (ang. Flame Ionization Detector) zasilany wodorem z generatora i oczyszczonym powietrzem z kompresora . Detektor pracuje w temperaturze 200^{O}C,
- elektrometr oraz karta analogowo-cyfrowa HPIB,
- katalizator niklowy pracujący w temperaturze 375^{O}C zasilany wodorem z generatora,
- kolumna pakowana Porapak QS (długość 3m) termostatowana w temperaturze 60^{O}C,
- zawór sześciodrożny oraz pętla dozująca o pojemności 5 ml termostatowane w temperaturze 65^{O}C,
- zespół zaworów iglicowych i regulatorów jednostopniowych regulujących przepływ gazów roboczych.

Konfigurację chromatografu HP 5890 przedstawiono na rys.4.5. Dodatkowym elementem dołączonym do układu pomiarowego jest zestaw filtrów i suszek oczyszczających gaz nośny – azot (sito molekularne 5A i węgiel aktywny), powietrze (sito molekularne 5A i węgiel aktywny) oraz wodór (sito molekularne) do zasilania

detektora FID. Detektor płomieniowo-jonizacyjny jest najpopularniejszym detektorem stosowanym do pomiarów stężenia metanu w laboratoriach środowiskowych na całym świecie. Stężenia metanu obserwowane w atmosferze (między 1500 a 10000 ppb) mieszczą się w zakresie liniowym pracy detektora FID. Przy stosowanej objętości pętli dozującej (5 ml) nie jest wymagane wzbogacanie próbki [Nęcki, 1998]. Detektor FID nie wykrywa dwutlenku węgla. Stąd, prowadzenie pomiarów stężeń CO_2 detektorem FID jest możliwe tylko po dokonaniu całkowitej konwersji CO_2 do CH_4 za pośrednictwem katalizatora niklowego, pracującego w temperaturze 375^{O}C [Weiss, 1981]. Mimo, iż stężenie dwutlenku węgla jest o dwa rzędy wielkości wyższe niż stężenie metanu w atmosferze, pomiar nadal odbywa się w liniowym zakresie pracy detektora. Dynamiczny zakres liniowy detektora FID firmy Hewlett-Packard podawany przez producenta wynosi 10^7 [http://chem.external.hp.com/cag/products/6890.html].

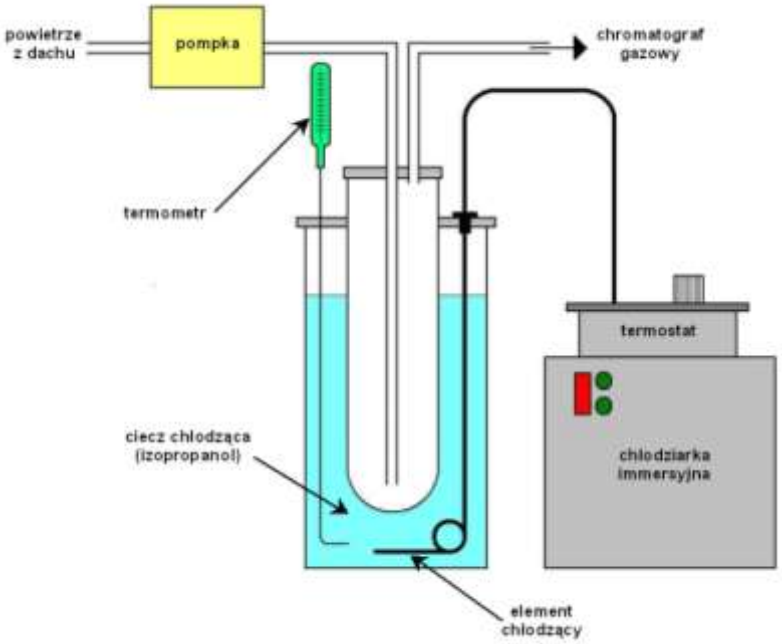


Rys.4.5. Schemat chromatografu gazowego HP5890 pracującego na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch.

Istotną kwestią dla poprawności działania układu pomiarowego jest zapewnienie właściwego dopływu analizowanego powietrza do pętli dozującej chromatografu. Czerpnia powietrza składa się z mosiężnej rurki zakończonej lejkiem metalowym skierowanym w dół (rys.4.6.). Rurka na całej długości na zewnątrz budynku jest ogrzewana elektrycznie. Całość jest izolowana z zewnątrz gąbką budowlaną, owiniętą taśmą aluminiową. Ogrzewanie rurki jest konieczne ze względu blokowanie wlotu powietrza przez kondensującą parę wodną w niskich temperaturach.

Rys.4.6. Ogólny widok czerpni powietrza zainstalowanej na Kasprowym Wierchu.

Powietrze zasysane jest z dachu obserwatorium przy pomocy pompki membranowej z wydatkiem ok. 150 cm^3/min. Za pompką ustawiona jest pułapka kriogeniczna osuszająca dozowaną próbkę. Składa się ona z termosu wypełnionego izopropanolem podłączonego do chłodziarki immersyjnej (rys.4.7.). Temperatura izopropanolu utrzymywana jest na poziomie -70 ^{0}C. Osuszanie powietrza jest konieczne, gdyż wyniki pomiarów stężeń podawane są w odniesieniu do suchego powietrza. W objętości 1 dm^3 powietrza o temperaturze 20 ^{0}C i wilgotności względnej 100 % znajduje się 17 cm^3 pary wodnej (ciśnienie parcjalne 23,3 hPa), co jest równoważne 1,7 % całkowitej objętości gazu. Błąd systematyczny tego rzędu wystąpiłby w pomiarach stężeń gdyby zaniechano osuszania analizowanego powietrza. W przypadku pomiaru stężenia CO_2 taki błąd systematyczny odpowiada ok. 8 ppm. Przy wymaganej precyzji pomiaru CO_2 na poziomie 0,1 ppm tak duży błąd systematyczny nie może być tolerowany. Procedura dozowania oraz pomiaru standardów nie wymaga ich osuszania gdyż są one sporządzane z użyciem powietrza suchego.



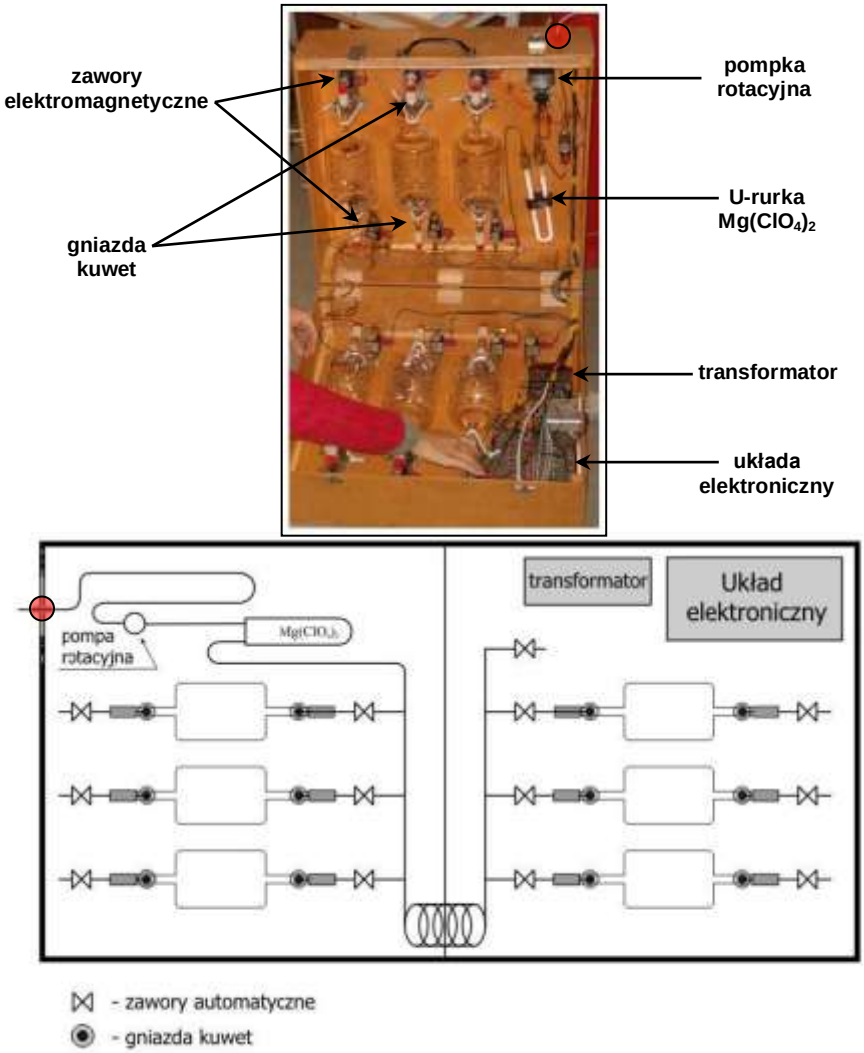
Rys.4.7. Schemat układu służącego do osuszania powietrza atmosferycznego mierzonego na Kasprowym Wierchu.

Automatyczny układ pomiarowy zainstalowany na Kasprowym Wierchu w czerwcu 1996 roku, funkcjonuje nieprzerwanie do chwili obecnej. Pojawiające się w pomiarach przerwy wynikają najczęściej z przyczyn technicznych, takich jak:

- awaria chromatografu lub sprzętu z nim stowarzyszonego,
- przerwy w dostawie energii elektrycznej,
- brak gazów zasilających (azotu lub wodoru),
- brak standardu,
- okresowe remonty pomieszczeń budynku obserwatorium IMGW.

4.3. Automatyczne stanowisko do poboru prób powietrza na Śnieżce

Próby powietrza do analiz stężeń gazów cieplarnianych i składu izotopowego CO_2 pobierane są na Śnieżce przy pomocy automatycznego próbnika (rys.4.8.). Jest to próbnik przenośny, umożliwiający napełnianie powietrzem sześciu szklanych kuwet w warunkach polowych. Próbnik ten, zanim został na stałe zainstalowany w obserwatorium na Śnieżce w kwietniu 2005 roku, był wielokrotnie wykorzystywany przy okazji badań prowadzonych w terenie. Pracą próbnika można sterować ręcznie lub za pomocą komputera z dedykowanym oprogramowaniem. Główna część systemu została wykonana w 2004 roku przez dr Mirosława Zimnocha.



Rys.4.8. Zdjęcie (panel górny) i schemat ideowy (panel dolny) automatycznego próbnika do poboru prób powietrza. Na zdjęciu przedstawiającym próbnik z zamontowanymi kuwetami zaznaczono jego główne elementy. Kolorem czerwonym zaznaczono miejsce podłączenia próbnika do toru którym dostarczane jest powietrze do analiz.

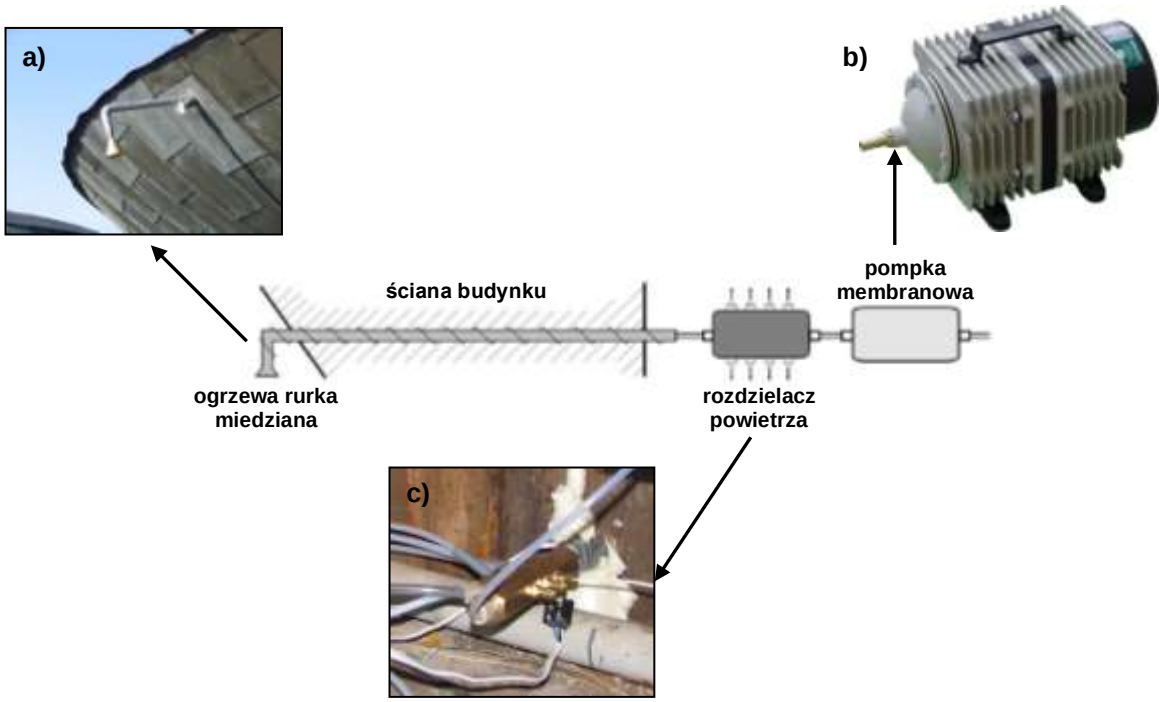
Głównymi elementami próbnika są:

- gniazda kuwet wyposażone w uszczelki vitonowe typu o-ring,
- równolegle zamontowane zawory elektromagnetyczne (Danfoss) połączone rurką miedzianą,

- pompka (KNF Neuberger typ: NMP 830KVDCB) o maksymalnej wartości ciśnienia wynoszącej 0,14 MPa, wymuszająca przepływ powietrza przez układ próbnika,
- U-rurka wypełniona nadchloranem magnezu ($Mg(ClO_4)_2$), służąca do osuszania pobieranego powietrza.

Konieczność wykorzystania nadchloranu magnezu do osuszania próbek powietrza nakłada pewne ograniczenia na procedurę napełniania kuwet. W wyniku przeprowadzonych testów [Czopek, 2006] stwierdzono, iż przed rozpoczęciem przepłukiwania kuwet należy przez odpowiednio długi czas przepłukiwać sam nadchloran magnezu w celu uniknięcia błędów przy pomiarze stężenia dwutlenku węgla. Czas płukania powinien wynosić w tym przypadku nie mniej niż 5min.

Pompka użyta do konstrukcji próbnika gwarantuje przepływ powietrza rzędu około 1 litra na minutę. Czas płukania kuwet ustalono na 10 min, dzięki czemu objętość powietrza w napełnianej kuwecie wymieniana jest dziesięciokrotnie przed zamknięciem zaworów. Taka długość płukania gwarantuje, iż pomiary zarówno stężeń badanych gazów jak i składu izotopowego CO_2 w powietrzu pobranym do kuwet będą reprezentatywne dla stanu atmosfery w momencie pobierania próbek. Po przepłukaniu, kuweta napełniana jest do ciśnienia rzędu 0,18 MPa. Taka ilość powietrza zgromadzonego w kuwecie pozwala zarówno na pomiar stężenia badanych związków na chromatografie gazowym jak również na ekstrakcję dwutlenku węgla i pomiar stosunków izotopowych tlenu i węgla.



Rys.4.9. Schemat ideowy przedstawiający budowę układu zasysającego powietrze atmosferyczne w laboratorium na Śnieżce. Na rysunku zdjęciami zilustrowano: **a)** wyjście czerpni powietrza na zewnątrz budynku, **b)** pompkę membranowa HAILEA ACO-208 wymuszająca przepływ powietrza w systemie czerpni, **c)** multiport systemu czerpni powietrza rozdzielający jego główny strumień na poszczególne strumienie do wszystkich podłączonych do układu urządzeń pomiarowych.

Panujące na Śnieżce w okresie zimowym bardzo niskie temperatury, w połączeniu z porywistymi wiatrami, często doprowadzały do blokowania czerpni powietrza przez szadź bądź zamarzającą na wlocie wilgoć atmosferyczną. Korzystając z doświadczenia zdobytego przy okazji pomiarów prowadzonych na

Kasprowym Wierchu skonstruowano układ składający się z miedzianej rurki o średnicy 1,5 cm owiniętej przewodem grzejnym, wyprowadzonej poza obręb budynku obserwatorium. Część rurki znajdująca się poza budynkiem zakończona jest miedzianym lejkiem który zapobiega zasysaniu wody do układu w momencie gdy próbka powietrza pobierana jest podczas opadu deszczu. Ponadto jest ona owinięta pianką budowlaną i zabezpieczoną taśmą aluminiową. Do ogrzewania rurki wykorzystano przewód grzejny (Thermocoax) utrzymywany w stałej temperaturze przez termoregulator (Shinko, model JCS-33A-R/M) z oporowym czujnikiem temperatury Pt-100. Schemat układu do zasysania powietrza zainstalowany w budynku obserwatorium na Śnieżce przedstawiono na rys.4.9. Cały system został skonstruowany w ten sposób aby powietrze atmosferyczne z zewnątrz mogło być dostarczane do wielu urządzeń pomiarowych, nie zakłócając wzajemnie ich pracy. Osiągnięto to poprzez zainstalowanie pompki membranowej o wydajności 45 l/min i rozdzielacza powietrza. Pompka o dużej wydajności pracuje w sposób ciągły zapewniając nieustanny przepływ powietrza przez układ czerpni. Powietrze przechodząc przez rozdzielacz może być pobierane z głównego strumienia przez niezależne pompki poszczególnych przyrządów pomiarowych podłączone przewodami do poszczególnych gniazd rozdzielacza. Gniazda nieużywane w danym momencie pozostają zaślepione. Automatyczny próbnik do napełniania szklanych kuwet opisany powyżej podłączony jest do jednego z gniazd multiportu za pomocą rurki teflonowej o średnicy 1/4 cala.

4.4. Stanowisko do pomiaru stężenia CO_2 i CH_4 w Krakowie

Pierwsze pomiary testowe stężenia metanu i dwutlenku węgla w Krakowie wykonane zostały wiosną 1996 roku przy okazji prowadzenia prac przygotowawczych i testowych związanych z wyposażeniem stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu w automatyczny chromatograf gazowy. Miały one charakter kilkudniowych kampanii pomiarowych. W trakcie ich trwania, chromatograf Hewlett Packard 5890 pracował w trybie kwazi-ciągłym pobierając próbki powietrza z dachu budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH.

W roku 1997 zakupiono chromatograf firmy Hewlett Packard model 6890 dedykowany do pracy w laboratorium w Krakowie. Jest on wykorzystywany do wielu zadań, takich jak pomiary stężenia gazów śladowych w powietrzu zbieranym do szklanych kuwet, pomiary kwazi-ciągłe stężenia tych gazów w atmosferze Krakowa, jak również kalibracja przygotowywanych standardów roboczych do pomiarów chromatograficznych. Stąd, monitoring stężenia CO_2 i CH_4 w powietrzu Krakowa, zapoczątkowany w roku 2003, ma charakter kilkudniowych kampanii pomiarowych.

Odmienna charakterystyka punktu pomiarowego w Krakowie wymusiła dokonanie odpowiednich zmian w konstrukcji chromatograficznego układu pomiarowego. Ogólny widok układu pomiarowego, działającego w laboratorium w Krakowie przedstawiony jest na rys.4.10. W jego skład wchodzą:

- chromatograf gazowy Hewlett Packard 6890 sterowany komputerem,
- generator wodoru (Whatman model 75-34) do zasilania detektora FID,
- zestaw 40 litrowych butli z powietrzem syntetycznym do zasilania detektora FID,
- pułapka kriogeniczna podłączona do chłodziarki immersyjnej (Thermo NESLAB, typ CC-100) służąca do osuszania analizowanego powietrza,

- pompka (KNF NEUBERGER N86 KT.18) zasysająca powietrze do analizy. Powietrze zasysane jest przez stalową rurkę (ϕ4) poprowadzoną na szczyt sześciometrowego masztu zainstalowanego na dachu budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej,
- gniazdo kuwet szklanych do pomiaru próbek zebranych w terenie,
- zestaw 40 litrowych butli z gazem nośnym (N_2),
- zestaw butli stalowych zawierających powietrze o znanych stężeniach mierzonych związków (standardy gazowe).

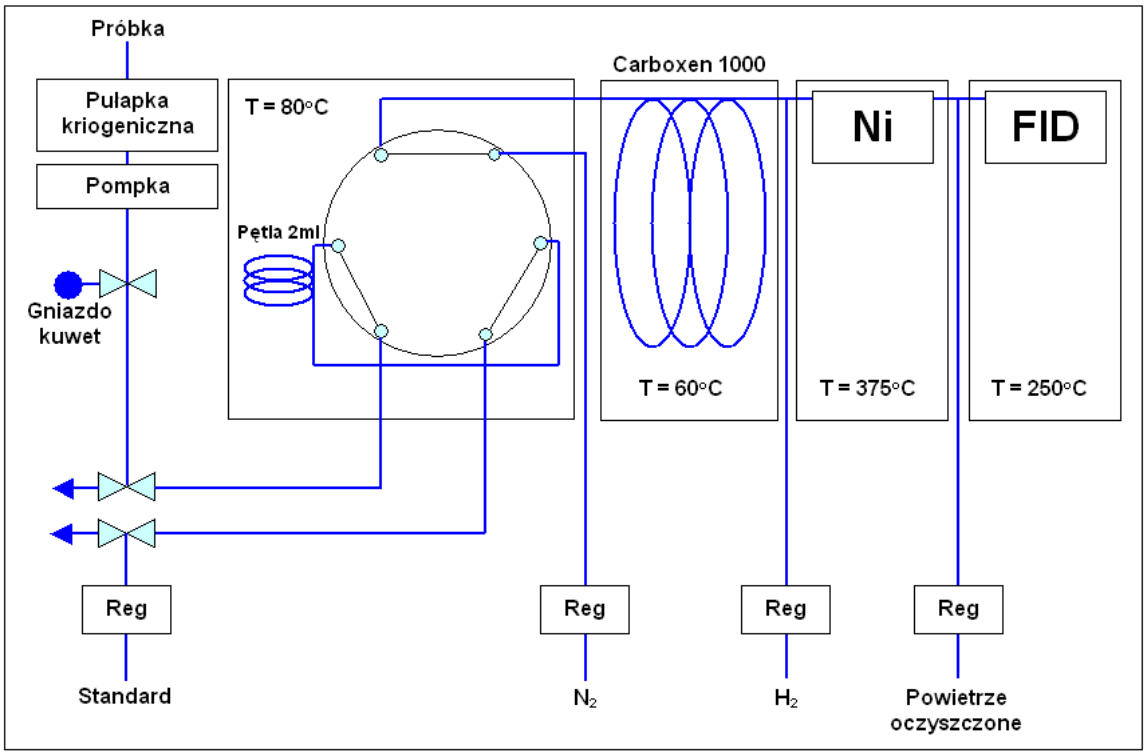
Rys.4.10. Widok ogólny aparatury służącej do pomiaru stężeń gazów cieplarnianych w laboratorium w Krakowie.

Głównym elementem układu pomiarowego jest chromatograf gazowy HP 6890. Do pomiaru stężenia CO_2 i CH_4 w powietrzu służy tor detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). W jego skład wchodzą:

- detektor płomieniowo-jonizacyjny (Hewlet Packard) zasilany wodorem z generatora (Whatman model 75-34) i powietrzem syntetycznym. Detektor pracuje w temperaturze 250 ^{0}C,
- wyjście cyfrowe TCPIP do komunikacji z komputerem,
- katalizator niklowy (Hewlett Packard) pracujący w temperaturze 375 ^{0}C zasilany wodorem z generatora,
- kolumna pakowana Carboxen 1000 (długość 2 m) termostatowana w temperaturze 60 ^{0}C,
- zawór sześciodrożny oraz pętla dozująca o pojemności 2 ml termostatowane w temperaturze 80 ^{0}C,
- zespół zaworów iglicowych i regulatorów jednostopniowych regulujących przepływ gazów roboczych.

Schemat konfiguracji toru FID w chromatografie HP 6890 przedstawiony został na rys.4.11.

Analizowane powietrze jest osuszane kriogenicznie przed wprowadzeniem go do chromatografu. Do tego celu wykorzystuje się identyczny układ jak na Kasprowym Wierchu przedstawiony na rys.4.7. Jedyna różnica polega na ustawieniu pompki zasysającej powietrze za termosem z izopropanolem schłodzonym do temperatury -70 ^{0}C. Konsekwencją takiego usytuowania pompki wymuszonego innymi pomiarami prowadzonymi równolegle na omawianym zestawie pomiarowym, jest większa wrażliwość układu na ew. nieszczelności pułapki kriogenicznej.



Rys.4.11. Schemat toru FID chromatografu HP 6890 pracującego w laboratorium w Krakowie.

4.5. Zestaw pomiarowy do badań przestrzennego rozkładu stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery

W latach 2004-2005 przeprowadzono serię pomiarów mających na celu dostarczanie dokładnych informacji o regionalnym rozkładzie stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery na obszarze południowej Polski. Pomiary prowadzono przy użyciu przenośnego analizatora węglowodorów GasCorder firmy Basline Inc. (rys.4.12.). Metoda pomiaru stężenia CH_4 w atmosferze przy pomocy tego urządzenia wykorzystuje detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) bez rozdziału badanej mieszaniny na poszczególne składniki przy użyciu kolumny chromatograficznej. Detektor FID reaguje na wszystkie węglowodory i większość substancji organicznych. W celu uniknięcia wpływu pozostałych węglowodorów oraz innych substancji organicznych na prowadzone pomiary stężenia metanu, do zestawu pomiarowego dodano na wlocie do systemu pułapkę kriogeniczną wychwytującą cięższe węglowodory (termos o pojemności 25 litrów wypełniony suchym lodem). W temperaturze pracy pułapki kriogenicznej (około -70^{0}C) ciśnienie parcjalne wszystkich związków

Rys.4.12. Przenośny analizator węglowodorów GasCorder używany do pomiarów stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery.

organicznych oprócz metanu jest bardzo niskie. Pozwoliło to uzyskać precyzję prowadzonych pomiarów stężenia metanu w atmosferze przy użyciu detektora FID na poziomie około 50 ppb, przy zakresie liniowej pracy detektora od 1500 do 10000 ppb. Ponadto, w celu zapewnienia możliwie stabilnych warunków pracy zestawu pomiarowego, dołączono do niego dwie dwulitrowe butle ze stali nierdzewnej zawierające mieszaniny kalibracyjne o stężeniach 1790 ppb i 5030 ppb wykonane w powietrzu syntetycznym. Kalibracje analizatora GasCorder prowadzono w odstępach około jednej godziny. Badania przestrzennego rozkładu stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery przy użyciu tak przygotowanego zestawu prowadzone były z samochodu osobowego, poruszającego się autostradą A-4 na trasie Kraków-Wrocław-Kraków. Za każdym razem pozycja auta wzdłuż obranej trasy była zapisywana przez GPS z częstotliwością co 10 sekund. Wlot powietrza układu pomiarowego umieszczono na przedzie samochodu w celu uniknięcia zanieczyszczenia prowadzonych pomiarów przez układ wydechowy bądź klimatyzację auta. W trakcie swojej pracy GasCorder wykonuje pomiary w sposób ciągły, natomiast archiwizuje je z zadaną częstotliwością. W czasie kampanii pomiarowych wyniki analiz stężenia CH_4 zapisywane były z częstotliwością co 10 sekund.

Dodatkowo w celu porównania pomiarów z GasCordera z pomiarami wykonanymi na chromatografie HP6890 zainstalowanym w laboratorium Krakowskim, co pewien czas pobierano również próbki powietrza do gazoszczelnych strzykawek o pojemności 60 ml (rys.4.13.). Każda strzykawka przed użyciem w terenie została oczyszczona, wysuszona, a następnie napełniona powietrzem syntetycznym w celu uniknięcia kontaminacji próbek oraz wyeliminowania efektu pamięci poprzedniej próbki. Przydatność gazoszczelnych strzykawek do pomiarów atmosferycznych została uprzednio przetestowana przy wykorzystaniu mieszanin standardowych. Równocześnie określono powtarzalność metody wykonując wielokrotnie analizę tego samego gazu. Wyniosła ona około 40 ppb. Każdorazowo próbki powietrza były pobierane do dwóch strzykawek, a następnie transportowane do laboratorium w Krakowie, gdzie określano stężenie CH_4 w pobranych próbkach metodą chromatografii gazowej. W przypadku, gdy stwierdzono niezgodność otrzymanych wyników przekraczającą 50 ppb, dana próbka nie była brana pod uwagę w dalszym procesie przetwarzania danych.

Rys.4.13. Gazoszczelne strzykawki do poboru próbek powietrza.

4.6. Analiza sygnału chromatograficznego i archiwizacja danych chromatograficznych

Chromatografy gazowe wykorzystywane w pomiarach prowadzonych w laboratorium KASLAB na Kasprowym Wierchu i w Krakowie współpracują z programem HP Chemstation zainstalowanym na komputerze podłączonym do chromatografu. Program ten umożliwia sterowanie wszystkimi dostępnymi strefami grzejnymi, dwoma przepływami przez elektroniczny regulator ciśnienia oraz czteroma zaworami elektromagnetycznymi. Dodatkowo, dwa zawory elektromagnetyczne można podłączyć zewnętrznie i wykorzystywać w układzie dozującym naprzemiennie standard i próbkę. Pozostałe dwa sterują zaworami pneumatycznymi. Ponadto, oprogramowanie Chemstation może zbierać sygnał z elektrometru podłączonego do detektora poprzez szesnastobitową kartę analogowo-cyfrową HPIB (w przypadku chromatografu HP 5890), bądź poprzez wyjście TCPIP (w przypadku chromatografu HP 6890).

Wymaganie ciągłości pomiarów stężeń gazów cieplarnianych wymusza sekwencyjną pracę chromatografu (analizy są wykonywane jedna po drugiej). Program Chemstation umożliwia ustawienie wszystkich parametrów pracy chromatografu dotyczących pojedynczej analizy. Parametry te to m.in. temperatury poszczególnych stref urządzenia (np. obszaru pętli dozujących, kolumn, detektorów, itp.), wielkości przepływów gazów roboczych, a także kolejność czasowa przełączania poszczególnych zaworów. Wszystkie te wielkości ustalone przez operatora chromatografu, optymalne dla prowadzenia danych pomiarów, zapisywane są przez program HP Chemstation w tzw. „metodzie". Przykładowo, powtórzenie dziesięciokrotne danej analizy wymaga dziesięciokrotnego powtórzenia danej „metody". Program Chemstation umożliwia również automatyczne wykonywanie kolejnych analiz, bezpośrednio jedna za drugą, bez ingerencji operatora chromatografu. To w jakiej kolejności mają być wykonywane po sobie dane analizy w sposób automatyczny, zapisywane jest przez program Chemstation w tzw. „sekwencji". W obrębie jednej „sekwencji" dana „metoda" (czyli dana analiza) może zostać powtórzona wiele razy. Dzięki takiej konstrukcji programu HP Chemstation możliwe jest wielodniowe prowadzenie pomiarów stężenia metanu i dwutlenku węgla w sposób w pełni automatyczny, nie wymagający ręcznej obsługi urządzenia.

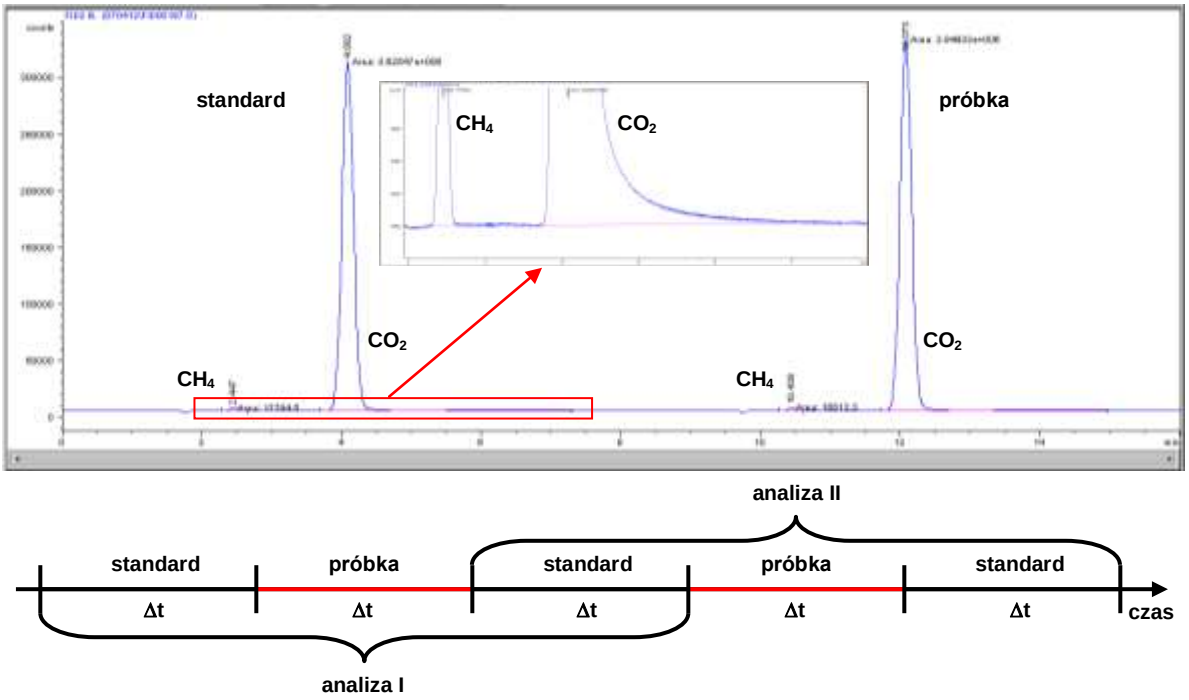
Sygnał otrzymywany z detektora FID jest proporcjonalny do stężenia badanego związku w gazie nośnym. Przebieg zmian wielkości sygnału z detektora w funkcji czasu trwania analizy zapisywany jest na twardym dysku i nosi nazwę chromatogramu. Ma on kształt szeregu pików odpowiadających poszczególnym składnikom analizowanej mieszaniny gazów.

Do analizy jakościowej chromatogramu wykorzystywane są wartości czasów retencji poszczególnych składników badanej mieszaniny. Czas retencji danego związku jest to czas jego migracji przez kolumnę chromatograficzną na której dokonuje się rozdział mieszaniny. Do obliczeń ilościowych wykorzystuje się wysokości pików bądź pola powierzchni pod nimi. Aby wyznaczyć stężenie badanego składnika niezbędne jest przeprowadzenie analizy mieszaniny standardowej (wzorca), w którym stężenie tego składnika jest znane.

Przykładową analizę stężenia CO_2 i CH_4 przedstawiono na rys.4.14. panel górny. Pojedyncza analiza trwa od około 25 do 45 minut (w zależności od przyjętych parametrów pracy chromatografu) i składa się z trzech równych etapów (Δt): najpierw analizowane jest stężenie badanych gazów w standardzie, następnie w próbce (powietrzu atmosferycznym), po czym ponownie w standardzie. Do wyznaczenia wartości stężenia CO_2 bądź CH_4 w próbce używa się pól powierzchni pików z dwóch sąsiednich analiz wzorca (rys.4.14. panel dolny).

Analizowane piki chromatograficzne znacząco różnią się od siebie. Pik metanowy jest symetryczny, natomiast pik dwutlenku węgla posiada długi „ogon" a jego pole powierzchni jest ponad dwa rzędy wielkości większe. Powierzchnię pod pikami oblicza się używając integratora będącego częścią oprogramowania Chemstation. Linię bazową całkowania pików metanu i dwutlenku węgla zilustrowano na górnym panelu rys.4.14. (czerwona linia). Wyniki całkowania zapisywane są w pliku tekstowym „raport.txt" w katalogu w którym zapisywany jest również chromatogram. Przyjęto konwencję nadawania nazwy katalogu powiązanej z datą rozpoczęcia serii pomiarowej zapisaną w formacie rok.miesiąc.dzień. Oprogramowanie Chemstation umożliwia automatyczne prowadzenie analiz, a także automatyczne całkowanie zapisanych chromatogramów. Należy pamiętać, że podczas jednego cyklu pomiarowego trwającego kilka dni (kilkaset analiz), warunki pracy chromatografu mogą ulec zmianie, co może prowadzić do zmiany kształtu chromatogramów (zmienia się czas retencji poszczególnych związków, wysokość linii zerowej, kształt pików), co z kolei może prowadzić do

błędów w ich całkowaniu. Dlatego też pierwszym etapem obliczania stężeń badanych związków jest ustalanie warunków pracy integratora programu Chemstation oraz ciągła kontrola jego pracy.



Rys.4.14. Panel górny – przykład pojedynczego chromatogramu uzyskanego na torze FID chromatografu HP 5890. Wewnętrzny panel przedstawia ok. trzystukrotnie powiększone piki metanu oraz dwutlenku węgla. Czerwone linie pod pikami wyznaczają linie bazowe całkowania. Panel dolny – sekwencja czasowa następujących po sobie analiz wzorca i próbki. Klamrami zaznaczono zakres czasu jaki zajmuje pojedynczy akt pomiaru powietrza atmosferycznego.

Dane uzyskiwane z pomiarów ciągłych na Kasprowym Wierchu zgrywane są miesiąc po miesiącu na przenośne dyski. Wszystkie dane chromatograficzne (zarówno z Kasprowego wierchu jak i z Krakowa) archiwizowane są w bazie danych w Krakowie. Obróbka danych obejmuje następujące etapy:

- ustalenie zestawu parametrów pracy integratora programu Chemstation odpowiednio dobranych do pomiarów prowadzonych w danym okresie czasu,
- wykonanie całkowania pików dla wszystkich pomiarów z danego okresu czasu,
- wyekstrahowanie z programu Chemstation informacji o powierzchniach pików i przeniesienie jej do środowiska MS Excel,
- Obliczenie stężeń CO_2 i CH_4 dla rozpatrywanego okresu czasu.

Do obliczenia stężenia danego gazu wykorzystywane są powierzchnie pików uzyskanych w wyniku analizy standardu i próbki. Z reguły, do obliczeń wykorzystuje się średnią wartość pola piku odpowiadającego analizie mieszaniny standardowej wykonanej bezpośrednio przed i po analizie badanej próby powietrza:

$$C_{pr} = \frac{2 \cdot A_{pr} \cdot C_{st}}{A_{st-1} + A_{st+1}} \tag{4.1}$$

gdzie: C_{pr} – stężenie gazu w próbce,

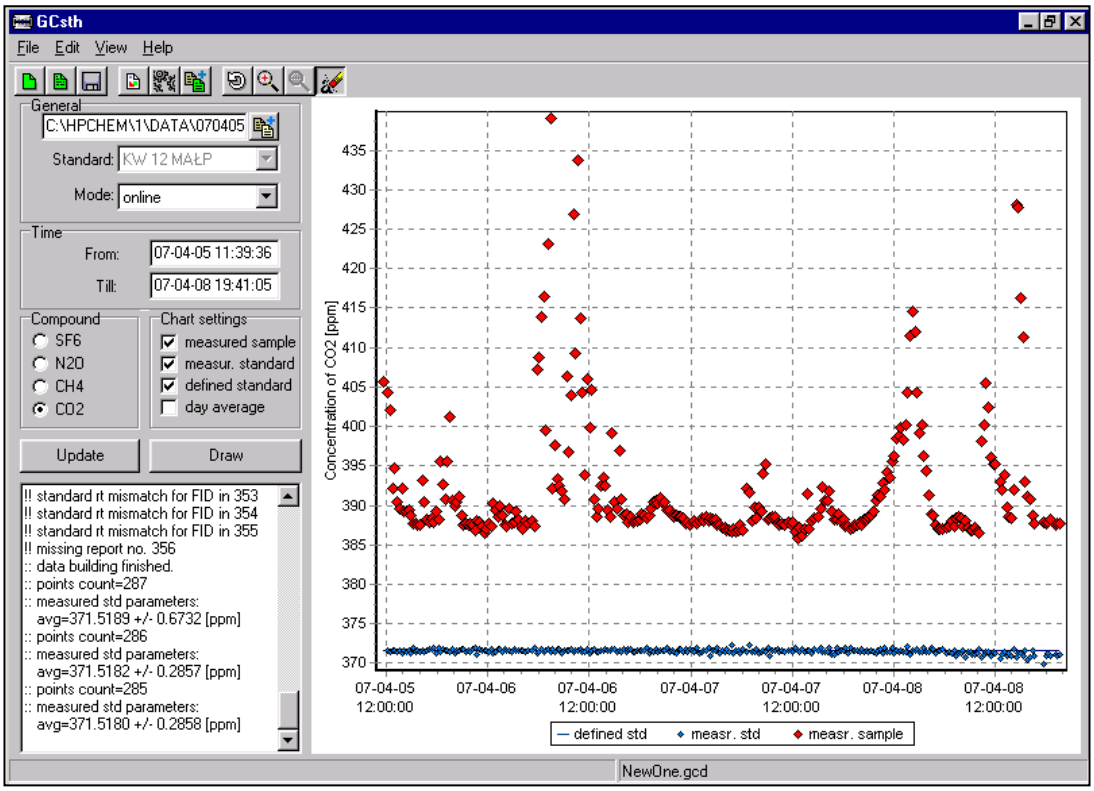
C_{st} – stężenie gazu w standardzie,

A_{pr} – powierzchnia piku danego gazu dla próbki powietrza,

A_{st-1} – powierzchnia piku danego gazu dla standardu dozowanego przed próbką,

A_{st+1} – powierzchnia piku danego gazu dla standardu dozowanego po próbce.

W grudniu 2003 roku zainstalowano na komputerze obsługującym chromatograf na Kasprowym Wierchu program GCsth mający ułatwić zdalną kontrolę nad pomiarami [Ozga, 2004; Madzia, 2004]. Podstawową funkcją programu jest obliczanie oraz wizualizacja przebiegu stężenia mierzonych gazów w funkcji czasu (rys.4.15.). Program umożliwia również zdefiniowanie katalogu z danymi o analizach chromatograficznych, wybranie standardu względem którego prowadzone były pomiary, wybranie trybu pracy (on-line, off-line), a także przedziału czasowego analiz.

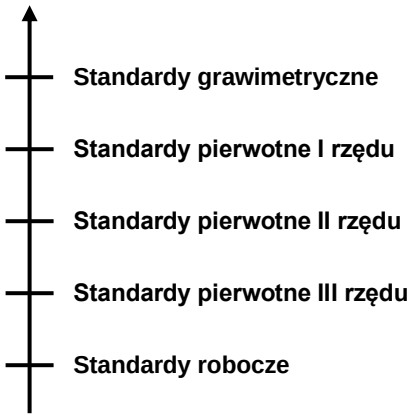


Rys.4.15. Widok panelu użytkownika programu GCsth. Wykres przedstawia przykładowy przebieg pomiarów stężenia dwutlenku węgla wykonanych na Kasprowym Wierchu w dniach od 5 do 8 kwietnia 2007 roku. Punkty czerwone – stężenie CO_2 w powietrzu atmosferycznym, punkty niebieskie – stężenie CO_2 w standardzie gazowym.

Program GCsth okazał się bardzo przydatnym narzędziem do bieżącej kontroli pomiarów ciągłych na Kasprowym Wierchu. Umożliwia on, po wprowadzeniu odpowiednich danych wejściowych, obliczanie na bieżąco stężeń gazów śladowych równolegle z prowadzonymi automatycznie pomiarami chromatograficznymi. Mierzone stężenia mogą być sprawdzane zdalnie z laboratorium w Krakowie (połączenie poprzez modem). Daje to możliwość oceny jakości pomiarów na bieżąco i umożliwia szybką reakcję w przypadku zaistniałych problemów technicznych.

4.7. Standardy gazowe używane w pomiarach chromatograficznych

Zgodnie z międzynarodowymi ustaleniami, stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla podawane są względem skali ustalonej przez Światową Organizację Meteorologiczną (WMO Mole Fraction Scale for CO_2), zdefiniowaną w oparciu o zestaw pierwotnych wzorców grawimetrycznych przechowywanych w USA (Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, NOAA). Również stężenia metanu wyrażane są względem skali NOAA/CMDL [WMO, 2003].



Rys.4.16. Hierarchia standardów gazowych, używanych w pomiarach stężeń gazów szklarniowych w atmosferze. Każdy standard danego rzędu jest kalibrowany względem standardów o jeden stopień wyższych.

