



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. S. STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska

mgr inż. Alina Jasek-Kamińska

Badanie zmienności strumienia i składu izotopowego biogenicznych emisji dwutlenku węgla do atmosfery na terenie aglomeracji krakowskiej

Promotor: **prof. dr hab. Kazimierz Różański**

Promotor pomocniczy: **dr inż. Mirosław Zimnoch**

Kraków, 2017

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadoma odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałam osobiście i samodzielnie i że nie korzystałam ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

*Składam serdeczne podziękowania
Opiekunowi i Promotorowi pracy
prof. dr hab. inż. Kazimierzowi Różańskiemu
za nieocenione wsparcie i cierpliwość.*

*Serdecznie dziękuję
dr inż. Mirosławowi Zimnochowi
za nieustające wsparcie oraz pomoc w czasie
nie zawsze lekkich i przyjemnych pomiarów terenowych.*

*Dziękuję
Zbigniewowi Gorczycy
oraz Halinie Mróz
za wykonanie analiz na spektrometrze masowym
niekończącego zdawałoby się strumienia próbek.*

*Podziękowania składam również wszystkim pracownikom
Zespołu Fizyki Środowiska, a w szczególności:
Przemysławowi Wachniewowi,
Łukaszowi Chmurze,
Tadeuszowi Kucowi,
Jarosławowi Nęckiemu,
za pomoc w czasie pomiarów terenowych i laboratoryjnych,
a także podtrzymanie pozytywnej atmosfery pracy.*

*Dziękuję także
prof. dr hab. Kvetoslavie Burdzie
za wsparcie merytoryczne na etapie pisania rozprawy.*

*Dziękuję również zespołowi z Uniwersytetu w Helsinkach,
a w szczególności Timo Vesali i Leenie Järvi, za
wprowadzenie w tematykę mikrometeorologii.*

Spis treści

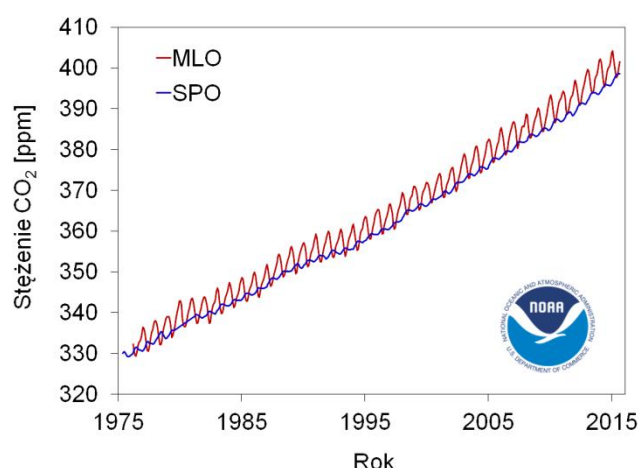
Rozdział 1. Wstęp	6
Rozdział 2. Obieg węgla w środowisku	10
2.1. Rola biosfery w bilansie węglowym	12
2.1.1. Asymilacja fotosyntetyczna CO ₂	13
2.1.2. Aktywność respiracyjna	15
2.1.3. Transport gazów w środowisku glebowym	17
2.1.4. Źródła CO ₂ w wodach powierzchniowych	18
2.2. Antropogeniczne źródła CO ₂	19
2.2.1. Emisja CO ₂ ze spalania paliw kopalnych	20
2.2.2. Inne źródła przemysłowe CO ₂	21
2.2.3. Oddychanie ludności	22
2.3. Mechanizmy transportu CO ₂ w atmosferze terenu zurbanizowanego	22
2.3.1. Struktura warstwy granicznej atmosfery na terenie miejskim	23
2.3.2. Transport turbulencyjny w atmosferze	25
Rozdział 3. Izotopy stabilne CO₂ w badaniach ekosystemów	27
3.1. Frakcjonowanie izotopowe	27
3.2. Węgiel-13	29
3.3. Izotopowy bilans masy	30
Rozdział 4. Metody pomiarowe wykorzystane w pracy	32
4.1. Metoda komorowa pomiaru strumienia CO ₂	32
4.2. Metoda akumulacji wirów (REA) pomiarów strumienia netto CO ₂	35
4.2.1. Podstawy fizyczne metody REA	36
4.2.2. Obszar źródłowy dla strumieni wyznaczanych metodami kowariancyjnymi	37
4.3. Pomiary składu izotopowego CO ₂	39
4.3.1. Preparatyka prób CO ₂ do pomiarów metodą spektrometrii mas	39
4.3.2. Spektrometria laserowa	40
4.4. Pomiary składu izotopowego węgla w glebowej materii organicznej	42
Rozdział 5. Obszar badań	44
5.1. Charakterystyka miejskiego ekosystemu Krakowa	44
5.1.1. Topografia terenu	44
5.1.2. Klimat	45
5.1.3. Atmosfera	47
5.1.4. Rzeka Wisła w Krakowie	48
5.2. Stanowiska pomiarów komorowych strumienia CO ₂ z gleby	49
5.2.1. Stanowisko G1 (Aleje Trzech Wieszczów)	49
5.2.2. Stanowisko G2 (Błonia Krakowskie)	50
5.2.3. Stanowisko G3 (Park im. H. Jordana)	51
5.2.4. Stanowisko G4 (Balice)	52
5.3. Stanowiska pomiarów strumienia CO ₂ z Wisły	53
5.3.1. Stanowisko W1 (Tyniec)	53
5.3.2. Stanowisko W2 (Nowa Huta)	53
5.3.3. Stanowisko W3 (Niepołomice)	54
5.4. Stanowisko pomiarów strumienia CO ₂ netto REA-AGH	54

Rozdział 6. Prezentacja i dyskusja wyników badań	60
6.1. Wyniki analiz prób gleby	60
6.2. Strumień i skład izotopowy CO ₂ z gleb w Krakowie: wyniki pomiarów	63
6.2.1. Krótkoterminowa zmienność strumienia CO ₂ z gleby i jego składu izotopowego	63
<i>Zmienność dobową</i>	64
<i>Zmienność synoptyczną</i>	69
6.2.2. Zmienność sezonowa strumienia glebowego CO ₂ i jego składu izotopowego	72
<i>Strumień respiracyjny CO₂ z gleby</i>	74
<i>Strumień netto CO₂ z gleby (NEE)</i>	79
<i>Skład izotopowy węgla w strumieniu CO₂ z gleby</i>	81
6.2.3. Zmienność przestrzenna strumienia CO ₂ z gleby	85
<i>Łłonia Krakowskie</i>	85
<i>Okolice stanowiska pomiarów REA-AGH</i>	87
6.3. Modelowanie zmienności strumienia CO ₂ z gleby	88
6.4. Strumień i skład izotopowy CO ₂ z Wisły	90
6.4.1. Zmienność krótkoterminowa strumienia CO ₂ z Wisły	91
6.4.2. Zmienność długoterminowa strumienia CO ₂ z Wisły	92
6.4.3. Prędkość transferu CO ₂	95
6.5. Strumień CO ₂ netto z obszaru miejskiego	96
6.5.1. Wybrane statystyki wiatru w analizowanym okresie	97
6.5.2. Analiza obszaru źródłowego strumienia	100
6.5.3. Sezonowa zmienność strumienia netto CO ₂	101
6.5.4. Dobowa zmienność strumienia netto CO ₂	105
6.5.5. Strumień CO ₂ netto a stężenie CO ₂	107
Rozdział 7. Próba oceny bilansu dwutlenku węgla w atmosferze Krakowa	111
7.1. Emisje antropogeniczne CO ₂	111
7.2. Emisje biogeniczne CO ₂	111
7.3. Bilans dwutlenku węgla w atmosferze Krakowa	113
Rozdział 8. Podsumowanie	114
Materiały uzupełniające	116
Aneks A. Uwagi uzupełniające na temat metody komorowej	116
A.1. Wybór modelu c(t) i kalkulacja strumienia	116
A.2. Ewolucja systemu trójkomorowego	118
A.3. Analiza niepewności oznaczania strumienia i jego składu izotopowego	121
Aneks B. Uwagi uzupełniające na temat metody REA	123
B.1. Testy układu REA-AGH	123
B.2. Porównanie z pomiarami komorowymi	124
B.3. Poprawki do obliczeń strumienia CO ₂ netto	124
Literatura	126

Rozdział 1. Wstęp

Wraz z obserwowanymi zmianami klimatu wzrasta zainteresowanie wpływem człowieka na środowisko naturalne. Ostatni raport Międzyrządowego Panelu ds. Zmian Klimatu stwierdza, że ocieplenie klimatu w ostatnich dekadach (wzrost temperatury powierzchni o 0.85°C z liniowego trendu dla lat 1880-2012) jest z prawdopodobieństwem powyżej 95% spowodowane ingerencją naszej cywilizacji w środowisko [IPCC, 2013].

Kluczowym elementem aktywności ludzkiej przyczyniającym się do globalnych zmian klimatu jest emisja gazów cieplarnianych, w szczególności dwutlenku węgla, emitowanego do atmosfery głównie poprzez spalanie paliw kopalnych. Zaburzenie cyklu węglowego doprowadza do kumulacji tego pierwiastka w oceanach, zwiększając ich zakwaszenie, oraz w atmosferze (Rys. 1.1). Antropogeniczny dwutlenek węgla w atmosferze absorbuje promieniowanie emitowane z powierzchni Ziemi, intensyfikując naturalny efekt cieplarniany. W niezaburzonym cyklu węglowym atmosferyczny dwutlenek węgla jest wymieniany z oceanem i biosferą z w przybliżeniu zerowym rocznym strumieniem netto, z sezonową zmiennością związaną z cyklem wegetacyjnym roślinności, widoczną w szczególności na półkuli północnej (czerwona krzywa na Rys. 1.1). Antropogeniczna emisja CO_2 zaburza tą wymianę poprzez przenoszenie zmagazynowanego w postaci paliw kopalnych węgla do atmosfery.

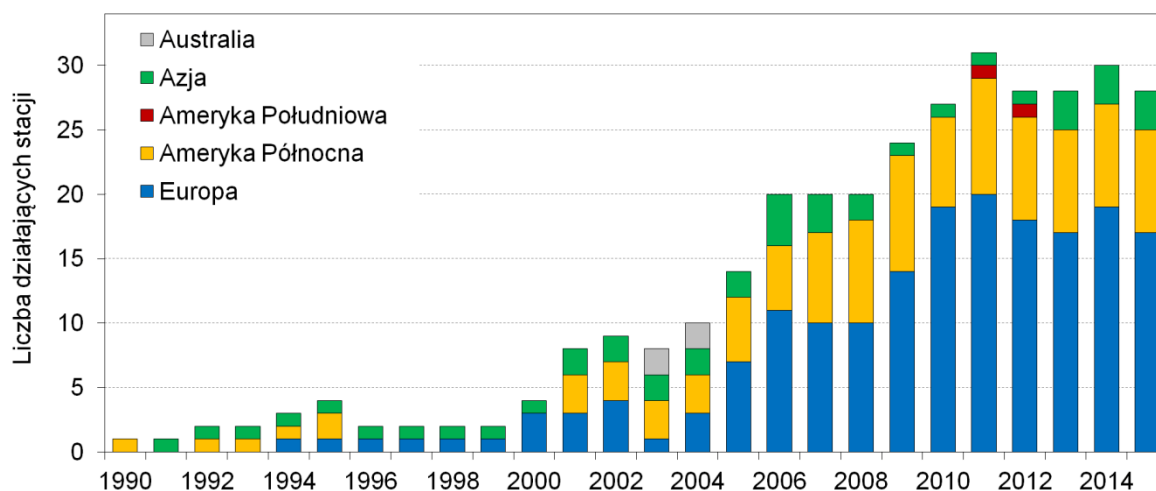


Rys. 1.1. Stężenie dwutlenku węgla na stacjach pomiarowych Narodowej Administracji Oceanu i Atmosfery (NOAA) znajdujących się na półkuli północnej (Mauna Loa, MLO) i południowej (Biegun Południowy, SPO). Dane NOAA [Dlugokencky i in., 2016].

Począwszy od roku 1957 prowadzone są regularne pomiary stężenia CO_2 w atmosferze [Keeling, 1958]. Analizy składu powietrza zamkniętego w rdzeniach lodowych udowodniły, że obserwowane obecnie wartości stężenia CO_2 są niespotykane w skali setek tysięcy lat [Lüthi i in., 2008]. Część nadmiarowego węgla gromadzona jest w oceanie (strumień netto z atmosfery do oceanu $9.5 \pm 1.8 \text{ Gt CO}_2$ rocznie). Spowodowało to obniżenie średniego pH oceanu światowego do 8.1 w porównaniu do 8.2 w czasach preindustrialnych, część ($10.9 \pm 2.9 \text{ Gt CO}_2$ rocznie) gromadzi biosfera [Global Carbon Budget, 2015], dzięki czemu efekty antropogenicznego globalnego ocieplenia są spowolnione i złagodzone. Oszacowanie tego strumienia nie jest łatwe, należy bowiem wziąć pod uwagę szereg procesów biologicznych i chemicznych zachodzących w biosferze. O trudnościach świadczy duża wartość niepewności globalnego strumienia netto z atmosfery do biosfery. Ponadto, procesy biochemiczne związane z asymilacją i emisją CO_2 przez biosferę są zależne od temperatury – przy jej wzroście zmieniają się stałe reakcji, co może spowodować dodatnie sprzężenie zwrotne w ociepleniu klimatu. W świetle powyższych faktów lepsze zrozumienie procesów wchodzących w skład biosferycznej części cyklu węglowego, a w szczególności ich reakcji na wymuszenie antropogeniczne, staje się koniecznością.

Przydatnym narzędziem w badaniach cyklu węglowego są analizy składu izotopowego substancji uczestniczących w tym cyklu. Badając stosunki izotopowe węgla w atmosferycznym CO₂ można określić wkład różnych źródeł (antropogenicznych, biogenicznych) do całkowitego obserwowanego stężenia tego gazu w atmosferze (np. Jeleń, 2012; Zimnoch i in., 2012). Aby uczynić to z zadowalającą precyzją, należy dokładnie określić skład izotopowy „u źródła” – dwutlenku węgla wyemitowanego bezpośrednio poprzez spalanie paliw kopalnych lub przez biosferę [Zimnoch i in., 2004; Jasek i in., 2014].

W zależności od metody szacowania, tereny zurbanizowane zajmują od 0,24 do 2,5% powierzchni lądowej Ziemi (z wyłączeniem Arktyki i Antarktydy). Tak stosunkowo niewielki obszar zamieszkiwany jest przez ponad połowę ziemskiej populacji [Schneider i in., 2009] i odpowiada za ponad 70% antropogenicznych emisji CO₂ [Canadell i in., 2009]. Tereny zurbanizowane stają się więc coraz bardziej istotnym elementem globalnego obiegu węgla. Z drugiej strony, jako środowisko silnie przeobrażone i niehomogeniczne, z ogromną ilością parametrów zmiennych zarówno w czasie i przestrzeni stanowią wyzwanie dla klimatologii i meteorologii. O wzroście zainteresowania badaczy tym szczególnym typem „ekosystemu” świadczy rosnąca liczba stacji pomiarowych zlokalizowanych w miastach (Rys. 1.2).



Rys. 1.2. Liczba stacji pomiarowych zlokalizowanych na terenach zurbanizowanych zrzeszonych w sieci Urban Flux Network [International Association For Urban Climate, <http://ibis.geog.ubc.ca/urbanflux/>].

Badania atmosferycznego dwutlenku węgla na całym świecie jednoznacznie wskazują, że jego stężenie jest podwyższone w miejskim środowisku na skutek intensywnych emisji antropogenicznych (np. Pataki i in., 2003; Zimnoch i in., 2012). Wśród miejskich źródeł antropogenicznego CO₂ można rozróżnić trzy podstawowe typy o odmiennym charakterze zmienności czasowej: ruch drogowy, gospodarstwa domowe (tzw. niska emisja) oraz zakłady przemysłowe i energetyczne (tzw. wysoka emisja). Istotnym czynnikiem bilansu węglowego miasta jest biosfera, która oprócz asymilacji CO₂ także go emituje. Wpływ zwiększonego stężenia dwutlenku węgla w atmosferze na aktywność biosfery sprawdzany jest w eksperymentach typu FACE (ang. *Free-Air CO₂ Enrichment*), gdzie bada się wydajność procesów biochemicznych zachodzących w ekosystemie w warunkach wysokiego stężenia CO₂ [Ainsworth i Long, 2005]. Asymilacja przez miejską roślinność zubożonego w ¹³C dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych prowadzi do zmian składu izotopowego tkanek tej roślinności [Lichtfouse i in., 2003], a w rezultacie także w CO₂ emitowanym przez roślinność do atmosfery.

Ekosystem miejski jest zdecydowanie bardziej złożony niż typowe ekosystemy naturalne. Wymaga ciągłych dostaw energii i materii w sposób kontrolowany przez

człowieka. Stanowi ognisko emisji ciepła i zanieczyszczeń o odmiennej temperaturze i pokryciu terenu niż obszary sąsiednie, prowadząc do lokalnych zmian klimatu (np. Oke, 2006; Churkina, 2012). Wpływ urbanizacji na ekosystem nie ogranicza się do granic administracyjnych miasta: węgiel jest importowany w postaci żywności, innych form materii organicznej, paliw i tworzyw sztucznych a część węgla w formie odpadów niezagazynowana w lokalnych składowiskach transportowana jest poza miasto. Interakcje pomiędzy rezerwuarami węgla na terenie miejskim mogą prowadzić do jego zmagazynowania w glebie, materiałach budowlanych i materii organicznej lub do emisji do atmosfery w postaci CO₂. Bezpośredni kontakt z miejską atmosferą mają: (I) roślinność i gleba poprzez strumień CO₂ netto będący sumą asymilacji fotosyntetycznej i emisji z respiracji autotroficznej i rozkładu materii organicznej, (II) wody powierzchniowe, oraz (III) sami mieszkańcy, spalając paliwa kopalne oraz bezpośrednio emitując CO₂ podczas oddychania.

Celem niniejszej pracy było zbadanie zmienności strumienia i składu izotopowego biogenicznych emisji dwutlenku węgla do atmosfery na obszarze zurbanizowanym. Terenem badań był Kraków – typowe miasto środkowoeuropejskie posiadające udokumentowany zapis stężenia CO₂ i jego składu izotopowego skorelowanych z sezonowymi zmianami emisji antropogenicznych. Poprzednie badania pozwoliły scharakteryzować składową antropogeniczną CO₂ w miejskiej atmosferze [Zimnoch i in., 2004; Jeleń, 2012] oraz regionalne tło [Róžański i in., 2014].

Ocenę wielkości biogenicznego strumienia CO₂ do atmosfery wykonano poprzez scharakteryzowanie jego poszczególnych składowych na terenie miasta: (I) respiracji i rozkładu materii organicznej w glebie, (II) rozkładu materii organicznej w wodach powierzchniowych, (III) asymilacji fotosyntetycznej CO₂. W tym kontekście sformułowano sześć szczegółowych celów pracy:

- 1) Zbadanie wpływu stopnia urbanizacji na strumień CO₂ z gleby i jego skład izotopowy węgla poprzez scharakteryzowanie ich zmienności czasowej i przestrzennej na terenie miejskim i porównanie z rezultatami z terenów nieurbanizowanych;
- 2) Ocenę przydatności metody komorowej pomiaru strumienia CO₂ z gleby w terenie miejskim;
- 3) Zbadanie wpływu urbanizacji na emisję CO₂ z wód powierzchniowych poprzez określenie zmian strumienia CO₂ z rzeki i jego składu izotopowego;
- 4) Zbadanie zmienności krótkoterminowej i długoterminowej strumienia CO₂ netto z obszaru miejskiego;
- 5) Określenie wielkości strumienia CO₂ związanego z asymilacją fotosyntetyczną biosfery miejskiej poprzez wykonanie bilansu węglowego atmosfery w skali lokalnej;
- 6) Próba oceny bilansu węglowego Krakowa poprzez oszacowanie całkowitych emisji CO₂ z obszaru miasta.

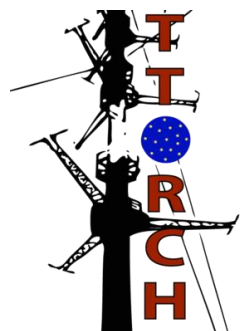
W ramach pracy doktorskiej zbadano również skład izotopowy tlenu w emitowanym przez biosferę dwutlenku węgla. Nie stanowi on jednak elementu bilansu węglowego, toteż dla zachowania spójności rozprawy, zagadnienia te nie zostały w niej omówione.

Niniejsza praca zrealizowana została w Zespole Fizyki Środowiska Katedry Zastosowań Fizyki Jądrowej na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie. W ramach pracy prowadzone były systematyczne pomiary strumienia CO₂ i jego składu izotopowego z gleb w Krakowie w latach 2009-2013 z różną rozdzielczością czasową oraz z Wisły w latach 2011-2012. Dokonano także analizy pomiarów strumienia CO₂ wymienianego między atmosferą a powierzchnią ziemi metodą akumulacji wirów w Krakowie z lat 2012-2014.

Rozprawa doktorska składa się z ośmiu rozdziałów. W rozdziale pierwszym przedstawiono tematykę pracy i postawiono cele badawcze. Rozdział drugi stanowi wprowadzenie do teorii bilansu węglowego atmosfery i jego elementów, w rozdziale trzecim przedstawiono krótkie wprowadzenie w tematykę wykorzystania izotopów stabilnych węgla w badaniach ekosystemowych. Rozdział czwarty omawia metodologię pomiarów strumienia i składu izotopowego CO₂. W rozdziale piątym przedstawiony został obszar badań oraz stanowiska pomiarowe. W rozdziale szóstym przedstawiono i omówiono wyniki badań a siódmym na ich podstawie opracowano bilans atmosferyczny węgla dla Krakowa. W rozdziale ósmym podsumowano wykonaną pracę. Rozprawa uzupełniona jest trzema aneksami szczegółowo rozwijającymi poruszone w głównym tekście wybrane zagadnienia metodologiczne oraz spisem literatury.

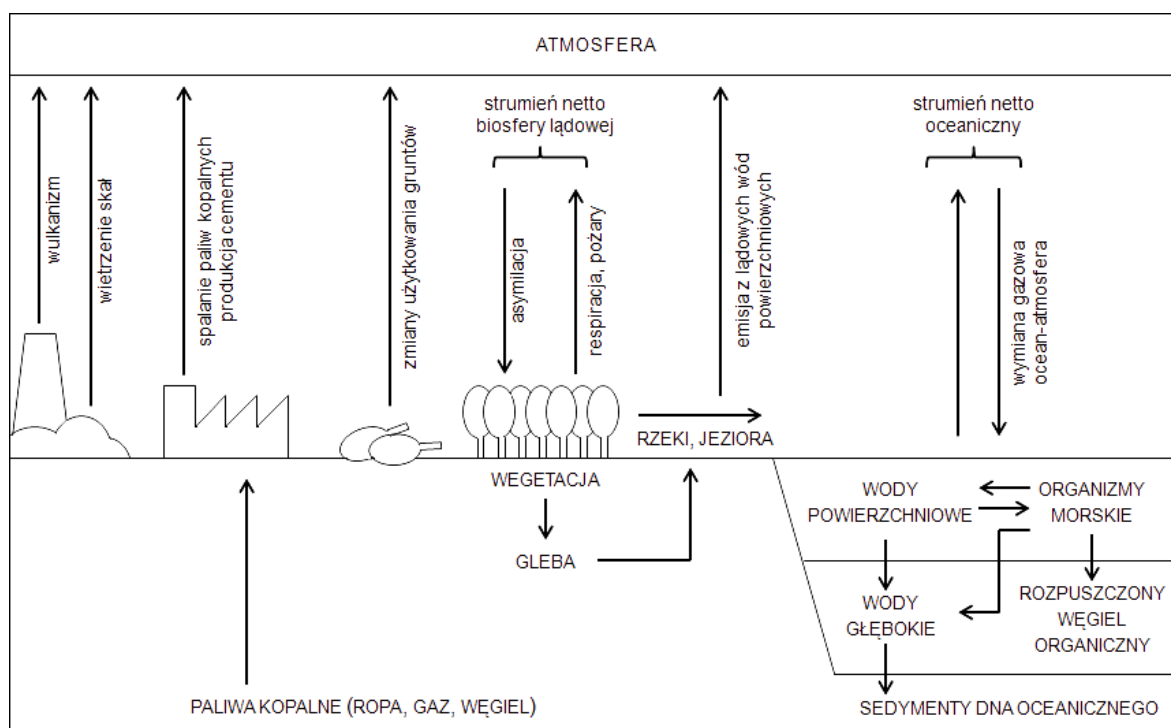
Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej finansowane były z następujących źródeł:

- Badania statutowe WFiIS AGH;
- Projekt SPUB MNiSW „Ocena wielkości wymiany dwutlenku węgla między atmosferą, ekosystemami lądowymi i wodnymi na obszarze zurbanizowanym Krakowa”, 2010-2012 (817.N-COST/2010/0);
- Projekt COST-SIBAE (*European Cooperation in Science and Technology – Stable Isotopes in Biospheric-Atmospheric-Earth System Research*)
- Program ESF TTORCH (*European Science Foundation Tall TOWER and surface Research Network for verification of Climate relevant emissions of Human origin in Europe*)
- Granty Dziekańskie WFiIS AGH 2013-2016;
- Krakowskie Konsorcjum „Materia-Energia-Przyszłość” im. Mariana Smoluchowskiego w ramach dotacji KNOW.



Rozdział 2. Obieg węgla w środowisku

Globalny cykl węglowy można przedstawić w postaci rezerwuarów oddziałujących między sobą poprzez strumienie wymiany masy (Rys. 2.1). Do rezerwuarów tzw. krótkoterminowego obiegu węgla należą atmosfera, ocean, sedymenty oceaniczne, lądowa roślinność, gleby i wody powierzchniowe. Czas wymiany węgla w tych rezerwuarach, definiowany jako ilość węgla w rezerwuarze podzielona przez wartość strumienia netto, wynosi od kilku lat (dla atmosfery) poprzez dekady (dla biosfery lądowej) po setki lat (gleba, rezerwuary oceaniczne). W geologicznej skali czasowej znaczące stają się ogromne rezerwuary węgla zawartego w skałach i sedymencie. Wymiana z szybką częścią następuje poprzez emisję CO_2 w postaci gazu wulkanicznego, wietrzenie chemiczne oraz sedimentację na dnie oceanów oraz w glebie. Czas wymiany węgla w tej części cyklu węglowego jest rzędu 10 000 lat lub więcej.



Rys. 2.1. Poglądowy schemat globalnego bilansu węglowego obejmującego skalę czasową poniżej 10 000 lat.

W czasach przedindustrialnych szybka część cyklu węglowego była w przybliżeniu w równowadze, o czym świadczą niewielkie wahania stężenia CO_2 w powietrzu wydobytym z rdzeni lodowych. Wydobycie i spalanie paliw kopalnych zaburzyło naturalną równowagę, wprowadzając dodatkowy strumień transportu węgla z rezerwuaru geologicznego do atmosfery. Ilość węgla rocznie dostarczanego tą drogą do atmosfery szacuje się na 9.0 ± 0.5 petagramów (średnia za lata 2005-2014, *Global Carbon Budget, 2015*).

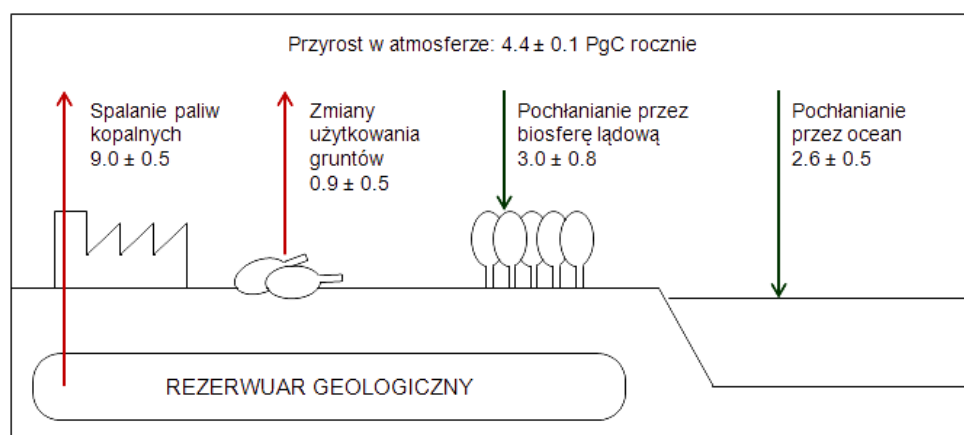
Dwutlenek węgla jest dominującą postacią węgla w atmosferze. Od początku ery industrialnej jego stężenie systematycznie rośnie, podlegając także wahaniom sezonowym (Rys. 1.1). Obecnie w atmosferze ziemskiej znajduje się go około 401 ppm (Mauna Loa, Hawaje, wrzesień 2016 [Dlugokencky i in., 2016]) co jest równoważne z 850 Pg węgla. Szacuje się, że rocznie przybywa w atmosferze 4.4 ± 0.1 PgC [*Global Carbon Budget, 2015*]. Pozostałymi składnikami atmosfery zawierającymi węgiel są metan, tlenek węgla, śladowe ilości węglowodorów oraz cząstki aerozoli i związków organicznych.

Biosfera lądowa zawiera węgiel głównie w postaci żywej i martwej biomasy. W procesie fotosyntezy z atmosfery pobierany jest dwutlenek węgla a następnie zostaje

wbudowywany w komórki roślinne. W wyniku respiracji lub rozkładu materii organicznej w glebie może być wyemitowany z powrotem do atmosfery. Część węgla dostaje się do cieków wodnych, z których następuje emisja CO₂ do atmosfery. Emisja następuje także wskutek naturalnych pożarów. Wpływ biosfery lądowej na stężenie CO₂ w atmosferze wyraźnie widać w skali sezonowej (Rys. 1.1): jesienią stężenie CO₂ jest najmniejsze a wiosną – największe. Cykl sezonowy objawia się w szczególności na półkuli północnej, gdzie położona jest zdecydowana większość terenów lądowych. Średni strumień netto dwutlenku węgla z atmosfery do biosfery lądowej dla lat 2005-2014 szacowany jest na 3.0 ± 0.8 PgC rocznie (Rys. 2.2).

Atmosferyczny dwutlenek węgla podlega także wymianie gazowej w warstwie powierzchniowej wód oceanicznych. Węgiel w wodzie jest obecny głównie w postaci rozpuszczonego węgla nieorganicznego (ang. *DIC*, *Dissolved Inorganic Carbon*). Rozpuszczony węgiel organiczny (ang. *DOC*, *Dissolved Organic Carbon*) stanowi znaczący oceaniczny rezerwuár węgla. Niewielką frakcję węgla w oceanie stanowią organizmy morskie. Wymiana węgla pomiędzy poszczególnymi rezerwuarami oceanicznymi następuje w różnorodny sposób: na skutek gradientu rozpuszczalności CO₂ spowodowanego różnicami w temperaturze lub z udziałem morskiej flory i fauny (asymilacja, produkcja CaCO₃ wchodzącego w skład muszli wapiennych, sedimentacja materii organicznej). Średni strumień netto węgla dla wymiany gazowej (lata 2005-2014) ocean-atmosfera szacowany jest na 2.6 ± 0.5 PgC rocznie (Rys. 2.2).

Szczegółowy opis bilansu węglowego wraz z ilością węgla zmagazynowanego w poszczególnych rezerwuarach oraz wielkością strumieni znaleźć można np. w raportach Międzyrządowego Panelu ds. Zmian Klimatu [IPCC, 2013] lub opracowaniach projektu *Global Carbon Project* [Global Carbon Budget, 2015]. Niniejsze opracowanie skupia się na oddziaływaniach biosfery z atmosferą a w szczególności wpływie urbanizacji na lokalną biosferę.



Rys. 2.2. Uproszczony schemat globalnego bilansu CO₂ atmosfery. Wartości strumieni podano w PgC rocznie, uśrednione z lat 2005-2014 [Global Carbon Budget, 2015].

Tereny zurbanizowane zakłócają naturalny obieg węgla. Każdy z głównych rezerwuarów węgla (atmosfera, biosfera, hydrosfera) ulega mniejszemu lub większemu wpływowi miasta. Przemysł i transport drogowy powodują akumulację gazów cieplarnianych i innych zanieczyszczeń w lokalnej atmosferze. Kraków jest niechlubnym przykładem drastycznego obniżenia jakości powietrza w mieście. Tutejsza biosfera występuje w dużej mierze w postaci zagospodarowanej zieleni miejskiej w warunkach podniesionej temperatury [Bokwa, 2009] i zwiększonego stężenia dwutlenku węgla w lokalnej atmosferze (np. Zimnoch i in., 2012), co nie pozostaje bez wpływu na jej funkcjonowanie [Ainsworth i Long, 2005]. Koryta rzeczne są zazwyczaj uregulowane i obwałowane, spływają do nich wody z miejskich

oczyszczalni ścieków. Węgiel można znaleźć także w zabudowie miejskiej – w postaci organicznej i nieorganicznej jako składnik materiałów budowlanych i mebli, a także papieru i innych produktów. Stały dopływ artykułów spożywczych i odzieży oraz odprowadzanie odpadów poza miasto jest dowodem, że wpływ miasta odczuwalny jest nawet w dużym od niego oddaleniu [Churkina, 2012]. W długiej skali czasowej w bilansie węglowym uczestniczy rezerwuar geologiczny – skały i sedymenty na terenie miasta, wietrzenie, sedymentacja i akumulacja stabilnych postaci węgla w glebie.

W ekosystemie miejskim występuje również import węgla w postaci materiałów budowlanych, pożywienia oraz eksport w postaci różnorodnych odpadów, które składają się na złożoną sieć rezerwuarów węgla sięgającą także poza teren miasta [Churkina, 2012]. W niniejszej pracy skupiono się na części bilansu węglowego stanowiącej bezpośrednią wymianę pomiędzy atmosferą i powierzchnią miasta. Wymiana ta może zachodzić poprzez jeden z trzech procesów: respiracji, spalania i fotosyntezy. Bilans masy dla dwutlenku węgla, którego strumień netto F obserwowany jest na pewnej wysokości z_m ponad poziomem gruntu, przedstawia się następująco:

$$F = C_{ruch} + C_{zabudowania} + C_{przemysl} + R_{biosfera} + R_{ludność} - GPP \quad (2.1)$$

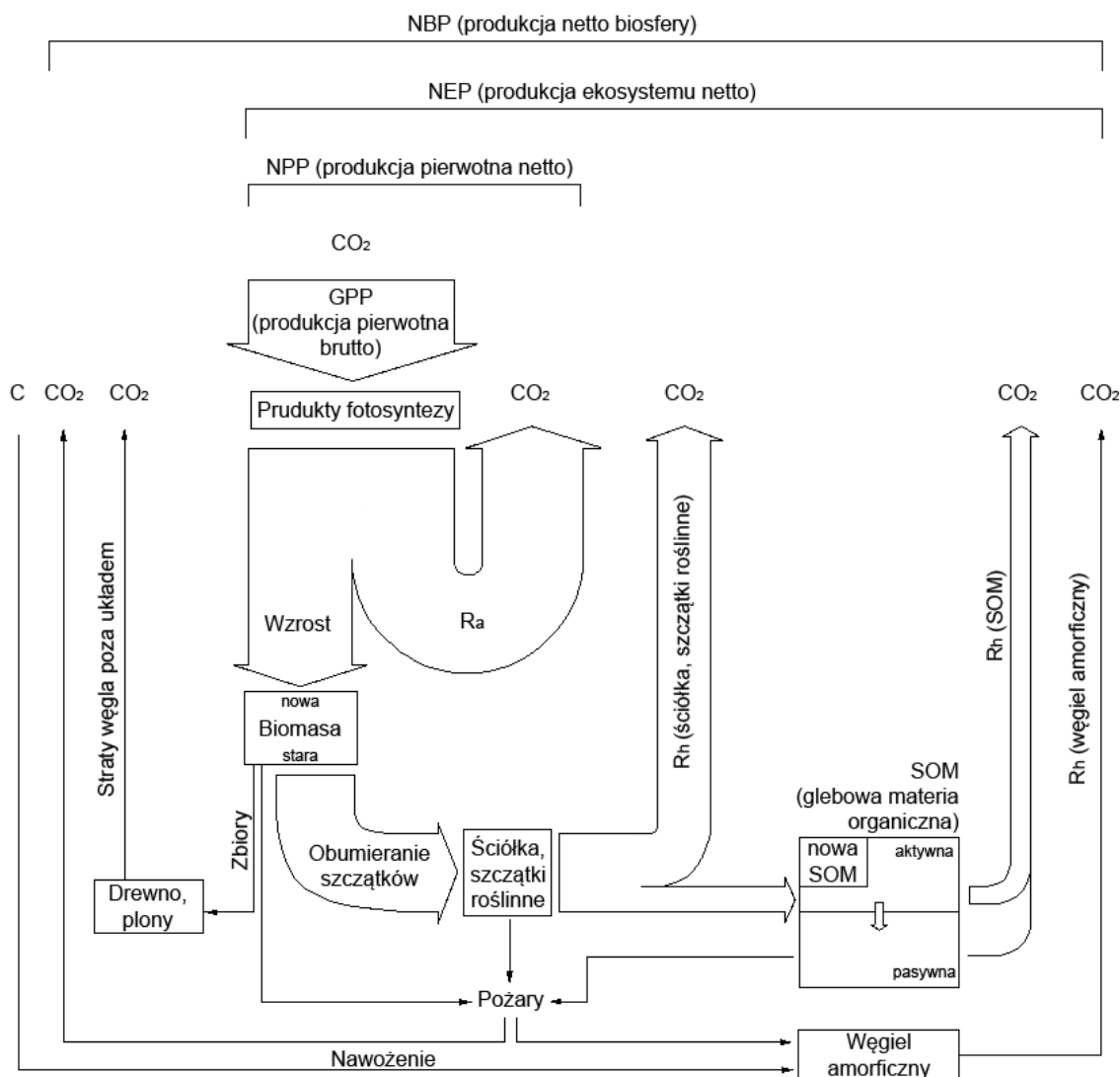
gdzie F [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] – strumień netto CO_2 mierzony na pewnej wysokości z_m nad poziomem gruntu, C – procesy spalania (ruch uliczny, zabudowania, emisja przemysłowa), R – całkowita respiracja ekosystemu miejskiego (respiracja gleb i cieków wodnych, rozpad odpadów i oddychanie ludności), GPP – produkcja pierwotna brutto biosfery miejskiej (ang. *Gross Primary Productivity*), reprezentująca asymilację CO_2 . Zgodnie z ogólnie przyjętą konwencją, znak dodatni strumienia CO_2 oznacza jego emisję do atmosfery, znak ujemny – pochłanianie. Poszczególne części powyższego bilansu opisane zostały w kolejnych podrozdziałach.

2.1. Rola biosfery w bilansie węglowym

Atmosferyczny dwutlenek węgla ulega asymilacji fotosyntetycznej w biosferze. Globalny strumień CO_2 do biosfery kontynentalnej estymowany jest na około 123 PgC rocznie. Z drugiej strony procesy respiracji i rozkładu materii organicznej w glebie w połączeniu z pożarami wydzielają do atmosfery rocznie około 118.7 PgC (szacowanie dla lat 2000-2009, IPCC, 2013). Strumień netto jest więc ujemny – globalnie biosfera pobiera więcej CO_2 z atmosfery niż go emituje (Rys. 2.2). Wraz z oceanem stanowi ona bufor spowalniający wzrost zawartości węgla w atmosferze.

Biosferyczna część cyklu węglowego została schematycznie przedstawiona na Rys. 2.3. Roślinność asymiluje CO_2 z atmosfery i poprzez fotosyntezę zamienia go w związki organiczne. Całkowita masa węgla zasymilowanego rocznie w roślinności nosi nazwę produkcji pierwotnej brutto (GPP). Część wytworzonych związków jest wykorzystana do budowy tkanek roślinnych, a część zostaje rozłożona z powrotem do CO_2 poprzez proces respiracji autotroficznej w celu uzyskania energii do procesów metabolicznych w komórkach. Różnica pomiędzy wydzielonym rocznie przez roślinność w wyniku respiracji autotroficznej węglem R_a a produkcją brutto GPP nosi nazwę produkcji pierwotnej netto (NPP , ang. *Net Primary Productivity*). Tkanki roślinne mają różny czas życia – średnio od kilku miesięcy do kilkudziesięciu lat. Martwa materia organiczna ulega rozkładowi przez mikroorganizmy bytujące w glebie. Heterotroficzna respiracja mikroorganizmów jest kolejnym po respiracji korzeniowej źródłem CO_2 . Żywe i martwe mikroorganizmy wraz ze szczątkami roślinnymi i zwierzęcymi tworzą glebową materię organiczną (SOM , ang. *Soil Organic Matter*). Stanowi ona duży rezerwuar węgla: globalnie jego wielkość szacowana jest na 1500-2400 PgC [IPCC, 2013]. Produkcja ekosystemu netto (NEP , ang. *Net Ecosystem Productivity*) charakteryzuje całkowitą wymianę węgla pomiędzy atmosferą i lokalnym ekosystemem, będąc sumą

produkcji roślinnej *NPP* i glebowej. Glebowe źródła CO_2 to obok respiracji autotroficznej korzeni roślin respiracja heterotroficzna organizmów glebowych oraz rozkład materii organicznej. Produkcja netto biosfery (*NBP*, ang. *Net Biome Production*) uwzględnia eksport materii organicznej poza ekosystem.

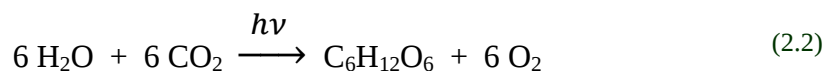


Rys. 2.3. Schemat biosferycznej części cyklu węglowego dla obszarów kontynentalnych. R_a – respiracja autotroficzna, R_h – heterotroficzna [Schulze i in. 2009, zmodyfikowano].

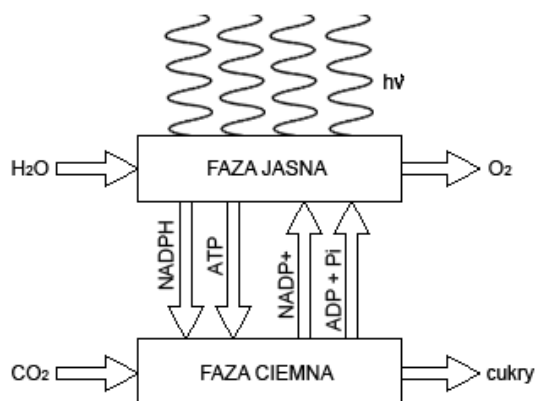
2.1.1. Asymilacja fotosyntetyczna CO_2

Fotosynteza jest procesem fizyko-chemicznym polegającym na przekształceniu energii świetlnej (promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego) w energię wiązań chemicznych (ATP i NADPH) w fazie jasnej, a następnie wykorzystaniu tych wysoko-energetycznych i redukujących związków do produkcji węglowodanów w fazie ciemnej, w której z powietrza asymilowany jest CO_2 (Rys. 2.4). Powstałe węglowodany stanowią podstawę tworzenia białek, cukrów i lipidów wchodzących w strukturę rośliny.

Rośliny wyższe prowadzą fotosyntezę tlenową. W takiej reakcji donorem elektronów i protonów jest woda, z której powstaje produkt uboczny fotosyntezy – cząsteczka O_2 uwalniana do atmosfery. Uproszczoną reakcję fotosyntezy tlenowej można przedstawić następująco:

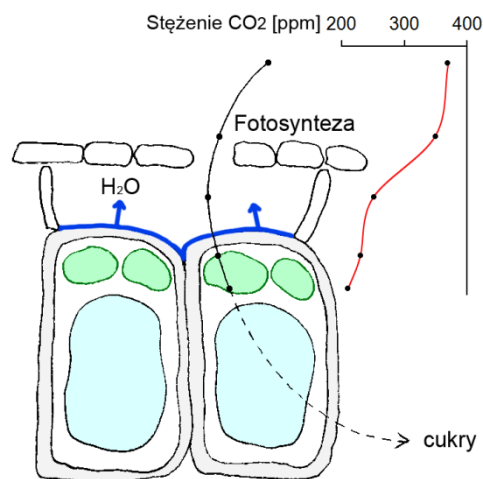


gdzie $h\nu$ – energia kwantu promieniowania słonecznego o częstotliwości ν . Proces ten polega więc na syntezie glukozy z węgla pobranego od sześciu cząsteczek CO_2 z wykorzystaniem wody i energii słonecznej. Faza jasna sterowana jest światłem dzięki obecności kompleksów zbierających światło, do których należą głównie chlorofile i karotenoidy. Energia świetlna w centrach reakcji wykorzystywana jest do separacji ładunku.



Rys. 2.4. Schemat przebiegu jasnej i ciemnej fazy fotosyntezy oraz najważniejsze związki chemiczne biorące udział w zachodzących procesach. Barwniki znajdujące się w roślinie absorbują światło z zakresu długości ok. 400-700 nm (promieniowanie aktywne fotosyntetycznie PAR, ang. *Photosynthetically Active Radiation*). Energia fotonów wykorzystana zostaje do uzyskania elektronów i protonów związanych następnie w nośnikach energii: NADPH i ATP. W fazie ciemnej energia zostaje uwolniona (z powstaniem niskoenergetycznych nośników energii NADP+ i ADP) i spożytkowana na asymilację CO_2 .

W fazie ciemnej ważnym substratem jest dwutlenek węgla, który na drodze dyfuzji jest transportowany z atmosfery do wnętrza aparatów szparkowych liścia (Rys. 2.5). W wyniku asymilacji CO_2 we wnętrzu aparatów szparkowych liścia jego stężenie maleje (wykres na Rys. 2.5).



Rys. 2.5. Schematyczny przekrój poprzeczny aparatu szparkowego liścia i otaczających go komórek wraz ze ścieżką dyfuzji CO_2 z atmosfery poprzez chloroplast (kolor zielony) i wakuole (kolor jasnoniebieski) i zmianami stężenia (wykres). Kolorem ciemnoniebieskim oznaczono powierzchnię parowania [Yakir, 2004].

Rośliny lądowe można podzielić na trzy podstawowe typy ze względu na sposób wiązania dwutlenku węgla w fotosyntezie: C_3 , C_4 , CAM oraz rośliny przejściowe $\text{C}_3\text{-C}_4$. U wszystkich organizmów fotosyntetycznych występuje enzym wiążący CO_2 , Rubisco (karboksylaza/oksydaza 1,5-bifosforilbulozy) regulujący tzw. cykl Calvina-Bensona. Pierwsze organizmy fotosyntetyczne funkcjonowały w warunkach beztlenowych i wysokiego stężenia CO_2 . Pojawienie się fotosyntezy tlenowej i udział Rubisco w procesie fotooddychania (jest to druga funkcja tego enzymu) skutkowało utratą ok. 25% związanego CO_2 . Podwyższenie temperatury i obniżenie stężenia CO_2 spowodowały ewolucję roślin C_3 w kierunku roślin C_4 . W roślinności C_3 za asymilację CO_2 odpowiedzialny jest wyłącznie cykl Calvina-Bensona, natomiast rośliny C_4 w celu zminimalizowania procesu fotooddycha-

nia rozwinęły dodatkowy mechanizm asymilacji CO₂, który pozwala na zwiększenie stężenia dwutlenku węgla w miejscu działania Rubisco i zwiększenie wydajności fotosyntezy. Fotosynteza C₄ jest najbardziej wydajnym procesem wiązania CO₂ [Byrt i in., 2011].

Pierwszym produktem asymilacji CO₂ w cyklu Calvina-Bensona jest związek trójwęglowy – kwas 3-fosfoglicerynowy (PGA). Rośliny przeprowadzające wyłącznie tego typu fotosyntezę nazwano roślinami typu C₃. Natomiast w roślinach C₄ pierwszym związkiem wytworzonym w wyniku asymilacji CO₂ jest związek czterowęglowy – kwas szczawiooctowy. Rośliny typu C₃ stanowią ok. 70% globalnej roślinności, głównie klimatu umiarkowanego. Około 23% całkowitej ziemskiej biomasy jest typu C₄ [Still i in., 2003]. Typowymi przedstawicielami roślinności C₄ występującej w klimacie umiarkowanym są kukurydza i proso. Roślinność CAM (ang. *Crassulacean Acid Metabolism*) nie występuje naturalnie w klimacie umiarkowanym. Przeprowadza ona fotosyntezę w warunkach skrajnie suchych z wykorzystaniem elementów zarówno cyklu Calvina jak i C₄ a jej przedstawicielem jest np. ananas.

2.1.2. Aktywność respiracyjna

Gleba nie jest środowiskiem homogenicznym. Przestrzeń między organicznymi i nieorganicznymi częściami materii wypełnia woda lub powietrze glebowe; w takim ekosystemie bytują różnorodne organizmy żywe.

Aktywność respiracyjna określa produkcję dwutlenku węgla w glebie, połączoną z pobieraniem tlenu z powietrza glebowego, poprzez szereg procesów związanych z respiracją tlenową i beztlenową roślin i organizmów glebowych oraz rozkładem glebowej materii organicznej. Wyprodukowany w glebie CO₂ jest następnie transportowany ku powierzchni.

Respiracja tlenowa jest na poziomie komórkowym złożonym procesem utleniania substratu (najczęściej glukozy) z uwolnieniem energii chemicznej w postaci enzymu ATP pożytkowanej później w procesach metabolicznych. Rozkład jednego mola glukozy w warunkach tlenowych dostarcza 2870 kJ energii [Luo i Zhou, 2006]. Aerobowy proces oddychania jest najbardziej rozpowszechniony. W glebie prowadzą go korzenie roślinne, pierwotniaki i większość bakterii.

Jeżeli ilość dostępnego tlenu jest mała, miejsce respiracji tlenowej zajmuje respiracja beztlenowa (anaerobowa). Substrat jest przekształcany w procesie fermentacji, którego produktem nie zawsze jest CO₂. Fermentację beztlenową prowadzą głównie organizmy gleb bagiennych i podmokłych, gdzie duża wilgotność idzie w parze z brakiem dostępu tlenu. Śladowe ilości dwutlenku węgla mogą powstać w procesie wietrzenia minerałów wchodzących w skład gleby. Procesy beztlenowe w porównaniu z respiracją tlenową modyfikują stężenie CO₂ w glebie w nieznacznym stopniu i większość opracowań je pomija [Luo i Zhou, 2006]. Oddychanie beztlenowe jest również dużo mniej wydajną metodą uzyskiwania energii [Gliński i in., 1983]. Wybrane reakcje chemiczne prowadzące do wytworzenia lub pochłaniania CO₂ w glebie zostały przedstawione w Tab. 2.1.

Tab. 2.1. Wybrane reakcje chemiczne prowadzące do modyfikacji stężenia CO₂ w glebie [Luo i Zhou, 2006].

Równanie sumaryczne reakcji	Opis
$C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$	Respiracja w warunkach tlenowych
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$	Fermentacja glukozy do etanolu w warunkach beztlenowych
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	Oksydacja metanu w warunkach beztlenowych

Wielkość aktywności respiracyjnej zależy od szeregu czynników, zarówno biotycznych jak i abiotycznych. Wykazano, że aktywność respiracyjna korzeni roślinnych jest liniową funkcją objętości części nadziemnej rośliny [Schüssler i in., 2000]. Zależność temperaturowa intensywności respiracji jest wykładnicza [Raich i Schlesinger, 1992; Fang i Moncrieff, 2001; Tang i in. 2003]:

$$R = a \cdot \exp(bT) \quad (2.3)$$

gdzie R – aktywność respiracyjna [$\text{mg CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$], T – temperatura [K], natomiast a [$\text{mg CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$] i b [K^{-1}] to parametry empiryczne niezależne od temperatury. Liczbowo zależność tą określa tzw. czynnik Q_{10} , opisujący zmianę aktywności respiracyjnej przy wzroście temperatury o 10°C :

$$Q_{10} = \frac{R_{T+10}}{R_T} \quad (2.4)$$

gdzie R_T i R_{T+10} to odpowiednio aktywność respiracyjna w temperaturach T i $T+10$ [Fang i Moncrieff, 2001]. Z równań 2.3 i 2.4 wynika związek pomiędzy czynnikiem Q_{10} i parametrem temperaturowym b :

$$Q_{10} = \exp(10b) \quad (2.5)$$

Wartość parametru Q_{10} mieści się w przedziale 1.3 – 3.3 z medianą około 2.4 (statystyka dla ponad 170 lokalizacji na świecie) [Raich i Schlesinger, 1992]. Późniejsze opracowania wskazują na zależność tego parametru od temperatury [Fang i Moncrieff, 2001; Xu i Qi, 2001], co jest szczególnie istotne ze względu na przewidywanie emisji CO_2 z gleb w ocieplającym się klimacie. Zależność aktywności respiracyjnej od temperatury z uwzględnieniem zmienności czynnika Q_{10} można wyrazić na przykład poprzez zmodyfikowane równanie Arrheniusa [Lloyd i Taylor, 1994] lub zależność wykładniczą typu $y = a(T-T_{\min})^b$ [Fang i Moncrieff, 2001]. Wszystkie stosowane modele dobrze reprezentują współzależność aktywności respiracyjnej i temperatury, choć nie oddają mechanizmów zachodzących procesów [Fang i Moncrieff, 2001].

Wpływ wilgotności gleby na aktywność respiracyjną wykazuje istnienie pewnej wartości maksymalnej, powyżej której ilość porów niezapełnionych wodą, z których mikroorganizmy i korzenie mogą czerpać tlen, jest niewystarczająca. W związku z tym maleje ilość wydzielanego dwutlenku węgla. Poniżej wartości maksymalnej aktywność respiracyjna rośnie wraz z wilgotnością w przybliżeniu liniowo [Gliński i in., 1983; Tang i in., 2006].

W zależności od rodzaju pokrywy roślinnej, wkład oddychania korzeniowego do całkowitej aktywności respiracyjnej wynosi 30-70%, podlegając zmianom sezonowym [Schüssler i in., 2000]. Pozostały odsetek stanowi komponent heterotroficzny, związany z aktywnością mikroorganizmów i mezofauny glebowej.

Glebową materię organiczną stanowią żywe i martwe mikroorganizmy wraz ze szczątkami roślinnymi i zwierzęcymi. Szczątki znajdują się w stanie dynamicznej równowagi w różnych stadiach rozkładu, począwszy od nowo dostarczonego materiału biologicznego po próchnicę [Gliński i in., 1983].

Mezofauna glebowa (dżdżownice, małe ssaki i różnorodne gatunki insektów) jest głównym motorem mieszania materii w glebie, które przyspiesza procesy rozkładu. W dłuższej skali czasowej udział w mieszaniu gleby mają również korzenie roślinne [Luo i Zhou, 2006]. Nowo dostarczona materia organiczna ulega rozkładowi poprzez mineralizację lub humifikację. Mineralizacja polega na przekształceniu związanych

organicznie pierwiastków – głównie węgla, azotu, fosforu i siarki – w proste związki nieorganiczne, takie jak dwutlenek węgla, metan, azotany, siarczany, fosforany. Proces przebiega z różnymi stałymi czasowymi w każdej postaci materii organicznej w glebie [Zech i in., 1997]. Jeżeli przebiega w warunkach tlenowych, nosi nazwę butwienia, a w jego wyniku powstają produkty pełnego utlenienia: CO_2 , H_2O , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- i inne. W przypadku niedoboru tlenu materia gnieje, wytwarzając CO_2 , H_2O , CH_4 i H_2S . Humifikacja jest bardziej złożona: składa się na nią szereg chemicznych i biochemicznych procesów wiodących do najbardziej stabilnej formy materii organicznej w glebie – substancji próchnicznych. Formowanie próchnicy jest bardziej długotrwałe niż mineralizacja – skala czasowa procesu humifikacji jest rzędu setek lat.

2.1.3. Transport gazów w środowisku glebowym

Transport gazów w glebie może następować w wyniku gradientu ciśnienia powietrza zawartego w glebie (adwekcja) lub stężenia (dyfuzja). W zależności od wilgotności i rodzaju gleby, udział każdego z procesów ulega zmianom, tym niemniej przeważającą rolę transportową w glebie pełni dyfuzja [Stępniewski i Gliński, 1984].

W wyniku aktywności respiracyjnej, pomiędzy glebą i atmosferą powstaje gradient stężenia CO_2 . Zgodnie z pierwszym prawem Ficka, w stanie ustalonym strumień CO_2 jest proporcjonalny do gradientu stężenia $\frac{\partial C}{\partial z}$ i skierowany w stronę malejącej jego wartości:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.6)$$

gdzie F – gęstość strumienia [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], D – współczynnik dyfuzji substancji w analizowanym ośrodku [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]. W stanie nieustalonym dyfuzję opisuje drugie prawo Ficka, łączące zmianę stężenia substancji w czasie $\frac{\partial C}{\partial t}$ z drugą pochodną przestrzenną stężenia substancji. W wersji jednowymiarowej prawo to ma postać:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

Współczynnik dyfuzji w danym ośrodku jest parametrem charakterystycznym gazów, zależnym od temperatury i ciśnienia. Wartość współczynnika dyfuzji CO_2 w powietrzu w warunkach referencyjnych (temperatura $T_0 = 20^\circ\text{C}$, ciśnienie $p_0 = 101,3 \text{ kPa}$) $D_{0,a}$ wynosi $0,147 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [Tang i in., 2003]; w zakresie temperatur $0-30^\circ\text{C}$ zmienia się on w przedziale $0,138 - 0,170 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Dyfuzja CO_2 w wodzie przebiega zdecydowanie wolniej: współczynnik dyfuzji jest cztery rzędy wielkości mniejszy niż dla powietrza [Stępniewski i Gliński, 1984].

W powietrzu glebowym prędkość transportu dyfuzyjnego jest kilkakrotnie mniejsza niż w atmosferze. Typowe wartości współczynnika dyfuzji w glebie względem współczynnika dyfuzji w powietrzu D/D_a mieszczą się w przedziale kilku setnych do kilku dziesiątych [Stępniewski i Gliński, 1984].

Parametr charakteryzujący przepuszczalność gazową gleby - porowatość powietrzna ε_a , czyli objętość przestrzeni wypełnionej powietrzem w glebie, jest różnicą porowatości całkowitej ε_0 (zdefiniowanej jako objętość przestrzeni niewypełnionej materią w jednostce objętości gleby [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$]) i wilgotności gleby θ_w (zdefiniowanej jako objętość wody w jednostkowej objętości gleby [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$]):

$$\varepsilon_a = \varepsilon_0 - \theta_w \quad (2.8)$$

Pory glebowe mogą być całkowicie lub częściowo wypełnione wodą glebową. Gleba może być także całkowicie pozbawiona wody. W każdym z wymienionych przypadków transport dyfuzyjny zachodzi z inną prędkością. Z tego względu w miejsce współczynnika dyfuzji D wygodniej jest stosować przepuszczalność P (ang. *Permeability*) [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], która bierze pod uwagę zawartość wody w porach glebowych [Stępniewski i Gliński, 1984; Bartyzel i in., 2013]. Najprostszy model przepuszczalności podaje jej liniową zależność od porowatości powietrznej ze współczynnikiem nachylenia opisującym krętość porów; bardziej złożone modele biorą pod uwagę zawartość różnych frakcji materii glebowej (gliny, piasku itd.) [Bartyzel i in., 2013].

Zgodnie z prawem zachowania masy, zmiana w czasie stężenia gazu w wyniku dyfuzji jest równa sumie strumienia dyfuzyjnego F [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] oraz produkcji Q i/lub pochłaniania S [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$] gazu w jednostkowej objętości gleby [Stępniewski i Gliński, 1984; Bartyzel i in., 2013]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial (C \cdot P)}{\partial z} \right] + Q - S \quad (2.9)$$

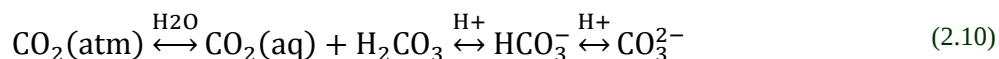
Każdy z podanych w powyższym równaniu czynników może podlegać zmianom w zależności od głębokości z . Przy założeniu stanu ustalonego lewa strona równania jest równa zero i dla zadanej funkcji produkcji $Q(z)$ istnieje analityczne rozwiązanie równania transportu [Hersterberg i Siegenthaler, 1991; Stern i in., 1999].