Metoda chromatograficzna wyznaczania stężeń gazów śladowych w powietrzu jest ze swej natury metodą względną, wymuszającą odnoszenie uzyskiwanych wyników do mieszanin wzorcowych. Analizowanie powietrza atmosferycznego na przemian z mieszaniną wzorcową powoduje konieczność dołączenia do układu pomiarowego butli z standardem roboczym, który w sposób automatyczny jest podawany do układu dozującego i periodycznie analizowany. Standardy robocze są co jakiś czas kalibrowane względem standardów pierwotnych, przechowywanych w poszczególnych laboratoriach prowadzących pomiary gazów szklarniowych w atmosferze. Te z kolei są kalibrowane względem standardów pierwotnych wyższych rzędów, co w konsekwencji zapewnia, iż wszystkie uzyskiwane wyniki pomiarowe są podawane w skali zdefiniowanej przez zestaw najbardziej pierwotnych standardów grawimetrycznych. Hierarchię standardów używanych w pomiarach gazów czynnych w efekcie cieplarnianym przedstawiono na rys.4.16.

Wieloletnie doświadczenie w prowadzeniu pomiarów chromatograficznych oraz analiza pracy układu dozującego prowadzi do wniosku, że objętość analizowanego gazu przepływającego przez układ dozujący powinna być co najmniej 5-krotnie większa od objętości tego układu. Konsekwencją tego jest szybkie zużywanie się standardów roboczych. Dlatego konieczne jest okresowe przygotowywanie wzorców roboczych, a następnie ich kalibracja względem wzorców wyższego rzędu.

Stanowisko do przygotowywania i kalibracji wtórnych standardów roboczych znajduje się w laboratorium w Krakowie. Przygotowano tam zestaw czterech butli standardów pierwotnych (PNS 2, PNS 3, Gucio, Cezar). Następnie zostały one skalibrowane względem wzorców zewnętrznych H1, H2 oraz wzorca Weiss (USA). Standardy H1, H2, Gucio, Cezar, PNS 2 oraz PNS 3 stanowią aktualnie bazę sześciu standardów pierwotnych (III rzędu) wykorzystywanych w pomiarach prowadzonych przez Zespół Fizyki Środowiska. Wzorce H1, H2, Gucio oraz PNS 3 przechowywane są aktualnie w Krakowie. Wzorce Cezar i PNS 2 zostały wywiezione w czerwcu 2006 roku na Kasprowy Wierch, gdzie są używane do kalibracji standardów roboczych pracujących w tym laboratorium, a także w przypadkach, gdy chwilowo brakuje standardu roboczego, w celu uniknięcia długich przerw w pomiarach. Listę wzorców pierwotnych dla pomiarów stężeń metanu i dwutlenku węgla wykorzystywanych obecnie w laboratorium w Krakowie oraz na Kasprowym Wierchu przedstawiono w tabeli 4.1.

Tab.4.1. Lista wzorców pierwotnych, będących własnością Zespołu Fizyki Środowiska, wykorzystywana w pomiarach chromatograficznych w laboratoriach w Krakowie i na Kasprowym Wierchu.

Standard	CH4 [ppb]	CO2 [ppm]
H1	2454,8 ± 2,3	424,46 ± 0,06
H2	1736,4 ± 1,9	340,65 ± 0,06
Gucio	2278,0 ± 2,2	413,54 ± 0,05
Cezar	1790,4 ± 0,5	352,60 ± 0,02
PNS 2	1862,1 ± 0,1	390,38 ± 0,01
PNS 3	2978,8 ± 10,4	384,71 ± 0,08

4.8. Ocena precyzji i dokładności pomiarów chromatograficznych stężeń CO_2 i CH_4

Wymagania stawiane pomiarom stężeń gazów cieplarnianych w atmosferze, zarówno z punktu widzenia prowadzenia monitoringu stanu atmosfery jak i użyteczności tych danych dla modeli klimatycznych, są bardzo wysokie. Pomiary muszą charakteryzować się odpowiednio wysoką precyzją i dokładnością, umożliwiającą obserwację zmian w szerokiej skali czasowej (od zmian dobowych, poprzez sezonowe, aż do trendów wieloletnich) jak również przestrzennej (zmiany lokalne, regionalne, w obrębie kontynentu, półkuli bądź całej atmosfery). Zastosowanie automatycznego systemu sterowania poborem próbki, komputerowej rejestracji i obróbki sygnału detektora znacznie usprawnia prowadzone badania i jednocześnie ułatwia osiągnięcie wymaganej precyzji w systematycznych pomiarach stężeń dwutlenku węgla i metanu w atmosferze. Zestawy wzorców pierwotnych wysokiej jakości oraz przeprowadzane okresowo porównania międzylaboratoryjne są niezbędnym elementem prowadzonych badań, koniecznym w celu uzyskaniu odpowiedniej dokładności pomiarów.

4.8.1. Wyznaczanie niepewności pojedynczego pomiaru stężenia CO_2 i CH_4

Wyznaczanie niepewności wielkości pomiarowej, która jest funkcją kilku niezależnych parametrów odbywa się najczęściej w oparciu o tzw. prawo przenoszenia niepewności [Eurachem/Citac Guide, 2000]. Niepewność pojedynczej analizy stężenia badanego gazu wyznaczono w oparciu o zależność uzyskaną z równania (4.1):

$$u(C_{pr}) = \sqrt{\left(\frac{2A_{pr}}{A_{st-1}+A_{st+1}}u(C_{st})\right)^2 + \left(\frac{2C_{st}}{A_{st-1}+A_{st+1}}u(A_{pr})\right)^2 + 2\left(\frac{2A_{pr}C_{st}}{(A_{st-1}+A_{st+1})^2}u(A_{st})\right)^2} \qquad (4.2)$$

gdzie: $u(C_{pr})$ – niepewność pojedynczej analizy stężenia badanego gazu (niepewność rozszerzona),
$u(C_{st})$ – niepewność oznaczenia stężenia badanego gazu w standardzie,
$u(A_{pr})$ – niepewność wyznaczenia pola powierzchni piku badanego gazu dla analizowanej próby powietrza,
$u(A_{st})$ – niepewność wyznaczenia pola powierzchni piku badanego gazu w mieszaninie standardowej.

Po podzieleniu stronami równania (4.2) przez (4.1) uzyskujemy niepewność względną pojedynczej analizy stężenia badanego gazu, która wyraża się wzorem:

$$\frac{u(C_{pr})}{C_{pr}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{st})}{C_{st}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{pr})}{A_{pr}}\right)^2 + 2\left(\frac{u(A_{st})}{A_{st-1} + A_{st+1}}\right)^2} \tag{4.3}$$

We wzorach (4.2) i (4.3) przyjęto, że niepewność wyznaczenia powierzchni piku dla badanego gazu w standardzie dozowanym przed próbką jest taka sama jak w standardzie dozowanym po próbce. Podejście takie wydaje się uzasadnione ponieważ pomiar standardu polega na dokonywanym w sposób powtarzalny pomiarze mieszaniny o składzie, który nie zmienia się w czasie.

Dla zilustrowania funkcjonowania wzoru (4.2) w odniesieniu do oceny niepewności pojedynczej analizy stężenia CO_2 i CH_4 przeprowadzono poniżej odpowiednie obliczenia dla pomiaru wykonanego na Kasprowym Wierchu w dniu 11 lipca 2005. O godzinie 20:07 tego dnia obliczone zgodnie ze wzorem (4.1) stężenia metanu i dwutlenku węgla wyniosły odpowiednio 1838 ppb i 369,4 ppm. Standardem roboczym był standard KW ŁOSIEK o stężeniach 1686 ppb i 348,4 ppm, odpowiednio dla CH_4 i CO_2. Standard ten został wykonany w laboratorium w Krakowie w październiku 2004 i był wykorzystywany w pomiarach na Kasprowym Wierchu w okresie od grudnia 2004 do marca 2006. Koncentracje gazów śladowych wchodzących w skład standardu KW ŁOSIEK zostały oznaczone w oparciu o pomiary kalibracyjne przeprowadzone względem standardów pierwotnych H1 i H2. Pomiary kalibracyjne wykonano w listopadzie 2004. Objęły one cykl około 120 pomiarów standardu KW ŁOSIEK względem standardu H1 i około 60 pomiarów względem H2. Obliczone niepewności standardowe wyznaczonych stężeń (odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru) wyniosły odpowiednio 2 ppb dla metanu i 0,1 ppm dla dwutlenku węgla. Wartości tych użyto jako oszacowania niepewności $u(C_{st})$ we wzorze (4.2).

Niepewność pomiaru pola powierzchni pików w standardzie ($u(A_{st})$) obliczono jako odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru dla serii 10 kolejnych pomiarów standardu otaczających daną analizę powietrza atmosferycznego (5 pomiarów standardu poprzedzających daną analizę oraz 5 kolejnych pomiarów standardu po danej analizie). Obliczone w ten sposób wartości $u(A_{st})$ wyniosły 43,0 pA·min oraz 3000 pA·min, odpowiednio dla metanu i dwutlenku węgla. Ta ocena niepewności pomiaru pola powierzchni pików standardu opiera się na założeniu, iż w ciągu rozważanych tu kolejnych 10 analiz warunki pracy chromatografu nie zmieniają się w sposób znaczący.

Główna trudność w obliczaniu niepewności rozszerzonej dla stężeń CO_2 i CH_4 wyznaczanych w oparciu o wzór (4.2) wynika z problemów w ocenie niepewności pól powierzchni pików uzyskanych dla próby powietrza atmosferycznego. Rozsądnym wydaje się założenie, iż niepewność względna pola piku uzyskanego dla analizowanej próbki jest równa względnej niepewności pola piku uzyskanego dla standardu. Założenie takie jest uzasadnione ponieważ sposób pomiaru próbki i standardu jest identyczny. Dla omawianego przykładu niepewności pomiaru pola powierzchni pików próbki wyniosły 57,0 pA·min i 3700 pA·min, odpowiednio dla metanu i dwutlenku węgla. Wszystkie wielkości potrzebne do obliczenia stężeń CH_4 i CO_2 zmierzonych w dniu 7 lipca 2005 o godzinie 20:07 oraz niepewności rozszerzonej $u(C_{pr})$ dla tych pomiarów zebrano w tab.4.2.

Tab.4.2. Zestawienie wartości liczbowych parametrów użytych do obliczenia stężenia metanu i dwutlenku węgla zmierzonych na Kasprowym Wierchu w dniu 11.07.2005 o godz. 20:07 wraz z odpowiadającymi im niepewnościami.

	C_{st}	$u(C_{st})$	A_{pr} [pA·min]	$u(A_{pr})$ [pA·min]	A_{st-1} [pA·min]	$u(A_{st-1})$ [pA·min]	A_{st+1} [pA·min]	$u(A_{st+1})$ [pA·min]
CH_4	1686 ppb	2 ppb	18797,5	57,0	17248,2	43,0	17237,0	43,0
CO_2	348,4 ppm	0,1 ppm	3678230	3700	3468460	3000	3468660	3000

Po podstawieniu tych wielkości do wzoru (4.2) uzyskano następujące wartości opisujące niepewność pomiaru metanu i dwutlenku węgla:

CH_4: $u(C_{pr}) = \sqrt{2{,}2^2 + 5{,}6^2 + 2 \cdot 2{,}3^2} \cong 7\,ppb$

CO_2: $u(C_{pr}) = \sqrt{0{,}11^2 + 0{,}37^2 + 2 \cdot 0{,}16^2} \cong 0{,}5\,ppm$

Jak widać każda z niepewności cząstkowych, decydujących o niepewności rozszerzonej pomiaru koncentracji CO_2 i CH_4 wnosi istotny wkład w końcową wartość obliczaną na podstawie wzoru (4.2). W związku z tym żadna z nich nie może być pominięta w równaniu (4.2).

Przedstawiony powyżej sposób oceny niepewności pojedynczego pomiaru stężenia metanu i dwutlenku węgla zawiera w sobie pewne założenia które wymagają przedyskutowania. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę, iż detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) jest typowym detektorem masowym. Oznacza to, że odpowiedź detektora jest zależna od ilości badanego związku, który zostanie na niego podany. W pomiarach stężenia zakłada się że objętość powietrza wprowadzona do pętli dozującej w torze FID jest dokładnie równa objętości standardu roboczego analizowanego bezpośrednio przed i za próbką. Rzeczywista ilość gazu może się jednak różnić, na przykład na skutek wahań ciśnienia atmosferycznego. Obliczając stężenia metanu i dwutlenku węgla metodą opisaną powyżej zakładamy, że stałe czasowe zmian ciśnienia atmosferycznego są znacząco dłuższe niż czas trwania pojedynczego cyklu pomiarowego (ok. 25 min dla pomiarów na Kasprowym Wierchu i ok. 45min dla pomiarów w Krakowie).

Oprócz wymienionych powyżej czynników jest jeszcze szereg innych parametrów mogących wpływać na precyzję chromatograficznych pomiarów stężenia CO_2 i CH_4. Są to:

- wahania temperatury kolumny i detektorów,
- fluktuacje przepływów,
- czystość gazów używanych podczas prowadzonych pomiarów,
- zatrucie katalizatora,
- nieszczelności w układzie dozowania.

Jednakże ilościowa ocena wpływu tych parametrów na precyzję pomiaru w warunkach monitoringu jest praktycznie niemożliwa.

4.8.2. Operacyjna ocena niepewności pomiarów stężenia CO_2 i CH_4

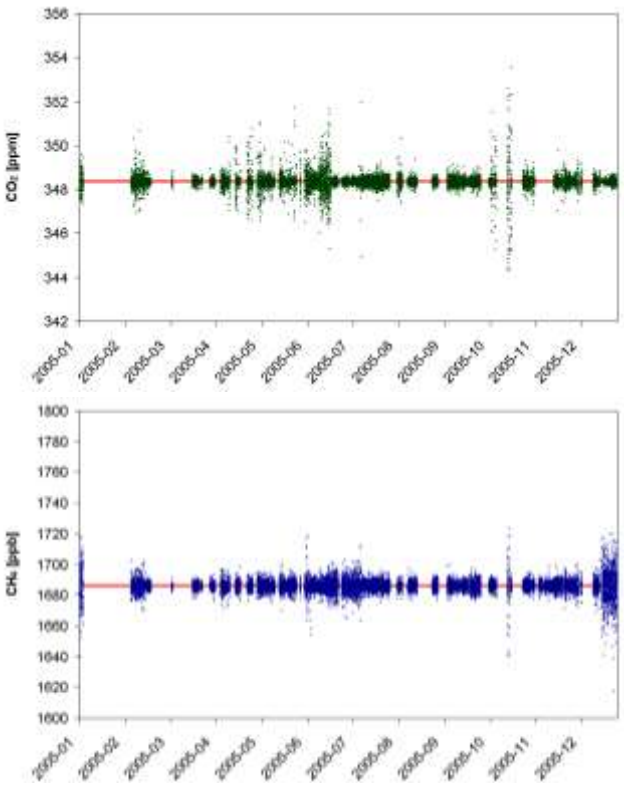
W warunkach długoterminowego monitoringu stanu atmosfery pod kątem stężenie gazów czynnych w efekcie cieplarnianym ważne jest jak stabilnie zachowuje się system pomiarowy w długim okresie czasu. Dlatego też bardziej uniwersalnym podejściem do problemu oszacowania niepewności pomiarów chromatograficznych jest operacyjna ocena niepewności tychże pomiarów, oparta na obliczeniach statystycznych. Metoda ta, przedstawiona poniżej, w warunkach kwazi-ciągłego monitoringu opiera się na analizie statystycznej serii pomiarów stężenia mieszaniny standardowej względem której prowadzone są w danej chwili pomiary. Ocena taka daje możliwość kontroli pracy systemu pomiarowego w dłuższym przedziale czasowym (miesiąc, rok). Centralnym założeniem na którym opiera się ta ocena jest utożsamianie niepewności z jaką oznaczane jest stężenie metanu i dwutlenku węgla w powietrzu z odchyleniem standardowym pojedynczego pomiaru stężenia standardu roboczego używanego w danym okresie czasu. Założenie takie jest uzasadnione stosowaną techniką pomiaru (naprzemienny pomiar próbki i standardu). Jak wykazano poniżej, odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru stężenia mieszaniny wzorcowej, niosące informację o precyzji pomiarów, nie jest wielkością stałą w czasie.

Bieżąca wartość stężenia badanego związku w standardzie obliczana jest na podstawie zmodyfikowanej wersji wzoru (4.1):

$$C_{st} = \frac{2 \cdot A_{st} \cdot C_{st-nom}}{A_{st-1} + A_{st+1}} \qquad (4.4)$$

gdzie: C_{st} - wyliczane bieżące stężenie standardu,
$C_{st\text{-}nom}$ - nominalna wartość standardu, wyliczana z kalibracji względem standardów wyższego rzędu,
A_{st} - powierzchnia piku danego gazu dla standardu, dla którego mierzone jest C_{st},
A_{st-1} - powierzchnia piku danego gazu dla standardu w kroku –1,
A_{st+1} - powierzchnia piku danego gazu dla standardu w kroku +1.

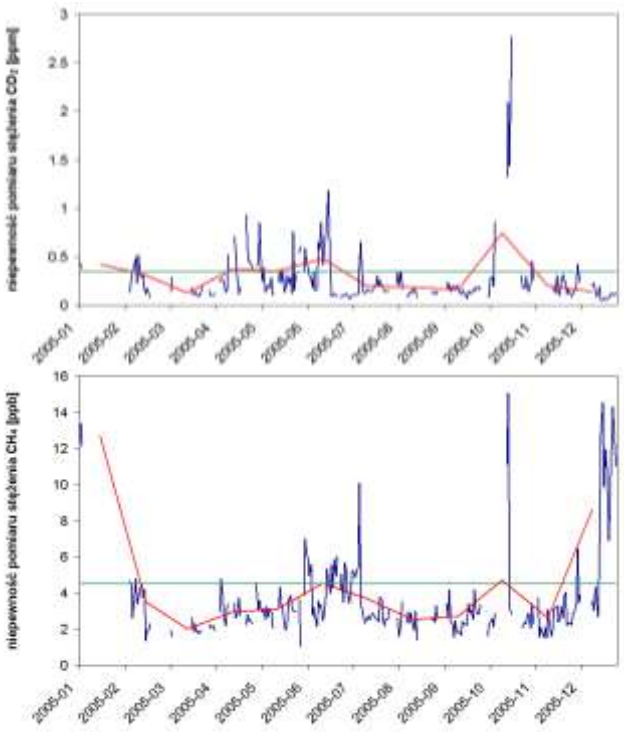
Przebieg w czasie obliczanego według wzoru (4.4) stężenia CO_2 i CH_4 w standardzie KW ŁOSIEK który był standardem roboczym w laboratorium KASLAB w 2005 roku przedstawiono na rys.4.15. Czerwoną linią zaznaczono nominalne wartości stężenia CO_2 i CH_4 w standardzie $C_{st\text{-}nom}$ równe odpowiednio 1686 pbb dla metanu i 348,4 ppm dla dwutlenku węgla. Jak widać na rys.4.17.,



Rys.4.17. Zapis zmian w czasie stężenia CO_2 (panel górny) i CH_4 (panel dolny) w standardzie KW ŁOSIEK (obliczone według wzoru (4.4)) względem którego prowadzone były pomiary w laboratorium KASLAB w 2005 roku. Czerwoną linią zaznaczono nominalną wartość stężenia CO_2 i CH_4 standardu ($C_{st\text{-}nom}$), wyznaczoną na podstawie przeprowadzonych pomiarów kalibracyjnych względem standardów pierwotnych.

wartości wyznaczanych zgodnie z wzorem (4.4) stężeń CO_2 i CH_4 zmieniają się w czasie. Widoczne są okresy kiedy obliczane wartości stężeń skupiały się bardzo blisko wartości nominalnych, jak również okresy, w których powtarzalność pomiarów była znacznie gorsza. W okresach, gdy mamy do czynienia z małym rozrzutem obliczanych wartości stężenia standardu wokół wartości nominalnej, prowadzone pomiary odznaczają się wyższą precyzją.

Na rys.4.18. przedstawiono jak zmieniało się w czasie obliczone dla standardu KW ŁOSIEK odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru stężenia dwutlenku węgla i metanu w atmosferze. Kolorem niebieskim przedstawiono zmienność czasową odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru obliczoną na podstawie dostępnych pomiarów dobowych, kolorem czerwonym zmienność czasową odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru dla wszystkich dostępnych danych z poszczególnych miesięcy 2005 roku, natomiast kolorem zielonym odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru wyliczone dla wszystkich danych dostępnych w roku 2005.



Rys.4.18. Zapisy zmian w czasie niepewności pomiaru stężenia CO_2 (panel górny) i CH_4 (panel dolny) standardu KW ŁOSIEK, względem którego prowadzone były pomiary w laboratorium KASLAB w 2005 roku. Kolorem niebieskim przedstawiono zmienność czasową odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru reprezentatywną dla pomiarów dobowych, kolorem czerwonym zmienność czasową odchylenia standardowego pojedynczego reprezentatywną dla pomiarów wykonanych w poszczególnych miesiącach 2005 roku, kolorem zielonym odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru reprezentatywne dla wszystkich danych z roku 2005.

Policzona w ten sposób niepewność pomiaru koncentracji CO_2 i CH_4 reprezentatywna dla poszczególnych dób w 2005 roku wahała się w granicach od 0,05ppm do 2,77ppm dla dwutlenku węgla i od 1ppb do 15ppb dla metanu. Wartości odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru stężenia metanu i dwutlenku węgla reprezentatywne dla poszczególnych miesięcy w roku 2005 przedstawiono w tabeli 4.3. Natomiast odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru stężenia obliczone dla wszystkich dostępnych danych z 2005 roku wyniosło 0,35ppm i 4,5ppb odpowiednio dla CO_2 i CH_4.

Jak widać z rys.4.18., niepewność pomiaru zmienia się w czasie i zależy od okresu dla jakiego ją obliczamy. To jaką wartość niepewności pomiarowej przypiszemy otrzymanym wynikom, zależy od charakteru prezentowanych wyników i oceny eksperymentatora. Np. jeśli interesują nas zmiany stężenia mierzonych związków w obrębie jednej doby to wtedy rozsądnie jest przypisać im niepewność pomiarową równą odchyleniu standardowemu pojedynczego pomiaru policzonemu ze wszystkich pomiarów standardu wykonanych w ciągu tej doby. Natomiast jeśli np. prezentowane są średnie miesięczne, wtedy do policzenia odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru powinny posłużyć wszystkie analizy standardu wykonane w danym miesiącu.

Wieloletnie doświadczenie w prowadzonych badaniach chromatograficznych w laboratoriach w Krakowie i na Kasprowym Wierchu pozwala przyjąć, iż prowadzone pomiary uważamy za poprawnie gdy dobowe odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru stężenia CO_2 i CH_4 w mieszaninie standardowej nie jest wyższe niż odpowiednio 0,5 ppm i 5 ppb. Wyższe odchylenia od założonych wartości wskazują na niewłaściwe funkcjonowanie systemu pomiarowego.

Tab.4.3. Zestawienie niepewności pomiaru stężenia dwutlenku węgla i metanu dla poszczególnych miesięcy w 2005 roku przedstawione jako odchylenia standardowe pojedynczego pomiaru koncentracji tych związków obliczone ze wszystkich dostępnych pomiarów standardu KW ŁOSIEK w danym miesiącu.

	2005											
	I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VII**	**IX**	**X**	**XI**	**XII**
niepewność pomiaru stężenia CO_2 [ppm]	0,42	0,31	0,13	0,38	0,36	0,48	0,20	0,19	0,16	0,74	0,20	0,14
niepewność pomiaru stężenia CH_4 [ppb]	12,7	3,4	2,0	3,0	3,0	4,6	3,7	2,6	2,7	4,7	2,6	8,6

4.8.3. Ocena dokładności pomiarów stężenia CO_2 i CH_4

W pomiarach atmosferycznych równie istotne jak badanie zmienności czasowej stężenia gazów śladowych w atmosferze jest badanie zmienności przestrzennej stężenia tychże gazów. Stąd konieczne jest porównywanie ze sobą koncentracji gazów cieplarnianych mierzonych przez różne laboratoria. Oceny wielkości źródeł i studni dla CO_2 i CH_4, dokonywane w ramach modeli atmosferycznych na podstawie wyników pomiarów prowadzonych w różnych punktach na powierzchni Ziemi, zakładają brak systematycznych błędów w pomiarach tych gazów przez poszczególne laboratoria. Stąd bardzo wysokie wymagania odnośnie dokładności pomiarów atmosferycznych stężeń metanu i dwutlenku węgla (0,1 ppm dla CO_2 i 2 ppb dla CH_4) [WMO, 2003; Allison i in., 1995]. Informację o dokładności pomiarów prowadzonych w danym laboratorium uzyskuje się na podstawie regularnych analiz wzorców pierwotnych, w których oznaczone zostały badane związki, jak również na podstawie międzylaboratoryjnych pomiarów porównawczych. Międzylaboratoryjne pomiary porównawcze prowadzone są zwykle na zestawie mieszanin gazowych zawierających badane związki w odpowiednich stężeniach. Zestaw cylindrów przesyłany jest kolejno od jednego laboratorium wchodzącego w skład sieci pomiarowej do drugiego, gdzie wykonywane są odpowiednie pomiary.

Do roku 2007 krakowskie laboratorium chromatograficzne uczestniczyło w trzech kampaniach międzylaboratoryjnych pomiarów porównawczych, natomiast laboratorium na Kasprowym Wierchu w jednej. W ramach projektu MethMoniteur (2003-2005) przygotowany został zestaw trzech standardów (SiB37-1, SiB5-5 oraz SiB36-1) które przesyłano kolejno pomiędzy laboratoriami wchodzącymi w skład tego projektu. Przeprowadzono kampanie pomiarów porównawczych, jedną w 2003 a drugą w 2004 roku. Za każdym razem oznaczono stężenie metanu i dwutlenku węgla we wszystkich trzech cylindrach względem standardów pierwotnych H1 i H2. Ze względu na problemy związane z transportem butli na Kasprowy Wierch pomiary porównawcze w laboratorium KASLAB nie zostały wykonane. Porównanie wyników pomiarów stężenia metanu i dwutlenku węgla jakie uzyskano w poszczególnych laboratoriach przedstawiono w tabeli 4.4. (dane

dotyczą jedynie pierwszej rundy pomiarów porównawczych), oraz na rys.4.19. gdzie przedstawiono wyniki dwóch rund pomiarów porównawczych wykonanych w ramach projektu MethMoniteur. Obszar zaznaczony kolorem żółtym na rys.4.19. prezentuje rekomendowany przez Światową Organizację Meteorologiczną (WMO) zakres dokładności do jakiego powinny dążyć wszystkie laboratoria mierzące stężenie metanu i dwutlenku węgla w systemie kwazi-ciągłym. Przeprowadzone pomiary porównawcze wykazały, iż w przypadku pomiarów koncentracji metanu większość laboratoriów biorących udział w projekcie MethMoniteur wykonuje pomiary z dokładnością zgodną z zaleceniami WMO. Wyjątkiem są tutaj pomiary dla cylindra z powietrzem o najwyższym stężeniu metanu (SiB36-1, ok.1930ppb CH_4). W obydwóch turach pomiarów porównawczych wykonanych w laboratorium krakowskim otrzymano wyniki zaniżone o około 3ppb w stosunku do wartości mediany wyznaczonej dla powietrza SiB36-1. Przyczyną tego przesunięcia jest najprawdopodobniej jednopunktowa kalibracja, na podstawie której określono stężenie CH_4 w mieszaninie SiB36-1.

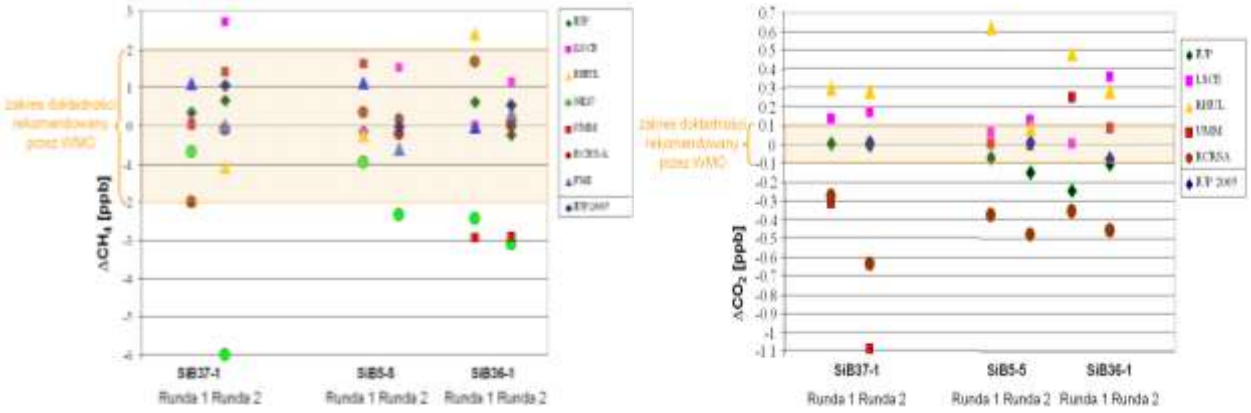
Tab.4.4. Zestawienie wyników pomiarów stężenia metanu i dwutlenku węgla w międzylaboratoryjnym teście porównawczym uzyskanych przez poszczególne laboratoria będące członkami projektu MethMoniteur. Prezentowane liczby przedstawiają stężenia danego związku w wraz z odchyleniem standardowym pojedynczego pomiaru. Liczby w nawiasach oznaczają ilość analiz wykonanych w celu określenia stężenia CO_2 bądź CH_4 w danym cylindrze [MethMoniteur, Final Report, 2005].

	SIB37-1		**SIB5-5**		**SIB36-1**	
	CH_4 [ppb]	**CO_2 [ppm]**	**CH_4 [ppb]**	**CO_2 [ppm]**	**CH_4 [ppb]**	**CO_2 [ppm]**
IUP	1768.73 ± 0.15 (3)	341.90 ± 0.03 (3)	1865.42 ± 0.33 (3)	382.88 ± 0.08 (3)	1929.13 ± 0.71 (3)	403.47 ± 0.04 (3)
LSCE	1768.47 ± 0.54 (84)	342.03 ±0.10 (84)	1865.38 ± 0.75 (84)	383.01 ± 0.14 (84)	1928.53 ± 0.56 (84)	403.72 ± 0.19 (84)
RHUL	1766.4 ± 3.2 (21)	342.20 ± 0.16 (21)	1865.6 ± 3.3 (21)	383.57 ± 0.05 (21)	1930.90 ± 3.0 (21)	404.20 ± 0.08 (21)
NILU	1767.2 ± 7.1 (16)		1864.6 ± 7.6 (16)		1926.10 ± 11.6 (16)	
UMM	1768.4 ± 3.0 (42)	341.58 ± 0.12 (42)	1867.2 ± 4.0 (46)	382.95 ± 0.15 (46)	1925.60 ± 3 .0 (45)	403.97 ± 0.15 (45)
RCRSA	1766.4 ± 1.7 (34)	341.62 ± 0.04 (4)	1865.9 ± 2.3 (36)	382.57 ± 0.02 (4)	1930.20 ± 2.0 (35)	403.36 ± 0.05 (4)
FMI	1769.5 ± 2.0 (6)		1866.7 ± 2.0 (6)		1928.50 ± 2.0 (6)	
wartość średnia	**1767.88**	**341.87**	**1865.82**	**383.00**	**1928.43**	**403.74**
mediana	**1768.40**	**341.90**	**1865.57**	**382.95**	**1928.53**	**403.72**

IUP – Institut für Umweltphysik, Uniwersytet w Heidelbergu, Niemcy
LSCE – Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Paryż, Francja
RHUL – Royal Holloway, Uniwersytet w Londynie, Wielka Brytania
NILU – Uniwersytet w Sztokholmie, Szwecja
UMM – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
RCRSA – Russian Research Center for Remote Sensing of the Atmosphere, St Petersburg, Rosja
FMI – Finnish Meteorological Institute, Finlandia

Wykonane w tym samym czasie pomiary porównawcze stężenia dwutlenku węgla ujawniły dużo większy problem z osiągnięciem zalecanej przez WMO dokładności. Dla większości laboratoriów uzyskane wyniki pomiaru stężenia CO_2 różnią się o więcej niż zakładana przez WMO wartość 0,1 ppm od wartości

mediany. Pomiary wykonane w Rosji (RCRSA) odznaczają się zaniżonymi wartościami stężenia CO_2 w stosunku do wartości mediany, natomiast pomiary wykonane w laboratorium brytyjskim (RHUL) dały wyniki zawyżone. Oba te przypadki wskazują na przesunięcie systematyczne skali używanej w danym laboratorium bądź w górę (RHUL), bądź w dół (RCRSA) w stosunku do skal używanych w pozostałych laboratoriach. Pomiary przeprowadzone w Krakowie dały wyniki mocno zaniżone dla cylindra SiB37-1 i lekko zawyżone dla pierwszej rundy pomiarów cylindra SiB36-1. Przy czym należy podkreślić, iż druga runda pomiarów powietrza SiB37-1 dała wynik stężenia dwutlenku węgla aż o 1,1ppm niższy od wartości mediany obliczonej dla tego cylindra. Taki charakter uzyskanych wyników (zaniżone wartości stężenia dla standardu o niskiej koncentracji CO_2 i zawyżone dla standardu o wysokiej koncentracji tego gazu) wskazywały na problemy z liniowością skali używanej w laboratorium krakowskim. Jedynie pomiary standardu SiB5-5 o stężeniu CO_2 równym około 383ppm dały wyniki mieszczące się w zakresie dokładności rekomendowanym przez WMO.



Rys.4.19. Różnica pomiędzy stężeniami metanu (panel lewy) i dwutlenku węgla (panel prawy), wyznaczonych w poszczególnych laboratoriach w ramach pomiarów porównawczych projektu MethMoniteur, a wartością mediany określoną dla poszczególnych cylindrów. Obszar zaznaczony kolorem żółtym prezentuje zakres dokładności w pomiarach stężenia CO_2 i CH_4, rekomendowany przez WMO. Wynosi on odpowiednio ±2ppb dla metanu i ±0,1ppm dla dwutlenku węgla [MethMoniteur, Final Report, 2005].

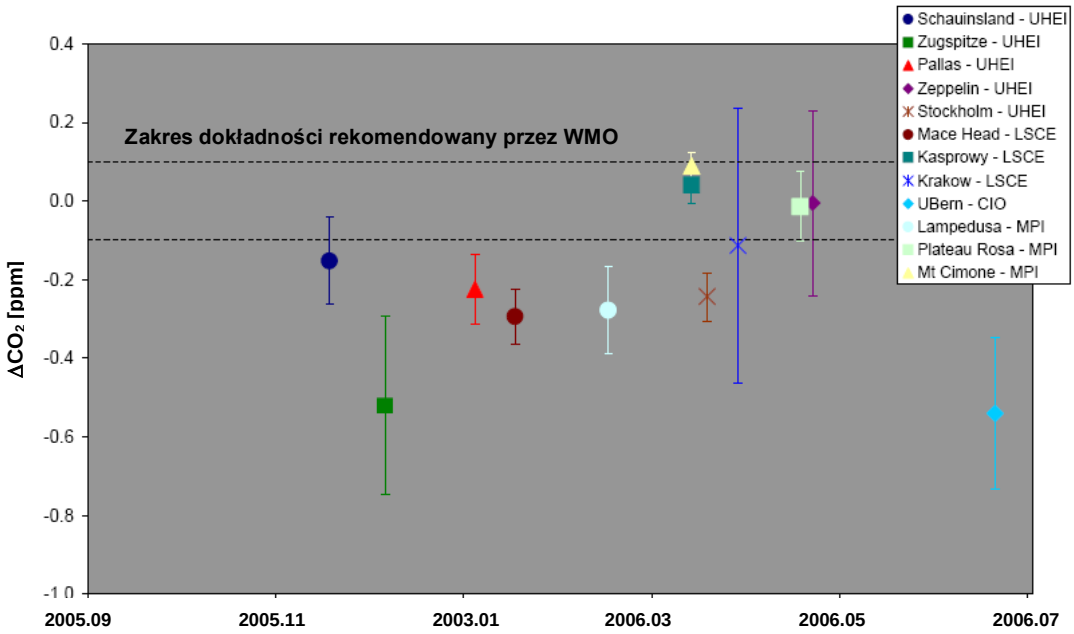
Kolejny międzylaboratoryjny test porównawczy został przeprowadzony w latach 2005 i 2006 w ramach projektu CARBOEUROPE-IP. Tym razem pomiary dotyczyły jedynie stężenia dwutlenku węgla. W ramach prowadzonego eksperymentu przygotowany został zestaw trzech standardów (HI, MED, LOW), które przesyłane były kolejno między laboratoriami wchodzącymi w skład projektu CARBOEUROPE-IP. Cylindry HI, MED i LOW przebywały w Polsce w kwietniu 2006 roku. W tym czasie przeprowadzono pomiary kalibracyjne zarówno w laboratorium w Krakowie jak i na Kasprowym Wierchu. Otrzymane mieszaniny były kalibrowane w laboratorium krakowskim względem standardów H2, GUCIO oraz PNS3, natomiast w laboratorium KASLAB względem standardów CEZAR i PNS2. Wyniki otrzymane w obu laboratoriach przedstawiono w tabeli 4.5.

Tab.4.5. Zestawienie wyników pomiarów koncentracji dwutlenku węgla w cylindrach HI, MED., LOW w pomiarach przeprowadzonych w laboratorium na Kasprowym Wierchu i w Krakowie, w ramach eksperymentu porównawczego. Prezentowane liczby przedstawiają stężenie CO_2 w danym cylindrze wraz z odchyleniem standardowym pojedynczego pomiaru. Liczby w nawiasach oznaczają ilość analiz wykonanych w celu określenia koncentracji CO_2 w danym cylindrze.

	Kasprowy Wierch	Kraków
HI [ppm]	394,66 ± 0,13 (80)	394,85 ± 0,11 (50)
MED [ppm]	383,85 ± 0,16 (60)	383,85 ± 0,10 (45)
LO [ppm]	350,57 ± 0,19 (100)	350,52 ± 0,11 (36)

Po zakończeniu pomiarów we wszystkich laboratoriach współpracujących w ramach projektu CARBOEUROPE-IP dokonano porównania otrzymanych wyników. Nadzór nad całością eksperymentu prowadzony był przez cztery laboratoria:

- UHEI – Uniwersytet w Heidelbergu, Niemcy,
- LSCE – Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Francja,
- CIO – Rijksuniversiteit Groningen, Holandia,
- MPI – Max-Planck-Institut für Biogeochemie, Niemcy.

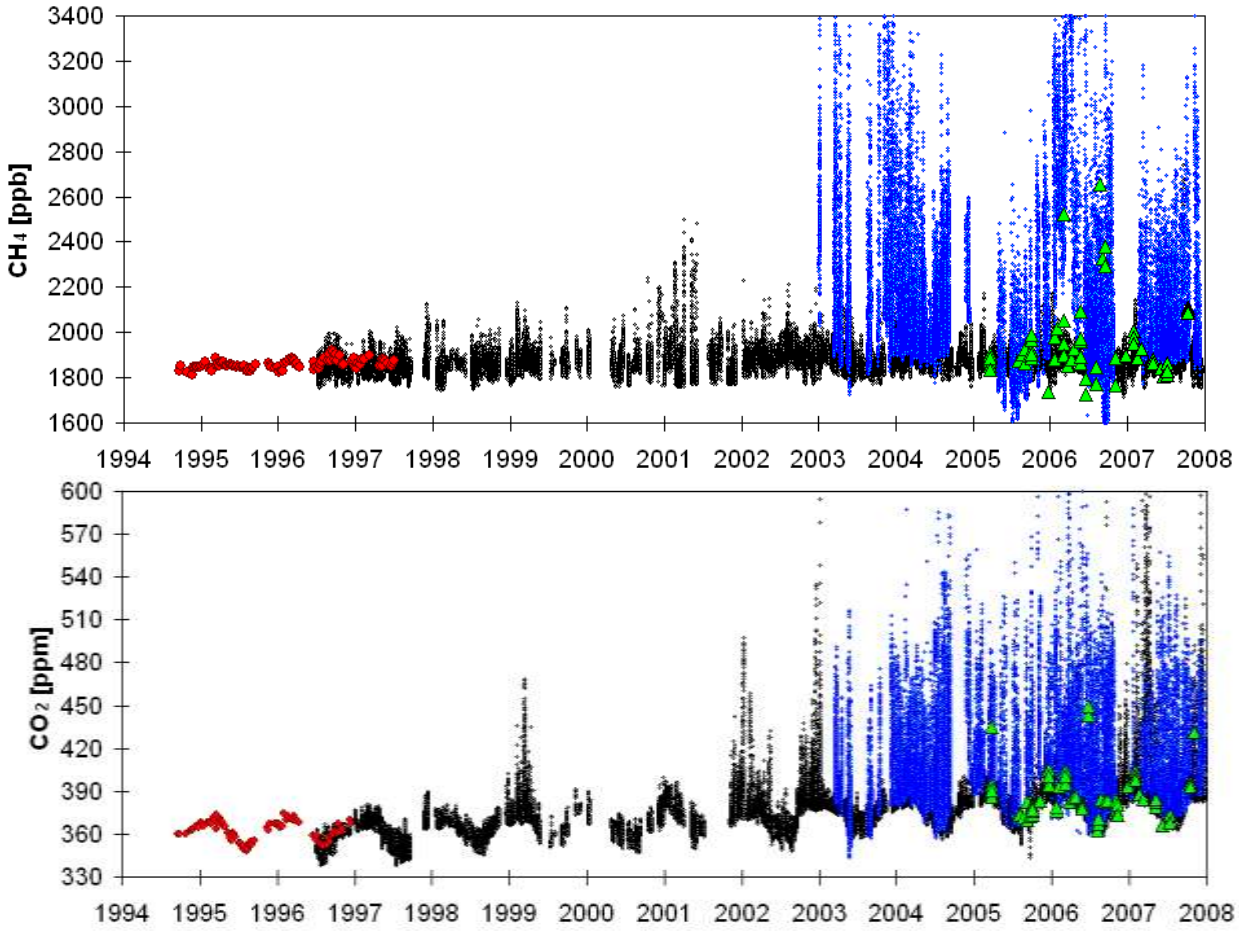


Rys.4.20. Wyniki eksperymentu porównawczego, mającego na celu weryfikację dokładności pomiarów stężenia CO_2 prowadzonych przez laboratoria będące członkami projektu CARBOEUROPE-IP. Każdy punkt reprezentuje różnicę pomiaru stężenia dwutlenku węgla (średnia z trzech wartości otrzymanych dla standardów HI, MED i LOW) pomiędzy danym laboratorium, a laboratorium wiodącym. Obszar oddzielony linią przerywaną przedstawia zakres dokładności w pomiarach stężenia CO_2 rekomendowany przez WMO (±0,1 ppm) [http://ce-atmosphere.lsce.ipsl.fr].

Każde z zespołów badawczych biorących udział w eksperymencie porównawczym odnosił wyniki przez siebie otrzymane do wyników otrzymanych w laboratorium kontrolującym przebieg eksperymentu. Wyniki otrzymane z pomiarów wykonanych w laboratorium na Kasprowym Wierchu i w Krakowie porównane

zostały do wyników pomiarów przeprowadzonych w Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, we Francji. Dla każdego z trzech mierzonych standardów obliczono różnicę stężenia CO_2 pomiędzy wartością otrzymaną w wyniku pomiarów w danym laboratorium, a wartością wyznaczoną w laboratorium wiodącym. Z otrzymanych w ten sposób trzech liczb, reprezentujących różnice pomiaru koncentracji dwutlenku węgla, wyznaczono wartość średnią wraz z odchyleniem standardowym pojedynczego pomiaru. Tak opracowane dane dla wszystkich punktów pomiarowych biorących udział w eksperymencie zestawione zostały na rys.4.20. Kalibracja wykonana w laboratorium KASLAB jako jedna z czterech przeprowadzonych w ramach eksperymentu porównawczego dała wyniki mieszczące się w zakresie dokładności zalecanym przez WMO. Oprócz laboratorium na Kasprowym Wierchu, poprawne wyniki uzyskały też laboratoria Monte Cimone (włoska stacja w Alpach), Plateau Rosa (włoska stacja w Alpach) oraz Zeppelin Station (norweska stacja na Spitsbergenie). Pomiary wykonane w Krakowie bardzo nieznacznie przekroczyły zakres dokładności rekomendowany przez WMO, ale jednocześnie charakteryzowała je dużo większa niepewność pomiarowa. Pomiary na pozostałych siedmiu stacjach biorących udział w eksperymencie porównawczym dały wyniki odbiegające od wyników uzyskanych w laboratoriach nadzorujących o wartości od około 0,15 ppm aż do około 0,6 ppm.

Aby zrozumieć mechanizmy, które wpływają na wahania stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze, a także by móc przewidzieć skutki tych zmian, konieczne jest prowadzenie systematycznych obserwacji zmienności czasowo-przestrzennej tych gazów w skali globalnej, regionalnej i lokalnej. Zapewnienie odpowiednio gęstej siatki przestrzennej prowadzonych pomiarów, jak również wysokiej rozdzielczości czasowej pozwala na wyciąganie coraz bardziej szczegółowych wniosków dotyczących zmian klimatu naszej planety. Równie ważna jak odpowiednia rozdzielczość czasowo-przestrzenna jest ciągłość obserwacji. Wieloletni zapis stężenia dwutlenku węgla i metanu w atmosferze umożliwia identyfikację długoterminowych trendów zmian.



Rys.5.1. Zapis zmian stężenia metanu (panel górny) i dwutlenku węgla (panel dolny) na stacjach pomiarowych Kasprowy Wierch (KW) , Kraków (KRK) i Śnieżka (SN). Kółka czerwone – pomiary stężenia CH_4 i CO_2 w powietrzu zbieranym w tygodniowych cyklach do aluminiowych worków (KW), czarne punkty – ciągłe pomiary chromatograficzne (KW). Zielone trójkąty - pomiary próbek powietrza zbieranego do szklanych kuwet (SN). Niebieskie punkty – ciągłe pomiary chromatograficzne (KRK). Wykres został sporządzony dla surowych danych pomiarowych, bez żadnych procedur filtracji czy uśredniania.

Prowadzone od prawie 15 lat pomiary atmosferycznych stężeń CO_2 i CH_4 na Kasprowym Wierchu umożliwiły wykonanie gruntownej analizy zmienności czasowej stężenia tych gazów w Europie środkowo-

wschodniej. Wysoka rozdzielczość czasowa prowadzonych tam pomiarów pozwoliła na obserwacje zmian krótkoterminowych związanych z cyklem dobowym, zmian synoptycznych, jak również umożliwiła przeanalizowanie zmian długoterminowych trendów stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze w tej części Europy.

Chęć uzyskania informacji dotyczących przestrzennej zmienności stężenia mierzonych gazów spowodowała, iż zdecydowano się na rozpoczęcie pomiarów również w innych miejscach poza Kasprowym Wierchem. Rozpoczęte w 2003 roku regularne pomiary w Krakowie pozwoliły na określenie wpływu środowiska o dużej antropopresji (aglomeracja miejska) na stężenia gazów szklarniowych w atmosferze. Natomiast rozpoczęte w 2005 roku pomiary powietrza zbieranego do szklanych kuwet na Śnieżce umożliwiły porównanie stężeń gazów cieplarnianych na dwóch tzw. stacjach czystych (Śnieżka i Kasprowy Wierch), rozdzielonych dużym obszarem górniczo-przemysłowym. Komplet wszystkich wyników pomiarów stężenia metanu i dwutlenku węgla dla stacji Kasprowy Wierch, Śnieżka i Kraków przedstawiono na rys.5.1. Są to pomiary „surowe" bez zastosowania procedur filtracyjnych bądź uśredniania wyników. Na rysunku tym zdecydowano się zawrzeć również pomiary błędne (np. anomalnie niskie stężenia CH_4 w atmosferze Krakowa), które są selekcjonowane w procesie analizy uzyskiwanych wyników, co zostało opisane w dalszej części pracy (rozdział 5.2.).

Porównanie pomiarów prowadzonych w różnych punktach Europy daje możliwość badania zmienności przestrzennej stężenia gazów cieplarnianych na terenie całego kontynentu. Wszystkie stacje, w których prowadzono pomiary w ramach pracy doktorskiej, bardzo dobrze wpisują się w europejską sieć stacji monitoringu gazów cieplarnianych. Są one najdalej wysuniętymi na wschód punktami pomiarowymi w Europie i stanowią bardzo istotne uzupełnienie tej sieci. Bez danych pomiarowych z Kasprowego Wierchu opis zmienności czasowo-przestrzennej stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze na kontynencie europejskim byłby niekompletny.

5.1. Zmienność krótkoterminowa stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze

Atmosfera jest systemem dynamicznym podlegającym ciągłym zmianom. Zmiany stężenia dwutlenku węgla i metanu w atmosferze kontrolowane są przez szereg procesów takich jak intensywność stratyfikacji termicznej, wiatr, zmiany ciśnienia atmosferycznego, reakcje fotochemiczne, a także procesy biologiczne które mają miejsce na powierzchni Ziemi. Z punktu widzenia niniejszej pracy szczególnie ważna jest dolna troposfera. Jej chwilowy stan w istotny sposób moduluje poziom stężenia mierzonych gazów cieplarnianych na poszczególnych stacjach pomiarowych. Opisane w niniejszym rozdziale zmiany krótkoterminowe podzielono na trzy podgrupy (zmiany dobowe, synoptyczne oraz chwilowe) różniące się okresem trwania oraz mechanizmami wywołującymi omawiane tu zmiany stężeń CO_2 i CH_4.

5.1.1. Zmienność dobowa stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze

Głównym czynnikiem odpowiedzialnym za kształt dobowych zmian stężenia metanu i dwutlenku węgla w dolnej troposferze jest pojawiająca się zazwyczaj w godzinach nocnych warstwa inwersyjna. Najczęściej górna

granica warstwy inwersyjnej znajduje się na wysokości pomiędzy 150 a 350 m nad powierzchnią gruntu [Walczewski i in., 1997]. W sytuacji inwersji, wymiana pionowa mas powietrza jest bardzo utrudniona. Stąd też, w warunkach inwersji następuje wzrost stężeń CO_2 i CH_4 w dolnej troposferze, mających swoje źródła na powierzchni Ziemi. Z taką sytuacją mamy do czynienia np. w Krakowie, gdzie w godzinach nocnych obserwujemy z reguły narost stężenia mierzonych związków. Stężenie CO_2 i CH_4 przestaje wzrastać w momencie gdy warstwa inwersyjna zostaje przełamana (zazwyczaj dzieje się to w godzinach przedpołudniowych), a pionowe mieszanie atmosfery na drodze konwekcji umożliwia rozcieńczenie nagromadzonych w okresie nocnym gazów w warstwie przypowierzchniowej.

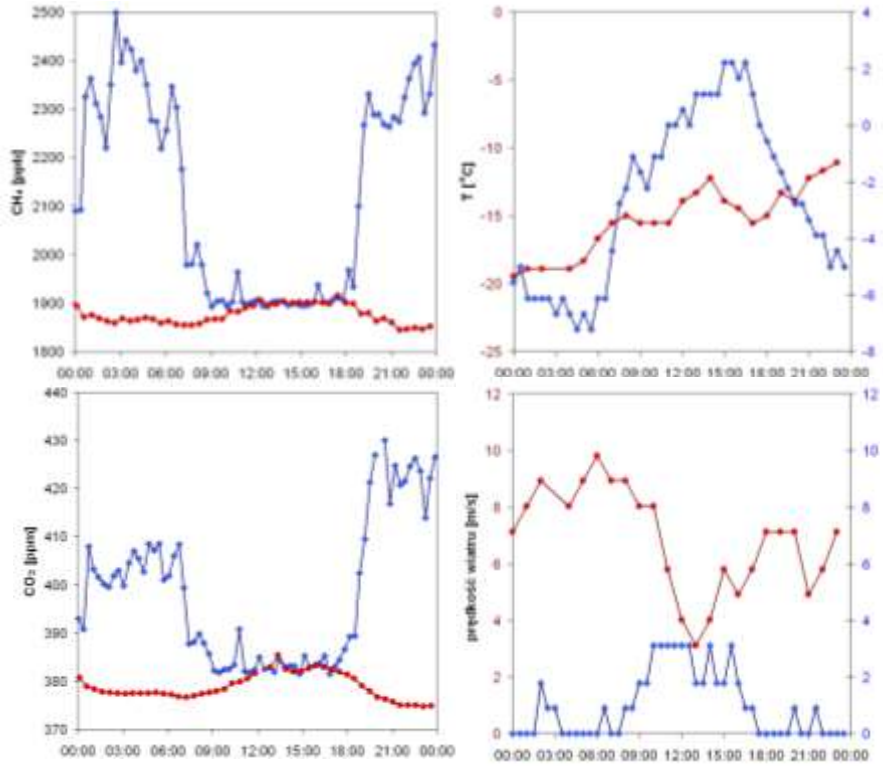
W przypadku stacji górskich (Kasprowy Wierch, Śnieżka) zjawisko inwersji wywołuje odwrotny cykl wahań stężenia mierzonych gazów cieplarnianych w porównaniu ze stacjami położonymi na nizinach [Nęcki, 1998]. Przy braku inwersji, swobodny ruch mas powietrza w kierunku pionowym wspomaga transport metanu i dwutlenku węgla emitowanego w rejonach położonych u stóp stacji górskich do punktów, w których prowadzone są pomiary. Skutkuje to wzrostem mierzonych stężeń oraz zaburzeniami sygnału regionalnego, który obserwowany jest z reguły w sytuacjach inwersyjnych.

5.1.1.1. Zmienność dobowa stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze Kasprowego Wierchu i Krakowa

Przykładowe przebiegi dobowe stężenia metanu i dwutlenku węgla na stacjach Kasprowy Wierch i Kraków przedstawiono na rys.5.2. Sporządzono je na podstawie wyników otrzymanych z pomiarów chromatograficznych wykonanych w tym samym dniu (22.03.2003). Różnią się one między sobą kształtem jak i amplitudą zmian dobowych. Amplituda zmian stężenia CH_4 i CO_2 w Krakowie w dniu 22.03.2003 wyniosła odpowiednio 605 ppb dla metanu i 50 ppm dla dwutlenku węgla. Odpowiednie wartości amplitud dla stacji Kasprowy Wierch wyniosły w tym dniu 70 ppb dla CH_4 i 11 ppm dla CO_2. Kilkukrotnie wyższe wartości amplitud CO_2 i CH_4 obserwowane w Krakowie, są związane z bezpośrednim sąsiedztwem silnych źródeł mierzonych gazów w bliskim otoczeniu krakowskiego punktu pomiarowego. Takie źródła nie występują w bezpośrednim otoczeniu obserwatorium na Kasprowym Wierchu.

Stężenia zarówno metanu jak i dwutlenku węgla w Krakowie osiągnęły najwyższe wartości w godzinach nocnych, w czasie gdy nad miastem rozwinęła się warstwa inwersyjna. W momencie jej przełamania (około godziny 9:00), kiedy konwekcja zainicjowała mieszanie dolnej troposfery, koncentracje mierzonych gazów spadły do wartości minimalnych i utrzymywały się na tym poziomie aż do godziny 18:00. Wraz z rozwijającą się ponownie warstwą inwersyjną w godzinach wieczornych, stężenia CO_2 i CH_4 zaczęły ponownie wzrastać do wartości maksymalnych. Fakt tworzenia się warstwy inwersyjnej i jej przełamania potwierdza wykres zmian temperatury w Krakowie w dniu 22.03.2003. zamieszczony na rys.5.2. Okres w którym zaobserwowano spadek stężeń mierzonych gazów jest zbieżny z okresem wzrostu temperatury (pomiary na stacji Kraków-Balice). Drugim ważnym czynnikiem, który wpłynął na kształt dobowych zmian stężenia CH_4 i CO_2 w Krakowie w omawianym dniu, była prędkość wiatru. Wykres na rys.5.2. wskazuje na znaczną przewagę ciszy w godzinach nocnych i wiatr dochodzący do 3m/s w ciągu dnia. Okres ciszy sprzyjał gromadzeniu się w warstwie przypowierzchniowej atmosfery w obrębie miasta mierzonych związków.

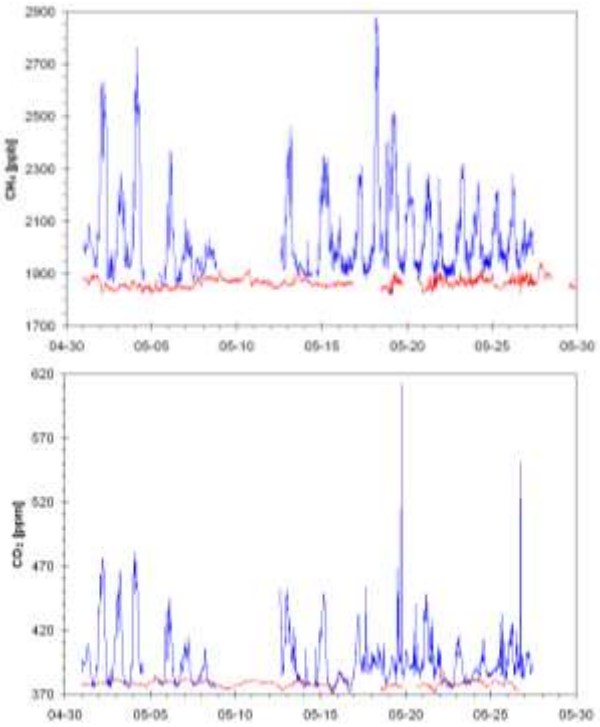
Przebieg zmian dobowych stężeń CO_2 i CH_4 na Kasprowym Wierchu w omawianym dniu był zupełnie inny (rys.5.2.). W ciągu dnia, przy braku inwersji termicznej, bryza dolinna wynosiła powietrze znad rejonu Podhala wzbogacone w lokalnie wyemitowany metan i dwutlenek węgla w rejon Kasprowego Wierchu. Stąd, w ciągu dnia stężenie tych gazów wzrastało osiągając wartość maksymalną w godzinach popołudniowych. W nocy, silnie rozbudowana warstwa inwersyjna poniżej Kasprowego Wierchu blokowała transport pionowy mas powietrza, odcinając obserwatorium na Kasprowym Wierchu od źródeł lokalnych. W tym okresie (pomiędzy godziną 21:00 a 7:00) mierzono minimalne wartości stężenia CO_2 i CH_4. Dodatkowym czynnikiem powodującym wzrost stężenia metanu i dwutlenku węgla w ciągu dnia był spadek prędkości wiatru zarejestrowany pomiędzy godziną 10:00 a 17:00. Mniejsza prędkość wiatru osłabiła wentylację lokalnej atmosfery nad Kasprowym Wierchem i jednocześnie wspomogła transport mas powietrza wzbogaconych w mierzone związki z obszarów położonych poniżej obserwatorium nad punkt pomiarowy (efekt bryzy dolinnej).



Rys.5.2. Zapis dobowych zmian stężenia metanu i dwutlenku węgla oraz temperatury i prędkości wiatru dla stacji Kraków (punkty niebieskie) i Kasprowy Wierch (punkty czerwone) w dniu 22.03.2003. Źródło danych meteorologicznych: NOAA [cdo.ncdc.noaa.gov]. Skala temperatury i prędkości wiatru po lewej stronie wykresów reprezentuje pomiary na Kasprowym Wierchu, natomiast po prawej stronie pomiary w Krakowie.

Na rys.5.3. zaprezentowano wykresy zmienności dobowej stężenia metanu i dwutlenku węgla w okresie jednego miesiąca (maj 2004) na stacjach Kraków (linia niebieska) i Kasprowy Wierch (linia czerwona). Pokazują one, iż możliwe jest okresowe zrównanie się poziomów koncentracji metanu i dwutlenku węgla w tak różnych pod względem charakteru miejscach jak Kraków i Kasprowy Wierch. Z jednej strony mamy do czynienia z tzw. stacją czystą, do pewnego stopnia wolną od wpływów lokalnych, a z drugiej strony ze stacją położoną w centrum dużej aglomeracji miejskiej, w zasięgu silnych źródeł mierzonych związków. Okresowe

zrównanie się poziomów stężeń CO_2 i CH_4 na obu stacjach jest możliwe w sytuacji dobrego wymieszania dolnej troposfery, tzn. kiedy jednocześnie na obu stacjach obserwujemy sytuację, gdy dolna troposfera nie jest rozdzielona warstwą inwersyjną i występuje dobre mieszanie w kierunku pionowym. Dodatkowo, wiatry wiejące nad Krakowem wentylują atmosferę nad niecką w której położone jest miasto. Warunki tego typu występują stosunkowo często (rys.5.3.). W omawianym okresie czasu (maj 2004) podobne chwilowe wartości stężeń dwutlenku węgla i metanu na stacjach Kasprowy Wierch i Kraków zaobserwowano aż w połowie przypadków (15 dni). Ponieważ wspólne pomiary chromatograficzne nie obejmują pełnego miesiąca (wystąpiły przerwy w prowadzonych pomiarach), daje to minimum 50% przypadków kiedy chwilowe poziomy stężeń omawianych związków osiągnęły zbliżony poziom na obu stacjach.



Rys.5.3. Przebiegi zmian stężenia metanu i dwutlenku węgla zarejestrowane na stacjach Kasprowy Wierch (linia czerwona) i Kraków (linia niebieska) w maju 2004 roku. Znaczniki na osi poziomej oznaczają początek kolejnego dnia (północ).

Dodatkowo, dla niektórych dni można zaobserwować okresy kiedy poziom stężenia CO_2 w Krakowie jest niższy niż na Kasprowym Wierchu (2, 3, 5, 6, 8, 13, 16 i 22 maj). Jest to wynikiem bezpośredniego sąsiedztwa krakowskiego punktu pomiarowego z dużymi obszarami zielonymi (Park Jordana, Błonia Krakowskie). W maju obszary te odznaczają się dużą aktywnością biologiczną, związaną z zachodzącym w ciągu dnia procesem fotosyntezy, w którym dwutlenek węgla jest usuwany z atmosfery. W tym samym okresie czasu, w dolinach poniżej Kasprowego Wierchu zalega jeszcze warstwa śniegu, która hamuje proces wegetacji.

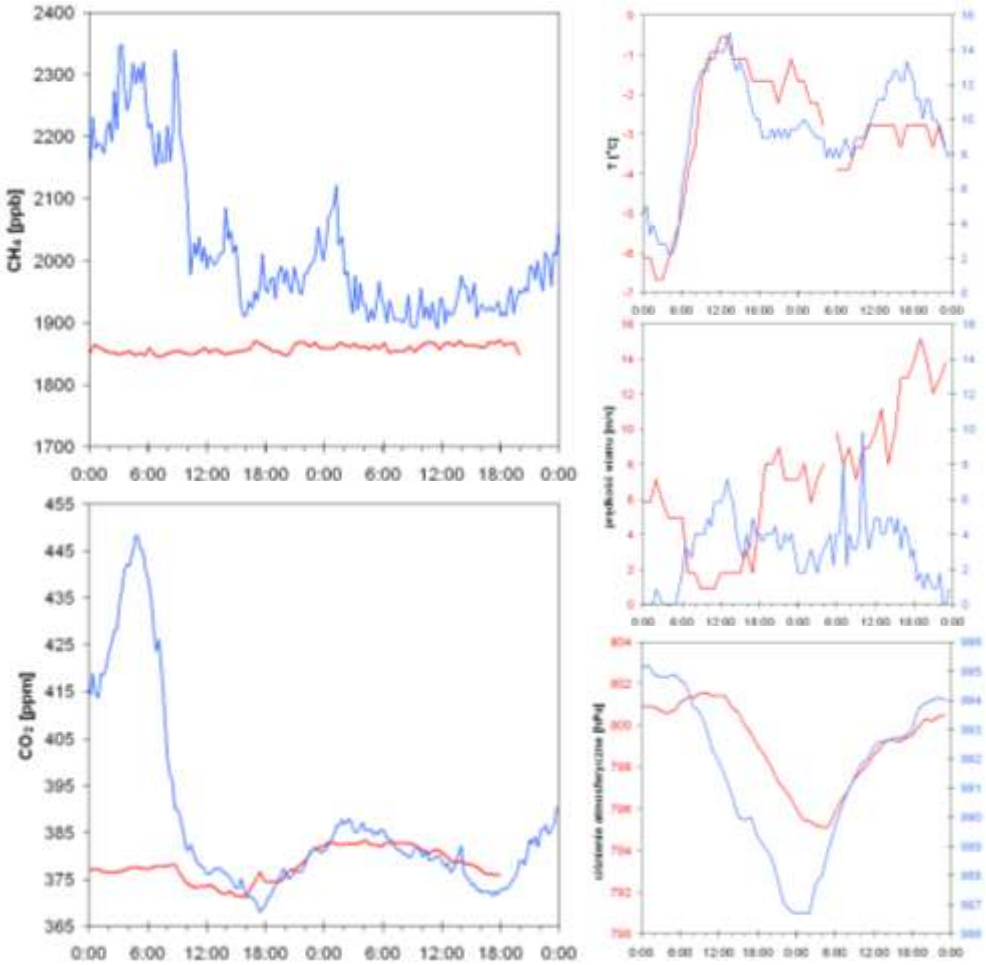
Jak widać na rys.5.3. stężenia CH_4 mierzone w Krakowie są zawsze wyższe od tych obserwowanych na Kasprowym Wierchu. Wynika to z faktu, iż na terenie aglomeracji miejskiej brak jest silnych studni dla metanu, a równocześnie działają tu liczne jego źródła (np. nieszczelności miejskiej sieci gazowej) [Mirosław, 1997; Florkowski i in., 1997; Nęcki, 1998].

5.1.1.2. Przykłady nietypowych przebiegów dobowej zmienności stężenia metanu i dwutlenku węgla w Krakowie i na Kasprowym Wierchu

Porównując wyniki pomiarów stężeń metanu i dwutlenku węgla w Krakowie i na Kasprowym Wierchu można wyodrębnić okresy czasu w których, ze względu na nietypowe lokalne warunki meteorologiczne, przebiegi dobowej zmienności mierzonych gazów istotnie odbiegają od opisanych powyżej. Wyjątkowość takich okresów ma swoje źródło bądź w przedłużającym się braku równowagi statycznej dolnych warstw troposfery,

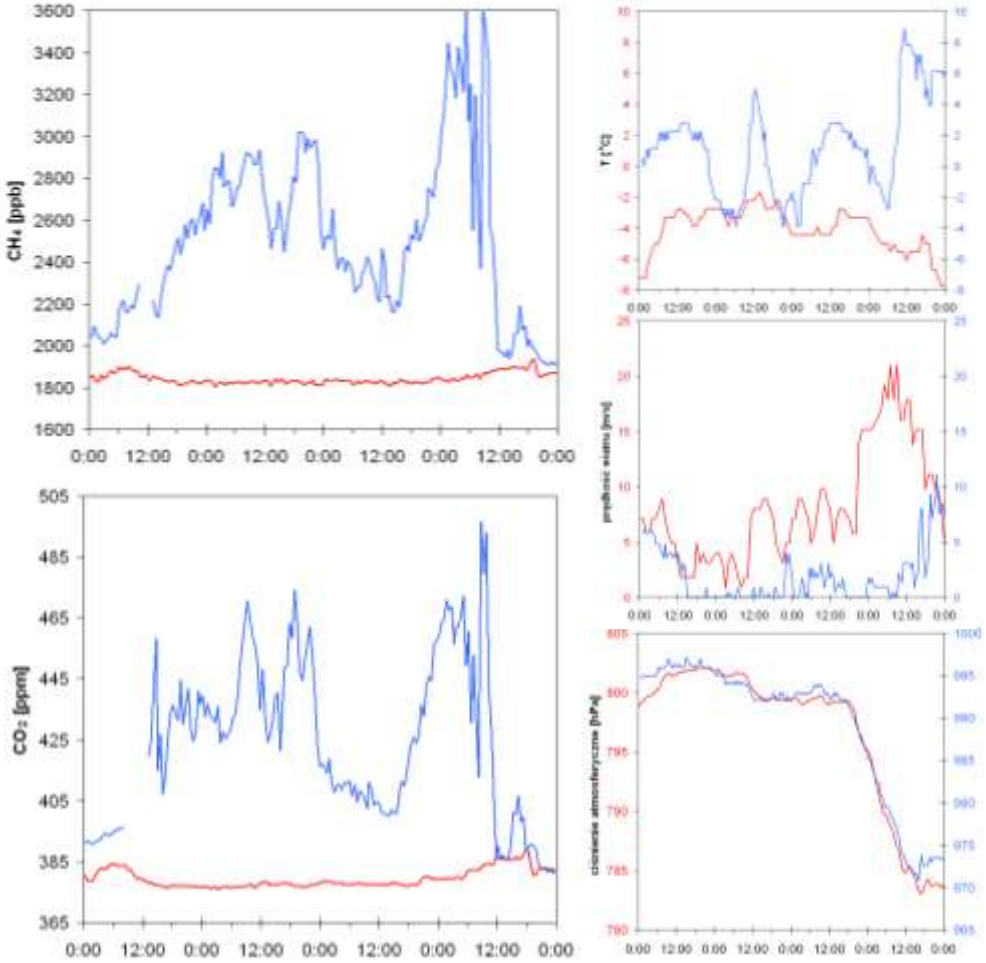
bądź długich okresów występowania inwersji, gdy wymiana powietrza w troposferze jest znacznie ograniczona.

Przykładowy zapis zmian stężenia CO_2 i CH_4, zarejestrowany w dniach 15/16.05.2004, w warunkach dobrze wymieszanej atmosfery, przedstawiono na rys.5.4. Na rysunku tym pokazano również jak w tym okresie czasu zmieniały się główne parametry meteorologiczne (temperatura, prędkość wiatru i ciśnienie atmosferyczne), rejestrowane na obydwóch stacjach. W porównaniu z pozostałymi pomiarami wykonanymi w maju 2004 roku, pomiary w dniach 15 i 16 maja ujawniły wyjątkowo niską amplitudę zmian dobowych stężenia CO_2 i CH_4 w Krakowie. Średnia amplituda wahań dobowych w Krakowie w miesiącu maju 2004 roku wyniosła 71,8 ppm dla dwutlenku węgla i 444 ppb dla metanu. Odpowiednie wartości amplitud w dniu 16 maja wyniosły tylko 18,8 ppm dla CO_2 i 232 ppb dla CH_4. Przyczyną takiego stanu rzeczy był front atmosferyczny przechodzący w tych dniach nad obszarem południowej Polski. Wraz ze spadkiem ciśnienia na obu stacjach (ciśnienie na Kasprowym Wierchu spadło o 6 hPa w ciągu 16 godzin, a w Krakowie o 8 hPa w ciągu 24 godzin) zaobserwowano znaczny wzrost prędkości wiatru.



Rys.5.4. Zapis dobowych zmian stężenia metanu i dwutlenku węgla oraz zmian temperatury, prędkości wiatru i ciśnienia dla stacji Kraków (kolor niebieski) i Kasprowy Wierch (kolor czerwony) w okresie 15-16 maja 2004 roku. Wykresy zostały sporządzone na podstawie ciągłych pomiarów chromatograficznych na obu stacjach oraz danych meteorologicznych dostępnych na stronie NOAA [cdo.ncdc.noaa.gov].

Pod koniec dnia (16 maja) prędkość wiatru zanotowana w obserwatorium na Kasprowym Wierchu osiągnęła wartość 14 m/s, natomiast od godziny 6 rano 15 maja prędkość wiatru w Krakowie nie spadała poniżej 2m/s osiągając średnią wartość ok. 4 m/s, a w porywach dochodząc nawet do 10 m/s. Tak duże prędkości wiatru, rzadko spotykane w Krakowie (por. wykres zamieszczony na rys.3.13.) przyczyniły się do bardzo dobrego wymieszania atmosfery nad miastem, co spowodowało spadek stężenia metanu i dwutlenku węgla do wartości zbliżonych (jak w przypadku CH_4) lub wręcz równych (jak w przypadku CO_2) wartościom typowym dla tzw. stacji czystych. Dowodem na to jest bardzo podobny kształt krzywych stężenia CO_2 w Krakowie i na Kasprowym Wierchu poczynając od godziny 16:00 aż do końca wspólnych pomiarów (rys.5.4.).



Rys.5.5. Zapis dobowych zmian stężenia metanu i dwutlenku węgla oraz zmian temperatury, prędkości wiatru i ciśnienia dla stacji Kraków (kolor niebieski) i Kasprowy Wierch (kolor czerwony) w okresie 18-21 grudnia 2003. Wykresy zostały sporządzone na podstawie ciągłych pomiarów chromatograficznych na obu stacjach oraz danych meteorologicznych dostępnych na stronie NOAA [cdo.ncdc.noaa.gov].

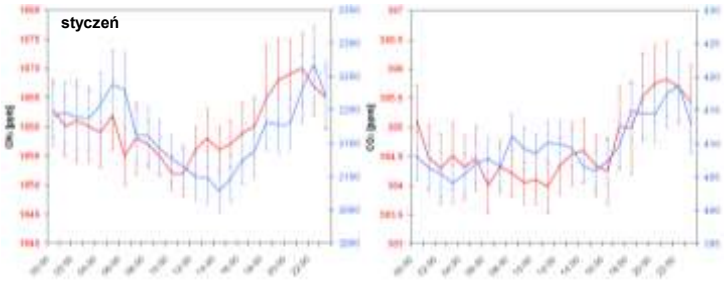
Innym źródłem nietypowych przebiegów dobowych zmienności stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze są okresy długotrwałych inwersji, charakterystyczne dla miesięcy zimowych. Przykład sytuacji tego typu został przedstawiony na rys.5.5., gdzie pokazano przebieg zmienności stężenia metanu i dwutlenku węgla w Krakowie i na Kasprowym Wierchu w dniach od 18 do 21 grudnia 2003. W okresie tym nad obszarem południowej Polski występowała rozległa inwersja. Silnie rozbudowana warstwa inwersyjna utrzymywała się

przez trzy kolejne doby, uniemożliwiając pionową wymianę mas powietrza w dolnej troposferze. Dodatkowo, małe prędkości wiatru przerywane okresami ciszy, sprzyjały gromadzeniu się metanu i dwutlenku węgla w przypowierzchniowej warstwie atmosfery w Krakowie. Najwyższe zanotowane wówczas stężenia CO_2 i CH_4 wyniosły odpowiednio 496,7 ppm i 3631,4 ppb. W tym samym okresie czasu Kasprowy Wierch znajdował się powyżej warstwy inwersyjnej. Stąd, mierzone tam stężenia CO_2 i CH_4 utrzymywały się na stałym, niskim poziomie. W przypadku dwutlenku węgla nie zaobserwowano w dniach od 18 do 21 grudnia 2003 charakterystycznej, dobowej zmienności stężenia, typowej dla tego gazu. Średnie stężenia metanu i dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu obliczone dla okresu od godz. 12:00 18 grudnia 2003 do godz. 12:00 21 grudnia 2003 wyniosły odpowiednio 1830,9 ppb i 378,2 ppm. Średnie stężenia CH_4 i CO_2 obliczone dla tego samego okresu na podstawie pomiarów wykonanych w Krakowie wyniosły odpowiednio 2654,5 ppb 433,3 ppm, dając wartości wyższe o 823,6 ppb dla metanu i 55,1 ppm dla dwutlenku węgla w porównaniu ze średnimi stężeniami dla Kasprowego Wierchu. Warstwa inwersyjna została przełamana w momencie przejścia nad obszarem prowadzonych pomiarów silnego frontu atmosferycznego. Od godziny 18:00 20-go grudnia ciśnienie atmosferyczne na obu stacjach spało aż o 20 hPa w ciągu 18 godzin (rys.5.5.). Przejściu frontu towarzyszył znaczny wzrost prędkości wiatru, który w Krakowie osiągał wartości powyżej 10m/s (rys.5.5.). Wszystkie te okoliczności doprowadziły do dobrego wymieszania się dolnej troposfery, co pociągnęło za sobą podniesienie się poziomu stężenia mierzonych związków na Kasprowym Wierchu, przy równoczesnym obniżeniu ich stężenia w Krakowie.

5.1.1.3. Średnia dobowa zmienność atmosferycznych stężeń CO_2 i CH_4 w poszczególnych miesiącach roku w Krakowie i na Kasprowym Wierchu.

Dobowe cykle zmienności stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze nie są regularne, a ich kształt zależy od sytuacji meteorologicznej na obszarze objętym pomiarami, oraz od pory roku. Istotną rolę odgrywa również wysokość na jakiej znajduje się punkt pomiarowy (powyżej czy poniżej warstwy inwersyjnej). W przypadku CO_2, można wyodrębnić dwa przeciwstawne schematy zmian dobowych stężenia tego gazu:

- schemat charakterystyczny dla miesięcy letnich, z obserwowanym minimum stężenia w godzinach popołudniowych. W tym przypadku kształt wahań dobowych stężenia CO_2 uzależniony jest od aktywności biosfery otaczającej punkt pomiarowy (niskie stężenie dwutlenku węgla w ciągu dnia na skutek asymilacji tego gazu przez rośliny w procesie fotosyntezy),
- schemat charakterystyczny dla miesięcy zimowych, z obserwowanym minimum stężenia w godzinach wczesno-porannych. Związany jest on z emisją antropogeniczną CO_2 z obszarów zurbanizowanych. W ciągu nocy warstwa inwersyjna dzieli dolną troposferę na dwa obszary: niski z wysokim stężeniem tego gazu i wysoki z niskim stężeniem dwutlenku węgla. Po wschodzie słońca, wraz z uruchomieniem procesu konwekcji i przełamaniem warstwy inwersyjnej, koncentracja CO_2 wyrównuje się w całym profilu pionowym dolnej troposfery.

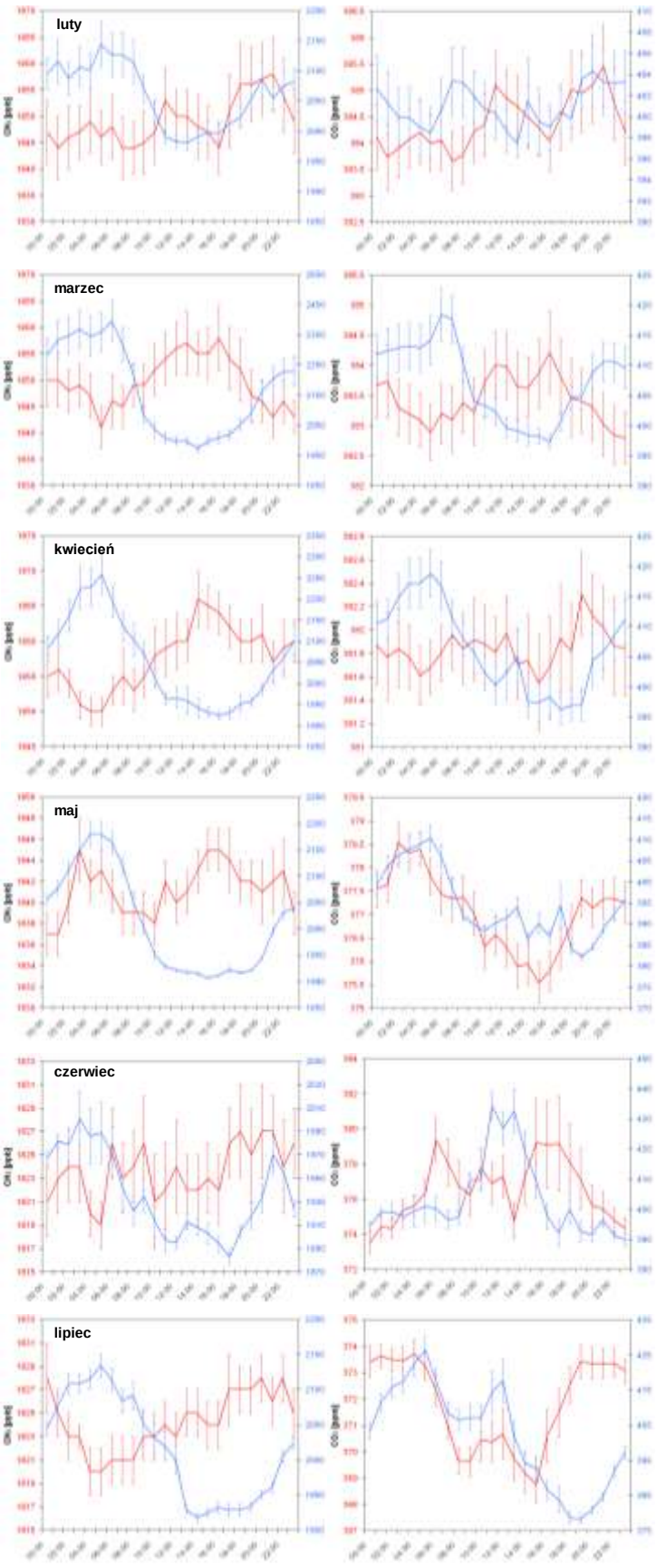


W przeciwieństwie do dwutlenku węgla, cykl dobowych zmian stężenia metanu nie jest zależny od pory roku, a jedynie od

sytuacji meteorologicznej i stanu równowagi dolnej troposfery. Wszystkie źródła tego gazu znajdują się na poziomie gruntu (miejska sieć gazownicza, torfowiska, wysypiska śmieci, itp.). Dlatego też obserwuje się wzrost stężenia CH_4 w przyziemnej warstwie atmosfery, w sytuacjach gdy dolna troposfera znajduje się w stanie równowagi trwałej. W okresach tych powietrze leżące powyżej warstwy inwersyjnej charakteryzuje się z reguły niższymi stężeniami metanu. Towarzyszący zanikowi warstwy inwersyjnej proces dyfuzji turbulentnej prowadzi do wyrównania stężenia CH_4 w całym profilu pionowym dolnej troposfery.

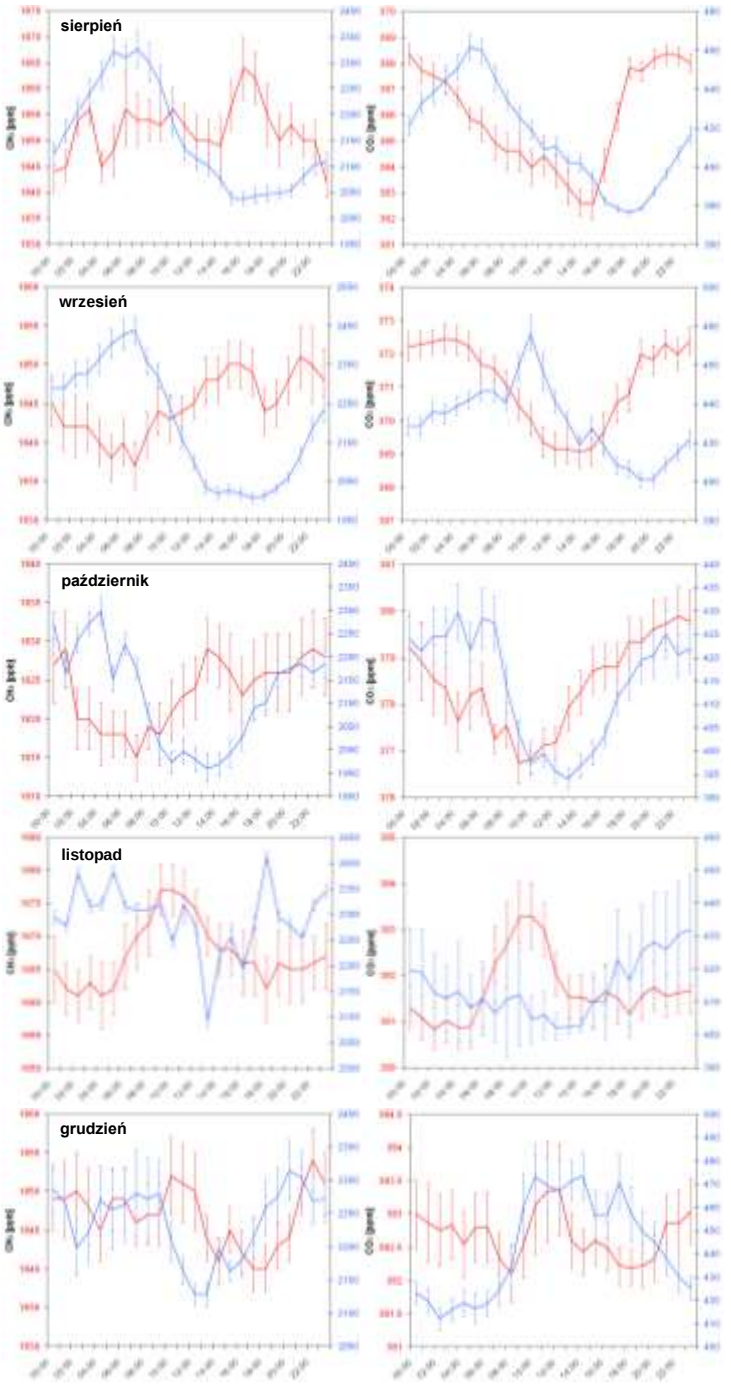
Średnie dobowe przebiegi zmienności stężenia metanu i dwutlenku węgla w poszczególnych miesiącach 2004 roku na stacjach Kasprowy Wierch (linia czerwona) i Kraków (linia niebieska) przedstawiono na rys.5.6. Zamieszczone na wykresach słupki niepewności pomiarowych reprezentują wielkość odchylenia standardowego wartości średniej. Brak wyników pomiarów z października i listopada 2004 w Krakowie (kłopoty techniczne), uniemożliwił obliczenie średnich przebiegów dobowych stężenia CO_2 i CH_4 dla tych miesięcy. Dlatego też zastąpiono je średnimi przebiegami dobowymi z października i listopada 2007 roku, kiedy to pomiary w Krakowie prowadzone były bez problemów technicznych.

Średnie przebiegi dobowe stężenia CO_2 i CH_4 dla Krakowa i Kasprowego Wierchu przedstawione na rys.5.6. różnią się przede wszystkim amplitudą (por. tabela 5.1.). Dla CH_4 waha się ona od 8 do 22 ppb dla Kasprowego Wierchu i od 118 do 431 ppb dla Krakowa, natomiast dla dwutlenku węgla od 0,8 do 5,9 ppm, dla Kasprowego Wierchu i od 6,9 do 85,4 ppm dla Krakowa. Znacząco



wyższe amplitudy dobowe zmian stężenia obu gazów w Krakowie wiążą się przede wszystkim ze znacznie wyższym poziomem antropopresji w środowisku miejskim. W Krakowie, w bezpośrednim otoczeniu punktu pomiarowego znajdują się silne źródła zarówno CO_2 (np. ulice o dużym natężeniu ruchu) jak i CH_4 (miejska sieć gazownicza). Źródła takie nie występują w najbliższym sąsiedztwie obserwatorium na Kasprowym Wierchu. W przypadku dwutlenku węgla, równie istotną rolę w okresie wegetacji roślin odgrywają tereny zielone, które w Krakowie znajdują się dużo bliżej miejsca w którym prowadzone są pomiary (Park Jordana, Błonia Krakowskie) w porównaniu ze stacją na Kasprowym Wierchu, gdzie górny poziom lasu położony jest ok. 350 metrów poniżej szczytu.

Najmniejsze wartości amplitud zmian dobowych stężenia dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu obserwowane są w miesiącach zimowych, gdy w Tatrach zalega duża ilość śniegu. W 2004 roku w miesiącach styczeń, luty, marzec, kwiecień oraz grudzień średnie amplitudy zmian dobowych CO_2 wyniosły odpowiednio 1,8, 1,8, 1,4, 0,8 oraz 1,3 ppm. Wraz z topnieniem pokrywy śnieżnej w Tatrach i uruchomieniem procesu wegetacji roślin amplitudy dobowe zmian stężenia dwutlenku węgla stają się coraz wyższe. W roku 2004 najwyższe wartości tych zmian zaobserwowano w miesiącach letnich, gdy proces wegetacji roślin w dolinach tatrzańskich odznaczał się największą intensywnością (5,9, 5,0 oraz 5,8 ppm odpowiednio w czerwcu, lipcu i sierpniu). W Krakowie zdecydowane najwyższe wartości amplitud średnich zmian dobowych stężenia dwutlenku węgla zanotowano w miesiącach sierpień i wrzesień (odpowiednio 85,4 i 75,1 ppm), najniższe w miesiącach styczeń i luty (odpowiednio 14,6 i 6,9 ppm).



Rys.5.6. Średnie dobowe zmiany stężenia CH_4 i CO_2 w poszczególnych miesiącach 2004 roku na stacjach Kasprowy Wierch (kolor czerwony) i Kraków (kolor niebieski). Wyjątek stanowią miesiące październik i listopad, gdzie z powodu problemów technicznych w laboratorium krakowskim do sporządzenia wykresów średnich przebiegów dobowych stężenia CH_4 i CO_2 w Krakowie w tym okresie roku posłużono się danymi z roku 2007.

Amplitudy średnich przebiegów dobowych zmian stężenia dwutlenku węgla osiągają wartości maksymalne w momencie gdy obserwuje się najniższe średnie stężenia dobowe tego gazu w ciągu całego roku. Efekt ten jest obserwowany zarówno w „czystym" środowisku górskim, jak i w środowisku dużej aglomeracji miejskiej.