Analityczne rozwiązania równania transportu nie uwzględniają szeregu procesów, które w glebie modyfikują nie tylko stężenie, ale również skład izotopowy CO_2 . Przede wszystkim, model analityczny nie uwzględnia drugiego rodzaju transportu gazu w glebie – adwekcji. Adwekcyjny transport ma miejsce przy zmianach ciśnienia atmosferycznego. Modyfikacja równania transportu, uwzględniająca ten efekt została podana m.in. przez Stern i in. [1999]. Drugim mankamentem analitycznego rozwiązania równania dyfuzji jest założenie, że transport odbywa się w warunkach stanu ustalonego. Istnieją jednak sytuacje, w których transport nie odbywa się w stanie ustalonym. Na przykład, woda opadowa wnikać w głąb gleby zmienia jej porowatość. Duża ilość wody w glebie może także prowadzić do deficytu tlenu i w rezultacie zmiany aktywności respiracyjnej gleby [Stern i in., 1999]. Modele analityczne nie uwzględniają również zmienności parametrów gleby, takich jak temperatura i porowatość, z głębokością.

2.1.4. Źródła CO_2 w wodach powierzchniowych

Emisja CO_2 z rzek i strumieni stanowi istotny element globalnego obiegu węgla. Szacuje się, że globalnie rzeki dostarczają rocznie do atmosfery $1.80 \pm 0.25 \text{ PgC}$ [Raymond i in., 2013]. Węgiel w wodzie występuje w różnorodnych postaciach: rozpuszczonej materii organicznej (DOC), rozpuszczonego węgla nieorganicznego (DIC), rozdrobnionego materiału organicznego (ang. *POC*, *Particulate Organic Carbon*) i nieorganicznego (ang. *PIC*, *Particulate Inorganic Carbon*), jak i formie gazowej (rozpuszczony dwutlenek węgla i metan). Udział wód powierzchniowych w bilansie węglowym ekosystemów waha się pomiędzy kilku-kilkunastoma procentami całkowitej produkcji ekosystemu (NEP) i zależy między innymi od szerokości geograficznej, typu podłoża i topografii zlewni rzecznej [Zhou i in., 2013].

Atmosferyczny CO_2 w kontakcie z wodą ulega rozpuszczeniu, a następnie uwodnieniu do kwasu węglowego, który z kolei ulega dysocjacji. Jony węglanowe, kwas węglowy i rozpuszczony CO_2 wchodzi w skład rozpuszczonego węgla nieorganicznego (DIC):



Rozpuszczalność gazów w wodzie opisuje prawo Henry'ego, które mówi, że stężenie CO_2 jest w warunkach równowagowych proporcjonalne do ciśnienia parcjalego gazu nad powierzchnią cieczy:

$$[\text{CO}_2] = K_H \cdot p\text{CO}_2 \quad (2.11)$$

gdzie $[\text{CO}_2]$ – stężenie molowe dwutlenku węgla w wodzie [mol dm^{-3}], K_H – stała Henry'ego [$\text{mol dm}^{-3} \text{Pa}^{-1}$], $p\text{CO}_2$ – ciśnienie parcjale CO_2 nad powierzchnią wody [Pa]. Stała Henry'ego wyraża zdolność absorpcji gazu przez wodę i jest zależna od pH i temperatury.

Stężenie CO_2 w wodzie jest modyfikowane poprzez te same procesy, które występują na lądzie: fotosyntezę, respirację i rozkład materii organicznej. Dodatkowo wpływać może na niego dostarczanie wody opadowej, która zawiera mało węgla (np. Zhou i in., 2013) oraz rozpuszczanie skał węglanowych (np. Nimick i in., 2011). W związku z istnieniem źródeł CO_2 w dnie rzeczonym i w samej wodzie, woda pozostaje zazwyczaj w stanie przesycenia z uwagi na CO_2 [Raymond i in., 2013].

Strumień CO_2 z wody powstaje na skutek gradientu stężenia między powierzchniową warstwą i atmosferą:

$$F = k(C_{aq} - C_{air}) \quad (2.12)$$

gdzie F – gęstość strumienia CO_2 z wody do atmosfery [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], k – prędkość transferu [m s^{-1}], C_{aq} – stężenie CO_2 w fazie wodnej [$\mu\text{mol m}^{-3}$], C_{air} – stężenie CO_2 w wodzie znajdującej się w równowadze z atmosferą o danym stężeniu CO_2 [$\mu\text{mol m}^{-3}$] wyznaczone za pomocą prawa Henry'ego. Prędkość transferu k jest stałą wymiany CO_2 między fazą gazową i ciekłą, zależną od temperatury i zasolenia wody. Prędkość transferu jest proporcjonalna do tzw. liczby Schmidta (definiowanej jako stosunek współczynnika lepkości kinematycznej płynu i stałej dyfuzji):

$$\frac{k_{600}}{k_{\text{CO}_2}} = \left(\frac{600}{Sc(\text{CO}_2)} \right) \quad (2.13)$$

gdzie $Sc(\text{CO}_2)$ – liczba Schmidta dla dwutlenku węgla w danej temperaturze, k_{600} – wartość prędkości transferu dla $Sc = 600$. W przedziale temperatur wody $t \in 0-30^\circ\text{C}$ dla dwutlenku węgla wartość liczby Schmidta obliczana jest za pomocą równania wielomianowego w postaci $Sc = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.041320t^3$ [Wanninkhof, 1992].

Stała k_{600} jest jednym z parametrów charakteryzujących wody powierzchniowe, a jej wartości raportowane są dla różnych rodzajów zbiorników wodnych. Typowe wartości otrzymywane dla rzek o korycie powyżej 100m szerokości to $1.2 - 44.5 \text{ cm h}^{-1}$ [Alin i in., 2011], dla średniej wielkości rzek i strumieni $0.04 - 41.6 \text{ cm h}^{-1}$ [Raymond i in., 2013].

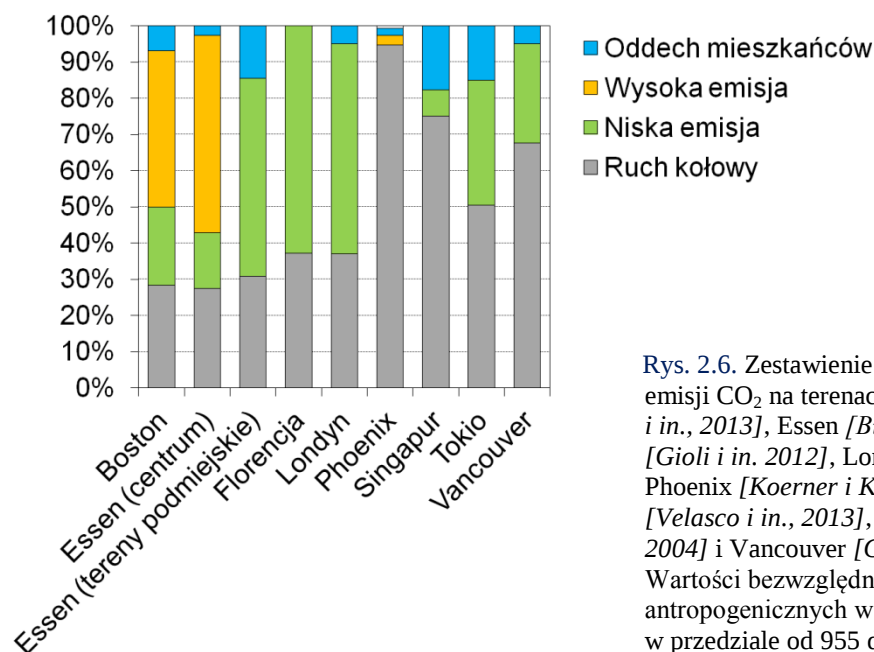
2.2. Antropogeniczne źródła CO_2

Na terenach miejskich obserwowane jest zwiększone stężenie CO_2 w atmosferze w porównaniu z obszarami nieurbanizowanymi (np. Pataki i in., 2003; Zimnoch i in., 2012; Moore i Jacobson, 2015). Przyczyną jest zagęszczenie przestrzenne źródeł CO_2 związanych ze spalaniem paliw kopalnych i zmiany użytkowania gruntów spowodowane urbanizacją. Dodatkowym źródłem emisji CO_2 są sami mieszkańcy.

Wśród źródeł dwutlenku węgla związanych ze spalaniem paliw kopalnych można wyróżnić trzy grupy: (i) tzw. wysoką emisję, do której zaliczają się zakłady elektrociepłowni i przemysłowe, produkujące duże ilości CO_2 ; (ii) tzw. niską emisję, związaną ze spalaniem węgla i gazu ziemnego w gospodarstwach domowych; i (iii) emisję pochodzącą od

ruchu kołowego. Udział procentowy poszczególnych typów emisji jest zróżnicowany w zależności od warunków klimatycznych i ekonomicznych. Jednakże można stwierdzić, że na terenach miejskich najbardziej znaczącym źródłem CO₂ jest ruch kołowy.

Zestawienie wartości udziałów procentowych antropogenicznych źródeł dwutlenku węgla w środowisku miejskim spotykanych w literaturze przedstawiono na Rys. 2.6. Zaprezentowane badania są wynikiem estymacji strumieni metodą inwentaryzacji (tzw. *bottom-up*) – przy znanych wartościach emisji jednostkowych i rozkładzie przestrzennym źródeł szacuje się strumień CO₂ na jednostkę powierzchni.

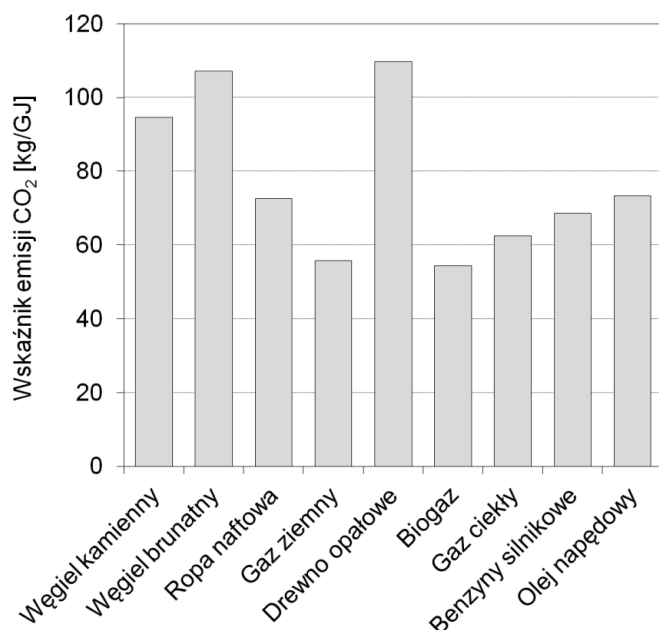


Rys. 2.6. Zestawienie antropogenicznych źródeł emisji CO₂ na terenach miejskich: Bostonu [Briber i in., 2013], Essen [Büns i Kuttler, 2012], Florencji [Gioli i in. 2012], Londynu [Helfter i in., 2011], Phoenix [Koerner i Klopatek, 2002], Singapuru [Velasco i in., 2013], Tokio [Moriwaki i Kanda, 2004] i Vancouver [Crawford i Christen, 2015]. Wartości bezwzględne całkowitych emisji antropogenicznych w wymienionych miastach leżą w przedziale od 955 do 50904 ton CO₂ na km² rocznie.

2.2.1. Emisja CO₂ ze spalania paliw kopalnych

Spalanie związków węgla jest reakcją utlenienia z emisją energii cieplnej, która następnie przetwarzana jest zgodnie z zapotrzebowaniem w energię elektryczną lub mechaniczną. Jeżeli spalaniu ulega czysty węgiel pierwiastkowy, utlenia się on do dwutlenku węgla, w przypadku niedostatecznej ilości dostępnego tlenu w miejsce dwutlenku węgla powstaje trujący tlenek węgla. W rzeczywistości węgiel kamienny zawiera oprócz postaci pierwiastkowej węgla wodę i związki organiczne, w skład których wchodzi pierwiastki takie jak siarka, tlen i azot. W wyniku spalania oprócz CO₂ powstają inne tlenki, w głównej mierze H₂O, SO₂, SO₃, NO oraz niepalny odpad w postaci pozostałości mineralnej (popiołu). Spalanie węgla kamiennego powoduje emisję średnio 95 kilogramów CO₂ na jeden gigadżul uzyskanej energii (Rys. 2.7).

Gaz ziemny stanowi mieszaninę metanu z innymi alkanami – etanem, propanem, butanem, wodą oraz śladowymi ilościami innych związków organicznych. Spalanie czystego metanu w warunkach tlenowych prowadzi do powstania dwutlenku węgla i wody zgodnie z sumaryczną reakcją $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Emisja CO₂ ze spalania gazu ziemnego wynosi średnio 56 kg na GJ uzyskanej energii, co sprawia, że jest on bardziej wydajnym paliwem od węgla kamiennego (Rys. 2.7).



Rys. 2.7. Wskaźniki emisji dwutlenku węgla przy spalaniu wybranych paliw kopalnych [KOBiZE, 2011].

Gaz w postaci płynnej (*LPG*, ang. *Liquid Petroleum Gas*), stosowany paliwo samochodowe i w domowych kuchenkach w budynkach niepodłączonych do sieci gazowej, stanowi mieszaninę propanu i butanu. Pod ciśnieniem atmosferycznym ma ona postać gazową, ulegając skropleniu w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu 2.2 atmosfery. Postać płynna jest bezpieczniejsza i bardziej wydajna dla transportu i przechowywania. Emisja CO₂ ze spalania *LPG* wynosi średnio 62 kg na GJ uzyskanej energii (Rys. 2.7).

Emisja CO₂ ze spalania paliw kopalnych zmienia się w różnych skalach czasowych: od dobowej, związanej z cyklem ruchu ulicznego po sezonową, związaną ze zmianami zapotrzebowania na energię cieplną i elektryczną w ciągu roku. Można również dostrzec różnice w emisji pomiędzy kolejnymi latami, które są wynikiem cieplejszych i chłodniejszych sezonów zimowych (np. Vesala i in., 2008; Crawford i Christen, 2015).

2.2.2. Inne źródła przemysłowe CO₂

Do pozostałych źródeł niezwiązanych z procesami biologicznymi jakie mogą występować na terenach zurbanizowanych należą produkcja cementu i wysypiska śmieci.

Bezpośrednia emisja dwutlenku węgla w przemyśle cementowym pochodzi z dekarbonizacji surowca – węglanu wapnia CaCO₃ do tlenku wapnia CaO. Stanowi ona 47% całkowitej emisji CO₂ przemysłu cementowego. Pozostały udział pochodzi ze spalania paliw kopalnych do uzyskania energii i w celach transportowych. Emisja CO₂ z polskiego przemysłu cementowego w 2000 roku wyniosła 3.1 GtC [Uliasz-Bocheńczyk i Mokrzycki, 2003].

Wysypiska śmieci reprezentują powrót węgla do atmosfery pobranego z niej poza terenem miasta. Po dostarczeniu odpadów na składowisko, rozpoczyna się ich rozkład w warunkach aerobowych z emisją dwutlenku węgla, a następnie stopniowo, w miarę zmniejszania dostępności tlenu, w warunkach anaerobowych, któremu towarzyszy emisja metanu. Końcowe produkty rozkładu odpadów, podobnie jak w glebie, stanowią celuloza, cukry i aminokwasy. Przyjmuje się, że dostarczony węgiel organiczny zostanie przekształcony w połowie w CH₄ i CO₂, ze śladowymi ilościami węglowodorów aromatycznych. W składowiskach zaopatrzonych w instalacje odzysku biogazu zebrany metan zostaje wykorzystany do pozyskiwania energii na miejscu poprzez spalanie lub jako paliwo.

W bilansach węglowych miast CO₂ z wysypisk śmieci rzadko brany jest pod uwagę ze względu na znikomy udział w całkowitych emisjach tego gazu. Badania w pustynnym

ekosystemie miasta Phoenix potwierdzają ten fakt – emisje ze składowisk odpadów stanowiły 0.5% całkowitych emisji CO₂ w tym mieście [Koerner i Klopatek, 2002].

2.2.3. Oddychanie ludności

Badania nad emisją CO₂ związaną z metabolizmem ludzi zamieszkujących tereny zurbanizowane wskazują, że sama ich obecność wpływa na bilans węglowy ekosystemu. Węgiel, który jest zwracany do atmosfery poprzez oddychanie ludzi nie jest z niej pobierany w mieście ponieważ zdecydowana większość żywności jest importowana. W skali globalnej ta składowa bilansu węglowego nie jest istotna, jednak w kalkulacjach lokalnych należy wziąć ją pod uwagę.

Ludzki oddech zawiera objętościowo około 4% dwutlenku węgla (np. *Moriwaki i Kanda, 2004*). Przy średnio 15 oddechach na minutę, każdy o objętości w przybliżeniu 500 mililitrów dla osoby dorosłej, wymianie w ciągu godziny ulega 450 litrów powietrza. W warunkach standardowych oznacza to strumień CO₂ związany z oddechem ludzkim równy około 0.8 mola CO₂ na osobę i na godzinę.

W badaniach ekosystemów miast oddychanie ludności w zdecydowanej większości przypadków nie jest brane pod uwagę jako część bilansu węglowego. W Londynie respiracja ludności stanowi około 5% całkowitych emisji CO₂, ulegając niewielkim wahaniom sezonowym; Helfter i in. [2011] założyli, że w obliczeniach bilansowych strumień związany z oddechem i produkcją netto ekosystemu (NEP) mają w przybliżeniu podobne wartości i przeciwne zwroty, wzajemnie się zerują. Koerner i Klopatek [2002] oszacowali strumień CO₂ związany z oddychaniem mieszkańców Phoenix (USA) na 31.5 mola na osobę dziennie, co stanowi 1.6% całkowitych emisji (naturalnych i antropogenicznych) w tym pustynnym mieście. Bardziej rozbudowany model metabolizmu szacuje tę wielkość na 21.4 mola na osobę dziennie [Prairie i Duarte, 2007]. W Bostonie strumień CO₂ związany z oddechem ludzkim wyniósł 2.6 mgC ha⁻¹ rok⁻¹, co stanowi 6% całkowitej emisji. W mniejszym Worcester, odległym do Bostonu o 60 kilometrów, strumień CO₂ z oddychania ludności wyniósł 0.03 do 0.3 mgC ha⁻¹ rok⁻¹ (0.3 – 2.6% całkowitych emisji) w zależności od gęstości zaludnienia dzielnic miasta [Briber i in., 2013]. W gęsto zaludnionym Singapurze 17% emisji CO₂ pochodzi od oddechu mieszkańców [Velasco i in., 2013]; w Tokio – od 17 do 38% w zależności od sezonu [Moriwaki i Kanda, 2004].

2.3. Mechanizmy transportu CO₂ w atmosferze terenu zurbanizowanego

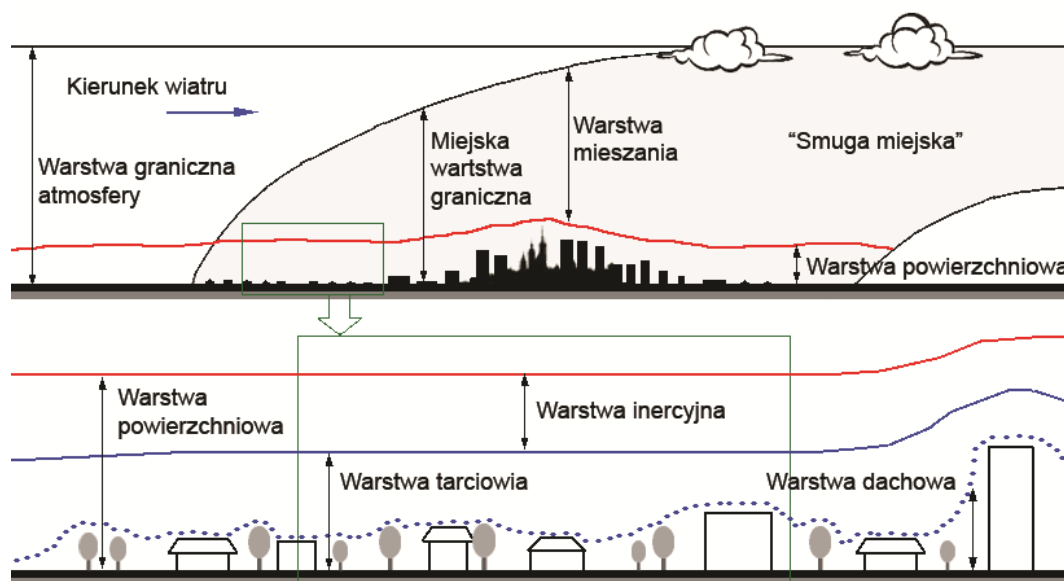
Transport dwutlenku węgla może następować w wyniku dyfuzji, adwekcji lub konwekcji. Dyfuzja molekularna ma znaczenie w warstwie bezpośrednio sąsiadującej z powierzchnią gleby. Mechanizm adwekcji związany jest z laminarnym przepływem powietrza i jako taki kierowany gradientem ciśnienia. Konwekcja wiąże się z turbulencjami w atmosferze.

Przydatnym narzędziem opisu mechanizmów transportu turbulencyjnego w warstwie granicznej atmosfery jest teoria podobieństwa Monina-Obuchowa, opisująca transport pędu, energii i masy w warstwie granicznej atmosfery. Transport turbulencyjny jest zależny od wartości czterech parametrów: wysokości, tzw. prędkości tarciowej, parametru wyporu i strumienia ciepła przy powierzchni ziemi. Profile pionowe średniej prędkości wiatru i średniej temperatury w zależności od wysokości opisane są przez tzw. funkcje uniwersalne, zależne jedynie od bezwymiarowego parametru wysokości (np. *Fortuniak, 2010*).

2.3.1. Struktura warstwy granicznej atmosfery na terenie miejskim

Najbliższa Ziemi część troposfery, znajdująca się pod bezpośrednim wpływem powierzchni, nosi nazwę warstwy granicznej atmosfery (ang. *ABL, Atmospheric Boundary Layer* lub *PBL, Planetary Boundary Layer*). Powyżej warstwy granicznej ukształtowanie powierzchni nie ma znaczącego wpływu na parametry atmosfery i wiatr jest w przybliżeniu geostroficzny (tzw. „wolna troposfera”). Wysokość warstwy granicznej atmosfery podlega wyraźnej dobowej zmienności. Nocą, gdy przy powierzchni nie ma konwekcyjnego ruchu powietrza, tworzy się tzw. stabilna warstwa graniczna. Jej wysokość sięga kilkuset metrów; powyżej znajduje się obszar resztkowej turbulencji – pozostałość po ruchu powietrza z dnia poprzedniego. Wraz ze wschodem słońca pojawia się konwekcja – rozgrzewane powietrze unosi się w górę przełamując stabilną warstwę nocną i sięga kilku kilometrów wysokości. Jest to warstwa mieszania, w której w ciągu dnia następuje intensywna wymiana powietrza, w związku z tym parametry meteorologiczne nie zmieniają się z wysokością. Po zachodzie słońca pozostaje po niej warstwa resztkowej turbulencji, a przy powierzchni tworzy się stabilna warstwa graniczna.

W złożonym terenie miejskim warstwa graniczna atmosfery ulega modyfikacji. Napływające nad cieplejszy teren zurbanizowany powietrze ulega ogrzaniu [Bokwa, 2009] i wytwarza się tzw. smuga miejska, niosąca wraz z ogrzaniem powietrzem wyemitowane na terenie miasta zanieczyszczenia [Fortuniak, 2010]. Obecność zabudowań miejskich modyfikuje również profil prędkości wiatru – ruch powietrza zaburzony jest poprzez interakcje z budynkami i innymi przeszkodami terenowymi (Rys. 2.8).



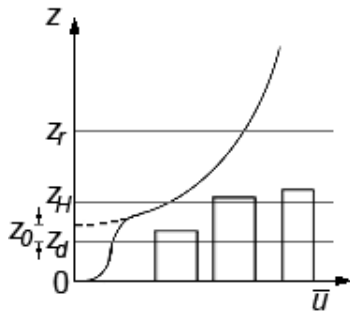
Rys. 2.8. Wpływ urbanizacji na warstwę graniczną atmosfery w mezoskali (górna część ryciny) i skali lokalnej (powiększenie). Skala wysokości nie została zachowana [Oke, 2006].

Przypowierzchniową część miejskiej warstwy granicznej można konceptualnie podzielić na warstwę tarciovą i leżącą ponad nią warstwę inercyjną. Najniżej położona warstwa miejskiej warstwy granicznej, rozciągająca się od powierzchni gruntu do wysokości budynków (z_H) nosi nazwę warstwy dachowej. Procesy zachodzące w tej warstwie są krótkotrwałe i reprezentują mikroskalę przestrzenną. Powietrze oddziałujące bezpośrednio z powierzchnią jest mieszane przez turbulencje i transportowane powyżej – do warstwy tarciovej. W warstwie tarciovej następuje dalsze turbulencyjne mieszanie powietrza. Wysokość tej warstwy (z_r) w miejskim ekosystemie mieści się w przedziale od 1.5 do kilku

grubości warstwy dachowej z_H [Fortuniak, 2010; Oke, 2006]. Powyżej niej znajduje się warstwa inercyjna. Zgodnie z teorią Monina-Obuchowa zmiany średniej wartości poziomej prędkości wiatru z wysokością w warstwie inercyjnej można wyrazić wzorem (np. Oke, 2006):

$$\overline{u(z)} = \frac{u_*}{k} \left[\ln \left(\frac{z - z_d}{z_0} \right) + \Psi_M(z/L) \right] \quad (2.14)$$

gdzie u_* jest prędkością tarcia [m s^{-1}], k – stałą Karmana (0.40), z_d – wysokością przesunięcia [m], z_0 – aerodynamicznym współczynnikiem szorstkości terenu [m], L – długością Obuchowa [m], $\Psi_M(z/L)$ – bezwymiarową funkcją opisującą wpływ warunków stabilności atmosfery na kształt profilu prędkości wiatru ($\Psi_M = 0$ dla neutralnej stratyfikacji). Typowy profil prędkości wiatru na terenie miejskim został przedstawiony na Rys. 2.9. Parametry z_0 , z_d , L i u_* stanowią kluczowe wielkości w teorii Monina-Obuchowa.



Rys. 2.9. Zależność średniej poziomej prędkości wiatru $\bar{u}$ na terenie zurbanizowanym od wysokości z w warunkach neutralnych: linia przerywana – ekstrapolacja profilu logarytmicznego, linia ciągła – profil rzeczywisty. Objasnienia symboli: z_H – średnia wysokość budynków (wysokość warstwy dachowej), z_r – wysokość warstwy tarciowej, z_d – wysokość przesunięcia, z_0 – aerodynamiczny współczynnik szorstkości [Oke, 2006].

Prędkość tarcia u_* jest wielkością skalującą w teorii podobieństwa prędkość wiatru. Stanowi ona miarę turbulentnego strumienia pędu przy powierzchni Ziemi, wyrażaną poprzez wartości średnie kowariancji składowych poziomych (u i v) prędkości wiatru ze składową pionową (w):

$$u_*^2 = \sqrt{(\overline{u'w'})_{z=0}^2 + (\overline{v'w'})_{z=0}^2} \quad (2.15)$$

gdzie w zapisie skróconym $u'w' = \text{cov}(u, w)$ – kowariancja zmiennych u i w .

Wysokość przesunięcia z_d jest taką wysokością nad poziomem gruntu, dla której pionowy profil prędkości wiatru jest logarytmiczny bez zaburzeń związanych z zabudowaniami (linia przerywana na Rys. 2.9). W zależności od gęstości rozkładu elementów powierzchni, wartość z_d należy do przedziału pomiędzy 0.5 i 0.8 wysokości warstwy dachowej z_H [Oke, 2006].

Wartości aerodynamicznego współczynnika szorstkości z_0 zgodnie z tzw. klasyfikacją Davenporta [Oke, 2006] zawierają się w przedziale od 10 cm (otwarty teren z rzadko rozmieszczonymi przeszkodami) do 2 m (teren centrum miasta z gęstą zabudową).

Długość Obuchowa L jest wielkością skalującą odległość w teorii podobieństwa Monina-Obuchowa i wyraża się wzorem:

$$L = - \frac{\overline{\theta_v} u_*^3}{gk(\overline{w'\theta_v'})_{z=0}} \quad (2.16)$$

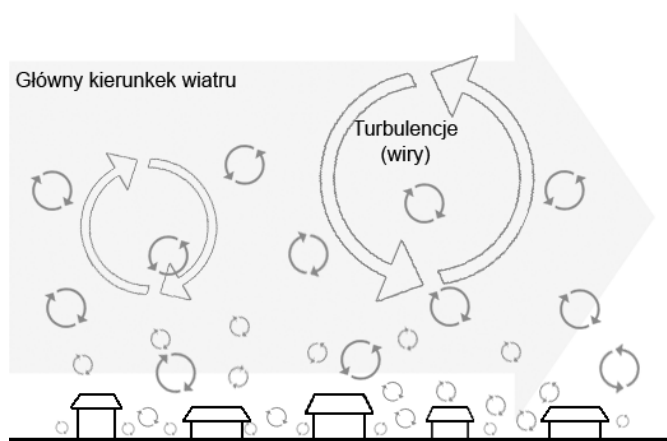
gdzie g jest przyspieszeniem ziemskim, θ_v – wirtualną temperaturą potencjalną, $\overline{w'\theta_v'} = Q_H$ – turbulentnym strumieniem ciepła jawnego. Wartość długości Obuchowa decyduje o warunkach stabilności atmosfery: dla warunków równowagi chwiejnej przyjmuje wartości

ujemne, równowagi stałej – dodatnie, dla warunków neutralnych (równowaga obojętna) przyjmuje wartości bardzo duże lub bardzo małe (Tab. 2.2).

Tab. 2.2. Wartości parametrów L , u_* oraz grubości warstwy mieszania dla różnych warunków stratyfikacji atmosfery [Kljun i in., 2004; T. Vesala, informacja ustna].

Warunki równowagi		L [m]	Orientacyjna wartość u_* [m s ⁻¹]	Orientacyjna wysokość warstwy granicznej [m]
N	Neutralna	$ L > 10^5$	0.5	1000
U	Chwiejna	$-10^5 \leq L \leq -100$	0.2 – 0.3	1200 – 2000
VU	Bardzo chwiejna	$-100 < L < 0$		
VS	Bardzo trwała	$0 < L < 10$	0.3 – 0.4	200 – 800
S	Trwała	$10 \leq L \leq 10^5$		

Transport substancji w warstwie granicznej może następować poprzez adwekcję – przepływ poziomy lub konwekcję – przepływ turbulentny (Rys. 2.10). Dyfuzja molekularna ma niepomijalne znaczenie jedynie w najbliższej gruntu, kilkucentymetrowej warstwie powietrza. W skali kilkunastu-kilkudziesięciu metrów wysokości nie ma potrzeby jej uwzględnienia.



Rys. 2.10. Wizualizacja transportu substancji w warstwie granicznej atmosfery. Główny kierunek wiatru jest wynikiem transportu adwekcyjnego, turbulencje wynikają z konwekcji [Burba i Anderson, 2010].

2.3.2. Transport turbulentny w atmosferze

Procesy zachodzące w warstwie granicznej atmosfery opisywane są przez klasyczne prawa mechaniki: prawo zachowania pędu (wyrażane przez równanie Naviera-Stokesa dla ośrodków ciągłych), prawo zachowania masy (wyrażane przez równanie ciągłości) i prawo zachowania energii (wyrażone poprzez bilans cieplny) [Fortuniak, 2010].

Prawo zachowania dla dowolnego skalaru lub wektora ξ w atmosferze można w postaci ogólnej zapisać w następujący sposób [Foken i in., 2012] :

$$\frac{\partial(\rho_a \xi)}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{u} \rho_a \xi) + K_\xi \Delta(\rho_a \xi) = S_\xi \quad (2.17)$$

gdzie $\vec{u}$ – wektor prędkości wiatru, $\vec{\nabla}$ – operator dywergencji, Δ – Laplasjan, ρ_a – gęstość (suchego) powietrza, K_ξ – współczynnik dyfuzji skalaru (wektora) ξ w powietrzu, S_ξ – jego źródło. Pierwszy człon równania $\frac{\partial(\rho_a \xi)}{\partial t}$ to szybkość zmian analizowanej wielkości, drugi $\vec{\nabla}(\vec{u} \rho_a \xi)$ opisuje transport tej wielkości w atmosferze, trzeci $K_\xi \Delta(\rho_a \xi)$ – dyfuzję. Prawa strona równania stanowi sumę źródeł wielkości ξ poza atmosferą, zarówno dodatnich, emitujących ją do atmosfery, jak i ujemnych, pochłaniających ją z atmosfery. Dla dwutlenku węgla zmienną ξ jest jego frakcja molowa c , a równanie 2.17 przyjmuje postać:

$$\frac{\partial(\rho_a c)}{\partial t} + \vec{V}(\vec{u} \rho_a c) = S_c \quad (2.18)$$

Ze względu na losowy charakter turbulencji do ich opisu stosuje się metody statystyczne. Przebieg czasowy parametru ξ można traktować jako superpozycję składowej wolnozmiennnej, której przybliżeniem jest wartość oczekiwana $E(\xi)$ i fluktuacji ξ' (tzw. rozkład Reynoldsa [Reynolds, 1895]):

$$\xi(t) = E(\xi) + \xi' \quad (2.19)$$

Składowa wolnozmienna może być w stanie ustalonym traktowana jako stała i w związku z tym obliczana za pomocą średniej arytmetycznej $\bar{\xi}$ w odpowiednio dobranym przedziale czasowym, natomiast fluktuacje opisywane są wariancją.

Strumień substancji (odpowiadający drugiemu składnikowi sumy w równaniu 2.18) można przedstawić jako iloczyn prędkości transportu (pionowej składowej prędkości wiatru) i frakcji molowej c substancji, przemnożony przez średnią gęstość powietrza ρ_a i uśredniony w czasie:

$$F_c = \overline{\rho_a w c} \quad (2.20)$$

Każda z występujących w powyższym równaniu wielkości podlega rozkładowi Reynoldsa. Przy pominięciu fluktuacji gęstości powietrza w czasowym przedziale uśredniania i założeniu, że w tym przedziale czasowym średni pionowy strumień jest równy zeru, strumień masy jest kowariancją stężenia i pionowej prędkości wiatru, przemnożoną przez wartość średnią gęstości powietrza (np. Burba i Anderson, 2010):

$$F_c = \overline{\rho_a w' c'} \quad (2.21)$$

W celu uniknięcia niejasności podczas omawiania zagadnień związanych ze strumieniem CO₂, należy pamiętać o różnicy pomiędzy pojęciami strumienia a gęstością strumienia. Strumień CO₂ wyrażany jest w molach na jednostkę czasu, natomiast gęstość strumienia – w molach na jednostkę czasu i jednostkowe pole powierzchni. W dalszej części pracy wykorzystywana jest wyłącznie druga wspomniana wielkość, więc w każdym jej miejscu określenie strumień należy rozumieć jako gęstość strumienia.

Rozdział 3. Izotopy stabilne CO₂ w badaniach ekosystemów

Pierwiastki w naturze występują w odmianach izotopowych, różniących się jedynie liczbą neutronów w jądrze. Zdecydowana większość izotopów naturalnych jest stabilna. Różnią się masą – ich makroskopowe własności chemiczne i fizyczne są niemal nierozróżnialne. Ta cecha powoduje, że stają się nieocenionym narzędziem w badaniu procesów fizycznych i chemicznych w różnych dziedzinach nauki. W szczególności, wykorzystanie trwałych izotopów węgla pozwoliło odkryć procesy towarzyszące asymilacji CO₂ podczas fotosyntezy [Farquhar i in., 1989], izotopy tlenu posłużyły do prześledzenia genezy tlenu powstającego w jej wyniku [Guy i in., 1993]; charakterystyczna sygnatura izotopowa węgla w paliwach kopalnych pozwala na badanie antropogenicznego wkładu w rosnące stężenie CO₂ w atmosferze (np. Revelle i Suess, 1957; Kuc i in., 2003).

3.1. Frakcjonowanie izotopowe

Istnienie izotopowych odmian pierwiastków po raz pierwszy zostało zaobserwowane w 1911 r. [Soddy, 1922]. Skonstruowanie spektrometru masowego trzy dekady później [Nier, 1947 za Yakir, 2004] rozpoczęło epokę szerokiego wykorzystania izotopów pierwiastków w badaniach środowiska.

Izotopy pierwiastków rozróżniane są poprzez ich masy atomowe, np. ¹²C, ¹³C, ¹⁴C dla izotopów węgla. W zależności od miejsca i formy występowania danego pierwiastka, w naturze spotyka się różne stężenia jego izotopów: węgiel występujący w atmosferze pod postacią dwutlenku ma inny skład izotopowy niż uwięziony w postaci paliw kopalnych lub rozpuszczony w oceanie. Przyczyną tej zmienności są drobne różnice w fizykochemicznych właściwościach cząstek o różnej masie, a w przypadku izotopów nietrwałych, takich jak radiowęgiel ¹⁴C, również ich rozpad promieniotwórczy.

Z reguły abundancja cięższego izotopu jest dużo mniejsza od abundancji izotopu lżejszego. Przykładowo, na tysiąc molekuł węgla ¹²C przypada około jedenastu molekuł węgla ¹³C (Tab. 3.1). Pomiar bezwzględnej wartości stężenia izotopowego jest w związku z tym trudny i obarczony dużą niepewnością. W związku z tym wykonuje się pomiary stosunku *R* izotopu cięższego do izotopu lżejszego, np. stosunek izotopowy dla węgla ¹³C: $^{13}R = ^{13}C / ^{12}C$. Stosunku izotopowego nie należy utożsamiać ze stężeniem – w mianowniku znajduje się ilość molekuł jedynie najbardziej rozpowszechnionego izotopu ¹²C, natomiast stężenie izotopowe [¹³C] definiowane jest poprzez stosunek ¹³C i sumy ¹²C + ¹³C + ¹⁴C.

Tab. 3.1. Abundancja izotopów naturalnych węgla [Atomic Weights of the Elements, 2003].

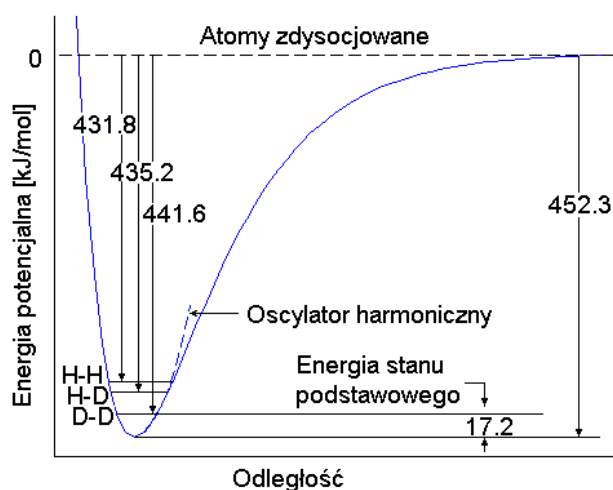
Izotop węgla	Abundancja, %
¹² C	98.938
¹³ C	1.078
¹⁴ C	<10 ⁻¹²

Przy zapisie bardzo małych wartości stosunków izotopowych powszechnie używana jest tzw. notacja delty:

$$\delta = \frac{R_{\text{próbki}} - R_{\text{standardu}}}{R_{\text{standardu}}} \quad [\times 1000 \text{ ‰}] \quad (3.1)$$

Wielkość delta podaje względne odchylenie stosunku izotopowego w mierzonej próbce od analogicznego stosunku izotopowego w międzynarodowo akceptowanym wzorcu. Wyraża się ją w promilach (‰). Oryginalnym pierwotnym standardem izotopowym dla węgla był węglan wapnia z formacji *Pee Dee Belemnite* w Stanach Zjednoczonych, od którego nazwano skalę izotopową *PDB*. W jego zastępstwie opracowano wzorzec w postaci kalcytu o nazwie *NBS-19*, który uległ wyczerpaniu w 2015 roku. Obecnie pierwotnym standardem izotopowym jest dystrybuowany przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Wiedniu kalcyt *IAEA-603*. Drugi wzorzec dla skali *VPDB* (*Vienna PDB*) posiada odmienny skład izotopowy niż standardy pierwotne, co umożliwia dwupunktową kalibrację skali *VPDB*. Jest to węglan litu o nazwie pochodzącej od jego twórcy *LSVEC – Lithium Svec*.

Różnica mas pomiędzy izotopami tego samego pierwiastka prowadzi do zmiany mobilności oraz energii wiązania molekuł (Rys. 3.1). Prowadzi to do ich nierównomiernego udziału w procesach chemicznych oraz transportu. Efekt ten nosi nazwę frakcjonowania izotopowego. Może on zachodzić w warunkach ustalonych (tzw. frakcjonowanie równowagowe) lub nieustalonych (tzw. frakcjonowanie kinetyczne).



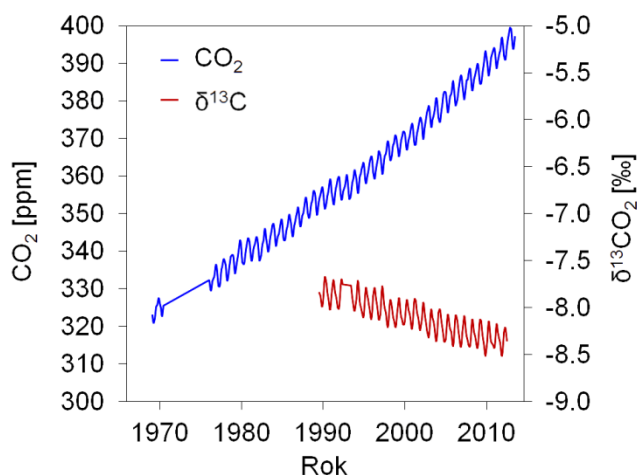
Rys. 3.1. Energia wiązania dwuatomowej cząsteczki złożonej z różnych izotopów wodoru. Energia stanu podstawowego dla cząsteczki H₂ jest wyższa niż cząsteczki D₂ – mniej energii potrzeba dostarczyć, by zerwać wiązanie lżejszego izotopowo wodoru [Richet i in., 1977].

Zjawisko frakcjonowania izotopowego ilościowo opisywane jest przez współczynnik frakcjonowania, który jest ilorazem stosunków izotopowych substancji w dwóch fazach *a* i *b* procesu: $\alpha_{a-b} = R_b/R_a$. Ponieważ efekty frakcjonowania są bardzo małe, wartość współczynnika α jest zwykle bardzo bliska jedności. W związku z tym do opisu frakcjonowania przyjęto wartość jego odchylenia od jedności: $\varepsilon = \alpha_{a-b} - 1$, w zależności od znaku nazwane wzbogaceniem ($\varepsilon > 0$) lub zubożeniem ($\varepsilon < 0$) izotopowym i ze względu na małe wartości podobnie jak δ podawane w promilach.

Równowagowe frakcjonowanie izotopowe występuje w procesach przebiegających w warunkach równowagi termodynamicznej. Teoria kwantowa pozwala obliczyć wartość współczynnika frakcjonowania równowagowego z rozkładu Boltzmanna [Richet i in., 1977]. Kinetyczne frakcjonowanie izotopowe związane jest głównie z różnicą mas cząsteczek. Przy założeniu gazu doskonałego, średnia energia kinetyczna cząsteczek jest równa $\frac{1}{2}mv^2$ (gdzie *m* – masa cząsteczki, *v* – średnia prędkość). Konieczność zachowania jej wartości stałej oznacza, że cięższe molekuly będą poruszać się wolniej. Jest to przyczyna frakcjonowania w procesie dyfuzji. W biologicznych procesach jednokierunkowych, takich jak fotosynteza, również występuje kinetyczne frakcjonowanie izotopowe: reakcje chemiczne zachodzą szybciej dla izotopów lżejszych, które posiadają mniejszą energię dysocjacji (Rys. 3.1).

Przydatność izotopów trwałych w badaniach środowiska nie podlega wątpliwości. Badania stosunków izotopowych w różnorodnych formach występowania pierwiastka pozwalają śledzić jego obieg w przyrodzie; badanie zmienności czasowej, zarówno krótko-,

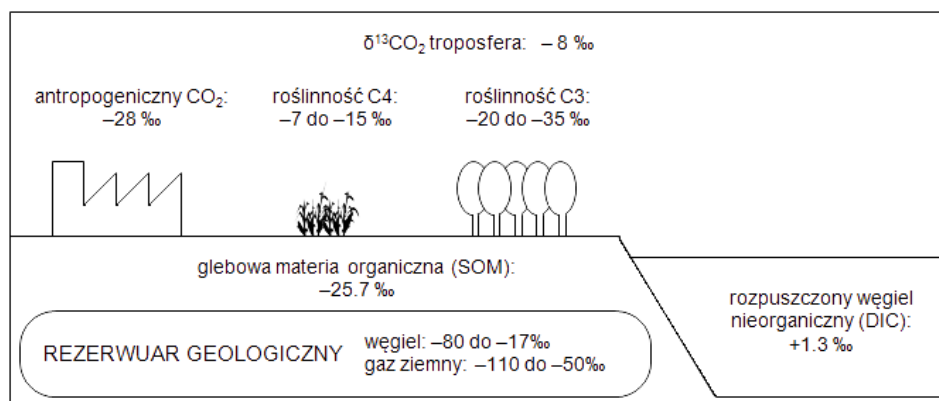
jak i długoterminowej pozwala na lepsze poznanie praw i procesów w środowisku. Zmieniający się wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w atmosferze skład izotopowy węgla w tym gazie (Rys. 3.2) przemawia za antropogeniczną genezą tego wzrostu (tzw. efekt Suessa [Keeling i in., 2011]). Skład izotopowy wody uwięzionej w rdzeniach lodowych pełni rolę wskaźnika zmian temperatury atmosfery w przeszłości [Petit i in., 1999].



Rys. 3.2. Zmienność sezonowa stężenia i składu izotopowego atmosferycznego dwutlenku węgla mierzona w obserwatorium na Mauna Loa. Sporządzono na podstawie danych NOAA [Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/)].

3.2. Węgiel-13

Różnorodność procesów fizycznych, chemicznych i biochemicznych w jakich bierze udział węgiel powoduje zróżnicowanie stosunku izotopowego ¹³C/¹²C pomiędzy jego rezerwuarami. Typowe wartości sygnatury węgla w rezerwuarach wpływających znacząco na skład CO₂ w atmosferze zostały przedstawione na Rys. 3.3.

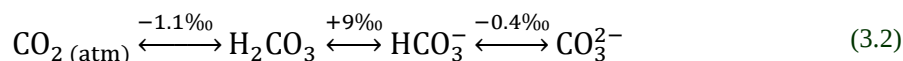


Rys. 3.3. Sygnatura izotopowa węgla w rezerwuarach wpływających na skład izotopowy atmosferycznego CO₂ [Yakir, 2004; Zazzeri i in., 2016].

Obecnie przyjmuje się $\delta^{13}\text{C}$ w atmosferycznym dwutlenku węgla równą -8‰ jednak ze względu na dodawanie zubożonego w ten izotop CO₂ pochodzącego ze spalania paliw kopalnych stopniowo wartość ta maleje. Podobnie do stężenia, skład izotopowy węgla w atmosferycznym CO₂ podlega zmianom sezonowym o amplitudzie około 0.6 promila, odzwierciedlając fluktuacje związane z aktywnością biosfery. Efekt ten jest zdecydowanie słabiej widoczny na południowej hemisferze, gdzie powierzchnia lądów, a więc i biosfery jest mniejsza niż na północnej. Same wartości $\delta^{13}\text{CO}_2$ również różnią się pomiędzy północną i południową hemisferą, podążając za gradientem stężenia CO₂: lżejszy izotopowo dwutlenek węgla w atmosferze północnej hemisfery jest efektem dostarczania zubożonego w ¹³C węgla poprzez spalanie paliw kopalnych. Różnica – zarówno w stężeniu, jak i w składzie

izotopowym – rośnie z czasem proporcjonalnie do emisji CO₂, którego największe źródła także znajdują się na półkuli północnej [Keeling i in. 2011].

Interakcje pomiędzy atmosferą i pozostałymi naturalnymi rezerwuarami węgla – oceanem i biosferą, wpływają na skład izotopowy atmosferycznego CO₂. Strumień z atmosfery do oceanu wynikający z wymiany gazowej zachodzącej na powierzchni wynosi 80 GtC rocznie; równoważony jest przez strumień o przeciwnym zwrocie i wartości 78.4 GtC rocznie [IPCC, 2013]. Transportowany z atmosfery do wody w procesie dyfuzji CO₂ dołącza do rezerwuaru nieorganicznego węgla rozpuszczonego w oceanie (DIC). Zostaje uwodniony do kwasu węglowego (H₂CO₃). Kwas węglowy ulega dysocjacji do węglanów: HCO₃⁻ a następnie CO₃²⁻. Wartości współczynników równowagowego frakcjonowania izotopowego węgla w kolejnych zachodzących procesach (w temperaturze 25°C) przedstawiają się następująco:



Proces asymilacji CO₂ przez biosferę przebiega z dyskryminacją cięższego izotopu, wzbogacając atmosferyczny CO₂ w ¹³C. Sygnatura izotopowa roślinności typu C3 jest odmienna niż roślinności typu C4 – synteza cukrów odbywa się w każdej z nich z innym współczynnikiem frakcjonowania równowagowego. Wśród procesów wpływających na skład izotopowy węgla podczas asymilacji należy wymienić dyfuzję CO₂ do i wewnątrz aparatów szparkowych liścia oraz w wodzie, syntezę cukrów za pomocą enzymów Rubisco w roślinności C3 i PEP-c w roślinności C4. Całkowita wartość dyskryminacji fotosyntetycznej węgla zależy od poszczególnych współczynników frakcjonowania oraz ciśnień parcyjnych CO₂ w atmosferze i wewnątrz komórek liścia [Farquhar i in., 1989]. Odmienne frakcjonowanie w procesie fotosyntezy C3 i C4 prowadzi do różnych wartości δ¹³C w biomase: sygnatura węgla związanego w roślinności typu C3 mieści się w przedziale od -20 do -35‰, a typu C4 od -7 do -15‰.

Rozkład materii organicznej produkuje CO₂ o sygnaturze zdeterminowanej przez skład izotopowy materii. W stanie ustalonym δ¹³C w dwutlenku węgla opuszczającym glebę (tzn. w strumieniu) jest równa δ¹³C dwutlenku węgla, który w niej powstaje.

3.3. Izotopowy bilans masy

Mieszanie dwutlenku węgla emitowanego z określonego źródła (np. gleby) z atmosferycznym CO₂ prowadzi do zmiany składu izotopowego mieszaniny. Takie mieszanie dwuskładnikowe można opisać przy pomocy równań 3.3a (stężeniowy bilans masy) i 3.3b (izotopowy bilans masy):

$$C_{\text{mix}} = C_{\text{atm}} + C_{\text{src}} \quad (3.3a)$$

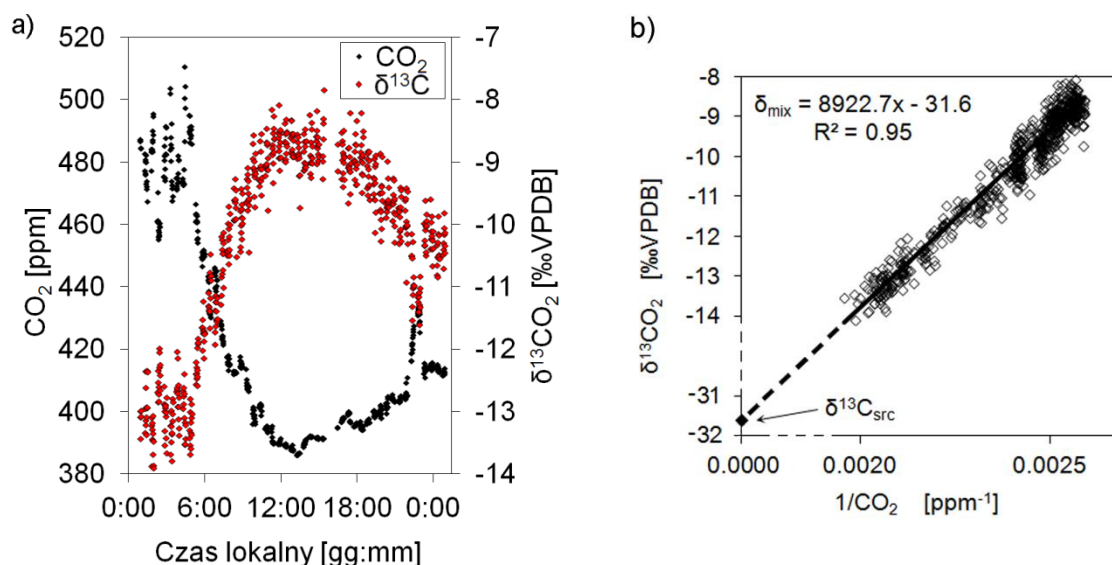
$$C_{\text{mix}} \delta_{\text{mix}} = C_{\text{atm}} \delta_{\text{atm}} + C_{\text{src}} \delta_{\text{src}} \quad (3.3b)$$

gdzie C_{atm} , C_{src} , C_{mix} – stężenia CO₂ w powietrzu atmosferycznym, źródle (hipotetyczne – dążące do nieskończoności) i w mieszaninie; δ_{atm} , δ_{src} , δ_{mix} – odpowiednie wartości sygnatury izotopowej. Rozwiązanie układu równań 3.3 prowadzi do zależności pomiędzy wartością δ_{mix} obserwowaną w mieszaninie i stężeniem C_{mix} :

$$\delta_{\text{mix}} = (\delta_{\text{atm}} - \delta_{\text{src}}) \frac{C_{\text{atm}}}{C_{\text{mix}}} + \delta_{\text{src}} \quad (3.4)$$

Ekstrapolacja zależności liniowej $\delta_{\text{mix}}(1/C_{\text{mix}})$ do nieskończonej wartości stężenia źródłowego ($1/C_{\text{mix}} = 0$) umożliwia wyznaczenie wartości δ_{src} . Przykład zastosowania

powyższego równania do oznaczenia średniej dobowej sygnatury źródła CO₂ w Krakowie przedstawiono na Rys. 3.4.



Rys. 3.4. a) zmienność dobową stężenia i $\delta^{13}\text{C}$ dwutlenku węgla mierzonym w Krakowie (21.06.2013); b) wizualizacja zależności 3.3 dla tych samych danych. Sygnatura źródła wynosi -31.6‰ [Jasek i in., 2016].

Wizualizacja zależności $\delta_{\text{mix}}(1/C_{\text{mix}})$ nosi nazwę wykresu Keelinga [Keeling, 1958]. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na pewną nieścisłość w nomenklaturze, w szczególności polskojęzycznej: to samo określenie często odnoszone jest do krzywej narostu stężenia atmosferycznego CO₂ mierzonych na stacji Mauna Loa na Hawajach (Rys. 1.1.; Rys. 3.2), która po raz pierwszy została opublikowana również przez C.D. Keelinga [1958].

Bardziej rozbudowany izotopowy bilans masy może wykorzystywać również ^{14}C w dwutlenku węgla. Charakterystyczną cechą radiowęglu jest jego brak w paliwach kopalnych – jego czas połowicznego rozpadu, wynoszący 5730 lat, jest w skali geologicznej bardzo krótki i paliwach kopalnych jego ilość jest bardzo mała. Z jego pomocą można więc jednoznacznie określić udział fosylnego CO₂ w obserwowanym stężeniu (np. Zimnoch i in., 2012).

Rozdział 4. Metody pomiarowe wykorzystane w pracy

W ramach realizacji niniejszej rozprawy wykorzystano metody pomiaru strumienia CO₂ do atmosfery obejmujące różne skale przestrzenne i czasowe. Metoda komorowa stosowana jest w małej skali przestrzennej (pomiar obejmujący powierzchnię rzędu 1m²) oraz czasowej (kilka-kilkadziesiąt minut). Metoda akumulacji wirów (*REA*, ang. *Relaxed Eddy Accumulation*) odnosi się do zdecydowanie większej skali przestrzennej (obszar rzędu kilku kilometrów kwadratowych) i pozwala na quasi-ciągłe pomiary strumienia. W ramach pracy wykonano także pomiary składu izotopowego glebowej materii organicznej.

4.1. Metoda komorowa pomiaru strumienia CO₂

Metoda komorowa pomiaru strumienia gazu z gleby polega na pomiarze zmian stężenia gazu we wnętrzu otwartej od dołu komory, którą ustawiono na powierzchni gleby emitującej badany gaz. W różnych konfiguracjach techniki komorowe były wykorzystywane do pomiarów emisji CO₂ z gleby począwszy od lat dwudziestych ubiegłego wieku [Bornemann, 1920; Lundegårdh, 1922]. Ze względu na konstrukcję układu komorowego można wyróżnić dwa podstawowe typy: komory otwarte, przez które powietrze przepływa swobodnie w czasie trwania pomiaru strumienia i zamknięte, które nie pozwalają na wymianę powietrza z otoczeniem. Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez Livingstona i Hutchinsona [1995], metodologie pomiarów komorowych można podzielić na dwie grupy: systemy działające w stanie ustalonym, gdzie do obliczenia strumienia wykorzystuje się graniczną wartość stężenia CO₂ pod komorą ustalającą się po pewnym czasie, oraz w stanie nieustalonym, gdzie do obliczenia strumienia wykorzystywana jest szybkość narostu stężenia CO₂ pod komorą w początkowym okresie pomiaru.

W niniejszej pracy do pomiaru strumienia CO₂ z gleby wykorzystano technikę komory zamkniętej działającej w stanie nieustalonym. Emitowany CO₂ akumuluje się w komorze podczas pomiaru, a gęstość strumienia F [mol m⁻² s⁻¹] jest obliczana na podstawie szybkości zmian stężenia pod komorą $\partial c/\partial t$ [μmol mol⁻¹ s⁻¹]:

$$F = \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{t=0} \frac{pV}{RTA} \quad (4.1)$$

gdzie p – ciśnienie atmosferyczne [Pa], R – uniwersalna stała gazowa [8.314 J mol⁻¹K⁻¹], T – temperatura powietrza [K], V i A to odpowiednio objętość komory [m³] i zakryta nią powierzchnia gleby [m²]. Powyższe równanie jest prawdziwe przy założeniu, że powietrze w komorze można traktować jak gaz doskonały.

Ze względu na charakter dyfuzyjny emisji CO₂ z gleby (Rozdział 2.1.3; Kutzbach i in., 2007) w zamkniętym układzie komorowym po pewnym czasie dochodzi do ustalenia się stężenia CO₂ między glebą i komorą. W wyniku stopniowego zaniku gradientu stężenia jego narost pod komorą jest nieliniowy. Efekt jest szczególnie wyraźny przy długim czasie pomiaru lub dużych wartościach badanego strumienia.

Aby uzyskać wartość $\partial c/\partial t|_{t=0}$ do danych narostu stężenia pod komorą dopasowywana jest funkcja analityczna [Hutchinson i Mosier, 1981; Livingston i in., 2006; Kutzbach i in., 2007]. Szczegółowa charakterystyka modeli narostu stężenia pod komorą oraz ich stosowności do komór wykorzystanych do badań znajduje się w Aneksie A.1.