Tab.5.1. Zestawienie wartości średnich amplitud dobowych stężenia CH_4 i CO_2 w Krakowie i na Kasprowym Wierchu w poszczególnych miesiącach 2004 roku.

		2004											
miesiąc		**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**	**IX**	**X**	**XI**	**XII**
CH_4 [ppb]	Kasprowy Wierch	18	14	17	16	8	8	8	22	14	14	16	14
	Kraków	191	163	424	334	273	118	216	290	431	339 [1)]	320 [1)]	187
CO_2 [ppm]	Kasprowy Wierch	1,8	1,8	1,4	0,8	3,0	5, 9	5,0	5,8	3,4	3,2	2,5	1,3
	Kraków	14,7	6,9	21,1	22,7	28,1	44,4	48,0	85,4	75,1	35,8 [1)]	29,8 [1)]	61,3

[1)] Z powodu braku wyników pomiarów stężenia CO_2 i CH_4 w miesiącach październik i listopad 2004 w Krakowie (kłopoty techniczne), do obliczenia średnich przebiegów dobowych w tych miesiącach posłużono się pomiarami z roku 2007.

Amplituda zmian dobowych stężenia metanu na Kasprowym Wierchu w roku 2004 osiągnęła wartość minimalną na przełomie wiosny i lata (8 ppb w maju, czerwcu i lipcu). W pozostałych miesiącach wielkość ta była około dwa do trzech razy wyższa. Podobnie w Krakowie, najniższą amplitudę zmian dobowych CH_4 (118 ppb) zanotowano na przełomie wiosny i lata (w czerwcu). Jednakże w odróżnieniu od Kasprowego Wierchu, wartości amplitudy dobowej zbliżone do wartości minimalnej zaobserwowano również w miesiącach zimowych (odpowiednio dla miesięcy grudzień, styczeń i luty: 187, 191 i 163 ppb).

Oprócz amplitud, średnie przebiegi dobowe zmian stężenia CO_2 i CH_4 obserwowane w Krakowie i na Kasprowym Wierchu, różnią się od siebie również kształtem. W Krakowie, w ciągu całego 2004 roku kształt zmienności dobowej stężenia CH_4 wyglądał podobnie. Minimum stężenia tego gazu obserwowano w godzinach popołudniowych (między 13:00 a 20:00), natomiast maksimum w godzinach nocnych lub wczesno-porannych (pomiędzy 22:00 a 7:00). W przypadku Kasprowego Wierchu, średnie przebiegi zmienności dobowej CH_4 różnią się znacznie dla poszczególnych miesięcy. Ponieważ wszystkie potencjalne źródła CH_4 leżą poniżej Kasprowego Wierchu, przebieg zmienności dobowej stężenia metanu powinien być niezależny od pory roku i wyglądać następująco: maksimum stężenia w ciągu dnia kiedy nie występuje warstwa inwersyjna oraz minimum (odpowiadające stężeniu tła kontynentalnego) w godzinach nocnych lub wczesno-porannych, gdy warstwa inwersyjna blokuje transport metanu z dolin w okolice szczytu. Takie średnie przebiegi dobowe stężenia CH_4 zaobserwowano jedynie dla pięciu miesięcy (III, IV, VIII, IX, XI). W pozostałych miesiącach stężenie metanu bądź nie wykazywało znaczącej zmienności dobowej (II, V, VI), bądź zmienność ta miała przebieg odwrotny, z minimum stężenia w ciągu dnia (I, VII, XI, XII). Przyczyna tych nieregularności tkwi najprawdopodobniej w lokalnej cyrkulacji atmosferycznej. Silne wiatry wiejące bardzo często w rejonie Tatr i Podhala mogą transportować w rejon obserwatorium na Kasprowym Wierchu powietrze wzbogacone w gazy cieplarniane, nawet w okresach gdy występują warunki odpowiednie dla tworzenia się warstwy inwersyjnej. Dlatego też, z punktu widzenia analizy przebiegu tła kontynentalnego stężenia gazów cieplarnianych, istotne

jest stworzenie odpowiednich kryteriów pozwalających na wydzielenie z mierzonego sygnału składowej lokalnej i składowej regionalnej. Problem ten będzie dyskutowany szczegółowo w dalszej części pracy.

Kształt dobowych zmian stężenia dwutlenku węgla na obu omawianych tu stacjach jest silnie zależny od pory roku. W Krakowie, minimum stężenia tego gazu powinno być obserwowane w godzinach popołudniowych, gdy nad miastem nie ma rozbudowanej warstwy inwersyjnej, a dobre mieszanie pionowe atmosfery umożliwia rozcieńczenie CO_2 wyemitowanego na terenie miasta do wartości zbliżonych do poziomu regionalnego. Takie przebiegi dobowe można najczęściej zaobserwować w miesiącach letnich, kiedy spadek stężenia dwutlenku węgla w ciągu dnia jest dodatkowo wspomagany przez proces fotosyntezy jaki zachodzi na obszarach zielonych sąsiadujących z punktem pomiarowym. W 2004 roku średnie przebiegi dobowe zmian dwutlenku węgla zgodne z zaprezentowanym tu opisem można było zaobserwować w miesiącach wiosennych, letnich i jesiennych (III, IV, V, VII, VIII, IX) oraz w miesiącach jesiennych 2007 roku (X, XI) (rys.5.6.). W tym okresie najniższe stężenia CO_2 obserwowano pomiędzy 13:00 a 19:00, natomiast najwyższe między północą a 10:00. Wyjątkiem jest miesiąc czerwiec w którym wyraźne maksimum stężenia CO_2 było obserwowane w godzinach między 12:00 a 14:00. Ponieważ średni przebieg dobowy dla czerwca został wyznaczony w oparciu o dane pochodzące tylko z siedmiu dni, może on nie być reprezentatywny dla całego miesiąca. Kształt przebiegów dobowych stężenia dwutlenku węgla wyraźnie zmienia się w okresie zimowym. Obserwowane w tym czasie długotrwałe okresy stabilnej inwersji, wzmożona emisja CO_2 związana z trwającym sezonem grzewczym oraz brak asymilacji tego gazu w procesie fotosyntezy sprawiają, iż nie można zaobserwować żadnego wyraźnego średniego cyklu dobowego (np. w styczniu i lutym 2004), bądź też cykl ten jest mocno przesunięty w czasie, z maksimum stężenia o godzinie 14:00 i minimum o godzinie 2:00 (grudzień 2004).

W przypadku Kasprowego Wierchu, można wyróżnić dwa schematy średnich dobowych przebiegów zmian stężenia CO_2: schemat letni, z minimum stężenia tego gazu w godzinach popołudniowych, oraz schemat zimowy z minimum stężenia CO_2 w godzinach nocnych bądź wczesno-porannych. Schemat pierwszy związany jest głównie z aktywnością lokalnej biosfery, natomiast drugi z antropogeniczną emisją dwutlenku węgla na obszarach położonych u stóp Tatr. W maju, lipcu, sierpniu i wrześniu 2004 roku średnie przebiegi dobowe stężenia CO_2 miały kształt typowy dla miesięcy z silnie rozwiniętą wegetacją roślin w dolinach poniżej Kasprowego Wierchu. Dobowe minima stężenia dwutlenku węgla były obserwowane zazwyczaj w godzinach pomiędzy 14:00 a 16:00, natomiast maksima w godzinach pomiędzy 22:00 a 4:00 nad ranem. W czerwcu 2004 średni przebieg dobowy stężenia CO_2 miał kształt nieregularny i oprócz spodziewanego w tym miesiącu minimum stężenia w godzinach popołudniowych, zaobserwowano również dodatkowe minimum w ciągu nocy (rys.5.6.). W październiku widoczne było przesunięcie całego cyklu dobowego w kierunku godzin wcześniejszych: najniższe stężenie dwutlenku węgla notowano o godzinie 10:00 natomiast najwyższe o godzinie 22:00 (rys.5.6.). W listopadzie i w grudniu 2004 zaobserwowano pojawianie się silnego maksimum koncentracji CO_2 w godzinach około południowych (pomiędzy 10:00, a 13:00). W pozostałych miesiącach cykl dobowych zmian nie wykazywał żadnego charakterystycznego kształtu, bądź przebieg zmian był odwrotny w stosunku do spodziewanego (w styczniu 2004 maksimum stężenia CO_2 najczęściej notowane było około godziny 22:00 w nocy). Podobnie jak w przypadku metanu, średnie przebiegi dobowe stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu nie zawsze zgadzają się z przedstawionymi powyżej schematami. Najbardziej prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy jest lokalna cyrkulacja atmosferyczna.

5.1.2. Synoptyczne zmiany stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze, obserwowane na stacji Kasprowy Wierch

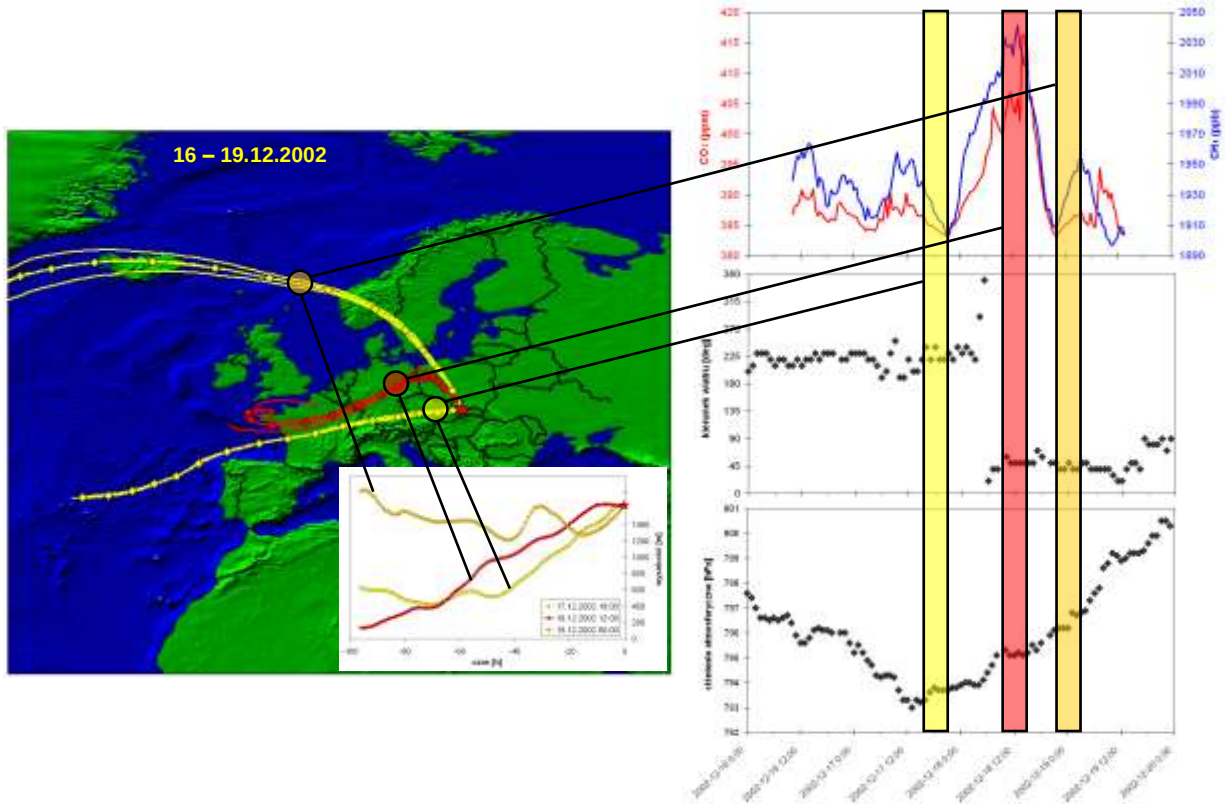
Pomiary prowadzone na Kasprowym Wierchu ujawniają występowanie od czasu do czasu znacznych zmian stężenia zarówno metanu jak i dwutlenku węgla spowodowane zjawiskami synoptycznymi, takimi jak np. przejście frontu atmosferycznego czy niestabilność baroklinowa. Zmiany te związane są z różnym pochodzeniem mas powietrza docierających nad Kasprowy Wierch w danym okresie czasu. Masy te mogą zawierać różne stężenia CO_2 i CH_4, w zależności od kierunku napływu i stopnia oddziaływania z powierzchnią kontynentu. Okresowe wzrosty bądź spadki mierzonego stężenia gazów cieplarnianych związane ze zmianami cyrkulacji atmosferycznej nie należy utożsamiać z podobnymi zmianami wywołanymi lokalną emisją CO_2 i CH_4 do atmosfery w otoczeniu punktów pomiarowych. Ich rozróżnienie jest możliwe dzięki analizie trajektorii wstecznych mas powietrza docierających do punktu pomiarowego. Analiza wykonywana jest w oparciu o zastosowanie do opisu cyrkulacji atmosfery w skali regionalnej trójwymiarowych modeli dynamiki troposfery, wykorzystujących dane meteorologiczne z sieci pomiarowej oraz numeryczne równania dynamiki płynów.

Rysunki 5.7., 5.8., i 5.9. prezentują trzy epizody (A, B, C) zmian stężenia CO_2 i CH_4 zarejestrowanych na stacji Kasprowy Wierch w okresach 16-19 grudzień 2002, 6-11 listopad 2003 oraz 16-21 styczeń 2004, wywołanych zmianami cyrkulacji atmosferycznej. Po lewej stronie każdego z rysunków przedstawiono na tle mapy Europy trajektorie wsteczne mas powietrza docierającego nad szczyt Kasprowego Wierchu w ściśle określonym momencie czasu, zaznaczonym na rysunku. Trajektorie sięgają 96 godzin wstecz. Wykres zamieszczony w prawym dolnym rogu mapy prezentuje zmianę wysokości środka masy powietrza opisanej przez daną trajektorię wsteczną. Do obliczenia trajektorii wstecznych użyto modelu HYSPLIT [www.arl.noaa.gov]. Po prawej stronie rysunków zamieszczono, w kolejności od góry: wykresy zmian stężenia CO_2 i CH_4, kierunku wiatru oraz ciśnienia atmosferycznego zmierzone na stacji Kasprowy Wierch.

Epizod A (rys.5.7.).

W dniach 16 i 17 grudnia 2002 roku Kasprowy Wierch znajdował się pod wpływem mas powietrza docierających znad środkowego Atlantyku po przejściu nad terenami Francji, południowych Niemiec i Czech. Czas ich przebywania nad kontynentem wynosił około dwa dni. W nocy z 17 na 18 grudnia, wraz ze stopniowym wzrostem ciśnienia, zaczęła zmieniać się sytuacja meteorologiczna w Europie. Powietrze docierające w tym czasie w rejon Kasprowego Wierchu co raz dłużej przebywało nad obszarami lądowymi. W godzinach południowych 18 grudnia nad Kasprowy Wierch napłynęły masy powietrza które w ciągu poprzednich czterech dni przebywały niemal wyłącznie nad kontynentem, na stosunkowo małej wysokości. W tym czasie zdążyły się „naładować" dużą ilością CO_2 i CH_4 z emisji powierzchniowych związanych ze spalaniem paliw kopalnych (CO_2), oraz w przypadku CH_4, z różnego rodzaju źródłami powierzchniowymi (nieszczelności sieci gazowych, emisje z obszarów górniczych lub bagiennych, itp.). Stężenie CO_2 na Kasprowym Wierchu wzrosło z ok. 384 ppm w godzinach wieczornych 17 grudnia do ok. 416 ppm w godzinach przedpołudniowych 18 grudnia. W tym samym okresie czasu (w ciągu 12 godzin) stężenie CH_4 wzrosło od wartości ok. 1900 ppb do wartości ok. 2040 ppb. Po osiągnięciu wartości maksymalnych zarówno stężenie dwutlenku węgla jak i metanu wróciło do wartości tla regionalnego w ciągu kolejnych 8 godzin.

Spadek ten związany był z kolejną zmianą w cyrkulacji atmosferycznej. Już o godzinie 22:00 18 grudnia Kasprowy Wierch znajdował się całkowicie pod wpływem mas powietrza pochodzących znad północnych obszarów Oceanu Atlantyckiego. W rejon punktu obserwacyjnego docierały one przechodząc nad obszarami Islandii, południowej części Skandynawii, oraz nad Morzem Bałtyckim, przy czym ich droga przebiegała na stosunkowo dużej wysokości (około 1500 m n.p.m) ze stosunkowo dużą prędkością (czas przebywania powietrza nad obszarami lądowymi wynosił zaledwie jeden dzień).

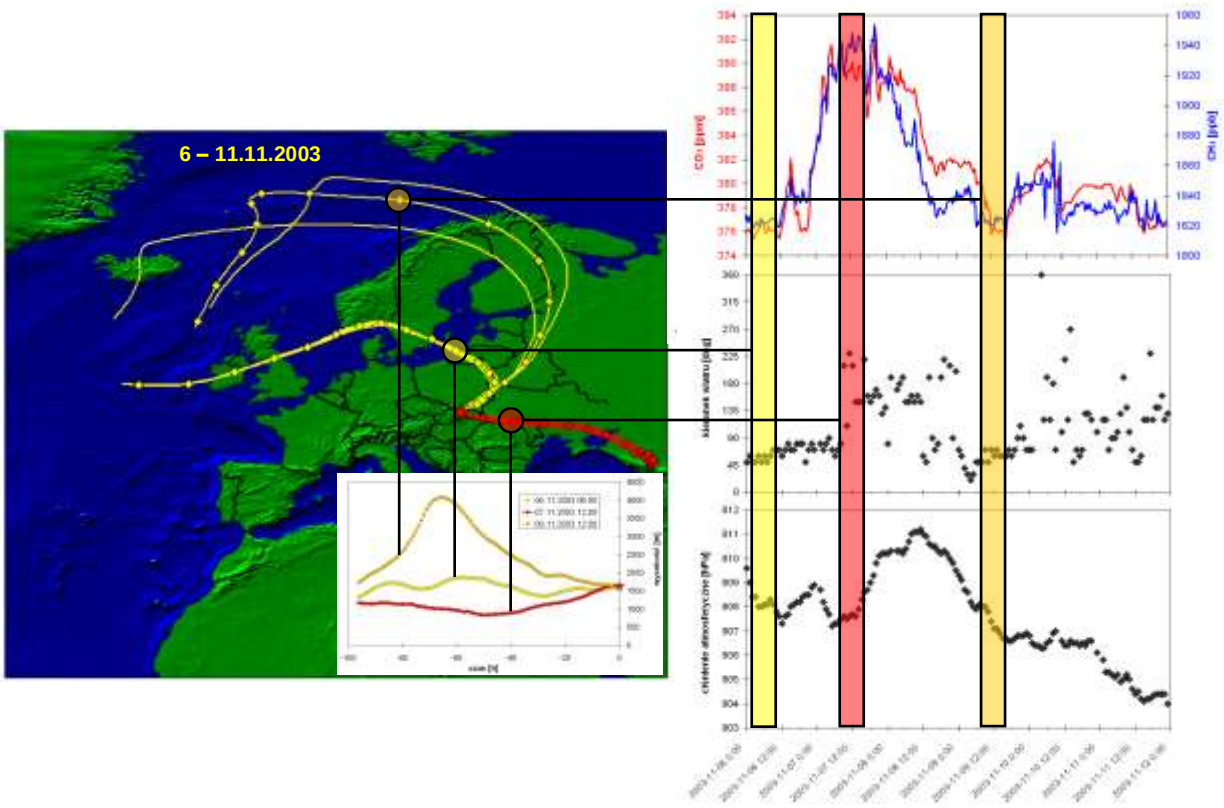


Rys.5.7. Przykład anomalnie wysokich stężeń CO_2 i CH_4 obserwowanych na stacji Kasprowy Wierch w okresie pomiędzy 16 a 19 grudnia 2002 roku. Przebieg wahań stężenia obu gazów wraz z zapisem zmian kierunku wiatru i ciśnienia atmosferycznego w omawianym okresie pokazano po prawej stronie rysunku. Po lewej stronie zamieszczono trzy grupy trajektorii wstecznych docierających nad Kasprowy Wierch w określonych momentach czasu. Punkty zaznaczone na wybranych trajektoriach oznaczają sześciogodzinne odstępy czasu. Dwie dodatkowe trajektorie towarzyszące trajektorii wyodrębnionej punktami zostały obliczone dla jednej godziny przed i jednej godziny po czasie przybycia na Kasprowy Wierch masy powietrza opisanej trajektorią wyszczególnioną. Dodatkowy wykres w prawym dolnym rogu mapy Europy pokazuje zmianę wysokości środka mas powietrza reprezentowanych przez trzy wyodrębnione trajektorie wsteczne.

Epizod B (rys.5.8.)

Dnia 6 listopada 2003, aż do godziny wieczornych, nad Kasprowy Wierch napływały masy powietrza znad Oceanu Atlantyckiego przechodząc na wysokości około 1500 m n.p.m. nad obszarami Wysp Brytyjskich, południowej Skandynawii, a dalej wzdłuż wschodniej granicy Polski. Droga w większości przebiegała nad terenami pozbawionymi bardzo silnych źródeł metanu i dwutlenku węgla, a w dodatku ruch odbywał się z

dużą prędkością (czas przebywania omawianej paczki powietrza nad lądem wynosił niewiele ponad 2 dni). Notowany w tym czasie poziom stężenia CO_2 i CH_4 wynosił odpowiednio około 376 ppm i 1820 ppb.



Rys.5.8. Przykład anomalnie wysokich stężeń CO_2 i CH_4 obserwowanych na stacji Kasprowy Wierch w okresie pomiędzy 6 a 11 listopada 2003 roku. Przebieg wahań stężenia obu gazów wraz z zapisem zmian kierunku wiatru i ciśnienia atmosferycznego w omawianym okresie pokazano po prawej stronie rysunku. Po lewej stronie zamieszczono trzy grupy trajektorii wstecznych docierających nad Kasprowy Wierch w określonych momentach czasu. Punkty zaznaczone na wybranych trajektoriach oznaczają sześciogodzinne odstępy czasu. Dwie dodatkowe trajektorie towarzyszące trajektorii wyodrębnionej punktami zostały obliczone dla jednej godziny przed i jednej godziny po czasie przybycia na Kasprowy Wierch masy powietrza opisanej trajektorią wyszczególnioną. Dodatkowy wykres w prawym dolnym rogu mapy Europy pokazuje zmianę wysokości środka mas powietrza reprezentowanych przez trzy wyodrębnione trajektorie wsteczne.

Zmiana w cyrkulacji atmosfery nad środkową Europą w nocy z 6 na 7 listopada spowodowała nagły wzrost stężenia obu tych gazów. Począwszy od godziny 21:00 dnia 6 listopada, w ciągu 12 godzin stężenie metanu wzrosło o ok. 130 ppb, a stężenie dwutlenku węgla o ok. 16 ppm. Wysokie stężenia dwutlenku węgla i metanu związane były z masami powietrza napływającymi nad rejon Tatr znad obszaru południowo-zachodniej Rosji, dalej wzdłuż północnego brzegu Morza Czarnego nad terenami Ukrainy, Mołdawii, Rumunii, Węgier i Słowacji. Przez cały rozważany okres (96 godzin przed przybyciem nad Kasprowy Wierch) masy powietrza poruszały się na wysokości około 1000 m n.p.m. Wysokie stężenia CO_2 i CH_4 utrzymywały się aż do wczesnych godzin rannych 8 listopada (przez około 20 godzin), po czym koncentracja obu gazów zaczęła spadać. Przyczyną ponownego obniżenia się stężenia obu gazów był stopniowy spadek ciśnienia atmosferycznego i związana z tym kolejna zmiana w cyrkulacji mas powietrza nad kontynentem europejskim. W południe 9 listopada nad Kasprowy Wierch docierało powietrze pochodzące znad północnych obszarów

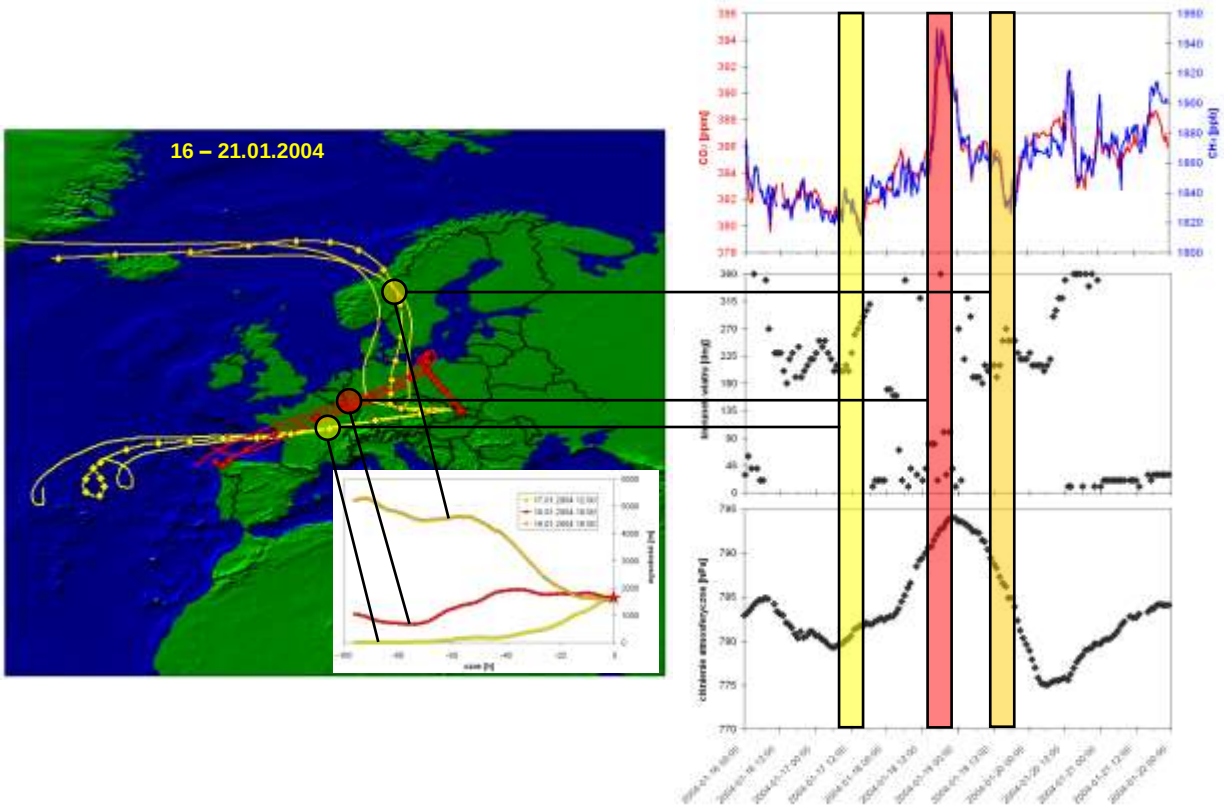
Atlantyku, które z dużą prędkością i na dużej wysokości (dochodzącej nawet do 4000 m n.p.m.) przesuwało się nad obszarami północnej i zachodniej Skandynawii, zachodniej części Rosji, oraz nad terytorium Białorusi i południowo-wschodniej Polski. W tym okresie, czas przebywania powietrza nad terenem lądu ponownie skrócił się do około dwóch dni.

Epizod C (rys.5.9.)

Epizod C obejmuje okres od 16 do 21 listopada 2004. W ciągu pierwszych dwóch dni, aż do połowy trzeciego, stężenie CO_2 i CH_4 oscylowało wokół wartości odpowiednio: 382 ppm i 1840 ppb. W tym okresie czasu Kasprowy Wierch znajdował się pod wpływem powietrza znad Atlantyku. Droga, którą docierało ono w rejon obserwatorium górskiego wiodła wprawdzie na stosunkowo małej wysokości nad powierzchnią, ale za to z dużą prędkością (czas przejścia nad terenami środkowej Francji, południowych Niemiec i południowych Czech wynosił zaledwie jeden dzień). Zmiana w cyrkulacji atmosferycznej rozpoczęła się w południe 18 stycznia. Wraz ze stopniowym wzrostem ciśnienia atmosferycznego zmienił się diametralnie kształt omawianych trajektorii wstecznych. Masy powietrza, które osiągnęły rejon obserwatorium na Kasprowym Wierchu w godzinach wieczornych 18 stycznia przez pełne trzy dni przebywały nad kontynentem europejskim, przy czym większość tego czasu zajęło im pokonanie drogi z północno-zachodniej Polski (rejon Szczecina) przez Wielkopolskę i Śląsk. Wcześniej ich droga biegła nad terenami Francji i Niemiec, na wysokości od 1 km do 2 km n.p.m. Około godziny 19:00 18 stycznia zmierzone stężenia CO_2 i CH_4 wyniosły odpowiednio 394,7 ppm i 1950 ppb. Warto podkreślić, że obserwowany wzrost stężenia obu gazów nastąpił w przedziale zaledwie 5 godzin. Po osiągnięciu wartości maksymalnych, w przeciwieństwie do przypadku omawianego na rys.5.8., stężenie zarówno metanu jak i dwutlenku węgla spadło ponownie do wartości wyjściowych, które odnotowano w godzinach popołudniowych i wieczornych 19 stycznia (około 22 godziny później). Również i tym razem, takie zachowanie mierzonego stężenia obu gazów można połączyć z ponowną zmianą cyrkulacji atmosferycznej nad Europą. Masy powietrza które osiągnęły rejon Kasprowego Wierchu wieczorem 19 stycznia pochodziły znad północnych obszarów Atlantyku, skąd wędrowały na bardzo dużej wysokości (początkowo powyżej 5000 m n.p.m.), ze stosunkowo dużą prędkością. Ich czas przebywania nad terenami kolejno: Norwegii, Szwecji, Niemiec oraz Czech wynosił nieco więcej niż 2 dni.

Sytuacje przedstawione na rysunkach 5.7., 5.8. i 5.9 pojawiają się od czasu do czasu na wszystkich stacjach pomiarowych rozmieszczonych na kontynencie europejskim [www.carboeurope.org]. Pokazują one jednoznacznie, iż wysokie stężenia zarówno metanu jak i dwutlenku węgla, przekraczające znacznie wartości typowe dla danego punktu pomiarowego niekoniecznie muszą być związane z emisją lokalną, czy też z wadliwym działaniem aparatury pomiarowej.

Autor nie przeprowadził analogicznej analizy dla dwóch pozostałych, omawianych w niniejszej pracy punktów pomiarowych (Kraków i Śnieżka). W przypadku Krakowa analiza taka nie daje spodziewanych rezultatów ze względu na bliskie sąsiedztwo silnych źródeł CO_2 i CH_4 na terenie aglomeracji miejskiej. W przypadku Śnieżki przeprowadzenie takiej analizy w ogóle nie było możliwe ze względu na niską rozdzielczość czasową prowadzonych tam pomiarów.



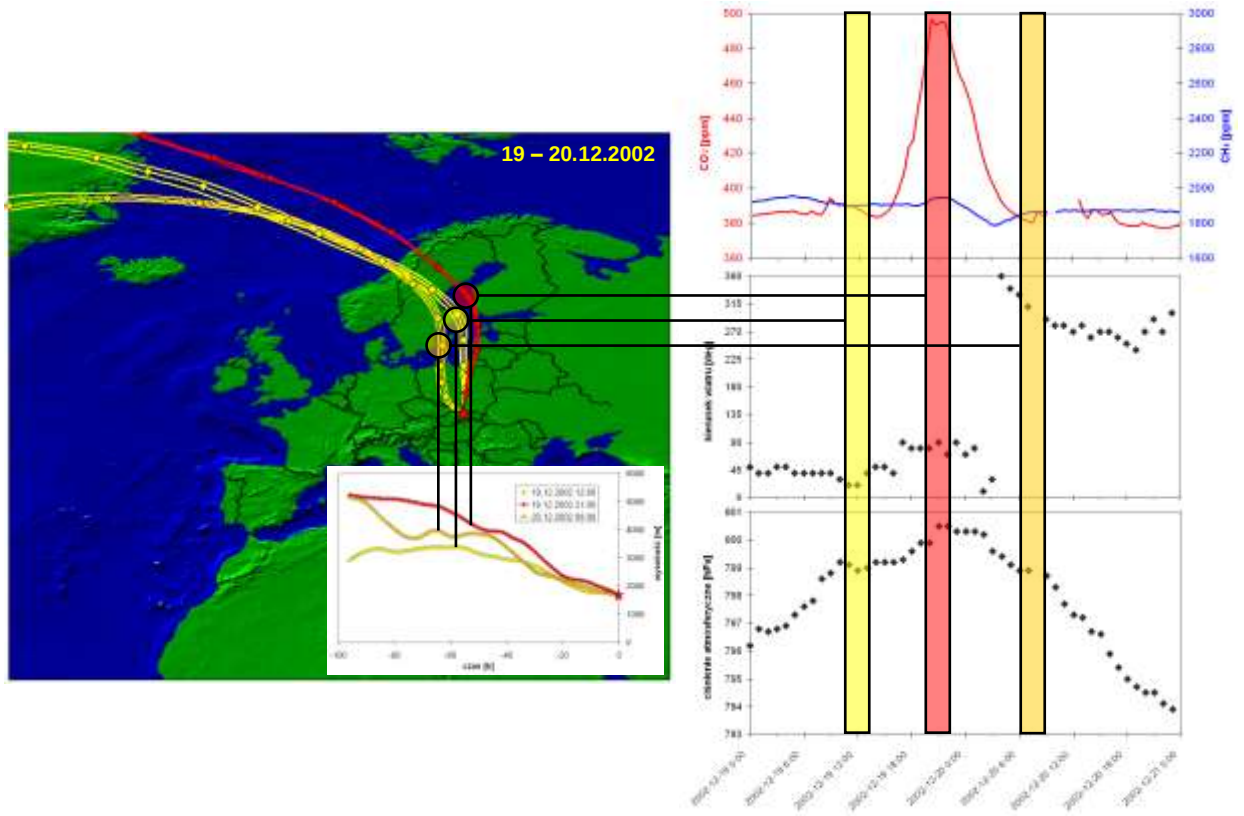
Rys.5.9. Przykład anomalnie wysokich stężeń CO_2 i CH_4 obserwowanych na stacji Kasprowy Wierch w okresie pomiędzy 16 a 21 stycznia 2004 roku. Przebieg wahań stężenia obu gazów wraz z zapisem zmian kierunku wiatru i ciśnienia atmosferycznego w omawianym okresie pokazano po prawej stronie rysunku. Po lewej stronie zamieszczono trzy grupy trajektorii wstecznych docierających nad Kasprowy Wierch w określonych momentach czasu. Punkty zaznaczone na wybranych trajektoriach oznaczają sześciogodzinne odstępy czasu. Dwie dodatkowe trajektorie towarzyszące trajektorii wyodrębnionej punktami zostały obliczone dla jednej godziny przed i jednej godziny po czasie przybycia na Kasprowy Wierch masy powietrza opisanej trajektorią wyszczególnioną. Dodatkowy wykres w prawym dolnym rogu mapy Europy pokazuje zmianę wysokości środka mas powietrza reprezentowanych przez trzy wyodrębnione trajektorie wsteczne.

5.1.3. Zmiany stężenia CO_2 spowodowane emisją lokalną, obserwowane na Kasprowym Wierchu

Duże wahania stężenia dwutlenku węgla notowane w pomiarach prowadzonych na Kasprowym Wierchu nie zawsze związane są ze zmianą cyrkulacji atmosfery nad kontynentem europejskim. W równym stopniu mogą być one wywoływane przez lokalną emisję CO_2. W rozróżnianiu przyczyn wywołujących nagłe skoki koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze pomocna jest analiza trajektorii wstecznych mas powietrza docierających nad szczyt Kasprowego Wierchu.

Rys.5.10. przedstawia zapis przebiegu stężenia CO_2 i CH_4 na Kasprowym Wierchu w dniach 19 i 20 grudnia 2002 roku wraz z zapisem zmian kierunku wiatru i ciśnienia w tym samym czasie, oraz mapę Europy z naniesionymi na nią wybranymi trajektoriami wstecznymi. Rysunek ten został sporządzony w sposób identyczny jak rysunki w rozdziale 5.1.2. W celu obliczenia trajektorii wstecznych posłużono się modelem HYSPLIT [www.arl.noaa.gov]. Począwszy od 15:00 dnia 19 grudnia zaobserwowano na Kasprowym Wierchu bardzo silny narost stężenia CO_2 w ciągu zaledwie pięciu godzin. W tym czasie stężenie dwutlenku węgla

wzrosło od wartości około 384 ppm do około 496 ppm, co daje różnicę aż 112 ppm. Wysokie stężenia CO_2 utrzymywało się zaledwie półtorej godziny, po czym w ciągu kolejnych 9 godzin spadło do wartości wyjściowej. W tym samym czasie nie zaobserwowano znacznych wahań stężenia metanu.



Rys.5.10. Przykład anomalnie wysokiego stężenia CO_2 zanotowanego w okresie czasu pomiędzy 19 a 20 grudnia 2002 roku na stacji Kasprowy Wierch. Przebieg wahań stężenia obu gazów wraz z zapisem zmian kierunku wiatru i ciśnienia atmosferycznego w omawianym okresie pokazano po prawej stronie rysunku. Po lewej stronie zamieszczono trzy grupy trajektorii wstecznych docierających nad Kasprowy Wierch w określonych momentach czasu. Punkty zaznaczone na wybranych trajektoriach oznaczają sześciogodzinne odstępy czasu. Dwie dodatkowe trajektorie towarzyszące trajektorii wyodrębnionej punktami zostały obliczone dla jednej godziny przed i jednej godziny po czasie przybycia na Kasprowy Wierch masy powietrza opisanej trajektorią wyszczególnioną. Dodatkowy wykres w prawym dolnym rogu mapy Europy pokazuje zmianę wysokości środka mas powietrza reprezentowanych przez trzy wyodrębnione trajektorie wsteczne.

W rozważanym okresie Kasprowy Wierch znajdował się pod wpływem mas powietrza docierających znad Grenlandii, przechodzących nad północnym Atlantykiem, Skandynawią, Bałtykiem i środkową Polską. Przez cały czas powietrze to przebywało na bardzo dużej, sięgającej nawet 5000 m n.p.m. wysokości. Jednocześnie jego czas przebywania nad obszarem lądu wynosił niewiele więcej niż półtorej dnia. W okresie od godziny 12:00 19 grudnia do godziny 8:00 20 grudnia nie zaobserwowano dużych zmian ciśnienia, ani gwałtownych zmian kierunku wiatru – na Kasprowym Wierchu notowano cały czas wiatr z sektora północnego. Taka sytuacja atmosferyczna powinna zapewnić pomiar czystego, regionalnego sygnału stężenia CO_2 i CH_4. Nagły wzrost stężenia dwutlenku węgla, przy równoczesnym braku wahań stężenia metanu, jednoznacznie wskazują na emisję lokalną CO_2 w bezpośrednim otoczeniu punktu pomiarowego. W tym wypadku obserwowany wzrost stężenia CO_2 spowodowany został najprawdopodobniej pracą ratraków przygotowujących sąsiadujące z obserwatorium stoki narciarskie w sezonie zimowym. W innych

rejestrowanych przypadkach przyczyną nagłego wzrostu koncentracji CO_2 w wyniku emisji w bezpośrednim otoczeniu obserwatorium na Kasprowym Wierchu były prace remontowe.

5.2. Metody filtracji zapisu stężeń CO_2 i CH_4 rejestrowanych na stacji Kasprowy Wierch

Kwazi-ciągły pomiar atmosferycznych stężeń metanu i dwutlenku węgla prowadzony w laboratorium na Kasprowym Wierchu dostarcza kilkudziesięciu indywidualnych analiz w ciągu każdej doby. Wyniki te są podstawą do analizy zmienności mierzonych stężeń w różnych skalach czasu (dobowej, sezonowej, długoterminowej). O ile do analiz zmian dobowych stężenia CO_2 i CH_4 w przekroju całego sezonu istotne są wszystkie dane zbierane każdego dnia, do analiz dłuższych serii czasowych wykorzystuje się bardzo często średnie dobowe stężenia obu związków. Stężenia te można obliczać na dwa sposoby: (i) jako średnią arytmetyczną wszystkich pomiarów wykonanych w ciągu doby, lub (ii) jako średnią wyliczoną z danych wyselekcjonowanych w procesie filtracji, w oparciu przyjęte kryteria. Filtracja taka ma z reguły za zadanie usunięcie danych pomiarowych zaburzonych przez efekty lokalne (emisje z bezpośredniego otoczenia stacji, problemy techniczne). Procedury filtracji stosuje się najczęściej w odniesieniu do pomiarów uzyskanych z tzw. stacji „czystych". Jedynie w ich przypadku interesujące jest wyodrębnienie sygnału regionalnego stężenia danego gazu w atmosferze, wolnego od wpływów lokalnych. Z tego powodu, w niniejszej pracy, procedury filtracji zastosowano jedynie do pomiarów prowadzonych na Kasprowym Wierchu. W rozdziale tym przedstawione zostaną trzy niezależne metody selekcji danych: (i) metoda oparta o analizę trajektorii wstecznych, (ii) metoda oparta o analizę prędkości wiatrów notowanych na Kasprowym Wierchu, (iii) oraz metoda statystyczna.

Jednocześnie należy zaznaczyć, że nie istnieje jedna, uznawana przez wszystkie zespoły badawcze procedura filtracji i flagowania danych. Obecnie każda z tzw. „czystych" stacji pomiarowych stosuje inną, opracowaną przez siebie metodę selekcji danych. Metoda filtracji dobierana jest tak, aby uwzględnić wszystkie charakterystyczne cechy danego punktu pomiarowego (inne procedury dobrze spełniają swoje zadanie w przypadku stacji wysokogórskich, a inne w przypadku stacji nadbrzeżnych). W tym rozdziale przedstawiono porównanie trzech metod selekcji danych stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze. Porównanie zostało przeprowadzone na zbiorze danych stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu reprezentujących 2002 rok.

5.2.1. Metoda kategoryzacji danych stężenia CO_2 i CH_4 oparta o analizę trajektorii wstecznych

Kategoryzacja danych odbywa się na podstawie analizy trajektorii wstecznych mas powietrza docierających nad Kasprowy Wierch. Koncentracje metanu i dwutlenku węgla notowane w danym momencie na Kasprowym Wierchu są rozdzielane na poszczególne kategorie ze względu na pochodzenie mas powietrza docierających nad szczyt Kasprowego w tym samym czasie. Trajektorie wsteczne wyznaczono przy użyciu programu TRAJPLOT [http://www.lieke.net/CEIP/trajplot/]. Do przeprowadzenia obliczeń program ten wykorzystuje model Flextra [Baumann, i in., 1997; Stohl i in., 1995; Stohl, i in., 1998]. Dane meteorologiczne użyte jako dane wejściowe do modelu, uzyskano z bazy danych ECMWF (European Centre for Medium-

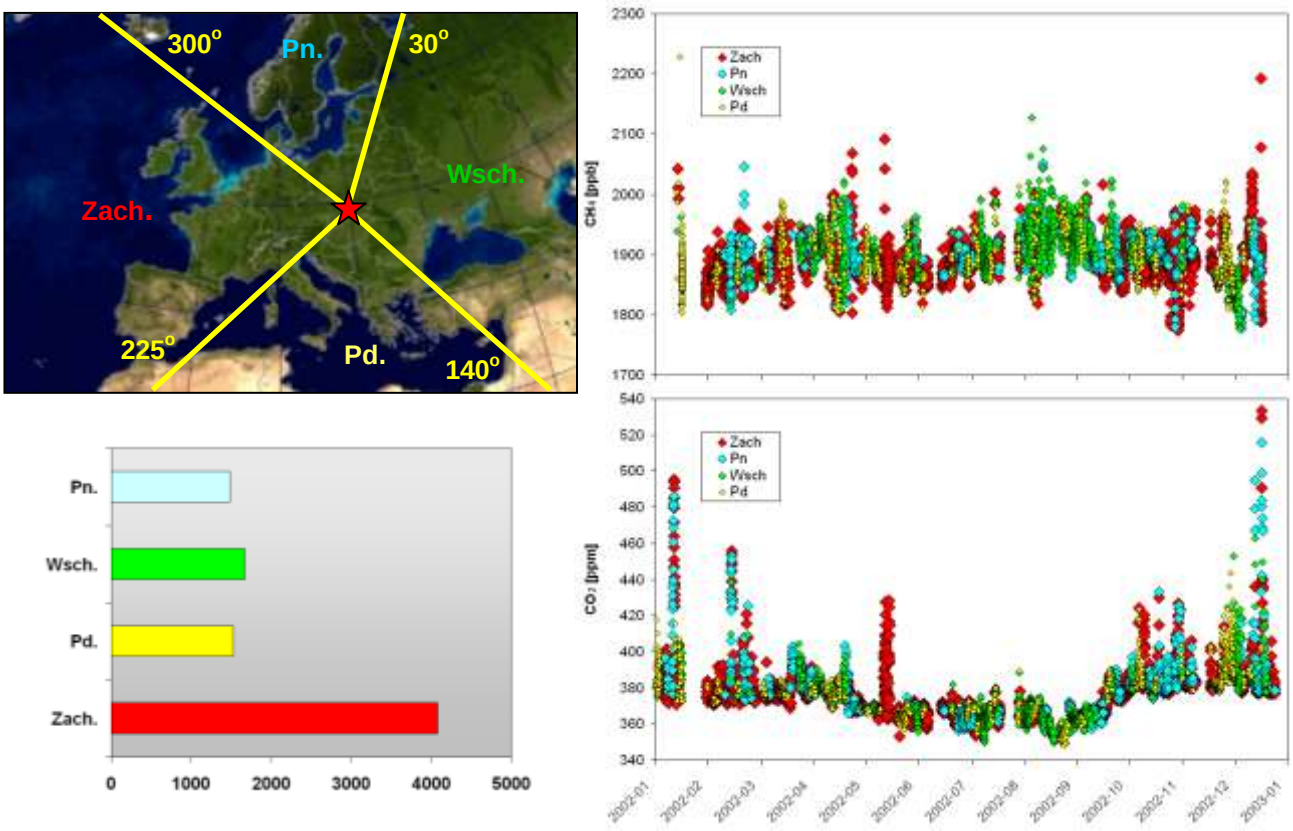
Range Weather Forecasts) oraz MARS (Meteorological Archival and Retrieval System) [http://www.ecmwf.int/]. Na wyjściu modelu otrzymujemy trajektorie wsteczne obrazujące położenie danej masy powietrza sięgające maksymalnie do sześciu dni wstecz z rozdzielczością czasową równą jednej godzinie. Program TRAJPLOT umożliwił analizę przebiegu stężeń metanu i dwutlenku węgla w czasie, ze względu na obszar, z którego pochodziły masy powietrza badane w danym momencie w laboratorium na Kasprowym Wierchu.

Pierwszym etapem analizy było podzielenie mas powietrza napływających nad Kasprowy Wierch ze względu na kierunek z którego przybyły. Sektor północny obejmował obszar pomiędzy 300^O a 30^O, wschodni pomiędzy 30^O a 140^O, południowy pomiędzy 140^O a 225^O, zachodni pomiędzy 225^O a 300^O. Mapę Europy z zaznaczonymi obszarami podziału przedstawiono na rys.5.11. Następnie, dla tak zdefiniowanych sektorów obliczono trajektorie wsteczne (sięgające do 96 godzin wstecz) dla Kasprowego Wierchu z 2002 roku, z rozdzielczością co godzinę. O przynależności do danego sektora decydował punkt wyjściowy każdej z trajektorii. Równocześnie dla całego roku 2002 obliczono średnie godzinne stężenia CO_2 i CH_4. Ostateczne połączono uzyskane w ten sposób informacje, flagując stężenia obu gazów ze względu na sektor, z którego pochodziły mierzone masy powietrza. Rezultat tej analizy przedstawiono na rys.5.11. Histogram w lewym dolnym rogu rys.5.11. wskazuje na wyraźną przewagę mas powietrza docierających nad Kasprowy Wierch z sektora zachodniego. Aż w ponad 4 tysiącach przypadków zanotowano trajektorie wsteczne pochodzące z tego właśnie rejonu. Z każdego z pozostałych trzech sektorów zanotowano podobną liczbę trajektorii (około 1,5 tysiąca). Statystyka ta jednoznacznie pokazuje znaczną przewagę zachodniej cyrkulacji atmosfery nad kontynentem europejskim.

Analiza rys.5.11. pokazuje, iż w większości przypadków gdy notowano wysokie wartości stężenia dwutlenku węgla, masy powietrza pochodziły z sektora zachodniego lub północnego. Okresy o wyjątkowo wysokim stężeniu dwutlenku węgla (styczeń, luty oraz grudzień 2002) zawierają obok siebie punkty wskazujące na pochodzenie mas powietrza bądź z sektora zachodniego, bądź z północnego (kolor czerwony i niebieski).

Wysokie wartości stężenia metanu notowano częściej dla powietrza z sektora zachodniego bądź wschodniego (kolory czerwony i zielony), przy czym przyporządkowanie nie jest tak jednoznaczne jak w przypadku dwutlenku węgla. Przykładowo, w styczniu 2002 widoczny jest wzrost stężenia CH_4 w powietrzu docierającym nad Kasprowy Wierch z sektora południowego. Przyczyną wysokiego stężenia CH_4 notowanego w powietrzu o pochodzeniu zachodnim mogą być obszary miejskie z nieszczelną siecią gazową bądź obszary górnicze.

W opinii Autora zaprezentowana powyżej analiza nie jest odpowiednią metodą filtracji danych pomiarowych, gdyż nie pozwala ona w sposób jednoznaczny oddzielić sygnału lokalnego od regionalnego w pomiarach stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze na Kasprowym Wierchu. Odrzucenie pomiarów z któregokolwiek z sektorów nie gwarantuje iż mierzone wartości stężenia CO_2 i CH_4 odpowiadają wartościom tła regionalnego. Ponadto, odrzucenie np. pomiarów z sektora zachodniego spowodowałoby również utratę dużej ilości danych o niskich stężeniach zarówno metanu jak i dwutlenku węgla. Poważnym ograniczeniem tej metody jest sposób przypisywania danej trajektorii do konkretnego sektora (decyduje o tym jedynie punkt wyjściowy). Są możliwe sytuacje, w których część z trajektorii przypisanych do jednego sektora większość czasu w drodze nad Kasprowy Wierch spędziła w sektorze sąsiednim.



Rys.5.11. Średnie godzinne stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu w 2002 roku, sklasyfikowane ze względu na pochodzenie mas powietrza. Odpowiednimi kolorami zaznaczono stężenia zmierzone w powietrzu pochodzącym z jednego z czterech sektorów (kolor czerwony – sektor zachodni, niebieski – sektor północny, zielony – sektor wschodni, żółty – sektor południowy). Lewym górny róg – mapa Europy z zaznaczonym podziałem na sektory. Lewy dolny róg – częstość występowania trajektorii z danego sektora.

Podjęto próbę modyfikacji przedstawionej powyżej metody selekcji danych. Zdefiniowano okrąg o promieniu 250 km ze środkiem na Kasprowym Wierchu. Wewnątrz tak wyznaczonego obszaru znajdują się silne źródła zarówno metanu jak i dwutlenku węgla, począwszy od Zakopanego, poprzez całe Podhale, Kraków, aż po Górnośląski Okręg Przemysłowy. Następnie, ze wszystkich trajektorii wstecznych wyznaczonych dla 2002 roku (8755 przypadków), wydzielono cztery odrębne grupy:

Grupa 1 (G1) – trajektorie, które pozostawały wewnątrz zdefiniowanego obszaru przez co najmniej 12 godzin (3475 przypadków),

Grupa 2 (G2) – trajektorie, które pozostawały wewnątrz zdefiniowanego obszaru przez co najmniej 24 godziny (1475 przypadków),

Grupa 3 (G3) – trajektorie, które pozostawały wewnątrz zdefiniowanego obszaru przez co najmniej 36 godzin (816 przypadków),

Grupa 3 (G4) – trajektorie, które pozostawały wewnątrz zdefiniowanego obszaru przez co najmniej 48 godzin (579 przypadków).

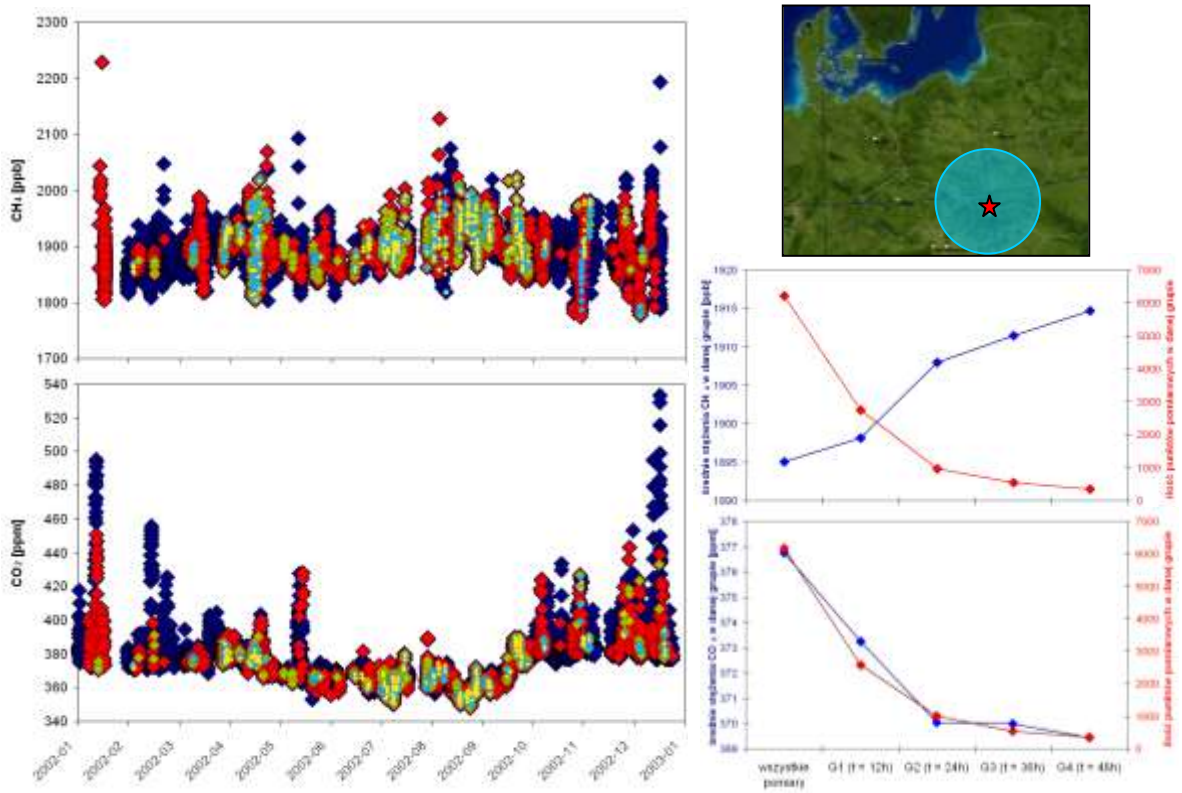
Następnie, każdemu punktowi pomiarowemu stężenia CO_2 i CH_4 na Kasprowym Wierchu w 2002 roku przypisano odpowiadającą mu trajektorię wsteczną. W wyniku tej operacji otrzymano 6172 punkty pomiarowe stężenia CO_2 i 6216 punktów pomiarowych stężenia CH_4. Ilość punktów pomiarowych w poszczególnych grupach przedstawiała się następująco:

(G1): 2580 punktów pomiarowych stężenia CO_2 i 2741 punktów pomiarowych stężenia CH_4,
(G2): 1013 punktów pomiarowych stężenia CO_2 i 961 punktów pomiarowych stężenia CH_4,
(G3): 550 punktów pomiarowych stężenia CO_2 i 541 punktów pomiarowych stężenia CH_4,
(G4): 365 punktów pomiarowych stężenia CO_2 i 350 punktów pomiarowych stężenia CH_4.

Wyniki tak przeprowadzonej analizy przedstawiono na rys.5.12. Spodziewano się korelacji między czasem przebywania danej masy powietrza wewnątrz okręgu, a koncentracją CO_2 i CH_4 w powietrzu na Kasprowym Wierchu. Im dłuższy czas przebywania powietrza wewnątrz wyznaczonego okręgu, tym wyższe powinny być mierzone wówczas stężenia metanu na skutek emisji ze źródeł położonych wewnątrz omawianego obszaru. W przypadku dwutlenku węgla, wyższe stężenia tego gazu w powietrzu pozostającym długo wewnątrz omawianego tu okręgu powinno obserwować się jedynie w okresie zimy, gdy emisja antropogeniczna przeważa nad pochłanianiem CO_2 przez biosferę. W pozostałym okresie roku, gdy mamy do czynienia z intensywną działalnością biosfery, punkty z grupy G4 powinny cechować się najniższymi wartościami stężenia CO_2. Korelację zgodną z powyższym opisem zaobserwowano w przypadku pomiarów stężenia metanu (najwyższe średnie stężenie CH_4 obliczone dla grupy G4 było wyższe o 19,6 ppb od średniej obliczonej dla wszystkich pomiarów w 2002 roku, patrz wykres po prawej stronie rys.5.12.). W przypadku pomiarów stężenia dwutlenku węgla przewaga studni biogenicznej nad emisją antropogeniczną spowodowała, iż średnia koncentracja CO_2 w powietrzu obliczona dla grupy G4 była wartością najniższą, mniejszą o ponad 7 ppm od wartości średniej obliczonej na podstawie wszystkich pomiarów z 2002 roku (por. wykres po prawej stronie rys.5.12.).

W pomiarach powietrza, które przebywało wewnątrz zdefiniowanego okręgu przez 12 godzin (G1 – czerwone punkty), 24 godziny (G2 – zielone punkty), 36 godzin (G3 – niebieskie punkty) oraz 48 godzin (G4 – żółte punkty) jest wiele wartości na średnim bądź niskim poziomie stężenia CO_2 i CH_4. Ponadto, część z mas powietrza które dotarły nad Kasprowy Wierch z obszarów bardziej oddalonych niż 250 km zawierało znacznie podwyższoną ilość obu gazów. Tak więc przyjęcie jako lokalne pomiarów, gdy dana masa powietrza przebywa wewnątrz danego obszaru przez pewien określony czas powoduje utratę części danych, które prawdopodobnie odpowiadają wartościom regionalnym i równocześnie przepuszcza w procesie filtracji wysokie stężenia dwutlenku węgla i metanu, które na pewno nie są typowe dla danego makroregionu. Powodem takiego zachowania się opisywanej tu procedury może być fakt, iż nie uwzględnia ona wysokości na jakich przemieszczały się masy powietrza w drodze do punktu pomiarowego (program TRAJPLOT nie daje takiej możliwości). Ponadto przyjęcie jako kryterium lokalności jedynie obszaru i czasu, w którym miałoby przebywać mierzone powietrze nie eliminuje przypadków, gdy w cyklu pomiarowym wystąpiły problemy aparaturowe, bądź też występowała silna emisja w najbliższym sąsiedztwie laboratorium pomiarowego.

Jak widać z powyższej analizy, zastosowanie kryterium opartego o trajektorie wsteczne generowane w oparciu o program TRAJPLOT w automatycznych procedurach flagowania dużych zbiorów danych, nie dało oczekiwanych rezultatów. Analiza drogi, jaką przebyła masa powietrza mierzona w danej chwili sprawdza się w poszczególnych przypadkach (jak to zostało pokazane w rozdziałach 5.1.2 i 5.1.3), lecz związane jest to z koniecznością przeprowadzenia bardziej szczegółowej interpretacji w każdym przypadku z osobna. Poprawę opisanej w niniejszym rozdziale procedury powinno stanowić włączenie do programu TRAJPLOT analizy wysokości na jakich przemieszczały się masy powietrza. Ponadto dana trajektoria powinna być przypisana do tego sektora, w którym przebywała najdłużej (tymczasem w programie TRAJPLOT decyduje o tym jedynie punkt początkowy).



Rys.5.12. Średnie godzinne stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu w 2002 roku, sklasyfikowane ze względu na czas przebywania mas powietrza w obszarze o promieniu 250 km, ze środkiem w punkcie pomiarowym. Po lewej stronie rysunku przedstawiono wykresy zmienności CO_2 i CH_4 w 2002 roku. Kolor granatowy – wszystkie pomiary stężenia CO_2 i CH_4 w 2002 roku, kolor czerwony – punkty pomiarowe stężenia CO_2 i CH_4 z grupy 1 (G1), kolor zielony - punkty pomiarowe stężenia CO_2 i CH_4 z grupy 2 (G2), kolor niebieski – punkty pomiarowe stężenia CO_2 i CH_4 z grupy 3 (G3), kolor żółty – punkty pomiarowe stężenia CO_2 i CH_4 z grupy 4 (G4) (patrz tekst). Po prawej stronie zamieszczono mapę Europy z zaznaczonym sektorem oddziaływań lokalnych (okrąg o promieniu 250 km ze środkiem na Kasprowym Wierchu), oraz wykresy średniego stężenia CH_4 i CO_2 oraz liczby punktów pomiarowych w zależności od wyodrębnionej grupy trajektorii wstecznych.

5.2.2. Metoda selekcji danych stężenia CO_2 i CH_4 oparta o analizę prędkości wiatru

Metoda ta, podobnie jak procedura opisana w rozdziale 5.2.1., powstała jako próba znalezienia uniwersalnego sposobu flagowania i selekcjonowania danych dla wszystkich stacji pomiarowych włączonych do projektu CarboEurope-IP. Została ona przetestowana w odniesieniu do pomiarów stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu w ramach jednej z prac magisterskich wykonanych w Zespole Fizyki Środowiska KZFJ WFiIS AGH [Bąk, 2005]. Dane pomiarowe poddawane są w ramach tej metody dwu-stopniowej procedurze selekcji:

1. Prowadzona jest analiza statystyczna prędkości wiatru, oddzielnie dla okresu zimowego (miesiące od listopada do kwietnia) i letniego (miesiące od maja do października). Następnie wydzielane są dwie klasy danych:
   a) dane które odpowiadają 10% najniższych prędkości wiatru,
   b) dane które odpowiadają 20% najniższych prędkości wiatru.
2. Pozostałe dane są opatrywane odpowiednią flagą w oparciu o analizę estymatora odchylenia standardowego średniej godzinnej wartości stężenia metanu bądź dwutlenku węgla (należy pamiętać, iż w

przypadku pomiarów chromatograficznych dysponujemy maksymalnie czteroma pomiarami w ciągu godziny):

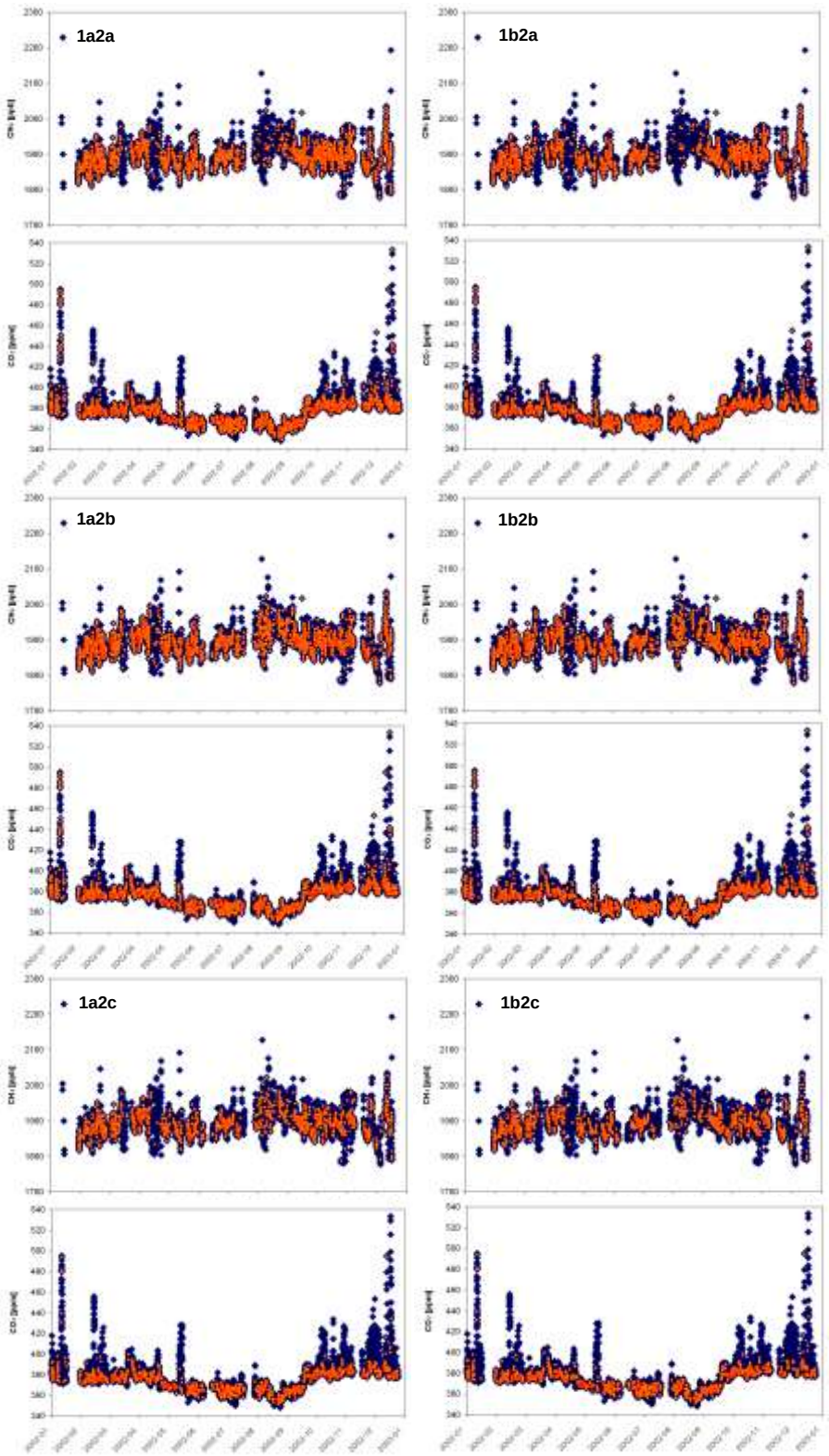
a) jako pomiary lokalne klasyfikowane są wszystkie wartości średnich godzinnych stężenia CO_2 i CH_4 o odchyleniu standardowym większym odpowiednio od 0,9 ppm i 5 ppb,
b) jako pomiary lokalne klasyfikowane są wszystkie wartości średnich godzinnych stężenia CO_2 i CH_4, których odchylenia standardowe leżą w zakresie 30% najwyższych odchyleń standardowych w każdym miesiącu z osobna,
c) jako pomiary lokalne klasyfikowane są wszystkie wartości średnich godzinnych stężenia CO_2 i CH_4, których odchylenia standardowe leżą w zakresie 60% najwyższych odchyleń standardowych w każdym miesiącu z osobna.

Procedura opisana powyżej daje 6 możliwych kombinacji przeprowadzenia procesu selekcji na określonym zbiorze danych. Liczba danych po selekcji zależy od tego, który z wariantów zostanie wybrany. Wszystkie możliwe warianty selekcji danych ze względu na prędkość wiatru i estymator odchylenia standardowego stężenia CO_2 i CH_4 przeprowadzono dla zbioru danych pomiarowych z Kasprowego Wierchu w 2002 roku (tab.5.2.). Wyniki selekcji zaprezentowano na rys.5.13. Na każdym z wykresów kolorem niebieskim przedstawiono zbiór wszystkich danych, natomiast kolorem pomarańczowym zbiór stężeń CO_2 bądź CH_4, których wartości uznano za wolne od wpływów lokalnych na podstawie omawianej procedury selekcji.

Tab.5.2. Warianty selekcji danych pomiarowych uzyskanych w 2002 roku na Kasprowym Wierchu, przeprowadzonej w oparciu o prędkość wiatru i estymator odchylenia standardowego wartości średnich godzinnych stężeń CO_2 i CH_4. Pierwszy wiersz zawiera liczbę wszystkich dostępnych danych w 2002 roku.

selekcja	liczba danych po selekcji		udział procentowy	
	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4
-	5305	4557	100%	100%
1a2a	3553	2484	70,0%	54,5%
1a2b	3117	2566	58,6%	56,3%
1a2c	1783	1432	33,6%	31,4%
1b2a	3132	2105	59%	46,2%
1b2b	2739	2194	32,8%	48,1%
1b2c	1564	1242	29,5%	27,3%

Podstawą tak skonstruowanej procedury selekcji danych pomiarowych było założenie, iż duże prędkości wiatru towarzyszące prowadzonym pomiarom redukują wpływ emisji lokalnej na otrzymywane wyniki. Im większa prędkość wiatru, tym lepsza wentylacja rejonu punktu pomiarowego, a co za tym idzie mierzone stężenia powinny być charakterystyczne dla całego regionu a nie tylko dla najbliższego otoczenia stacji. Jednak, jak widać na rys.5.13., zastosowanie nawet najostrzejszej procedury filtracji (1b2c), która jako regionalne uznaje jedynie 29,5 % wszystkich wartości CO_2 oraz 27,3 % wszystkich wartości CH_4, nie eliminuje wszystkich przypadków które ewidentnie nie mogą zostać zakwalifikowane jako regionalne. Po przeprowadzeniu tej selekcji w zbiorze danych wciąż pozostają stężenia dwutlenku węgla powyżej 430 ppm i metanu powyżej 2000 ppb. Najbardziej prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy jest bryza dolinna obserwowana na Kasprowym Wierchu w momencie zaistnienia odpowiednich warunków meteorologicznych (patrz rozdział 3.1.). Wynosi ona w kierunku kopuły szczytowej masy powietrza wzbogacone w metan i dwutlenek węgla w wyniku emisji z rejonu Podhala, a w szczególności z rejonu Zakopanego.



Rys.5.13. Klasyfikacja danych pomiarowych stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu ze względu na prędkość wiatru i estymator odchylenia standardowego wartości średnich godzinnych stężeń CO_2 i CH_4. Kolorem granatowym zaznaczono wszystkie dane dostępne dla 2002 roku, natomiast kolorem pomarańczowym dane wyselekcjonowane (patrz tekst).

Wadą przedstawionej w tym rozdziale metody selekcji jest utrata dużej liczby danych wraz ze wzrostem zaufania co do poprawności jej działania. Najbardziej odpowiednią wydaje się procedura 1b2c, która odrzuca znakomitą większość danych zaburzonych przez emisję lokalną. Jednak wraz z nimi odrzucana jest również spora ilość danych typowych dla tla regionalnego. Wynika to z faktu, iż nawet w okresach stabilnej, bezwietrznej pogody możliwy jest pomiar wartości tla regionalnego stężenia CO_2 i CH_4 w sytuacjach silnie rozbudowanej warstwy inwersyjnej odcinającej Kasprowy Wierch od terenów położonych poniżej. Wydaje się, iż poprawę działania niniejszej procedury można uzyskać jedynie przez dokładne sprawdzanie wszystkich wątpliwych danych pomiarowych. Przeanalizowanie każdego przypadku z osobna pod kątem warunków meteorologicznych jakie wystąpiły w momencie pomiaru, oraz poprawności działania aparatury pomiarowej znacznie komplikuje procedurę selekcji danych. Dlatego też, w stosunku do pomiarów prowadzonych na Kasprowym Wierchu zdecydowano się zastosować metodę selekcji opartą na kilkustopniowej analizie statystycznej.

5.2.3. Metoda statystyczna

Po raz pierwszy podejście statystyczne do problemu selekcji danych stężenia CO_2 i CH_4 mierzonych na Kasprowym Wierchu zaprezentowano w pracy [Nęcki i in., 2003]. Metoda tam przedstawiona została następnie rozwinięta w trakcie trwania projektu CarboEurope-IP, w którym dużo uwagi poświęcono jakości danych przesyłanych do wspólnej bazy przez poszczególne stacje wchodzące w skład europejskiej sieci pomiarowej. Wieloletnie doświadczenie w prowadzeniu pomiarów stężeń gazów cieplarnianych w obserwatorium na Kasprowym Wierchu pozwoliło na zoptymalizowanie procedury selekcji danych i dostosowanie jej do charakteru punktu pomiarowego. Stosowana obecnie procedura filtracji danych składa się z kilku kolejnych kroków, podzielonych na dwa etapy:

Etap I – selekcja wstępna

1. Wstępna ocena jakości prowadzonych pomiarów przez osobę nadzorującą.

   Ma ona na celu identyfikację wszystkich okresów w których sprzęt pomiarowy nie działał poprawnie, bądź też okresów w których warunki prowadzonych pomiarów były nieodpowiednie (np. praca ratraków w bezpośredniej okolicy kopuły szczytowej Kasprowego Wierchu, prace remontowo-budowlane na dachu obserwatorium, czy też palenie ognisk w sąsiedztwie budynku). Dane uzyskane dla takich okresów czasu nie były brane pod uwagę w dalszej analizie.
2. Wyodrębnienie i odpowiednie oflagowanie danych których jakość jest dyskusyjna.

   Do tej grupy zaliczane są pomiary z okresów w których aparatura nie zachowywała się prawidłowo (np. była słaba powtarzalność pomiarów), ale jednocześnie nie doszukano się konkretnych przyczyn gorszego jej funkcjonowania. Wszystkie pomiary tego typu pozostają w bazie ale oznaczone są flagą „niepewne" i nie wchodzą w zbiór pomiarów reprezentatywnych dla całego regionu.

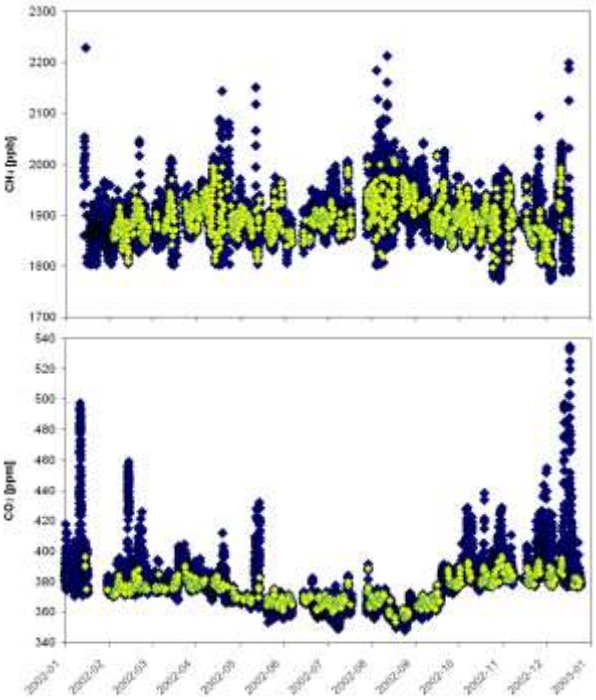
Etap II – analiza statystyczna

3. Pod uwagę brane są jedynie nocne wartości stężeń mierzonych gazów (okres pomiędzy 22:00 a 6:00).
4. Z tak wyselekcjonowanych danych obliczana jest wartość średnia stężenia danego gazu dla każdej doby. Otrzymuje się w ten sposób zbiór średnich dobowych stężeń.

5. Średnie stężenie gazu z danej nocy porównywane jest ze średnim stężeniem z siedmiu poprzedzających ją, zaakceptowanych nocy. Wartości przebiegu stężeń mierzonych gazów dla rozważanej nocy są przyjmowane za regionalne jeśli średnia z danej nocy mieści się w granicach ±3 odchylenia standardowe wartości średniej poprzednich siedmiu nocy.

Ponadto:

6. Obliczane jest odchylenie standardowe wartości średniej stężenia dla każdej nocy z osobna, dla wszystkich nocy w roku. Brane są pod uwagę tylko noce zgodne z kryteriami podanym w punkcie 5.
7. Obliczana jest średnia z tych odchyleń standardowych (każdy rok z osobna).
8. Odchylenie standardowe wartości średniej dla każdej nocy porównywane jest z wartością średnią obliczoną w kroku 7.
9. Wartości przebiegu stężenia z danej nocy są uważane za odzwierciedlające sytuację regionalną jeśli różnica miedzy wielkościami obliczonymi w punktach 6 i 7 nie jest większa niż dwukrotna wartość odchylenia standardowego obliczonego w punkcie 7.



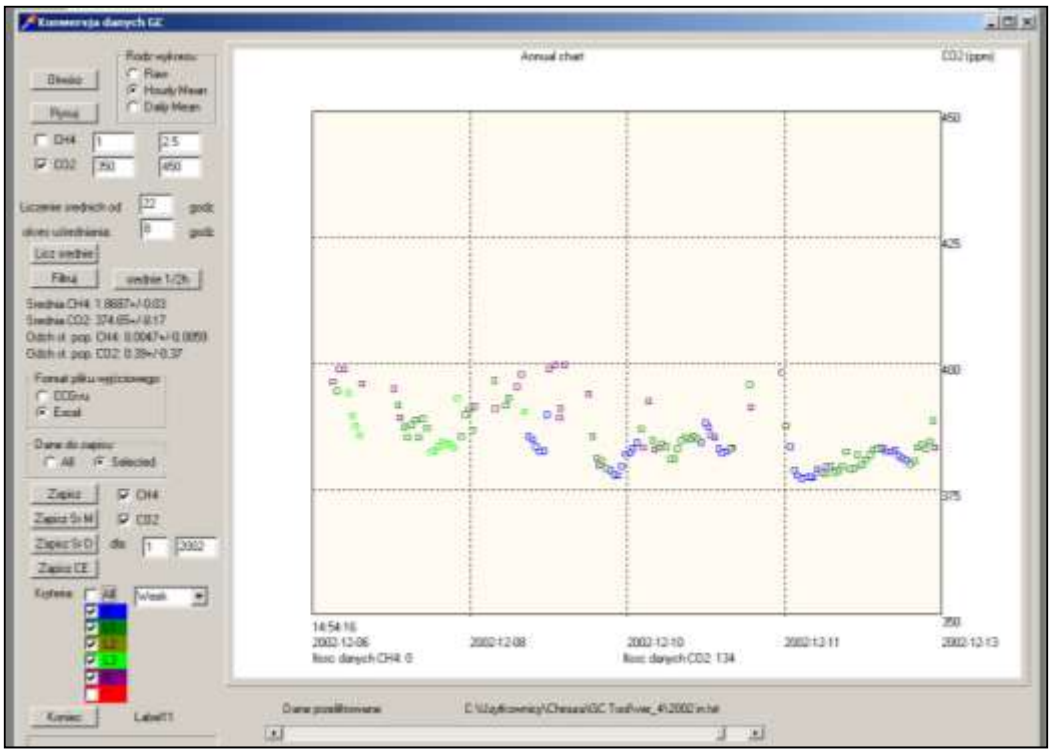
Rys.5.14. **S**elekcja danych oparta na analizie statystycznej, zastosowana do zbioru stężeń CO_2 i CH_4 otrzymanych dla Kasprowego Wierchu w 2002 roku. Kolor granatowy – wszystkie dostępne dane. Kolor żółty – dane które na podstawie przeprowadzonej analizy zostały uznane za wolne od wpływów lokalnych.

Przedstawioną powyżej procedurę selekcji zastosowano do zbioru wyników pomiaru stężenia metanu i dwutlenku węgla prowadzonych na Kasprowym Wierchu w 2002 roku. Rezultat przeprowadzonej analizy zaprezentowano na rys.5.14.

Zastosowanie w omawianej procedurze filtracji kroku nr 3 wybiera z całego zbioru danych podzbiór odpowiadający pomiarom wykonywanym w czasie kiedy szczyt Kasprowego Wierchu jest odcięty od terenów położonych poniżej warstwą inwersyjną. W tych okresach emisja lokalna w otoczeniu Kasprowego Wierchu nie ma wpływu na mierzone stężenia CO_2 i CH_4. Kroki 4 i 5 usuwają ze zbioru danych okresy szybkich zmian stężenia świadczących z reguły o lokalnym pochodzeniu mierzonego powietrza. Natomiast kroki 6 do 9 eliminują przypadki pomiarów o wysokiej niepewności. Z taką sytuacją mamy do czynienia gdy mierzone stężenie charakteryzuje się dużą zmiennością w obrębie jednej nocy. Zazwyczaj powodowane jest to bądź wadliwie działającą aparaturą pomiarową, bądź emisją mierzonego gazu w bezpośrednim sąsiedztwie czerpni powietrza.

Drugi etap omawianej procedury (kroki 3 do 9) wykonywany jest automatycznie, z wykorzystaniem programu GC Tool autorstwa dr inż. Mirosława Zimnocha (rys.5.15.). Program ten znacznie ułatwia obróbkę statystyczną dużej liczby danych otrzymywanych w wyniku prowadzenia pomiarów chromatograficznych w systemie kwazi-ciągłym. Oprócz obliczeń statystycznych związanych z selekcją i flagowaniem danych, program GC Tool umożliwia również inne obliczenia stanowiące podstawę analizy przebiegów czasowych stężenia mierzonych gazów cieplarnianych. Są to:

- Obliczanie średnich wartości dobowych stężeń na podstawie danych selekcjonowanych i nie selekcjonowanych, wraz z określaniem okresu uśredniania danych (która część doby jest brana po uwagę przy liczeniu średniej),
- Obliczanie średnich przebiegów dobowych stężenia danego gazu dla poszczególnych miesięcy w roku.
- Obliczanie średnich wartości miesięcznych stężeń.



Rys.5.15. Widok panelu użytkownika programu GC Tool. Wykres przedstawia przykładowy przebieg pomiarów stężenia dwutlenku węgla wykonanych na Kasprowym Wierchu w dniach od 6 do 13 grudnia 2002. Różnymi kolorami zaznaczono stężenia należące do różnych podzbiorów danych (niebieski – dane regionalne (R), ciemnozielony – dane lokalne (L1), brązowy – dane lokalne (L2), jasnozielony – dane lokalne (L3), fioletowy – dane niepewne (x), patrz tekst).

Ponadto, program ten umożliwia wizualizację wyników analizy. Na poziomie wizualizacji zachowane jest rozróżnienie ze względu na typ danych: różnymi kolorami oznaczone są dane odrzucone, uznane za niepewne, lokalne bądź regionalne. Dane lokalne są dalej rozdzielane na trzy podgrupy (L1, L2, L3, patrz niżej) ze względu na kryterium, które zadecydowało o przydzieleniu ich do grupy danych lokalnych. Rozróżnienie to jest zachowane w plikach wyjściowych tworzonych przez program dzięki przypisaniu do każdej danej odpowiadającej jej flagi. Stosowanych jest kilka rodzajów flag. Na pierwszym etapie selekcji danych, do osoby nadzorującej prowadzone badania należy podzielenie całego zbioru danych na 3 główne podzbiory i oznaczenie ich następującymi flagami:

- * – oznacza dane błędne (krok nr 1 procedury), nie brane pod uwagę w dalszej analizie,
- x – oznacza dane niepewne (krok nr 2 procedury),
- . – pozostałe dane.

Następnie program GC Tool w procesie przeprowadzonej analizy automatycznie dodaje drugą flagę:

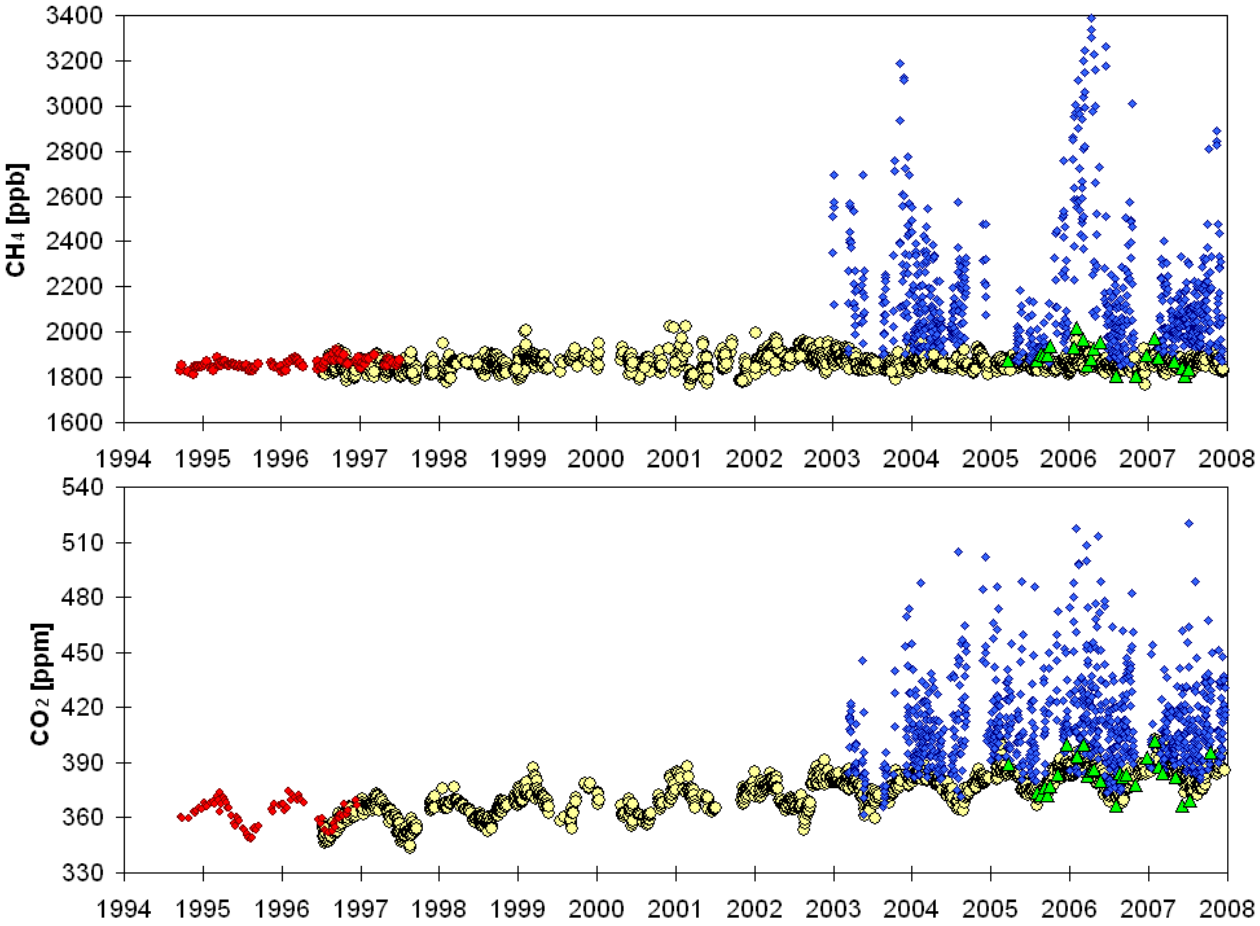
- L1 – oznacza daną lokalną, zakwalifikowaną do tego zbioru na podstawie kroku nr 3 procedury,
- L2 – oznacza daną lokalną, zakwalifikowaną do tego zbioru na podstawie kroków nr 4 i 5 procedury,
- L3 – oznacza daną lokalną, zakwalifikowaną do tego zbioru na podstawie kroków od nr 6 do 9 procedury,
- R – oznacza daną regionalną wolną od wpływów lokalnych otoczenia stacji pomiarowej.

5.3. Zmienność sezonowa stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze

Obserwacja długoterminowych zmian stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze (zmiany sezonowe i zmiany o dłuższej skali czasu) dostarcza informacji o zjawiskach kontrolujących obieg węgla w skali całego kontynentu. W tym przypadku nie jest konieczne posługiwanie się danymi o wysokiej rozdzielczości czasowej; wystarczają w zupełności średnie dobowe stężenia. Redukuje to znacznie liczbę danych, upraszczając tym samym obliczenia, a jednocześnie nie prowadzi do utraty poszukiwanych informacji. Dalsza redukcja ilości danych przez branie pod uwagę np. średnich tygodniowych mierzonych stężeń jest również dopuszczalna jeżeli badane są wieloletnie trendy zmian. Włączenie do historii pomiarów na Kasprowym Wierchu średnich tygodniowych stężeń CO_2 i CH_4 obliczonych na podstawie analiz scałkowanych próbek powietrza zbieranych do aluminiowych worków wydłuża okres obserwacji tam prowadzonych do ponad 13 lat.