W ramach niniejszej pracy do pomiarów strumienia CO₂ z gleby w Krakowie wykorzystano dwie odmienne konstrukcje komory wykonane w WFiIS AGH (Rys. 4.1). Pierwsza będąca w użyciu komora o podstawie kwadratu ma pojemność 45 litrów i wykonana jest w całości ze stali nierdzewnej. Komora cylindryczna jest od niej mniejsza (pojemność około

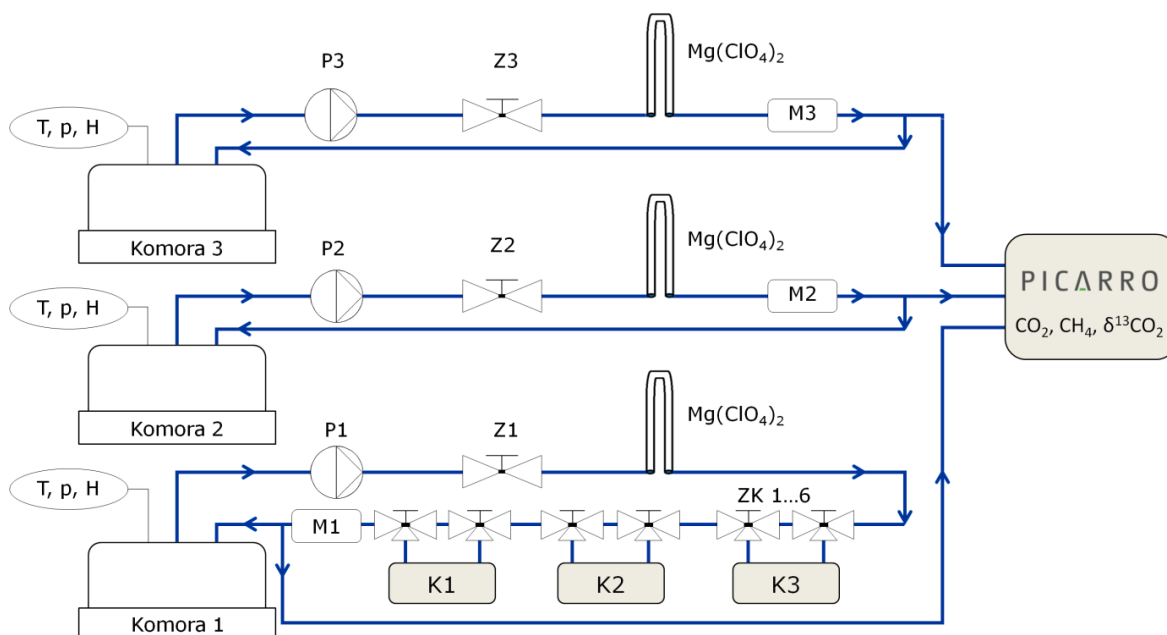
27 litrów), wykonana ze stali nierdzewnej i pleksiglasu; wyposażona jest również w wężyk kompensujący zmiany ciśnienia pod komorą [Hutchinson i Livingston, 2001]. Obie komory wyposażone są w kołnierze wbijane w glebę co pozwala na uniknięcie nieszczelności w miejscu styku. Szczegółowe parametry komór zostały omówione w Aneksie A.2.

Testy porównawcze obu komór przeprowadzone w okresie przejściowym (wiosna i lato 2011 r.) wykazały zgodność mierzonych strumieni CO_2 w granicach oszacowanej niepewności pomiaru strumienia. Wykonane ze stali nierdzewnej komory cylindryczne wyposażono w przezroczyste wieko – w takiej wersji możliwy jest pomiar strumienia netto (respiracja minus asymilacja). Po nakryciu komory nieprzezroczystą pokrywą można wykonać pomiar strumienia pochodzącego tylko z respiracji.



Rys. 4.1. Konstrukcje komór pomiarowych wykorzystanych do badania strumienia CO_2 z gleby w Krakowie.

Aby poprawić reprezentatywność wyników dla pomiarów komorowych i lepiej oszacować przestrzenne zróżnicowanie strumienia glebowego CO_2 , w 2013 r. zwiększono do trzech liczbę komór wykorzystywanych w pojedynczym pomiarze. Mogą one być rozstawiane w promieniu 10 metrów od analizatora. Każda z komór została wyposażona we własny czujnik temperatury, wilgotności i ciśnienia (zintegrowana sonda EI1050, LabJack Corporation). Na Rys. 4.2 przedstawiono schemat blokowy zbudowanego systemu pomiarowego, składającego się z trzech niezależnych torów.



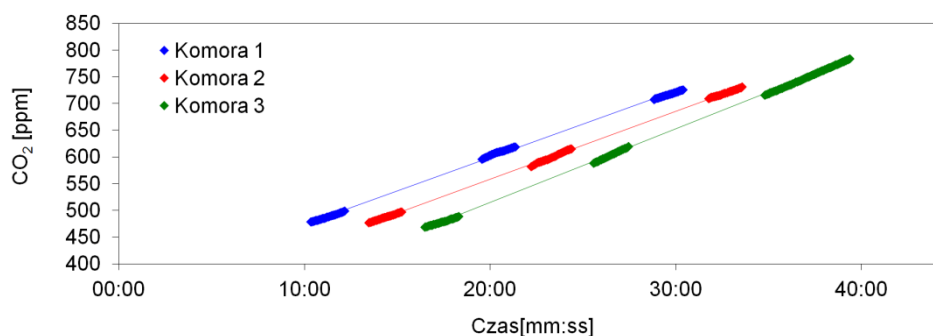
Rys. 4.2. Schemat blokowy trzykomorowego systemu pomiarowego. T, p, H – czujniki temperatury, ciśnienia i wilgotności względnej powietrza pod komorą; P1-P3 – pompki; Z1-Z3 – zawory igłowe kontrolujące przepływ; ZK1-ZK6 – zawory sterujące napełnianiem kuwet; M1-M3 – przepływomierze.

W każdym torze znajduje się komora, pompka membranowa P zasysająca powietrze z wnętrza komory, zawór igłowy Z ustalający wielkość przepływu powietrza, osuszacz (silnie higroskopijny związek chemiczny – nadchloran magnezu, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), oraz przepływomierz elektroniczny M. Dodatkowo w jednym z torów umieszczono zestaw gniazd i zaworów elektromagnetycznych ZK umożliwiających automatyczne napełnianie trzech jednolitrowych szklanych pojemników (kuwet) K_{1-3} , pozwalających na późniejszy pomiar składu izotopowego CO_2 . Centralnym elementem zestawu jest laserowy analizator stężenia i składu izotopowego CO_2 Picarro G2101i. Cały zestaw przyrządów zasilany jest akumulatorami o pojemności 2x100 Ah, co umożliwia wykonywanie pomiarów terenowych.

Układ sterujący, zaprojektowany i wykonany w ramach pracy magisterskiej [Węglarczyk, 2012], kontroluje automatycznie przepływ powietrza przez komory, proces pobierania powietrza do kuwet oraz monitoruje ciśnienie, temperaturę i wilgotność wewnątrz komór. Poprzez złącze USB, zrealizowane w wielofunkcyjnym elemencie akwizycji danych LabJack U12 (LabJack Corporation, Lakewood, Colorado, USA), można na bieżąco kontrolować proces pomiaru. Układ może być sterowany ręcznie lub pracować w trybie automatycznym pod kontrolą dedykowanego oprogramowania.

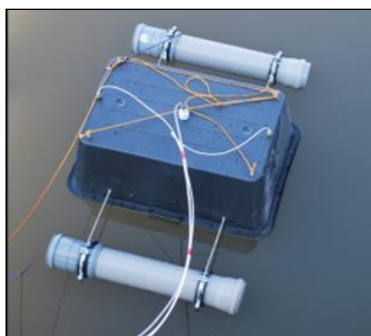
Ewolucja stężenia CO_2 mierzonego równolegle w trzech komorach przedstawiona została na Rys. 4.3. Ponieważ analizator może dokonywać pomiaru stężenia z jednego źródła, stężenie w systemie trzykomorowym mierzone jest sekwencyjnie: co trzy minuty zmieniana jest komora, z której pobierane jest powietrze. Po eliminacji wartości stężenia związanych z efektami przełączania zaworów analizatora pozostaje trzyczęściowy przebieg $c(t)$, do którego dopasować można funkcję zgodnie z wybranym modelem (Rys. 4.3). Kompletny pomiar strumienia CO_2 z wykorzystaniem tej sekwencji trwa 28 minut, po 9 minutach płukania układu powietrzem atmosferycznym przy otwartych komorach.

Jednoczesny pomiar $c(t)$ w trzech miejscach pozwala na uzyskanie informacji na temat homogeniczności strumienia CO_2 w danym punkcie pomiarowym. W podanym na Rys. 4.3 przykładzie wartość strumienia dwutlenku węgla z komory 1 i 2 była równa w granicach niepewności standardowej pomiaru, natomiast w punkcie 3 zmierzony strumień był znacząco wyższy.



Rys. 4.3. Ewolucja stężenia CO_2 mierzonego przez analizator podczas pomiaru strumienia przez system 3komorowy wraz z dopasowaną funkcją regresji liniowej. Kolorami zaznaczono poszczególne ścieżki wielodrożnego zaworu analizatora.

Omawiany układ pomiarowy może współpracować również z komorą pływającą (Rys. 4.4) umożliwiającą pomiary strumienia i składu izotopowego CO_2 uwalnianego z powierzchni wody. Podstawą konstrukcji komory jest prostopadłościenny pojemnik wykonany z tworzywa sztucznego. Po jego bokach przymocowane zostały dwie puste w środku rury z PCW. Pełnią one rolę pływaków zapewniających odpowiednią wyporność i stabilność konstrukcji. Od wewnątrz komory zamontowano haczyki, do których można zamocować kotwicę unieruchamiającą komorę w wybranym miejscu. Objętość powietrza pod komorą w stanie zanurzoną wynosi około 74 litry, a pole powierzchni przykrytej komorą wody wynosi $0.313 \pm 0.010 \text{ m}^2$.



Rys. 4.4. Komora pływająca do pomiaru strumienia CO_2 z powierzchni rzeki.

Zanim do pomiarów strumieni CO_2 został zaimplementowany analizator Picarro stężenia i składu izotopowego CO_2 , w zestawie z jedną komorą stosowano czujnik stężenia CO_2 w podczerwieni CarboCAP (Vaisala, Vantaa, Finlandia). Czujnik wyposażono w pompkę i system LabJack ze złączem USB umożliwiający bieżącą obserwację wyników oraz kontrolę procesu pomiaru poprzez dedykowane oprogramowanie.

4.2. Metoda akumulacji wirów (REA) pomiaru strumienia netto CO_2

Techniki mikrometeorologiczne wiążą się z turbulencyjnym charakterem transportu masy i ciepła w warstwie granicznej atmosfery. Polegają one na pomiarze masy (stężenia, ilości energii cieplnej) jaka została przetransportowana w dół i w górę przez turbulencje w atmosferze w danym przedziale czasu. Obszar, jaki obejmują swym zasięgiem metody mikrometeorologiczne zależy przede wszystkim od wysokości umiejscowienia przyrządów pomiarowych i rodzaju badanego terenu.

Turbulencyjny strumień CO_2 mierzony najbardziej podstawową metodą z tej rodziny, tzw. kowariancją wirów jest wyrażony za pomocą fluktuacji pionowej składowej prędkości wiatru i stężenia (por. równanie 2.21):

$$F_{\text{CO}_2} = \overline{w'c'} \quad (4.2)$$

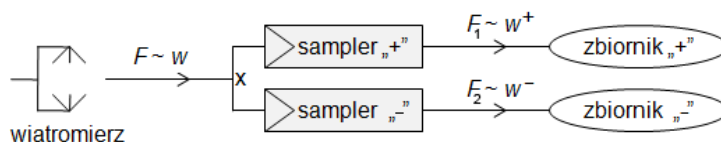
gdzie F_{CO_2} – strumień CO_2 [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], w – pionowa składowa prędkości wiatru [m s^{-1}], c – stężenie (sucha frakcja molowa) dwutlenku węgla [ppm].

Ceną za nieskomplikowaną metodologię jest szereg założeń, które należy spełnić by wyniki pomiarów były reprezentatywne dla badanego obszaru. Wśród najważniejszych wymienić należy położenie czujników wewnątrz warstwy inercyjnej atmosfery (Rozdział 2.3.1) całkowicie turbulencyjny transport masy, poziomy i homogeniczny obszar badań oraz stan ustalony w czasie jednorazowego pomiaru strumienia. Ze względu na zróżnicowaną skalę przestrzenną i czasową turbulencji przyrządy pomiarowe muszą być w stanie wykrywać fluktuacje parametrów atmosfery z wysoką precyzją i częstotliwością. Należy tu nadmienić, iż jakkolwiek metoda kowariancji wirów obarczona jest poważnymi ograniczeniami, z powodzeniem stosowana jest także w nieidealnych warunkach: na zboczach górskich [Hammerle i in., 2007], w miastach (np. Fortuniak, 2010; Järvi i in., 2009), a nawet na pokładach okrętów [Brut i in., 2004; Kondo i Tsukamoto, 2007].

Zastosowana w niniejszej pracy tzw. metoda akumulacji wirów ze stałym przepływem (REA, ang. *Relaxed Eddy Accumulation*) jest modyfikacją metody kowariancji wirów umożliwiającą pomiary bez szybkozmiennego analizatora stężenia. Polega na pomiarze parametrów powietrza poruszającego się w górę (tzw. *updraft*) i w dół (*downdraft*) gromadzonego w trakcie cyklu pomiarowego w dwóch oddzielnych zbiornikach. Rozwój optycznych technik analitycznych pozwolił na pierwsze próby pomiarów strumieni izotopowych tą metodą [Bowling i in., 1999; Ruppert i in., 2012].

4.2.1. Podstawy fizyczne metody REA

W celu ominięcia konieczności posiadania szybkiego analizatora, Desjardins [1977] zaproponował metodę akumulacji wirów (EA, ang. *Eddy Accumulation*) do pomiaru strumienia ciepła jawnego. Hicks i McMillen [1984] udowodnili, że można ją również zastosować do pomiarów strumienia masy. W metodzie akumulacji wirów powietrze jest zbierane do dwóch zbiorników w zależności od kierunku pionowej składowej prędkości wiatru w : w jednym zbiorniku jest powietrze transportowane w górę ($w > 0$), w drugim powietrze transportowane w dół ($w < 0$) (Rys. 4.5).



Rys. 4.5. Schemat układu akumulacji wirów zaproponowanego przez Hicksa i McMillena [1984]. F_1, F_2 – prędkości poboru powietrza do zbiorników „górnego” i „dolnego”, w – pionowa składowa prędkości wiatru, w^+ i w^- – jej składniki skierowane odpowiednio w górę i w dół.

Wprowadzenie rozdziału stężenia $c=c(t)$ na zbiorniki „górnny” (+) i „dolny” (–) spowodowało modyfikację wyrażenia na strumień turbulencyjny (Równanie 4.2):

$$\begin{aligned} F_C = \overline{w'c'} &= E[(w - \bar{w})(c - \bar{c})] = \\ &= E[(w^+ - \bar{w})(c^+ - \bar{c}) - (w^- - \bar{w})(c^- - \bar{c})] \\ &= E[(c^+ - c^-)(w - \bar{w})] = \sigma_w(c^+ - c^-) \end{aligned} \quad (4.3)$$

gdzie $E[x]$ – wartość oczekiwana (średnia) wielkości x , σ_w – odchylenie standardowe pionowej składowej prędkości wiatru, c^+ i c^- – średnie stężenie substancji C odpowiednio w zbiorniku „górnym” i „dolnym” w określonym przedziale czasu. Znak minus przy składniku wyrażenia odnoszącym się do zbiornika „dolnego” jest konsekwencją uwzględnienia kierunku transportu [Desjardins, 1977]. W powyższym równaniu pominięto stałe kalibracyjne układu. Dzięki zamianie bezpośredniego pomiaru stężenia na pobieranie prób powietrza metoda akumulacji wirów nie wymaga posiadania szybkiego analizatora mierzonej wielkości (np. stężenia substancji). Jej poważnym ograniczeniem jest natomiast konieczność spełnienia warunku proporcjonalności przepływu pobieranego powietrza F do określonej wartości pionowej składowej prędkości wiatru w . W rzeczywistości ze względu na trudności z kontrolą przepływu z wystarczającą dokładnością i szybkością, spełnienie tego założenia jest możliwe, lecz trudne technicznie.

Aby wyeliminować warunek pełnej kontroli przepływu, opracowano relaksację metody akumulacji wirów poprzez wprowadzenie stałej wartości przepływu próbkowanego powietrza [Businger i Oncley, 1990]. Metoda akumulacji wirów ze stałym przepływem (REA) wymaga wprowadzenia czynnika empirycznego β , określającego wpływ zastosowania stałej wartości przepływu próbkowanego powietrza na mierzone wartości strumienia:

$$F_C = \beta \sigma_w (c^+ - c^-) \quad (4.4)$$

W celu zwiększenia różnicy stężenia w próbkowanych pakietach powietrza, jak również zmniejszeniu zużycia szybkozmiennych zaworów, wprowadzono tzw. zakres martwy (ang. *deadband*) pionowej składowej prędkości wiatru w sąsiedztwie $w = 0$. W tym zakresie

prędkości wiatru powietrze nie jest pobierane. Szerokość zakresu martwego ustalana jest na bieżąco w oparciu o wartość średniej kroczącej σ_w [Amman i Meixner, 2002].

Parametr β był szeroko omówiony w literaturze, a jego podawana wartość mieści się w przedziale 0.3 – 0.8. Businger i Onlcey [1990] zauważyli, że parametr β w szerokim zakresie stabilności atmosfery pozostaje stały i wynosi około 0.6. Za pomocą danych strumienia wyznaczonego metodą kowariancji wirów przy założeniu równoważności strumieni mierzonych jednocześnie oboma metodami można wyznaczyć wartość β bezpośrednio z równań 4.2 i 4.4 [Milne i in., 2001]:

$$\beta = \frac{\overline{w'c'}}{\sigma_w(c^+ - c^-)} \quad (4.5)$$

Średnia wartość β dla wszystkich rozważanych strumieni w pracy Milne i in. [2001] wyniosła 0.557. W tej samej pracy dowiedziono, że najczęściej uzyskiwana w pomiarach *in situ* wartość 0.56 wynika z nie-gaussowskiej natury turbulencji w atmosferze. Amman i Meixner [2002] rozszerzyli badania rozpoczęte przez Busingera i Oncleya [1990], odkrywając logarytmiczną zależność β od stabilności atmosfery. Dodatkowo zbadali wpływ szerokości zakresu martwego na β , zalecając użycie szerokości zakresu równej $0.7\sigma_w$, dla której zaobserwowano najmniejszą zmienność wartości parametru od stabilności atmosfery. Zastosowanie dynamicznie zmieniającej się wartości zakresu martwego pozwala na wykorzystanie wartości stałej β w wyrażeniu na strumień (równanie 4.4) [Grönholm i in., 2008].

W przypadku, kiedy nie jest możliwe wykorzystanie danych kowariancji wirów do obliczenia stałej β (Równanie 4.5), teoria podobieństwa pozwala na wyznaczenie jej wartości z wykorzystaniem mierzonej przez anemometr temperatury [Bowling i in., 1999]:

$$\beta = \frac{\overline{w'T'}}{\sigma_w(T^+ - T^-)} \quad (4.6)$$

gdzie temperatury T^+ i T^- są średnimi wartościami temperatury mierzonej przez anemometr dla okresów czasu dodatniej i ujemnej wartości fluktuacji pionowej składowej prędkości wiatru, analogicznie do stężenia c^+ i c^- . Takie podejście może jednak zaniżać wartość strumienia [Bowling i in., 1999].

Wykorzystanie równoległe metod kowariancji wirów i akumulacji wirów pozwala na podstawie teorii podobieństwa na wyznaczanie strumieni innych gazów, dla których brak wystarczająco szybkich analizatorów. Umożliwiło także włączenie izotopów trwałych do badań strumieni, jako że jeszcze do niedawna brak było wystarczająco szybkiego analizatora [Bowling i in., 1999; Ruppert i in., 2012].

Ze względu na oszczędność miejsca i przejrzystość tekstu, jeżeli w dalszej części pracy jest mowa o metodzie akumulacji wirów to jest to jednoznaczne z metodą REA, tzn. akumulacji wirów ze stałym przepływem i dynamicznym zakresem martwym, chyba że zostało zaznaczone inaczej.

4.2.2. Obszar źródłowy dla strumieni wyznaczanych metodami kowariancyjnymi

Obszar źródłowy (ang. *source area*) ma kluczowe znaczenie w pomiarach transportu turbulencyjnego w atmosferze. Można go określić jako fragment powierzchni otaczającej czujnik, który w istotny sposób wpływa na wartość mierzonego strumienia. W terenie niehomogenicznym, jakim jest obszar miejski, jego precyzyjne określenie jest szczególnie istotne.

Obszar źródłowy definiowany jest jako przyczynę każdego elementu powierzchni (zwykle od strony nawietrznej) do mierzonego w danym punkcie pomiarowym strumienia.

Funkcja analityczna łącząca przyczynki elementów powierzchni (wagi) z rozkładem przestrzennym źródeł nosi nazwę funkcji śladu (ang. *footprint function*) lub funkcji wagowej obszaru źródłowego. W najbardziej ogólnym ujęciu funkcja śladu ϕ jest definiowana poprzez związek dyspersyjny sygnału η (np. strumienia) otrzymywanego w punkcie pomiarowym $\vec{x} = (x, y, z_m)$ z rozkładem przestrzennym jego źródeł $Q(\vec{x}')$ w określonym obszarze $\mathbb{R}$ (np. Fortuniak, 2009; Rannik i in., 2012):

$$\eta = \int_{\mathbb{R}} \phi(\vec{x}, \vec{x}') Q(\vec{x}') d\vec{x}' \quad (4.7)$$

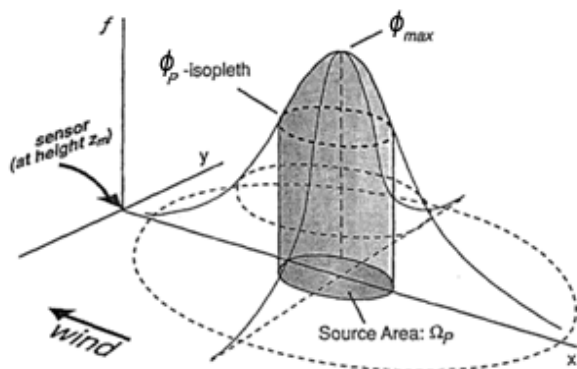
Na postać funkcji śladu wpływają w głównej mierze rodzaj mierzonego parametru η , warunki atmosferyczne i kształt powierzchni.

Całka po całym obszarze w równaniu 4.7 oznacza, że w teorii obszar źródłowy wokół punktu pomiarowego rozciąga się w nieskończoność. Zdecydowanie bardziej przydatną informacją jest jaki fragment obszaru najbardziej wpływa na obserwowaną wielkość. Tzw. obszar źródłowy na poziomie P to najmniejszy obszar, który daje określony udział w sygnale η obserwowanym w punkcie z_m . Przykładowo, obszar źródłowy Ω_P na poziomie $P=0.9$ dla pewnej funkcji śladu ϕ jest najmniejszą powierzchnią wyznaczoną przez tę funkcję, która jest źródłem 90% sygnału obserwowanego w punkcie z_m . Obszar źródłowy na poziomie P z funkcją śladu łączy następująca zależność:

$$P = \frac{\int_{\Omega_P} \int \phi(\vec{x}, \vec{x}') d\vec{x}'}{\int_{\Omega_{TOT}} \int \phi(\vec{x}, \vec{x}') d\vec{x}'} \quad (4.8)$$

gdzie licznik jest funkcją śladu scałkowaną po przestrzeni, w której znajduje się przyczynk P do całkowitego sygnału, a mianownik – funkcją śladu scałkowaną po przestrzeni, w której zawierają się jej wartości powyżej przyjętej frakcji 0.01 maksimum [Schmid, 1994; Fortuniak, 2009].

Koncepcję dwuwymiarowej funkcji śladu przedstawia Rys. 4.6. W niewielkiej odległości od czujnika mała wartość funkcji wagowej oznacza, że źródła zlokalizowane w tym obszarze nie przyczyniają się znacząco do obserwowanego strumienia. Funkcja śladu osiąga wartość maksymalną z rosnącą odległością od czujników, po czym jej wartość znów maleje [Schmid, 1994].



Rys. 4.6. Ilustracja koncepcji funkcji śladu (ϕ) i obszaru źródłowego na poziomie P (Ω_P) [Schmid, 1994].

Istnieje szereg modeli służących do wyznaczania funkcji śladu. Jednowymiarowy model analityczny dla neutralnych warunków stratyfikacji podany przez Gasha [1986] wynika z rozwiązania równania transportu dla jednorodnego, spełniającego logarytmiczny profil teorii M-O pola prędkości wiatru i uzależnia funkcję śladu jedynie od odległości od czujników x i ich wysokości z_m [Hsieh i in., 2000]. Bardziej rozbudowane, stochastyczne modele Lagrange'owskie badają trajektorie cząsteczek i można je stosować dla dowolnych warunków

stratyfikacji atmosfery [Horst i Weil, 1992; Hsieh i in., 2000; Kormann i Meixner, 2001; Fortuniak, 2009; Rannik i in., 2012]. Parametryzacja modelu stochastycznego [Kljun i in., 2004; Kljun i in., 2015], niewymagająca dużej mocy obliczeniowej ale uwzględniająca różne warunki stratyfikacji zakłada, że funkcja śladu zależy od prędkości tarcia, poprzecznej składowej prędkości wiatru, wysokości czujnika, długości Obuchowa, aerodynamicznego współczynnika szorstkości i wysokości warstwy granicznej atmosfery. Najbardziej złożone modele funkcji śladu – symulacje wielkich wirów (*LES*, ang. *Large Eddy Simulation*) wykorzystują numeryczne metody rozwiązywania równania Naviera-Stokesa do obliczenia trójwymiarowego pola wiatru i śledzenia transportu cząsteczek w jego obszarze [Leclerc i in., 1997]. Poważnym mankamentem modeli *LES* jest wymagana moc obliczeniowa. Stosuje się je raczej do walidacji prostszych modeli funkcji śladu niż jako podstawową metodę jej wyznaczania [Rannik i in., 2012].

Na etapie projektowania stacji pomiarowej parametry atmosfery potrzebne do oszacowania obszaru źródłowego są zazwyczaj niedostępne. Przyjmuje się w związku z tym empiryczną regułę mówiącą, że zasięg czujników turbulencyjnych (ang. *fetch*) rozciąga się w przybliżeniu na odległość sto razy większą od wysokości punktu pomiarowego [Burba i Anderson, 2010; Fortuniak, 2010].

4.3. Pomiary składu izotopowego CO₂

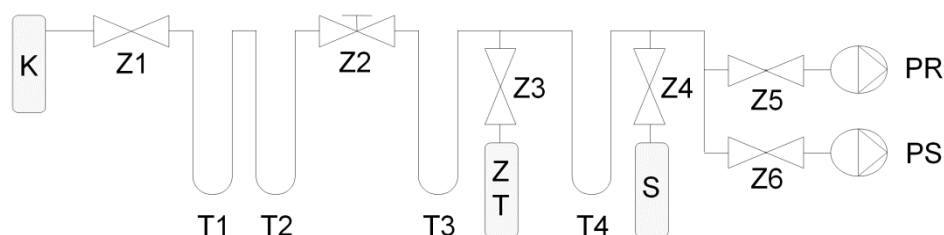
W niniejszej pracy wykorzystano dwie metody pomiaru składu izotopowego węgla w CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$): spektrometrię masową oraz spektrometrię laserową (strat we wnęce). Metody te różnią się skalą czasową pomiaru – spektrometr masowy wymaga preparatyki, służy więc do określania składu izotopowego pojedynczych prób powietrza. Spektrometr laserowy natomiast dokonuje pomiarów bezpośrednio powietrza atmosferycznego, a uzyskane dane mają częstotliwość jednego herca. Technika spektrometrii masowej jest od wielu lat powszechnie przyjęta, nie będzie więc ona opisywana. Pokróćce przedstawiono metodę preparatyki próbek – ekstrakcję kriogeniczną CO₂ z powietrza atmosferycznego do pomiarów stosunków izotopowych za pomocą spektrometru masowego. W niniejszej pracy pomiary składu izotopowego CO₂ wykonywane były na spektrometrze masowym Finnigan MAT 252 (obecnie Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA), poprzedzone pomiarami stężenia na chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym HP6890 (Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA). Pomiary za pomocą metody spektrometrii laserowej wykonywano za pomocą analizatora Picarro G2101i (Picarro Inc., Sunnyvale, California, USA).

4.3.1. Preparatyka próbek CO₂ do pomiarów metodą spektrometrii mas

Preparatyka próbek polega na kriogenicznej ekstrakcji CO₂ z powietrza. Wykorzystuje ona fakt, że temperatura sublimacji CO₂ wynosząca -78.9°C jest wyższa niż azotu, tlenu, argonu i większości śladowych składników powietrza. Za pomocą układu pułapek o kontrolowanej temperaturze połączonych zaworami próżniowymi, CO₂ jest oddzielany od pozostałych gazów. Na Rys. 4.7 przedstawiono schemat linii ekstrakcyjnej wykorzystanej do preparatyki próbek powietrza zebranych w ramach niniejszej pracy.

Panujące wewnątrz linii ekstrakcyjnej ciśnienie rzędu 10^{-3} bar uzyskiwane jest dzięki pompie rotacyjnej (PR), która w razie potrzeby jest wspomagana pompą sorpcyjną (PS). Dzięki układowi zaworów poszczególne elementy linii można od siebie odseparować. Półka powietrza zostaje początkowo wprowadzona do objętości częściowo ochłodzonej do temperatury -77°C , uzyskanej poprzez zanurzenie w mieszaninie acetonu z ciekłym azotem (pułapki T1 i T2 na Rys. 4.7), gdzie następuje resublimacja pary wodnej. W kolejnych pułapkach pod ścisłą kontrolą przepływu następuje resublimacja CO₂ w ciekłym azocie

(temperatura -195.8°C). Dokładna kontrola przepływu jest konieczna by dwutlenek węgla nie uległ frakcjonowaniu izotopowemu: przy zbyt dużej prędkości przepływu najlżejsza izotopowo frakcja może nie zdążyć ulec resublimacji i zostać wypompowana z układu. Optymalna wartość przepływu została określona metodą prób i błędów na etapie konstrukcji linii ekstrakcyjnej [Zimnoch, 1996]. W następnej kolejności ma miejsce odpompowanie wytrąconej wcześniej pary wodnej i innych niepożądanych składników powietrza oraz zamknięcie wyekstrahowanej próbki czystego CO_2 w szklanym naczyniu, w którym oczekuje ona na pomiar spektrometrem masowym. Opisana procedura, wraz z przygotowaniem linii i mieszanin chłodzących, zajmuje około godziny.

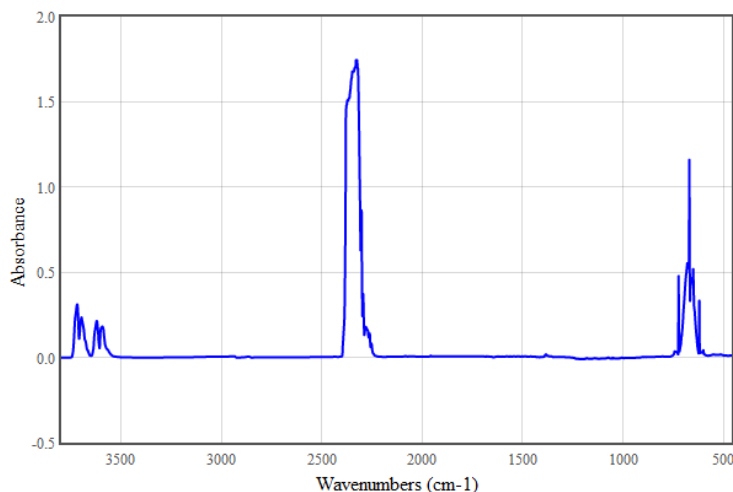


Rys. 4.7. Schemat linii ekstrakcyjnej CO_2 . K – kuweta szklana z próbką powietrza (por. Rys. 4.2), Z1-Z6 – zawory próżniowe, w tym Z2 – zawór iglicowy, umożliwiający kontrolę przepływu; T1-T4 – pułapki kriogeniczne, w tym T1 i T2 – resublimacja pary wodnej, T3 i T4 – resublimacja CO_2 ; ZT – zbiornik tymczasowy, umożliwiający oczyszczenie linii z zebranej wilgoci i innych zanieczyszczeń po zamknięciu w nim CO_2 ; S – szklane naczynie na wyekstrahowaną próbkę, PR – próżniowa pompa rotacyjna (10^{-3} bar), PS – pompa sorpcyjna.

4.3.2. Spektrometria laserowa

W odróżnieniu od masowej, spektrometria laserowa, nazywana również spektrometrią strat we wnęce (CRDS, ang. *Cavity Ring-Down Spectrometry*), umożliwia pomiar stężenia i składu izotopowego CO_2 bezpośrednio w próbce powietrza. Wykorzystanie własności absorpcyjnych molekuł CO_2 sprawia, że metoda nie wymaga czasochłonnej preparatyki a sam pomiar jest przeprowadzany w sposób niemal natychmiastowy.

Wzbudzone promieniowaniem molekuly podlegają drganiom, których rodzaj zależy od ilości ich stopni swobody. W przypadku trójatomowych cząsteczek CO_2 , występują cztery z sześciu podstawowych modów takich drgań: symetryczne i asymetryczne rozciąganie wiązań, oraz uginanie wiązań [Stuart, 2004]. Asymetryczne rozciąganie wiązań cząsteczki CO_2 wzbudzone jest przez promieniowanie o liczbie falowej 2349 cm^{-1} (co odpowiada długości fali ok. 4 mikrometrów); wzbudzenie modów drgań uginających wiązania wymaga promieniowania o liczbie falowej 667 cm^{-1} (długość fali 15 mikrometrów). Symetryczne rozciąganie wiązań nie spełnia reguły wyboru (konieczność zachowania momentu dipolowego cząsteczki w poszczególnych fazach drgania) a więc nie jest możliwe wzbudzenie tego konkretnego modu drgań cząsteczki CO_2 przez promieniowanie podczerwone. Na Rys. 4.8 przedstawiono widmo absorpcyjne cząsteczki CO_2 . Tzw. absorbancja (wyrażająca stosunek natężenia promieniowania przed próbką i po przejściu przez próbkę) zależy od stężenia CO_2 .



Rys. 4.8. Widmo absorpcyjne cząsteczki CO₂. Dla wartości liczby falowej odpowiadającej modom drgań 667 i 2349 cm⁻¹ następuje pochłanianie promieniowania. Na przedstawionym spektrum widoczny jest również fragment widma pary wodnej
[<http://webbook.nist.gov/chemistry/>].

Niewielkie różnice mas ¹²CO₂ i ¹³CO₂ sprawiają, że poszczególne mody drgań wzbudzone są przez promieniowanie o nieznacznie różnej długości fali. Budowa analizatorów CRDS poprzez wykorzystanie efektywnej ścieżki optycznej rzędu kilkudziesięciu kilometrów pozwala na uzyskanie wystarczającej dokładności pomiaru absorbancji, by rozróżniać skład izotopowy CO₂. Mikrosekundowy impuls lasera wprowadzony zostaje do wnęki, krąży w niej ulegając wielokrotnym odbiciom (Rys. 4.9a, górny panel). Za jednym z luster, częściowo przepuszczającym promieniowanie, umiejscowiony jest detektor rozróżniający długości fali odpowiadające izotopom ¹²C i ¹³C. Po wyłączeniu lasera natężenie promieniowania we wnęce stopniowo zanika (Rys. 4.9a, dolny panel). Jeżeli wnęka wypełniona jest analizowanym gazem to w wyniku absorpcji światło lasera zanika szybciej, w zależności od stężenia (Rys. 4.9b). Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, krzywa zaniku promieniowania dla określonej długości fali λ ma kształt wykładniczy:

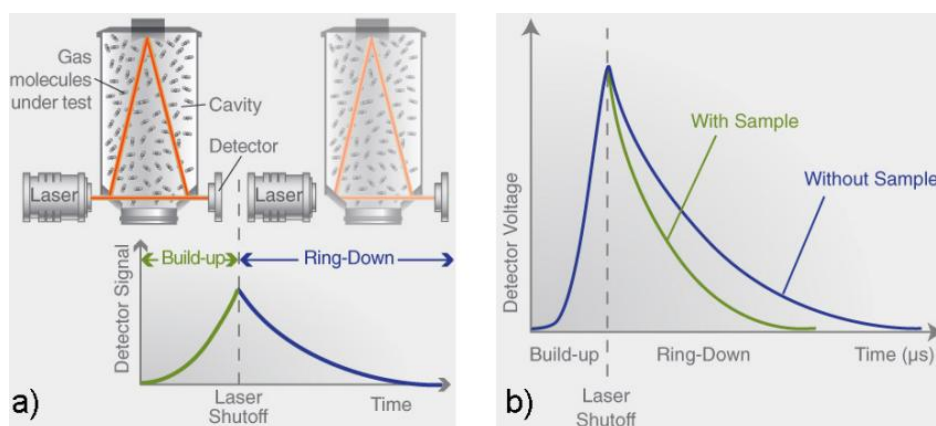
$$I(t, \lambda) = I_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau(\lambda)} \right) \quad (4.9)$$

gdzie I – natężenie promieniowania, I_0 – natężenie promieniowania przy włączonym laserze, τ – stała czasowa. Szybkość zaniku R , stanowiąca odwrotność stałej czasowej, zależy od strat promieniowania związanych z absorpcją przez molekuly, która z kolei jest proporcjonalna do stężenia odpowiednich molekuł izotopowych we wnęce pomiarowej:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{C[R(\lambda, C) - R(\lambda, 0)]} \quad (4.10)$$

gdzie α – absorbancja, zależna od przekroju czynnego na absorpcję, C – stężenie, R – szybkość zaniku sygnału lasera o określonej długości fali (odpowiadających molekułom ¹²C i ¹³C) w detektorze dla wnęki wypełnionej mierzonym gazem ($R(C)$) i pustej ($R(0)$).

Analizator wykonuje opisany powyżej algorytm z częstotliwością 10Hz, po czym oprogramowanie analizatora uśrednia uzyskane wartości stężenia. W wyniku pomiaru sygnał stężenia i składu izotopowego otrzymywany jest z jednosekundową rozdzielczością czasową. Model analizatora Picarro G2101i wykorzystany do badań w ramach niniejszej pracy przystosowany jest do pomiarów stężenia molekuł izotopowych ¹²CO₂ i ¹³CO₂, pary wodnej i metanu. Wybrane elementy charakterystyki przyrządu przedstawiono w Tab. 4.1; na Rys. 5.15 przedstawiono interfejs oprogramowania analizatora w czasie pomiaru.



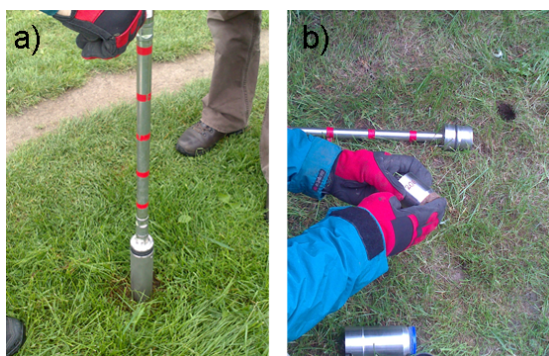
Rys. 4.9. a) Fazy pojedynczego pomiaru we wnętrzu spektroskopu CRDS; b) Pomiar stężenia we wnętrzu pomiarowej bez i z próbką gazu [www.picarro.com].

Tab. 4.1. Wybrane elementy charakterystyki analizatora Picarro G2101i [www.picarro.com].

Parametr	Wartość
Precyzja pomiaru $\delta^{13}\text{C}$ (średnia krocząca 5min, 1σ z 1h pomiaru)	<0.3‰
Precyzja pomiaru stężenia CO_2 (średnia krocząca 30s, 1σ z 1h pomiaru)	200 ppb (^{12}C), 10 ppb (^{13}C)
Zakres pomiarowy dla stężenia CO_2	200-3500 ppm
Kontrola temperatury wnętrza pomiarowej	<0.002°C
Kontrola ciśnienia we wnętrzu pomiarowej	<0.003 atm

4.4. Pomiary składu izotopowego węgla w glebowej materii organicznej

W ramach pracy wykonano pomiary własności fizycznych i chemicznych gleb w lokalizacjach gdzie badano zmienność sezonową strumienia CO_2 z gleby. Na każdym stanowisku pobrane były trzy trzydziestocentymetrowej długości rdzenie o średnicy 5 cm (Rys. 4.10a) oraz próby gleby do pomiarów własności fizycznych na odcinkach 0-5, 5-10 i 10-15cm głębokości (Rys. 4.10b). W niniejszym podrozdziale zamieszczono opis metodologii pomiarów składu izotopowego węgla w materii organicznej za pomocą spektrometrii masowej.



Rys. 4.10. a) Pobór rdzeni glebowych do analiz chemicznych i izotopowych; b) pobór prób gleby do analizy własności fizycznych.

Pobrane rdzenie glebowe podzielono na jednocentymetrowe odcinki, a następnie pozostawiono do wysuszenia na 4-5 dni. Z wysuszonych próbek oddzielono mechanicznie widoczne części roślin i kamienie, po czym każdą z nich przesiano przez sito 2mm w celu usunięcia pozostałych części roślin, kamieni i widocznych cząstek węglanów. Następnie były one poddane zmieleniu i przesianiu przez sito 0.5mm. Próbkę gleby z trzech rdzeni dla głębokości 0-2, 5, 10, 15 i 25 cm były ze sobą zmieszane do uzyskania homogenicznego

materiału. Następnie część prób przekazano do analiz zawartości węgla i jego składu izotopowego.

Analizy składu izotopowego organicznej frakcji materii glebowej wykonano za pomocą spektrometru masowego. Aby wykonać taki pomiar, konieczna jest rozległa preparatyka. Spektrometr masowy dokonuje pomiarów stosunków izotopowych próbek gazowych – dwutlenku węgla, należy więc materię glebową poddać procesowi spalania. Aby uniknąć frakcjonowania izotopowego, proces musi być ściśle kontrolowany tak, by cały węgiel uległ przekształceniu w CO₂. Przed spalaniem należało wyekstrahować frakcję organiczną węgla z prób gleby. W tym celu zastosowano uproszczoną preparatykę wykorzystywaną w datowaniu gleb (np. Chichagova i Cherkinsky, 1993).

Do preparatyki przygotowano próbki gleb z każdego przedziału głębokości o masie 7-8g i średnicy ziaren <0.5mm. Pierwszym etapem było oddzielenie nierozłożonych cząstek materii organicznej: próbki zostały zalane wodą dejonizowaną do 60ml i zamieszanie. Po trzech godzinach odlano wierzchnią część roztworu, zawierającą drobne szczątki roślinne i rozpuszczone w wodzie kwasy humusowe. Następnie w celu rozdzielenia frakcji organicznej i nieorganicznej węgla pozostały sedymnt zalewano do 20ml 0.05M kwasem solnym i odstawiano na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym okresie zlewano nieosadzoną frakcję roztworu, zawierającą rozpuszczone węglany. Pozostałą część zalewano do 60ml wodą dejonizowaną, mieszano i pozostawiano na 24 godziny. Proces powtarzano do uzyskania obojętnego odczynu pH roztworu. Pozostałą materię suszono przez 24 godziny w temperaturze 50°C. Otrzymaną materię poddano spalaniu w temperaturze 900°C z dodatkiem tlenku miedzi jako utleniacza i KMnO₄ w roli absorbenta wody. Ilość potrzebnej materii ustalano na podstawie wyników pomiarów zawartości węgla w glebie oraz na podstawie reakcji $C + CuO \rightarrow CO_2 + H_2O$ tak by otrzymać ilość CO₂ potrzebną do pomiarów na spektrometrze masowym. Po napełnieniu słomek ze szkła kwarcowego próbką materii, tlenkiem miedzi i KMnO₄ zamykano je w atmosferze próżniowej. Frakcja organiczna w temperaturze 900°C ulegała spalaniu, pozostawiając mineralne składniki gleby w stanie stałym. Słomki po ostygnięciu podłączano bezpośrednio do linii spektrometru masowego w celu oznaczenia ich składu izotopowego.

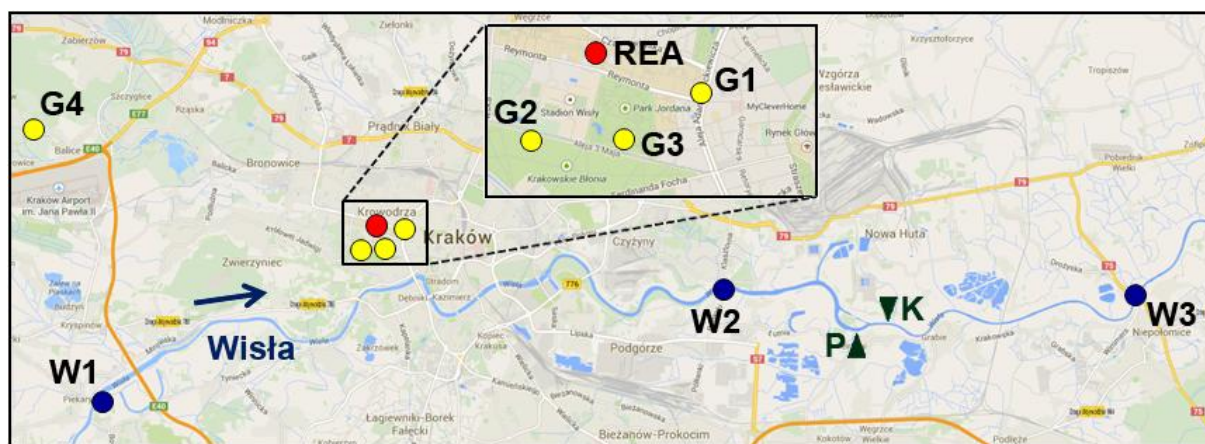
Wyniki pomiarów składu izotopowego glebowej materii organicznej wykonane zgodnie z powyższym schematem we wszystkich poza jednym przypadkach zgodziły się z wynikami pomiarów wykonanymi za pomocą powszechnie wykorzystywanej metody *CF-IRMS* (*Continuous-Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry*), pomimo niewielkich różnic w preparatyce: użycia kwasów o różnym stężeniu, odmiennym czasie reakcji i spalaniu materii w kapsułkach w atmosferze tlenowej zamiast w próżni z dodatkiem reagentów.

Analizy *CF-IRMS* zostały w Katedrze Analiz Środowiskowych, Kartografii i Geologii Gospodarczej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH.

Rozdział 5. Obszar badań

W niniejszym rozdziale scharakteryzowano miejski ekosystem Krakowa, szczególną uwagę zwracając na warunki klimatyczne i topograficzne oraz biosferę miasta. Przedstawiono również stanowiska, w których w ramach niniejszej pracy wykonywano badania strumienia dwutlenku węgla do atmosfery: począwszy od pomiarów komorowych strumienia z gleb na terenie miasta, poprzez stanowiska pomiarów komorowych strumienia CO₂ z rzeki Wisły, kończąc przedstawieniem stanowiska do pomiarów strumienia metodą akumulacji wirów.

Do pomiarów emisji CO₂ z gleby i wody wybrano siedem stanowisk (Rys. 5.1). Cztery stanowiska do pomiarów emisji glebowych zlokalizowano na terenie Krakowa (Błonia, Aleje Trzech Wieszców, Park Jordana) i poza miastem (Balice). Trzy lokalizacje pomiarów emisji CO₂ z Wisły zostały wybrane w różnych odcinkach jej biegu: w pobliżu stopni wodnych w Tyńcu i Dąbiu, oraz w Niepołomicach, poniżej ujść do Wisły odpływów z oczyszczalni ścieków komunalnych Płaszów i Kujawy.



Rys. 5.1. Rozmieszczenie stanowisk pomiarowych na terenie Krakowa. Kolorem żółtym oznaczono lokalizacje pomiarów strumienia glebowego CO₂ (G1-G4), kolorem granatowym lokalizacje pomiarów strumienia CO₂ z Wisły (W1-W3), kolorem czerwonym stanowisko pomiarów strumienia CO₂ netto do atmosfery (REA). Zaznaczono również kierunek przepływu rzeki oraz punkty zrzutu do Wisły oczyszczalni ścieków Płaszów (P) i Kujawy (K).

5.1. Charakterystyka miejskiego ekosystemu Krakowa

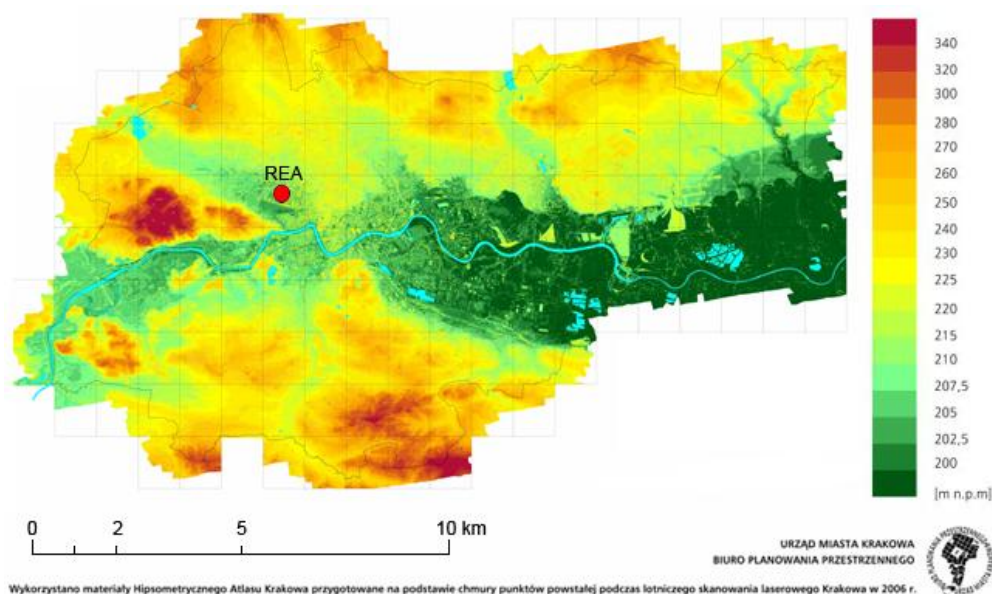
Kraków położony jest w dolinie rzeki Wisły w południowym regionie Polski. Mając powierzchnię 327 km² i 759 tysięcy mieszkańców jest drugim pod względem wielkości miastem w Polsce [GUS, 2014]. Gęstość zaludnienia w zależności od dzielnicy waha się pomiędzy 712 mieszkańcami na kilometr kwadratowy (dzielnica VII Zwierzyniec, położona na zachód od punktu pomiarów strumienia netto CO₂) i 11 tys. mieszkańców na km² (dzielnica XVI Bieżczyce, położona około 7 km na wschód od punktu pomiarów strumienia netto); średnia wartość gęstości zaludnienia obszaru administracyjnego Krakowa wynosi 2156 mieszkańców na km² (dane Urzędu Miasta Krakowa według stanu na dzień 31.12.2014r.).

5.1.1. Topografia terenu

Kraków położony jest w południowej Polsce, na granicy makroregionów geograficznych Bramy Krakowskiej, Niziny Nadwiślańskiej i Wyżyny Miechowskiej, w naturalnym zagłębieniu doliny Wisły. Wysokość bezwzględna terenu waha się pomiędzy 188 i 383 m. Najwyższe wzniesienia znajdują się w zachodniej i południowej części miasta (Rys. 5.2), która względem części wschodniej, znajdującej się makroregionie Niziny Nadwiślańskiej, jest

położona kilkadziesiąt metrów wyżej. Dolina Wisły ułożona jest w tym obszarze równoleżnikowo – tereny położone na północ i południe od rzeki są położone wyżej.

Ponad połowę – 57% – obszaru administracyjnego miasta zajmują tereny niezabudowane. W zachodniej części miasta zlokalizowane są tereny zalesione: Las Wolski i fragment Bielańsko-Tynieckiego Parku Krajobrazowego. Wody powierzchniowe, na które składają się rzeka Wisła wraz z dopływami oraz stawy, zlokalizowane głównie w części miasta należącej do makroregionu Niziny Nadwiślańskiej, zajmują 4% powierzchni terenu. Pozostały obszar zajmują nieużytki, zabudowania miejskie i przemysłowe oraz infrastruktura drogowa. [<http://www.eko.uj.edu.pl/przyrodakrakowa/>, 2009; *Biuro Planowania Przestrzennego Urzędu Miasta Krakowa*, 2006].



Rys. 5.2. Wysokości bezwzględne terenu w granicach administracyjnych miasta [*Biuro Planowania Przestrzennego Urzędu Miasta Krakowa*, 2006]. Zaznaczono również punkt pomiarów strumienia CO₂ metodą akumulacji wirów (REA).

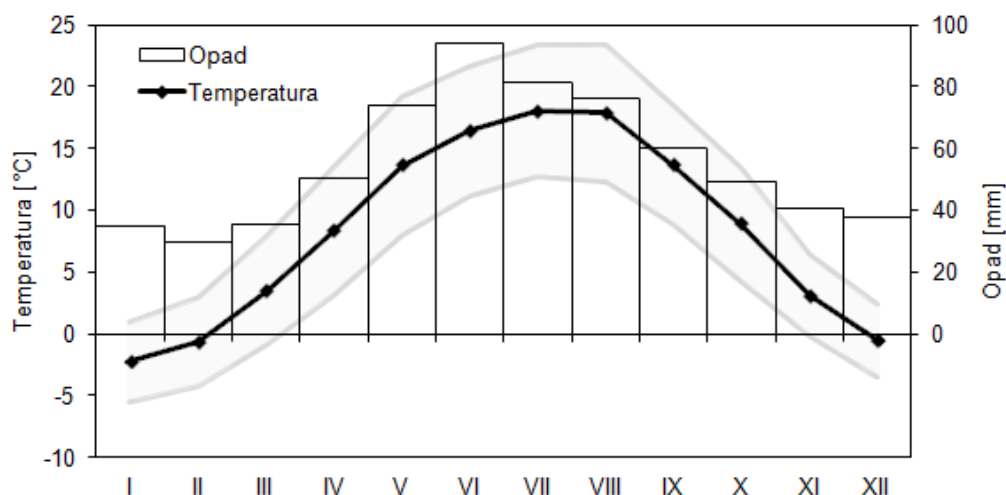
5.1.2. Klimat

Kraków położony jest w strefie klimatu umiarkowanego ciepłego przejściowego. W zależności od warunków cyrkulacji, masy powietrza kształtujące klimat regionu napływają w przeważającej części z kierunków północno-zachodniego i północno-wschodniego.

Na kierunek przepływu powietrza w Krakowie wpływa jednak głównie ukształtowanie terenu. Położenie miasta w dolinie Wisły determinuje przeważające kierunki wiatru: zachodni (25%) i zachodnio-południowo-zachodni (16.3%). Zabudowa miejska i przemysłowa poprzez zwiększenie współczynnika szorstkości podłoża powoduje zmniejszenie prędkości wiatru na terenie miasta w porównaniu do obszarów podmiejskich o 40-50%. W rozkładzie prędkości wiatru często (20-30%) występuje cisza wiatrowa; w 40% prędkość wiatru nie przekracza 2 m s^{-1} . Maksymalne średnie prędkości wiatru rejestrowane są z kierunku zachodniego (2.3 m s^{-1}), minimalne – z kierunku południowo-wschodniego (1.0 m s^{-1}) (dane prędkości na wysokości 10 m ze stacji pomiarowej Kraków-Czyżyny Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej dla okresu 2001-2005, *Ostródka i in.*, 2010).

Średnia roczna temperatura powietrza Krakowa w XX wieku wyniosła 8.7°C , pozostając w przedziale 6.3 (w roku 1940) do 11.0°C (w roku 2000) [*Klimat Krakowa*, 2007]. Najcieplejszymi miesiącami w roku są lipiec i sierpień, ze średnią miesięczną temperaturą wyższą od 17°C , najchłodniejszymi – grudzień, styczeń i luty, z temperaturą średnią sięgającą

kilku stopni poniżej zera. Najdłuższą porą roku jest w Krakowie lato (jako okres, w którym średnia dobową temperaturę przekracza 15°C), zima (ze średnią dobową temperaturą poniżej 0°C) jest natomiast sezonem o największym zróżnicowaniu pomiędzy kolejnymi latami, przy tendencji do skracania okresu trwania. Sezonową zmienność temperatury powietrza (średnie miesięczne) przedstawiono na Rys. 5.3.



Rys. 5.3. Długoterminowa zmienność sezonowa temperatury powietrza i opadów w Krakowie (średnia z lat 1971-2000). Czarnym kolorem zaznaczono średnią miesięczną temperaturę (szare pole ukazuje zakres pomiędzy średnimi minimalnymi i maksymalnymi temperaturami dla każdego miesiąca). Słupkami oznaczono średnią miesięczną sumę opadów. Dane: Światowa Organizacja Meteorologiczna.

Sumy rocznych opadów w Krakowie osiągają najczęściej wartości 650-700 mm; średnia wartość dla XX wieku wynosi 679 mm. Maksimum XX wieku – 999.9 mm zanotowano w 1912 r., minimum – 448.4 mm w 1993. W sezonowej zmienności maksimum opadów ma miejsce w czerwcu; suma opadów letnich (średnia wieloletnia 251 mm) jest ponad dwukrotnie większa niż zimowych (średnia 102 mm). Częstotliwość występowania opadów jest natomiast zimą większa niż latem, przy całkowitej liczbie 173 (47% roku) dni deszczowych [Klimat Krakowa, 2007]. Wartość sumy rocznych opadów waha się pomiędzy kolejnymi latami.

Zachmurzenie w Krakowie w XX wieku wynosiło średnio 68%, z maksimum występującym zimą (81% w grudniu), minimum pod koniec lata (sierpień i wrzesień, 59%) [Klimat Krakowa, 2007]. Jest to około 10% więcej niż w innych miastach o podobnym klimacie. Powodem jest lokalizacja w słabo przewietrzanej dolinie rzecznej i obecność dużej liczby jąder kondensacji pochodzących z zanieczyszczenia pyłami zawieszonymi, w połączeniu ze stosunkowo często występującymi warunkami inwersji temperatury w dolnej warstwie atmosfery. Najczęściej występujące chmury to *Stratocumulus*, *Altostratus*, *Cirrus* i *Cirrostratus*. W szczególności, chmury kłębiaste pojawiają się częściej niż w terenie nieurbanizowanym. Jest to konsekwencją wzmożonego nagrzewania przypowierzchniowej warstwy atmosfery, w wyniku czego powstaje chwiejna równowaga i formują się chmury konwekcyjne [Matuszko, 2000].

Atmosfera i ukształtowanie terenu miasta silnie wpływają na jego bilans radiacyjny. Emisja zanieczyszczeń i pary wodnej do atmosfery, w połączeniu z przekształcaniem struktury użytkowania terenu i wynikającymi z tego procesu zmianami albedo, powodują modyfikację bilansu energetycznego. Temperatura radiacyjna (temperatura ciała doskonale czarnego emitującego taką samą ilość promieniowania) powierzchni Krakowa jest silnie zróżnicowana przestrzennie: gradient temperatury pomiędzy najcieplejszą a najchłodniejszą

częścią miasta może wynosić nawet 44.8°C, a różnica pomiędzy terenem miejskim a pozamiejskim wynosi średnio 11.5°C latem i 6.2°C zimą [Wojkowski, 2008]. Z powodu obniżenia albedo powierzchni teren miejski pochłania więcej energii słonecznej niż jego otoczenie. Zwarta zabudowa w centrum Krakowa pochłania ponad 90% energii padającego promieniowania słonecznego podczas gdy tereny podmiejskie tylko 80-84% [Klimat Krakowa, 2007].

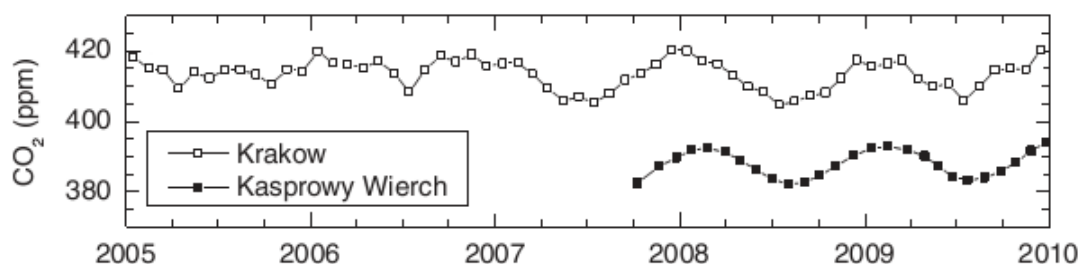
W Krakowie znaleźć można szeroki przedział miejskich stref klimatycznych (LCZ, ang. *Local Climate Zones* [Stewart i Oke, 2012]). W centrum miasta obecna jest gęsta zabudowa o wysokości 3-9 pięter (LCZ 2) i 1-3 pięter (LCZ 3) oraz otwarta zabudowę 3-9 pięter (LCZ 5) i otwarta zabudowa 1-3 pięter (LCZ 6). W dalszych dzielnicach oprócz stref 3 i 6 można znaleźć także niską, szeroką zabudowę (LCZ 8); znajdujący się we wschodniej części miasta konglomerat przemysłowy Nowej Huty sklasyfikowany jest jako LCZ 10 (niskie i średnie zabudowania przemysłu ciężkiego) [Klimat miast Europy Środkowej a globalne zmiany klimatu, 2015].

5.1.3. Atmosfera

Kraków jest jednym z najbardziej zanieczyszczonych miast w Europie. Przekraczane są roczne i godzinowe dopuszczalne wartości zanieczyszczenia powietrza substancjami szkodliwymi, w szczególności pyłami zawieszonymi PM10 i PM2.5. Przyczynami kumulacji zanieczyszczeń są wzmożona emisja związana z ruchem kołowym lub niezmmodernizowanym ogrzewaniem budynków oraz niekorzystne warunki lokalizacyjne i klimatyczne.

Analizy sodarowe wykonywane w Krakowie w latach 1994-2008 wykazały, że niemal przez cały rok występuje tu nocą inwersja temperaturowa. W okresie zimowym często brak konwekcji i związanego z nią transportu turbulencyjnego utrzymuje się także w ciągu dnia. Wysokość warstwy mieszania silnie zależy od pory roku: waha się pomiędzy 200 m zimą i 800 m latem [Zimnoch i in., 2010].

Stężenie dwutlenku węgla w Krakowie, zarówno wartości średnie jak i amplituda dobową, jest o około 20 ppm wyższe niż w regionalnej stacji pomiarów na Kasprowym Wierchu (Rys.5.4). Średnie miesięczne stężenia CO₂ w Krakowie wahają się pomiędzy około 405 i 425 ppm, z maksimum w sezonie zimowym i minimum latem [Zimnoch i in., 2012].



Rys. 5.4. Przebieg zmienności sezonowej stężenia CO₂ w Krakowie na tle regionu [Zimnoch i in., 2012].

Przyczyną podwyższonego stężenia CO₂ w Krakowie są znajdujące się tu zarówno rozproszone jak i punktowe źródła tego gazu, ale również lokalizacja i mezoklimat miasta, sprzyjające kumulacji zanieczyszczeń, w szczególności zimą, co widać w zwiększonym poziomie stężenia w tym sezonie.

Wśród antropogenicznych źródeł CO₂ w Krakowie można wyróżnić trzy grupy: (I) spalanie paliw w ruchu kołowym, (II) tzw. niską emisję, tj. ogrzewanie indywidualnych domów za pomocą pieców gazowych i innych, oraz (III) tzw. wysoką emisję – zlokalizowane na terenie aglomeracji oraz w jej bezpośrednim sąsiedztwie elektrociepłownie oraz przemysł. W granicach administracyjnych miasta znajduje się jedna cementownia, zlokalizowana na terenie kombinatu przemysłowego Nowej Huty. W Krakowie znajduje się także składowisko

odpadów komunalnych Barycz, położone w jego południowych granicach. Nie bez znaczenia dla krakowskiej atmosfery pozostaje również aglomeracja Górnego Śląska, zlokalizowana około 60 km na zachód od miasta.

Na dobowe i roczne wahania stężenia CO₂ w atmosferze Krakowa silnie wpływają emisje biogeniczne. Praktycznie nieobecne zimą, latem aktywnie modyfikują poziom i zmienność stężenia CO₂.

Wykorzystanie izotopów węgla w CO₂ pozwoliło określić udział poszczególnych składowych w całkowitym stężeniu tego gazu obserwowanym w atmosferze Krakowa. Składowa antropogeniczna, na którą składa się spalanie różnorodnych paliw w każdym z wymienionych typów źródeł, jest odpowiedzialna w zależności od sezonu za 7-20 ppm CO₂, składowa biogeniczna – 10-30ppm, z dużymi wahaniami między poszczególnymi latami [Zimnoch i in., 2012].

Stężenia pozostałych gazów cieplarnianych w porównaniu z wartościami tła regionalnego są również wyraźnie podniesione. Znajdujący się na zachód Górny Śląsk jest najsilniejszym źródłem metanu w Europie, co przyczynia się do podwyższonego stężenia CH₄ zarówno w Krakowie, jak i w całym regionie (20.7 ppb większe stężenie średnie metanu w Krakowie niż na stacji pomiarowej Mace Head w Irlandii, średnia za lata 1998-2012). Stężenie podtlenku azotu jest podniesione o 1 ppb (również względem Mace Head, średnia 2009-2012) [Różański i in., 2014].

5.1.4. Rzeka Wisła w Krakowie

Wisła przepływa przez Kraków równoleżnikowo z zachodu na wschód, w naturalnej niecce, w której mieści się miasto (Rys. 5.2). Długość głównego nurtu w granicach administracyjnych Krakowa wynosi 34 km, w porównaniu z równoleżnikową rozpiętością miasta wynoszącą około 27 km oznacza to, że jej bieg na tym odcinku jest kręty. W przeszłości rozlewiska nieuregulowanej rzeki zajmowały większą część niecki, a wczesne osadnictwo miasta Krakowa powstawało na łączonych groblami wapiennych wyspach [Pociask-Karteczka, 1994]. Od czasów średniowiecznych stopniowo regulowano koryto rzeczne, zasypując i osuszając tereny zalewowe. Obecnie koryto Wisły w Krakowie wraz z jej pięcioma dopływami jest w granicach administracyjnych miasta w większości uregulowane lub – w obrębie ścisłego centrum – skanalizowane. Do zmian hydromorfologicznych na krakowskim odcinku Wisły należą również wały uniemożliwiające naturalne wylewy oraz trzy stopnie wodne: Kościuszkowski, Dąbie i Przewóz, regulujące przepływ rzeki.

Średni roczny przepływ Wisły w Krakowie za lata 1982-2005 wynosi 73.7 m³/s [WIOŚ, 2007]. Górski i wyżynny charakter dopływów Wisły przejawia się w sezonowej zmienności przepływu – w półroczu letnim można zaobserwować zdecydowanie większe wahania poziomu wody, jak również maksymalne wartości bezwzględne przepływu, co wiąże się ze zwiększoną ilością opadów w tym sezonie.

Zgodnie z oceną jakości Wisły na odcinku krakowskim w latach 2010-2012, lata 2011-2012 zostały sklasyfikowane jako bardzo ciepłe, o sumach opadów niższych od średnich z wielolecia. Dodatkowo zaobserwowano spadek zwierciadła wód podziemnych, czego skutkiem był spadek wydajności źródeł. W skali roku opady w roku 2012 stanowiły 80-90% wieloletniej normy. Charakterystyczne dla rzeki na tym odcinku są szybko powstające zmnienienia i wysokie stężenia zawiesin, ponadnormatywne stężenia chlorków, siarczanów i substancji rozpuszczonych; wody są zanieczyszczane przez wody kopalniane odprowadzane do poprzedzających odcinków rzeki [WIOŚ, 2013].

Zrzuty wód kopalnianych istotnie wpływają na jakość wód powierzchniowych. W roku 2008 do dorzecza Wisły odprowadzano 2331 ton soli dziennie. Przeprowadzone w 2011 roku badania wpływu wód pochodzących z kopalni Silesia na stan ekologiczny Wisły wskazują, że dołączenie wody kopalnianej powoduje nieznaczny wzrost odczynu pH rzeki, skokowy

wzrost przewodności właściwej i zawartości substancji rozpuszczonych, w szczególności azotu amonowego i azotynowego oraz fosforu ogólnego, co powoduje obniżenie klasy czystości rzeki. Z drugiej strony, dobre samooczyszczanie się wody w rzece łagodzi efekty wprowadzenia zanieczyszczeń [Policht-Latawiec i Kapica, 2013].

Zaraz za południową granicą administracyjną miasta wpada do Wisły potok Serafa, którym płyną wody zrzutu oczyszczalni Płaszów (Rys. 5.1).

5.2. Stanowiska pomiarów komorowych strumienia CO₂ z gleby

Stanowiska pomiarowe wytypowane do badania emisji dwutlenku węgla z gleby charakteryzuje zróżnicowany wpływ emisji antropogenicznych na lokalny ekosystem. W maju 2013 r. pobrano na każdym ze stanowisk trzy rdzenie glebowe do głębokości 30 cm w celu zbadania ich własności fizykochemicznych oraz składu izotopowego glebowej materii organicznej. Profile na każdym ze stanowisk są mocno zróżnicowane i w trzech przypadkach na cztery dalekie od naturalnych. Zgodnie z międzynarodową klasyfikacją typów gleb [World Reference Base for Soil Resources, 2014] są określone jako *Technosols*, co oznacza szeroki zakres gleb przeobrażonych antropogenicznie.

5.2.1. Stanowisko G1 (Aleje Trzech Wieszców)

Stanowisko pomiarowe G1 zostało zlokalizowane na zieleńcu pomiędzy dwoma pasami jednej z najbardziej ruchliwych arterii miasta – Alei Mickiewicza (Rys. 5.5a). Ze względu na zwiększone emisje gazów pochodzących ze spalania paliw w silnikach samochodów, zwłaszcza w godzinach szczytu, roślinność i gleba w tym punkcie egzystują w warunkach podwyższonego stężenia dwutlenku węgla (nawet 20-40 ppm większego niż w innych punktach miasta) o pochodzeniu antropogenicznym. Zgodnie z klasyfikacją miejskich stref klimatycznych [Stewart i Oke, 2012; Klimat miast Europy Środkowej a globalne zmiany klimatu, 2015], stanowisko znajduje się w strefach LCZ 2 (gęsta zabudowa średniej wysokości).



Rys. 5.5. Stanowisko pomiarowe G1, zlokalizowane na Alei Trzech Wieszców: a) widok ogólny, b) reprezentatywna szata roślinna w różnych porach roku, c) rdzenie glebowe.

Aleje Trzech Wieszców powstały w latach trzydziestych XX wieku w miejscu zlikwidowanej linii kolei obwodowej, której torowisko prowadziło wałem ziemnym stanowiącym element Twierdzy Kraków.

Trawnik, z którego bezpośrednio mierzono emisję CO₂, składa się z roślinności powszechnie występującej w regionie: wiechliny łąkowej, koniczyny białej, stokrotki pospolitej, babki zwyczajnej, mniszka pospolitego (Rys. 5.5b). W okresie wegetacji jest on przycinany; w czasie suszy roślinność znajdująca się blisko asfaltowej alejki całkowicie wysycha. Pas zieleni porośnięty jest również wyższą roślinnością: w bezpośrednim sąsiedztwie punktu pomiarowego znajdują się drzewostany lipy i krzewy ozdobne. Gleby znajdujące się w punkcie pomiarowym należą do gleb terenu zurbanizowanego (*Urbisols*). W płytkim profilu glebowym (Rys. 5.5c) można rozróżnić warstwy z różną zawartością materii organicznej: warstwa pomiędzy 10 i 19 cm rdzenia ma wyraźnie większą zawartość gliny niż gleba znajdująca się powyżej i poniżej, bogatsza w próchnicę. System korzeniowy niskiej roślinności sięga około 6 cm w głąb. W profilach glebowych można znaleźć cząstki obce – fragmenty cegieł. Ich obecność jest dowodem zaburzania struktury gleby w tej lokalizacji, związanego z pierwotną przebudową i późniejszymi remontami Alei Mickiewicza.

5.2.2. Stanowisko G2 (Błonia Krakowskie)

Błonia krakowskie (Rys. 5.6a) stanowią teren rekreacyjny w postaci rozległej łąki o powierzchni 48 hektarów, umiejscowionej w centrum miasta, zamkniętej w trójkącie ulic o małym i umiarkowanym natężeniu ruchu (ulice Piastowska, 3 Maja, Al. Focha). Pomiary sezonowej zmienności glebowego strumienia dwutlenku węgla i jego składu izotopowego wykonywane były na obrzeżu terenu, około 20 metrów od ulicy 3 Maja. Zgodnie z klasyfikacją miejskich stref klimatycznych [Stewart i Oke, 2012; *Klimat miast Europy Środkowej a globalne zmiany klimatu*, 2015], stanowisko znajduje się w strefie LCZ D (niska roślinność).



Rys. 5.6. Stanowisko pomiarowe G2, znajdujące się na Błoniach Krakowskich: a) widok ogólny, b) reprezentatywna szata roślinna w różnych porach roku, c) rdzenie glebowe.

Pierwsze zapisy historyczne na temat terenów łąkowych położonych na zachód od miasta pojawiły się w XII wieku. Do wieku XIX Błonia były zaniedbanym terenem podmokłym – przepływająca ówczesnie przez łąkę rzeka Rudawa wylewała każdej wiosny, zamieniając obszar w grzęzawisko. Do 1885 r. wypasano bydło na tych terenach. Podczas epidemii cholery pod koniec XIX wieku stanowiły miejsce odizolowania chorych i umierających. Łąka została ostatecznie osuszona w 1908 r., jednak także obecnie po większych opadach można obserwować zastoiska wodne, zwłaszcza w południowej części obszaru [Karpacz, 2012].

Na terenie Błoń występują liczne naturalne dla regionu gatunki roślinności. Najpowszechniej występującymi gatunkami traw są wiechlina łąkowa, życica trwała i perz właściwy; oprócz traw występują liczne gatunki roślinności łąkowej: biała koniczyna, mniszek pospolity, stokrotka pospolita, jaskier rozłogowy, pięciornik gęsi, babka zwyczajna (Rys. 5.6b). Licznie, w szczególności pod koniec okresu wegetacyjnego, występuje tu krwawnik pospolity oraz szczywół plamisty, wyrastający w postaci pojedynczych kęp sięgających 30 cm wysokości. Gdy wysokość trawy przekracza 20-30 cm, jest ona koszona.

Gleba Błoń krakowskich jest z prezentowanych lokalizacji zdecydowanie najmniej przeobrażona – zgodnie z zapisem historycznym Błonia nigdy nie podlegały drastycznym zmianom związanym z urbanizacją. Według klasyfikacji międzynarodowej należy ona do typu gleby terenów zalewowych – mać brunatnych *Cambic Fluvisols*. Odkryte tu torfowisko powstało u schyłku zlodowacenia północnopolskiego [Starkel, 2001]. W profilach glebowych znaleźć można makrofaunę glebową; pobrane rdzenie nie ukazują jednak widocznej, naturalnej struktury (Rys. 5.6c). Gleba na całej głębokości pobranych rdzeni jest brunatna i jednolita. Wyjątek stanowi warstwa pomiędzy około 18 i 25 cm, gdzie w dwóch z trzech pobranych rdzeni widać drobne fragmenty skał węglanowych. Układ korzeniowy roślinności sięga 6-7 cm w głąb.

5.2.3. Stanowisko G3 (park im. H. Jordana)

Park im. H. Jordana jest, podobnie jak bezpośrednio sąsiadujące z nim Błonia, terenem rekreacyjnym położonym w centrum miasta. Sposób zagospodarowania terenu jest natomiast całkowicie odmienny. Jest to park krajobrazowy o powierzchni 21.36 ha powstały pod koniec XIX w. w celach sportowo-rekreacyjnych u zbiegu dwóch rzek: Wisły i Rudawy. Boiska, zieleńce i większa część drzewostanu zostały zniszczone w czasie I i II Wojny Światowej [Torowska, 2006]. Obecnie park ma charakter w głównej mierze krajobrazowy, ze swobodnie wyznaczonymi pomiędzy drzewami i trawnikami asfaltowymi ścieżkami. Dawnym korytem Rudawy przebiega obecnie ulica odgraniczająca park od Błoń. Do drzew pierwotnie porastających teren parku należą ponad stuletnie wiązy, olchy czarne, topole czarne, dęby szypułkowe, lipy, graby, klony. Współcześnie oprócz wymienionych naturalnych gatunków występują ozdobne gatunki drzew i krzewów: żywotniki, cyprysiki, świerki, sosny i bez czarny. Stanowisko pomiarowe G3 (Rys. 5.7a) znajdowało się na jednym z trawników w najmniej zmienionej od czasów założenia południowej części parku, w sąsiedztwie wiązowego i dębowego starodrzewu, oddzielony drzewami i krzewami od najbliższego ciągu komunikacyjnego. Zgodnie z klasyfikacją miejskich stref klimatycznych [Stewart i Oke, 2012; *Klimat miast Europy Środkowej a globalne zmiany klimatu*, 2015], stanowisko znajduje się w strefie LCZ B (luźno zadrzewiony teren pokryty niską roślinnością).

Do gatunków niskiej roślinności występujących w miejscu wykonywania pomiarów należą wiechlina łąkowa, stokrotka pospolita, mniszek pospolity, babka zwyczajna oraz widoczne zwłaszcza na początku sezonu wegetacyjnego ziarnopłon wiosenny i złoć żółta (Rys. 5.7b).

Zgodnie z klasyfikacją międzynarodową gleba w tej części Parku Jordana, podobnie jak sąsiadujących Błoń Krakowskich należy do rodzaju *Fluvisols*, jednak w przeciwieństwie do nich nie była pozostawiona w stanie naturalnym – w związku z czym należy ją sklasyfikować jako *Technosols* – gleby przeobrażone antropogenicznie. Struktura gleby do głębokości 30 cm jest niejednorodna, z warstwami gliniastej i bogatszej w organiczny węgiel materii (Rys. 5.7c). Można wnioskować, że była ona naruszana, zwłaszcza że w jednym z pobranych rdzeni, na głębokości około 10 cm, znaleziono całkiem współczesne śmieci. W każdym z trzech pobranych w Parku Jordana rdzeni można wyodrębnić strefy z różną zawartością próchnicy, gliny i kamieni, aczkolwiek ich położenie jest na tyle zróżnicowane, że trudno mówić

o wyraźnej strukturze gleby. Obszar sięgający około 5 cm w głąb jest bogatszy w substancję organiczną; układ korzeniowy niskiej roślinności sięga około 3-4 cm.



Rys. 5.7. Stanowisko pomiarowe G3, znajdujące się w parku im. H. Jordana: a) widok ogólny, b) reprezentatywna szata roślinna w różnych porach roku, c) rdzenie glebowe.

5.2.4. Stanowisko G4 (Balice)

Punkt G4 został zlokalizowany w miejscowości podkrakowskiej Balice, położonej około 15 kilometrów na zachód od centrum miasta. Pomiary wykonywane były z dala od ruchliwych ulic, na terenie przydomowego ogrodu (Rys. 5.8a). Ze względu na zaniedbywalny w porównaniu z innymi punktami pomiarowymi wkład antropogenicznych źródeł dwutlenku węgla do lokalnej atmosfery, miejsce zostało wytypowane jako tzw. „czyste” stanowisko w odniesieniu do pomiarów wykonywanych w Krakowie. Zgodnie z klasyfikacją miejskich stref klimatycznych [Stewart i Oke, 2012; *Klimat miast Europy Środkowej a globalne zmiany klimatu*, 2015], stanowisko znajduje się w strefie LCZ 6 (otwarta, niska zabudowa).

Roślinność porastająca punkt pomiarowy to przede wszystkim mech (merzyk fałdowany) oraz trawy: kłosówka wełnista, kostrzewa owcza z dodatkiem typowych roślin łąkowych: stokrotki pospolitej, mniszka pospolitego, babki zwyczajnej (Rys. 5.8b). W bezpośrednim sąsiedztwie punktu pomiarowego znajduje się żywopłot.

Gleby w obszarze Balic należą do typu gleb brunatnych właściwych: *Eutric Cambisols*. Ze względu na prace ziemne mające miejsce przy zakładaniu ogrodu przydomowego gleba w miejscu wykonywania pomiarów ma jednak zdecydowanie nienaturalny profil – pomimo pobierania rdzeni w odległości kilkunastu centymetrów od siebie, różnią się one diametralnie (Rys. 5.8c). Zgodnie z oznaczeniami WRB należy je sklasyfikować jako gleby ogrodowe: *Hortisols*. W porównaniu z glebami pobranymi w Krakowie, jest ona zdecydowanie bardziej gliniasta, występują również niespotykane w naturalnych przekrojach materiały – żużel i fragmenty cegieł. Układ korzeniowy niskiej roślinności sięga około 5 cm w głąb.



Rys. 5.8. Stanowisko pomiarowe G4, znajdujące się w podkrakowskich Balicach: a) widok ogólny, b) reprezentatywna szata roślinna w różnych porach roku, c) rdzenie glebowe.

5.3. Stanowiska pomiarów strumienia CO₂ z Wisły

Pomiary strumienia i $\delta^{13}\text{C}$ w uwalnianym CO₂ prowadzone były w trzech punktach wzdłuż miejskiego odcinka Wisły w Krakowie (Rys. 5.9), w pobliżu stopni wodnych w Tyńcu i Dąbiu oraz poniżej ujść do rzeki odpływów z oczyszczalni ścieków Płaszów i Kujawy, począwszy od października 2011 r. do października 2012 r.



Rys. 5.9. Stanowiska pomiarowe na rzece Wiśle: a) stanowisko W1 (Tyńiec), b) stanowisko W2 (Nowa Huta), c) stanowisko W3 (Niepołomice).

5.3.1. Stanowisko W1 (Tyńiec)

Tyńiec leży około 12 kilometrów na południowy zachód od centrum Krakowa. Mieści się tu przełom Wisły – Brama Tyniecka. Stanowisko pomiarowe W1 (Rys. 5.9a) mieści się powyżej tynieckiej tamy na Wiśle (Stopień Wodny Kościuszk), oddalony od niej z biegiem rzeki o 1.9 km. Uregulowane w czasie budowy stopnia wodnego koryto Wisły w tym miejscu rozlewa się na szerokość 90 metrów, jego głębokość wynosi ponad 4 metry.

5.3.2. Stanowisko W2 (Nowa Huta)

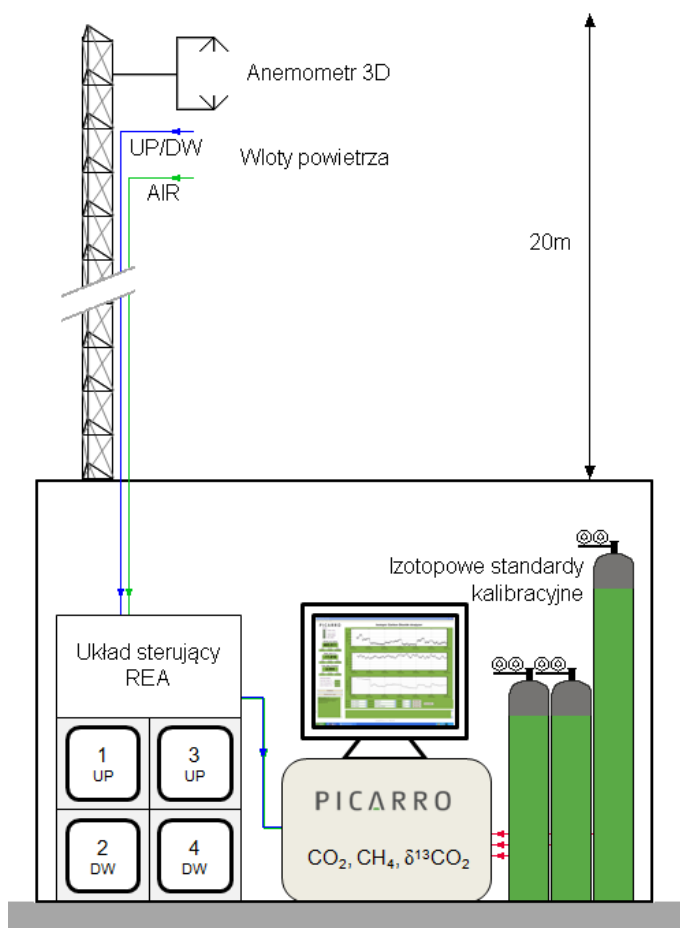
Stanowisko pomiarowe W2 (Rys. 5.9b) zlokalizowane zostało w krakowskiej dzielnicy Nowa Huta, w odległości około 22 km z biegiem rzeki od stanowiska W1. Zlokalizowano je poniżej stopnia wodnego Dąbie, w oddaleniu od niego około 7 kilometrów, a powyżej stopnia wodnego Przewóz, w oddaleniu około 4 kilometrów (odległości podane z biegiem rzeki). Koryto rzeki jest w tym miejscu częściowo uregulowane, a jego szerokość wynosi około 110 metrów.

5.3.3. Stanowisko W3 (Niepołomice)

Stanowisko pomiarowe W3 (Rys. 5.9c) znajduje się na granicy Krakowa i miejscowości Niepołomice, poniżej dwóch wcześniejszych stanowisk. Odległość z biegiem rzeki od stanowiska W2 wynosi około 13 km. Oddalone jest o około 10 kilometrów wzdłuż biegu rzeki od ujścia oczyszczalni ścieków Kujawy (Rys. 5.1). Szerokość Wisły w tym miejscu jest zdecydowanie mniejsza niż w pozostałych punktach pomiarowych i wynosi około 70 metrów; prędkość przepływu wody jest również widocznie większa, o charakterze turbulentnym.

5.3.4. Stanowisko pomiarów strumienia CO₂ netto REA-AGH

System do pomiarów strumienia metodą akumulacji wirów (REA) na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH został zaprojektowany i zbudowany w ramach projektu COST w oparciu o istniejące układy do pomiarów strumieni aerozoli [Gaman i in., 2004; Grönholm i in., 2007] i metanu [Chojnicki i in., 2010b]. Poglądowy schemat układu przedstawiono na Rys. 5.10, Rys. 5.11–13 przedstawiają koncepcyjne szkice poszczególnych jego fragmentów.

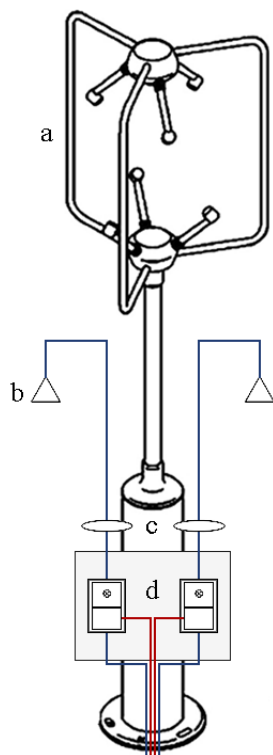


Rys. 5.10. Poglądowy schemat systemu do pomiarów strumienia metodą REA. UP/DW – updraft i downdraft; AIR – inlet powietrza do bezpośredniego pomiaru stężenia. Poszczególne elementy układu zostały przedstawione na kolejnych rycinach. Zdjęcie przedstawia zainstalowany maszt.

W celu spełnienia wymogów stawianym czujnikom mikrometeorologicznym, punkt pomiarów strumienia należało wznieść ponad powierzchniową warstwę tarcia. W tym celu na dachu budynku WFiIS AGH przy ul. Reymonta 17 w Krakowie zainstalowano maszt kratownicowy o wysokości 20 metrów. W oparciu dokumentację budowlaną, projekt techniczny masztu *M500 standard* oraz obowiązujące normy i przepisy budowlane, sporządzono projekt konstrukcji wsporczej pod maszt kratownicowy. Wykonania tej konstrukcji i montażu masztu podjął się producent masztu, firma TEGMA z Gdańska. Wysokość punktu pomiaru strumienia względem ziemi została zmierzona za pomocą instrumentów geodezyjnych i wyniosła 39.7 m.

Na szczycie masztu zainstalowano ultradźwiękowy wiatromierz 3D Windmaster Pro (Gill Instruments Ltd, Lymington, Wielka Brytania) oraz układ wlotowy poboru powietrza wyposażony w filtry oraz szybkie zawory elektromagnetyczne rozdzielające pobierane powietrze na dwa strumienie (*updraft* i *downdraft*) (Rys. 5.11). Zamontowano także rurkę pobierającą powietrze do pomiarów stężenia.

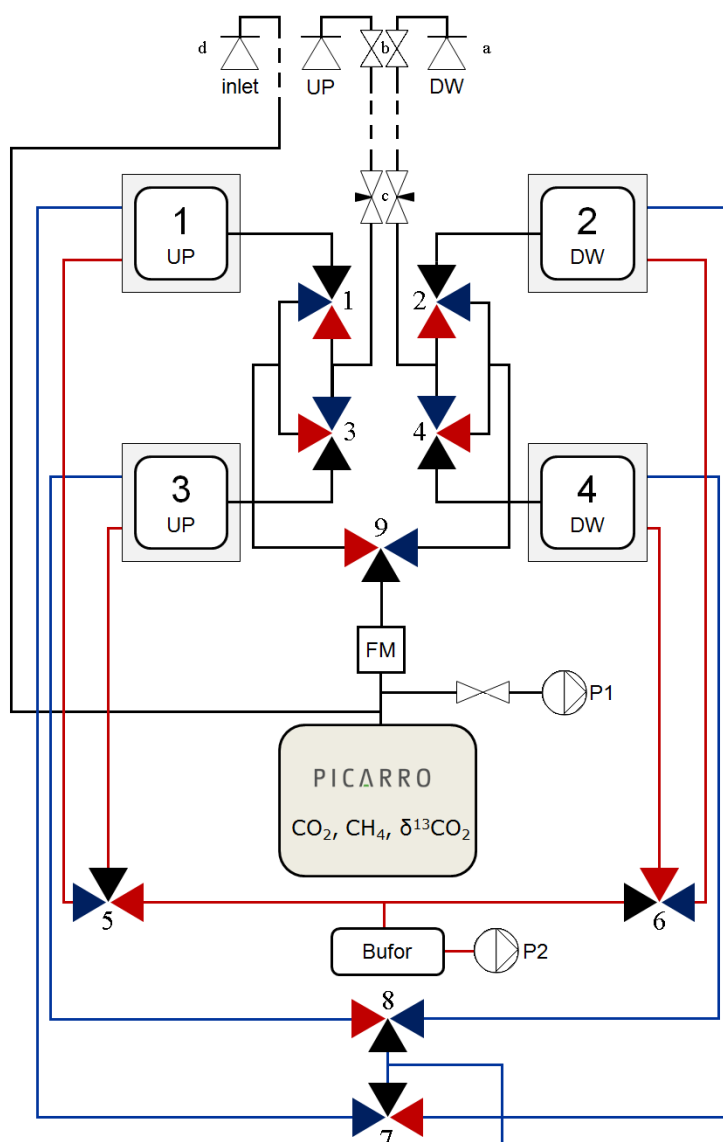
Pozostała część systemu umieszczona jest w pomieszczeniu na najwyższej kondygnacji budynku. Składa się ona z dużej, przenośnej walizki zawierającej data-logger (CR-3000, Campbell Sci, Logan, Utah, USA), układ sterowania zaworami oraz system pneumatyczny. Układ pobiera powietrze i w zależności od kierunku wiatru kieruje je do jednego z czterech tedlarowych worków o pojemności pięciu litrów znajdujących się w mniejszych walizkach. W czasie, gdy jedna para worków jest napełniania, powietrze zgromadzone w drugiej parze jest mierzone za pomocą analizatora stężenia i składu izotopowego Picarro G2101i. Wygląd rzeczywisty układu przedstawiony jest na Rys. 5.12, jego schemat blokowy na Rys. 5.13.



Rys. 5.11. Instalacja na szczycie masztu: trójwymiarowy wiatromierz ultradźwiękowy Gill Windmaster Pro (a), czepnie powietrza (b), filtry cząstek stałych (c) oraz szybkozmiennne zawory rozdzielające próbki powietrza (d), zamknięte w obudowie chroniącej przed warunkami atmosferycznymi. Kolorem niebieskim zaznaczono drogę pobieranego powietrza, czerwonym połączenie z jednostką sterującą zaworami. Odległość pomiędzy środkiem geometrycznym wiatromierza a punktem poboru próbek wynosi około 25cm. [Gill Instruments Ltd., zmodyfikowano]. Zdjęcie przedstawia rzeczywisty wygląd instalacji.



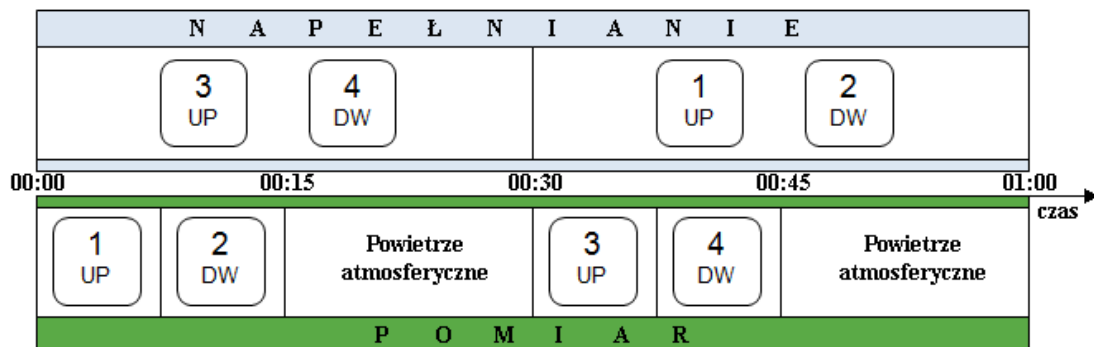
Rys. 5.12. Zdjęcie układu sterującego i pneumatycznego REA-AGH wraz z analizatorem Picarro.



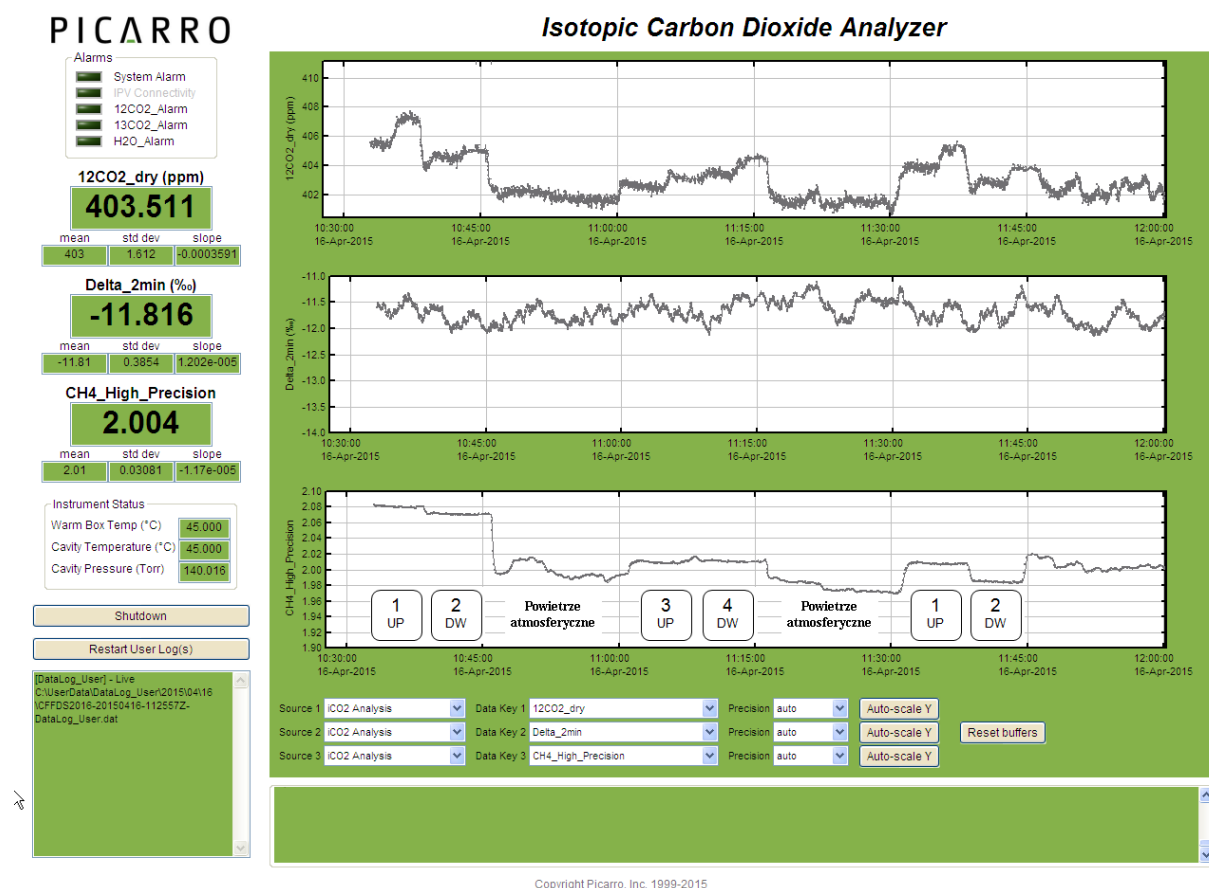
Rys. 5.13. Schemat blokowy układu pomiarowego REA-AGH. Oznaczenia: a – czerpnia powietrza, b – szybkosmienne zawory, c – zawory iglicowe do regulacji przepływu, d – dodatkowy wlot powietrza do pomiarów bezpośrednich, 1-9 – zawory trójdrożne, P – pompy, UP/DW 1-4 – zbiorniki powietrza, FM – przepływomierz.

Na szczycie masztu umieszczona jest czerpnia powietrza (wloty wyposażone w filtry „a”), za której pośrednictwem powietrze zasysane jest do układu pomiarowego. Wiatromierz ultradźwiękowy z częstotliwością 10Hz sprawdza kierunek wiatru i na podstawie jego odczytu układ sterujący otwiera jeden z pary szybkich zaworów „b”, wpuszczając do odpowiedniego worka próbkę „górną” (UP) lub „dolną” (DW). Zawory iglicowe „c” ograniczają przepływ do dobranej eksperymentalnie wartości, co zapobiega przepełnianiu się worków. Przez dodatkowy wlot „d” powietrze z dachu kierowane jest wprost do analizatora Picarro. Zawory 1-8 służą do wyboru, która para worków na być napełniana, a która mierzona. Zawór 9 łączy wybrany worek z mierzonej pary z analizatorem, natomiast dwudrożny otwiera wlot pompy P_1 opróżniającej worki po pomiarze stężeń, a przed kolejnym cyklem napełniania. Czarne linie na schemacie reprezentują przewody, którymi przepływa mierzone powietrze, natomiast linie niebieskie i czerwone obrazują połączenia pneumatyczne służące do wytwarzania podciśnienia w walizkach, w których zamknięte są worki 1-4 (pompa P_2 , bufor), pozwalając w ten sposób na zasysanie próbki powietrza.

Cykl pomiarowy obejmujący napełnianie i pomiar stężenia w próbkach UP i DW dla obu par worków trwa jedną godzinę. Schemat przedstawiający poszczególne etapy cyklu oraz zapis analizy stężenia przedstawiono na Rys. 5.14 i 5.15.



Rys. 5.14. Schemat cyklu pomiarowego REA, obejmujący pełną godzinę. Układ pobierający powietrze (górna część schematu) działa w sposób ciągły, analizator (dolna część) w wolnym okresie czasu wykonuje pomiar bezpośredni powietrza atmosferycznego.



Rys. 5.15. Zapis stężenia CO_2 , $\delta^{13}\text{CO}_2$ i stężenia CH_4 mierzonego przez analizator z zaznaczonymi fragmentami cyklu pomiarowego. Wykresy od góry: $^{12}\text{CO}_2$, $\delta^{13}\text{CO}_2$, CH_4 .

W czasie pierwszych trzydziestu minut powietrzem napełniane są worki 3 oraz 4. Jednocześnie następuje pomiar stężeń z worków kolejno 1 i 2: pomiar stężenia trwa 5 minut, a następnie opróżnianie pozostałego powietrza 2.5 minuty. Po 15 minutach worki przygotowane są do ponownego cyklu napełniania. Przez kolejne 15 minut następuje bezpośredni pomiar powietrza atmosferycznego. W drugiej połowie godziny następuje pomiar powietrza z worków 3 i 4 oraz napełnianie worków 1 i 2. Równoległe do sterowania układem

pneumatycznym system zbiera i zapisuje z częstotliwością 10 Hz dane z wiatromierza ultradźwiękowego, które następnie – wraz z pomiarami stężenia – pozwalają obliczyć strumień na podstawie równania 4.4. System na etapie uruchamiania poddano szeregowi testów szczelności oraz powtarzalności z użyciem standardów powietrznych o znanym stężeniu CO₂, wykonano także pomiary porównawcze z metodą komorową (Aneks B). W celu umożliwienia wykonywania pomiarów w terenie, zestaw uzupełniono o statyw geodezyjny do trzech metrów wysokości.

Stanowisko pomiaru strumieni netto metodą akumulacji wirów zostało zlokalizowane na dachu budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH przy ul. Reymonta 19 w Krakowie (Rys. 5.1). Stanowisko umieszczono na budynku uczelnianym ze względów logistycznych i organizacyjnych. Szczyt masztu znajdujący się $z_m = 39.7$ metrów ponad poziomem gruntu sięga dwukrotności wysokości budynku, co pozwala na wykonywanie pomiarów prędkości wiatru powyżej warstwy tarciowej, a jednocześnie poniżej warstwy granicznej atmosfery w tym miejscu [Feigenwinter i in., 2012].

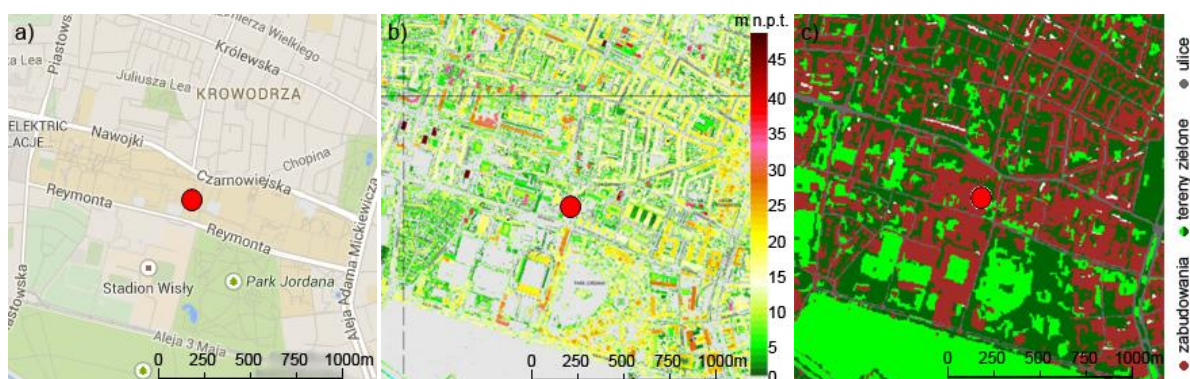
Stanowisko pomiarowe wyposażone zostało w automatyczną stację meteorologiczną Vaisala oraz, na szczycie masztu, bilansomierz Hukseflux NR01 i czujnik promieniowania aktywnego fotosyntetycznej (PAR). Promień obszaru źródłowego czujników radiometrycznych [Oke, 2006] dla różnych frakcji widoczności (ang. *view factor*) przedstawiono w Tab. 5.1.

Tab. 5.1. Obszar źródłowy czujników radiometrycznych na stanowisku REA-AGH.

Frakcja widoczności	0.5	0.75	0.9	0.95	0.99
Promień obszaru źródłowego [m]	40	69	119	173	395

Najbliższa okolica stanowiska reprezentuje różnorodne elementy środowiska miejskiego. Na Rys. 5.16 przedstawiono mapę ogólną (a), wysokość względną elementów topografii miasta (b) i zagospodarowanie ogólne terenu otaczającego stanowisko pomiarowe (c). Obszar położony na wschód i zachód od stanowiska zajmują zabudowania kampusu Akademii Górniczo-Hutniczej i Miasteczka Studenckiego. Wśród nich znajdują się piętnastopiętrowe budynki akademików (wysokość powyżej 45m) i w bezpośrednim sąsiedztwie stanowiska, na nawietrznej, dziesięciopiętrowy budynek Wydziału Odlewnictwa AGH. Na południe od punktu rozciągają się tereny w głównej mierze zielone, wliczając miejski Park Jordana i Błonia Krakowskie, na których znajdują się dwa ze stanowisk pomiarów komorowych, oraz zabudowania i tereny niezagospodarowane stadionu miejskiego. W kierunku południowo-zachodnim znajduje się charakterystyczny trójkąt osiedla domów jedno- i wielorodzinnych. Na północ od punktu pomiarowego znajdują się osiedla bloków cztero-sześciopiętrowych. W odległości 115m na północ od punktu pomiarów znajduje się ruchliwa ulica Czarnowiejska oraz często zajęte przez korki uliczne skrzyżowanie. Zgodnie z empiryczną regułą 1:100 [Oke, 2006; Burba i Anderson, 2010], instrumenty umieszczone na wysokości około 40 metrów powinny w warunkach trwałej stratyfikacji atmosfery wykrywać strumienie turbulencyjne CO₂ z obszaru odległego do czterech kilometrów od masztu. Ze względu na istnienie warstwy dachowej zasada 1:100 jest zmodyfikowana poprzez wysokość przesunięcia: $1:100(z_m - z_d)$ [Oke, 2006]. Dodatkowo ze względu na niskie wartości poziomej prędkości wiatru w Krakowie można przewidywać, że obszar źródłowy będzie mniejszy – rzędu jednego kilometra.

W Tab. 5.2 przedstawiono strukturę zabudowy i związane z nią parametry charakterystyczne (wysokość warstwy dachowej, warstwy tarcia oraz zasięg czujników turbulencyjnych) dla obszarów odległych od stanowiska pomiarowego o jeden kilometr (Rys. 5.16) i o 500 metrów.



Rys. 5.16. Mapy przedstawiające najbliższą okolicę stanowiska REA: a) mapa ogólna, b) wysokości względne, c) pokrycie terenu. Czerwonym punktem w centrum map zaznaczono lokalizację punktu pomiarowego [Mapy Google (a), Biuro Planowania Przestrzennego Urzędu Miasta Krakowa 2006 (b) i 2010 (c)].

Tab. 5.2. Charakterystyka obszaru wokół stanowiska REA-AGH.

Element charakterystyki	W promieniu 1km	W promieniu 500m
Struktura zabudowy		
	Zakres wysokości elementów krajobrazu	
Wysokość warstwy dachowej z_H	15.7 m	12.0 m
Wysokość warstwy tarciowej z_r	23.6 m	18.0 m
Zasięg czujników turbulencyjnych [Oke, 2006]	2.7 – 3.2 km	3.0 – 3.4 km
Zagospodarowanie terenu		
Miejska strefa klimatyczna [Stewart i Oke, 2012]	LCZ 2,3	LCZ 3

Rozdział 6. Prezentacja i dyskusja wyników badań

6.1. Wyniki analiz prób gleby

24 maja 2013 r. pobrano próby gleby do analiz własności fizycznych i chemicznych. Pomiary porowatości gleby zostały wykonane na trzech przedziałach głębokości: 0-5cm, 5-10cm i 10-15cm, po trzy próby dla każdej głębokości. Odczyn pH oraz zawartość pierwiastkową węgla wyznaczano dla każdego przedziału głębokości. Wymienione analizy zostały przeprowadzone w Katedrze Gleboznawstwa i Ochrony Gleb Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie; ich wyniki przedstawiono w Tab. 6.1-6.2 oraz na Rys. 6.1.

Odczyn pH gleb zbadany na wybranych głębokościach pobranych rdzeni wskazuje, że gleba na Błoniach Krakowskich (stanowisko pomiarowe G2) posiada wyraźnie bardziej kwasowy odczyn chemiczny niż gleby w pozostałych lokalizacjach (Tab. 6.1). Najbardziej zasadowa gleba znajduje się na stanowisku pozamiejskim (stanowisko G4).

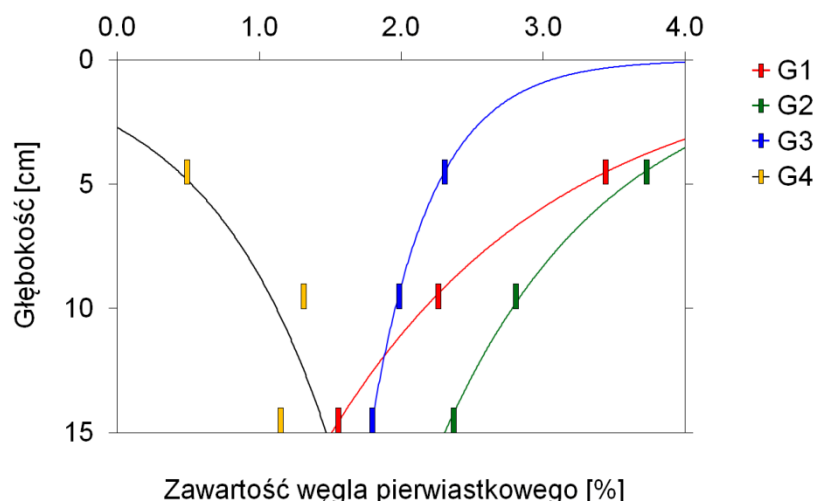
Porowatość objętościowa gleb różniła się w zależności od lokalizacji, zarówno wartością bezwzględną, jak i charakterem zależności od głębokości (Tab. 6.1). Na stanowisku G1 wraz ze wzrostem głębokości porowatość silnie malała. Podobnie przedstawia się zależność od głębokości dla stanowiska G2, jednak w tym najbardziej naturalnym z badanych lokalizacji nie zmienia się ona tak gwałtownie. Na stanowisku G3 zlokalizowanym w parku miejskim nie zaobserwowano monotonicznej zależności pomiędzy głębokością i porowatością; w granicach odchylenia standardowego na wszystkich badanych przedziałach głębokości porowatość objętościowa ma wartość stałą. Stanowisko pozamiejskie G4 charakteryzuje się zauważalnie mniej porowatą glebą niż w pozostałych lokalizacjach; brak jest wyraźnej zależności tego parametru od głębokości.

Tab. 6.1. Parametry fizykochemiczne gleb na stanowiskach G1-G4.

Przedział głębokości	Stanowisko G1	Stanowisko G2	Stanowisko G3	Stanowisko G4
Odczyn pH				
0-5 cm	7.5	6.6	7.6	7.7
5-10 cm	7.6	7.0	7.7	7.9
10-15 cm	7.7	7.3	7.9	8.0
Porowatość objętościowa [v/v]*				
0-5 cm	0.496±0.038	0.514±0.008	0.499±0.030	0.370±0.009
5-10 cm	0.425±0.001	0.475±0.013	0.486±0.036	0.357±0.007
10-15 cm	0.400±0.050	0.458±0.021	0.499±0.019	0.382±0.020

*Wartość średnia z trzech prób wraz z jej odchyleniem standardowym.

Na Rys. 6.1 przedstawiono zawartość pierwiastkową węgla w badanych glebach dla każdego z przedziałów głębokości 4-5cm, 9-10cm i 14-15cm. W położonych w mieście stanowiskach G1, G2 i G3 zaobserwować można stopniowy spadek z głębokością zawartości węgla. Na stanowisku pozamiejskim G4 brak takiej monotoniczności – zawartość węgla w glebie rośnie, a później maleje z głębokością. Jest to efektem wyraźnego zaburzenia struktury gleby w miejscu poboru prób, co można zaobserwować już przy wizualnej ocenie rdzeni. Gleba na tym stanowisku jest uboższa w węgiel w porównaniu ze stanowiskami zlokalizowanymi w mieście. Zgodnie z przewidywaniami, relatywnie naturalna gleba Błoń Krakowskich (stanowisko G2) jest zdecydowanie najbogatsza w węgiel.



Rys. 6.1. Zawartość węgla pierwiastkowego gleb na stanowiskach G1-G4. Do danych dopasowano krzywe wykładnicze.

Krzywa opisująca zawartość węgla w glebie %C w zależności od głębokości z wyrażona jest równaniem wykładniczym:

$$\%C(z) = b \cdot \exp(-z/z_0) \quad (6.1)$$

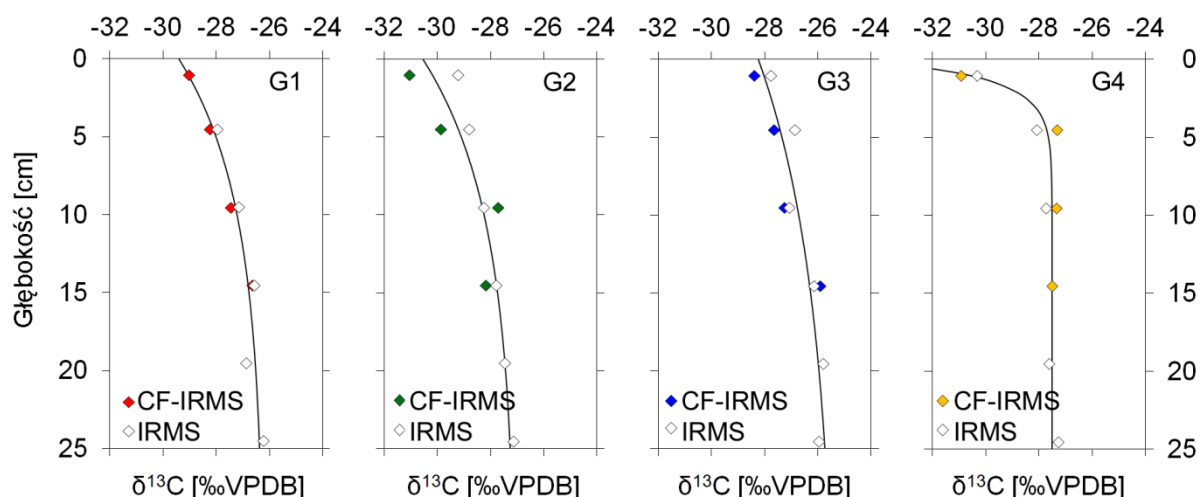
gdzie b [%] i z_0 [cm] stanowią parametry dopasowania do danych. W Tab. 6.2 przedstawiono wartości parametrów i współczynnik korelacji dopasowania krzywej wykładniczej dla badanych gleb.

Tab. 6.2. Parametry dopasowania krzywej wykładniczej $y = b \exp(-z/z_0)$ do wyników analiz zawartości węgla w glebie na stanowiskach pomiarowych G1-G4.

Parametr dopasowania	Stanowisko G1	Stanowisko G2	Stanowisko G3	Stanowisko G4
b [%]	4.878	4.485	2.556	0.401
z_0 [cm]	12.7	22.2	40.0	-12
Współczynnik korelacji R^2	0.9989	0.9796	0.9885	0.6375

W przypadku całkowicie odmiennego przebiegu zawartości węgla z głębokością na stanowisku G4 zastosowanie modelu analitycznego nie ma uzasadnienia, co potwierdza niska jakość dopasowania oraz – przede wszystkim – ujemna wartość parametru z_0 .

Skład izotopowy węgla w przygotowanych próbkach materii glebowej (frakcja ziaren o średnicy poniżej 0.5 mm) był oznaczany dwoma niezależnymi metodami (Rozdział 4.4). Pomiar składu izotopowego węgla w materii glebowej wykonano dla czterech przedziałów głębokości. Analizy wykonane za pomocą spektrometru masowego w Zespole Fizyki Środowiska AGH objęły dwa dodatkowe przedziały głębokości. Wyniki analiz przedstawiono na Rys. 6.2.



Rys. 6.2. Skład izotopowy węgla w materii glebowej na wszystkich stanowiskach. Znaczniki wypełnione kolorem oznaczają wyniki analiz metodą CF-IRMS (spektrometr masowy z ciągłym przepływem w połączeniu z chromatografem gazowym), znaczniki białe – wyniki analiz spektrometrem masowym. Do danych dopasowano krzywe wykładnicze zgodnie z równaniem 6.2.

W większości przypadków wyniki pomiarów odmiennymi metodami nie odbiegały od siebie znacząco, potwierdzając poprawność wykonanej preparatyki w przypadku analiz spektrometrem masowym. Skład izotopowy materii glebowej we wszystkich badanych lokalizacjach zmieniał się wraz z głębokością, przesuwając się ku mniej ujemnym wartościom (węgiel cięższy izotopowo). Na stanowisku G4 (Balice) na głębokości powyżej 5 cm nie zaobserwowano znaczących zmian w wartości $\delta^{13}\text{C}$.

Skład izotopowy węgla w materii organicznej zależy od stopnia zaawansowania procesów rozkładu jakie zachodzą w glebie (Rozdział 2.1.2). Rozkład materii organicznej następuje z preferencją lżejszego węgla ^{12}C , a więc wraz z głębokością (i rosnącym stopniem rozkładu) $\delta^{13}\text{C}$ przesuwa się w kierunku bardziej dodatnich wartości, co oznacza większą zawartość cięższego węgla ^{13}C w nierozłożonej frakcji materii.

Na stanowisku G2 zaobserwowano wyraźne przesunięcie $\delta^{13}\text{C}$ w kierunku bardziej ujemnych wartości niż w pozostałych lokalizacjach. Błonia krakowskie, gdzie umiejscowione było omawiane stanowisko, reprezentują glebę naturalną, znajdującą się w centrum miasta. Biosfera w tej lokalizacji przez lata bez zaburzeń asymilowała dwutlenek węgla o składzie izotopowym zmienionym przez dodatek antropogenicznego CO_2 . Lżejszy izotopowo węgiel pochodzący z asymilacji CO_2 z miejskiej atmosfery został przetransportowany do materii organicznej gleby, co spowodowało przesunięcie $\delta^{13}\text{C}$ w stronę bardziej ujemnych wartości.

Tak jak w przypadku zawartości węgla (Rys. 6.1), do wyników pomiarów składu izotopowego materii glebowej na stanowiskach G1-G4 dopasowano funkcję wykładniczą:

$$\delta^{13}\text{C}(z) = b' \cdot \exp(-z/z_0') + c \quad (6.2)$$

gdzie b' [‰], c [‰] i z_0' [cm] stanowią parametry dopasowania. Ich wartości, jak również współczynniki korelacji dla stanowisk G1-G4 zostały przedstawione w Tab. 6.3.

Tak jak w przypadku zawartości węgla, stanowisko G4 wyróżnia się odmiennym przebiegiem wartości $\delta^{13}\text{C}$ w funkcji głębokości. Jakkolwiek zarówno parametry dopasowania jak i wartość współczynnika korelacji wskazują na dobrą jego jakość, należy traktować je z ostrożnością ze względu na nietypowy profil zawartości węgla w tej lokalizacji.

Tab. 6.3. Parametry dopasowania krzywej wykładniczej $y = b \exp(-z/z_0) + c$ do wyników analiz zawartości węgla w glebie na stanowiskach pomiarowych G1-G4.