Na rys.5.16. przedstawiono średnie dobowe stężenia metanu i dwutlenku węgla na stacjach Kasprowy Wierch, Śnieżka i Kraków. Na rysunku tym zamieszczono również wyniki pomiarów scałkowanych tygodniowych próbek powietrza z Kasprowego Wierchu, z okresu pierwszych dwóch lat działalności stacji. Zaprezentowane na rys.5.16. średnie dobowe stężenia metanu i dwutlenku węgla reprezentują dane regionalne, wolne od wpływów lokalnych, wyselekcjonowane zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.2.3. Procedury tej nie zastosowano w przypadku pomiarów krakowskich (ponieważ ma ona sens jedynie w odniesieniu do stacji czystych), a zaprezentowane na tym samym rysunku punkty oznaczają średnie dobowe obliczone ze wszystkich poprawnych pomiarów dostępnych dla danej doby. Ostatnią serią danych pokazaną na rys.5.16. są wyniki pomiarów powietrza zbieranego do szklanych kuwet na stacji Śnieżka. Pomimo dyskretnego charakteru prowadzonych tam pomiarów (dwie próbki pobierane w godzinach nocnych raz na 2 tygodnie, oraz 6 próbek pobieranych w ciągu całej doby raz na 2 miesiące), zdecydowano się na uwzględnienie w niniejszej pracy również tych wyników, gdyż stanowią one jedyne źródło informacji na temat zmienności sezonowej CO_2 i CH_4 w atmosferze południowo-zachodniej Polski. Aby wyniki pomiarów wykonanych na Śnieżce były spójne z resztą pomiarów przedstawionych na rys.5.16., również w tym wypadku obliczono średnie dobowe ze wszystkich dostępnych danej doby pomiarów. Z powodu problemów technicznych zdecydowano się na odrzucenie części wyników pomiaru dwutlenku węgla oraz metanu na Śnieżce, oraz części pomiarów metanu w Krakowie.

Zestaw danych przestawiony na rys.5.16. stanowi podstawę do analizy zmienności długoterminowej stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze. Dotyczy to zarówno rozważań na temat zmienności sezonowej jak i trendów wieloletnich.

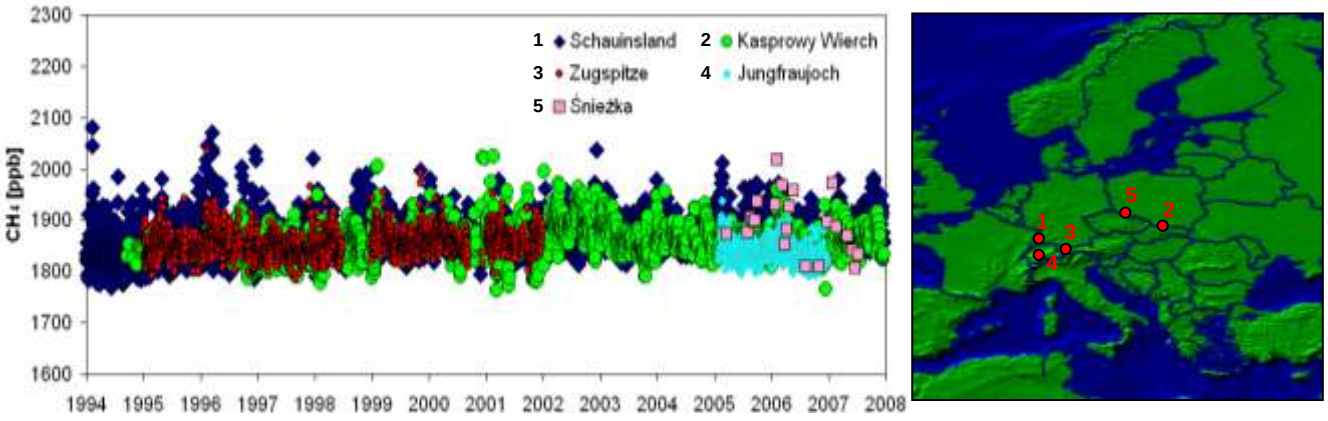


Rys.5.16. Zapis zmian stężenia metanu (panel górny) i dwutlenku węgla (panel dolny) na stacjach pomiarowych Kasprowy Wierch, Śnieżka i Kraków. Kolor czerwony - pomiary stężenia CH_4 i CO_2 w powietrzu zbieranym na Kasprowym Wierchu w tygodniowych cyklach do aluminiowych worków. Kolor żółty – średnie dobowe obliczone na podstawie danych chromatograficznych z Kasprowego Wierchu, wyselekcjonowanych zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 5.2.3. Kolor zielony – średnie dobowe obliczone na podstawie pomiarów próbek powietrza zbieranego do szklanych kuwet na stacji Śnieżka. Kolor niebieski – średnie dobowe obliczone na podstawie danych chromatograficznych z Krakowa (średnie obliczano na podstawie wszystkich pomiarów dostępnych dla danej doby, bez żadnych procedur selekcji).

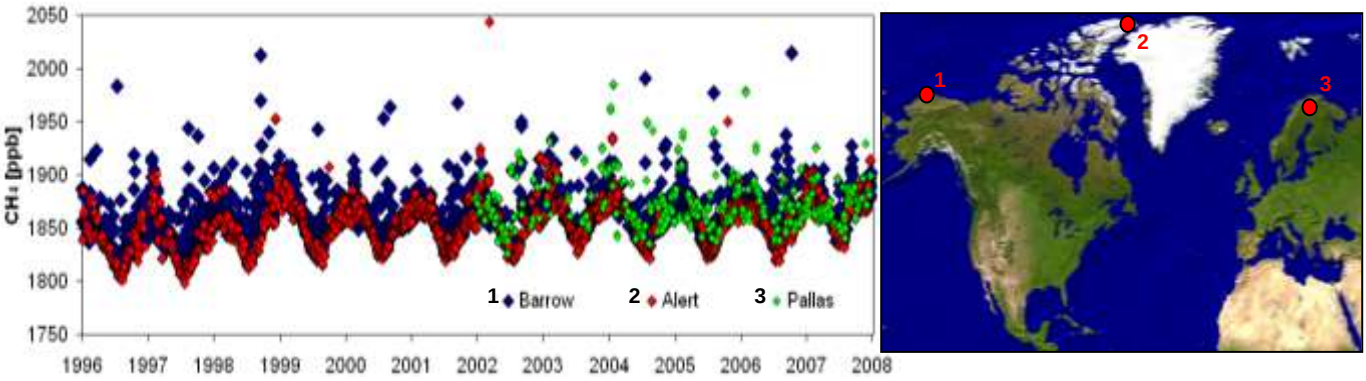
5.3.1. Sezonowa zmienność stężenia metanu w atmosferze

Na żadnej z trzech omawianych w niniejszej pracy stacji pomiarowych (Kasprowy Wierch, Śnieżka i Kraków) nie zaobserwowano wyraźnych zmian stężenia metanu w atmosferze, związanych ze zmianami pór roku. W przypadku stacji czystych (Kasprowy Wierch i Śnieżka) duża rozpiętość średnich dobowych wartości stężenia CH_4 jest wynikiem zmieniających się ciągle warunków meteorologicznych, hamujących bądź wspomagających transport powietrza wzbogaconego w ten gaz w rejon punktów pomiarowych. W przypadku pomiarów prowadzonych w Krakowie jeszcze większa rozpiętość średnich dobowych wartości stężenia metanu jest spowodowana istnieniem silnych źródeł tego gazu w otoczeniu punktu pomiarowego (najsilniejszym z nich są nieszczelności miejskiej sieci gazowniczej).

Jak wskazują wieloletnie obserwacje przedstawione na rys.5.17., brak wyraźnych zmian sezonowych stężenia CH_4 jest charakterystyczny dla wszystkich stacjach śródlądowych położonych na średnich i niskich szerokościach geograficznych. Na rys.5.17. porównano 5 stacji o podobnym charakterze (wszystkie są tzw. „czystymi" stacjami pomiarowymi). Na żadnej z nich nie da się jednoznacznie stwierdzić istnienia korelacji pomiędzy porą roku a obserwowanym stężeniem metanu.



Rys.5.17. Zapis zmian stężenia metanu na wybranych europejskich górskich stacjach pomiarowych: 1 – Schauinsland (1205m n.p.m.), Niemcy, średnie wartości dobowe obliczone na podstawie kwazi-ciągłych pomiarów chromatograficznych, 2 – Kasprowy Wierch (1989 m n.p.m.), Polska, do lipca 1996 średnie wartości tygodniowe, dalej średnie wartości dobowe obliczone na podstawie kwazi-ciągłych pomiarów chromatograficznych, 3 – Zugspitze (2962 m n.p.m.), Niemcy, średnie wartości dobowe obliczone na podstawie kwazi-ciągłych pomiarów chromatograficznych, 4 – Jungfraujoch (3580m n.p.m.), Szwajcaria, średnie wartości dobowe obliczone na podstawie kwazi-ciągłych pomiarów chromatograficznych, 5 –Śnieżka (1602m n.p.m.), Polska, wartości obliczone na podstawie pomiaru prób powietrza zbieranego do szklanych kuwet. Lokalizacje punktów zaznaczono na mapie po prawej stronie rysunku. Źródło danych: [GLOBALVIEW-CH4, 2008], [gaw.kishou.go.jp], [www.carboeurope.org].



Rys.5.18. Zapis zmian stężenia metanu z wybranych stacji pomiarowych: 1 – Barrow (11 m n.p.m.), Alaska. Stacja położona na brzegu Oceanu Arktycznego, średnie wartości dobowe obliczone na podstawie kwazi-ciągłych pomiarów chromatograficznych, 2 – Alert (210 m n.p.m.), Kanada, najdalej na pn. wysunięta stacja pomiarowa, pomiary punktowe z próbek powietrza zbieranego do szklanych kuwet, 3 – Pallas (560m n.p.m.), Finlandia, stacja położona za kołem podbiegunowym, pomiary punktowe z próbek powietrza zbieranego do szklanych kuwet. Lokalizacje punktów pomiarowych zaznaczono na mapie po prawej stronie rysunku. Źródło danych: [GLOBALVIEW-CH4, 2008].

Cykl sezonowy koncentracji CH_4 w atmosferze jest obserwowany na niektórych stacjach pomiarowych półkuli północnej, położonych na wysokich szerokościach geograficznych (rys.5.18.). Związany

jest on z sezonowym charakterem źródeł CH_4 oraz ze zmienną aktywnością wolnych rodników OH^* w ciągu roku. Źródłem metanu w przytaczanych tu przypadkach są tereny podmokłe położone w sąsiedztwie stacji [Worthy in., 1994]. Procesem dominującym, który powoduje obserwowaną w omawianych tu przypadkach zmienność sezonową stężenia metanu w atmosferze, jest wzrastająca w okresie letnim aktywność wolnych rodników OH^*. W wyniku reakcji z nimi metan jest wydajnie usuwany metan z atmosfery [Fung i in.,1991]. Mechanizm ten odpowiada za występowanie letniego minimum stężenia CH_4 [Steele i in., 1992]. W przypadku stacji położonych wewnątrz kontynentu sygnał sezonowy jest tłumiony przez emisje powierzchniową metanu (głównie antropogeniczną), która nie wykazuje charakteru sezonowego [Thom i in., 1993].

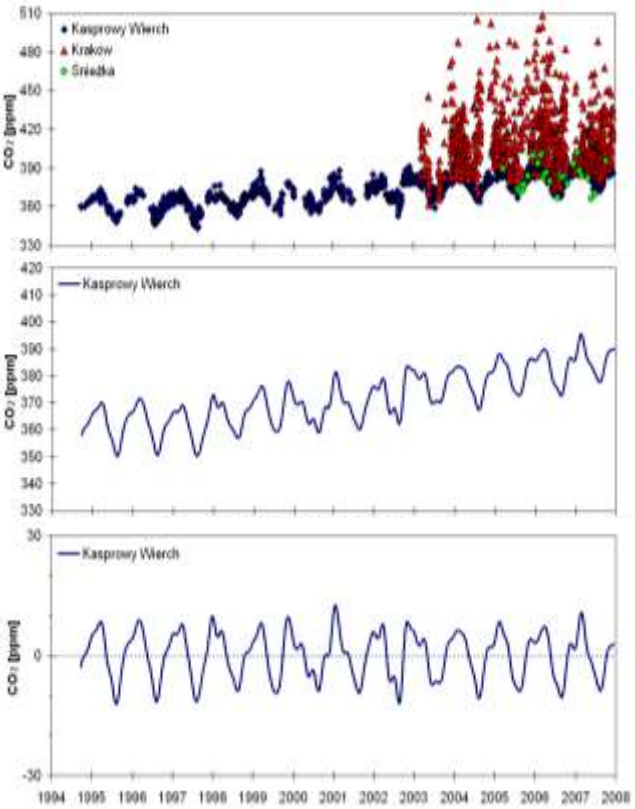
5.3.2. Amplituda sezonowych zmian stężenia dwutlenku węgla w atmosferze Polski południowej

Stężenia dwutlenku węgla mierzone na wszystkich trzech omawianych w niniejszej pracy stacjach pomiarowych (Kasprowy Wierch, Śnieżka i Kraków) charakteryzuje wyraźna sezonowość (rys.5.19. panel górny – średnie dobowe stężenia CO_2 w atmosferze dla Kasprowego Wierchu, Śnieżki i Krakowa). Najwyraźniej jest ona widoczna na Kasprowym Wierchu. W przypadku Śnieżki, gdzie dysponujemy tylko punktowymi pomiarami o dużo gorszej rozdzielczości czasowej w porównaniu z Kasprowym Wierchem (pomiary z próbek powietrza zbieranych do szklanych kuwet), sygnał sezonowy jest mniej wyraźny. Niemniej jednak jest on widoczny, a analiza jakościowa otrzymanych wyników wskazuje, iż amplituda zmian sezonowych stężenia CO_2 na Śnieżce jest nie mniejsza niż na Kasprowym Wierchu. W przypadku Krakowa, gdzie na sygnał sezonowy nakłada się „szum" pochodzenia antropogenicznego, cykl związany ze zmianami pór roku jest mniej wyraźny. W stosunku do pomiarów prowadzonych na stacjach „czystych", pomiary krakowskie są znacznie mniej regularne. Jednakże nawet tutaj można zaobserwować cykl zmian sezonowych (w tym okres intensywnego usuwania dwutlenku węgla z atmosfery na skutek asymilacji przez rośliny), jeśli weźmiemy pod uwagę jedynie dolną obwiednię zapisu pomiarowego (rys.5.19. panel górny). Kształtem pokrywa się ona w dużym stopniu z dolną obwiednią pomiarów stężenia CO_2 z Kasprowego Wierchu, z tym, że jest w stosunku do niej przesunięta ku wyższym wartościom.

Na rys.5.19. (panel środkowy i dolny) zaprezentowano kolejne etapy analizy danych pomiarowych stężenia dwutlenku węgla pod kątem zmian sezonowych dla stacji Kasprowy Wierch. Panel środkowy reprezentuje odpowiadające serii pomiarów koncentracji CO_2 na Kasprowym Wierchu krzywe dopasowania obliczone przy użyciu procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL (CCGvu 4.40), wykorzystującej algorytm FFT [Thoning i in., 1989], natomiast panel dolny – tą samą krzywą dopasowania, pozbawioną wieloletniego trendu. Uzyskany w ten sposób zapis zmian sezonowych stężenia dwutlenku węgla na stacji Kasprowy Wierch jest punktem wyjściowym do prowadzenia dalszej analizy porównawczej zarówno jakościowej jak i ilościowej.

Analogicznej analizy nie przeprowadzono dla dwóch pozostałych punktów pomiarowych (Kraków i Śnieżka). W przypadku Krakowa analiza taka nie daje spodziewanych rezultatów ze względu na „szum" pochodzenia antropogenicznego na terenie aglomeracji miejskiej, zakłócający sygnał regionalny. Natomiast w przypadku Śnieżki przeszkodą jest zbyt niska rozdzielczość czasowa prowadzonych tam pomiarów.

Sezonowy cykl zmian stężenia CO_2 na obu omawianych tu stacjach „czystych" (Kasprowy Wierch i Śnieżka, rys.5.19. panel górny) charakteryzuje się przebiegiem typowym dla kontynentalnych stacji położonych na średnich szerokościach geograficznych półkuli północnej. Związany jest on z aktywnością biosfery (asymilacją dwutlenku węgla przez rośliny w procesie fotosyntezy). Zimowe maksimum koncentracji CO_2 kończy się na wiosnę, kiedy uaktywnia się proces fotosyntezy. Spadek stężenia CO_2 w okresie od wiosny do wczesnej jesieni związany jest z ubytkiem dwutlenku węgla asymilowanego przez biosferę. Stężenie CO_2 osiąga swoje minimum zazwyczaj pod koniec kalendarzowego lata. Od tego momentu stężenie CO_2 rośnie aż do początku kolejnej wiosny. Obserwowany narost stężenia w tym okresie ma swoje źródło w emisji dwutlenku węgla ze źródeł biogenicznych i antropogenicznych.



Rys.5.19. Panel górny – zapis zmian stężenia dwutlenku węgla na stacjach pomiarowych Kasprowy Wierch (do lipca 1996 uśrednione wartości tygodniowe, dalej średnie wartości dobowe obliczone na podstawie wyselekcjonowanych danych chromatograficznych), Śnieżka (wartości obliczone na podstawie pomiaru z próbek powietrza zbieranego do szklanych kuwet) i Kraków (średnie wartości dobowe obliczone na podstawie wszystkich dostępnych dla danej doby danych chromatograficznych). Panel środkowy – krzywa dopasowania obliczona dla serii danych pomiarów CO_2 z Kasprowego Wierchu przy użyciu procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL. Panel dolny – ta sama krzywa dopasowania po odjęciu długoterminowego trendu zmian stężenia CO_2.

W przypadku Kasprowego Wierchu możemy zauważyć (rys.5.19. panel środkowy i dolny), iż CO_2 osiąga najwyższe wartości stężenia w przedziale czasowym od grudnia do marca. Jest to w głównej mierze uzależnione od warunków meteorologicznych panujących w danym roku w rejonie punktu obserwacyjnego. Im cięższa i szybciej następująca w danym roku zima, tym szybciej obserwowane jest maksimum stężenia dwutlenku węgla dla danego roku. Natomiast wartości minimalne stężenia CO_2 na Kasprowym Wierchu w przeciągu całego okresu prowadzonych badań były obserwowane na przełomie sierpnia i września.

Zakres zmian amplitudy cyklu sezonowego dla stacji Kasprowy Wierch przedstawiono w tabeli 5.3. Wartości amplitud obliczono na podstawie krzywej dopasowanej do przebiegu zmian stężenia CO_2, po odjęciu trendu wieloletniego (rys.5.19. panel dolny). O ile było to możliwe, dla każdego roku obliczano dwie wartości amplitudy (pomiędzy letnim minimum w danym roku, a dwoma sąsiednimi maksimami), a następnie uśredniano je.

Dane zamieszczone w tabeli 5.3. wskazują na znaczną rozpiętość wartości amplitud zmian sezonowych na Kasprowym Wierchu. Najmniejszą amplitudę zarejestrowano w 2003 roku (14,7 ppm), a największą w roku 1995 (20,7 ppm). Średnia sezonowa amplituda za okres 13 lat pomiarów na Kasprowym Wierchu (1995-2007) wyniosła 18,9 ppm. Analizując długoterminowe pomiary na Kasprowym Wierchu warto

zwrócić uwagę na wyjątkowo wysoki poziom stężenia CO_2 w okresie lata 2003 roku (rys.5.19.). Wartość amplitudy w tym roku wyniosła 14,7 ppm podczas gdy w roku 2002 wyniosła ona 20,1 ppm, a w roku 2004 18,1 ppm. Było to najprawdopodobniej związane z falą upałów, które nawiedziły głównie Europą Zachodnią latem 2003 roku. Przykładowo, średnia temperatura trzech letnich miesięcy (od czerwca do sierpnia) w Szwajcarii, w 2003 roku wyniosła 20,2 ^{0}C i była wyższa od średniej z lat 1864-2004 o ponad 5 ^{0}C [Schar i in., 2004]. Wyjątkowo wysokie temperatury w tamtym okresie zniszczyły sporą część wegetacji na kontynencie, a tym samym znacznie zredukowały intensywność procesu fotosyntezy dużych obszarów kontynentu europejskiego [Cias i in., 2005].

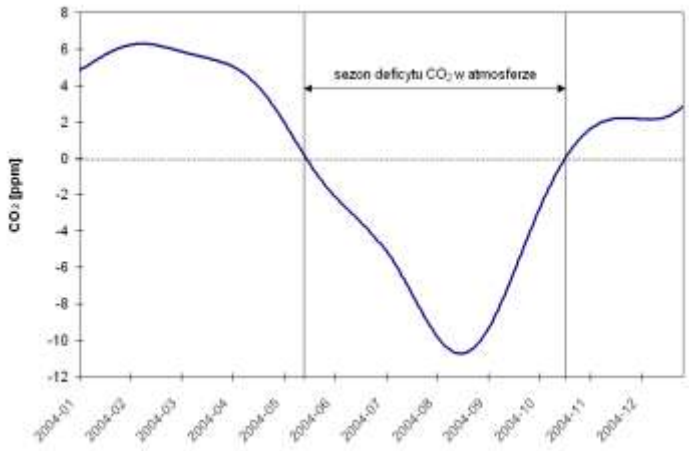
Tab.5.3. Amplitudy zmian cyklu sezonowego stężenia CO_2 na stacji Kasprowy Wierch w latach 1995-2007.

Kasprowy Wierch													
rok	**1995**	**1996**	**1997**	**1998**	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**
amplituda CO_2 [ppm]	20,7	19,9	20,3	17,9	18,3	20,0	19,5	20,1	14,7	18,1	16,8	19,5	19,5 [1)]

[1)] Amplituda obliczona jako różnica między najbliższym maksimum i minimum w danym roku.

5.3.3. Zmiany długości trwania sezonu deficytu CO_2 w atmosferze na stacji Kasprowy Wierch

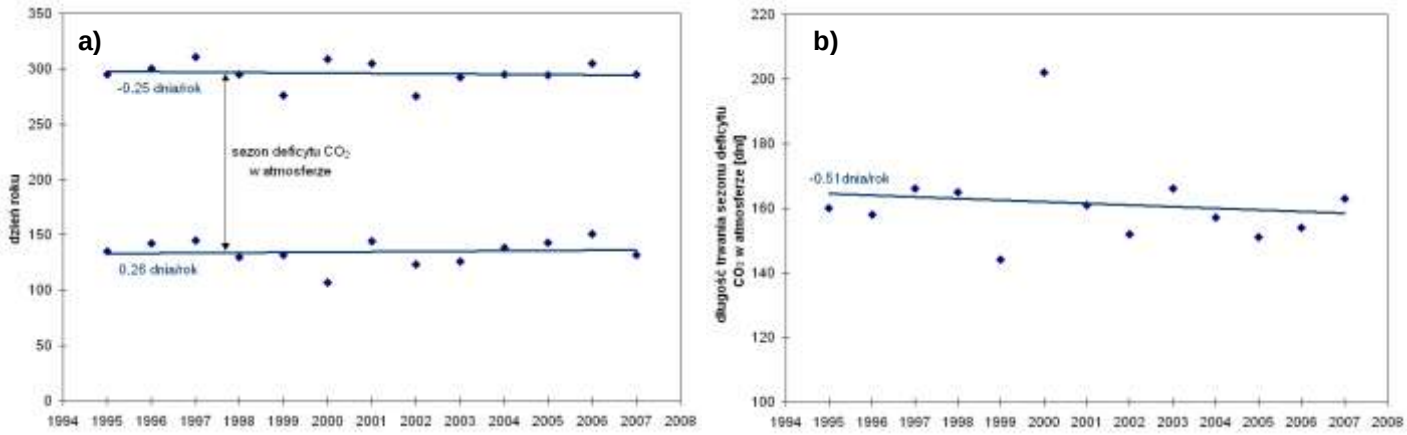
Sezonem deficytu CO_2 w atmosferze nazwano okres czasu w którym krzywa dopasowana do punktów pomiarowych stężenia dwutlenku węgla w atmosferze znajduje się poniżej krzywej trendu (por. rys.5.19.). Na rys.5.20. przedstawiono zmiany sezonowe odchyłki stężenia CO_2 mierzonego na Kasprowym Wierchu w roku 2004 od krzywej trendu. Jak wynika z rys.5.20., sezon deficytu CO_2 można również definiować jako okres w którym odchyłki stężenia CO_2 przybierają wartości ujemne. Odpowiada to tej części roku, w której proces pochłaniania dwutlenku węgla przez biosferę na drodze fotosyntezy przeważa nad emisją tego gazu ze źródeł naturalnych i antropogenicznych.



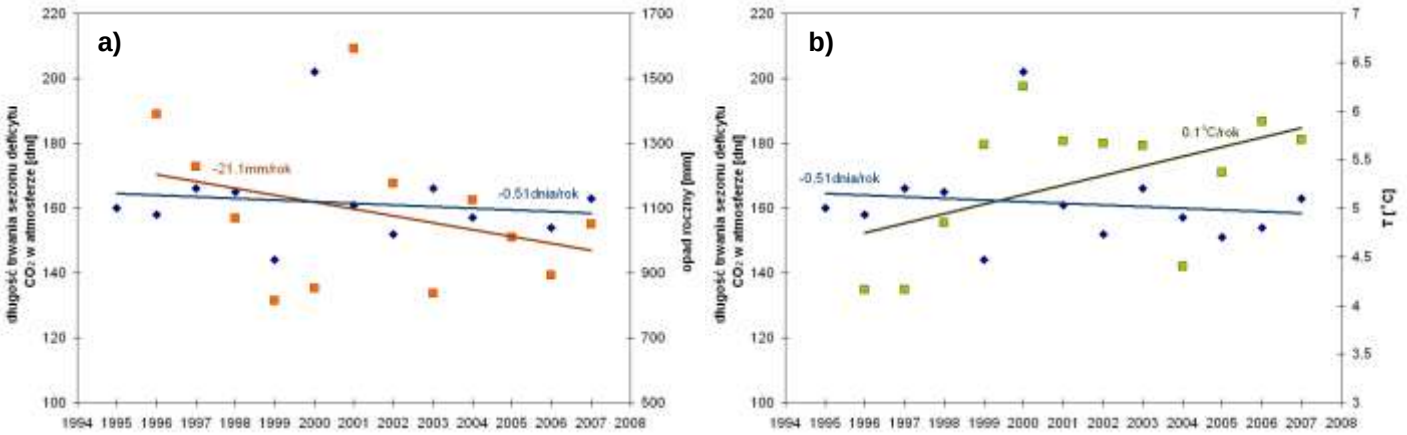
Rys.5.20. Odchyłki stężenia CO_2 od krzywej trendu mierzone na Kasprowym Wierchu w 2004 roku. Krzywa dopasowana do punktów pomiarowych z wykorzystaniem procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL (porównaj rys.5.19.). Na wykresie zaznaczono długość trwania sezonu deficytu dwutlenku węgla w atmosferze.

Na rys.5.21. przedstawiono charakterystyki sezonu deficytu dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu w okresie 1995-2007. Rys.5.21.a) przedstawia dni w roku, w których rozpoczynał się i kończył sezon deficytu CO_2 w poszczególnych latach, natomiast rys.5.21.b) pokazuje jego długość. Proste dopasowania na rys.5.21.a) i b) sugerują, iż w omawianym okresie następowało stopniowe skracanie się sezonu deficytu CO_2 na Kasprowym Wierchu, średnio o ok. 0,5 dnia na rok. Dało to w omawianym okresie (1995-2007) skrócenie się okresu deficytu o ok. 4%.

Na rys.5.22. przedstawiono porównanie długości trwania okresu deficytu CO_2 w atmosferze na Kasprowym Wierchu z sumą opadów z tego okresu (miesiące od maja do października) w poszczególnych latach od 1996 do 2007 (rys.5.22.a), oraz ze średnią temperaturą w tym samym okresie (rys.5.22.b). Ta część roku, w której w rejonie Kasprowego Wierchu obserwujemy przewagę strumienia odprowadzającego dwutlenek węgla z atmosfery nad strumieniem jego dostarczania do atmosfery niewątpliwie związana jest z okresem aktywności biosfery w rejonie Tatr. Stopniowe skracanie się sezonu deficytu dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu może mieć swoją przyczynę we wzroście średniej temperatury notowanej w Tatrach w tym właśnie okresie (w latach 1996-2007 wzrost w średnim tempie około 0,1 ^{0}C/rok) i równoczesnym spadku sumy opadów w miesiącach od maja do października (średnio o 21,1 mm/rok w latach 1996-2007). Kombinacja obu wymienionych wyżej czynników prawdopodobnie wpływa na lokalną biosferę obniżając jej zdolność przeprowadzania procesu fotosyntezy. Dodatkowym powodem skracania się sezonu deficytu CO_2 w atmosferze na Kasprowym Wierchu może być zwiększająca się emisja tego gazu związana z obserwowanym od wielu lat stopniowy wzrostem ilości samochodów poruszających się po ulicach Zakopanego oraz drogach całego Podhala.



Rys.5.21. Charakterystyki sezonu deficytu CO_2 na Kasprowym wierchu dla okresu 1995-2007. **(a)** - dzień rozpoczęcia i zakończenia sezonu deficytu CO_2. **(b)** - zmiana długości trwania sezonu deficytu CO_2.

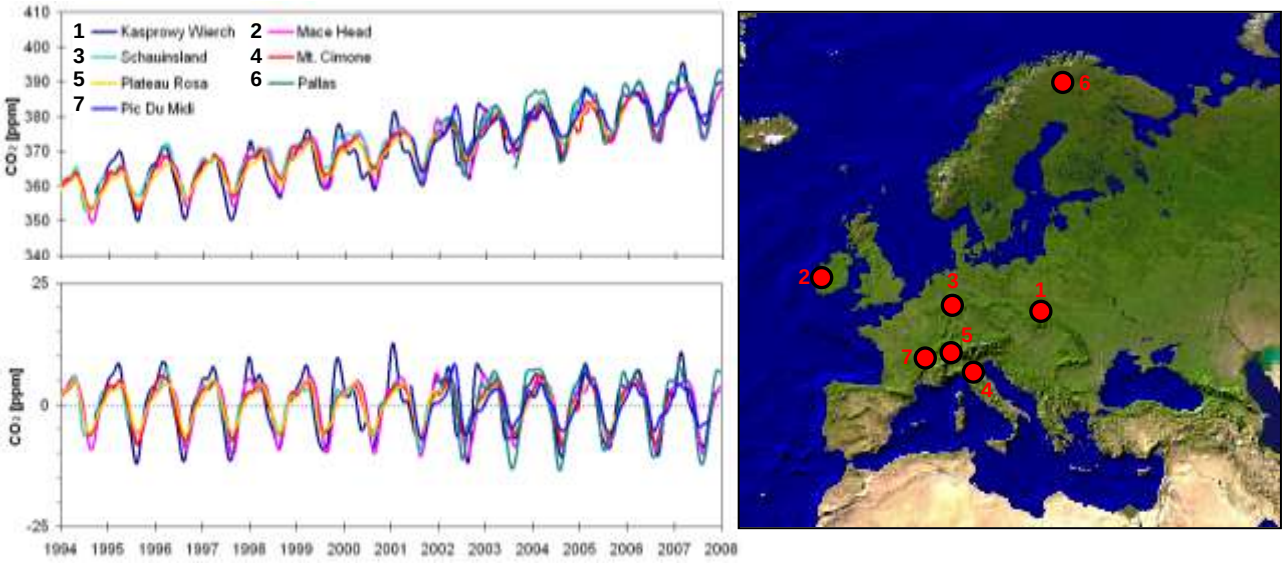


Rys.5.22. (a) - Porównanie długości trwania sezonu deficytu CO_2 na Kasprowym Wierchu z sumą opadów z tego okresu w latach 1996-2007. **(b)** - Porównanie długości trwania sezonu deficytu CO_2 na Kasprowym Wierchu ze średnią temperaturą w tym samym okresie czasu w latach 1996-2007.

5.3.4. Sezonowa zmienność stężenia CO_2 w atmosferze nad kontynentem europejskim

Amplituda zmian sezonowych stężenia CO_2 w atmosferze jak i czas trwania sezonu deficytu dwutlenku węgla w atmosferze związane są z położeniem stacji pomiarowej(różnice pomiędzy stacjami nadmorskimi, a stacjami wysokogórskimi) oraz z długością okresu wegetacyjnego (wpływ szerokości geograficznej i wysokości nad poziomem morza na klimat rejonu w którym znajduje się dany punkt obserwacyjny).

Porównanie długoletnich zapisów zmian stężenia dwutlenku węgla na wybranych „czystych" stacjach pomiarowych na kontynencie europejskim zaprezentowano na rys.5.23. Po lewej stronie rysunku na panelu górnym przedstawiono wygładzone krzywe zmian stężenia CO_2 na stacjach: Kasprowy Wierch, Mace Head (zachodnie wybrzeże Irlandii), Schauinsland (Schwarzwald, Niemcy), Monte Cimone (Apeniny Toskańskie, Włochy), Plateau Rosa (Alpy Pennińskie, granica szwajcarsko-włoska), Pallas (północna Finlandia) oraz Pic Du Midi (Alpy, Francja). Panel dolny przedstawia krzywe zmian stężenia CO_2 po odjęciu wieloletnich krzywych trendu dla poszczególnych stacji. Krzywe zostały obliczone przy użyciu procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL (CCGvu 4.40), wykorzystującej algorytm FFT [Thoning i in., 1989]. Dla wszystkich rozważanych tu punktów pomiarowych kształt wygładzonych krzywych zmian koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze odznacza się dużym podobieństwem.



Rys.5.23. Zapis zmian stężenia dwutlenku węgla dla wybranych „czystych" stacji pomiarowych na kontynencie europejskim: 1 – Kasprowy Wierch (1989 m n.p.m.), Polska; 2 – Mace Head (25 m n.p.m.), Irlandia; 3 – Schauinsland (1205 m n.p.m.), Niemcy; 4 – Monte Cimone (2165 m n.p.m.), Włochy; 5 – Plateau Rosa (3480 m n.p.m.), granica szwajcarsko-włoska; 6 – Pallas (560 m n.p.m.), Finlandia; 7 – Pic Du Midi (2877 m n.p.m.), Francja. Panel górny – wygładzone krzywe przebiegu stężenia CO_2. Panel dolny – krzywe zmian stężenia CO_2 po odjęciu krzywej trendu. Lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na mapie po prawej stronie rysunku. Źródło danych: [GLOBALVIEW-CO2, 2008].

Wielkości amplitud zmian sezonowych stężenia CO_2 w poszczególnych latach dla wszystkich wymienionych powyżej stacji zebrano w tabeli 5.4. Ostatni wiersz tabeli zawiera średnią sezonową amplitudę zmian stężenia dwutlenku węgla wraz z odchyleniem standardowym średniej, obliczoną na podstawie wszystkich danych dostępnych dla każdej stacji. Wielkość średniej amplitudy waha się od 10,4 ppm dla stacji

Plateau Rosa do 18,9 ppm dla stacji Kasprowy Wierch i Pallas. Najniższe wartości wahań sezonowych zanotowano na stacjach alpejskich położonych na dużych wysokościach (Plateau Rosa i Pic Du Midi). Przyczyną małych amplitud sezonowych jest brak roślinności w bezpośrednim sąsiedztwie tych stacji. Uwidacznia się to w stosunkowo wysokich stężeniach dwutlenku węgla w okresie letnim. Dodatkowo, na stacji Plateau Rosa obserwuje się jedne z najniższych maksimów zimowych stężenia CO_2 wśród omawianych tu stacji. Bardzo dobre odizolowanie tej stacji od wpływów lokalnych powoduje, iż cykl sezonowy na Plateau Rosa odznacza się najwyższą powtarzalnością wśród omawianych tu lokalizacji (odchylenie standardowe zaledwie 0,6 ppm). Z kolei stacja Pic Du Midi charakteryzuje najsłabszą powtarzalnością cyklu zmian sezonowych stężenia CO_2 (odchylenie standardowe równe 2,4 ppm). Decyduje o tym duża zmienność cyklu rocznego stężenia dwutlenku węgla w atmosferze tego rejonu, uwidaczniająca się głównie w silnym wahaniu maksymalnej wartości CO_2 w zimie w kolejnych latach.

Tab.5.4. Amplitudy zmian sezonowych stężenia dwutlenku węgla na wybranych „czystych" stacjach pomiarowych zlokalizowanych na kontynencie europejskim.

rok	amplituda CO_2 [ppm]						
	Kasprowy Wierch	**Mace Head**	**Schauinsland**	**Mt. Cimone**	**Plateau Rosa**	**Pallas**	**Pic Du Midi**
1994		14,7	11,9	11,1	10,3		
1995	20,7	13,3	11,6	13,8	10,2		
1996	19,9	14,2	14,0	12,9	11,0		
1997	20,3	15,4	11,7	11,8	10,1		
1998	17,9	14,8	9,7	10,6	10,4		
1999	18,3	15,2	9,4	10,5	10,7		
2000	20,0	15,3	10,8	9,8	10,4		
2001	19,5	16,7	15,1	11,8	11,4		15,6 [1)]
2002	20,1	17,3	11,2	11,9	10,4	17,7	12,0
2003	14,7	14,3	11,4	11,7	9,1	20,3	8,5
2004	18,1	14,4	10,6 [1)]	14,6	10,2	21,0	10,7
2005	16,8	13,3		12,8	10,4 [1)]	16,6	11,1
2006	19,5	15,0		13,3 [1)]		18,0	9,7
2007	19,5 [1)]	15,2 [1)]				19,9 [1)]	8,8 [1)]
średnia	**18,9 ± 1,7**	**14,9 ± 1,1**	**11,6 ± 1,7**	**12,0 ± 1,4**	**10,4 ± 0,6**	**18,9 ± 1,7**	**10,9 ± 2,4**

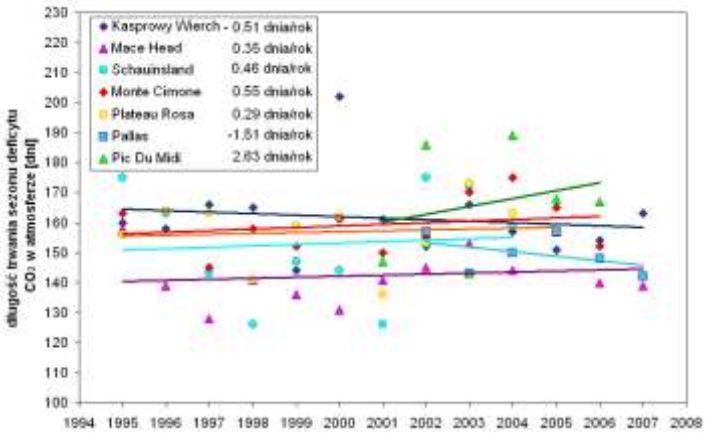
[1)] Amplituda obliczona jako różnica między najbliższym maksimum i minimum w danym roku.

Stosunkowo duża amplituda zmian sezonowych stężenia CO_2 obserwowana na Kasprowym Wierchu spowodowana jest głównie występowaniem tam wyższych maksimów zimowych, a także okazyjnym występowaniem niższych minimów letnich w porównaniu do stacji położonych na podobnej szerokości geograficznej, lecz bardziej na zachód od Kasprowego Wierchu (Mace Head i Schauinsland) (rys.5.23. dolny panel). Odzwierciedla to najprawdopodobniej skumulowane efekty występowania studni biogenicznej dla CO_2 nad kontynentem europejskim w czasie miesięcy letnich, jak również wzmożonej emisji dwutlenku węgla spowodowanej spalaniem paliw kopalnych podczas miesięcy zimowych. Masy powietrza napływające nad Kasprowy Wierch, będące w przeważającej części pod wpływem cyrkulacji zachodniej (patrz rys.5.11., rozdział

5.2.1. oraz rys.3.5. rozdział 3.1.1.), są zubożone w CO_2 podczas miesięcy letnich i wzbogacone podczas miesięcy zimowych, w porównaniu do stacji zachodnich.

Stacja Pallas położona na północy Finlandii poza kołem podbiegunowym wykazuje taką samą wartość średniej amplitudy sezonowych wahań stężenia dwutlenku węgla jak Kasprowy Wierch. Budynek w którym prowadzone są pomiary jest położony w pagórkowatym, zalesionym terenie (zaledwie ok. 100 m od granicy lasu), z dala od antropogenicznych emiterów dwutlenku węgla. Stąd duża wartość amplitudy jest głównie spowodowana wzmożoną działalnością biosfery w okresie krótkiego subarktycznego lata. Skutkuje to najniższymi wartościami stężenia dwutlenku węgla notowanymi na tej stacji każdego roku, ze wszystkich omawianych tutaj stacji.

Podobieństwo pomiędzy stacjami Kasprowy Wierch i Pallas ujawnia się również przy analizie długości trwania sezonu deficytu CO_2. Jedynie te dwie stacje spośród siedmiu analizowanych charakteryzuje skracanie się okresu deficytu CO_2 w kolejnych latach (rys.5.24.), przy czym średnie tempo skracania dla stacji Pallas jest około 3 razy większe niż dla Kasprowego Wierchu (odpowiednio 1,51 dnia/rok w ciągu 6 lat i 0,51 dnia/rok w ciągu 13 lat). Na pozostałych stacjach pomiarowych obserwuje się wydłużanie sezonu deficytu dwutlenku węgla w tempie od 0,29 dnia/rok w ciągu 11 lat dla stacji Plateau Rosa do 2,63 dnia/rok w ciągu 6 lat dla stacji Pic Du Midi. Długość trwania sezonu deficytu stężenia dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu jest jedną z dłuższych w Europie (średnio 161,5 dni). Najkrócej okres ten trwa na stacjach Mace Head (średnio 142,5 dni) i Pallas (średnio 149,5 dni w roku). Okres deficytu stężenia CO_2 w atmosferze na Kasprowym Wierchu jest o prawie 3 tygodnie dłuższy niż na oddalonej o około 2200 km na zachód stacji Mace Head i o prawie 2 tygodnie dłuższy niż na oddalonej o tyle samo w kierunku północnym stacji Pallas.



Rys.5.24. Zmiana długość trwania sezonu deficytu dwutlenku węgla na wybranych Europejskich „czystych" stacjach pomiarowych: Kasprowy Wierch (lata 1995-2007), Mace Head (lata 1995-2007), Schauinsland (lata 1995-2004), Monte Cimone (lata 1995-2006), Plateau Rosa (lata 1995-2005), Pallas (lata 2002-2007), Pic Du Midi (2001-2006). W lewym górnym rogu zamieszczono wartości średniego tempa zmian długości deficytu CO_2 w atmosferze na poszczególnych stacjach pomiarowych.

5.4. Długoterminowe zmiany stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze

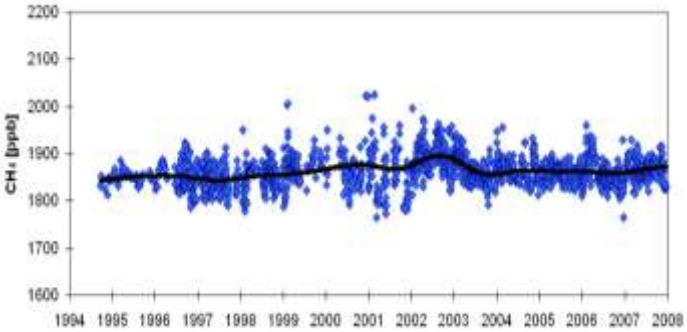
Interpretacja zmian stężenia gazów cieplarnianych w skali regionalnej możliwa jest jedynie wtedy, gdy dysponujemy wieloletnim zbiorem danych obserwacyjnych. Prezentowana praca, która głównie skupia się wokół badań prowadzonych na Kasprowym Wierchu, obejmuje okres ponad jedenastu lat ciągłych pomiarów chromatograficznych. Jeśli weźmiemy pod uwagę również pomiary powietrza z aluminiowych worków, prowadzone od września 1994 roku, otrzymujemy zapis ponad trzynastu lat pomiarów stężenia metanu i

dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu. Tak długi zapis pomiarowy stanowi wystarczającą podstawę do przeprowadzenia pogłębionej analizy dotyczącej zmian stężenia tych związków w atmosferze nad obszarem Europy.

W tym kontekście wyniki uzyskane na Śnieżce, obejmujące jedynie około 2 lata pomiarów, mają charakter analizy wstępnej. Będzie ona musiała być zweryfikowana po otrzymaniu dalszych wyników pomiarów stężenia CO_2 i CH_4. Natomiast pomiary prowadzone w Krakowie nie są odpowiednie do prowadzenia analizy dotyczącej zmian długoterminowych trenów stężenia metanu i dwutlenku węgla. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest bardzo wysoki poziom szumu pochodzenia antropogenicznego, który całkowicie zniekształca sygnał pochodzący od tla regionalnego. Dlatego też wyniki pomiarów prowadzonych w Krakowie i na Śnieżce nie będą rozważane w niniejszym rozdziale.

5.4.1. Trendy długoterminowe zmian stężenia metanu na Kasprowym Wierchu

Na rys.5.25. przedstawiono krzywą trendu zmian stężenia CH_4 na stacji Kasprowy Wierch na tle serii danych pomiarowych, które stanowiły podstawę do obliczenia tej krzywej. Użyto tu średnich wartości tygodniowych obliczonych na podstawie scałkowanych próbek powietrza (wartości do lipca 1996), oraz średnich dobowych obliczonych na podstawie danych chromatograficznych przefiltrowanych zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.2.3. Linię trendu obliczono za pomocą procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL (CCGvu 4.40).