Parametr dopasowania	Stanowisko G1	Stanowisko G2	Stanowisko G3	Stanowisko G4
b' [‰VPDB]	-3.216	-3.534	-3.064	-6.836
c [‰VPDB]	-26.18	-27.01	-25.18	-27.51
z_0' [cm]	8.8	9.5	14.5	1.3
Współczynnik korelacji R^2	0.95	0.79	0.84	0.96

6.2. Strumień i skład izotopowy CO₂ z gleb w Krakowie: wyniki pomiarów

W niniejszym rozdziale zostaną zaprezentowane wyniki pomiarów komorowych przeprowadzanych w Krakowie w latach 2009-2013. W tym okresie prowadzono systematyczne pomiary strumienia CO₂ z gleby i jego składu izotopowego w lokalizacjach G1-G4 opisanych w Rozdziale 5.2. Wykonywano również w różnych lokalizacjach badania krótkoterminowej zmienności strumienia i jego składu izotopowego: trzy kampanie trwające dobę, jedna trwająca trzy doby i jedna trwająca 18 dni. Przeprowadzono ponadto trzy kampanie pomiarów zmienności strumienia CO₂ w małej skali przestrzennej. Zaprezentowane zostaną także wyniki pomiarów strumienia netto CO₂ przeprowadzanych komplementarnie do pomiarów komorowych w lokalizacjach G1-G4.

6.2.1. Krótkoterminowa zmienność strumienia CO₂ z gleby i jego składu izotopowego

W latach 2008-2013 wykonano szereg badań zmienności krótkoterminowej strumienia CO₂ i jego składu izotopowego. Zestawienie przeprowadzonych kampanii pomiarowych przedstawiono w Tab. 6.4.

Tab. 6.4. Krótkoterminowa zmienność strumienia i składu izotopowego CO₂ – kampanie pomiarowe.

Data	Lokalizacja	Wykonywane pomiary
08-09.07.2008	Poletko doświadczalne ZFŚ	Strumień respiracyjny (komora) Próby izotopowe (kuwety)
09-10.07.2009	G1 (Al. Mickiewicza)	Strumień respiracyjny (komora) Próby izotopowe (kuwety)
18-19.07.2012	G2 (Błonia Krakowskie)	Strumień respiracyjny (komora) Strumień netto (komora)
01-03.07.2013	G2 (Błonia Krakowskie)	Strumień respiracyjny (komora) Strumień netto (komora) Strumień netto (REA) Natężenie promieniowania aktywnego fotosyntetycznie
04-22.09.2013	Poletko doświadczalne ZFŚ	Strumień respiracyjny (komora) Strumień netto (komora) Próby izotopowe (kuwety) Natężenie promieniowania aktywnego fotosyntetycznie

Pomiary przeprowadzone w 2008 r. miały na celu ilościowe sprawdzenie zmienności dobowej strumienia CO₂ z gleby oraz jakościową ocenę zmian jego składu izotopowego. Pomiary strumienia były wykonywane z rozdzielczością godziną. Pobrano dwie próbki powietrza do analiz izotopowych – jedną w ciągu dnia, jedną nocą.

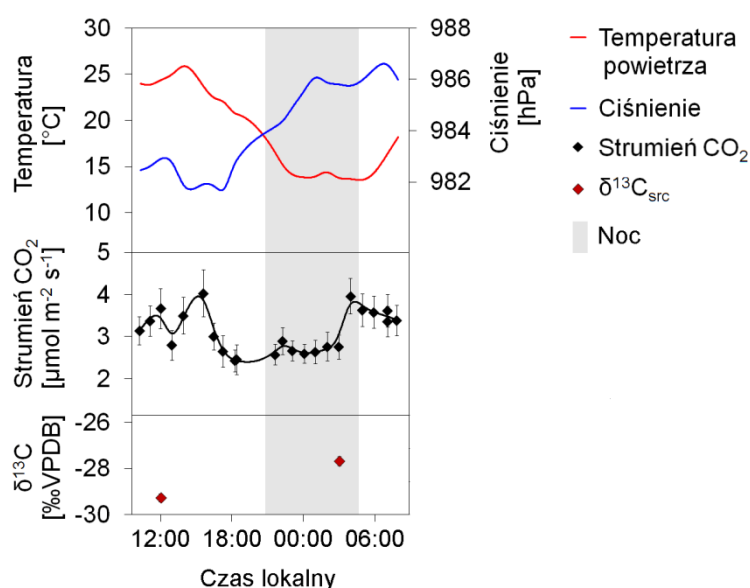
Badania przeprowadzone w 2009 r. w lokalizacji G1 stanowiły część kampanii mającej na celu określenie zmienności dobowej stężenia i składu izotopowego węgla w powietrzu atmosferycznym w bezpośrednim sąsiedztwie ruchliwej ulicy [Jeleń, 2012]. Wykonano w ciągu doby pięć pomiarów strumienia oraz pobrano próby powietrza do analizy składu izotopowego CO₂ emitowanego z gleby.

Na Błoniach Krakowskich, gdzie zlokalizowane jest stanowisko G2 do pomiarów sezonowych strumienia CO₂ z gleby, przeprowadzono dwie kampanie zmienności krótkoterminowej. Pierwsza z nich odbyła się latem 2012 roku. Wykonano 31 pomiarów strumienia respiracyjnego oraz 12 pomiarów strumienia netto za pomocą metody komorowej. Druga kampania, przeprowadzona rok później, obejmowała oprócz pomiarów komorowych strumienia CO₂, pomiary strumienia w większej skali przestrzennej z wykorzystaniem metody REA. Trwała ona trzy doby. Jej podstawowym celem było porównanie obu metod pomiarowych.

Ostatnia z kampanii pomiarowych wymienionych w Tab. 6.4 miała na celu zbadanie wpływu warunków pogodowych na strumień CO₂ z gleby i jego skład izotopowy. Przez trzy tygodnie cztery razy dziennie wykonywano pomiary strumienia metodą komorową. W przypadku zapowiadzianej zmiany pogody – np. przejścia frontu atmosferycznego – pobierano także próby powietrza do kuwet do analiz izotopowych.

Zmienność dobowa

Pierwsza z przeprowadzonych kampanii pomiarowych miała miejsce 8 i 9 lipca 2008 r. na poletku doświadczalnym zlokalizowanym w bezpośrednim sąsiedztwie budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH. W ciągu doby przeprowadzono 24 pomiary respiracyjnego strumienia CO₂ z gleby, wykorzystując komorę trapezoidalną (Rys. 4.1; Aneks A.2) i analizator stężenia w podczerwieni CarboCAP. Podjęta została także próba zbadania zmienności dobowej składu izotopowego CO₂ emitowanego z gleby – o godzinie 12-tej i 3-ciej czasu lokalnego pobrano do kuwet próbki powietrza do analiz izotopowych. Wyniki analiz, jak również przebieg ciśnienia i temperatury powietrza rejestrowane na stacji meteorologicznej Zespołu Fizyki Środowiska zostały przedstawione na Rys. 6.3.



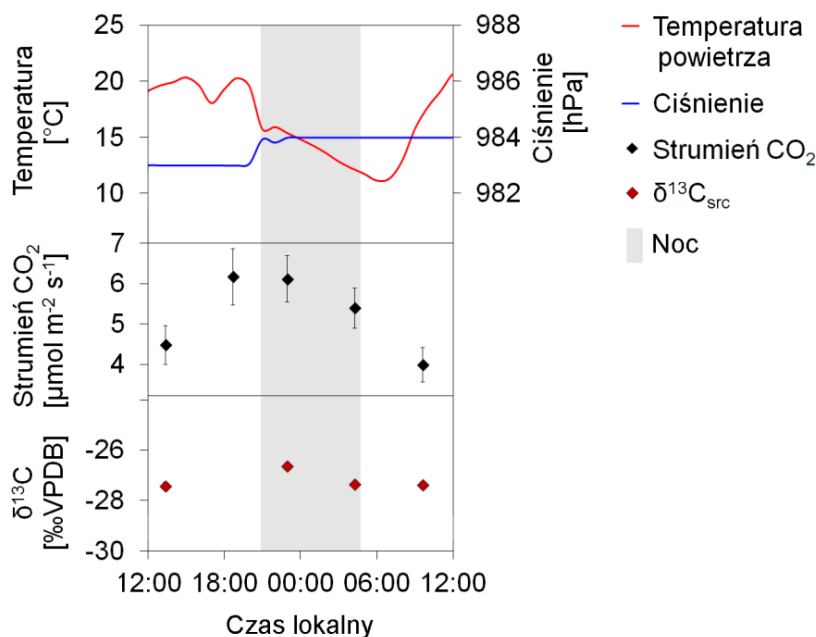
Rys. 6.3. Wyniki pomiarów zmienności dobowej strumienia składu izotopowego glebowego CO₂ wykonanych 8 i 9 lipca 2008 r. na poletku doświadczalnym ZFS. Kolorem szarym oznaczono okres czasu pomiędzy zachodem i wschodem słońca.

Zaobserwowano dobową zmienność respiracyjnego strumienia CO_2 z gleby o amplitudzie sięgającej $1.9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Maksymalna wartość została zanotowana po południu (godzina 15:30), po czym strumień zmalał i podczas godzin nocnych utrzymywał się na poziomie poniżej $3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Krótko przed wschodem słońca jego wartość znów gwałtownie wzrosła do wartości obserwowanych w dniu poprzednim. Skład izotopowy emitowanego z gleby CO_2 również podlegał zmianom. Nocą wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ uległa przesunięciu w stronę mniej ujemnych wartości w porównaniu z tą obserwowaną w ciągu dnia.

Związek strumienia respiracyjnego CO_2 z temperaturą sugerowany przez równanie 2.3 nie został zaobserwowany: współczynnik korelacji pomiędzy tymi dwoma zmiennymi wyniósł 0.02. Przyczyną niezgodności z wyrażeniem teoretycznym może być relatywnie mały zakres temperatury, w jakim badano strumień CO_2 z gleby. Co więcej, równanie 2.3 określa związek pomiędzy produkcją CO_2 a temperaturą gleby a nie powietrza, które to wielkości mimo iż zależne od siebie, nie są sobie równe. W kolejnych kampaniach temperatura gleby była już notowana.

Gwałtowny spadek wartości strumienia CO_2 z gleby zaobserwowany popołudniu jest zsynchronizowany ze zmianą ciśnienia atmosferycznego. Ze wzrostem ciśnienia wiąże się wzrost ciśnienia parcjalego CO_2 przy tej samej wartości stężenia. Gradient stężenia pomiędzy glebą i atmosferą maleje, więc wartość strumienia również spada. Zmiana ciśnienia jednak nie wyjaśnia ponownego wzrostu strumienia CO_2 o poranku 9 lipca.

Drugi przeprowadzony pomiar dobowej zmienności strumienia CO_2 z gleby miał miejsce 9 i 10 lipca 2009 r. w lokalizacji G1 (Aleja im. A. Mickiewicza). Wykonano pięć pomiarów strumienia respiracyjnego CO_2 , w czterech przypadkach pobierając próby do analiz izotopowych. Pomiary wykonywane były, podobnie jak podczas kampanii w 2008 r., za pomocą komory trapezoidalnej i analizatora CarboCAP. Wyniki pomiarów, jak również dane temperatury i ciśnienia ze stacji meteo ZFŚ odległej o 850 metrów, zaprezentowano na Rys. 6.4.

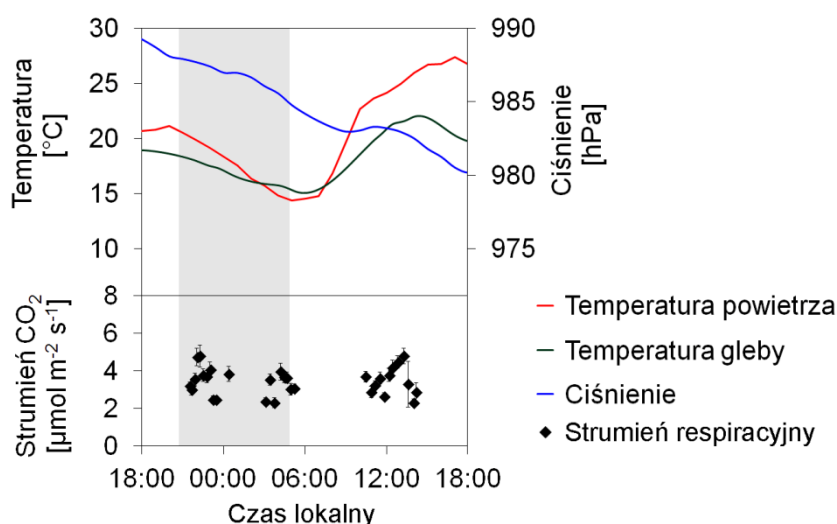


Rys. 6.4. Wyniki pomiarów zmienności dobowej strumienia glebowego CO_2 i jego składu izotopowego wykonanych 9 i 10 lipca 2009 r. w lokalizacji G1 (Al. Mickiewicza). Kolorem szarym oznaczono okres czasu pomiędzy zachodem i wschodem słońca.

Strumień CO_2 z gleby podlegał wahaniom dobowym o amplitudzie $2.6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Wartość maksymalna została zaobserwowana po południu; w przeciwieństwie do poprzednich rezultatów, większy strumień notowano jednak nocą niż w ciągu dnia.

Skład izotopowy węgla w emitowanym CO_2 nie podlegał dużej zmienności – wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ była nieznacznie wyższa o godzinie 23:00 niż zanotowana w ciągu dnia, jednak w kolejnej nocnej próbie – o godzinie 04:15 – nie różniła się statystycznie od wartości dziennych.

Kolejne obserwacje zmienności dobowej strumienia CO_2 przeprowadzono 18 i 19 lipca 2012 r. na Błoniach Krakowskich, gdzie znajduje się stanowisko pomiarowe G2. Pomiarów wykonywano z wykorzystaniem komory cylindrycznej (Rys. 4.1; Aneks A.2), co umożliwiło także określenie strumienia netto CO_2 z gleby. Analizatorem stężenia CO_2 , tak jak w poprzednich kampaniach, był CarboCAP. Wykonano 31 pomiarów komorowych strumienia respiracyjnego i 13 pomiarów strumienia netto, zmieniając lokalizację w obszarze Błoi. Notowano także temperaturę gleby na głębokości 5 cm i temperaturę powietrza. Wyniki pomiarów jak również przebieg ciśnienia rejestrowany na odległej o 700 metrów stacji meteo ZFŚ przedstawiono na Rys. 6.5.



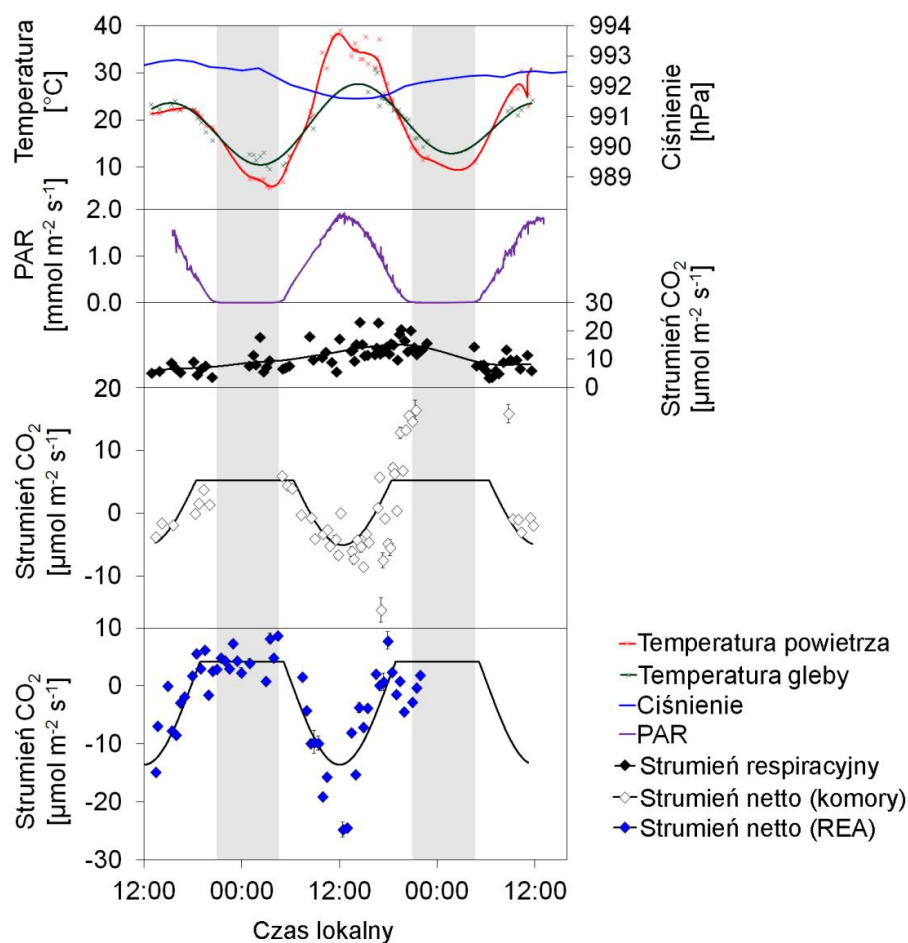
Rys. 6.5. Wyniki pomiarów zmienności dobowej strumienia glebowego CO_2 wykonanych 18 i 19 lipca 2012 r. na Błoniach Krakowskich (stanowisko G2). Kolorem szarym oznaczono okres czasu pomiędzy wschodem i zachodem słońca.

Nie zaobserwowano znaczącej zmienności dobowej strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby. Różnice pomiędzy poszczególnymi punktami są większe niż zmienność dobową. Wartość średnia wyniosła $3.47 \pm 0.14 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Zmienność przestrzenna strumienia CO_2 z gleby zostanie omówiona szczegółowo w Rozdziale 6.2.3.

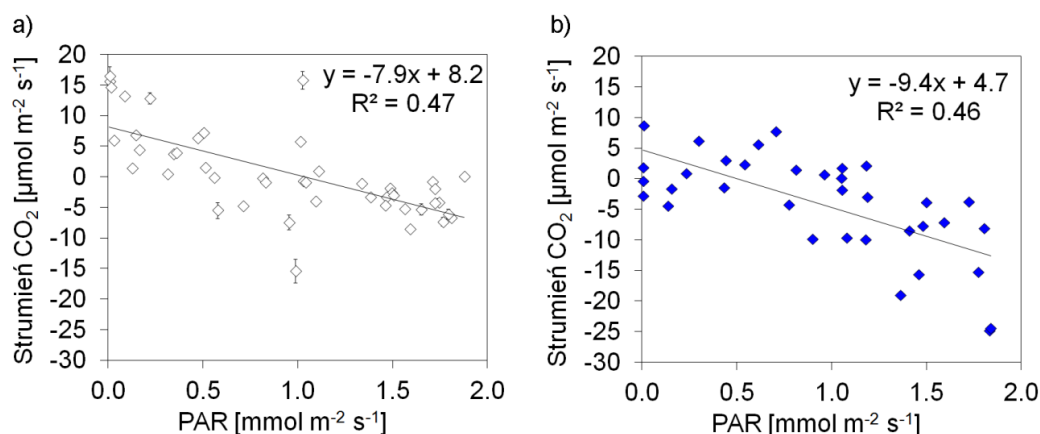
W dniach 1-3 lipca 2013 r. przeprowadzono pomiary strumienia CO_2 z gleby na Błoniach Krakowskich. Głównym celem przeprowadzonych badań było porównanie dwóch metod pomiaru strumienia: komorową i kowariancyjną. Na środku wybranego obszaru zainstalowany został układ pomiarowy REA wraz z analizatorem stężenia i składu izotopowego CO_2 Picarro G2101i. W przewidywanym obszarze źródłowym strumienia netto (Rozdział 4.2.2) wykorzystując analizator CarboCAP wykonano 71 pomiarów strumienia respiracyjnego metodą komorową i 44 pomiary strumienia glebowego netto. W każdym z punktów dokonywano pomiarów temperatury powietrza i gleby. Ponadto, za pomocą czujnika SQ-110 (Apogee Instruments, Logan, Utah, USA) prowadzono pomiary natężenia

promieniowania aktywnego fotosyntetycznie (zakres długości fali 410-655 nm). Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 6.6.

Podobnie jak w przypadku pomiarów przeprowadzonych rok wcześniej, zaobserwowano bardzo dużą niehomogeniczność przestrzenną strumienia respiracyjnego CO₂ z gleby. Można natomiast zauważyć korelację z temperaturą gleby, która ulegała dużym zmianom. Różnica pomiędzy najniższą i najwyższą zanotowaną temperaturą powietrza wyniosła 33.4°C a amplituda zmian temperatury gleby wyniosła 21.1°C. Brak zachmurzenia i pora roku sprzyjały intensywnej asymilacji CO₂ przez roślinność: strumień CO₂ netto mierzony zarówno metodą komorową jak REA osiągał ujemne wartości, pozostając w korelacji z ilością dostarczanego promieniowania (Rys. 6.7).



Rys. 6.6. Wyniki pomiarów zmienności dobowej strumienia glebowego CO₂ wykonanych 1-3 lipca 2013 r. na Błoniach Krakowskich (stanowisko G2). Od góry: przebieg temperatury powietrza i gleby oraz ciśnienia atmosferycznego (dane ze stacji meteo AGH); natężenie promieniowania aktywnego fotosyntetycznie (PAR); strumień respiracyjny CO₂ i strumień netto mierzony metodą komorową i REA. Kolorem szarym oznaczono okres czasu pomiędzy wschodem i zachodem słońca.



Rys. 6.7. Korelacja strumienia netto CO_2 z gleby z natężeniem promieniowania aktywnego fotosyntetycznie (PAR): a) pomiary strumienia metodą komorową, b) pomiary dzienne strumienia metodą REA.

W krótkoterminowej skali czasowej strumień respiracyjny CO_2 z gleby zależy w głównej mierze od jej temperatury. W ciągu dnia gleba ulega nagrzewaniu radiacyjnemu, co powoduje wzrost strumienia, nocą jego wartość maleje. Opisana zmienność dobową strumienia była wielokrotnie obserwowana na terenach nieurbanizowanych. Pomiary wykonywane na różnych glebach uprawnych w stanie Iowa, USA wykazały zmienność dobową strumienia o amplitudzie około 50% i wartościach maksymalnych występujących wczesnym popołudniem a minimalnych nocą [Parkin i Kaspar, 2003]. Zmienność dobową strumienia zarejestrowano również na stepach Mongolii (minimum $4.9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ zarejestrowane o północy, maksimum $8.9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ w południe) [Dong i in., 2000]. Niewielkie wahania dobowe (nocą 11, za dnia $15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) zanotowano na pokrytej roślinnością glebie w Alpach [Bahn i in., 2009]. W klimacie śródziemnomorskim (Kalifornia, USA) dobową zmienność strumienia CO_2 z gleby była mniejsza – od 0.35 nocą do $0.45 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ po południu [Tang i in., 2003].

Wykonane na terenie Krakowa pomiary strumienia CO_2 wskazują na brak jego wyraźnej zależności od pory dnia. Z czterech kampanii pomiarowych wyraźna zmienność dobową zaznaczyła się jedynie w jednym przypadku, kiedy obserwowana przed południem wartość strumienia była istotnie wyższa niż po południu i nocą. W pozostałych kampaniach pomiarowych strumień pozostawał na stałym poziomie (pomiary na Błoniach krakowskich w 2012 r.) lub uzyskane wartości strumienia i jego niepewności nie pozwalały na jednoznaczne określenie jego zmienności dobowej. Dodatkowo silna niehomogeniczność przestrzenna strumienia zaobserwowana na Błoniach mogła przysłonić obserwowaną zmienność dobową.

Strumień CO_2 netto uwzględnia także asymilację CO_2 przez roślinność. Jego wartość jest skorelowana z natężeniem promieniowania aktywnego fotosyntetycznie (np. Chojnicki i in., 2010a; Pirk i in., 2016), ponieważ od ilości dostarczonego promieniowania zależy wydajność pozyskiwania energii chemicznej potrzebnej do asymilacji dwutlenku węgla. Z tej zależności wynika obserwowana duża amplituda zmienności dobowej strumienia CO_2 netto.

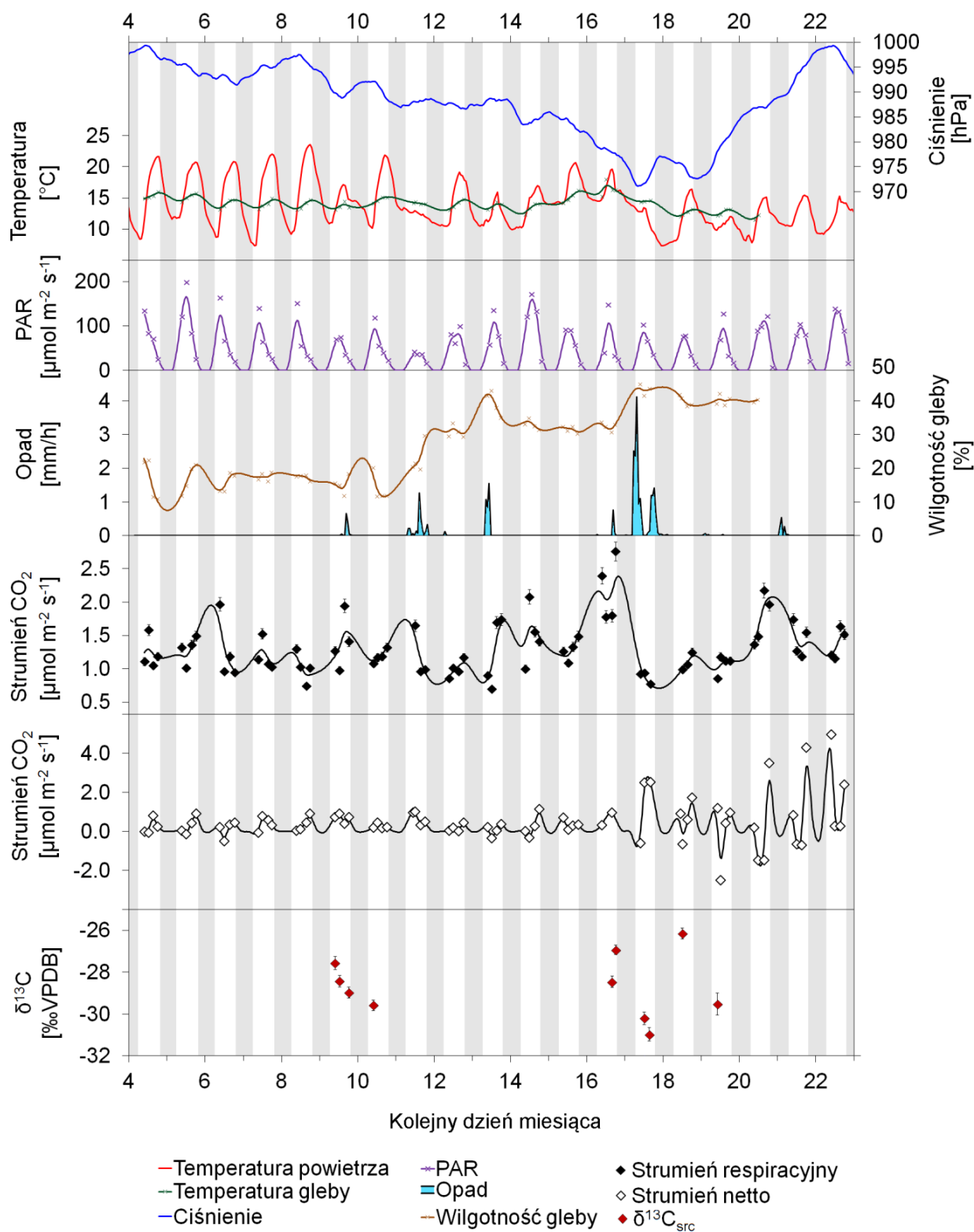
Skład izotopowy węgla w strumieniu CO_2 z gleby zmieniał się w ciągu dnia: podczas pomiarów w 2008 r. emitowany z gleby CO_2 był cięższy nocą niż za dnia a podczas pomiarów w 2009 r. nocą był początkowo cięższy a nad ranem nie różnił się znacząco od wartości uzyskanych za dnia. Dodatkowa kampania pomiarów strumienia z naciskiem na jego skład izotopowy mogłaby jednoznacznie stwierdzić czy istnieje jego zmienność dobową. Badanie dobowej zmienności składu izotopowego węgla w strumieniu CO_2 z gleby, wykonane z wykorzystaniem automatycznych komór, przeprowadzono w Alpach [Bahn i in., 2009]. W celu uzyskania średniej dobowej zmienności tego parametru przez około

półtorej miesiąca wykonywano z godzinną rozdzielczością pomiary $\delta^{13}\text{C}$ w strumieniu CO_2 . Zaobserwowano zmiany dobowe o amplitudzie około 1 promila, z wartościami najbardziej ujemnymi w środku nocy a najmniej ujemnymi – nad ranem. Zarejestrowanych zmian nie tłumaczył żaden z parametrów takich jak temperatura, wilgotność gleby, strumień CO_2 , ciśnienie lub natężenie promieniowania aktywnego fotosyntetycznie. Amplituda zmienności $\delta^{13}\text{C}$ zaobserwowana w Krakowie również wynosiła około 1 promila, jednak w przeciwieństwie do cytowanego badania, najcięższy CO_2 w strumieniu rejestrowano nocą a nie nad ranem.

Zmienność synoptyczna

Badania zmienności strumienia CO_2 z gleby w skali synoptycznej przeprowadzono we wrześniu 2013 r. na poletku doświadczalnym ZFŚ zlokalizowanym w bezpośrednim sąsiedztwie budynku uczelni. Przez okres 18 dni cztery razy dziennie (o godzinach 9, 12, 15 i 18) wykonywano pomiary strumienia respiracyjnego i strumienia netto CO_2 z gleby z wykorzystaniem komory cylindrycznej i analizatora CarboCAP. Ponadto w okresach kiedy prognozowane były zmiany warunków pogodowych (przejście frontu), pobierano do kuwet próby powietrza do analiz izotopowych. Podczas pomiarów strumienia notowano również natężenie promieniowania aktywnego fotosyntetycznie, temperaturę powietrza i gleby na głębokości 5 cm oraz wilgotność gleby. Ciśnienie i godzinowa suma opadów rejestrowane były przez stację meteo ZFŚ znajdującą się w sąsiedztwie poletka doświadczalnego. Zebrane dane zostały przedstawione na Rys. 6.8.

Pogoda panująca w okresie wykonywania pomiarów była typowa dla późnego lata. Średnia temperatura powietrza za cały okres wyniosła $13.9 \pm 0.2^\circ\text{C}$, z maksymalnymi wartościami występującymi w połowie dnia sięgającymi ponad 20°C i minimalnymi poniżej 10°C występującymi nocą i nad ranem. Dobowa amplituda zmian temperatury powietrza była większa na początku okresu pomiarów, a pod koniec zarówno amplituda jak i wartość średnia dobową temperatury była mniejsza. 17 września nastąpił gwałtowny spadek temperatury związany z przejściem frontu chłodnego. Temperatura gleby nie ulegała większym dobowym (średnio $14.1 \pm 0.2^\circ\text{C}$) z trendem malejącym wraz z malejącą temperaturą powietrza pod koniec okresu pomiarów. Ciśnienie atmosferyczne stopniowo malało od wartości początkowej równej 999.3 hPa osiągając minimum 971 hPa 17 września, a następnie wzrastając do wartości początkowej w ciągu kolejnych pięciu dni. Minimalne wartości ciśnienia wystąpiły w tym samym czasie co gwałtowne obniżenie temperatury powietrza związane z przejściem frontu. W badanym przedziale czasu miały miejsce cztery krótkie okresy opadów. Całkowita suma opadów wyniosła 27.4 mm, z czego większość przypada na okres przejścia frontu chłodnego. Pozostałe opady miały miejsce 9, 11 i 13 września. Wskutek opadów zmieniała się wilgotność gleby: podczas opadu wzrastała, w okresach bezopadowych malała. Wartość minimalną 11% osiągnęła 5 września, maksymalną 45% – 17 września.



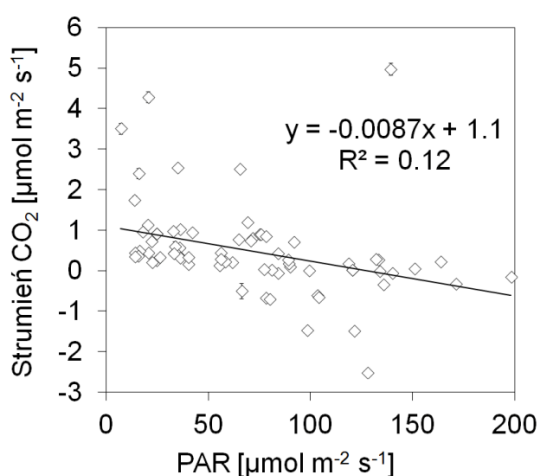
Rys. 6.8. Wyniki pomiarów synoptycznej zmienności strumienia glebowego CO₂ wykonanych 4-23 września 2013 r. na poletku doświadczalnym ZFS: przebieg temperatury powietrza i gleby, ciśnienia, natężenia promieniowania aktywnego fotosyntetycznie (PAR), wilgotności gleby, strumienia CO₂ i jego składu izotopowego. Kolorem szarym oznaczono czas pomiędzy zachodem i wschodem słońca.

Wartość średnia respiracyjnego strumienia CO₂ z gleby w badanym okresie wyniosła $1.31 \pm 0.05 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Wartość maksymalną $2.77 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ zaobserwowano wieczorem

16 września, minimalną $0.70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 13 września w południe. W czasie opadów wartość strumienia zawsze malała, co było spowodowane czasowym zmniejszeniem porowatości powietrznej gleby związanej ze zwiększoną wilgotnością. Mała wilgotność powodowała także zmniejszenie strumienia poprzez obniżenie aktywności respiracyjnej gleby. Optymalna wilgotność dla której strumień CO_2 miał największe wartości pozostała w przedziale 30-35%.

Glebowy strumień CO_2 netto podlegał niewielkim wahaniom w okresie poprzedzającym przejście frontu 17 września, związanym z dobowymi wahaniami natężenia promieniowania aktywnego fotosyntetycznie. Po tym wydarzeniu zauważalna jest zwiększona amplituda wahań dobowych z maksimum występującym rano a wartością minimalną popołudniu. Przesunięcie czasowe maksimum aktywności fotosyntetycznej spowodowane jest położeniem stanowiska pomiarowego: przez większą część dnia miejsce jest zacienione. Zacienienie tłumaczy także rząd wielkości mniejsze od otrzymywanych podczas pomiarów zmienności dobowej wartości natężenia promieniowania aktywnego fotosyntetycznie. Zależność strumienia CO_2 od PAR jest z tego względu mniej wyraźna (Rys. 6.9, por. Rys. 6.7).

Skład izotopowy węgla w emitowanym przez glebę CO_2 podlegał zmianom w analizowanym okresie, pozostając w przedziale od -26 do -31% . Zmiany ten nie były jednak skorelowane z żadną z obserwowanych równolegle wielkości. Wartość średnia $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ równa $-28.67 \pm 0.48\%$ zawiera się w przewidywanym przedziale dla roślin typu C3 (Rozdział 3.2). Można dostrzec tendencję do obniżania $\delta^{13}\text{C}$ towarzyszącą opadom, po którym następuje wzrost jej wartości. Zmniejszona przez wsiąkającą wodę porowatość powietrzna gleby powoduje różny spadek prędkości transportu dla molekuł izotopowych $^{12}\text{CO}_2$ i $^{13}\text{CO}_2$. W rezultacie szybciej docierające do powierzchni lżejsze cząsteczki CO_2 modyfikują skład izotopowy strumienia w stronę wartości bardziej ujemnych. Po ustaleniu nowej równowagi $\delta^{13}\text{C}$ w strumieniu powróciła do wcześniejszych wartości.



Rys. 6.9. Zależność strumienia netto CO_2 mierzonego metodą komorową podczas pomiarów 4-23 września 2013 r. od ilości promieniowania aktywnego fotosyntetycznie.

Zjawiska pogodowe nie pozostają bez wpływu na strumień CO_2 z gleby. Głównym czynnikiem wpływającym na jego wartość jest temperatura, od której zależy aktywność respiracyjna gleby. Przejście frontu i związane z nim opady spowodowały chwilowy spadek porowatości całkowitej gleby, co z kolei przyczyniło się do zmniejszenia prędkości transportu CO_2 . Spadek ciśnienia atmosferycznego przed nadejściem frontu spowodował zwiększenie strumienia (por. pomiary zmienności dobowej w 2008 r.).

Strumień netto CO_2 z gleby zależy od natężenia promieniowania aktywnego fotosyntetycznie, co można było zaobserwować w okresie poprzedzającym przejście frontu atmosferycznego. Po przejściu frontu jego wartości podlegały silnym wahanom, pozostając jednak przy wyraźnym cyklu dobowym. Niektóre wartości uzyskanego strumienia netto

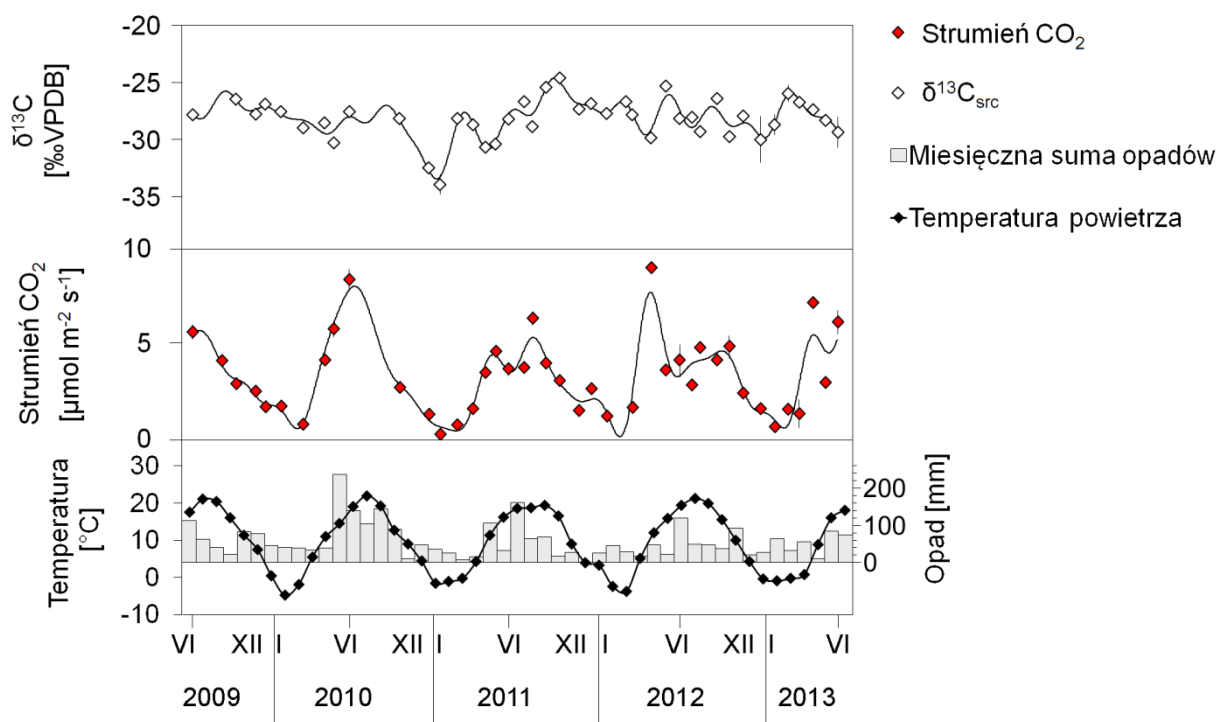
w tym okresie były większe od strumienia respiracyjnego, sugerując dodatnią produkcję netto ekosystemu (*GPP*) – roślinność emitowała CO_2 zamiast go pobierać.

Skład izotopowy węgla w strumieniu CO_2 zmieniał się wraz z pogodą, czego przyczyną może być chwilowa zmiana prędkości dyfuzji ku powierzchni spowodowana zmianą porowatości powietrznej gleby przez opad. Badania krótkoterminowej zmienności składu izotopowego strumienia w naturalnych ekosystemach wskazują, że zmiany pogody widoczne są w sygnale $\delta^{13}\text{C}$ dopiero po kilku dniach [Bowling i in., 2008].

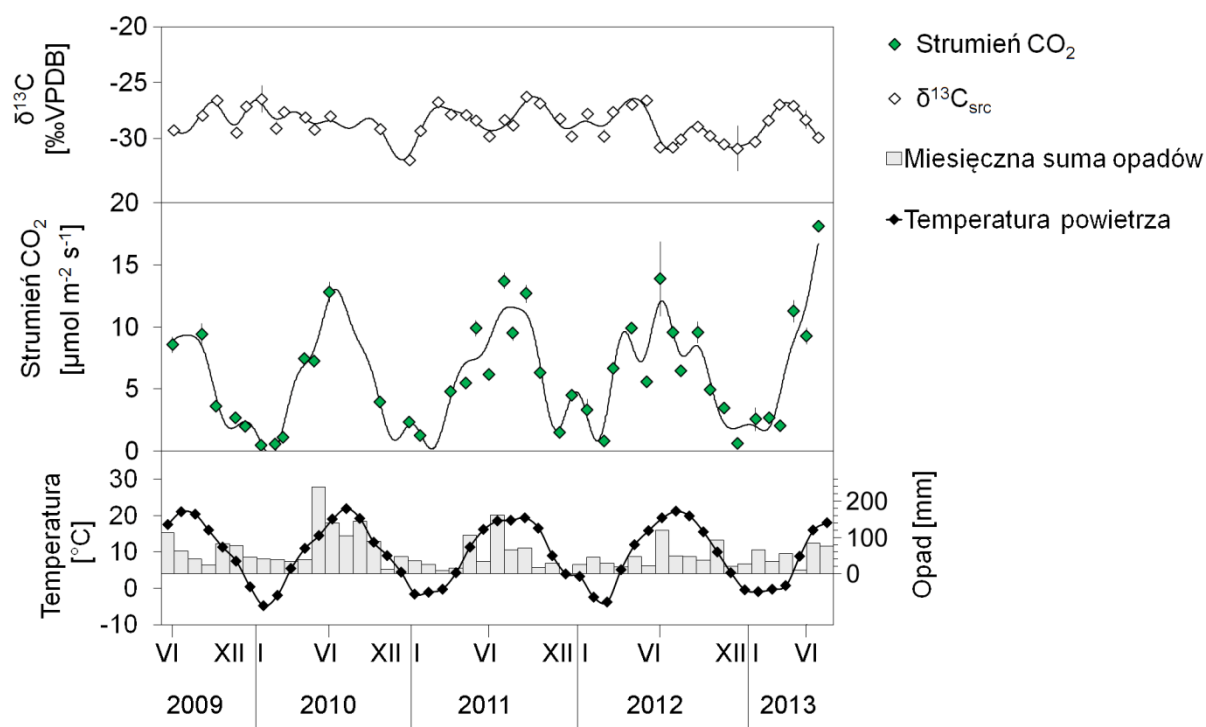
6.2.2. Zmienność sezonowa strumienia glebowego CO_2 i jego składu izotopowego

Pomiary respiracyjnego strumienia CO_2 z gleby i jego składu izotopowego wykonywane były z rozdzielczością miesięczną w punktach G1-G4 w latach 2009-2013. W czasie każdego pomiaru komorowego wykonywano zdjęcie badanego obszaru oraz okolicy stanowiska.

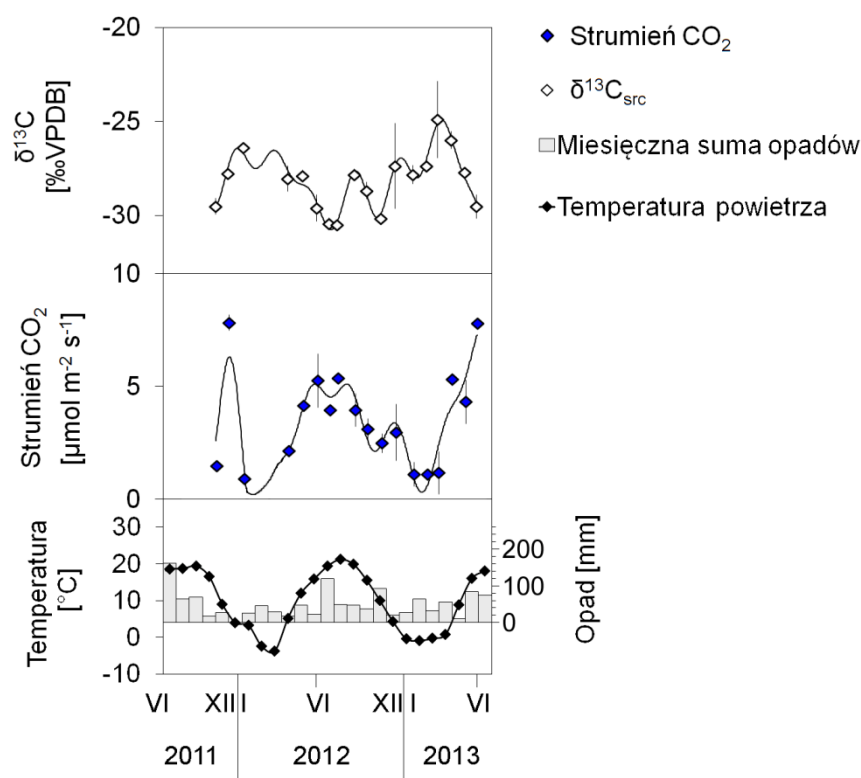
Pomiary wykonywane w 2009 i 2010 roku były przedmiotem pracy magisterskiej autorki i zostały częściowo opublikowane [Jasek i in., 2014]. Na Rys. 6.10-6.13 przedstawiono wyniki pomiarów strumienia i składu izotopowego węgla wykonywanych w latach 2009-2013 na tle średnich miesięcznych temperatur (dane stacji meteo ZFŚ) i miesięcznych sum opadów (dane stacji pomiarowej Kraków/Wola Justowska).



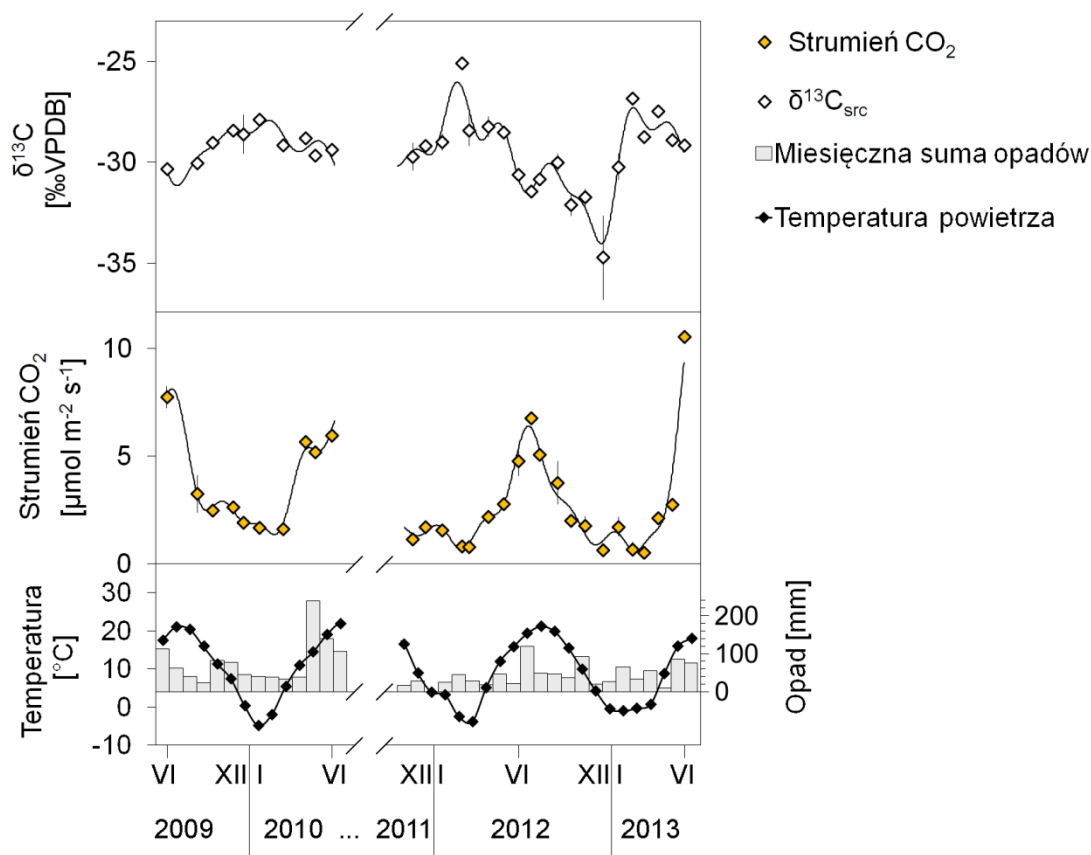
Rys. 6.10. Zmienność sezonowa strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby i jego składu izotopowego węgla na stanowisku G1 (Aleje). Punkty oznaczają wyniki pomiarów wraz z niepewnością pomiarową, krzywa – przybliżony przebieg zmienności. Załączono także wykres średnich miesięcznych temperatur i miesięcznych sum opadów dla analizowanego okresu.



Rys. 6.11. Zmienność sezonowa strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby i jego składu izotopowego węgla na stanowisku G2 (Błonia Krakowskie). Punkty oznaczają wyniki pomiarów wraz z niepewnością pomiarową, krzywa – przybliżony przebieg zmienności. Załączono także wykres średnich miesięcznych temperatur i miesięcznych sum opadów dla analizowanego okresu.



Rys. 6.12. Zmienność sezonowa strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby i jego składu izotopowego węgla na stanowisku G3 (Park im. H. Jordana). Punkty oznaczają wyniki pomiarów wraz z niepewnością pomiarową, krzywa – przybliżony przebieg zmienności. Załączono także wykres średnich miesięcznych temperatur i miesięcznych sum opadów dla analizowanego okresu.



Rys. 6.13. Zmienność sezonowa strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby i jego składu izotopowego węgla na stanowisku G4 (Balice). Punkty oznaczają wyniki pomiarów wraz z niepewnością pomiarową, krzywa – przybliżony przebieg zmienności. Załączono także wykres średnich miesięcznych temperatur i miesięcznych sum opadów dla analizowanego okresu.

Strumień respiracyjny CO_2 z gleby

Sezonowa zmienność respiracyjnego strumienia CO_2 odzwierciedla zmiany aktywności respiracyjnej gleby w ciągu roku. Maksymalne wartości strumienia na wszystkich stanowiskach pomiarowych rejestrowano w miesiącach letnich – czerwcu lub lipcu, przy czym na Błoniach (stanowisko G2) wartość bezwzględna strumienia była zdecydowanie największa. Zimą strumień respiracyjny malał. Rejestrowany strumień CO_2 z gleby zawsze był jednak dodatni – aktywność respiracyjna zmniejszała się, procesy prowadzące do powstawania dwutlenku węgla w glebie nie ulegały więc całkowitemu zatrzymaniu.

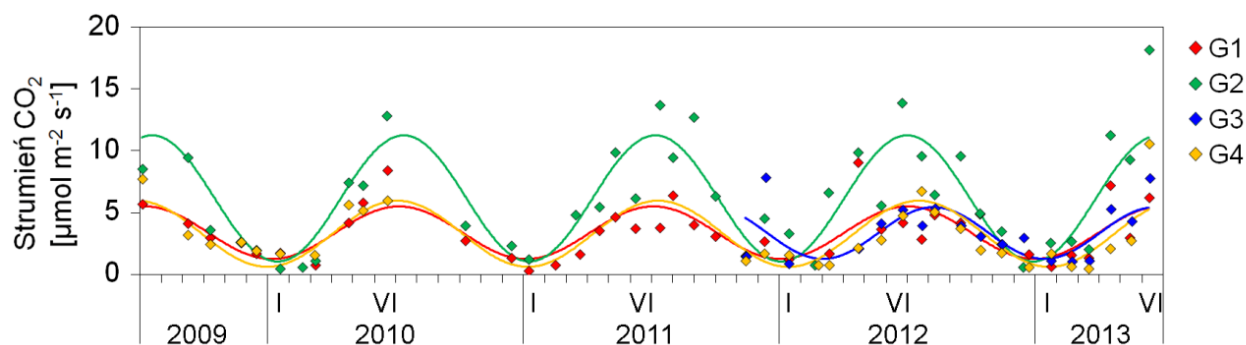
Do każdego zestawu danych strumienia CO_2 z gleby na stanowiskach G1-G4 dopasowano funkcję analityczną odzwierciedlającą sumę fourierowską pierwszego rzędu wyrażoną równaniem:

$$y(t) = a_0 + a_1 \cos(\omega t) + b_1 \sin(\omega t) \quad (6.3)$$

gdzie y – zmienna zależna (strumień CO_2), t – zmienna niezależna (czas), a_0 , a_1 i b_1 – stałe o wymiarze strumienia, $\omega = 2\pi/T$ – stała o wymiarze odwrotności czasu. Stałą a_0 można interpretować jako reprezentatywną wartość strumienia, wokół której następują fluktuacje o okresie T jednego roku i amplitudzie maksymalnej będącej sumą wartości bezwzględnych a_1 i b_1 . Na Rys. 6.14 przedstawiono wyniki pomiarów strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby ze wszystkich czterech stanowisk pomiarowych wraz z dopasowaniem przedstawionej funkcji; w Tab. 6.5 zestawiono parametry dopasowania funkcji.

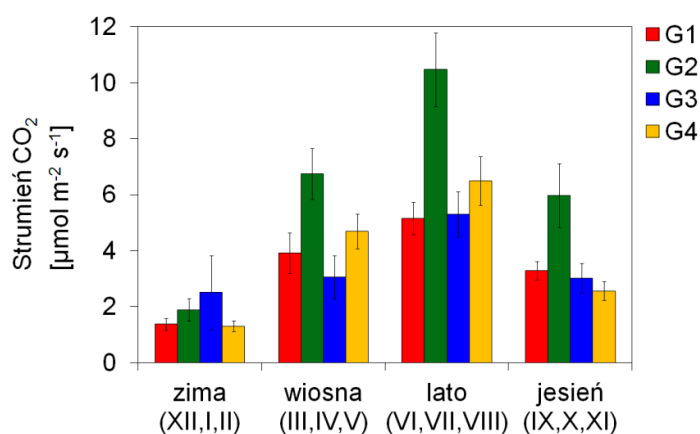
Tab. 6.5. Parametry dopasowania sumy fourierowskiej (równanie 6.3) do danych strumienia CO₂ z gleb na stanowiskach G1-G4.

Parametr dopasowania	Stanowisko G1	Stanowisko G2	Stanowisko G3	Stanowisko G4
Stała a_0 [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	3.38	6.15	3.35	3.29
Suma $ a_1 + b_1 $ [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	2.25	6.18	2.91	2.97
Współczynnik korelacji	0.53	0.71	0.41	0.64



Rys. 6.14. Strumień respiracyjny CO₂ z gleby na stanowiskach G1-G4. Punkty oznaczają dane pomiarowe, odpowiednie kolory krzywych – dopasowanie sumy fourierowskiej dla każdej z serii danych (równanie 6.3).

Na wszystkich stanowiskach maksymalne wartości strumienia obserwowano w okresie letnim – od czerwca do sierpnia-września. Największe wartości notowano na Błoniach Krakowskich (stanowisko G2). Tutaj także zaobserwowano największą amplitudę sezonowej zmienności – niemal trzy razy większą niż w pozostałych punktach. Zimą zanikały różnice pomiędzy stanowiskami: wartość strumienia CO₂ z gleby malała do poniżej 2 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Średnie sezonowe wartości strumienia przedstawiono na Rys. 6.15.

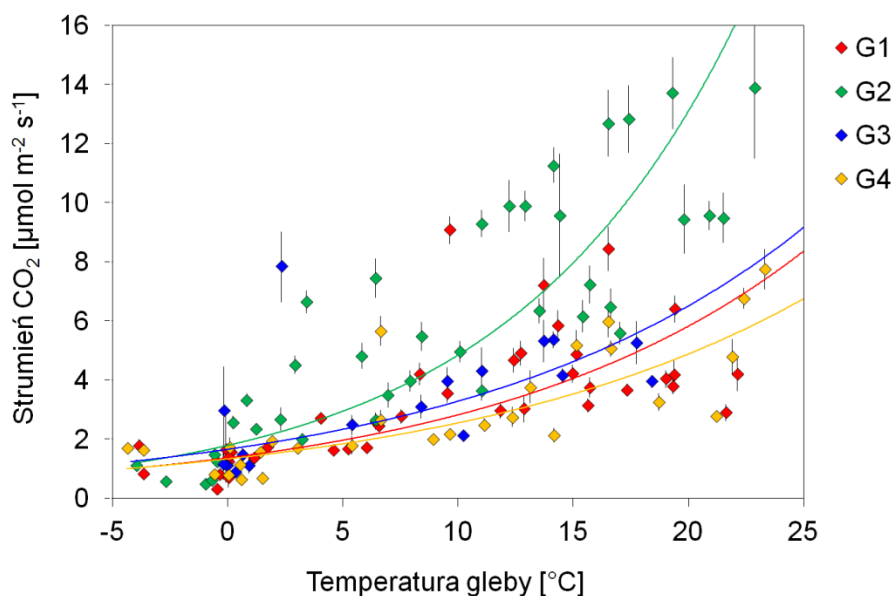


Rys. 6.15. Średnie sezonowe respiracyjny strumienia CO₂ z gleby na stanowiskach G1-G4. Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe średniej.

Nie zaobserwowano różnicy w ilości emitowanego z gleby CO₂ pomiędzy stanowiskami położonymi na terenie miejskim (G1-G3) i pozamiejskim (G4). Jest to zrozumiałe, gdyż wartość strumienia zależy od rodzaju gleby i jej aktywności respiracyjnej, a więc nie powinna być zależna od stopnia urbanizacji.

Aktywność respiracyjna gleby, którą reprezentuje strumień CO₂ do atmosfery, zależy eksponencjalnie od temperatury (równanie 2.3; Xu i Qi, 2001). Zależność została opisana w Rozdziale 2.1.2. Opisu ją parametr wrażliwości temperaturowej Q_{10} , opisujący zmianę

aktywności respiracyjnej przy zmianie temperatury o 10°C można wyznaczyć z zależności strumienia od temperatury gleby (równania 2.3 i 2.5). Na Rys. 6.16 przedstawiono opisaną zależność dla wszystkich stanowisk pomiarowych.



Rys. 6.16. Zależność strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby od temperatury gleby na głębokości 5 cm na stanowiskach G1-G4.

Wykorzystując parametry dopasowania funkcji eksponencjalnej do danych pomiarowych, obliczono czynnik Q_{10} dla każdej z badanych gleb. Wyniki obliczeń wraz z niepewnością standardową oraz współczynnikami korelacji każdego dopasowania przedstawiono w Tab. 6.6. Wartość Q_{10} oszacowanego dla wszystkich stanowisk pomiarowych wyniosła 1.79 ± 0.26 .

Zarówno wartość współczynnika korelacji, jak i wartość niepewności czynnika Q_{10} wskazuje na słabą jakość dopasowania. Jednakże w procesach biochemicznych, do jakich należy respiracja, nie należy spodziewać się ścisłych zależności funkcyjnych – z tego też powodu w publikacjach traktujących o współczynniku Q_{10} rzadko można znaleźć jego niepewność. Tym niemniej pomimo dużej niepewności można wysuwać pewne wnioski na podstawie samych wartości współczynnika.

Tab. 6.6. Współczynnik wrażliwości temperaturowej Q_{10} gleb na stanowiskach G1-G4.