Rys.5.25. Zapis zmian stężenia CH_4 na stacji Kasprowy Wierch. Niebieskie punkty – uśrednione wartości tygodniowe (do lipca 1996), dalej średnie wartości dobowe obliczone na podstawie wyselekcjonowanych danych chromatograficznych reprezentujące wartości regionalne. Linia ciągła – krzywa trendu odpowiadającą tym wartościom.

Wartości średnich rocznych stężenia CH_4 w atmosferze na Kasprowym Wierchu, obliczone na podstawie krzywej trendu zestawiono w tabeli 5.5. Wartości te wahają się w granicach od 1844,5 ppb w 1997 roku do 1888,9 ppb w 2002 roku.

Tab.5.5. Średnie wartości roczne stężenia CH_4 w poszczególnych latach na stacjach Kasprowy Wierch.

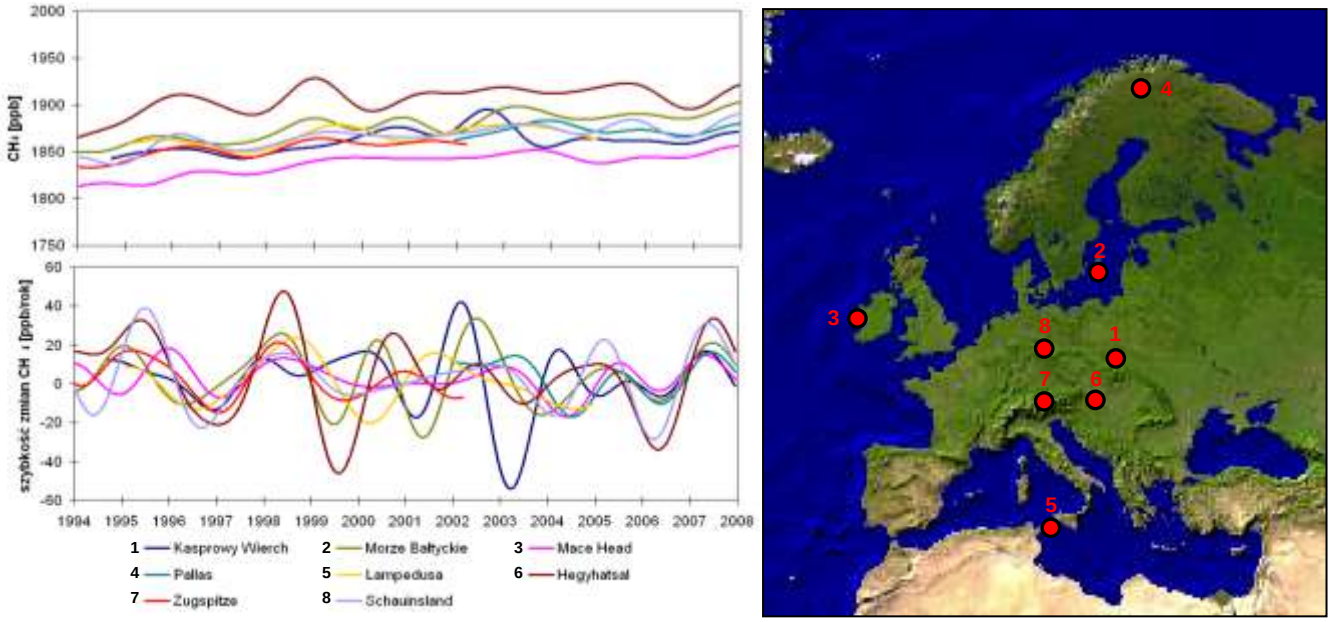
Kasprowy Wierch													
rok	**1995**	**1996**	**1997**	**1998**	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**
średnie roczne stężenie CH_4 [ppb]	1850,2	1851,5	1844,5	1852,1	1860,0	1873,3	1870,3	1888,9	1866,4	1861,6	1862,2	1860,0	1866,4

Pomiary prowadzone na Kasprowym Wierchu wskazują na brak stałego trendu zmian stężenia metanu. Wyraźnie widoczne są zarówno okresy szybkiego wzrostu stężenia CH_4 (np. lata 2001-2002, patrz

rys.5.25.) jak i szybkiego spadku (np. lata 2002-2003, patrz rys.5.25.). Wartość krzywej trendu na początku pomiarów (we wrześniu 1994) wynosiła 1842,8 ppb, natomiast na końcu omawianego okresu (w grudniu 2007) 1871,1 ppb. Krzywa ta osiągnęła wartość maksymalną we wrześniu 2002 roku równą 1895,3 ppb. Średnie tempo zmian stężenia CH_4 na Kasprowym Wierchu w latach 1994-2007 wyniosło 2,1 ± 0,3 ppb/rok.

5.4.2. Długoterminowa zmienność stężenia CH_4 w atmosferze nad kontynentem europejskim

Wieloletnie trendy zmian stężenia metanu na wybranych europejskich „czystych" stacjach pomiarowych przedstawiono na rys.5.26. (panel górny). Panel dolny przedstawia szybkość zmian krzywych trendu na tych samych stacjach. Trendy oraz szybkości ich zmian obliczono przy pomocy programu CCGvu 4.40 na postawie danych uzyskanych ze stron: [GLOBALVIEW-CH4, 2008], [gaw.kishou.go.jp], [www.carboeurope.org]. Porównanie obejmuje następujące stacje: Kasprowy Wierch, Morze Bałtyckie, Mace Head (zachodnie wybrzeże Irlandii), Pallas (północna Finlandia), Lampedusa (wyspa na Morzu Śródziemnym), Hegyhatsal (Węgry), Zugspitze (Alpy Bawarskie, Niemcy), Schauinsland (Schwarzwald, Niemcy).



Rys.5.26. Panel górny – krzywe trendu w pomiarach koncentracji metanu na wybranych europejskich „czystych" stacjach pomiarowych. Panel dolny – wykres szybkości zmian tychże krzywych. Porównanie obejmuje stacje: 1 – Kasprowy Wierch (1989m n.p.m.), Polska, 2 – Morze Bałtyckie (3m n.p.m.), Polska, 3 – Mace Head (25m n.p.m.), Irlandia, 4 – Pallas (560m n.p.m.), Finlandia, 5 – Lampedusa (45m n.p.m.), wyspa na Morzu Śródziemnym, Włochy, 6 – Hegyhatsal (248m n.p.m.), Węgry, 7 – Zugspitze (2960m n.p.m.), Niemcy, 8 – Schauinsland (1205m n.p.m.), Niemcy. Lokacje punktów pomiarowych zaznaczono na mapie po prawej stronie rysunku. Dane uzyskano: [gaw.kishou.go.jp], [http://www.carboeurope.org/], [GLOBALVIEW-CH4, 2008].

Średnie roczne wartości stężenia CH_4 w atmosferze (obliczone na podstawie krzywych trendu) na poszczególnych stacjach w kolejnych latach zamieszczono w tabeli 5.6. W rozważanym tu okresie czasu najwyższe stężenia metanu obserwowano rok rocznie na węgierskiej stacji Hegyhatsal (115 metrowa wieża telewizyjna położona na wysokości 248m n.p.m.). Najniższe natomiast w tym samym czasie notowano na

stacji Mace Head (stacja położona na zachodnim brzegu Irlandii, oddalona od silnych źródeł CH_4). Dzięki swej lokalizacji, oraz przewadze cyrkulacji zachodniej mas powietrza nad Europą, pomiary stężenia metanu na Mace Head pozwalają określić wysokość tła stężenia tego gazu dla kontynentu europejskiego (dane reprezentatywne dla powietrza oceanicznego, pozbawionego wpływów lokalnych). Rys.5.26. oraz tabela 5.6. wskazują, iż średnie roczne stężenia CH_4 na Kasprowym Wierchu są zbliżone do wartości uzyskiwanych w wyniku pomiarów prowadzonych na pozostałych pięciu stacjach wymienionych w tym zestawieniu (Morze Bałtyckie, Pallas, Lampedusa, Zugspitze i Schauinsland). Kształt krzywych trendu w pomiarach metanu prowadzonych na tych stacjach jest podobny, z wyjątkiem okresu lat 2002-2004 kiedy to na Kasprowym Wierchu najpierw odnotowano wzrost stężenia metanu, a następnie jego spadek. Przyczyna tej rozbieżności nie jest znana. Jednocześnie wszystkie wymienione tu stacje (poza Hegyhatsal) notują średnie roczne stężenia CH_4 wyższe od około 15 do około 45 ppb od średnich rocznych notowanych na stacji Mace Head. Jest to niewątpliwie wynikiem emisji powierzchniowej metanu na kontynencie europejskim.

Tab.5.6. Średnie roczne stężenia metanu na wybranych europejskich „czystych" stacjach pomiarowych. Ostatni wiersz tabeli zawiera średnią szybkość zmian trendu w pomiarach koncentracji CH_4 na poszczególnych stacjach.

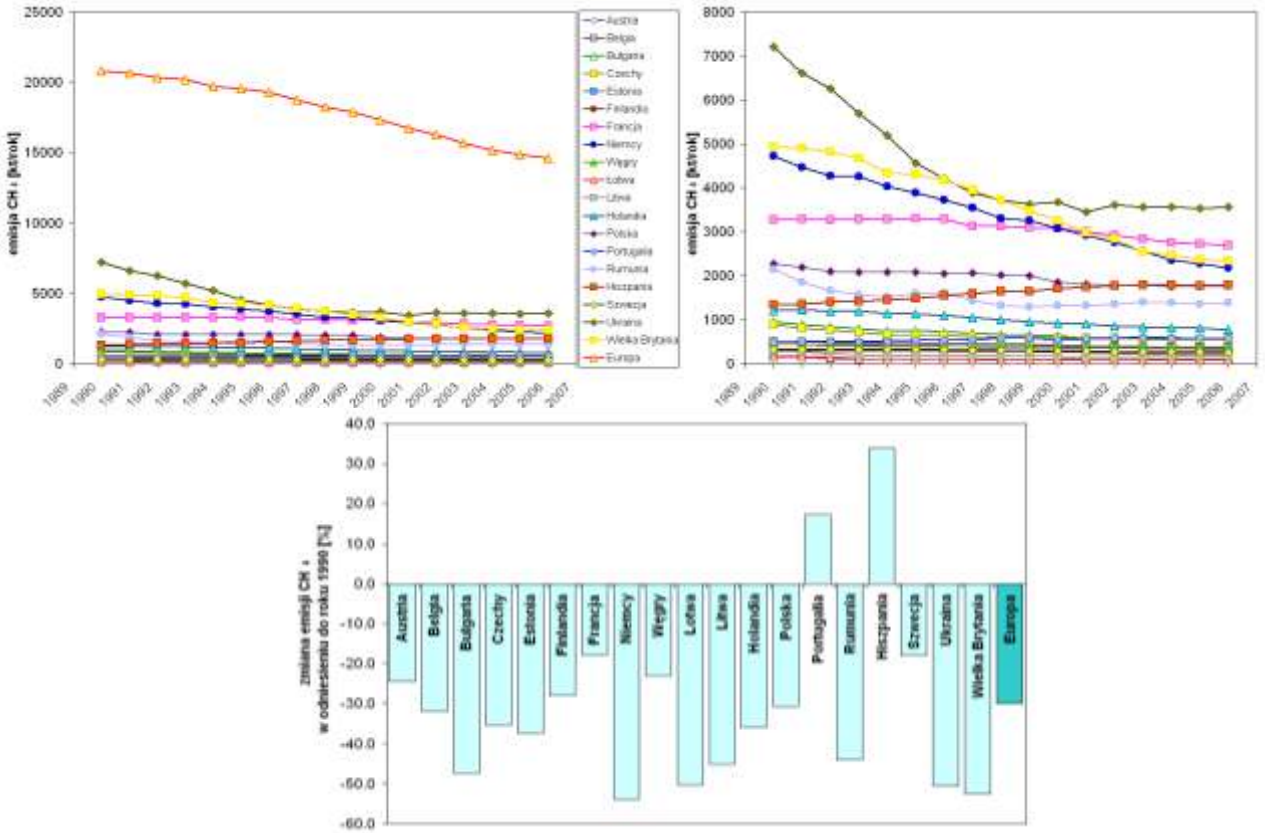
rok	**średnie roczne stężenie CH_4 [ppb]**							
	Kasprowy Wierch	**Morze Bałtyckie**	**Mace Head**	**Pallas**	**Lampedusa**	**Hegyhatsal**	**Zugspitze**	**Schauinsland**
1994		1851,6	1815,6			1873,3	1834,9	1839,7
1995	1850,2	1864,2	1816,2		1861,7	1897,9	1847,4	1852,6
1996	1851,5	1861,6	1827,7		1857,6	1907,7	1854,4	1864,0
1997	1844,5	1860,4	1826,7		1850,5	1892,8	1846,1	1852,8
1998	1852,1	1877,3	1834,3		1862,1	1912,6	1856,8	1863,1
1999	1860,0	1879,7	1843,0		1877,2	1914,9	1862,3	1870,5
2000	1873,3	1881,2	1843,4		1866,2	1898,3	1858,0	1866,9
2001	1870,3	1875,9	1843,1		1866,1	1912,2	1861,0	1867,0
2002	1888,9	1882,5	1844,7	1867,8	1876,8	1915,8	1858,8	1872,9
2003	1866,4	1896,2	1850,7	1879,4	1877,7	1915,8		1879,3
2004	1861,6	1886,2	1843,7	1877,9	1869,9	1914,5		1871,4
2005	1862,2	1888,9	1840,9	1872,0		1921,6		1880,5
2006	1860,0	1887,3	1844,2	1869,8		1905,1		1870,2
2007	1866,4	1894,3	1851,5	1873,8		1907,7		1879,1
średnia szybkość zmian trendu stężenia CH_4	**2,1 ± 0,3 ppb/rok**	**3,7 ± 0,2 ppb/rok**	**3,1 ± 0,1 ppb/rok**	**2,9 ± 0,3 ppb/rok**	**0,5 ± 0,2 ppb/rok**	**4,0 ± 0,3 ppb/rok**	**2,9 ± 0,2 ppb/rok**	**3,3 ± 0,2 ppb/rok**

Wspólną cechą pomiarów stężenia CH_4 zaobserwowaną na sześciu spośród ośmiu omawianych w tym rozdziale stacji jest obserwowany od końca 2006 roku ponowny wzrost krzywej trendu stężenia tego gazu, następujący po kilkuletnim okresie utrzymywania się na stałym poziomie średniego stężenia metanu w atmosferze (rys.5.26. panel górny). Trudno obecnie ocenić czy obserwowany wzrost ma charakter chwilowej

anomalii, czy też jest zapowiedzią nowego okresu długotrwałego wzrostu stężenia tego związku w atmosferze. Odpowiedź na to pytanie przyniosą najbliższe lata.

W ostatnim wierszu tabeli 5.6. przedstawiono średnią szybkość zmian stężenia metanu na poszczególnych stacjach podaną wraz z odchyleniem standardowym wartości średniej. Wielkość ta jest zdecydowanie najniższa dla stacji Lampedusa położonej na Morzu Śródziemnym. Stężenie metanu przyrasta tam w tempie zaledwie 0,5 ppb/rok. Jednakże zapis zmian stężenia CH_4 na stacji Lampedusa, dostępny Autorowi, kończy się na roku 2004 co ogranicza wiarygodność prezentowanej analizy porównawczej. Spośród stacji dysponujących długim zapisem stężenia CH_4 najniższe średnie tempo narostu tego gazu w atmosferze zanotowano na Kasprowym Wierchu (2,1 ppb/rok). Jednakże w tym przypadku wartość ta charakteryzuje się dużą zmiennością w czasie (niepewność równa 0,3 ppb/rok jest skutkiem następujących po sobie krótszych okresów znacznych spadków i wzrostów krzywej trendu stężenia metanu w atmosferze). Najszybsze tempo przyrostu średniego stężenia metanu równe 4,0 ppb/rok zanotowano na Węgrzech (stacja Hegyhatsal). Informacja ta wraz z notowanymi co roku wysokimi średnimi stężeniami tego gazu świadczy zdaniem autora o wpływie lokalnych źródeł (najprawdopodobniej związanych z rolnictwem) na prowadzone tam pomiary. Wśród wszystkich omawianych tu stacji najbardziej stabilne tempo wzrostu stężenia CH_4 (niepewność równa 0,1 ppb/rok), a jednocześnie dość szybkie (3,1 ppb/rok) zaobserwowano na stacji Mace Head. Jest to stacja zdecydowanie najdalej wysunięta na zachód spośród wszystkich tutaj omawianych. Biorąc pod uwagę, iż dominującą cyrkulacją atmosfery jest cyrkulacja zachodnia, możemy wysnuć wniosek, że pomiary prowadzone właśnie na tej stacji dają pojęcie o rzeczywistym średnim globalnym stężeniu CH_4 reprezentatywnym dla umiarkowanych szerokości geograficznych półkuli północnej, oraz tempie jego zmian.

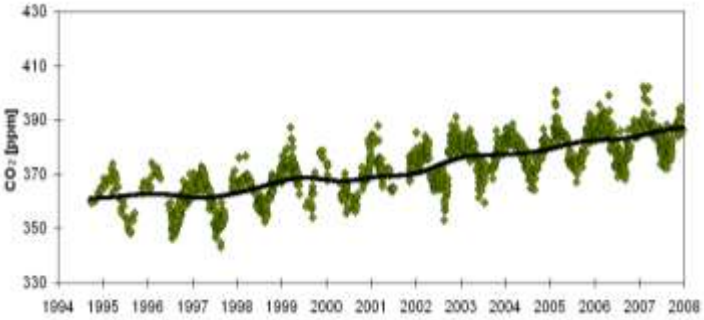
Rys.5.27. oraz tabela 5.7. wskazują, iż średnie stężenie metanu w atmosferze nad kontynentem europejskim stale wzrasta. Sytuacja ta jest o tyle niezwykła, że w ciągu ostatnich kilkunastu lat emisja CH_4 znad obszaru Europy znacznie zmalała (od wartości niespełna 21 Mt w 1990 roku do około 14,6 Mt w 2006 roku) (rys.5.27., panel górny). Górne wykresy rys.5.27. pokazują jak kształtowała się emisja metanu w wybranych krajach europejskich w poszczególnych latach okresu 1990-2006. Lewy wykres oprócz emisji metanu przez poszczególne kraje zawiera również zmiany emisji CH_4 z całego kontynentu europejskiego. Prawy wykres jest powiększeniem lewego z wyłączeniem emisji CH_4 dla całej Europy. Dolny panel obrazuje procentową zmianę emisji metanu w 2006 roku w odniesieniu do roku 1990. Największą redukcję emisji CH_4 uzyskano w Niemczech (-53,8%) i Wielkiej Brytanii (-52,5%) oraz na Ukrainie (-50,6%) i na Łotwie (-50,2%). Spośród wymienionych tu państw jedynie w krajach Półwyspu Iberyjskiego odnotowano znaczny wzrost emisji metanu do atmosfery w 2006 roku w porównaniu do roku 1990 (w Hiszpanii o 33,8% i w Portugalii o 17,2%). W 2006 roku emisja CH_4 liczona dla całego kontynentu europejskiego była o 29,9% niższa niż w 1990 roku. Jest to wartość zbliżona do tej, jaką raportuje Polska (-30,7%). Dane zaczerpnięto ze strony [unfccc.int] oraz z [EC report, 2008]. Jednakże mimo tak dużej redukcji emisji CH_4 do atmosfery, w badaniach prowadzonych na terenie Europy nie obserwuje się spadku koncentracji metanu w powietrzu. Przyczyną takiego stanu rzeczy może być ciągle wzrastająca emisja tego gazu na pozostałych kontynentach. Potencjalnie największymi emiterami metanu są kraje o szybko rozwijającej się gospodarce, które nie ratyfikowały protokołu z Kyoto (np. Chiny).



Rys.5.27. Panel górny, wykres lewy – emisja metanu [w kt/rok] dla wybranych państw europejskich w latach 1990-2006, oraz emisja netto dla całego kontynentu europejskiego. Wykres prawy – powiększenie wykresu lewego z wyłączeniem emisji CH_4 dla całej Europy. Panel dolny – procentowa zmiana emisji metanu w 2006 roku w porównaniu do roku 1990 dla wybranych krajów europejski oraz netto dla całego kontynentu europejskiego. Źródło danych: [unfccc.int], [EC report, 2008].

5.4.3. Długoterminowe trendy w pomiarach stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu

Rys.5.28. prezentuje krzywą trendu stężenia dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu na tle serii danych pomiarowych, stanowiących podstawę do obliczenia tejże krzywej. Do lipca 1996 punkty obrazują średnie wartości tygodniowe obliczone na podstawie scałkowanych próbek powietrza, dalej są to średnie dobowe obliczone z danych chromatograficznych, przefiltrowanych zgodnie z procedurą podaną w rozdziale 5.2.3. Linie trendu obliczono za pomocą procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL (CCGvu 4.40).



Rys.5.28. Zapis zmian stężenia CO_2 na Kasprowym Wierchu. Zielone punkty – uśrednione wartości tygodniowe (do lipca 1996), dalej średnie wartości dobowe obliczone na podstawie wyselekcjonowanych danych chromatograficznych, reprezentujące wartości regionalne. Linia ciągła – krzywa trendu odpowiadającą tym wartościom.

Obliczone na podstawie krzywej trendu średnie roczne wartości stężenia dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu w lata 1995-2007 przedstawiono w tabeli 5.8. Najniższe średnie roczne stężenie CO_2 w powietrzu zanotowano w 1997 roku (361,8 ppm), natomiast najwyższe w 2007 roku (385,8 ppm). W przeciwieństwie do pomiarów stężenia metanu w atmosferze na Kasprowym Wierchu, pomiary dwutlenku węgla wykazują bardzo wyraźny trend rosnący. W latach 1994-2007 jedynie w dwóch okresach czasu (od marca 1996 do marca 1997 oraz od lipca 1999 do maja 2000) zanotowano niewielki spadek wartości krzywej trendu stężenia CO_2. Na początku pomiarów (we wrześniu 1994) krzywa ta miała wartość 361,0 ppm i w ciągu ponad trzynastu lat prowadzonych badań wzrosła do wartości 387,1 ppm pod koniec roku 2007. Średnie tempo wzrostu stężenia dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu w okresie 1994 - 2007 wyniosło 1,96 ± 0,03 ppm/rok.

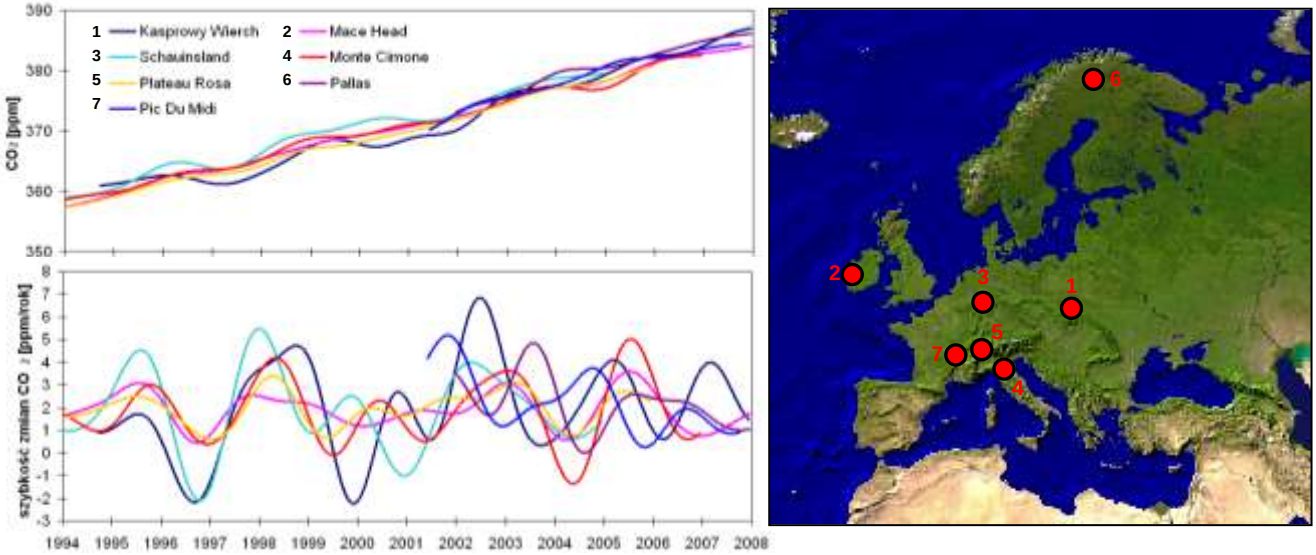
Tab.5.8. Średnie roczne stężenia CO_2 na stacji Kasprowy Wierch w okresie 1994-2007.

Kasprowy Wierch													
rok	**1995**	**1996**	**1997**	**1998**	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**
średnie roczne stężenie CO_2 [ppm]	362,0	362,2	361,8	365,1	368,2	367,8	369,4	373,1	376,9	378,0	381,1	382,9	385,8

5.4.4. Długoterminowa zmienność stężenia CO_2 w atmosferze nad kontynentem europejskim

Krzywe trendu zmian stężenia CO_2 w powietrzu w latach 1994-2007 na niektórych europejskich „czystych" stacjach pomiarowych przedstawiono na rys.5.29. (panel górny). Panel dolny zawiera wykres szybkości zmian linii trendów stężenia dwutlenku węgla na tych samych stacjach. Wykresy sporządzono przy pomocy programu CCGvu 4.40 w oparciu o dane uzyskane ze strony [GLOBALVIEW-CO2, 2008]. Porównanie obejmuje stacje: Kasprowy Wierch, Mace Head (zachodnie wybrzeże Irlandii), Schauinsland (Schwarzwald, Niemcy), Monte Cimone (Apeniny Toskańskie, Włochy), Plateau Rosa (Alpy Pennińskie, granica szwajcarsko-włoska), Pallas (północna Finlandia) oraz Pic Du Midi (Alpy, Francja).

Średnie roczne stężenia CO_2 w atmosferze zanotowane na tych stacjach, obliczone na podstawie krzywych trendu, przedstawiono w tabeli 5.9. Zarówno rys.5.29. jak i tabela 5.9. wskazują, iż wartości te na poszczególnych stacjach są do siebie mocno zbliżone. Żadnej z wymienionych tu lokalizacji nie charakteryzuje systematyczne przesunięcie średniego rocznego stężenia CO_2 w stosunku do pozostałych z omawianej grupy. Największą różnicę w średniej rocznej stężenia dwutlenku węgla pomiędzy rozpatrywanymi tu laboratoriami zanotowano w 2000 roku. Wyniosła ona 4,2 ppm. Wówczas najwyższe średnie stężenie roczne (372,0 ppm) obserwowano dla stacji Schauinsland, natomiast najniższe (367,8 ppm) dla stacji Kasprowy Wierch. Średnie roczne wartości stężenia CO_2 w atmosferze na poszczególnych stacjach były do siebie najbardziej zbliżone w 1994 roku. Różnica pomiędzy najwyższą wartością zanotowaną wówczas na Schauinsland (359,5 ppm), a najniższą zanotowaną na stacji Plateau Rosa (358,2 ppm) wyniosła zaledwie 1,3 ppm.



Rys.5.29. Panel górny – krzywe trendu zmian stężenia dwutlenku węgla na wybranych europejskich „czystych" stacjach pomiarowych. Panel dolny – wykres szybkości zmian stężenia. Porównanie obejmuje stacje: 1 – Kasprowy Wierch (1989 m n.p.m.), Polska; 2 – Mace Head (25 m n.p.m.), Irlandia; 3 – Schauinsland (1205 m n.p.m.), Niemcy; 4 – Monte Cimone (2165 m n.p.m.), Włochy; 5 – Plateau Rosa (3480 m n.p.m.), granica szwajcarsko-włoska; 6 – Pallas (560 m n.p.m.), Finlandia; 7 – Pic Du Midi (2877 m n.p.m.), Francja. Lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na mapie po prawej stronie rysunku. Źródło danych: [GLOBALVIEW-CO2, 2008].

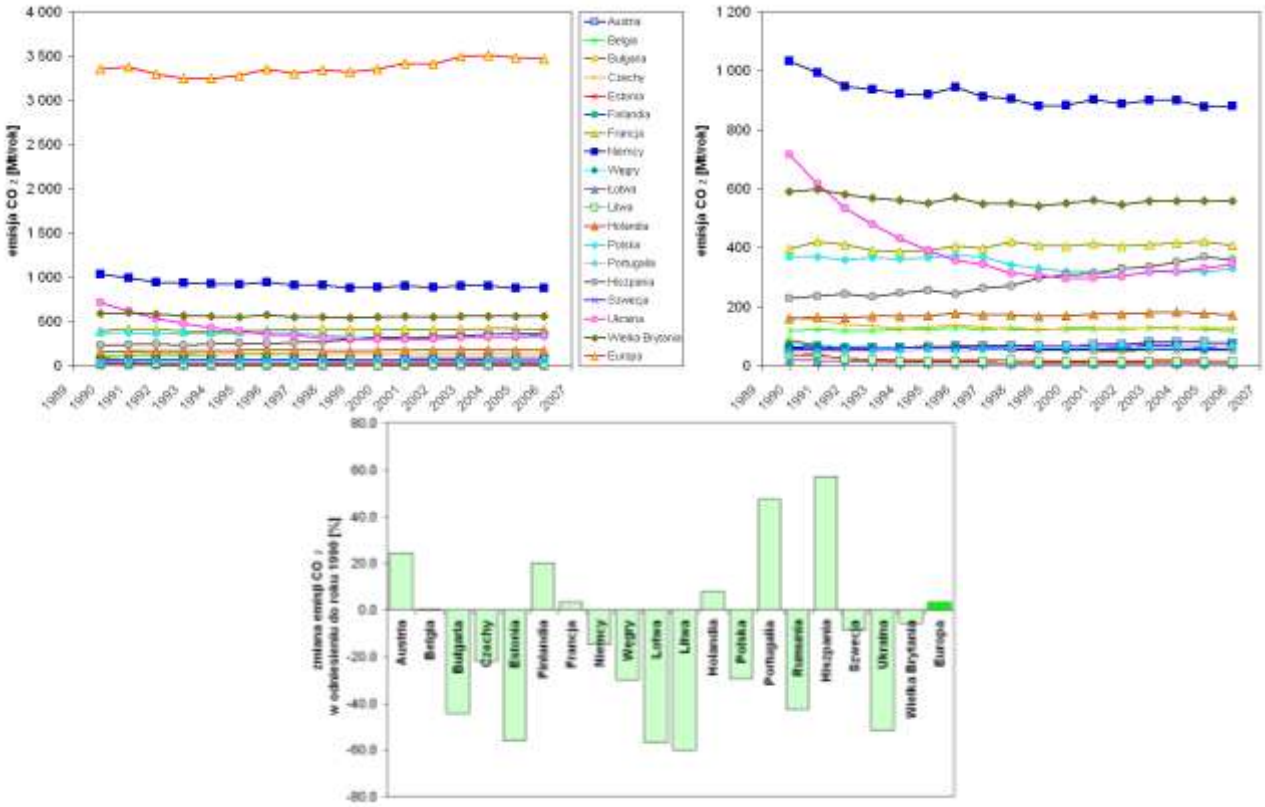
Prezentowane zestawienie nie wskazuje na istnienie znaczącego efektu kontynentalnego w pomiarach stężenia CO_2 w atmosferze. Tzn. nie obserwujemy stopniowego wzrostu średniego poziomu koncentracji dwutlenku węgla w powietrzu w miarę przesuwania się od zachodnich granic kontynentu w kierunku wschodnim (rys.5.29.). W prawdzie średnie stężenia CO_2 mierzone na stacji Schauinsland są z reguły wyższe od tych notowanych na położonej bardziej na zachód stacji Mace Head, ale równocześnie są także wyższe od wartości notowanych na Kasprowym Wierchu, oddalonym o około 1000 km w kierunku wschodnim. Stąd wniosek, iż bilansowanie obiegu węgla nad kontynentem europejskim jest możliwe tylko w oparciu o zastosowanie do tego celu trójwymiarowych modeli transportu.

W przeciwieństwie do pomiarów stężenia metanu w atmosferze, pomiary stężenia CO_2 charakteryzują się wyraźnie widocznym narostem w czasie. Ostatni wiersz tabeli 5.9. zawiera średnią szybkość zmian stężenia dwutlenku węgla na poszczególnych stacjach podaną wraz z odchyleniem standardowym wartości średniej. W rozpatrywanym tu okresie czasu średnie stężenie CO_2 w atmosferze wzrastało najwolniej na stacji Monte Cimone (1,85 ppm/rok), a najszybciej na Pic Du Midi w Alpach Francuskich (2,25 ppm/rok). Okresy wyraźnego, czasowego spadku średniego poziomu stężenia dwutlenku węgla w powietrzu zanotowano na stacjach Kasprowy Wierch, Schauinsland i Monte Cimone. Na pozostałych stacjach wymienionych w tym zestawieniu nie odnotowano okresów spadku średniej wartości stężenia CO_2 w atmosferze.

Tab.5.9. Średnie roczne stężenia dwutlenku węgla na wybranych europejskich „czystych" stacjach pomiarowych. Ostatni wiersz tabeli zawiera średnią szybkość zmian stężenia CO_2 na poszczególnych stacjach.

rok	średnie roczne stężenie CO_2 [ppm]						
	Kasprowy Wierch	**Mace Head**	**Schauinsland**	**Mt. Cimone**	**Plateau Rosa**	**Pallas**	**Pic Du Midi**
1994		358,4	359,5	359,3	358,2		
1995	362,0	360,9	362,3	360,9	360,3		
1996	362,2	363,0	364,5	363,2	362,3		
1997	361,8	364,2	364,5	364,2	363,4		
1998	365,1	366,5	368,5	367,2	365,9		
1999	368,2	368,6	370,4	369,0	367,5		
2000	367,8	370,0	372,0	370,2	369,1		
2001	369,4	371,7	372,0	371,5	370,9		
2002	373,1	373,6	374,8	373,4	373,3	374,5	374,7
2003	376,9	376,2	377,8	376,6	376,0	377,5	376,5
2004	378,0	377,6	379,1	377,1	377,7	380,2	379,0
2005	381,1	379,8		379,0	379,6	381,4	381,8
2006	382,9	382,4		382,2		383,8	382,8
2007	385,8	383,5				385,6	384,1
średnia szybkość zmian trendu stężenia CO_2	**1,96 ± 0,03 ppm/rok**	**1,91 ± 0,01 ppm/rok**	**1,88 ± 0,03 ppm/rok**	**1,85 ± 0,02 ppm/rok**	**1,96 ± 0,01 ppm/rok**	**2,17 ± 0,03 ppm/rok**	**2,25 ± 0,03 ppm/rok**

Procentową zmianę emisji CO_2 w 2006 roku w odniesieniu do roku 1990 dla wybranych krajów europejskich, oraz dla całego kontynentu zaprezentowano na dolnym panelu rys.5.30. Panel górny zawiera dwa wykresy, z czego lewy prezentuje emisję dwutlenku węgla w wybranych krajach europejskich w okresie 1990-2006, natomiast prawy jest powiększeniem lewego z wyłączeniem emisji CO_2 dla całej Europy. W roku 2006 emisja dwutlenku węgla znad obszaru kontynentu europejskiego wzrosła o 3,4% w porównaniu do roku 1990 (jest to wzrost od wartości 3353 Mt CO_2 w 1990 roku do 3466 Mt CO_2 w 2006 roku). Wśród wyszczególnionych w niniejszym zestawieniu państw największą redukcję emisji dwutlenku węgla odnotowano na Litwie (-59,8%), Łotwie (-56,9%) oraz w Estonii (-56,1%), a także na Ukrainie (-51,8%). Natomiast największy przyrost emisji CO_2 (podobnie jak w przypadku emisji CH_4) zanotowały kraje Półwyspu Iberyjskiego (57,4% Hiszpania i 47,3% Portugalia). W tym samym przedziale czasu Polska zredukowała swoją emisję tego gazu o 29,5% [unfccc.int], [EC report, 2008].



Rys.5.30. Panel górny, wykres lewy – emisja dwutlenku węgla [w Mt/rok] dla wybranych państw europejskich w latach 1990-2006, oraz emisja dla całego kontynentu europejskiego. Wykres prawy – powiększenie wykresu lewego z wyłączeniem emisji CO_2 dla całej Europy. Panel dolny – procentowa zmiana emisji dwutlenku węgla w 2006 roku w porównaniu do roku 1990 dla wybranych krajów europejski oraz dla całego kontynentu europejskiego. Źródło danych: [unfccc.int], [EC report, 2008].

5.5. Porównanie danych pomiarowych stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu i przewidywań modelowych

W roku 2006 w ramach projektu CARBOEUROPE-IP przeprowadzono porównanie przewidywań wyników zmienności czasowo-przestrzennej stężenia CO_2 w dolnej troposferze, wyznaczonych przy pomocy regionalnych, trójwymiarowych modeli transportu dla kontynentu europejskiego z wartościami pomiarowymi dla wybranych stacji [Law i in., 2008]. Wśród porównywanych stacji znalazł się również Kasprowy Wierch. Porównanie obejmowało pomiary z lat 2002 i 2003. W eksperymencie wykorzystano cztery modele: REMO, TM3fg, TM3vfg, TM5. Podstawowe informacje na temat poszczególnych modeli zawarto w tabeli 5.10. Bardziej szczegółowe informacje na temat struktury wykorzystanych modeli można znaleźć w następującej literaturze: REMO [Langmann, 2000], TM3 [Heiman, 1996], TM5 [Krol i in., 2005].

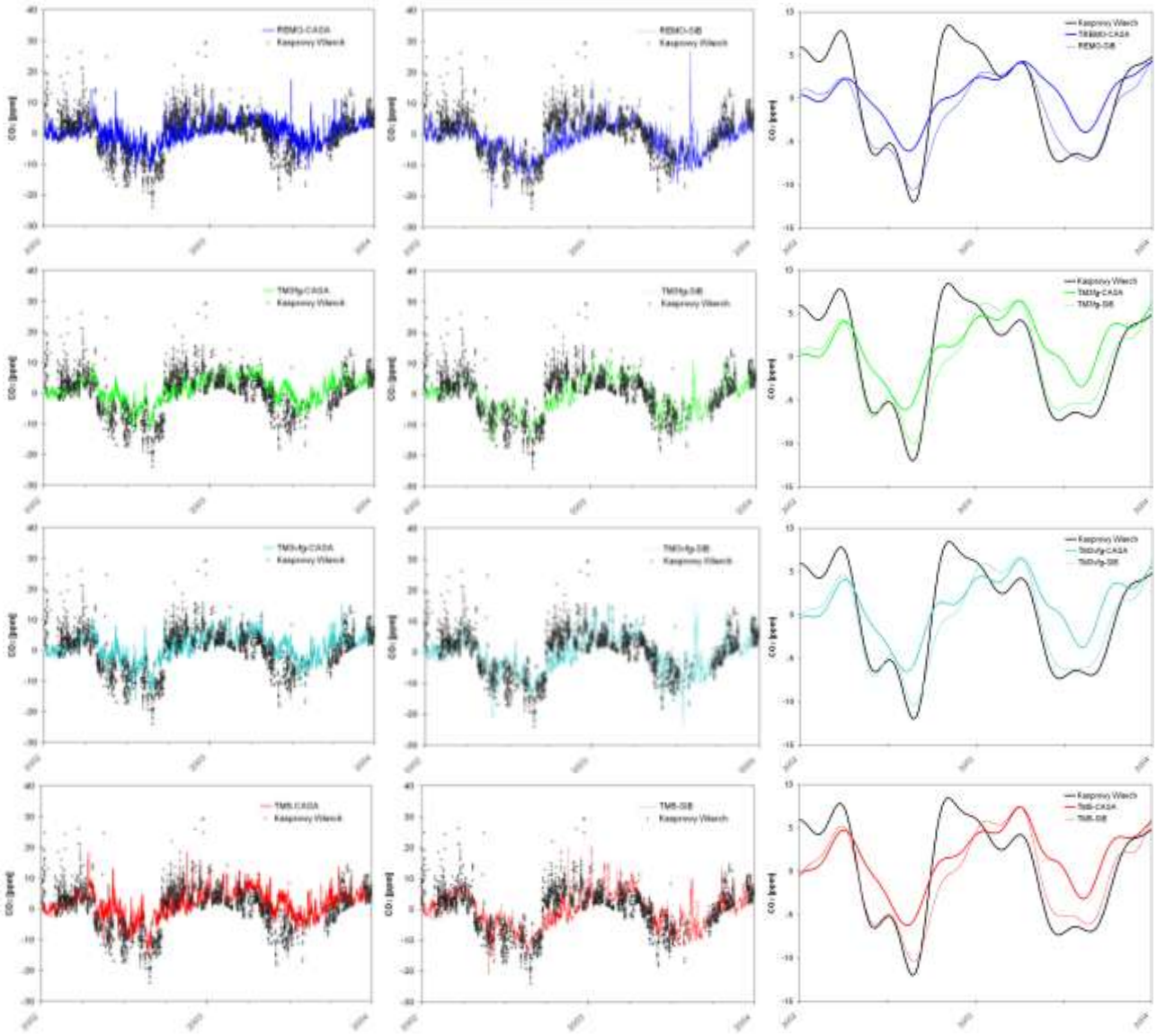
Tab.5.10. Podstawowe informacje na temat modeli biorących udział w eksperymencie porównawczym[Law i in., 2008].

model	rozdzielczość przestrzenna horyzontalna	rozdzielczość przestrzenna wertykalna (liczba poziomów)	rozdzielczość czasowa wejściowych danych meteorologicznych [h]
REMO	$0{,}5^{O}C \times 0{,}5^{O}C$	20	6
TM3fg	$3{,}83^{O}C \times 5^{O}C$	19	6
TM3vfg	$1{,}875^{O}C \times 1{,}875^{O}C$	28	6
TM5	$3^{O}C \times 2^{O}C$ ($1^{O}C \times 1^{O}C$ w Europie)	25	6

Do każdego z modeli zastosowano dwa odrębne modele reprezentujące biosferę: SiB i CASA [Randerson i in., 1997]. Model SiB pracował w oparciu o zestaw danych meteorologicznych NCEP2 [Kalnay i in., 1996] oraz GiMMSg NDVI [Brown i in., 2004]. Natomiast model CASA w oparciu o dane ECMWF [www.ecmwf.int]. Pole emisji antropogenicznego CO_2 uzyskano z bazy danych EDGAR (mapa antropogenicznych źródeł dwutlenku węgla o rozdzielczości $1^{O} \times 1^{O}$) [Olivier i in., 2001].

Wyniki przeprowadzonego porównania zaprezentowano na rys.5.31. (kolumna lewa i środkowa). Całą analizę przeprowadzono w oparciu o dane stężenia CO_2 reprezentujące wartości odseparowane od długoterminowych trendów (tylko zmienność krótkoterminowa i sezonowa). Punkty reprezentują średnie wartości godzinne stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu wyselekcjonowane zgodnie z procedurą 1b2c opisaną w rozdziale 5.2.2. Jak widać z rys.5.31. wszystkie modele dają wyniki stężenia dwutlenku węgla bardziej zbliżone do wartości uzyskiwanych w pomiarach na Kasprowym Wierchu, gdy są stosowane wraz z modelem SiB reprezentującym biosferę (rys.5.31. kolumna środkowa).

Lepsze dopasowanie ujawnia się również gdy przeanalizujemy przebieg krzywych dopasowanych do punktów pomiarowych koncentracji CO_2 z Kasprowego Wierchu z krzywymi dopasowanymi do punktów uzyskanych z wyliczeń modelowych (rys.5.31. kolumna prawa). Krzywe dopasowania ponownie obliczono przy użyciu procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL (CCGvu 4.40), wykorzystującej algorytm FFT [Thoning i in., 1989]. Jak widać z rys.5.31. modelem najdokładniej odzwierciedlającym rzeczywiste pomiary koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu jest model TM5-SiB. Kształt krzywej dopasowanej do wyników tego modelu, jest najbardziej zbliżony do kształtu krzywej dopasowanej do pomiarów prowadzonych na Kasprowym wierchu. Równocześnie wielkości amplitud zmian sezonowych koncentracji CO_2 w atmosferze w latach 2002 i 2003 obliczone na podstawie krzywej teoretycznej dopasowanej do wyników modelu TM5-SiB jest najbliższa wartościom obliczonym na podstawie krzywej dopasowanej do punktów pomiarowych z Kasprowego Wierchu co pokazuje tabela 5.11. Wszystkie amplitudy zmian sezonowych obliczone z danych modelowych są zaniżone względem tej samej wielkości obliczonej na podstawie pomiarów prowadzonych na Kasprowym Wierchu. Największą rozbieżność wykazuje model REMO-CASA zaniżając wielkość amplitudy zmian sezonowych względem pomiarów z Kasprowego Wierchu o 10,7 ppm w roku 2002 i 5,9 ppm w roku 2003. Te same różnice dla modelu TM5-SiB wynoszą 3,4 ppm i 1,2 ppm odpowiednio dla lat 2002 i 2003.

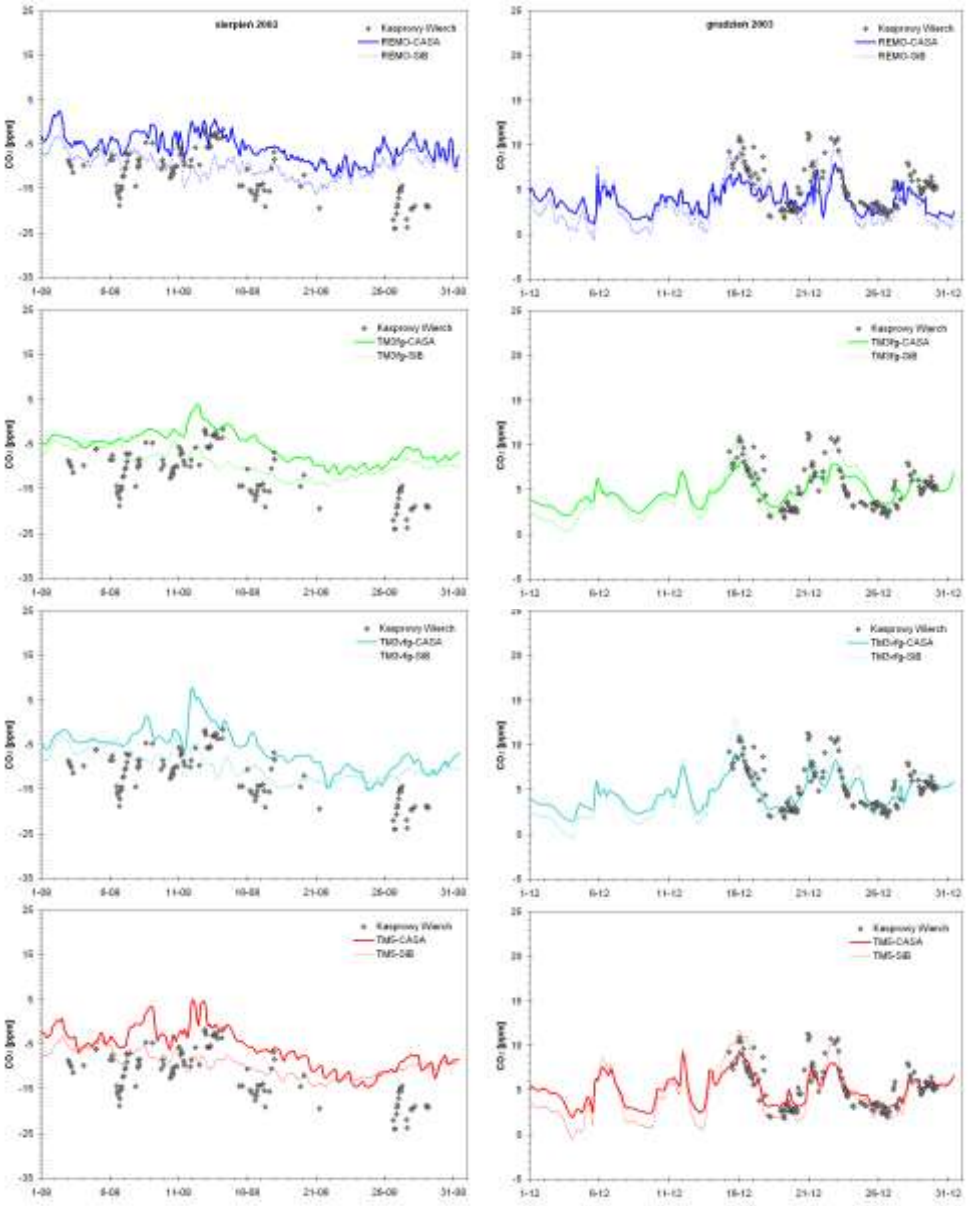


Rys.5.31. Porównanie stężeń CO_2 mierzonych na Kasprowym Wierchu w latach 2002 i 2003 z przewidywaniami modeli transportu dwutlenku węgla w obrębie kontynentu europejskiego, różniących się między sobą sposobem reprezentacji biosfery. Kolumna lewa i środkowa zawiera porównanie średnich dobowych wartości stężenia CO_2 na Kasprowym Wierchu z wynikami uzyskanymi z poszczególnych modeli transportu. Kolumna prawa – porównanie krzywej dopasowanej do serii danych pomiarowych CO_2 z Kasprowego Wierchu (dane po odjęciu długoterminowego trendu) z krzywymi dopasowanymi do wyników uzyskanych z poszczególnych modeli transportu. Do obliczenia krzywych użyto procedury rekomendowanej przez NOAA/CMDL.

Tab.5.11. Porównanie mierzonych i modelowanych amplitud sezonowych zmian stężenia dwutlenku węgla dla Kasprowego Wierchu w 2002 i 2003 roku.

rok	amplituda CO_2 [ppm]								
	Kasprowy Wierch	**REMO-CASA**	**REMO-SiB**	**TM3fg-CASA**	**TM3fg-SiB**	**TM3vfg-CASA**	**TM3vfg-SiB**	**TM5-CASA**	**TM5-SiB**
2002	20,1	9,4	13,7	12,2	15,5	11,8	16,0	12,3	16,7
2003	14,0	8,1	11,5	9,5	12,4	9,8	12,8	9,7	12,8

Na rys.5.32. przedstawiono porównanie mierzonych i modelowanych krótkoterminowych zmian stężenia dwutlenku węgla w atmosferze na Kasprowym Wierchu dla wybranych miesięcy 2002 i 2003 roku. Okres letni, w których dominuje działalność biosfery, reprezentuje sierpień 2002, natomiast okres zimowy z przewagą emisji antropogenicznego CO_2 do atmosfery, grudzień 2003.



Rys.5.32. Porównanie przebiegu stężeń dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu w sierpniu 2002 (lewa kolumna) i grudniu 2003 (prawa kolumna) z przewidywaniami trójwymiarowych modeli transportu CO_2 w obrębie kontynentu europejskiego.

Analiza jakościowa rys.5.32. wskazuje, iż trójwymiarowe modele numeryczne dają znacznie lepsze przewidywania dla miesięcy zimowych niż dla miesięcy letnich. Wydaje się, że zastosowanie do każdego z modeli reprezentacji biosfery SiB poprawia zauważalnie jego działanie. W celu ilościowego określenia jak

dobrze dany model numeryczny jest dopasowany do danych pomiarowych zdefiniowano parametr dobroci *f* (wyrażony w jednostkach ppm) wg następującego wzoru:

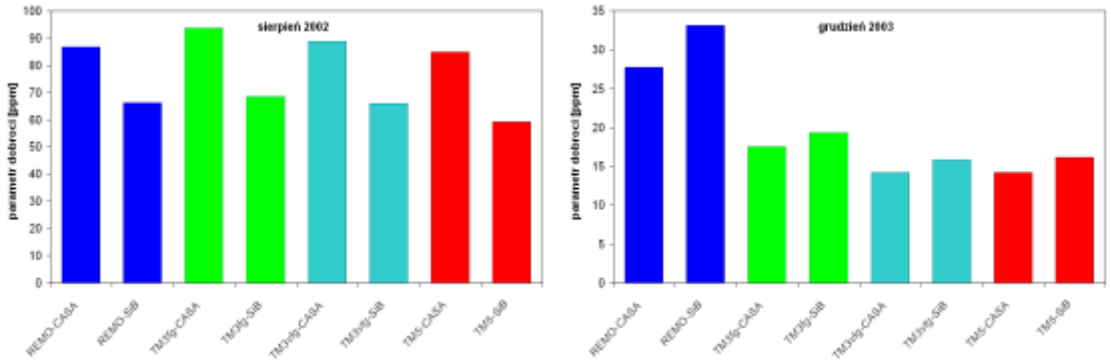
$$f = \forall_{i=j} \sqrt{\sum_{i,j=1}^{n} (C_i - C_j)^2} \tag{5.1}$$

gdzie: C_i – pomiar stężenia CO_2 w danym momencie,

C_j – modelowane stężenie CO_2 w danym momencie,

n – liczba punktów pomiarowych w danym miesiącu.

Rys.5.33. prezentuje wielkość parametru dobroci dopasowania *f* poszczególnych trójwymiarowych modeli numerycznych do danych pomiarowych z Kasprowego Wierchu dla sierpnia 2002 (panel lewy) i grudnia 2003 (panel prawy). Wielkość *f* jest od około dwóch (jak w przypadku modelu REMO-SiB) do około sześciu (jak w przypadku modelu TM5-CASA) razy wyższa dla miesiąca letniego niż dla miesiąca zimowego. Oznacza to, iż sposób opisu biosfery w rozważanych tu modelach pozostawia jeszcze sporo do życzenia. Dla okresu letniego (sierpień 2002) najlepsze dopasowanie uzyskuje się z reprezentacją biosfery SiB, natomiast dla okresu zimowego (grudzień 2003) lepsze wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu reprezentacji biosfery CASA. Jest to zaskakujące, gdyż analiza rys.5.32. (panel prawy) wskazuje, że reprezentacja biosfery SiB dokładniej odwzorowuje wyniki pomiarów stężenia CO_2 na Kasprowym Wierchu pod względem wysokości amplitudy zmian krótkoterminowych w grudniu 2003.



Rys.5.33. Wielkość parametru *f* dobroci dopasowania poszczególnych trójwymiarowych modeli transportu do danych pomiarowych stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu w miesiącach sierpień 2002 (panel lewy) i grudzień 2003 (panel prawy).

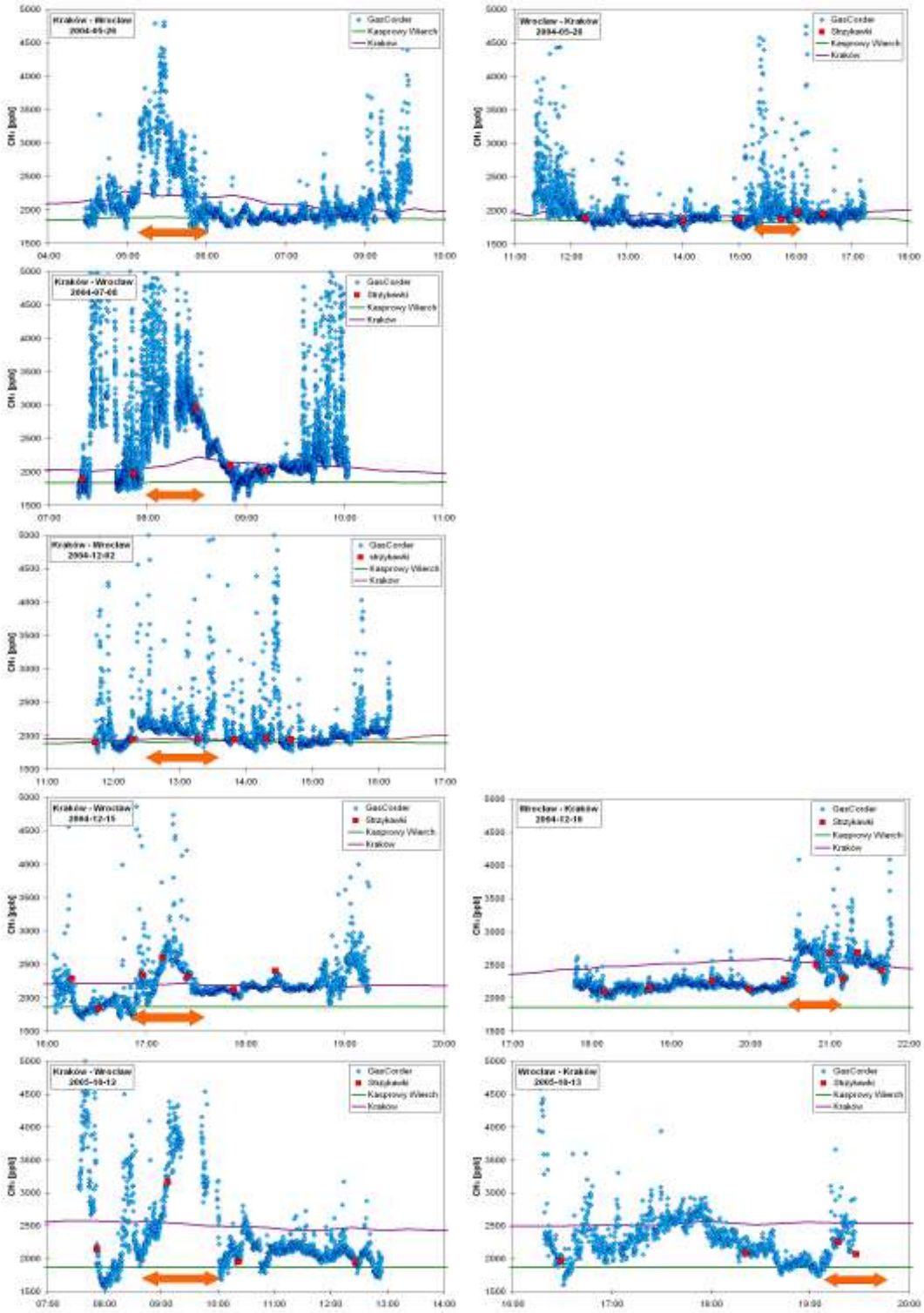
W sierpniu 2002 najlepsze dopasowanie przewidywań modelowych do danych pomiarowych uzyskano dla modelu TM5-SiB (f = 59,3 ppm), natomiast najgorsze dla modelu TM3fg-CASA (f = 93,8 ppm). W grudniu 2003 najlepsze wyniki uzyskano przy użyciu modeli TM3vfg-CASA i TM5-CASA (f = 14,2 ppm), natomiast najgorsze przy użyciu modelu REMO-SiB (f =33,2 ppm).

5.6. Pomiary regionalnego rozkładu stężenia CH_4 na terenie południowej Polski

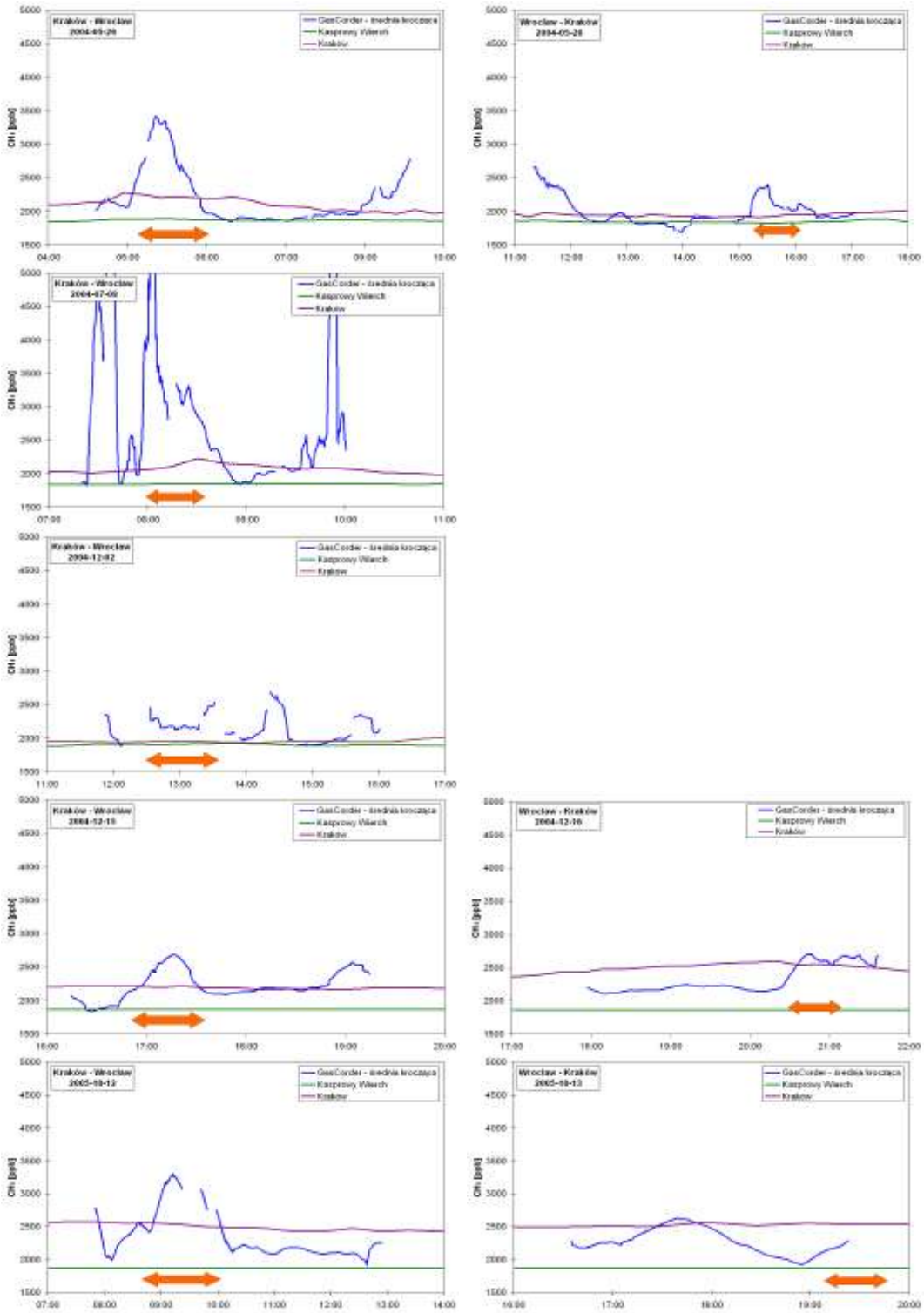
Na rys.5.34. zaprezentowano wyniki kampanii pomiarowych mających na celu określenie regionalnego rozkładu stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery na terenie południowej Polski. Wykonano osiem profili rozkładu stężenia CH_4 w atmosferze wzdłuż trasy łączącej dwie duże aglomeracje miejskie: Kraków i Wrocław. Sześć z nich odbyło się w 2004 roku. Wykonano je w dniach 26.05 (pomiary na trasie Kraków–Wrocław-Kraków), 8.07 (Kraków–Wrocław), 2.12 (Kraków–Wrocław), oraz 15 i 16.12 (Kraków–Wrocław-Kraków). Pozostałe dwa profile wykonano 12 i 13.10.2005r (trasa Kraków–Wrocław-Kraków). Na rys.5.34, oprócz wyników pomiarów uzyskanych z przenośnego analizatora GasCorder (niebieskie punkty) i z pomiarów chromatograficznych powietrza zbieranego do gazoszczelnych strzykawek (czerwone punkty), zaznaczono również stężenie metanu mierzone w tym samym okresie na stacjach Kasprowy Wierch (linia zielona) i Kraków (linia fioletowa). Pomarańczową strzałką zaznaczono okres czasu, który obejmował pomiary w obrębie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

Zmienne w czasie warunki meteorologiczne powodowały, iż wyniki pomiarów wykonanych w tych samych miejscach wzdłuż trasy Kraków–Wrocław lecz w różnym czasie, znacząco różniły się między sobą. Głównym czynnikiem decydującym o wysokości stężenia metanu w obrębie Górnego Śląska był stan równowagi dolnych warstw atmosfery. Jeśli kampania pomiarowa prowadzona była w okresie inwersji termicznej, obserwowany poziom stężenia CH_4 w atmosferze znacznie przekraczał poziom obserwowany w tym samym czasie na stacji referencyjnej Kasprowy Wierch, jak również w atmosferze miejskiej Krakowa. Taka sytuacja wystąpiła w sześciu spośród ośmiu omawianych w niniejszej pracy kampaniach pomiarowych. W pozostałych dwóch przypadkach (profile wykonane 26 maja oraz 2 grudnia 2004 roku) pomiary prowadzono w czasie równowagi chwiejnej dolnych warstw troposfery (poziom stężenia CH_4 na Kasprowym Wierchu był zbliżony do stężenia CH_4 w Krakowie). Zanotowane wówczas stężenie metanu na obszarze Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego było dużo niższe niż w pozostałych przypadkach.

W celu ilościowej oceny wpływu źródeł metanu rozlokowanych na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego na stężenie tego gazu w atmosferze obliczono średnią kroczącą dla wszystkich punktów pomiarowych w każdym profilu z osobna, obejmujących 100 punktów przed i 100 punktów po każdym pomiarze. Uzyskane w ten sposób wygładzone profile stężenia metanu w dolnej warstwie atmosfery Polski południowej (rys.5.35.) posłużyły do wyznaczenia maksymalnej różnicy pomiędzy stężeniem tego gazu na stacji referencyjnej Kasprowy Wierch, a stężeniem na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Wyniki zebrano w tabeli 5.12. W tabeli tej nie zawarto wyników z dnia 13.10.2004 z powodu awarii analizatora, która uniemożliwiła dokończenie całości profilu. Dane zawarte w tabeli 5.12 wskazują iż nadwyżka stężenia metanu w atmosferze Górnego Śląska wahała się w granicach od około 550 ppb (pomiary prowadzone w godzinach popołudniowych, w warunkach dobrze wymieszanej atmosfery, w dniach 26 maja i 2 grudnia 2004 roku) do ok. 5500 ppb (pomiary z dnia 8 lipca 2004, prowadzone w warunkach silnie rozbudowanej warstwy inwersyjnej), kiedy to stężenia CH_4 tła regionalnego obserwowane na Kasprowym Wierchu zostały przekroczone ok. 3-krotnie.



Rys.5.34. Zmienność stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery w funkcji czasu zarejestrowana na trasie Kraków – Wrocław, Wrocław – Kraków w trakcie ośmiu kampanii pomiarowych przeprowadzonych w 2004 i 2005 roku. Punkty niebieskie – stężenie CH_4 mierzone za pomocą przenośnego analizatora GasCorder; punkty czerwone – stężenie CH_4 w próbkach powietrza pobranych na trasie przejazdu, zmierzone metodą chromatograficzną w laboratorium w Krakowie; linia zielona – stężenie CH_4 w powietrzu na Kasprowym Wierchu; linia fioletowa – stężenie CH_4 w Krakowie. Pomarańczową strzałką zaznaczono okres czasu, który obejmował pomiary w obrębie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.



Rys.5.35. Uśredniony rozkład stężeń metanu w przygruntowej warstwie atmosfery zarejestrowany na trasie Kraków – Wrocław, Wrocław – Kraków w trakcie ośmiu kampanii pomiarowych powadzonych w 2004 i 2005 roku. Linia niebieska – uśrednione stężenie CH_4 (średnia krocząca obejmująca 200 kolejnych pomiarów wykonanych przy pomocy przenośnego analizatora GasCorder); linia zielona – stężenie CH_4 w powietrzu na Kasprowym Wierchu; linia fioletowa – stężenie CH_4 w Krakowie. Pomarańczową strzałką zaznaczono okres czasu, który obejmował pomiary w obrębie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

Tab.5.12. Maksymalna różnica pomiędzy średnim stężeniem metanu w dolnej warstwie atmosfery na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (GOP), a stężeniem tego gazu notowanym w tym samym czasie na stacji referencyjnej Kasprowy Wierch (KW).

	2004-05-26 4:00-10:00	**2004-05-26 11:00-17:00**	**2004-07-08 7:00-10:00**	**2004-12-02 12:00-16:00**	**2004-12-15 16:00-19:00**	**2004-12-16 18:00-22:00**	**2005-10-12 8:00-13:00**
CH_4 [ppb] GOP – KW	1511	547	5415	554	813	814	1422

Bardzo wysoki poziom stężenia metanu obserwowany w okresie dobrze rozbudowanej warstwy inwersyjnej w rejonie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego świadczy o dużej wydajności źródeł tego gazu na tym terenie. Maksymalne obserwowane stężenia CH_4 wynosiły więcej niż 10000 ppb (nie zostały one zaprezentowane na rys.5.34. i 5.35. ze względu na ograniczenie skali pionowej do wartości 5000 ppb). Były one obserwowane w pobliżu szybów wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego (np. Mysłowice, Katowice, Ruda Śląska). Nawet przy dobrze wymieszanej atmosferze, stężenie CH_4 na Górnym Śląsku nie spada poniżej 2000 ppb. W rejonie Opolszczyzny stężenia CH_4 zawierają się w przedziale między wartościami notowanymi na Kasprowym Wierchu i w Krakowie, a czasami wręcz pokrywają się z tymi, które są mierzone na stacji „czystej" Kasprowy Wierch (pomiary z dni 26.05, 8.07 i 2.12.2004). Dzieje się tak dlatego, że rejon ten nie zawiera silnych źródeł metanu. Rejestrowane zazwyczaj wysokie stężenia metanu w Krakowie i we Wrocławiu (początek i koniec profilu) powodowane są najprawdopodobniej nieszczelnościami miejskiej sieci gazowej w tych miastach.

Rozdział 6. Podsumowanie

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była szczegółowa analiza zmienności czasowo-przestrzennej stężenia głównych gazów cieplarnianych (CO_2 i CH_4) w atmosferze południowej Polski w okresie 1994-2007. Osiągnięcie tego celu wymagało realizacji szeregu przedsięwzięć natury technicznej. W szczególności:

- wprowadzono szereg technicznych usprawnień stanowisk do ciągłego pomiaru CO_2 i CH_4 w Krakowie i na Kasprowym Wierchu, w tym wdrożono system usuwający parę wodną z analizowanego powietrza;
- uruchomiono automatyczne stanowisko do poboru prób powietrza na Śnieżce;
- przygotowano i przetestowano zestaw pomiarowy oparty o przenośny analizator węglowodorów GasCorder, przystosowany do wykonywania pomiarów stężenia metanu w przygruntowej warstwie atmosfery z jadącego samochodu;
- wdrożono system kontroli jakości ciągłych pomiarów stężeń CO_2 i CH_4.

Ponadto, w okresie realizacji rozprawy doktorskiej (2003-2008) sprawowano ciągły nadzór techniczny nad pomiarami stężeń gazów cieplarnianych na stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu oraz w Krakowie.

Wprowadzone usprawnienia aparatury pomiarowej oraz wdrożony system kontroli jakości pozwoliły na uzyskanie wysokiej precyzji analiz atmosferycznych stężeń CO_2 i CH_4 (odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru stężenia nie wyższe niż 0,5 ppm dla CO_2 i nie wyższe niż 5 ppb dla CH_4). Porównawcze testy międzylaboratoryjne prowadzone w ramach realizowanych projektów UE (METH-MONITEUR i CARBOEUROPE-IP) pokazały, iż pomiary stężeń CO_2 i CH_4 prowadzone na Kasprowym Wierchu mieszczą się w przedziale dokładności rekomendowanym przez WMO.

Szczegółowa analiza zmienności czasowej atmosferycznych stężeń CO_2 i CH_4 objęła szerokie spektrum, od zmian synoptycznych trwających zaledwie kilka godzin, poprzez zmiany dobowe i sezonowe, aż po zmiany długoterminowe, dla dwóch kontrastowych lokalizacji punktów pomiarowych (obszar o dużej antropopresji jakim jest Kraków oraz obszar „czysty" z dala od silnych źródeł emisji tych gazów - Kasprowy Wierch). Zastosowanie metody trajektorii wstecznych pozwoliło na rozróżnienie obserwowanych sporadycznie na Kasprowym Wierchu epizodów silnych zmian stężenia zarówno metanu jak i dwutlenku węgla spowodowanych zjawiskami synoptycznymi (np. przejście frontu atmosferycznego lub niestabilność baroklinowa atmosfery) od tych powodowanych emisją lokalną w sąsiedztwie stacji pomiarowej.

Przeprowadzona w pracy szczegółowa analiza różnych metod filtracji danych pomiarowych (analiza trajektorii wstecznych, selekcja z uwagi na prędkość wiatru, metoda statystyczna) pozwoliła wybrać metodę optymalną z punktu widzenia charakterystyk stacji na Kasprowym Wierchu (lokalizacja, lokalna meteorologia, itp.). Zastosowanie tej metody do zapisów atmosferycznych stężeń CO_2 i CH_4 na Kasprowym Wierchu w analizowanym okresie (1994-2007) pozwoliło na wyodrębnienie regionalnych sygnałów stężenia CO_2 i CH_4 w atmosferze południowej Polski.

Szczegółowa analiza zmienności atmosferycznych stężeń metanu i dwutlenku węgla w cyklu rocznym, przeprowadzona dla stacji Kasprowy Wierch, Kraków oraz Śnieżka, pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

- Nie stwierdzono wyraźnej sezonowości stężenia CH_4. Brak sezonowości sygnału CH_4 jest charakterystyczny dla wszystkich stacji śródlądowych położonych na średnich i niskich szerokościach geograficznych;

- Stwierdzono wyraźną sezonowość stężenia CO_2 na wszystkich trzech stacjach. Sygnał sezonowy jest mniej wyraźny w przypadku Śnieżki, gdzie dostępne dane pomiarowe miały stosunkowo niską rozdzielczość czasową, oraz w przypadku Krakowa, gdzie na sygnał sezonowy nakłada się „szum" pochodzenia antropogenicznego. Amplituda sezonowego cyklu zmian stężenia CO_2 na stacji Kasprowy Wierch latach 1995-2007 wahała się od 14,7 ppm (2003r) do 20,7 ppm (1995r)
- Stwierdzono stopniowe skracanie się sezonu deficytu CO_2 w atmosferze na Kasprowym Wierchu (ok. 0,5 dnia/rok), stowarzyszone z redukcją ilości opadów i wzrostem temperatury powietrza w tym okresie

Analiza trendów długoterminowych zmian stężenia CO_2 i CH_4 rejestrowanych na Kasprowym Wierchu pozwoliła na określenie średniego tempa narostu stężenia mierzonych gazów. Dla analizowanego okresu (1994-2007) wyniosło ono 2,1 ± 0,3 ppb/rok dla metanu i 1,96 ± 0,03 ppm/rok dla dwutlenku węgla. Podobne wartości narostów uzyskano dla innych „czystych" stacji pomiarowych funkcjonujących na kontynencie europejskim.

Dokonano porównania danych pomiarowych stężenia dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu z lat 2002 i 2003 z przewidywaniami regionalnych, trójwymiarowych modeli transportu. Spośród rozpatrywanych modeli najdokładniejsze odzwierciedlenie sezonowych zmian stężenia CO_2 na Kasprowym Wierchu uzyskano w ramach modelu TM5-SiB. Stwierdzono również, iż trójwymiarowe modele numeryczne dają znacznie lepsze przewidywania zmian krótkoterminowych stężenia CO_2 dla miesięcy zimowych niż dla letnich. Jest to prawdopodobnie wynikiem niedoskonałości w opisie funkcjonowania biosfery w rozważanych modelach numerycznych.

Kampanie pomiarowe przeprowadzone w latach 2004-2005, mające na celu poznanie regionalnego rozkładu atmosferycznych stężeń CH_4 w atmosferze południowej Polski wykazały, że średnie stężenie metanu w obrębie Górnego Śląska znacznie przekracza poziom tła regionalnego określonego przez pomiary prowadzone na Kasprowym Wierchu. Maksymalne wartości stężenia CH_4 (do 10000 ppb) były obserwowane w rejonie szybów wentylacyjnych kopalń. W warunkach ograniczonego mieszania dolnej atmosfery (rozbudowana warstwa inwersyjna) średnie poziomy stężeń metanu w atmosferze Górnego Śląska mogą sięgać nawet ok. 5500 ppb (3-krotne przekroczenie tła regionalnego). Wysokie stężenia CH_4 notowane w aglomeracjach miejskich Krakowa i Wrocławia mają swoje źródło najprawdopodobniej w nieszczelnościach sieci gazowych tych miast.

Bibliografia

Aguado, E.; Burt J.E. (2001). Understanding Weather and Climate. Prentice–Hall, Inc. 2001.

Allison, C.E.; Francey, R.J. (1995). High precision stable isotope measurements of atmospheric trace gases. In: Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements. IAEA-TECDOC-825, International Atomic Energy Agency, Vienna, 131-155.

Baumann, K.; Stohl, A.; (1997). Validation of a long-range trajectory model using gas balloon tracks from the Gordon Bennett Cup 95. *Journal of Applied Meteorology*, 36, 711 - 720.

Bąk, K. (2005). Modernizacja i rozbudowa internetowej bazy danych pomiarów stężeń gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu. Praca magisterska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.

Boeker, E.; von Grondelle, R (1995). Environmental Physics. John Willey & Sons 1995.

Brook, E. (2008). Palaeoclimate: Windows on the greenhouse. *Nature*, 453 (7196): 291-292.

Brown, M.E.; Pinzon, J.E., Tucker C.J. (2004). New vegetation index data set available to monitor global change, Eos Trans. AGU, 85(52), 565.

Ciais, P.; Reichstein, M.; Viovy, N.; Granier, A.; Oge´e, J.; Allard, V.; Aubinetm M.; Buchmann, N.; Bernhofer, Chr.; Carrara, A.; Chevallier, F.; De Noblet, N.; Friend, A.D.; Friedlingstein, P.; Grünwald, T.; Heinesch, B.; Keronen, P.; Knohl, A.; Krinner, G.; Loustau, D.; Manca, G.; Matteucci, G.; Miglietta, F.; Ourcival, J.M.; Papale, D.; Pilegaard, K.; Rambal, S.; Seufert, G.; Soussana, J.F.; Sanz, M.J.; Schulze, E.D.; Vesala, T.; Valentini, R. (2005) Europe-wide reduction in primary productivity caused by the heat and drought in 2003, *Nature*, 437, 529-533.

Czopek, A. (2006). Optymalizacja i automatyzacja procedury napełniania kuwet próbkami powietrza w celu pomiaru stężenia i składu izotopowego atmosferycznego dwutlenku węgla. Praca magisterska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.

EC report, (2008). Technical report No 6/2008. Annual European Community greenhouse gases inventory 1990-2006 and inventory 2008. Submission to the UNFCCC Secretariat. Version 27 May 2008.

Eurachem/Citac Guide (2000). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition, 2000. S.L.R. Ellison, M. Rosslein, A. Williams.

Florkowski, T.; Kuc T. (1979). Carbon Isotopes and Sulphur Content as Indicators of Atmospheric Pollution from Burning Fossil Fuels. *Environment International*, Vol.2, 431-435.

Florkowski, T.; Korus, A..; Mirosław, J.; Neubert, R.; Nęcki, J.M.; Schmidt, M. (1997). Isotopic composition of CO_2 and CH_4 in the heavily polluted urban atmosphere and in the remote mountain area (Southern Poland). International Symposium on Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in Hydrosphere and the Atmosphere. IAEA-SM-349, Wiedeń, Austria.

Fung, I.; John, J.; Lerner, J.; Matthews, E.; Prather, M.; Steele, L.P.; Fraser, P.J.; (1991). Three dimensional model synthesis of the global methane cycle. *Journal of Geophysical Research*, vol. 96 , 33 – 65.

Glatzer-Matheier, H. (1997). Bilanzierung von CH_4- Emissionen in Deutschland anhand atmosphaericher Messungen in Heidelberg. Praca doktorska, Uniwersytet w Heidelbergu.

GLOBALVIEW-CH4 (2008). Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Methane. CD-ROM, NOAA ESRL, Boulder, Colorado [Also available on Internet via anonymous FTP to ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/ch4/GLOBALVIEW], 2008.

GLOBALVIEW-CO2 (2008). Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. CD-ROM, NOAA ESRL, Boulder, Colorado [Also available on Internet via anonymous FTP to ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/co2/GLOBALVIEW], 2008.

Grabczak, J.; Kuc, T.; Pudo, K. (1980). Concentration and $\delta^{13}C$ variation of atmospheric carbon dioxide near car traffic routes. *Nukleonika*, Vol. 25, 667-676.

Heimann, M. (1993). The Global Carbon Cycle in The Climate System. *NATO ASI Series*, *Vol I 11 O'Neill Peter - Environmental Chemistry*.

Heimann, M. (1996). The global atmospheric tracer model TM2. Tech. Rep. 10, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany, ISSN:0940-9327.

IPCC (2007). The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Working Group I, S. Solomon et al. (eds.) Cambridge University Press, Cambridge.

Kalnay, E.; et al. (1996). The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 77, 437– 471.

Keeling, R.F. (2008). Recording Earth's vital signals. *Science*, 319 (65871); 1771-1772.

Kondratyev, K. Ya.; Moskalenko, N.I. (1984). The Role of Carbon Dioxide and Other Minor Gaseous Components and Aerosols in the Radiation Budget. *The Global Climate*. Edited by John T. Houghton. Cambridge University Press 1984.

Krol, M. C., Houweling, S.; Bregman, B.; van den Broek, M.; Segers, A.; van Velthoven, P.; Peters, W.; Dentener, F.J.; Bergamaschi, P. (2005). The two-way nested global chemistry-transport zoom model TM5: Algorithm and applications. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 417– 432.

Kuc, T. (1991). Concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO_2 in southern Poland. *Tellus*, 43B, 373-378.

Kwiatkowski, J.; Hołdys, T. (1985). Klimat [w:] Karkonosze polskie, red. A. Jahn, PAN Wrocław.

Langmann, B. (2000). Numerical modelling of regional scale transport and photochemistry directly together with meteorological processes. *Atmos. Environ.*, 34, 3585–3598.

Law, R.M.; Peters, W., Rodenbeck, C., Aulagnier, C., Baker, I., Bregmann D.J., Bousquet, P., Brandt, J., Bruhwiler, L., Cameron-Smith, P.J., Christensen, J.H.; Delage, F.; Denning, A.S.; Fan, S.; Geels, C.; Houweling, S.; Imasu, R.; Karstens, U.; Kawa, S.R.; Kleist, J.; Krol, M.C.; Lin, S.-J.; Lokupitiya, R.; Maki, T.; Maksyutov, S.; Niwa, Y.; Onishi, R.; Parazoo, N.; Patra, P.K.; Pieterse, G.; Rivier, L.; Satoh, M.; Serrar, S.; Taguchi, S.; Takigawa, M.; Vautard, R.; Vermeulen, A.T.; Zhu, Z. (2008). TransCom model simulations of hourly atmospheric CO_2: Experimental overview and diurnal cycle results for 2002. *Global Biogeochemical Cycles*, Vol.22, GB3009, doi:10.1029/2007GB003050.

Madzia, M. (2004). Opracowanie i przetestowanie oprogramowania do edycji i wizualizacji danych chromatograficznych. Praca magisterska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.

Matuszko, D. (red.); German K.; Ustrnul, Z.; Trepińska, J.B.; Wojtkowski, J.; Piotrowicz, K.; Wypych, A.; Twardosz, R.; Falarz, M.; Kowentz, L.; Mokwa, A.; (2007). Klimat Krakowa w XX wieku. Wydawnictwo Instytutu Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego, ISBN 978-83-88424-28-1, s. 251.

MethMoniteur, Final Report (2005). Euan Nisbet (Co-ordinator)

Mirosław, J.; (1997). Stosunki izotopowe metanu w atmosferze Krakowa. Praca doktorska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.

Nęcki, J.M. (1998). Ocena emisji gazów cieplarnianych w skali lokalnej i kontynentalnej w oparciu o dane ze stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu. Praca doktorska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.

Necki, J.; Schmidt, M.; Rozanski, K.; Zimnoch, M.; Korus, A.; Lasa, J.; Graul, R.; Levin, I.; (2003). Six-year record of atmospheric carbon dioxide and methane at a high-altitude mountain site in Poland. *Tellus*, 55B, 94-104.

Olivier, J.G.J.; Berdowski, J.J.M. (2001). Global emissions sources and sinks, in The Climate System, edited by J. Berdowski, R. Guicherit, and B. J. Heij, pp. 33– 78, A. A. Balkema Publishers/Swets and Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands, ISBN:9058092550.

Ozga, B. (2004). Wizualizacja i opracowanie danych pomiarowych stężenia CO_2 i CH_4 zebranych na Kasprowym Wierchu. Praca magisterska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.

Randerson, J.T.; Thompson, M.V.; Conway, T.J.; Fung, I.Y.; Field C.B. (1997). The contribution of terrestrial sources and sinks to trends in the seasonal cycle of atmospheric carbon dioxide. *Global Biogeochem. Cycles*, 11, 535– 560.

Różański, K.; Korus, A.; Kuc, T.; Nęcki, J.M.; Zimnoch, M.; Gorczyca, Z. (2003). Wyznaczanie zmienności stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla, metanu i sześciofluorku siarki dla rejou Polski i Europy Środkowej. Raport końcowy do Projektu Badawczego Nr 6P04G 105 20.

Schar, Ch., Vidale, P.L., Luthi, D., Frei, Ch., Haberli, Ch., Liniger, M.A., Appenzzaler, Ch. (2004). The role of increasing temperature variability in European summer heat waves. *Nature*, 427 (6972), 332-336.

Steele, L.P.; Dlugokencki, E.J.; Lang, P.M.; Tans, P.P.; Martin, R.C. (1992). Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980's. *Nature* 358, 313 – 316

Stohl, A.; Wotawa, G.; Seibert, P.; Kromp-Kolb, H., (1995). Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories. *Journal of Applied Meteorology*, 34, 2149-2165.

Stohl, A.; Seibert, P.; (1998). Accuracy of trajectories as determined from the conservation of meteorological tracers. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 125, 1465-1484.

Thom, M.; Bösinger, R.; Schmidt, M.; Levin, I. (1993). The regional budget of methane in a highly populated area. *Chemosphere*, 26, 143-160.

Thoning, K.W.; Tans, P.P.; Komhyr, W.D. (1989). Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985. *J. Geophys. Res.*, 94, 8549 - 8565.

Walczewski, J.; Bonior, Z.; Dębicka, K.; Druzgała, P.; Feleksy-Bielak, M. Godłowska, J.; Orkisz, K.; Rozwoda, W.; Śliwińska, U.; Tomaszewska, A.M.; (1997). Meteorologia i pomiary napływu zanieczyszczeń powietrza w1997 roku. Raport o stanie zanieczyszczenia powietrza w Krakowie w roku 1997.

Weiss, R.F. (1981). Determination of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionisation chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. *Journal of chromatographic science*, 19.

WMO (1990). Carbon Dioxide: WMO Monitoring and Research. *Fact Sheet*, No. 6.

WMO (2003). Report of the Eleventh WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques, WMO Technical Document No. 148, Genewa, Switzerland, pp.167.

WMO WDCGG Data Summary (2006). WDCGG No. 30. GAW Data. Volume IV – Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases. Published by Japan Meteorological Agency in co-operation with World Meteorological Organization, march 2006.

Worthy, D.J.; Trivett, N.B.A.; Ernst, M.K.; (1994). Atmospheric CH_4 record from in situ measurements at Alert. W Trends'93, A compendium of data on global change (eds. T.A. Boden, D.P. Kaiser, R.J. Sepanski and F.W. Stoss). ORNL/CDIAC-65 Carbon Dioxide Analisys Center, Oak Ridge,TN, 366 – 371.

Zimnoch, M. (1997). Badanie składu izotopowego dwutlenku węgla w środowisku. Praca doktorska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.

Zimnoch. M.; Nęcki, J.M.; Florkowski, T.; (1995). Diurnal changes in the isotope composition of atmospheric CO_2 in Kraków. *Geographia Polonica*, 65, 35-41.

WYKORZYSTANE STRONY WWW:

http://cdo.ncdc.noaa.gov/
http://ce-atmosphere.lsce.ipsl.fr/
http://chem.external.hp.com/cag/products/6890.html/
http://eko.wbu.wroc.pl/
http://gaw.kishou.go.jp/
http://icos-infrastructure.ipsl.jussieu.fr/
http://maps.google.com/
http://unfccc.int/
http://oco.jpl.nasa.gov/
http://www.arl.noaa.gov/
http://www.carboeurope.org/
http://www.cmdl.noaa.gov/
http://www.czso.cz/
http://www.ecmwf.int/
http://www.gosat.nies.go.jp/index_e.html
http://www.imgw.pl/
http://www.ipcc.ch/
http://www.lieke.net/CEIP/trajplot/
http://www.poland.gov.pl/
http://www.sniezka.karpacz.pl/
http://www.stat.gov.pl/
http://www.zakopane.pl/