Parametr dopasowania	Stanowisko G1	Stanowisko G2	Stanowisko G3	Stanowisko G4
Czynnik Q_{10}	1.59 ± 0.36	1.96 ± 0.35	1.57 ± 0.64	1.83 ± 0.38
Współczynnik korelacji R^2	0.39	0.70	0.31	0.64

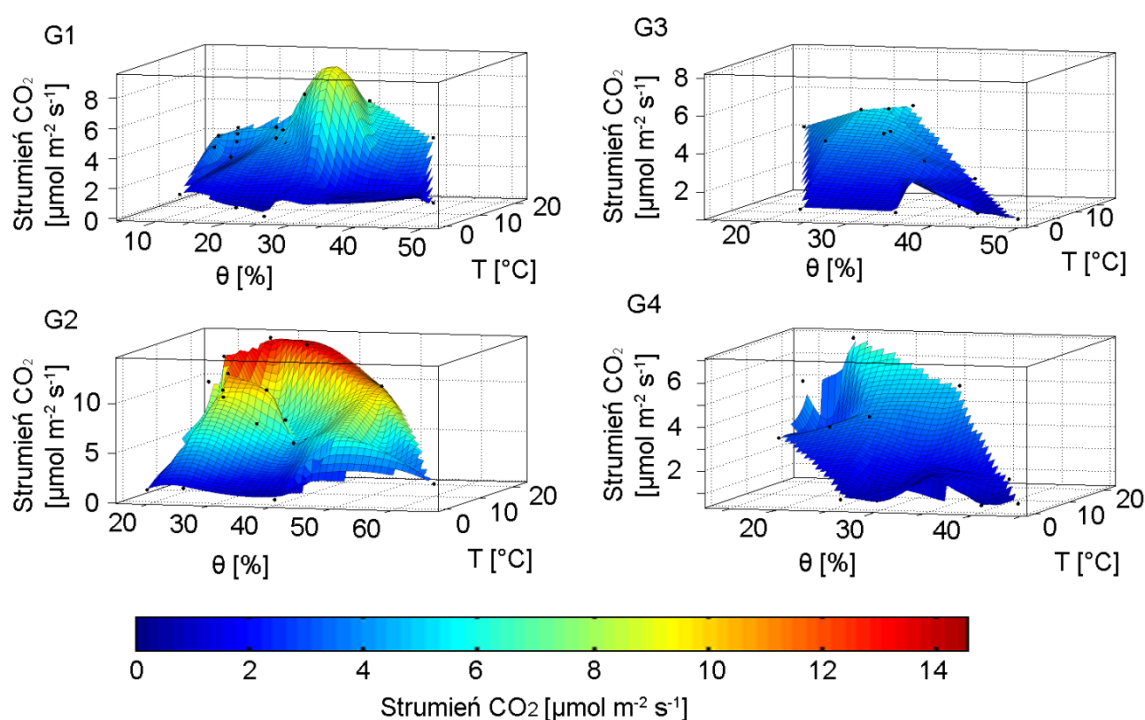
Uzyskane wartości Q_{10} są podobne do raportowanych w literaturze. Badania przeprowadzone w czeskich Beskidach ujawniły wartość Q_{10} równą 2.04 ± 0.24 [Darenova i in., 2011]. Raich i Schlesinger [1992] na podstawie danych z różnych rodzajów ekosystemów na świecie obliczyli wartości zawierające się w przedziale od 1.3 do 3.3 a Lloyd i Taylor [1994] zwrócili uwagę na istnienie zależności Q_{10} od temperatury. Zależność temperaturowa została potwierdzona w leśnej glebie w Kalifornii: czynnik Q_{10} pozostawał w przedziale 1.21–2.63, z maksimum występującym zimą i minimum w środku lata [Xu i Qi, 2001]. Eksperyment przeprowadzony w warunkach laboratoryjnych takiej zależności nie potwierdził – Q_{10} w 10°C

i 30°C był równy dla różnego rodzaju gleb: 3.1 dla gleby leśnej i 2.3 dla gleby rolniczej [Fang i Moncrieff, 2001].

Mniejsza wartość czynnika Q_{10} oznacza że badana gleba jest mniej wrażliwa na zmiany temperatury – z rosnącą temperaturą aktywność respiracyjna (a więc także strumień) rośnie wolniej niż dla gleby o większym Q_{10} . Z badanych w Krakowie gleb jedyną naturalną glebą znajdującą się na stanowisku G2 – Błoniach krakowskich ma zauważalnie większą wrażliwość temperaturową niż w pozostałych lokalizacjach. Fakt ten pozostaje w zgodzie z relatywnie dużą zawartością węgla w glebie (Rys.6.1) oraz bujną roślinnością porastającą Błonia. Aktywność respiracyjna gleby zależy naturalnie od ilości organizmów produkujących w niej dwutlenek węgla a na Błoniach jest ich zauważalnie więcej niż w pozostałych lokalizacjach.

Aktywność respiracyjna zależy nie tylko od temperatury, ale także od wilgotności gleby. Przy zbyt niskiej lub zbyt wysokiej jej wartości ilość produkowanego CO_2 spada (Rozdział 2.1.2; Gliński i in., 1983). Efekt ten został zaobserwowany podczas badania zmienności krótkoterminowej strumienia CO_2 (Rozdział 6.2.1; Rys. 6.8). Zależność respiracyjnego strumienia CO_2 z gleby od jej wilgotności i temperatury dla każdej z badanych lokalizacji przedstawiono na Rys. 6.17.

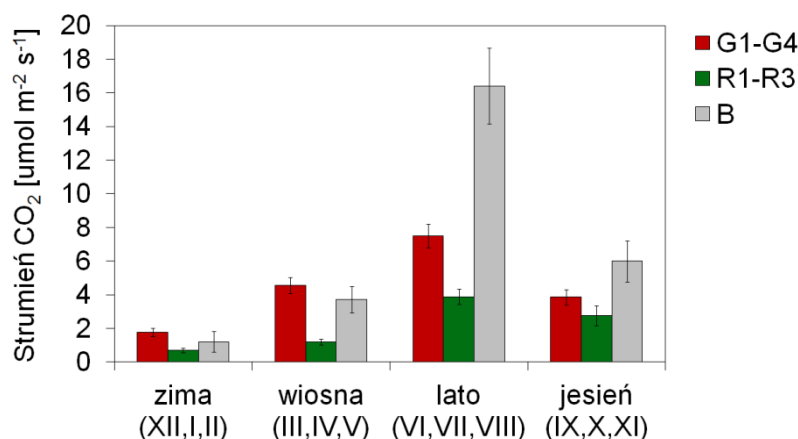
Zgodnie z przewidywaniem, niezależnie od temperatury dla małego uwilgotnienia gleby strumień CO_2 był niski. Jest to następstwem zaniku aktywności respiracyjnej przy niedostatku wody glebowej. Wraz ze wzrostem wilgotności wzrastał strumień CO_2 , osiągając maksimum przy jej wartościach różnych dla różnych stanowisk: 31% (stanowisko G1), 30% (stanowisko G2), 27% (stanowisko G3), 32% (stanowisko G4). Przy większych wartościach wilgotności strumień malał, co było skutkiem zmniejszenia porowatości powietrznej gleby przez zajmującą pory wodę.



Rys. 6.17. Zależność strumienia glebowego CO_2 od temperatury i wilgotności gleby na stanowiskach G1-G4. Czarnymi punktami zaznaczono wyniki pomiarów komorowych.

W celu sprawdzenia wpływu urbanizacji na strumień CO_2 z gleby w szerszej perspektywie porównano wyniki pomiarów ze stanowisk G1-G4 z badaniami przeprowadzo-

nymi dziesięć lat wcześniej (lata 1998-2000) w odległości kilkudziesięciu kilometrów na wschód od Krakowa. Pomiary strumienia CO_2 i jego składu izotopowego przeprowadzane były w różnego rodzaju ekosystemach: na łące, polu ornym i w lesie [Gorczyca i in., 2003]. Dodatkowo w latach 1999-2000 prowadzone były badania strumienia CO_2 z gleby w Krakowie (poletko doświadczalne Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowego Instytutu Badawczego na ul. Borowego, położone około 2 kilometry na południowy zachód od Błoni Krakowskich) [Gorczyca, 2003]. Na Rys. 6.18 przedstawiono wartości średnich strumienia respiracyjnego uzyskanych w opisanych badaniach na tle wartości uzyskanych na stanowiskach G1-G4.



Rys. 6.18. Wartości średnie miesięczne strumienia respiracyjnego CO_2 z gleby w Krakowie (stanowiska G1-G4, na poletku doświadczalnym IMGW (stanowisko B) oraz w znacznej odległości od miasta (stanowiska R1-R3). Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe średniej z kolejnych lat.

Na wszystkich omawianych stanowiskach wyraźnie widoczna jest sezonowa zmienność strumienia, z największymi wartościami latem i najmniejszymi zimą. Na stanowiskach G1-G4 strumień był średnio 2.4 razy większy niż na stanowiskach pozamiejskich R1-R3. Jednocześnie strumień otrzymany na stanowisku przy ul. Borowego w Krakowie był zdecydowanie większy od średniej G1-G4. Przyczyną tej różnicy może być lokalizacja stanowiska w sąsiedztwie rzeki Rudawy – gleba w tym miejscu należy do mad brunatnych, podobnie jak na krakowskich Błoniach, gdzie zlokalizowano stanowisko G2. Na tym stanowisku uzyskiwano wyniki porównywalne z wynikami uzyskanymi na stanowisku przy ul. Borowego.

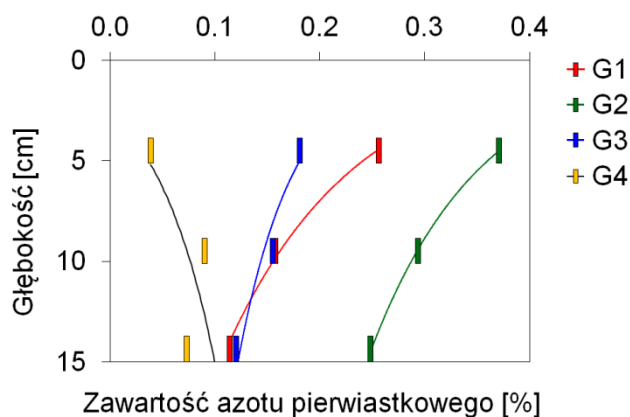
Sezonowa zmienność glebowych emisji CO_2 była szeroko badana w różnorodnych ekosystemach klimatu ciepłego (np. Tang i in., 2003; Mielnik i Dugas, 2000) umiarkowanego (np. Hersterberg i Siegenthaler, 1991; Moyano i in., 2008) i chłodnego (np. Pihlatie i in., 2007). Wartość bezwzględna strumienia różni się pomiędzy poszczególnymi lokalizacjami, lecz charakter zmienności sezonowej pozostaje niezmienny: zimą emisja CO_2 z gleby jest najmniejsza a latem osiąga maksimum. Jest to naturalnym skutkiem sezonowości zmian aktywności respiracyjnej biosfery, która silnie zależy od temperatury.

Badania przeprowadzone w Krakowie potwierdziły opisany trend. Największe wartości strumienia CO_2 z gleby obserwowano latem a najmniejsze zimą (Rys. 6.18). Wartość średnia strumienia z okresu czerwiec-sierpień dla stanowisk G1-G4 wyniosła $7.51 \pm 0.71 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, a z okresu grudzień-luty $1.77 \pm 0.26 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Otrzymane wartości bezwzględne strumienia CO_2 z gleby są porównywalne z wynikami pomiarów otrzymywanymi na podobnych szerokościach geograficznych. Roczna emisja węgla w postaci CO_2 do atmosfery z obszarów trawiastych w klimacie umiarkowanym wynosi $442 \pm 78 \text{ gC m}^{-2}$ (średnia z 9 lokalizacji na świecie) [Raich i Schlesinger, 1992]. Wartość średnia roczna strumienia CO_2 z gleby otrzymanego

w Krakowie na stanowiskach G1-G4 wyniosła $4.11 \pm 0.41 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ co jest równoważne z $424 \pm 43 \text{ gC m}^{-2}$ rocznie.

Charakter zmienności sezonowej aktywności respiracyjnej reprezentowanej przez strumień CO_2 z gleby odzwierciedla przede wszystkim zmiany temperatury (współczynnik korelacji funkcji eksponencjalnej R^2 równy 0.31-0.70 w zależności od stanowiska, Rys. 6.16, Tab. 6.6). Opisujący ją w sposób ilościowy czynnik Q_{10} otrzymany na stanowiskach G1-G4 pozostaje w zgodności z wartościami znajdowanymi w literaturze [Darenova i in., 2011; Raich i Schlesinger, 1992]. Strumień CO_2 zależy w drugiej kolejności od wilgotności gleby. Maksymalne wartości strumienia otrzymywane były dla wilgotności około 30%. W bardziej suchych warunkach malała produkcja CO_2 a w bardziej wilgotnych woda zajmując pory glebowe ograniczała transport dwutlenku węgla ku powierzchni.

Zdecydowanie największe wartości bezwzględne strumienia notowano na stanowisku G2 zlokalizowanym na krakowskich Błoniach. Strumień CO_2 z gleby był niemal dwukrotnie większy niż na pozostałych stanowiskach (wartości średnie roczne strumienia: $6.3 \pm 1.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ na stanowisku G2, $3.38 \pm 0.32 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ na stanowiskach G1, G3 i G4). Gleba na Błoniach – mada brunatna – jest zauważalnie bogatsza w węgiel niż w pozostałych lokalizacjach (Rys. 6.1), jako jedyna z badanych jest także naturalna – nie była ona zaburzana przynajmniej w ostatnim stuleciu (Rozdział 5.2.2). Strumień CO_2 na Błoniach jest porównywalny z mierzonym na stanowisku odległym o dwa kilometry z glebą tego samego typu (średnia roczna wyniosła $6.8 \pm 1.8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ w porównaniu z $6.3 \pm 1.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ zarejestrowanym na Błoniach) [Gorczyca, 2003]. Dodatkowo Błonia stanowią popularną lokalizację spacerową mieszkańców miasta ulegają systematycznemu „nawożeniu”, którego źródłem są zwierzęta domowe. Dostarczany węgiel organiczny i związki azotu zwiększają żyzność gleby a także jej aktywność respiracyjną, a co za tym idzie emisję CO_2 [Jones i in., 2005]. Za tą hipotezą przemawia fakt, iż zawartość azotu pierwiastkowego w glebie Błoni, pomimo braku planowego nawożenia, jest zdecydowanie wyższa niż w pozostałych lokalizacjach (Rys. 6.19).



Rys. 6.19. Zawartość azotu pierwiastkowego w profilu gleb na stanowiskach G1-G4. Pomiary, podobnie jak analizy ilości węgla w glebie, wykonano w Katedrze Gleboznawstwa i Ochrony Gleb Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie (por. Rys. 6.1).

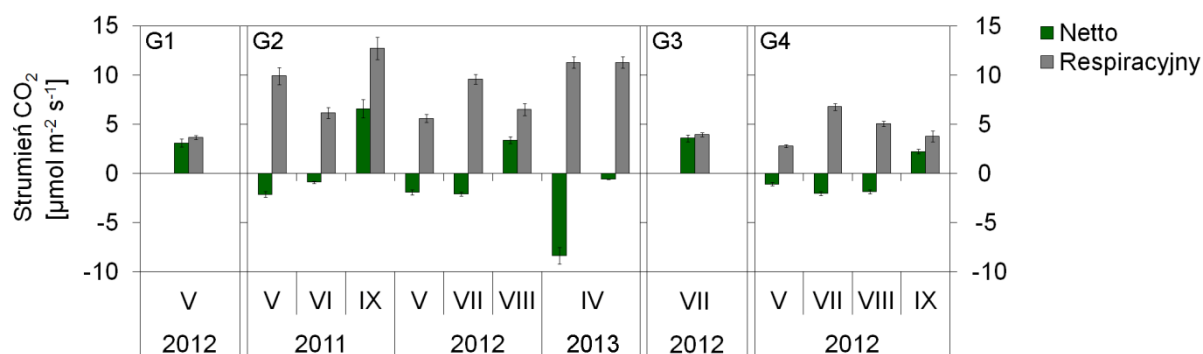
Strumień netto CO_2 z gleby (NEE)

Konstrukcja komory cylindrycznej, której górna podstawa wykonana jest z pleksiglasu pozwala na wykonanie pomiaru strumienia CO_2 netto z gleby (Rys. 4.1; Aneks A.2). Możliwość ta była wykorzystywana podczas kampanii pomiarowych krótkoterminowej zmienności strumienia CO_2 z gleby (Rozdział 6.2.1). W niektórych przypadkach trakcie wykonywania badań na stanowiskach G1-G4 wykonywano także pomiary strumienia glebowego netto. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na Rys. 6.20.

O niedoskonałości pomiarów strumienia netto komorą, której jedynie część jest przezroczysta, świadczy bardzo duży rozrzut wyników. Słupki błędów reprezentujące

niepewność pomiarową nie biorą pod uwagę niedoszacowania asymilacji związanego z zacienieniem badanego fragmentu gleby przez ściany komory. Ponieważ nie ma możliwości kompensacji takiego efektu ani jego uwzględnienia w postaci poprawki, wyniki pomiarów należy traktować pólnościowo.

Na stanowiskach G1 i G3 nie zaobserwowano asymilacji CO₂ przez roślinność porastającą glebę. Można to częściowo uzasadnić zacienieniem w obydwu miejscach pomiarów: stanowisko G1 znajduje się na pasie zieleni, wokół niego znajdują się krzewy i drzewa; stanowisko G3 zlokalizowano w parku, pomiędzy drzewami (Rozdział 5.2). Główną przyczyną jednak był zanik roślinności w miejscach pomiarów – w szczególności na stanowisku G1 trawa porastająca glebę w obu przypadkach była przesuszona, a więc jej aktywność fotosyntetyczna zanikała. Na stanowisku G3 natomiast ilość roślinności była w czasie pomiarów strumienia netto na tyle mała, że nie zasłaniała gleby.



Rys. 6.20. Wyniki pomiarów respiracyjnego strumienia CO₂ z gleby i strumienia netto na stanowiskach G1-G4.

Największą wydajność asymilacji CO₂ zanotowano na stanowisku G2 (Błonia krakowskie). Jedyne dwa zaobserwowane dodatnie strumienie netto były o połowę mniejsze niż respiracyjny co oznacza, że trawa Błonia asymilowała połowę emitowanego przez siebie CO₂. W czasie wykonywania tego pomiaru roślinność była stosunkowo słabo rozwinięta po niedawno przeprowadzonym koszeniu. Dodatkowo zdjęcia okolicy stanowiska wykonane podczas pomiarów wskazują, iż panowało niewielkie zachmurzenie, a więc ilość docierającego do roślinności promieniowania była ograniczona. W pozostałych przypadkach kiedy wykonywano pomiar strumienia CO₂ netto był on ujemny – co oznacza, że biosfera asymilowała cały dwutlenek węgla, który został wyemitowany z gleby oraz dodatkowo dwutlenek węgla z otaczającej ją atmosfery.

W celu sprawdzenia homogeniczności przestrzennej strumienia CO₂ netto w kwietniu 2013 r. wykonano dwa pomiary w miejscach oddalonych od siebie o około dwa metry. Otrzymano wyniki różniące się aż czternastokrotnie. Różnica ta nie jest spowodowana niedoskonałością konstrukcyjną komór – wprowadza ona błąd systematyczny, a więc dla tych samych warunków pomiaru jest do pominięcia. Przyczyna takiej rozbieżności leży więc w fizjologii roślinności porastającej glebę w miejscach pomiarów.

Na stanowisku pozamiejskim G4 także obserwowano asymilację CO₂, jednak o dużo mniejszej wydajności niż na Błoniach. Przyczyną, podobnie jak w przypadku stanowisk G1 i G3, jest częściowe zacienienie miejsca w którym wykonywane były pomiary.

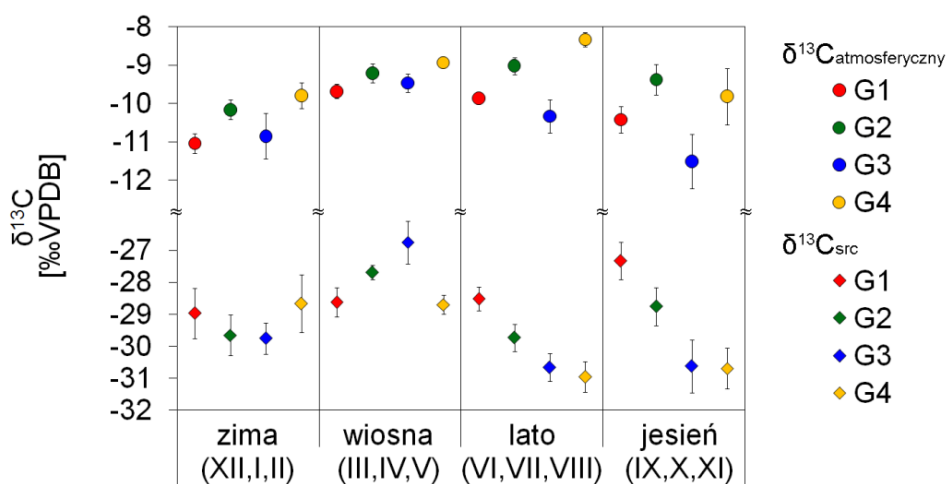
Badania strumienia CO₂ netto z obszarów trawiastych wykonywane są zarówno za pomocą przezroczystych komór jak i metody kowariancji wirów. Obie metody dają porównywalne rezultaty (np. Wohlfahrt i in., 2012; Riederer i in., 2014; Aneks B.2). Wydajność pochłaniania CO₂ silnie zależy od ilości dostępnej energii (natężenia promieniowania aktywnego fotosyntetycznie PAR, por. Rys. 6.7 i 6.9) oraz masy i rodzaju asymilującej

roślinności. Świeżo skoszona trawa stanowi źródło netto CO_2 do momentu uzyskania wystarczającej powierzchni zielonych części by skutecznie asymilować dwutlenek węgla. Sprawia to iż pomiary strumienia netto wykonywane jednocześnie na dwóch stanowiskach położonych w bliskim sąsiedztwie mogą się istotnie różnić [Wohlfahrt i in., 2012]. Wydajność asymilacji podlega wahaniom w ciągu dnia, osiągając maksimum przy największym natężeniu promieniowania słonecznego – w południe strumień netto CO_2 z gleby jest najbardziej ujemny. Stąd wpływ pory dnia w której wykonywano pomiar nie pozostaje bez wpływu na uzyskane wartości strumienia. Wartość strumienia netto zmierzona w lipcu 2012 r. na stanowisku G2 o godzinie 10:00 czasu lokalnego jest porównywalna z wartościami otrzymanymi o tej samej porze w czasie kampanii pomiarów zmienności dobowej (Rozdział 6.2.1).

Chwilowe wartości strumienia CO_2 netto z obszarów trawiastych klimatu umiarkowanego mogą mieć znak dodatni lub ujemny, w zależności od panujących warunków usłonecznienia. Riederer i in. [2014] na intensywnie użytkowanej podgórskiej łące w Bawarii uzyskali strumień z przedziału od -25 do $+10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Na łąkach Mongolii mierzony metodą kowariancji wirów chwilowy strumień netto silnie zmieniał się sezonowo – od około $-2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ wiosną i wczesną jesienią, po około $-9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ u szczytu lata, z dużą zmiennością pomiędzy poszczególnymi latami spowodowaną różnicą w sumie opadów [Nakano i Shinoda, 2015]. Wyniki pomiarów wykonywanych w Krakowie są porównywalne z opisanymi, lecz nie są na tyle systematyczne by móc wyciągać wnioski dotyczące lokalnego bilansu węglowego na poszczególnych stanowiskach.

Skład izotopowy węgla w strumieniu CO_2 z gleby

Zaobserwowane wahania składu izotopowego respiracyjnego strumienia CO_2 z gleby nie były tak regularne jak w przypadku pomiarów strumienia. Zrezygnowano więc z prób dopasowania analitycznej funkcji harmonicznej z równania 6.3, w zamian poddając analizie wartości średnie sezonowe i roczne $\delta^{13}\text{C}$. Na Rys. 6.21 przedstawiono skład izotopowy dwutlenku węgla emitowanego z gleby ($\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$) na tle składu atmosferycznego CO_2 rejestrowanych na stanowiskach G1-G4.



Rys. 6.21. Średnie sezonowe sygnatury izotopowej $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ respiracyjnego strumienia CO_2 z gleby (znaczniki romboidalne) oraz atmosferycznego CO_2 (znaczniki okrągłe) na stanowiskach G1-G4. Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe średniej.

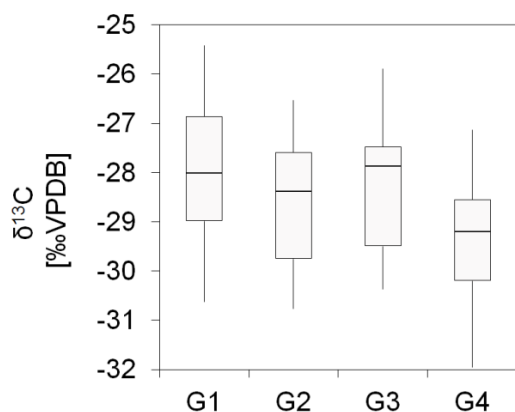
Skład izotopowy węgla w atmosferycznym CO_2 zmieniał się sezonowo w podobny sposób na wszystkich stanowiskach pomiarowych. Zimą wartości $\delta^{13}\text{C}$ były niższe niż w sezonie letnim, co spowodowane jest zwiększonym udziałem CO_2 ze spalania paliw

kopalnych w atmosferycznym CO₂ (np. *Jasek i in., 2016*). Widoczne także są różnice pomiędzy stanowiskami: w lokalizacji G4 atmosferyczny CO₂ był najcięższy izotopowo, wskazując na najmniejszy w tym miejscu wkład składowej antropogenicznej do lokalnej atmosfery.

W aspekcie składu izotopowego emitowanego z gleby CO₂ żadne ze stanowisk pomiarów nie wyróżnia się znacząco na tle pozostałych. Zmienność sezonowa $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ przebiegała odmiennie w każdej z badanych lokalizacji. Na stanowisku G1, znajdującym się w bezpośrednim sąsiedztwie ulicy, skład izotopowy emitowanego z gleby CO₂ w granicach niepewności nie różni się pomiędzy zimą, wiosną i latem; jesienią staje się mniej ujemny. Na stanowiskach G2 i G3 najcięższy izotopowo strumień rejestrowano wiosną. Na pozamiejskim stanowisku G4 – zimą i wiosną w emitowanym CO₂ było znacząco więcej cięższego izotopu ¹³C niż w pozostałych porach roku. W sezonie zimowym brak jest znaczących statystycznie różnic pomiędzy stanowiskami. Latem i jesienią widać trend malejący $\delta^{13}\text{C}$ w kierunku rosnącej odległości od centrum miasta.

Największe wahania składu izotopowego dwutlenku węgla emitowanego z gleby ($\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$) obserwowano jesienią i zimą (Rys. 6.10–6.13). Odzwierciedlają je duże wartości odchylenia standardowego średnich sezonowych przedstawione w postaci słupków błędów na Rys. 6.21. Latem wartości $\delta^{13}\text{C}$ w emitowanym z gleby CO₂ ulegały najmniejszym fluktuacjom. Przyczyna takiego rozrzutu danych może leżeć w trudnościach natury technicznej towarzyszących pomiarom prowadzonym zimą. Do precyzyjnego oznaczenia składu izotopowego emitowanego CO₂ potrzebna jest jak największa różnica stężenia dwutlenku węgla między atmosferą i mieszaniną powietrza pod komorą (Aneks A.3; *Pataki i in., 2003*). Przy niewielkim strumieniu CO₂ z gleby uzyskanie zadowalająco wysokiego stężenia nie zawsze było możliwe a więc zarówno precyzja pomiaru, jak i jego dokładność ulegają pogorszeniu.

Statystyka wszystkich wyników pomiarów składu izotopowego węgla w strumieniu respiracyjnym CO₂ na poszczególnych stanowiskach została przedstawiona na Rys. 6.22. Najbardziej ujemne wartości $\delta^{13}\text{C}$ w dwutlenku węgla emitowanym z gleby zanotowano na stanowisku G4 (pozamiejskim) – wartość średnia z całego okresu pomiarów wyniosła $-29.54 \pm 0.33\text{‰}$. Na stanowiskach G1-G3 rejestrowano wartości około jeden promil wyższe, zgodne ze sobą w granicach jednego odchylenia standardowego średniej (Tab. 6.7).



Rys. 6.22. Statystyka składu izotopowego CO₂ w strumieniu respiracyjnym: kwartyle dolny i górny, percentyle 5% i 95% oraz mediana.

Nie zaobserwowano istotnego statystycznie związku pomiędzy strumieniem CO₂ a jego składem izotopowym węgla. Współczynniki korelacji R^2 dla tej zależności były dla każdego ze stanowisk na poziomie poniżej 0.05. Dla małych wartości strumienia otrzymywano natomiast większy rozrzut wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$, dla dużych wartości strumienia sygnatura źródła uzyskiwana w pojedynczych pomiarach była zbliżona do średniej rocznej. Nie zaobserwowano także związku $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ z temperaturą i wilgotnością gleby.

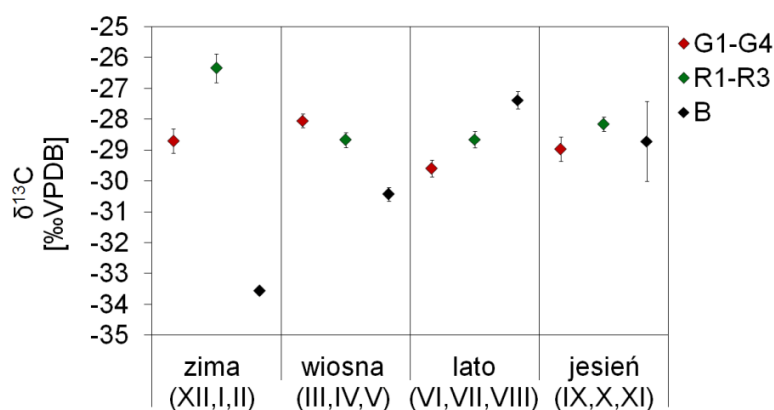
Tab. 6.7. Sygnatura węgla w biogenicznym CO₂ na stanowiskach G1-G4.

Wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ [‰VPDB]	Stanowisko G1	Stanowisko G2	Stanowisko G3	Stanowisko G4
Średnia roczna z pomiarów komorowych	-28.30±0.30	-28.78±0.27	-28.56±0.48	-29.54±0.33

Podobnie jak w przypadku strumienia otrzymane wyniki składu izotopowego węgla w emitowanym przez glebę na stanowiskach G1-G4 CO₂ porównano z danymi uzyskanymi w poprzednich badaniach poza miastem R1-R3 [Gorczyca i in., 2003] oraz w ogródku doświadczalnym IMGW-PIB przy ul. Borowego w Krakowie [Gorczyca, 2003]. Wartości średnie składu izotopowego węgla $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ w strumieniu glebowym dla stanowisk G1-G4, R1-R3 oraz B z podziałem na pory roku przedstawiono na Rys. 6.23.

W przeciwieństwie do danych G1-G4, zarówno na stanowiskach R1-R3 jak i B zauważalna jest zmienność sezonowa o różnym charakterze. W lokalizacjach pozamiejskich zimą wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ dąży do cięższych wartości, co spowodowane jest zwiększonym udziałem atmosferycznego CO₂ w przypowierzchniowej warstwie powietrza glebowego w okresie braku aktywności respiracyjnej [Gorczyca i in., 2003]. Odmienne zależności zaobserwowano na stanowisku B: zimą otrzymywano kilka promili niższe niż w pozostałych porach roku wartości $\delta^{13}\text{C}$ w strumieniu CO₂, co wytłumaczone zostało asymilacją lżejszego izotopowego węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych oraz zwiększonym udziałem składowej korzeniowej w całkowitej aktywności respiracyjnej gleby w miesiącach zimowych [Gorczyca, 2003].

Żaden z opisanych powyżej trendów sezonowych nie powtarza się dla stanowisk G1-G4. Zimą i jesienią wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ w strumieniu CO₂ ma wartość pośrednią między dwoma pozostałymi. Brak efektu przewietrzania przypowierzchniowej warstwy gleby powietrzem atmosferycznym może być spowodowany małą porowatością powietrzną gleb, jednak zmierzone wartości porowatości pozwalają sądzić, że nie jest ona jedyną przyczyną. Jednocześnie nie zaobserwowano tak silnego efektu przesunięcia $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ w kierunku lżejszych wartości jak opisany na przykładzie stanowiska B: wartość średnia $\delta^{13}\text{C}$ z gleb w Krakowie wynosząca $-28.77 \pm 0.16\text{‰}$ jest niższa od wartości średniej $\delta^{13}\text{C}$ $-27.89 \pm 0.22\text{‰}$ z gleb pozbawionych antropopresji. Spodziewane zjawiska modyfikują skład izotopowy strumienia w przeciwnych kierunkach, brak jego wyraźnej sezonowości można więc tłumaczyć nakładaniem się na siebie obydwu efektów.



Rys. 6.23. Wartości średnie sezonowe sygnatury izotopowej respiracyjnego strumienia CO₂ z gleby w Krakowie (stanowiska G1-G4 oraz stanowisko na poltku doświadczalnym IMGW (B) oraz w dużej odległości od miasta (stanowiska R1-R3). Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe średniej.

Skład izotopowy węgla w produkowanym w glebie CO₂ odzwierciedla skład materii organicznej a ten zależy od typu roślinności porastającej glebę (np. *Amundson i in., 1998*). Proces rozkładu materii organicznej przebiega z preferencją lżejszego izotopu, stąd w profilu glebowym jest zauważalne przesunięcie $\delta^{13}\text{C}$ materii w kierunku cięższych wartości wraz z rosnącą z głębokością a więc stopniem rozkładu materii (*Rys. 6.2*). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ w strumieniu respiracyjnym CO₂ pochodzącym z ekosystemów złożonych wyłącznie z roślinności typu C3 należą do przedziału -19.0 do -32.6‰ z wartością średnią $-26.2 \pm 0.2\text{‰}$ [*Pataki i in., 2003*].

Procesy biochemiczne modyfikujące skład izotopowy produkowanego w glebie dwutlenku węgla są złożone i nie do końca jeszcze poznane. Przyczyn zmienności składu izotopowego w emitowanym z gleby CO₂ jest kilka. Skład izotopowy substratów respiracji i rozkładu materii zależy od dyskryminacji fotosyntetycznej a ta jest silnie zależna od warunków (przede wszystkim natężenia promieniowania, temperatury i dostępności wody). Różniące się ścieżki i czas transportu węgla prowadzą do różnic w składzie izotopowym korzeni roślinnych i materii organicznej. Transport węgla od miejsca asymilacji w liściach do części podziemnych także zmienia jego skład izotopowy a $\delta^{13}\text{C}$ pochodzący z samej respiracji korzeni nie zawsze jest taki jak skład materii organicznej korzeni [*Werth i Kuzyakov, 2010*]. Niektóre związki organiczne (np. cukry proste) rozkładane są przez mikroorganizmy glebowe preferencyjnie w porównaniu z bardziej zubożoną w ^{13}C ligniną [*Bowling i in., 2008*].

Rozdział całkowitego strumienia CO₂ z gleby na składową autotroficzną i heterotroficzną wymaga ingerencji w badany ekosystem. W warunkach laboratoryjnych po mechanicznym rozdzieleniu korzeni roślinnych od gleby dokonywany jest pomiar strumienia i składu izotopowego z obu źródeł oddzielnie. Do metod stosowanych *in situ* należą usuwanie korzeni z badanej gleby i znacznikowanie izotopowe [*Bowling i in., 2008*]. Na podstawie wiedzy na temat składu izotopowego substratów respiracji i rozkładu materii organicznej dokonywane są także próby rozdziału strumienia CO₂ na składową autotroficzną i heterotroficzną za pomocą dedykowanych komór [*Albanito i in., 2012*].

Sezonowa zmienność składu izotopowego strumienia CO₂ z gleby naturalnej odzwierciedla zmiany dominacji poszczególnych jego składowych, ponieważ wykazują one odmienną wrażliwość na warunki pogodowe. Badania przeprowadzone na leśnej glebie we Francji wykazały silną zależność składu izotopowego węgla emitowanego z gleby w okresie od maja do listopada od temperatury, ilości padającego promieniowania i wilgotności gleby; wartości $\delta^{13}\text{C}$ były bardziej ujemne jesienią niż latem [*Marron i in., 2009*]. Nie zaobserwowano takich zależności w Krakowie: najwyższy uzyskany współczynnik korelacji między temperaturą gleby a składem izotopowym strumienia wyniósł 0.2 (stanowisko G3), ze strumieniem CO₂ 0.1 (stanowisko G2) i z wilgotnością gleby 0.028 (stanowisko G4). Statystycznie znaczącą różnicę pomiędzy letnimi i jesiennymi $\delta^{13}\text{C}$ w strumieniu glebowym CO₂ zanotowano jedynie na stanowisku G1, i była ona w przeciwnym kierunku niż we wspomnianej pracy – wartości jesienne wskazują na cięższy izotopowo CO₂.

Zmierzone w strumieniu CO₂ z gleby wartości $\delta^{13}\text{C}$ były zawsze bardziej ujemne niż skład izotopowy glebowej materii organicznej (SOM). Najmniejsze różnice zaobserwowano na stanowisku G2, gdzie znajduje się najbogatsza w węgiel, naturalna gleba, największe – na stanowisku G4, gdzie gleba była nawieziona. Przesunięcie o średnio 1.7‰ w kierunku lżejszego izotopowo CO₂ emitowanego z gleby oznacza, że rozkład materii organicznej nie jest jedynym źródłem dwutlenku węgla w badanych glebach. W celu weryfikacji hipotezy, że istotna jest również autotroficzna respiracja korzeni roślinnych, należałoby wykonać pomiary składu izotopowego materii korzeniowej. Różnice pomiędzy wartościami $\delta^{13}\text{C}$ CO₂ pochodzącego z respiracji korzeni roślinnych i z rozkładu materii organicznej dochodzą do kilku promili [*Bowling i in., 2008*].

6.2.3. Zmienność przestrzenna strumienia CO₂ z gleby

Błonia Krakowskie

W okresie 2011-2013 przeprowadzono trzy kampanie pomiarów zmienności przestrzennej strumienia CO₂ z gleby na terenie krakowskich Błoni, gdzie zlokalizowany jest jeden z punktów pomiarów długoterminowych (G2). Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie, czy strumień CO₂ z gleby zmienia się przestrzennie na obszarze uważanym za homogeniczny – łące miejskiej.

Pierwsza kampania pomiarowa przeprowadzona była 17-19 października 2011 r. w ramach nadzorowanej przez Autorkę pracy inżynierskiej [Smuła, 2011]. W kolejnych dniach w tym okresie, w godzinach od 11:00 do 16:00, prowadzono pomiary strumienia respiracyjnego CO₂ z gleby metodą komorową z analizatorem stężenia CarboCAP. Pomiary prowadzone były wzdłuż trzech transektów: dwa z nich biegnące równolegle do granic obszaru, jeden przez jego środek. Druga i trzecia kampania pomiarów zmienności przestrzennej strumienia CO₂ z gleby na Błoniach przeprowadzone zostały w ramach badania zmienności dobowej w 2012 i 2013 roku (Rozdział 6.2.1). Pomiary strumienia respiracyjnego CO₂ i strumienia netto CO₂ z gleby prowadzono w różnych punktach obszaru, rejestrując lokalizację za pomocą przenośnego urządzenia GPS (Garmin). Wartości średnie strumienia CO₂ z gleby mierzonego podczas kolejnych kampanii, jak również przedziały zmienności temperatury i ciśnienia powietrza oraz wyniki pomiarów strumienia w ramach badania sezonowej zmienności przedstawiono w Tab. 6.8.

Tab. 6.8. Wartości średnie respiracyjnego strumienia CO₂ z gleby mierzonego na Błoniach w kolejnych kampaniach oraz przedziały zmienności temperatury i ciśnienia powietrza w czasie kampanii.

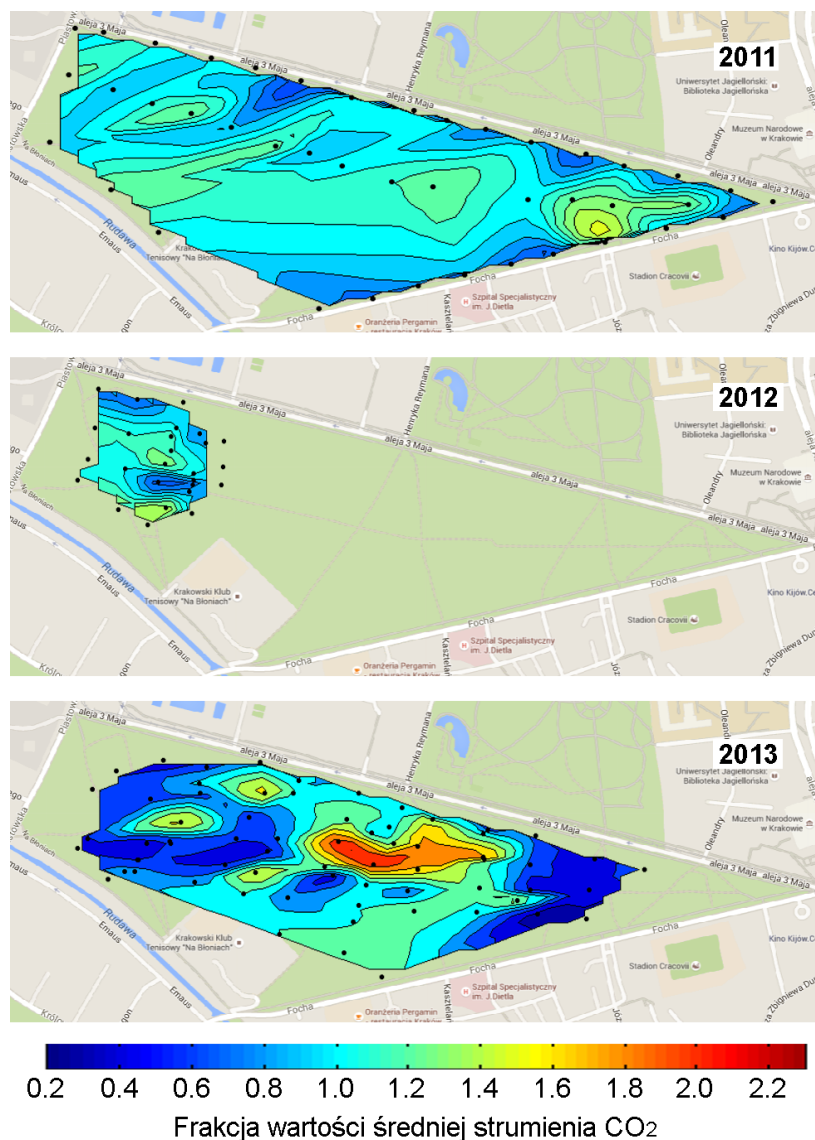
Rok	2011	2012	2013
Okres trwania pomiarów	17-19 X	18-19 VII	1-3 VII
Temperatura powietrza [°C] min -max	7.4 – 15.0	10.2 – 30.9	5.6 – 39
Ciśnienie [hPa] min-max	986.2 – 999.8	980.2 – 987.0	988.7 – 992.7
Ilość punktów pomiarowych	42	27	70
Wartość średnia strumienia CO ₂ i jej odchylenie standardowe [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	3.71±0.12	3.54±0.15	11.01±0.57
Wartość strumienia zmierzona w ramach pomiarów sezonowej zmienności [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] (data pomiaru)	6.36±0.42 (3.10.2011)	9.58±0.50 (27.07.2012)	Brak pomiaru

Zarejestrowane w lipcu 2013 r. wartości strumienia CO₂ były zdecydowanie wyższe niż podczas pozostałych kampanii. W 2011 r. pomiary prowadzono w październiku, więc różnicę można wytłumaczyć zmiennością sezonową aktywności respiracyjnej gleby. W 2012 r. badany fragment Błoni był wcześniej skoszony, więc ilość roślinności porastającej glebę była niewielka. W przeciwieństwie do 2012, podczas pomiarów w 2013 r. trawa była nieskoszona. Respiracja nadziemnych jej części mogła stanowić powód zwiększonego strumienia.

Ostatni wiersz Tab. 6.8 przedstawia wyniki pomiarów strumienia CO₂ z gleby prowadzonych w ramach badania zmienności sezonowej (Rozdział 6.2.2). Z zestawienia wynika jednoznacznie, że nie można tych wartości uznać za reprezentatywne dla całego obszaru: zmierzone w ramach badania zmienności sezonowej wartości strumienia są dwu-, a nawet trzykrotnie wyższe niż wartości średnie z całego obszaru. Powodem rozbieżności może być także odmienna data przeprowadzonych pomiarów.

Wyniki pomiarów zmienności przestrzennej strumienia respiracyjnego CO₂ z obszaru Błoni prowadzonych w kolejnych latach zostały przedstawione na Rys. 6.24 w postaci naniesionych na fragment planu miasta wykresów konturowych. Aby umożliwić porównanie

zmienności przestrzennej strumienia w kolejnych latach, zamiast wartości bezwzględnych mapy przedstawiają frakcję wartości średniej z wszystkich pomiarów przeprowadzonych w ramach każdej kampanii.



Rys. 6.24. Zmienność przestrzenna strumienia CO_2 mierzonego na Błoniach Krakowskich w latach 2011, 2012 i 2013. Punkty oznaczają lokalizacje, w których mierzono strumień, a kontury – interpolację względnej wartości strumienia.

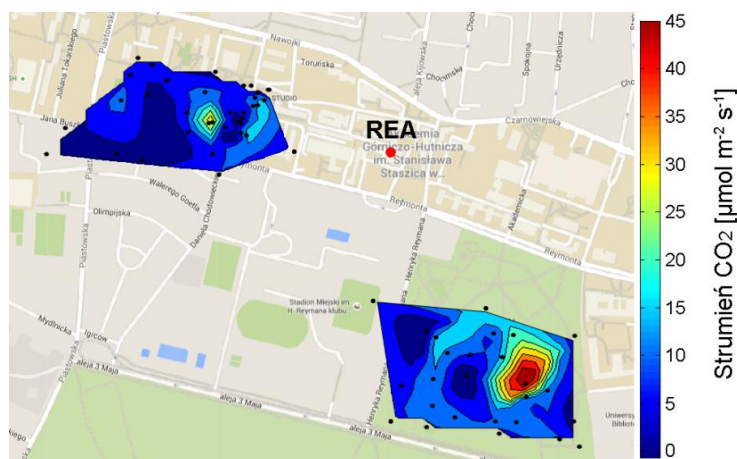
Rozkład przestrzenny emisji CO_2 z gleby na badanym obszarze różnił się w kolejnych latach. W 2011 r. można było zaobserwować, że wartość strumienia rośnie nieznacznie w głąb obszaru. Pomiary wykonane w 2012 r. objęły tylko część obszaru Błoni, jednak na badanym fragmencie można było zaobserwować znaczną niehomogeniczność emisji. W badaniach przeprowadzonych w 2013 r. nie tylko uzyskano duże wartości bezwzględne strumienia (Tab. 6.8), ale również zaobserwowano spore wahania przestrzenne jego wartości – od 20 do 220% średniej. Podobnie jak w 2011 r., większe wartości strumienia notowano w głębi badanego obszaru. Pomimo homogenicznego charakteru Błoni, w niektórych miejscach wartość strumienia zmieniała się niemal rząd wielkości (zanotowane wartości zawierały się w przedziale od 3.6 do 23.3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Nie zaobserwowano znaczącej statystycznie zależności pomiędzy strumieniem respiracyjnym a porą dnia. Współczynnik korelacji R^2 pomiędzy strumieniem a temperaturą wyniósł odpowiednio 0.081 i 0.037 dla

temperatury powietrza i gleby, co oznacza, że wiodącą rolę w zróżnicowaniu wartości strumienia respiracyjnego pełnią uwarunkowania miejscowego ekosystemu i gleby. Strumień zależy od takich wielkości jak zawartość węgla organicznego, zagęszczenie systemu korzeniowego, gatunki roślinności, wilgotność, porowatość powietrzna gleby a każdy z tych parametrów może ulegać zmianom w pozornie homogenicznym terenie.

W czasie kampanii pomiarowych w 2012 i 2013 r. wykonywano także pomiary strumienia netto CO_2 z gleby. Jednakże silna zależność jego wartości od pory dnia przysłoniła wszelkie niehomogeniczności.

Okolice stanowiska pomiarów REA-AGH

W ramach nadzorowanych przez Autorkę praktyk inżynierskich wykonano szereg pomiarów strumienia CO_2 z gleby w promieniu kilometra od stacji pomiarów strumienia metodą akumulacji wirów. W zadanej odległości od stacji znajdują się tereny zarówno zabudowane (budynki i parkingi), jak i mniej lub bardziej zagospodarowane tereny zielone: park miejski i trawniki wokół budynków (Rozdział 5.3.4). Pomiary wykonywane były w maju, czerwcu i lipcu 2013 r. na terenie Parku im. H. Jordana zlokalizowanego na południowy wschód od stanowiska pomiarów REA oraz na terenie Miasteczka Studenckiego AGH zlokalizowanego na zachód od stanowiska REA. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na Rys. 6.25.



Rys. 6.25. Wyniki pomiarów zmienności przestrzennej strumienia respiracyjnego CO_2 na terenach zielonych wokół stacji pomiarów REA.

Na tle typowych wartości strumienia oscylujących wokół $4\text{--}5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, wyraźnie odcinają się dwa obszary, w których wartość strumienia była niemal rząd wielkości większa. Przyczyny wzmożonej emisji CO_2 pozostaną niezidentyfikowane ze względu na brak dokumentacji fotograficznej z wykonywanych pomiarów.

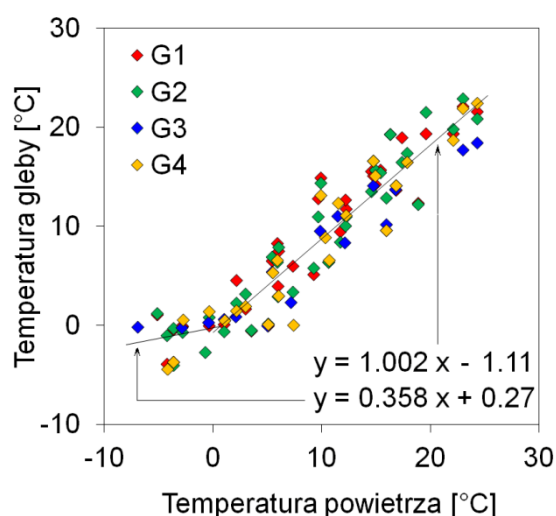
Aktywność respiracyjna gleby zmienia się przestrzennie nawet na terenach, które na podstawie wyglądu można by uznać za homogeniczne. Procesy rozkładu zależą od jakości i ilości dostępnego materiału organicznego, respiracja korzeni od ich masy i żyzości gleby. Obydwa procesy są uzależnione od parametrów miejscowej gleby takich jak temperatura, wilgotność i porowatość. Niehomogeniczność strumienia w małej skali przestrzennej była badana m. in. w Kalifornii, gdzie odchylenie standardowe średniej z 18 pomiarów wykonanych w bliskim sąsiedztwie miało wartość 30% średniej [Xu i Qi, 2001]. W celu eliminacji niehomogeniczności przestrzennych strumienia zaleca się stosowanie dużych ($300\text{--}500 \text{ cm}^2$ powierzchni) komór, a przy większym obszarze badań – estymację minimalnej ilości pomiarów potrzebnych do otrzymania wartości reprezentacyjnej na zadanym poziomie ufności [Davidson i in., 2002].

Uzyskanie reprezentatywnych wyników pomiarów komorowych stanowi wyzwanie metodologiczne. Na stacjach monitoringu gazów cieplarnianych wykonuje się pomiary strumienia z wykorzystaniem dużej ilości komór rozmieszczonych na glebach w całym badanym ekosystemie (np. Hyytiälä, Finlandia; Rzecin, Polska). Powstają coraz bardziej wyrafinowane i pomysłowe urządzenia pomiarowe np. robot do pomiarów strumienia na polach uprawnych [<http://www.adigo.no/portfolio/field-flux-robot-2/>] lub system nadziemnego olinowania, po którym przemieszcza się komora zgodnie z zadaną sekwencją czasową [<https://www.york.ac.uk/yes/projects/skygas/>].

6.3. Modelowanie zmienności strumienia CO₂ z gleby

Wartości strumienia CO₂ z gleby i jego składu izotopowego mierzone były na stanowiskach G1-G4 w rozdzielczości miesięcznej. Ze względów logistycznych częstsze pomiary nie były możliwe. Do uzyskania informacji o wielkości strumienia CO₂ o większej niż miesięczna rozdzielczości zastosowano prosty model empiryczny wykorzystujący zależność strumienia od temperatury gleby, reprezentowany przez współczynnik wrażliwości temperaturowej Q_{10} (Rozdział 2.1.2).

Aby uzyskać temperaturę gleby w Krakowie w okresie trwania pomiarów komorowych, posłużono się prostym modelem o skali regionalnej łączącym ją z temperaturą powietrza [Zheng i in., 1993]. Na Rys. 6.26 przedstawiono zależność temperatury gleby mierzonej na głębokości 5cm podczas pomiarów strumienia we wszystkich badanych lokalizacjach od średniej dobowej temperatury powietrza rejestrowanej na stacji meteo Zespołu Fizyki Środowiska zlokalizowanej na dachu budynku WFiIS. Zależność pomiędzy tymi dwoma temperaturami jest w przybliżeniu liniowa, jednak jak wynika z Rys. 6.26, przy ujemnej temperaturze powietrza temperatura gleby maleje wolniej. Z tego powodu podzielono zestaw danych na dwa przedziały: z temperaturą większą od zera oraz mniejszą lub równą zero stopni Celsjusza. Przeprowadzono wspólne proste regresji dla wszystkich lokalizacji G1-G4 dla obu przedziałów temperatur. Zgodnie ze wskazówkami autorów modelu, do obliczeń regresji wykorzystano jedenastodniową średnią kroczącą z wartości średnich dobowych temperatury powietrza. Podczas pomiarów komorowych strumienia na terenie Krakowa notowano także lokalną temperaturę powietrza, jednak nie istnieją ciągle zapisy temperatury powietrza z tych punktów. W związku z tym, jako odniesienie wybrano zapis temperatury ze stacji meteo ZFŚ.



Rys. 6.26. Zależność temperatury gleby na badanych stanowiskach od temperatury powietrza rejestrowanej na stacji meteo ZFŚ.

Na podstawie obliczonych współczynników regresji i zapisu temperatury powietrza oszacowano temperaturę gleby $T_{s,0}$ w Krakowie w okresie lipiec 2009 – lipiec 2013, w którym wykonywano pomiary komorowe strumienia CO₂. Uwzględniono także wpływ średniej

dobowej temperatury powietrza w dniu poprzednim na temperaturę gleby. W okresie zimowym, kiedy leżący śnieg izoluje glebę od powietrza powodując zmiany w transporcie energii cieplnej, konieczne było wprowadzenie poprawki obliczanej z wykorzystaniem danych dziennej sumy opadów [Zheng i in., 1993]. Ostatecznie, w zależności od istnienia pokrywy śniegowej temperaturę gleby obliczano iteracyjnie za pomocą jednego ze wzorów:

$$T_s^j = [T_a^j - T_a^{j-1}] \cdot M_1 + T_{s,0}^{j-1}, \text{ istniejąca pokrywa śniegowa} \quad (6.4a)$$

$$T_s^j = [T_a^j - T_a^{j-1}] \cdot M_2 + T_{s,0}^j, \text{ brak pokrywy śniegowej} \quad (6.4b)$$

gdzie: T_s – temperatura gleby, T_a – średnia dobową temperaturę powietrza, $T_{s,0}$ – temperatura gleby obliczona z wykorzystaniem współczynników regresji liniowej, $M_1=0.1$, $M_2=0.25$ – współczynniki odpowiadające za szybkość transportu energii cieplnej z powietrza do gleby, $j-1$, j – kolejne dni. Poprawka związana z leżącym śniegiem była bardzo mała, potencjalnie prowadząc do zaniżenia wartości estymowanej temperatury gleby, a co za tym idzie, strumienia CO_2 .

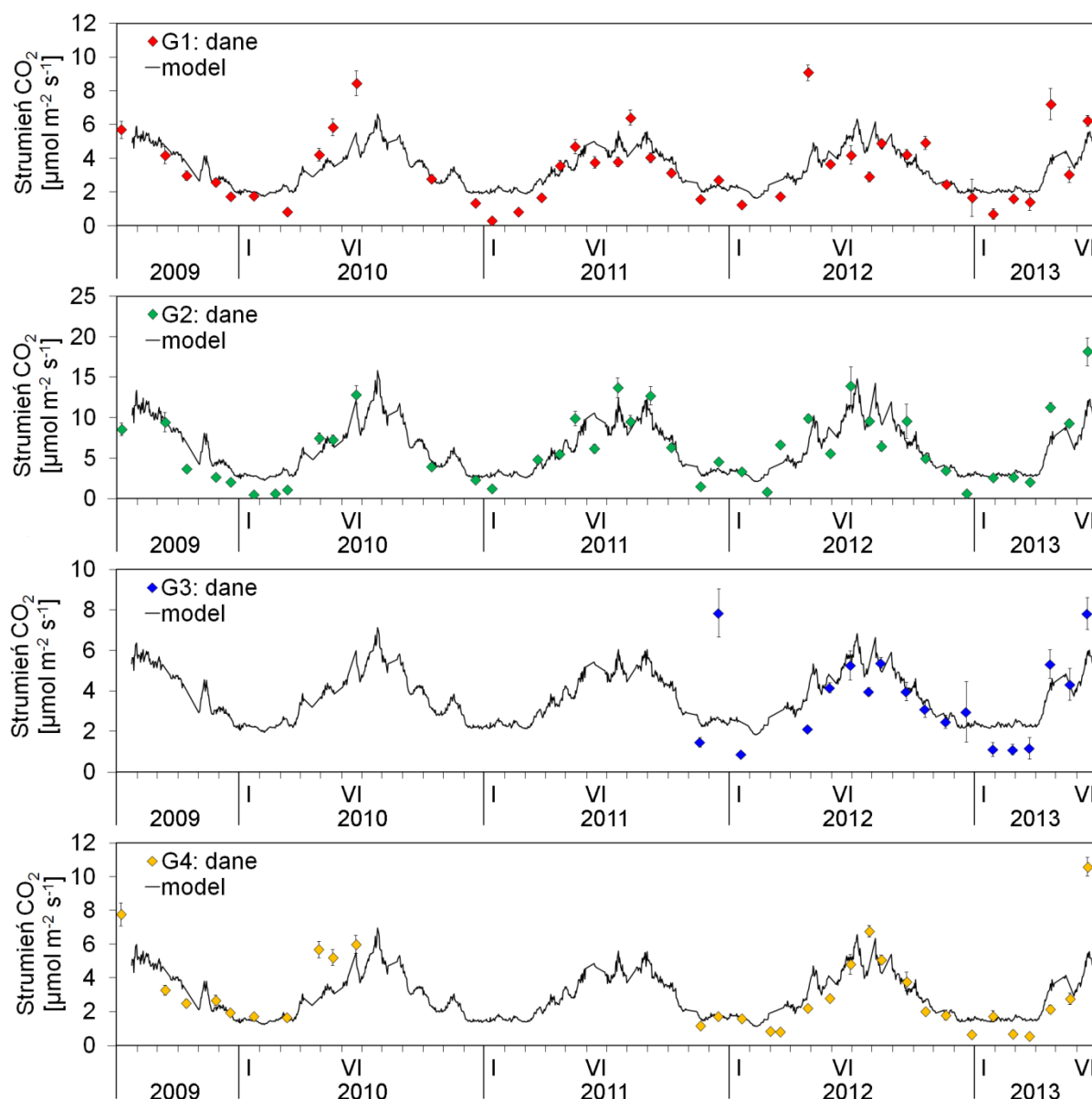
Za pomocą równań 6.4 uzyskano zapis temperatury gleby o rozdzielczości dobowej dla badanego okresu czasu. Wykorzystując zależność aktywności respiracyjnej, a więc strumienia CO_2 od temperatury gleby (równanie 2.3) oraz parametry dopasowania funkcji eksponencjalnych do danych pomiarowych strumienia i temperatury gleby w badanych lokalizacjach (Rys. 6.16, Tab. 6.6), obliczono dla każdego dnia wartość strumienia. Wyniki obliczeń zaprezentowano na Rys. 6.27 na tle danych pomiarowych.

Obliczony za pomocą modelu empirycznego strumień respiracyjny CO_2 z gleby podlega wahaniom sezonowym, podążając za zmianami temperatury powietrza i gleby: zimą jest mniejszy, latem wzrasta. Amplituda wahań sezonowych jest jednak na wszystkich stanowiskach mniejsza niż w przypadku danych pomiarowych: wartości przewidywane latem są niedoszacowane (szczególnie na stanowisku G1), a zimą – przeszacowane. Jest to uzasadnione konstrukcją modelu: jest on oparty na regresji liniowej, a więc wartości pośrednie będą lepiej oddawać zależność temperatury gleby od temperatury powietrza niż wartości ekstremalne. Drugim powodem przeszacowania modelowanego strumienia w okresie zimowym jest sama koncepcja modelu: jest on oparty tylko i wyłącznie na zależnościach temperaturowych podczas gdy strumień CO_2 z gleby jest kontrolowany przez proces dyfuzji – a więc zależy także od porowatości gleby (Rozdział 2.1.3). Leżący zimą na powierzchni gleby śnieg jest przeszkodą dla dyfundującego gazu – strumień jest w rezultacie mniejszy niż w przypadku braku śniegu.

Do danych otrzymanych z modelu dopasowano funkcję sumy fourierowskiej (równanie 6.3) podobnie jak w przypadku danych rzeczywistych. Parametry dopasowania przedstawiono w Tab. 6.9 (por. Tab. 6.5).

Tab. 6.9. Parametry dopasowania sumy fourierowskiej (równanie 6.3) do danych strumienia CO_2 z gleb na stanowiskach G1-G4: dane otrzymane za pomocą modelu empirycznego.

Parametr dopasowania	Stanowisko G1	Stanowisko G2	Stanowisko G3	Stanowisko G4
Stała a_0 [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	3.37	6.21	3.70	2.97
Suma $ a_1 + b_1 $ [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	1.98	5.09	2.11	2.22
Współczynnik korelacji R^2	0.89	0.87	0.89	0.87



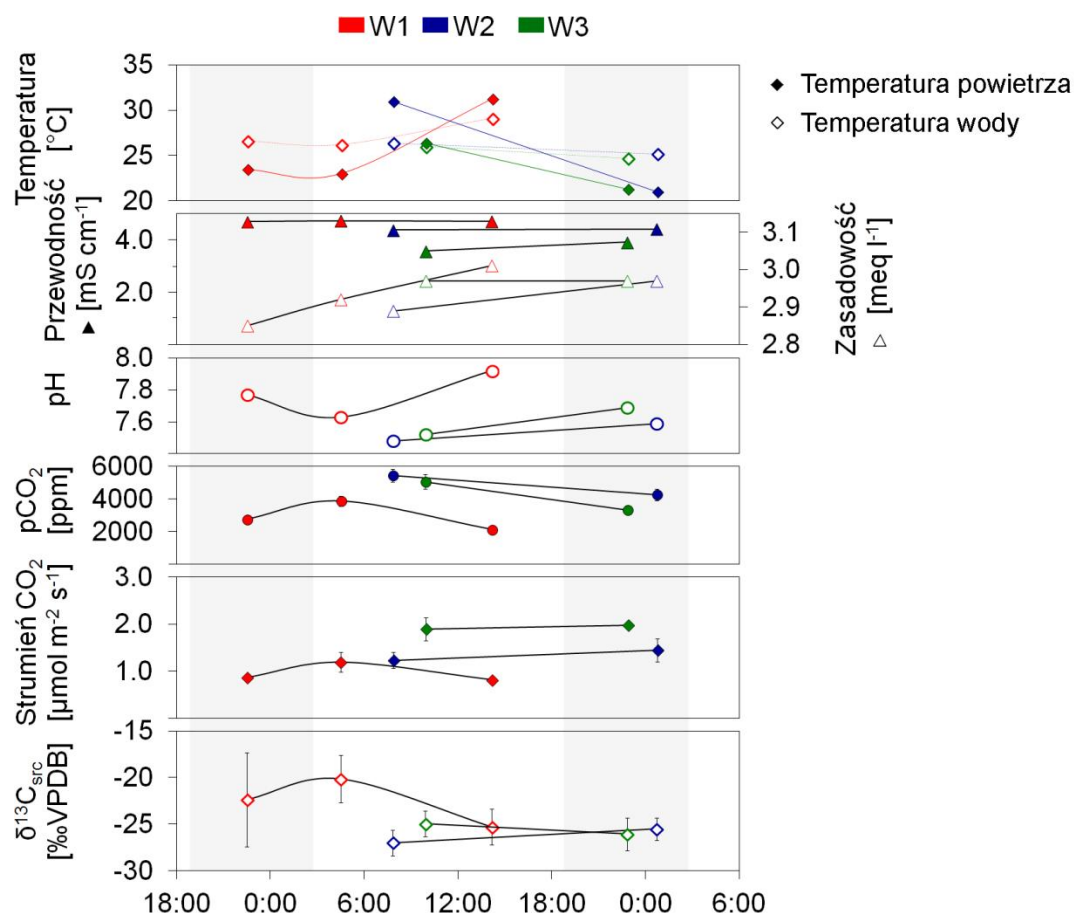
Rys. 6.27. Strumień respiracyjny CO₂ z gleby – wyniki empirycznego modelu opartego na temperaturze powietrza, opadach i czynniku Q_{10} .

6.4. Strumień i skład izotopowy CO₂ z Wisły

Pomiary strumienia CO₂ z Wisły prowadzono począwszy od października 2011 r. przez okres jednego roku, w trzech lokalizacjach: stanowisko W1 położone przed wpłynięciem rzeki do miasta, stanowisko W2 położone w mieście i stanowisko W3 po przepłynięciu rzeki przez miasto (Rozdział 5.3). Do pomiarów wykorzystano pływającą komorę (Rys. 4.4) połączoną z analizatorem stężenia i składu izotopowego CO₂ Picarro lub analizatorem stężenia CarboCAP. Oprócz pomiarów strumienia, za każdym razem dokonywano pomiarów temperatury wody, przewodności właściwej oraz pH, a także pobierano próby wody do określenia zasadowości i ilości rozpuszczonego CO₂. Ponadto 10-12 lipca 2012 wykonane zostały pomiary dobowej zmienności strumienia i jego składu izotopowego.

6.4.1. Zmienność krótkoterminowa strumienia CO₂ z Wisły

Podczas kampanii 10-12 lipca 2012 r. wykonano 3-4 pomiary strumienia CO₂ z Wisły w każdej z lokalizacji pomiarów ciągłych W1, W2 i W3. Wyniki przedstawiono na Rys. 6.28.



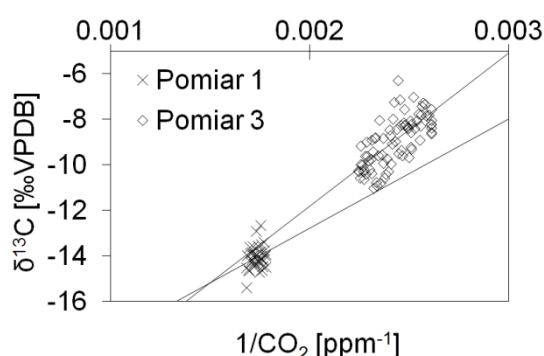
Rys. 6.28. Wyniki pomiarów dobowej zmienności temperatury powietrza, parametrów fizykochemicznych wody oraz strumienia CO₂ z Wisły i jego składu izotopowego ($\delta^{13}\text{C}$). Szarym kolorem zaznaczono okresy między zachodem i wschodem słońca.

Przewodność właściwa jest dobrym, pół-ilościowym wskaźnikiem przepływu wody w Wiśle. Na skutek zrzutów silnie zasolonych wód kopalnianych w górnym biegu Wisły można zauważyć różnice w przewodności pomiędzy okresami niskiego i wysokiego przepływu. W okresie kilkunastu-kilkudziesięciu godzin pomiarów dobowej zmienności strumienia nie zanotowano drastycznych zmian przewodności. Podobnie zasadowość, będąca wskaźnikiem ilości rozpuszczonego w wodzie węgla nieorganicznego, nie wykazywała dużej zmienności. Zaobserwowano natomiast dużą zmienność ilości rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla (pCO₂, rozumiane jako stężenie CO₂ w atmosferze pozostającej w równowadze z wodą). Dobowe zmiany pCO₂ związane są z cyklem asymilacji-respiracji roślinności rzecznej. Na wartość pCO₂ wpływa zarówno zasadowość, która jest wyznacznikiem ilości rozpuszczonego w wodzie węgla nieorganicznego, jak i pH. W warunkach niskiej prędkości przepływu i wysokiej temperatury, jakie panowały w czasie pomiarów 10-12 lipca, rozwijał się dodatkowo fitoplankton.

Strumień CO₂ z Wisły nie ulegał znaczącym wahaniom dobowym. W zależności od stanowiska, jego wartość była mniejsza w ciągu dnia lub w ciągu nocy. Na stanowisku W1, gdzie przeprowadzono trzy pomiary, zależność jest jeszcze mniej jasna – wartości strumienia rano były wyższe niż nocą, a po południu niższe. Wszelkie wahania strumienia zawierały się

jednak w zakresie niepewności pomiarowej, w związku z tym można przyjąć, iż są nieistotne statystycznie.

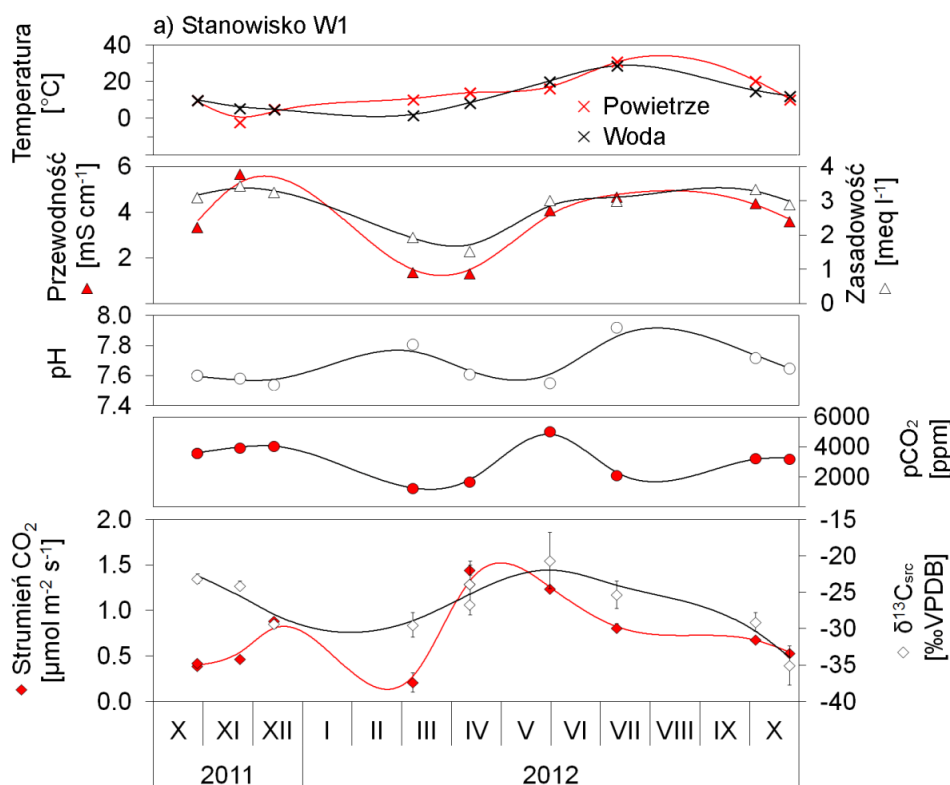
Skład izotopowy emitowanego CO₂ na stanowiskach W2 i W3 nie ulegał zmianom w granicach niepewności pomiarowej (wartość średnia -25.8‰ wskazująca biogeniczne pochodzenie CO₂). Na stanowisku W1 zaobserwowano natomiast podczas pierwszych dwóch pomiarów cięższy izotopowo dwutlenek węgla, który następnie przybliżył się do wartości obserwowanych na pozostałych stanowiskach. Raczej niż mało prawdopodobną gwałtowną zmianą równowagi procesów biochemicznych na przestrzeni dni może być to tłumaczone metodologią: w przypadku obu pomiarów na tym stanowisku mierzone zmiany składu izotopowego CO₂ pod komorą nie były jednoznaczne, co prowadziło do dużej niepewności $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ obliczanego z wykresu Keelinga. Zmiany wartości $\delta^{13}\text{C}$ w czasie trzeciego pomiaru przeprowadzonego na tym stanowisku zdecydowanie lepiej oddają proporcjonalność do odwrotności stężenia (Rys. 6.29).

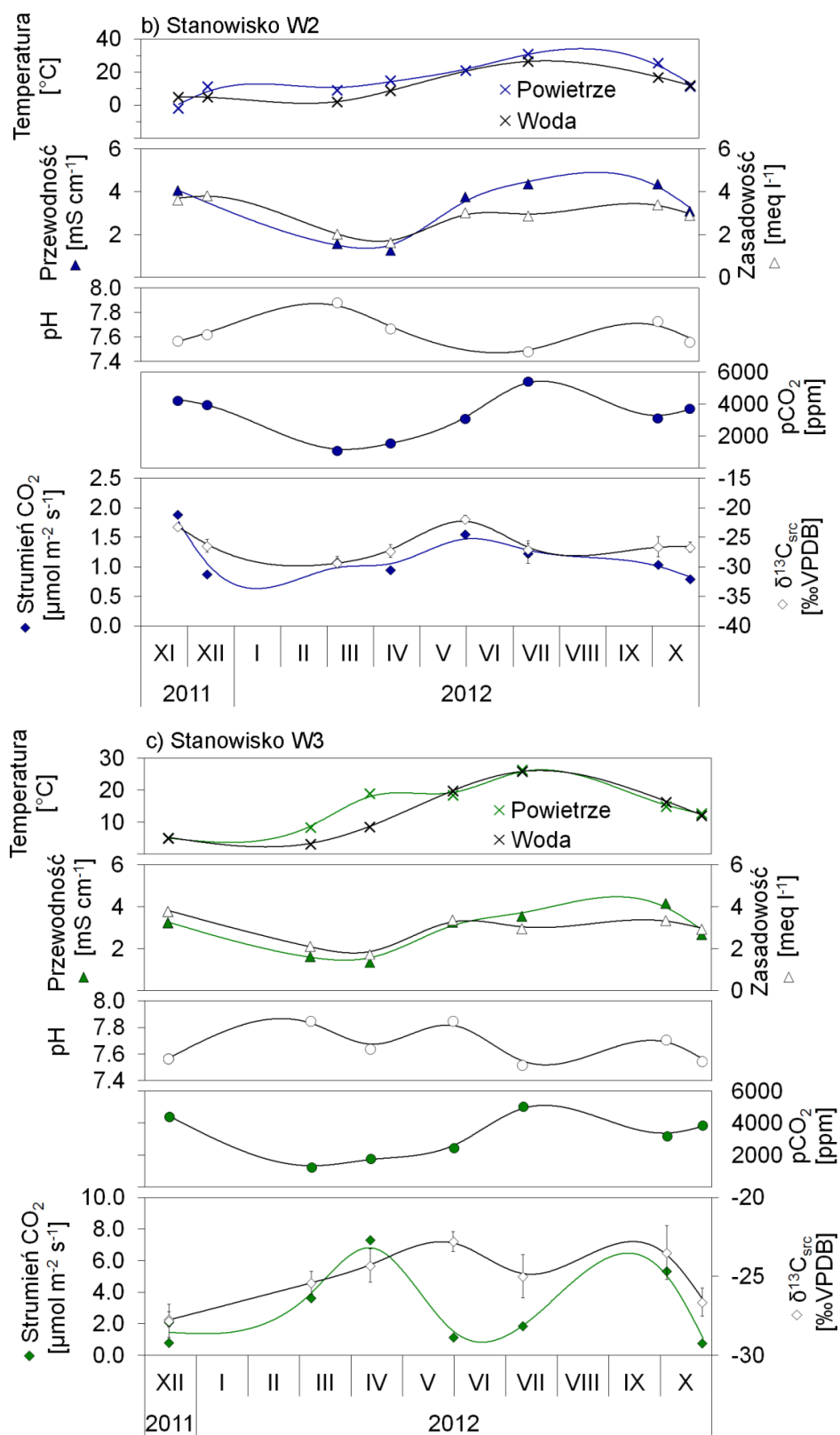


Rys. 6.29. Wykresy Keelinga dla wybranych pomiarów składu izotopowego strumienia CO₂ na stanowisku W1. Wyraz wolny $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ i jego niepewność wynoszą odpowiednio:
Pomiar 1: $-22.2 \pm 5.1\text{‰}$
Pomiar 3: $-25.3 \pm 1.9\text{‰}$

6.4.2. Zmienność długoterminowa strumienia CO₂ z Wisły

Wyniki pomiarów sezonowej zmienności strumienia CO₂ z Wisły w lokalizacjach W1-W3 oraz wybranych parametrów fizykochemicznych wody zaprezentowano na Rys. 6.30a-c.





Rys. 6.30. Wyniki pomiarów temperatury powietrza, parametrów fizykochemicznych wody (odczynu pH, przewodności właściwej, zasadowości, ilości rozpuszczonego CO_2) oraz strumienia i jego składu izotopowego na stanowiskach a) W1, b) W2, c) W3.

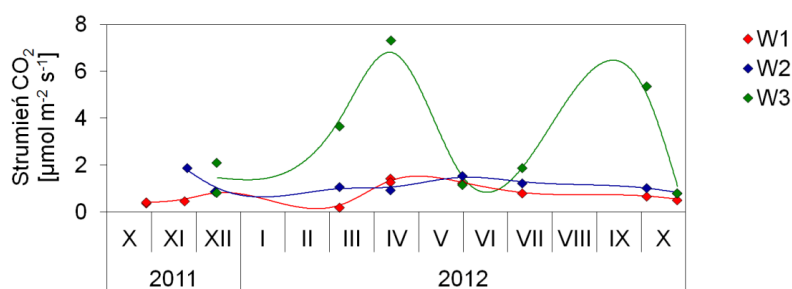
W okresie prowadzenia badań rozróżnić można dwa przedziały: marzec-kwiecień 2012, kiedy rzeka zasilana była przez wody roztopowe, oraz lipiec-październik 2012, kiedy wysokie wartości przewodności wskazywały na przedłużający się okres niskiego stanu wody. Zasadowość, reprezentująca ilość rozpuszczonego w wodzie węgla nieorganicznego, zmieniała się w ciągu roku w analogiczny sposób jak przewodność.

Odczyn pH wody wykazywał silne wahania pomiędzy kolejnymi miesiącami, nie związane ani z sytuacją hydrologiczną, ani z porą roku. Otrzymane wartości zgadzają się z wynikami pomiarów wykonanych w latach 1999-2000 [Wachniew, 2006].

Ilość rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla wahała się w szerokim przedziale: od około 1100 do 5100 ppm. Wyraźne obniżone wartości pCO_2 notowane wiosną spowodowane były podwyższonymi stanami wody związanymi ze spływem powierzchniowym (roztopy).

Własności fizykochemiczne wody zmieniały się nieznacznie pomiędzy punktami pomiarowymi. Wyraźnie widoczny spadek przewodności właściwej z biegiem rzeki wiąże się z rozcieńczaniem zasolonych wód Wisły kolejnymi dopływami mającymi swoje ujścia na terenie Krakowa. Na stanowisku W1 dwukrotnie (w maju i lipcu) zaobserwowano dużo większe niż w pozostałych lokalizacjach wartości pCO_2 , co można przypisać intensyfikacji procesów biologicznych w warunkach niskiego przepływu i wysokiej temperatury. Wartość pCO_2 zmniejszała się podczas wezbrań rzeki.

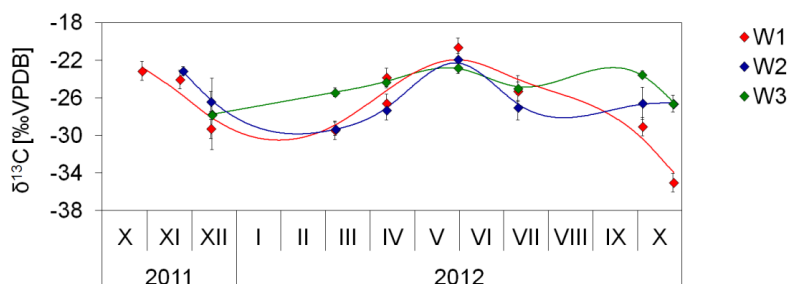
Strumień CO_2 z Wisły nie ulegał silnym zmianom sezonowym, co sugeruje iż procesy produkcji i transportu tego gazu w środowisku rzeczonym nie ulegają niemal całkowitemu zahamowaniu zimą, jak ma to miejsce na lądzie. Na stanowisku W3 zaobserwowano wyraźny wzrost emisji w marcu, kwietniu oraz październiku 2012 – strumień CO_2 był kilkakrotnie wyższy niż w pozostałych lokalizacjach (Rys. 6.31). Stanowisko W3 jako jedyne nie znajduje się w obrębie cofki stopnia wodnego. W pozostałych miejscach przepływ wody jest znacznie spowolniony w wyniku spiętrzenia. W okresach wezbrań skutkuje to znaczną różnicą w prędkości przepływu pomiędzy tymi punktami. W warunkach wzmożonego przepływu turbulentne mieszanie wody jest intensyfikowane, w wyniku czego zwiększa się efektywność transportu CO_2 z osadów dennych do warstwy powierzchniowej, a następnie do atmosfery. Strumień CO_2 z rzeki zależy więc przede wszystkim od parametrów przepływu wody, a nie jej własności fizykochemicznych [Long i in., 2015].



Rys. 6.31. Strumień CO_2 z Wisły na stanowiskach W1-W3.

Skład izotopowy CO_2 uwalnianego z rzeki zmieniał się nieznacznie wraz z porami roku: podwyższone wartości $\delta^{13}C$ notowano w okresie letnim, obniżone zimą. Szczególnie zauważalne zmiany sezonowe miały miejsce w lokalizacji W1, najsłabiej widoczne – w lokalizacji W3 (Rys. 6.32). Oznaczony w poprzednich badaniach wód Wisły skład izotopowy węgla w rozpuszczonych węglanach ($\delta^{13}C_{DIC}$, Rozdział 2.1.4) pozostaje w przedziale od -10 do -14‰ [Wachniew, 2006]. Nie jest on więc źródłem emitowanego do atmosfery CO_2 . Otrzymany z pomiarów komorowych skład izotopowy węgla w emitowanym CO_2 pozostaje w zgodności ze składem izotopowym materii organicznej (POC) rzek europejskich: Renu ($\delta^{13}C_{POC}$ od -31.7 do -25.8‰ [Aucour i in., 2003]), Tagliamento we Włoszech (od -29.8 do -26.5‰ [Kaiser i in., 2004]) i Dunaju (-24 do -31‰ , [Aspetsberger i in., 2002]).

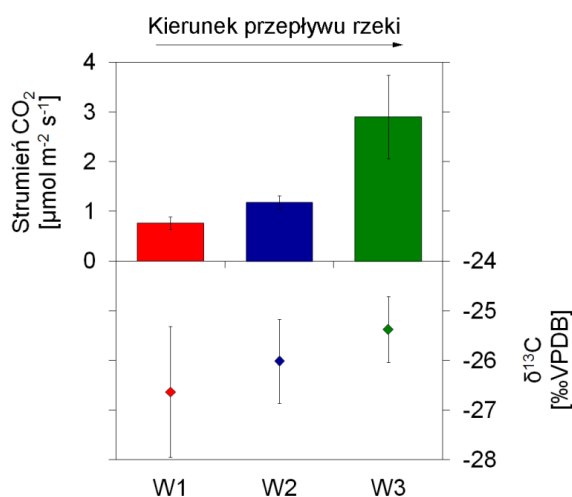
Powodem podwyższenia $\delta^{13}\text{C}$ w emitowanym CO_2 w okresie letnim może być intensyfikacja metanogenezy w osadach dennych badanego fragmentu rzeki. Potwierdzeniem takiej hipotezy był duży strumień metanu – zarówno dyfuzyjnego, jak w postaci ebulicji – obserwowany latem na stanowisku W1.



Rys. 6.32. Skład izotopowy węgla w strumieniu CO_2 z Wisły na stanowiskach W1-W3.

Na Rys. 6.33 przedstawiono wartości średnie roczne strumienia CO_2 i jego składu izotopowego $\delta^{13}\text{C}$. Zauważalny jest stopniowy wzrost wartości strumienia wzdłuż biegu rzeki, oddający zmianę warunków przepływu pomiędzy stanowiskami pomiarowymi. Prędkość przepływu jest najmniejsza w lokalizacji W1, odległej o 1.9 km od stopnia wodnego, rośnie w lokalizacji W2, położonej 7 km od stopnia wodnego, a w lokalizacji W3, gdzie rzeka płynie swobodnie, jest największa.

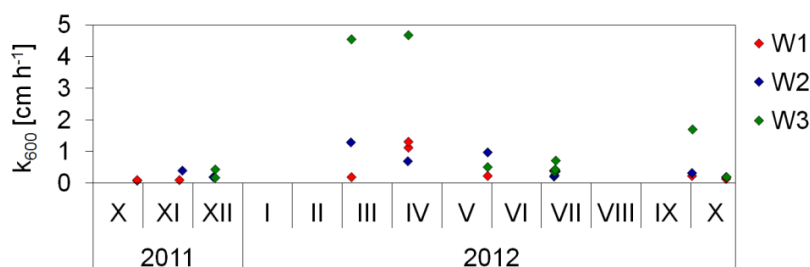
Wartości $\delta^{13}\text{C}$ w CO_2 emitowanym z Wisły w różnych lokalizacjach w granicach odchylenia standardowego średniej są sobie równe; można jednak zauważyć nieznaczny wzrost $\delta^{13}\text{C}$ wzdłuż biegu rzeki. Może mieć on dwie przyczyny: (I) wzrost $\delta^{13}\text{C}$ w CO_2 rozpuszczonym w wodzie związany ze stopniową mineralizacją materii organicznej pochodzącej z nieoczyszczonych ścieków bytowych; (II) rosnący wzdłuż biegu Wisły udział wody z lewobrzeżnych dopływów odwadniających obszary zdominowane przez skały węglanowe, których wietrzenie dostarcza rozpuszczonego węgla nieorganicznego o sygnaturze izotopowej wyższej niż CO_2 pochodzący z respiracji i rozkładu materii organicznej. Weryfikacja drugiej hipotezy stanie się możliwa poprzez wykonanie badań wzdłuż dłuższego, nieurbanizowanego odcinka rzeki.



Rys. 6.33. Wartości średnie roczne strumienia CO_2 z Wisły i jego węglowej sygnatury izotopowej na stanowiskach W1-W3. Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe średniej.

6.4.3. Prędkość transferu CO_2

Na podstawie wyznaczonego za pomocą metody komorowej strumienia CO_2 z wody oraz zmierzonego stężenia CO_2 w wodzie i atmosferze, obliczono prędkości transferu k_{600} (równania 2.12-2.13). Wyniki obliczeń przedstawiono na Rys. 6.34.



Rys. 6.34. Wartość prędkości transferu k_{600} CO₂ z wody na stanowiskach W1-W3.

Obliczone prędkości transferu k_{600} należą do przedziału $0.11 - 6.69 \text{ cm h}^{-1}$, co pozostaje w zgodzie z wartościami otrzymywanymi dla średniej wielkości rzek [Raymond i in., 2012]. Na wszystkich stanowiskach dają się zauważyć niewielkie wahania sezonowe, z maksimum występującym wiosną. Związane jest to ze zwiększonym przepływem rzeki w okresie wiosennych roztopów. Wpływa on silnie na wartość k_{600} [Raymond i in., 2012]. Największe i najbardziej zmienne wartości prędkości transferu otrzymano na stanowisku W3, znajdującym się poniżej stopni wodnych.

6.5. Strumień CO₂ netto z obszaru miejskiego

Pomiary strumienia CO₂ netto z obszaru miejskiego metodą akumulacji wirów (Rozdział 4.2) prowadzone były począwszy od lipca 2012 r. W niniejszej pracy analizie zostanie poddany okres od początku pomiarów do końca 2014 r.

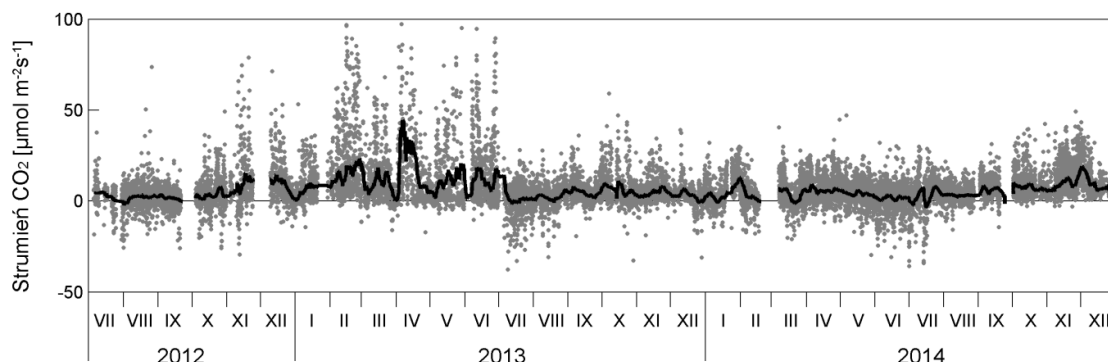
Strumień CO₂ obliczano z półgodzinną rozdzielczością czasową zgodnie z równaniem 4.4 wykorzystując dane zbierane przez wiatromierz i system REA. Wartości stężenia w zbiornikach *updraft* i *downdraft* obliczano za pomocą dedykowanego programu, natomiast obliczenia odchylenia standardowego pionowej składowej prędkości wiatru σ_w zostały wykonane za pomocą programu EddyPro w wersji 6.0.0 (LiCOR Biosciences, Lincoln, Nebraska, USA). Oprogramowanie EddyPro jest obecnie jednym z najczęściej wykorzystywanych do analizy danych otrzymywanych z pomiarów metodą kowariancji wirów. Jakkolwiek program nie posiada modułu dedykowanego metodzie REA, analiza danych z wiatromierza z jego pomocą pozwala w przystępny sposób wprowadzić niezbędne poprawki do obliczanych wartości odchylenia standardowego pionowej składowej prędkości wiatru (Aneks B.3), jak również uzyskanie charakterystyk turbulencji na stacji pomiarowej.

Dane strumienia pędu i ciepła jawnego uzyskane z wiatromierza poddane zostały kontroli jakości w oparciu o testy stanu ustalonego i rozwiniętych warunków turbulencyjnych [Foken i in., 2012], choć rygorystyczne ich stosowanie w przypadku stanowisk zlokalizowanych w miastach może prowadzić do odrzucenia nawet ponad połowy otrzymanych wyników [Fortuniak, 2010]. Zgodnie z przyjętym w sieciach pomiarowych CarboEurope-IP i FLUXNET trzypoziomowym systemem jakości [Mauder i Foken, 2011] 24% danych w analizowanym okresie posiada najwyższy stopień wiarygodności (znacznik jakości 0 dla obydwu analizowanych parametrów), a 21% – najniższy (znacznik 2 dla przynajmniej jednego z parametrów). Do analizy przebiegów zmienności krótko- i długoterminowej strumienia CO₂ netto odrzucono dane jedynie najniższej jakości.

W przypadku pomiarów strumienia metodą REA istnieje drugi powód odrzucania wyników związany z samym układem pomiarowym. Pomimo wymieniania i uszczelniania worków do których zbierano powietrze w półgodzinnych odcinkach czasu, ze względu na zmęczenie materiału często dochodziło do nieszczelności. Pomiar stężenia w takim worku jest niewiarygodny i w związku z tym wyniki takie należało odrzucić (Aneks B.1). Z dostępnego zapisu do analizy pozostawiono 39.6% danych strumienia CO₂. W niniejszej pracy nie zastosowano żadnej z przyjętych metod wypełniania powstałych luk, ograniczając się do

analizy zmienności czasowej i przestrzennej strumienia netto oraz jego współzależności ze stężeniem CO_2 .

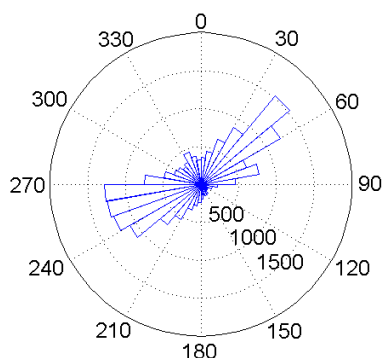
Na Rys. 6.35 przedstawiono wartości strumienia CO_2 netto uzyskane z półgodzinnych przedziałów czasowych w latach 2012-2014 na stanowisku REA-AGH. Uzyskane wartości strumienia podlegały silnym fluktuacjom, w szczególności w okresie wiosennym 2013 r.



Rys. 6.35. Strumień CO_2 netto uzyskany na stanowisku REA-AGH w latach 2012-2014. Punkty – wartości strumienia z półgodzinnych przedziałów czasowych, linia – siedmiodniowa średnia krocząca.

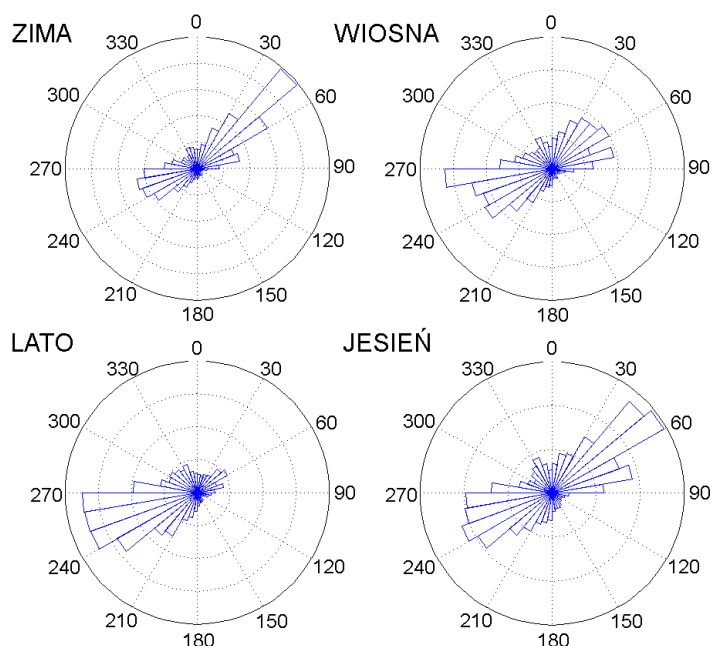
6.5.1. Wybrane statystyki wiatru w analizowanym okresie

Na Rys. 6.36 przedstawiono częstość występowania poszczególnych kierunków wiatru dla analizowanego okresu 2012-2014. Przeważające kierunki to wschodni i północno zachodni, co pozostaje w zgodności z niezależnymi obserwacjami w tej lokalizacji (stacja meteo ZFŚ).



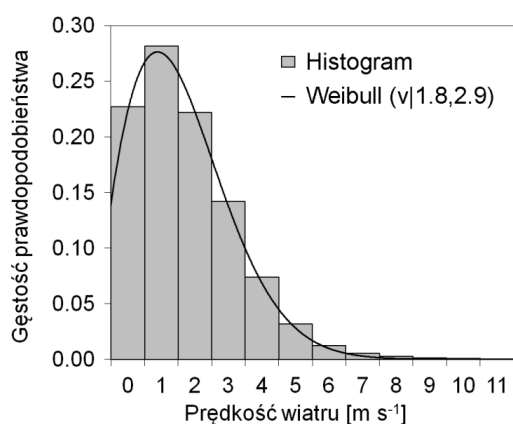
Rys. 6.36. Róża wiatrów dla stacji pomiarowej REA-AGH. Na osi radialnej zaznaczono ilość zarejestrowanych półgodzinnych średnich prędkości wiatru w każdym z 10-stopniowych przedziałów kierunku.

Wartość średnia prędkości wiatru za cały okres pomiarów wyniosła 2.26 m s^{-1} z wartością maksymalną 11.5 m s^{-1} zarejestrowaną 6 grudnia 2013 r. Podobne przypadki bardzo dużej prędkości wiatru zanotowano 27 grudnia 2012, 16 marca 2014 i 23 grudnia 2014 r. W 5.5% analizowanych półgodzinnych przedziałów czasowych wystąpiły okresy ciszy wiatrowej, tzn. prędkość średnia była mniejsza niż 0.5 m s^{-1} . Przeważające kierunki wiatru ulegały zmianom w ciągu roku: kierunek południowo-zachodni częściej występuje wiosną i latem, kierunek północno-wschodni – jesienią i zimą (Rys 6.37).



Rys. 6.37. Sezonowe róże wiatrów dla stacji REA-AGH.

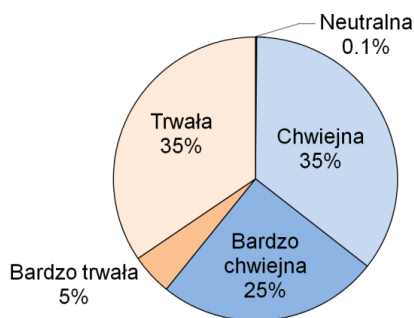
W analizowanym okresie najczęściej występowały prędkości wiatru z przedziału od 1 do 2 m s^{-1} . Rozkład prędkości jest zgodny z rozkładem Weibulla (Rys. 6.38). Nie zaobserwowano znaczącej statystycznie zmienności sezonowej prędkości wiatru, jednakże wiosną i zimą jej wartości są nieznacznie wyższe niż latem i jesienią, dodatkowo w marcu i październiku obserwowane są także wartości wyższe.



Rys. 6.38. Rozkład prędkości wiatru na stacji REA-AGH (histogram) wraz z naniesioną funkcją Weibulla o parametrach kształtu 1.8 i skali 2.9.

Prędkość tarcia u_* (równanie 2.15) charakteryzująca siłę turbulencji podobnie jak prędkość wiatru podlega rozkładowi Weibulla z wartością maksymalną gęstości prawdopodobieństwa dla u_* równej 0.33 m s^{-1} .

Długość Obuchowa L dla analizowanych danych (równanie 2.16) zmieniała się w zakresie od -10^7 do 10^6 m. Zgodnie z przyjętym kryterium w tym przedziale znajdują się wszystkie rodzaje stabilności atmosfery (Tab. 2.2). Warunki neutralnej stratyfikacji, dla której wartość bezwzględna długości Obuchowa jest większa od 10^5 m, odnotowywano bardzo rzadko (Rys. 6.39). Zgodnie z przewidywaniami ewolucji czasowej warstwy granicznej (np. Fortuniak, 2010) w okresie nocy przeważały warunki trwałej równowagi, natomiast za dnia – chwiejnej. Równowaga bardzo chwiejna występowała głównie rano i wieczorem.



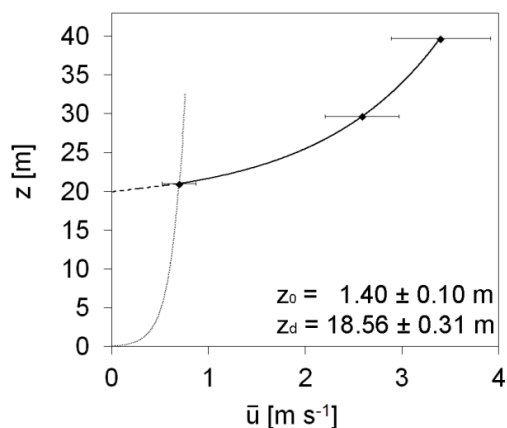
Rys. 6.39. Warunki równowagi atmosferycznej na stacji REA-AGH w okresie 2012-2014.

W celu określenia wartości współczynnika szorstkości terenu z_0 i wysokości przesunięcia z_d sporządzono średni profil prędkości wiatru na stanowisku pomiarowym. Pomiar prędkości wiatru wykonywane są na trzech wysokościach: u podnóża masztu znajduje się stacja meteo (wysokość 21 metrów nad poziomem gruntu), w połowie jego wysokości umiejscowiona jest stacja pogodowa Davis (Davis Instruments, Hayworth, California, USA), a na szczycie pomiary dokonywane są przez wiatromierz ultradźwiękowy.

W warunkach neutralnych równowagi atmosferycznej średni profil prędkości wiatru (równanie 2.14) przyjmuje postać niezależną od parametru stabilności:

$$\overline{u(z)} = \frac{u_*}{k} \left[\ln \left(\frac{z - z_d}{z_0} \right) \right] \quad (6.5)$$

gdzie u_* – prędkość tarcia [m s^{-1}], $k = 0.4$ – stała Karmana, z_0 i z_d – poszukiwane parametry profilu. Z kilkudziesięciu profili prędkości wiatru w warunkach neutralnej stratyfikacji wybrano te spełniające zależność logarytmiczną, po czym uśredniono wartości prędkości wiatru na każdej wysokości. Tak otrzymany średni profil przedstawiono na Rys. 6.40.



Rys. 6.40. Średni profil prędkości wiatru na stanowisku REA-AGH. Punktami zaznaczono średnią prędkość wiatru na danej wysokości wraz z odchyleniem standardowym, linią ciągłą dopasowanie funkcji logarytmicznej z równania 6.5 dla wartości prędkości tarcia 0.33 m s^{-1} , linią przerywaną – profil teoretyczny przy założeniu braku zabudowań (por. Rys. 2.9).

Do danych profilu dopasowano funkcję logarytmiczną z równania 6.5 dla wartości prędkości tarcia równej 0.33 m s^{-1} .

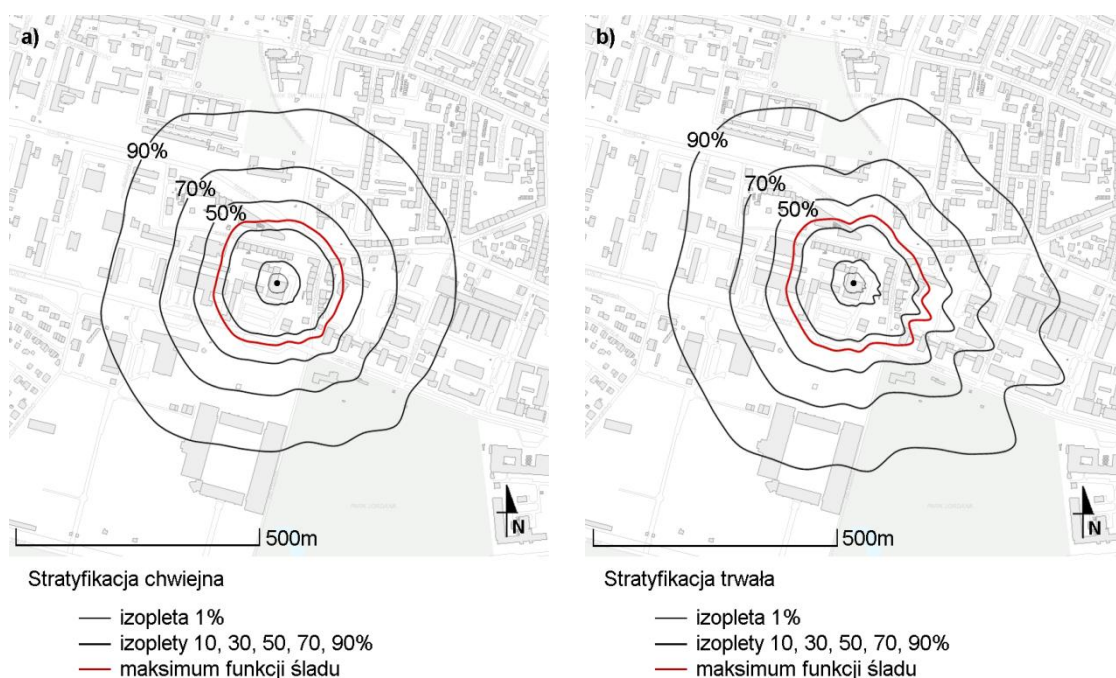
Zgodnie z klasyfikacją miejskich stref klimatycznych [Stewart i Oke, 2012] wartość współczynnika szorstkości terenu dla obszaru otaczającego maszt może wynosić od 0.5 do 2 m. Otrzymana wartość 1.4 m zawiera się w tym przedziale. Wysokość przesunięcia z_d zgodnie z „regułą kciuka” (Rozdział 2.3.1; Oke, 2006) przyjmuje się 0.5-0.8 średniej wysokości przeszkód terenowych, czyli zawiera się pomiędzy 7.9 i 11.6 m (Tab. 5.2). Otrzymana z profilu prędkości wiatru wartość jest dużo większa – wynosi 18.6 m, co wskazuje na nieadekwatność wspomnianej reguły do terenu miejskiego. Wysokość warstwy tarciowej wyniosła $z_0 + z_d = 19.96 \pm 0.33 \text{ m}$, pozostając w zgodności z regułą kciuka mówiącą, że jest ona równa około półtorej wartości średniej wysokości przeszkód terenowych (Tab. 5.2).

6.5.2. Analiza obszaru źródłowego strumienia

Dla każdego półgodzinnego okresu uśredniania prędkości wiatru w analizowanym okresie 2012-2014 r. wykonane zostały obliczenia funkcji śladu metodą analityczną [Kljun i in., 2004]. Obliczenia odległości nawietrznych, dla których znormalizowana funkcja śladu ma wartości 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 i 0.9 oraz położenie jej maksimum wykonane zostały przez program EddyPro. Wyniki obliczeń zostały następnie uśrednione w dziesięciostopniowych przedziałach kątowych i podzielone ze względu na stratyfikację atmosfery. Graficzna prezentacja obszarów źródłowych została przedstawiona na Rys. 6.41.

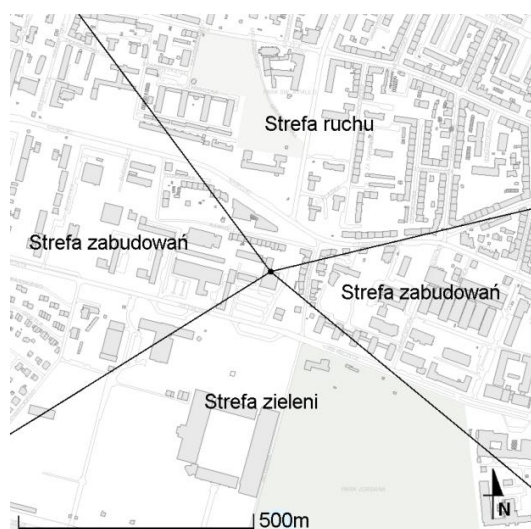
Podczas chwiejnej stratyfikacji atmosfery obszar źródłowy strumienia na poziomie 90% rozciąga się w odległości średnio 363 m i ma powierzchnię 0.41 km². Obszar bezpośrednio sąsiadujący ze stanowiskiem pomiarowym, dla którego funkcja śladu ma wartość poniżej 1%, rozciąga się w odległości od 18 do 22 metrów w zależności od kierunku. Budynek, na którym umiejscowione jest stanowisko, jest w tym obszarze zawarty w większej części, wyjąwszy dwupiętrowy fragment położony na północny zachód od masztu oraz krawędzie dachu, na którym zainstalowany jest maszt. Maksimum funkcji śladu znajduje się średnio w odległości 133 m, obejmując obszar o powierzchni 0.055 km².

W warunkach stratyfikacji trwałej obszar źródłowy na poziomie 90% sięga średnio 389 m i ma powierzchnię 0.48 km². Izopleta 1% znajduje się w odległości 18 – 26 m od stanowiska pomiarowego i podobnie jak w przypadku stratyfikacji chwiejnej obejmuje większą część budynku, na którym zainstalowane jest stanowisko. Średnia odległość maksimum funkcji śladu od stanowiska pomiarowego wynosi 142 m, obejmując obszar o powierzchni 0.063 km². Do szczegółowej analizy obszaru źródłowego strumieni turbulencyjnych na terenie miejskim zaleca się stosowanie bardziej rozbudowanych modeli uwzględniających dyspersję w dwóch [Fortuniak, 2009] lub trzech [Järvi i in., 2009] wymiarach.



Rys. 6.41. Obszary źródłowe na poziomie 10, 30, 50, 70 i 90%, maksimum funkcji śladu oraz obszar o pomijalnym wpływie na czujniki (obszar źródłowy na poziomie 1%) według modelu funkcji śladu Kljun i in. [2004]: a) dla chwiejnej stratyfikacji atmosfery, b) dla trwałej stratyfikacji atmosfery. Czarny punkt w centrum oznacza lokalizację stacji REA-AGH [Miejski System Informacji Przestrzennej, Urząd Miasta Krakowa].

Na podstawie map terenu wokół stanowiska REA-AGH (Rys. 5.17) obszar ten podzielono na cztery strefy różniące się głównymi źródłami emisji CO₂. Strefa ruchu drogowego znajduje się na północ od masztu; maksimum funkcji śladu przypada tu na ruchliwy ciąg ulic Nawojki-Czarnowiejska i nieliczne zabudowania. Strefa zieleni zlokalizowana na południe od stanowiska zawiera park miejski im. H. Jordana, stadion piłkarski oraz obszary nieużytków znajdujące się w jego otoczeniu. Dwa rozdzielne obszary zabudowań rozłożone są w przybliżeniu wzdłuż osi wschód-zachód (Rys. 6.42). Zachodnia strefa obejmuje w głównej mierze zabudowania uczelniane, a w większej odległości kamienice Starego Miasta. We wschodniej strefie znajdują się bloki Miasteczka Studenckiego AGH oraz dzielnica domów jednorodzinnych.



Rys. 6.42. Strefy emisji CO₂ wokół stanowiska REA-AGH.

Podział kątowy na poszczególne strefy:

Strefa ruchu: 323 – 77°

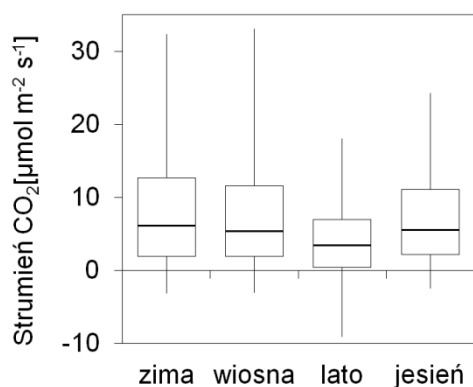
Strefa zieleni: 129 – 238°

Strefy zabudowań: 77 – 129° i 238 – 323°

[Miejski System Informacji Przestrzennej, Urząd Miasta Krakowa].

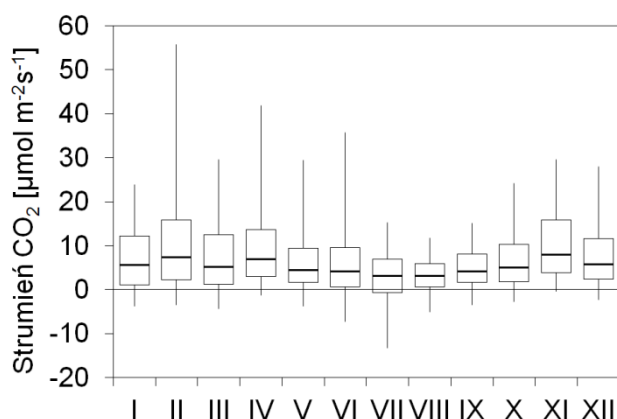
6.5.3. Sezonowa zmienność strumienia netto CO₂

Teren otaczający stanowisko pomiarów REA-AGH z wyjątkiem sektora zieleni jest w sezonie letnim źródłem netto dwutlenku węgla. Strumień CO₂ podlegał nieznacznym zmianom sezonowym. Wartości obserwowane latem były niższe od obserwowanych w pozostałych porach roku: wartość średnia oraz jej odchylenie standardowe z miesięcy czerwiec-sierpień wyniosła $4.28 \pm 0.15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, podczas gdy w miesiącach zimowych (grudzień-luty) $9.35 \pm 0.19 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, wiosną $9.40 \pm 0.30 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, jesienią $7.51 \pm 0.14 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Najczęściej występujące wartości strumienia nie różniły się tak znacząco pomiędzy sezonami: mediana z miesięcy letnich jest o około $2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ mniejsza niż w pozostałych sezonach (Rys. 6.43). Miesiącami z najniższą medianą strumienia były lipiec i sierpień (odpowiednio 3.3 i $3.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), z najwyższą – luty i listopad (odpowiednio 7.5 i $8.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) (Rys. 6.44).



Rys. 6.43. Zmienność sezonowa strumienia CO₂ netto w Krakowie: mediana, kwartyle górny i dolny oraz percentyle 0.05 i 0.95.

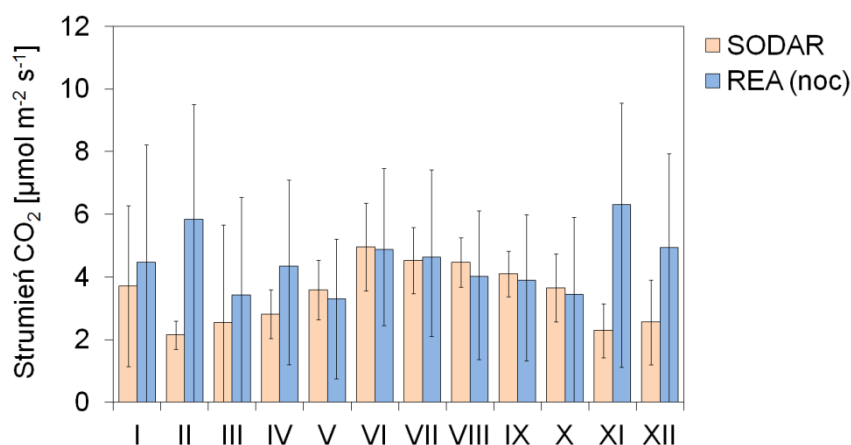
Uzyskane wartości są porównywalne danymi dostępnymi w literaturze. W Helsinkach wartości średnie sezonowe uzyskiwane z różnych sektorów zagospodarowania terenu należały do przedziału od -1.2 do $11 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Vesala i in., 2008]. W Łodzi najczęściej uzyskiwano strumień z przedziału $0-15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ z nieregularnie występującymi wartościami ujemnymi a zimą często przekraczającymi $30 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Pawlak i in., 2011]. Wyniki uzyskane w Gliwicach były zdecydowanie niższe: średnie miesięczne wartości strumienia nie przekraczały $5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Magliulo i in., 2014]. W Londynie otrzymywano od 7 do $47 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Helfter i in., 2011], w Bazylei od 3 do $15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Vogt i in., 2006], w Marsylii od 5 do $30 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Grimmond i in., 2004].



Rys. 6.44. Statystyka miesięczna strumienia CO_2 netto na stacji REA-AGH: mediana, kwartyle górny i dolny oraz percentyle 0.05 i 0.95.

Podczas warunków stratyfikacji chwiejnej rejestrowany strumień CO_2 netto był średnio o $2.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ większy od wartości rejestrowanych w warunkach równowagi trwałej. Do analiz zmienności strumienia netto CO_2 wybrane zostały wyniki pomiarów we wszystkich warunkach równowagi prócz bliskich neutralnych, o granicznej wartości bezwzględnej długości Obuchowa równej 10^5 m (Tab. 2.2) (parametr stabilności $\zeta = (z_m - z_d)/L = 2 \cdot 10^{-4}$).

W okresie 2005–2009 r. prowadzono w Krakowie pomiary wysokości warstwy mieszania za pomocą techniki sodarowej. Wykorzystując wyniki pomiarów ciągłych stężenia CO_2 wewnątrz warstwy mieszania oszacowano jego strumień w okresach nocnych [Zimnoch i in., 2010]. Na Rys. 6.45 przedstawiono porównanie wyników opisanych pomiarów ze średnimi miesięcznymi strumienia nocnego uzyskanego z pomiarów REA.



Rys. 6.45. Porównanie wyników pomiarów strumienia CO_2 metodą REA i za pomocą Sodar.

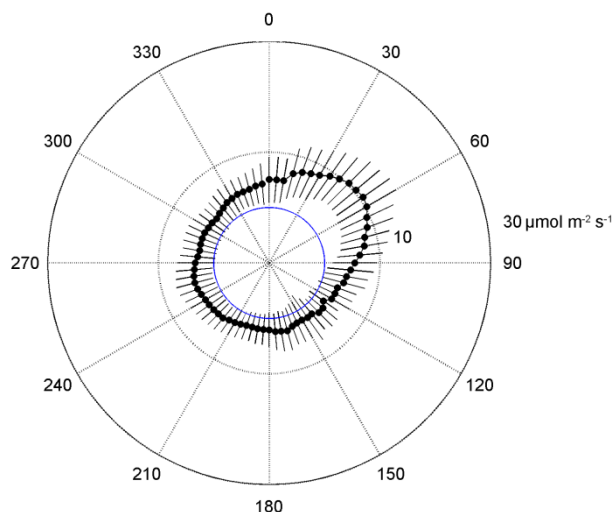
Wartości nocnego strumienia CO_2 uzyskane z niezależnych metod pomiarowych pozostają w dobrej zgodności. Od maja do października wartości średnie są bardzo bliskie pomimo iż zwłaszcza wyniki REA obarczone są dużą niepewnością ze względu na dużą

amplitudę zmienności. W lutym, listopadzie i grudniu widać spore różnice: wartości otrzymane z pomiarów wysokości warstwy mieszania są niemal trzykrotnie niższe niż uzyskane za pomocą techniki kowariancyjnej. W granicach raportowanych odchyłeń standardowych średniej strumienie jednak również wtedy pozostają w zgodności.

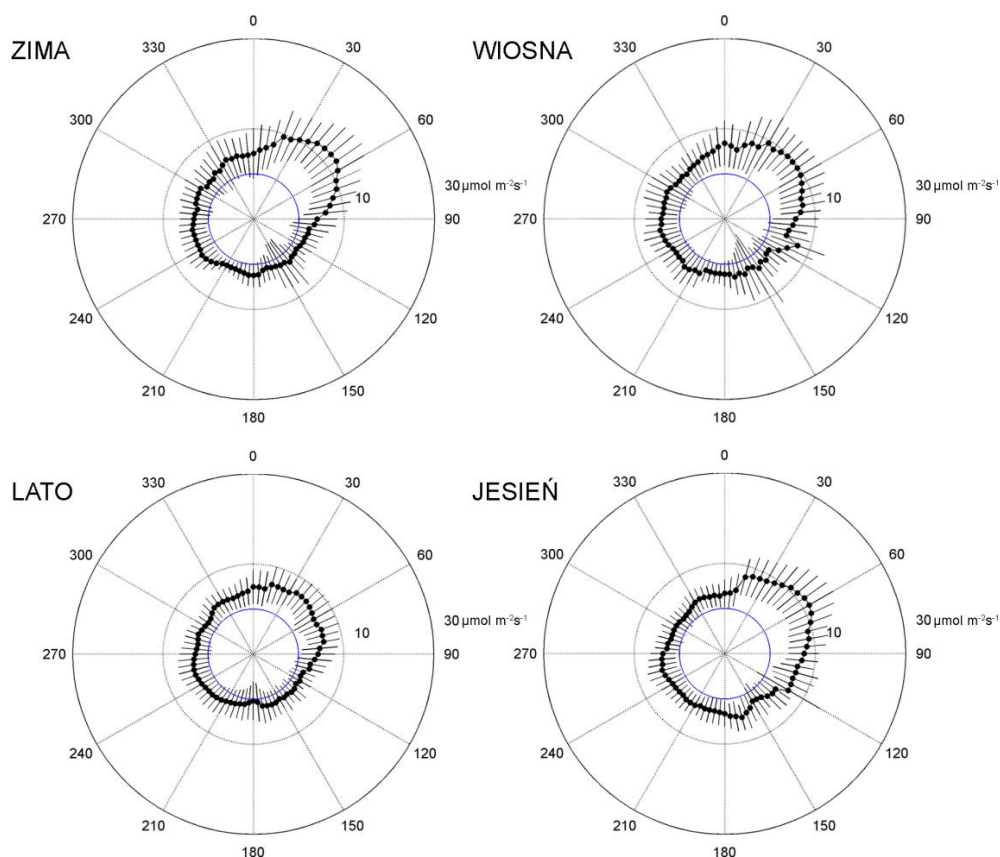
Strumień CO_2 netto nie był homogenicznie rozłożony w zależności od kierunku. Największe wartości uzyskiwano z kierunku północno-wschodniego, gdzie w odległości 115m od stanowiska pomiarowego znajduje się skrzyżowanie dwóch ruchliwych ulic a dalej zabudowania mieszkalne. Najmniejsze wartości strumienia otrzymywane były z kierunku południowego i południowo-wschodniego, gdzie znajdują się tereny zielone (Rys. 6.46, por. Rys. 6.42). Rozkład przestrzenny nieznacznie zmieniał się sezonowo. Niehomogeniczność kierunkowa uwidoczniła się najwyraźniej jesienią i zimą, kiedy strumień rejestrowany z północnego wschodu był dwukrotnie większy niż z pozostałych kierunków. Wiosną z kierunku południowo wschodniego, gdzie zlokalizowany jest park, rejestrowano najbardziej fluktuujące wartości strumienia – od bardzo niskich po wysokie. W pozostałych porach roku strumień z tego kierunku nie fluktuował tak wyraźnie (Rys. 6.47).

Na Rys. 6.48 przedstawiono średnie miesięczne strumienia CO_2 netto z podziałem na poszczególne sektory zagospodarowania terenu. Przez cały rok wartość średnia strumienia CO_2 była największa dla sektora ruchu drogowego. Najmniejszą wartość osiągnął on w sierpniu, zrównując się ze strumieniem z obszaru zabudowań. W tym miesiącu Kraków jest najmniej zaludniony – do wakacji szkolnych dochodzi okres wakacji akademickich i ruch drogowy jest zauważalnie mniejszy niż w pozostałych miesiącach.

Strumień CO_2 otrzymany z obszaru oznaczonego jako sektor zabudowań także podlegał wahaniom sezonowym. Największe jego wartości notowane były zimą i wiosną, najmniejsze – w lipcu.

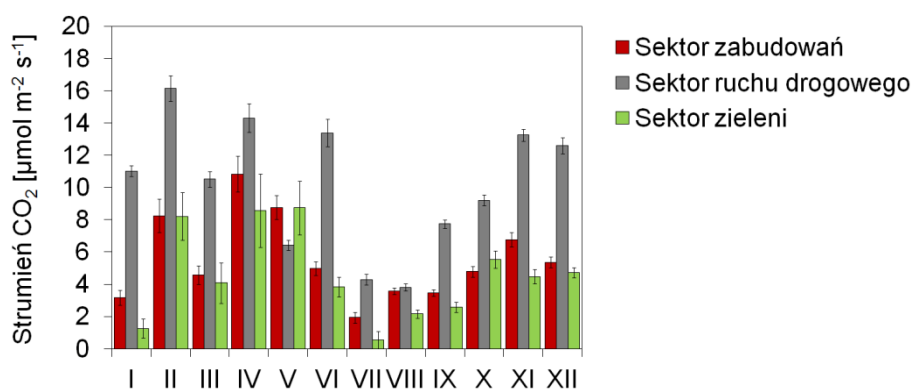


Rys. 6.46. Strumień CO_2 netto rejestrowany w okresie 2012-2014 na stacji REA-AGH w zależności od kierunku wiatru. Punkty oznaczają medianę, słupki błędów – kwartyle dolny i górny; kolorem niebieskim zaznaczono wartość $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.



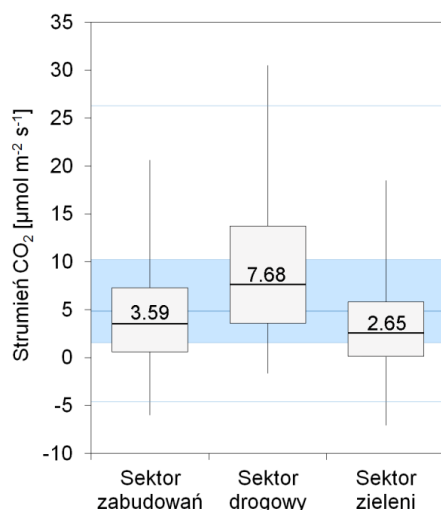
Rys. 6.47. Strumień CO_2 netto w zależności od kierunku w różnych porach roku. Punkty oznaczają medianę, słupki błędów – kwartyle dolny i górny; kolorem niebieskim zaznaczono wartość $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Średnie miesięczne wartości strumienia rejestrowanego z kierunku sektora zieleni były najniższe w każdym z miesięcy z wyjątkiem lutego, maja i października. Wydajność asymilacji biosfery widoczna jest szczególnie latem, kiedy strumień z tego kierunku jest niemal równy zero. Największe wartości strumienia rejestrowano wiosną, kiedy zachodzą procesy respiracji i rozkładu materii organicznej w glebie a nierozwinięte części zielone roślin nie umożliwiają wydajnej fotosyntezy. Uzyskane w styczniu niskie wartości strumienia świadczą o zmniejszeniu szybkości procesów respiracji i rozkładu materii ale nie całkowitym ich ustaniu. Taki wniosek pozostaje w zgodzie z rezultatami pomiarów komorowych (Rozdział 6.2).



Rys. 6.48. Średnie wartości miesięczne strumienia netto CO_2 z podziałem na sektory zagospodarowania terenu. Słupki błędów reprezentują odchylenie standardowe średniej.

Różnice między poszczególnymi sektorami są widoczne także w statystyce całego zapisu danych. Mediana strumienia z sektora ruchu drogowego jest dwukrotnie wyższa niż z pozostałych sektorów (Rys. 6.49). Najmniejszy strumień otrzymano z sektora zieleni, gdzie 24% danych miała wartości ujemne. W sektorach zabudowań i drogowym dane strumienia mniejsze od zera otrzymano w odpowiednio 21 i 8% przypadków. Szczegółowe dane dotyczące statystyki strumienia z poszczególnych sektorów z podziałem na sezony przedstawiono w Tab. 6.10.



Rys. 6.49. Statystyka strumienia netto CO₂ z poszczególnych sektorów emisji (kolor szary) na tle statystyki bez podziału na kierunki (kolor niebieski): mediana, kwartyle dolny i górny oraz percentyle 5 i 95%. Mediana z lat 2012-2014 wynosi 4.90 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

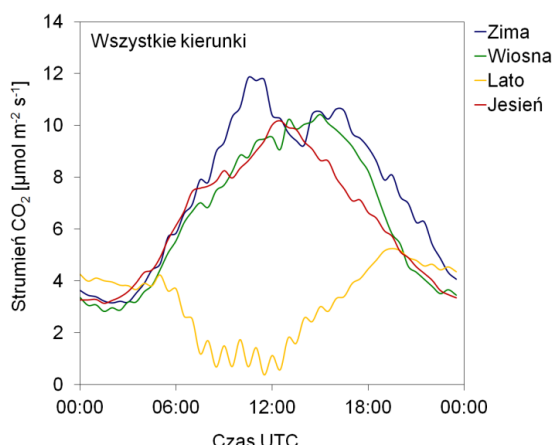
Tab. 6.10. Wartości średnie, mediana i percentyle 5-95% strumienia CO₂ netto w zależności od sezonu w różnych sektorach emisji.

		Mediana [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	Średnia i odchylenie standardowe [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	5% percentyl [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	95% percentyl [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
Zima	Sektor zabudowań	3.51	5.48±0.33	0.44	7.66
	Sektor ruchu drogowego	10.30	13.39±0.35	5.29	17.02
	Sektor zieleni	2.54	4.56±0.41	0.47	5.67
Wiosna	Sektor zabudowań	4.26	8.36±0.30	1.20	9.32
	Sektor ruchu drogowego	7.18	10.51±0.37	3.34	13.57
	Sektor zieleni	2.94	7.9±1.2	0.16	7.27
Lato	Sektor zabudowań	3.10	3.54±0.22	0.16	6.43
	Sektor ruchu drogowego	5.01	6.86±0.40	1.94	9.33
	Sektor zieleni	2.23	2.19±0.26	-1.00	5.29
Jesień	Sektor zabudowań	3.78	4.69±0.19	0.93	7.40
	Sektor ruchu drogowego	8.48	10.49±0.33	4.38	14.59
	Sektor zieleni	3.15	4.14±0.27	0.88	5.90

6.5.4. Dobowa zmienność strumienia netto CO₂

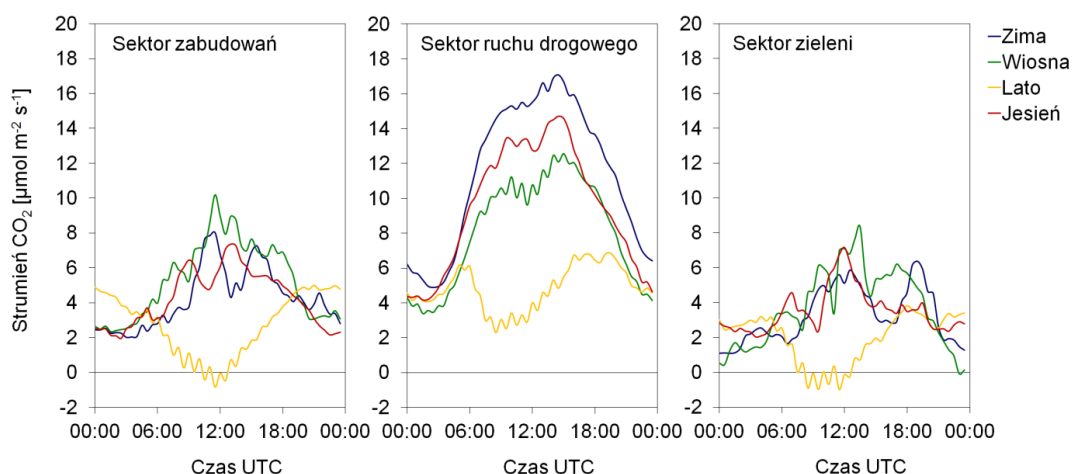
Strumień netto CO₂ podlega zmienności nie tylko sezonowej, ale także krótkoterminowej. Średni dobowy przebieg zmienności strumienia z podziałem na sezony przedstawiono na Rys. 6.50. Zimą, wiosną i jesienią strumień utrzymywał się na poziomie około 3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ w godzinach nocnych, nad ranem wzrastając stopniowo, by w okolicach południa osiągnąć wartości trzy lub czterokrotnie większe. Następnie malał osiągając wieczorem wartość poniżej 4 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. W okresie zimowym widoczne są dwa piki strumienia, pierwszy w godzinach przedpołudniowych, drugi około 16. Przebieg zmienności dobowej strumienia różni się diametralnie dla lata. Nocne wartości były nieznacznie wyższe niż w pozostałych

porach roku. Po wschodzie słońca strumień malał, do wczesnego popołudnia fluktuując wokół minimalnych wartości $1-2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a następnie wzrastał do wieczornego maksimum.



Rys. 6.50. Dobowa zmienność strumienia CO_2 netto rejestrowanego na stacji REA-AGH (dwugodzinna średnia krocząca z mediany wyników z okresu 2012-2014).

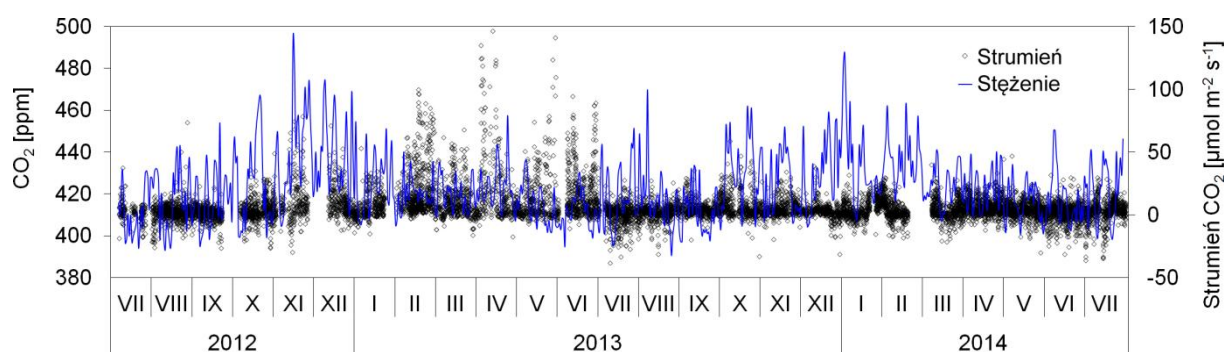
Na Rys. 6.51 przedstawiono średnie dobowe przebiegi strumienia netto z podziałem na poszczególne sektory. Wyraźnie dostrzegalny jest wpływ pokrycia terenu. Najwyższe emisje z wyraźnym cyklem dobowym widoczne są w sektorze ruchu drogowego. Latem we wszystkich obszarach strumień w ciągu dnia malał, w sektorach zabudowań i zieleni osiągając wartości poniżej zera. W sektorze drogowym także widać było asymilację CO_2 , jednak nie na tyle silną by strumień netto był ujemny. W pozostałych sezonach strumień CO_2 w ciągu dnia był większy niż nocą, wzrastał w godzinach porannych by osiągnąć maksimum około południa i następnie malał w godzinach popołudniowych. W sektorach miejskim i zieleni, szczególnie zimą, widoczny jest przedpołudniowy i popołudniowy wzrost strumienia jakiego można byłoby spodziewać się raczej w sektorze drogowym związany ze zwiększonym ruchem ulicznym. Jest to dowodem niedoskonałości rozdziału obszaru źródłowego na sektory – niezależnie od kierunku, wpływ ruchu ulicznego jest widoczny w rejestrowanym strumieniu. W sektorze ruchu drogowego także można rozróżnić dwa wzrosty strumienia w ciągu dnia jednakże na tle dużych wartości strumienia jakie rejestrowane były z tego obszaru nie są one tak wyraźnie widoczne. Ruch samochodowy na ulicach znajdujących się na północ i północny wschód od stanowiska pomiarów strumienia jest obecny przez większość dnia; rośnie nieznacznie w godzinach szczytu. Stąd brak wyraźnie zaznaczonych maksimów typowych dla zwiększonego porannego i popołudniowego ruchu.



Rys. 6.51. Dobowa zmienność strumienia CO_2 netto rejestrowanego na stacji REA-AGH z podziałem na sektory źródeł emisji (dwugodzinna średnia krocząca z mediany wyników z okresu 2012-2014).

6.5.5. Strumień CO₂ netto a stężenie CO₂

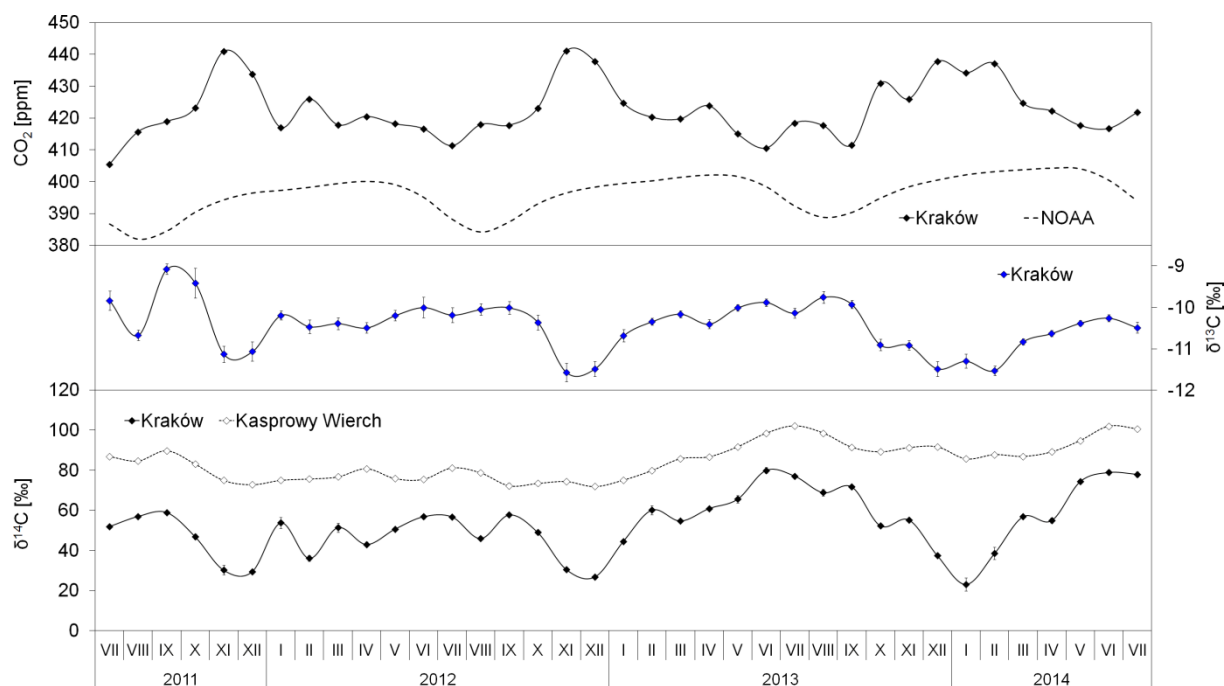
Sekwencja analizatora Picarro (Rys. 5.15) umożliwia naprzemiennie pomiary strumienia metodą REA oraz stężenia i składu izotopowego węgla w powietrzu atmosferycznym. Na Rys. 6.52 przedstawiono wspólny zapis strumienia i średniego dobowego stężenia CO₂ rejestrowanego w Krakowie okresie 2012-2014. Można rozróżnić słabą korelację tych dwóch zmiennych, szczególnie zimą 2012/2013 wzrostowi stężenia CO₂ towarzyszył zwiększony strumień co oznacza, że nadmiarowy dwutlenek węgla w lokalnej atmosferze najprawdopodobniej pochodził z najbliższej okolicy stanowiska pomiarowego. Sytuacja nie powtórzyła się kolejnej zimy: przy zwiększonych wartościach stężenia strumień netto był relatywnie niewielki. Latem obie wielkości fluktuowały wokół niższych wartości potwierdzając skuteczność asymilacji CO₂ przez biosferę.



Rys. 6.52. Strumień CO₂ netto na tle jego stężenia w okresie 2012-2014.

Najwyższy współczynnik korelacji średnich miesięcznych strumienia i stężenia CO₂ ($R^2=0.62$) uzyskany został dla liniowej zależności strumienia z wszystkich sektorów od stężenia, z równaniem $y = 0.084x - 30.9$. W pozostałych przypadkach współczynnik korelacji był niższy, od 0.32 (sektor drogowy) przez 0.07 (sektor zabudowań) po 0.05 (sektor zieleni). Zmiennością sezonową zarówno stężenia CO₂ jak i jego strumienia sterują mechanizmy związane głównie z aktywnością biosfery i mieszkańców miasta. Zimą, przy redukcji aktywności biosfery strumień netto na obszarze miejskim wzrasta ze względu na emisje antropogeniczne, wzrasta także stężenie CO₂. Dodatkowo zmienność sezonowa tła regionalnego stężenia zwiększa jego rejestrowane wartości zimą i zmniejsza latem (por. Rys. 1.1), potęgując efekt sezonowości. Z tych dwóch efektów bierze się obserwowana korelacja pomiędzy stężeniem CO₂ i jego strumieniem netto.

Analogicznie do równań 3.3-3.4 można opracować bilans masy dla trzech izotopów węgla: ¹²CO₂, ¹³CO₂ i ¹⁴CO₂ (np. Zimnoch i in., 2012; Jeleń, 2012). Pomiary ilości radiowęglu w CO₂ w krakowskiej atmosferze wykonywane są w Zespole Fizyki Środowiska od 1983 r. [Kuc i Zimnoch, 1998]. Od 2005 r. wykonuje się z miesięczną rozdzielczością analogiczne pomiary na regionalnej stacji odniesienia Kasprowy Wierch. Na Rys. 6.53 przedstawiono średnie miesięczne zawartości radiowęglu a także stężenie i $\delta^{13}\text{C}$ atmosferycznego CO₂ w Krakowie oraz referencyjne stężenie tła dla szerokości geograficznej Krakowa (dane z bazy NOAA [Dlugokencky i in., 2016]).



Rys. 6.53. Stężenie CO_2 w Krakowie i referencyjne tło dla tej samej szerokości geograficznej [Długokencky i in., 2016]; sygnatura izotopowa $^{13}\text{CO}_2$ w Krakowie; sygnatura izotopowa $^{14}\text{CO}_2$ w Krakowie i na Kasprowym Wierchu.

Na podstawie trzyskładnikowego bilansu masy izotopów węgla CO_2 oraz przedstawionych wyników pomiarów dokonano podziału obserwowanego w Krakowie stężenia na składowe: tło, biogeniczną i antropogeniczną. Na Rys. 6.54 przedstawiono udział poszczególnych składowych w całkowitym obserwowanym stężeniu CO_2 jako tło średnich miesięcznych strumienia CO_2 netto rejestrowanego na stanowisku REA-AGH. Uzyskane wartości bezwzględne jak i charakter zmienności sezonowej składowych CO_2 w krakowskiej atmosferze pozostają w zgodności z analogiczną oceną z lat 2005-2010 [Zimnoch i in., 2012].

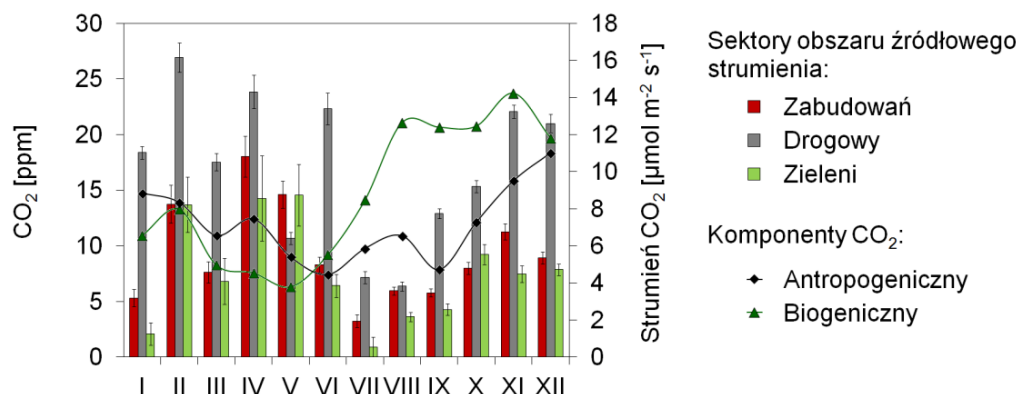
Zarówno antropogeniczna jak i biogeniczna składowa stężenia CO_2 charakteryzuje się wyraźną zmiennością sezonową. Komponent antropogeniczny pochodzący ze spalania paliw kopalnych oscyluje pomiędzy około 7 ppm w miesiącach letnich i około 17 ppm zimą. Jest to skutkiem zmian sezonowych emisji CO_2 ze spalania węgla i gazu ziemnego w celach grzewczych.

Składowa biogeniczna stężenia CO_2 reprezentuje efekt netto procesów respiracji i fotosyntezy. Dostrzegalne jest przesunięcie w fazie o sześć miesięcy w stosunku do składowej pochodzącej ze spalania paliw kopalnych. Najwięcej CO_2 pochodzącego z tego źródła jest obecne w krakowskiej atmosferze w drugiej połowie roku, najmniej – wiosną. Wartości większe od zera wskazują, że procesy emitujące CO_2 do atmosfery przeważają nad jego asymilacją. Taki wniosek stoi pozornie w sprzeczności z typowym przebiegiem zmienności stężenia CO_2 np. z Mauna Loa (Rys. 1.1). Wyjaśnieniem jest lokalizacja stanowiska pomiarów w centrum miasta, gdzie asymilacja CO_2 nie zachodzi tak skutecznie jak poza miastem.

W przeciwieństwie do stężenia, strumień CO_2 z sektora zieleni, reprezentujący również efekt netto biosfery jest największy wiosną, a najmniejszy latem, kiedy w obserwowanym stężeniu CO_2 jest więcej składowej biogenicznej. Sprzeczność takich rezultatów również jest pozorna. Jej wyjaśnienie, podobnie jak powyżej, tkwi w skali pomiarów: obszar źródłowy wielkości wektorowych, do których należy strumień, jest znacznie mniejszy od obszaru źródłowego dla skalarów, jakim jest stężenie CO_2 [Rannik i in., 2012]. W skali kilku kilometrów

stosunkowo mniejsza część obszaru otaczającego stanowisko pomiarowe jest pokryta zielenią niż w skali kilkuset metrów, jaką ma obszar źródłowy strumienia (Rozdział 6.5.2).

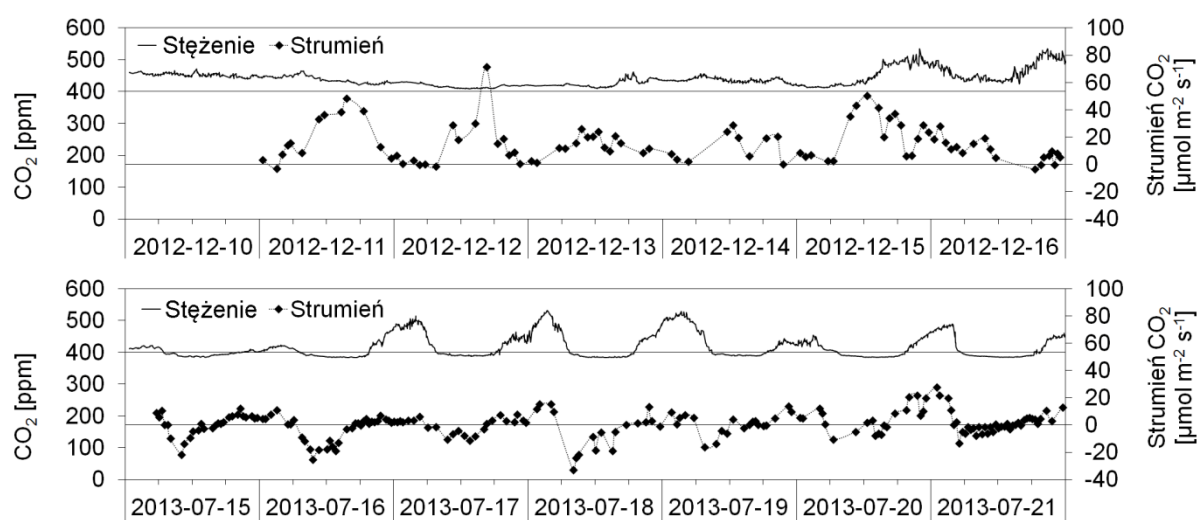
Strumień CO_2 z sektora drogowego pozostaje w słabej korelacji ($R^2=0.22$) ze składową antropogeniczną stężenia. Na jej wartość składa się spalanie paliw kopalnych nie tylko w ruchu drogowym ale także w budynkach w celach grzewczych i bytowych.



Rys. 6.54. Średnia miesięczna strumienia CO_2 netto z poszczególnych sektorów obszaru źródłowego na tle średnich miesięcznych CO_2 pochodzenia antropogenicznego i biogenicznego.

Także w krótkiej skali czasowej można odnaleźć relacje pomiędzy strumieniem i stężeniem CO_2 . Na Rys. 6.55 przedstawiono przebieg czasowy w ciągu tygodnia tych dwóch wielkości z dwóch odrębnych sezonów: lata i zimy. Stężenie i strumień zimą są wyższe niż latem. Stężenie CO_2 zimą, niezależnie od pory dnia w analizowanym tygodniu, było powyżej 400ppm podczas gdy w lipcu w ciągu dnia spadało do około 385ppm ze względu na asymilację fotosyntetyczną i dobre warunki przewietrzania miasta. Wartości parametru stabilności atmosfery w analizowanych okresach wskazywały na warunki stabilnej stratyfikacji w okresie nocnym i chwiejnej za dnia. Efekt biosfery szczególnie widoczny był właśnie w ciągu dnia, kiedy wartość strumienia często spadała poniżej zera. Ze względu na brak asymilacji fotosyntetycznej strumień CO_2 był dodatni i dużo większy. Nocą strumień malał osiągając wartości bliskie zera, co może oznaczać że wyemitowany CO_2 był zatrzymywany poniżej poziomu pomiarów. Wartości ujemne otrzymane zimą świadczą o dużej niepewności jaką obarczone są pojedyncze wyniki pomiarów strumienia w metodzie REA ale też w podstawowej metodzie kowariancji wirów. Stąd też w literaturze częściej można znaleźć analizę statystyk strumienia takich jak średnie dobowe przebiegi czasowe niż pojedyncze wyniki pomiarów (np. Vesala i in., 2008; Helfter i in., 2011; Pawlak i in., 2011).

Podobnie jak w sezonowej skali czasowej można zaobserwować korelację stężenia ze strumieniem. Jest ona jednak widoczna jedynie latem (współczynnik korelacji pomiędzy strumieniem i półgodzinną średnią stężenia $R^2=0.23$) podczas gdy zimą trudno jej się doszukać (współczynnik korelacji pomiędzy tymi samymi zmiennymi 0.003).



Rys. 6.55. Zmienność stężenia CO₂ i jego strumienia netto w skali dobowej zimą (górny panel) i latem (dolny panel). Na obu wykresach zaznaczono linie odniesienia: dla strumienia $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, dla stężenia 400 ppm.

Rozdział 7. Próba oceny bilansu dwutlenku węgla w atmosferze Krakowa

Scharakteryzowanie strumienia CO₂ pomiędzy miejską biosferą i atmosferą wprowadza nowe dane do bilansu węglowego. W podrozdziale 7.1 przeprowadzono oszacowanie emisji antropogenicznych dla Krakowa w głównej mierze z pomocą dostępnych baz danych. Dzięki danym zebranych w niniejszej pracy możliwe staje się oszacowanie także ilości zasymilowanego CO₂ przez krakowską biosferę. Zostanie ono wykonane w podrozdziale 7.2.

7.1. Emisje antropogeniczne CO₂

W **Tab. 7.1** przedstawiono wyniki inwentaryzacji antropogenicznych emisji przeprowadzonej w Krakowie w 2013 roku [Plan gospodarki niskoemisyjnej..., 2015]. W opracowaniu podzielono emisje CO₂ na dwie kategorie: zabudowania i transport, odpowiednio z emisją 4.2 i 1.3 MtCO₂ rocznie na terenie miasta.

Tab. 7.1. Inwentaryzacja emisji antropogenicznych CO₂ w Krakowie za rok 2013 [Plan gospodarki niskoemisyjnej..., 2015].

Kategoria	Emisja CO ₂ [Mt CO ₂]
Budynki, wyposażenie/urządzenia i przemysł	4.170
Transport	1.267

W bazie emisji EDGAR [EDGAR v4.2] powierzchnię Krakowa reprezentują cztery piksele siatki położone równoleżnikowo. Na podstawie rozkładu emisji antropogenicznych w zależności od źródła można wyróżnić dwa obszary: zachodni z dominacją emisji z budynków mieszkalnych i wschodni, w którym dominują emisje przemysłowe. W tej części miasta zlokalizowana jest m.in. elektrociepłownia i zakłady Nowa Huta. Stanowisko pomiarów REA znajduje się w części zachodniej, podobnie stanowiska G1-G4 oraz W1 i W2. Oszacowanie emisji całego miasta z transportu, zabudowań i przemysłu w 2010 roku zaprezentowano w **Tab. 7.2**.

Tab. 7.2. Emisja CO₂ ze źródeł antropogenicznych w Krakowie w 2010 r. [EDGAR v4.2].

Kategoria	Emisja CO ₂ [MtCO ₂]
Przemysł i energia (2B, 3, 1A2, 1A1a, 2C, 2A)*	5.475
Transport (1A3a, 1A3b, 1A3c, 1A3d, 1A3e)*	1.130
Zabudowania i odpady (1A4, 6A, 6C)*	0.097

*Kategorie emisji zgodnie z wytycznymi IPCC [1996]

7.2. Emisje biogeniczne CO₂

Ocena rocznych emisji CO₂ z biogenicznych źródeł na terenie Krakowa została opracowana w oparciu o wykonane w ramach niniejszej rozprawy pomiary zmienności sezonowej strumienia CO₂ z gleby metodą komorową (Rozdział 6.2.2). W związku z tym pomiary emisji CO₂ z nadziemnych części roślin – drzew i krzewów. W **Tab. 7.3** przedstawiono powierzchnię i udział procentowy poszczególnych kategorii użytków w Krakowie.

Każdej z kategorii użytków niezabudowanych przypisano reprezentacyjne stanowiska pomiarowe strumienia z gleby i wody. Wykorzystując wyniki pomiarów komorowych oszacowano roczną emisję CO₂ z tych terenów znajdujących się na obszarze miasta. Jeżeli przyporządkowano więcej niż jedno stanowisko jednej kategorii użytków, do obliczeń brana

była wartość średnia strumienia z tych stanowisk. Rocznie w wyniku emisji biogenicznych na terenie Krakowa do atmosfery dostaje się 1.3 Mt CO₂ co jest wielkością porównywalną z emisjami z transportu. Szczegółowe wyniki oszacowań zamieszczono w Tab. 7.3.

Tab. 7.3. Powierzchnia gruntów według sposobu użytkowania w 2012 r. [Raport o stanie miasta 2012, Urząd Miasta Krakowa].

Kategoria użytku	Powierzchnia [km ²]	% powierzchni miasta	Stanowisko reprezentacyjne	Emisja CO ₂ [MtCO ₂ rok ⁻¹]
Użytki rolne	154	47	G1	1.104
Zabudowane i zurbanizowane	140	43	-	-
Użytki leśne	17.3	5.3	G2, G3	0.123
Wody powierzchniowe	5.44	1.66	W1, W2, W3	0.026
Tereny inne	10.11	3.04	-	-
Suma	326.85	100		1.322

Powyższa ocena emisji biogenicznych nie bierze pod uwagę asymilacji CO₂ przez miejską roślinność. Aby oszacować jej wielkość (*GPP*) wykonano roczny bilans strumienia CO₂ w obszarze źródłowym strumienia netto mierzonego w centrum miasta. Na strumień mierzony na stanowisku REA-AGH składają się następujące komponenty: antropogeniczny (spalanie paliw kopalnych w ruchu drogowym i zabudowaniach), emisja z biosfery oraz jej produkcja pierwotna brutto (*GPP*). Przekształcenie bilansu strumieni CO₂ (równanie 2.1) pozwala oszacować wartość *GPP*:

$$GPP = C_{ruch} + C_{zabudowania} + R_{roślinność} + R_{mieszkańcy} - F_{REA} \quad (7.1)$$

gdzie F_{REA} – strumień CO₂ mierzony przez układ REA-AGH, C_{ruch} i $C_{zabudowania}$ – strumień pochodzący ze spalania paliw kopalnych w ruchu drogowym i zabudowaniach mieszkalnych, $R_{roślinność}$ i $R_{mieszkańcy}$ – strumień pochodzący z respiracji roślinności i mieszkańców (w obszarze źródłowym strumienia nie ma ani cieków wodnych ani składowisk odpadów). W bilansie nie uwzględniono źródeł przemysłowych ponieważ w sąsiedztwie stanowiska REA-AGH brak jest takich źródeł. Mediana dziennego strumienia CO₂ netto F_{REA} wyniosła 5.71 μmol m⁻² s⁻¹. W kolejnych paragrafach oszacowane zostaną pozostałe strumienie CO₂.

Strumień CO₂ z emisji związanych z transportem w Krakowie obliczony na podstawie bazy EDGAR wynosi 0.36 μmol m⁻² s⁻¹. Dane dotyczące emisji CO₂ z budynków pozwalają oszacować strumień z tego źródła na rząd wielkości większy od emisji transportowych: 2.96 μmol m⁻² s⁻¹ [EDGAR v4.2].

Dwa z czterech stanowisk pomiarów emisji CO₂ z gleby (G2 i G3) znajdują się w niewielkiej odległości od granic obszaru źródłowego na poziomie 90%. Na ich podstawie obliczono strumień CO₂ z respiracji roślinności i rozpadu materii organicznej, równy 3.47 μmol m⁻² s⁻¹. Jest to wartość obliczona przy założeniu że całość emitującej powierzchni stanowi gleba. Frakcja powierzchni zielonych w obszarze źródłowym wynosi 52% (Tab. 5.2), strumień z obszaru źródłowego równy jest zatem 1.8 μmol m⁻² s⁻¹.

Jedna osoba produkuje 0.8 mola CO₂ na godzinę (Rozdział 2.2.3), co przy 2357 osobach zamieszkujących na stałe lub czasowo w obszarze źródłowym strumienia w 2013 roku [Miejski System Informacji Przestrzennej, Urząd Miasta Krakowa] oznacza 1.1 μmol m⁻² s⁻¹ pochodzące od oddychania ludności. W skali całego miasta rocznie w ten sposób emitowane jest 0.23 Mt CO₂.

Reasumując, wartość GPP w obszarze źródłowym czujnika REA-AGH obliczona za pomocą bilansu (równanie 7.1) wynosi około $0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Jest to asymilacyjny strumień CO_2 od atmosfery ku powierzchni. Użytki zielone zajmują 53.3% obszaru w granicach administracyjnych Krakowa, co stanowi powierzchnię 171.3 km^2 (Tab. 7.3). W skali całego miasta biosfera pochłania więc rocznie około 0.11 Mt CO_2 .

Należy mieć na uwadze, że przeprowadzone obliczenia GPP stanowią zgrubne oszacowanie bilansu węglowego okolicy stanowiska REA-AGH. Założenie, że wyłącznym źródłem strumienia CO_2 rejestrowanego z sektora zieleni jest biosfera nie jest całkowicie spełnione. W tej części obszaru źródłowego znajdują się także ulice a więc część rejestrowanego strumienia pochodzi od ruchu drogowego. Oznacza to, że powyższe obliczenia mogą zaniżać wartości GPP . Taki przypadek miał miejsce w pracy badającej strumień CO_2 netto z łąki podmiejskiej: pomimo iż obszar źródłowy nie obejmował sąsiadującej z nią ulicy, wpływ ruchu drogowego na bilans węglowy badanego obszaru był niepomijalny [Hiller i in., 2011].

7.3. Bilans dwutlenku węgla w atmosferze Krakowa

Kraków, jak każde miasto w którym dotychczas prowadzone były badania bilansu węglowego, stanowi źródło netto dwutlenku węgla. Bilans węglowy dla całego obszaru administracyjnego miasta prezentuje się następująco (por. równanie 2.1):

$$F_{\text{tot}} = C_{\text{ruch}} + C_{\text{zabudowania}} + C_{\text{przemysl}} + R_{\text{biosfera}} + R_{\text{rzeki}} + R_{\text{ludność}} - GPP \quad (7.2a)$$

gdzie indeksy oznaczają: *ruch* – ruch drogowy; *biosfera* – respiracja roślinności i rozkład materii organicznej; *rzeki* – emisje wód powierzchniowych; *ludność* – respiracja mieszkańców; GPP – produkcja pierwotna brutto. Wyrażając wartości strumieni w Mt CO_2 rocznie:

$$F_{\text{tot}} = 1.13 + 0.097 + 5.475 + 1.297 + 0.026 + 0.23 - 0.11 = 8.15 \text{ Mt CO}_2 \text{ rok}^{-1} \quad (7.2b)$$

Ten sam bilans, wyrażony w kilogramach węgla na metr kwadratowy rocznie:

$$F_{\text{tot}} = 0.94 + 0.08 + 4.57 + 1.08 + 0.02 + 0.2 - 0.09 = 6.80 \text{ kg C m}^{-2} \text{ rok}^{-1} \quad (7.2c)$$

Jak wynika z równań 7.2b i 7.2c, Ilość dwutlenku węgla emitowana rocznie do atmosfery przez Kraków wynosi około 8.2 megaton co jest równoważne 6.8 kg C m^{-2} . Otrzymany wynik zgadza się z oszacowaniem na podstawie pomiarów bilansu węglowego w 14 miastach i danych satelitarnych dotyczących pokrycia terenu, które podaje dla Krakowa około 7 kg C m^{-2} rocznie [Nordbo i in., 2012].

Rozdział 8. Podsumowanie

Praca miała na celu zbadanie wpływu urbanizacji na biosferę poprzez scharakteryzowanie zmienności przestrzennej i czasowej strumieni biogenicznych CO₂ i ich składu izotopowego w ekosystemie miejskim. Wykonano szereg badań na obszarze Krakowa obejmujących m. in. (I) badania strumienia i składu izotopowego CO₂ emitowanego z gleb o różnym stopniu antropopresji, (II) badania strumienia CO₂ i składu izotopowego emitowanego z rzeki wzdłuż jej miejskiego odcinka i (III) badania zmienności strumienia CO₂ netto z obszaru miejskiego. Scharakteryzowanie strumieni CO₂ z gleby i wód pozwoliło następnie oszacować emisję biogeniczną CO₂ z obszaru Krakowa. Wyniki pomiarów strumienia CO₂ netto umożliwiły oszacowanie produkcji pierwotnej brutto (*GPP*) biosfery miejskiej. Rezultaty uzyskane w ramach realizacji rozprawy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków dotyczących charakteru interakcji między biosferą i atmosferą miejską:

- 1) Strumień CO₂ z gleb w Krakowie jest istotnym składnikiem bilansu węglowego miasta. Charakteryzuje go silna zmienność sezonowa, z maksimum występującym wczesnym latem i minimum zimą. Jego wartość zależy przede wszystkim od temperatury ale także od rodzaju gleby. Niezerowe wartości strumienia uzyskiwane w miesiącach zimowych świadczą o aktywności respiracyjnej gleby także przy niskich temperaturach. Obserwowana duża zmienność przestrzenna strumienia CO₂ z gleby stawia pod znakiem zapytania miarodajność metody komorowej pomiaru strumieni glebowych CO₂ nawet na obszarach uchodzących za homogeniczne.
- 2) W wyniku asymilacji dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych sygnatura izotopowa $\delta^{13}\text{C}$ w tkankach roślinnych ulega zmianie. Zmiana ta jest widoczna w strumieniu CO₂ z gleby na obszarze miejskim: w porównaniu z obszarem pozbawionym antropopresji wartości $\delta^{13}\text{C}$ emitowanego z gleby CO₂ są przesunięte o ok. 0.9‰ w kierunku bardziej ujemnych wartości.
- 3) Strumień CO₂ z Wisły jest porównywalny ze strumieniami glebowymi. Jego wahania w ciągu roku odzwierciedlają raczej warunki przepływu rzeki niż sezonowe zmiany temperatury. Skład izotopowy zmienia się wzdłuż miejskiego biegu rzeki z powodu stopniowej mineralizacji materii organicznej pochodzącej ze ścieków bytowych i/lub poprzez dopływ wód bogatych w rozpuszczony węgiel nieorganiczny o odmiennej sygnaturze izotopowej. Weryfikacja obu hipotez wymaga dalszych badań.
- 4) Strumień CO₂ netto z obszaru miejskiego podlega zmianom w ciągu roku, odzwierciedlając sezonową zmienność poszczególnych rodzajów emisji: drogowej oraz pochodzącej z zabudowań mieszkalnych i z biosfery. Najmniejsze jego wartości występują w miesiącach letnich, kiedy występuje maksimum asymilacji fotosyntetycznej. Dobowa zmienność strumienia CO₂ netto odzwierciedla zmiany w intensywności ruchu drogowego, ale także – szczególnie latem – aktywność biosfery. W godzinach południowych strumień osiąga wartości ujemne co oznacza, że obszar miasta jest wtedy ujemnym źródłem CO₂, tzn. strumień dwutlenku węgla skierowany ku powierzchni ziemi przeważa.
- 5) W skali lokalnej obszaru źródłowego stacji REA-AGH, przy braku źródeł przemysłowych CO₂, biogeniczny strumień netto może być ujemny. Szacowanie bilansu rocznego daje jednak dodatni strumień biogeniczny netto, stanowiący 23%

całkowitej emisji obszaru miejskiego. Emisja z ruchu drogowego to 6%, z zabudowań mieszkalnych 52%, z oddechu ludzkiego – 19%.

- 6) Kraków jest źródłem netto CO₂. Rocznie z powierzchni miasta do atmosfery dostaje się około 8.2 Mt CO₂, z czego około 10% produkowane jest przez biosferę a pozostała część to emisje antropogeniczne, które w skali całego miasta w głównej mierze pochodzą ze źródeł przemysłowych.

Przeprowadzone badania i analiza uzyskanych wyników pozwoliły również na wytyczenie kierunków dalszych prac mających na celu uściślenie bilansu węgla dla aglomeracji krakowskiej. W szczególności, w celu dokładniejszego oszacowania emisji z gleb w Krakowie należałoby wykonać pomiary strumienia w lokalizacjach o bardziej zróżnicowanym pokryciu terenu, które nie były włączone w badania wykonane w ramach niniejszej pracy. Na terenie administracyjnym Krakowa znajdują się obszary leśne jak i użytki rolne, dla których stanowiska G1-G4 nie są wystarczająco reprezentacyjne, a więc oszacowanie emisji z tych terenów jest obarczone błędem (Tab. 7.3).

Wykonane badania strumienia nie odpowiadają jednoznacznie na pytanie, jak miasto wpływa na emisje CO₂ z rzeki, która przezeń przepływa. Doprecyzowanie odpowiedzi wymaga pomiarów strumienia w większej ilości punktów wzdłuż biegu rzeki połączonych z pomiarami ciągłymi metodą kowariancji wirów w miejscu referencyjnym.

Umieszczenie w pojedynczym punkcie pomiarów strumienia netto z obszaru miejskiego może nie być wystarczająco reprezentatywne do oceny bilansu całego miasta. Pomimo różnorodności źródeł w obszarze źródłowym strumienia systemu REA-AGH nie obejmował on wszystkich ich rodzajów – przykładowo, emisje przemysłowe miasta zlokalizowane są w innej części miasta. Dane emisji z brakujących źródeł można uzyskać innymi metodami (bazy danych np. EDGAR lub własne pomiary) tym niemniej pomiary strumienia netto w różnorodnych lokalizacjach miasta pozwalają uzyskać większą reprezentatywność uzyskiwanych rezultatów. Podejście takie miało miejsce np. w Helsinkach [Kurppa i in., 2015] i w Łodzi [Fortuniak, 2010]. Dodatkowo, analizy składu izotopowego strumienia CO₂ mogą pomóc w określeniu jego źródła.

Pomimo braku odpowiedzi na niektóre pytania, dane uzyskane w ramach realizacji niniejszej rozprawy stanowią cenny wkład do poznania lokalnego bilansu węgla w obrębie aglomeracji krakowskiej. Dostarczają także nowych informacji o przebiegu procesów związanych z uwalnianiem CO₂ do atmosfery w środowisku miejskim.

Aneks A. Uwagi uzupełniające na temat metody komorowej

A.1. Wybór modelu $c(t)$ i kalkulacja strumienia

Metoda komorowa wymaga dopasowania do danych narostu stężenia w czasie $c(t)$ funkcji analitycznej, której pierwsza pochodna znajduje się we wzorze na gęstość strumienia. Na przestrzeni lat opracowano szereg modeli $c(t)$, od liniowego po półempiryczny, a nad ich stosowalnością również obecnie prowadzone są dyskusje. Najczęściej stosowane modele zostaną pokrótce przedstawione poniżej.

Zgodnie z modelem HM [Hutchinson i Mosier, 1981] ewolucję stężenia CO_2 pod komorą opisuje funkcja eksponencjalna:

$$c(t) = \varphi + (c_0 - \varphi)\exp(-\kappa t) \quad (\text{A.1})$$

gdzie $c(t)$ oznacza stężenie gazu w komorze w danym momencie czasu $t > 0$ po zamknięciu komory ($t=0$), φ – założone stałe źródło stałego stężenia CO_2 na pewnej głębokości d pod powierzchnią gleby, κ jest parametrem zależnym od rodzaju gleby i geometrii komory ($\kappa = D_p/hd$, D_p – efektywny współczynnik dyfuzji, $h=V/A$ – efektywna wysokość komory). Parametryzacja modelu HM w ogólnym zapisie prezentuje się następująco [Kutzbach i in., 2007]:

$$c_{\text{exp}}(t) = p_1 + p_2 \exp(p_3 t) \quad (\text{A.2})$$

Parametry p_1 , p_2 , p_3 są wynikiem kombinacji fizycznych i fizjologicznych właściwości ekosystemu pod komorą i wykorzystywanego układu komorowego. Iloczyn $p_2 p_3$, będący wartością pochodnej funkcji $c(t)$ w początkowym momencie pomiaru, jest dobrym przybliżeniem strumienia CO_2 w warunkach niezaburzonych.

Model HM przyjmując stałe źródło stężenia CO_2 na pewnej głębokości d poniżej powierzchni gleby zakłada dyfuzję w stanie ustalonym, co różni się od rzeczywistej sytuacji, w której w całej objętości gleby znajduje się źródło produkujące CO_2 . Stosowanie regresji eksponencjalnej do narostu stężenia CO_2 pod komorą może powodować niedoszacowanie obliczanego strumienia [Livingston i in., 2006]. Livingston i in. [2006] opracowali model ewolucji stężenia CO_2 pod komorą na podstawie dyfuzji w stanie nieustalonym NDFE (ang. *non-steady-state diffusive flux estimator*):

$$c_{\text{NDFE}}(t) = c_0 + f_0 \tau \frac{A}{V} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t/\tau} + \exp(t/\tau) \operatorname{erfc}(\sqrt{t/\tau}) - 1 \right] \quad (\text{A.3})$$

gdzie c_0 to stężenie atmosferyczne CO_2 , stała czasowa τ zależy od efektywnych wymiarów komory, współczynnika dyfuzji CO_2 w glebie i porowatości powietrznej gleby, f_0 – gęstość strumienia w momencie zamknięcia komory ($t=0$), A/V – stosunek pola powierzchni zakrytego przez komorę do jej objętości. Dopasowanie powyższej funkcji do mierzonych zmian stężenia w czasie pozwala na wyznaczenie parametrów c_0 , f_0 i τ .

Do dopasowania funkcji do zmian stężenia CO_2 w komorze stosować można również model kwadratowy [Wagner i in., 1997]:

$$c_{\text{qua}} = p_1 t^2 + p_2 t + p_3 \quad (\text{A.4})$$

gdzie wartości parametrów p_1 , p_2 , p_3 są obliczane jako współczynniki dopasowanego do danych pomiarowych wielomianu drugiego rzędu.

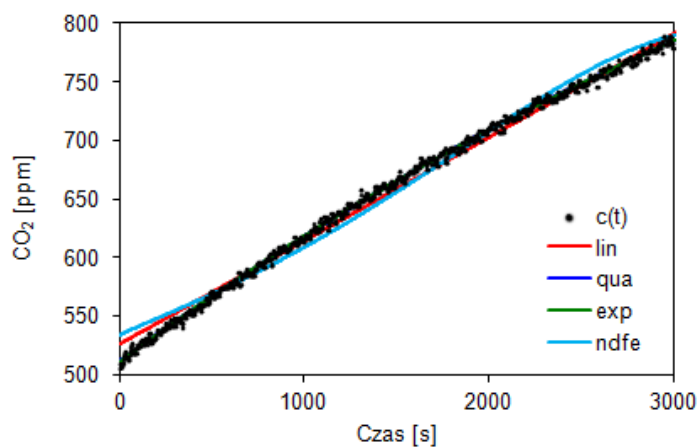
W praktyce zwłaszcza dla komór o relatywnie dużych rozmiarach ewolucja stężenia gazu pod komorą nie wykazuje nieliniowości. W związku z tym zamiast stosowania do obliczenia strumienia nieliniowych modeli, wykorzystuje się liniowy model ewolucji stężenia:

$$c_{\text{lin}}(t) = p_1 t + p_2 \quad (\text{A.5})$$

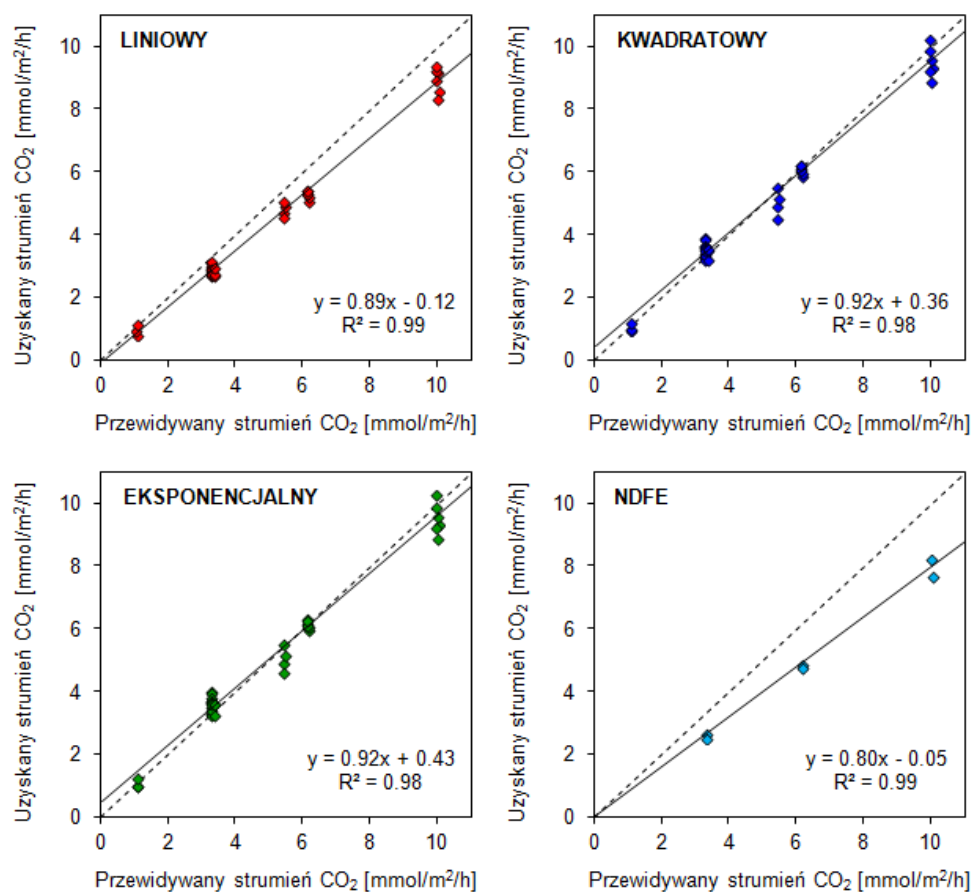
Przykładowy przebieg stężenia w czasie pod komorą, wraz z dopasowaniem czterech opisanych modeli, przedstawiono na Rys. A.1.

W celu oszacowania błędów pomiarowych (rozumianych jako różnica między wartością uzyskaną w wyniku pomiaru i prawdziwą) związanych z konstrukcją stosowanej komory opracowano system kalibracyjny na wzór metodologii opisanej w Pumpanen i in. [2004] i Pihlatie i in. [2013]. Zbiornik ze stałym stężeniem CO_2 , uzyskany poprzez dodawanie z regulowaną prędkością przepływu gazu z butli o wysokim stężeniu został zakryty warstwą piasku. Na powierzchni piasku umieszczono komorę, po czym wykonano serię pomiarów komorowych dla różnych wartości symulowanego strumienia. Zbadano też wpływ efektu akumulacji CO_2 przy

powierzchni gleby na wartość strumienia, instalując wewnątrz komory wiatraczek z regulowaną prędkością obrotową. Pomiary strumienia zostały wykonane w ramach studenckich praktyk inżynierskich w 2015 r.; zebrano 35 przebiegów zmian stężenia CO_2 w czasie pod komorą. Dla wszystkich przebiegów dopasowano cztery opisane modele $c(t)$. Wyniki przedstawiono na Rys. A.2.



Rys. A.1. Początkowy przebieg stężenia CO_2 w czasie podczas pomiaru wraz z dopasowaniem modelu liniowego, kwadratowego, wykładniczego i NDFE (równania A.2-5).



Rys. A.2. Korelacja strumienia CO_2 uzyskanego za pomocą pomiaru komorowego dla różnych modeli przebiegu stężenia od czasu i strumienia przewidywanego w układzie kalibracyjnym. Linia przerywana oznacza prostą $y = x$.

Zdecydowanie najłabsze dopasowania do danych zwracał model NDFE (równanie A.3), zakładający stan nieustalony pod komorą. W 17% przypadków, w których dopasowanie było w ogóle możliwe, uzyskany z niego strumień CO_2 był zaniżony średnio o 21%. Model NDFE zakłada brak nieszczelności w układzie pomiarowym, co nie było spełnione ponieważ komora posiadała wentyl wyrównujący ciśnienie. W związku z tym z całą pewnością można stwierdzić, że model NDFE nie jest poprawnym sposobem opisu narostu stężenia pod komorą wykorzystywaną w niniejszej pracy.

Model liniowy narostu stężenia (równanie A.5), podobnie jak NDFE, również zaniża strumień CO₂. Wartość tego niedoszacowania jest mniejsza niż dla modelu NDFE: w kampanii kalibracyjnej wyniosła średnio 13%. W przypadku wykładniczego i kwadratowego modelu narostu stężenia pod komorą (równania odpowiednio A.2 i A.4), strumień uzyskany z pomiarów komorą był niższy od oczekiwanego średnio o 1% (kwadratowy) i 2.2% (wykładniczy). Przy uwzględnieniu niepewności pomiarowej strumienia takie wartości błędów są pomijalne (wartość strumienia zgodna z oczekiwaną na poziomie ufności 95%). Ze względu na bardziej fizyczny charakter krzywej wykładniczej oraz zgodnie z zaleceniami w literaturze (np. Kutzbach i in., 2007), wybrano ją jako podstawową metodę obliczania strumienia w pomiarach *in situ*.

W ramach pracy doktorskiej zebrano około trzystu przebiegów zmienności stężenia CO₂ pod komorą. Na podstawie wybranych 231 (pomiarów zmienności sezonowej strumienia w różnych lokalizacjach) opracowano statystykę jakości dopasowania funkcji liniowej, kwadratowej i NDFE, która została przedstawiona w Tab. A.1.

Tab. A.1. Statystyka niedoszacowania strumienia przy różnych modelach narostu stężenia pod komorą w pomiarach *in situ*.

Model	% wykonalności	Niedoszacowanie względem exp [%]		
		Średnia	Mediana	Max
Liniowy	100	7.85 (0.75)	3.9	55.1
Kwadratowy	100	6.02 (0.54)	2.6	51.9
NDFE	22	10.3 (2.7)	9.2	99.3

Podobnie jak w przypadku pomiarów w warunkach laboratoryjnych, model NDFE nie sprawdził się – w 78% przypadków nie było możliwe rozsądne dopasowanie funkcji w postaci równania A.3 do danych narostu stężenia w czasie. W przypadku dobrego dopasowania, wartość strumienia była niedoszacowana o średnio 10.3% względem modelu wykładniczego, sięgając niemal 100% w ekstremalnych przypadkach; w 4% przypadków strumień obliczony przy pomocy modelu NDFE miał wartość większą niż oczekiwana.

Model liniowy (równanie A.5) dopasowany do rzeczywistych przebiegów stężenia pod komorą również zaniżał wartość strumienia, jednak w mniejszym stopniu niż w warunkach laboratoryjnych – o 8%. Niedoszacowanie strumienia związane z wyborem modelu kwadratowego narostu stężenia (równanie A.4) jest natomiast dużo większe dla danych zebranych *in situ* – aż o 6%, w porównaniu z 1% dla strumienia mierzonego w warunkach laboratoryjnych.

Analiza statystyczna danych *in situ* potwierdziła wnioski z kampanii kalibracyjnej strumienia przeprowadzonej w warunkach laboratoryjnych: wybór modelu wykładniczego narostu stężenia CO₂ pod komorą jest optymalny dla komory wykorzystywanej do pomiarów strumienia CO₂ w niniejszej pracy.

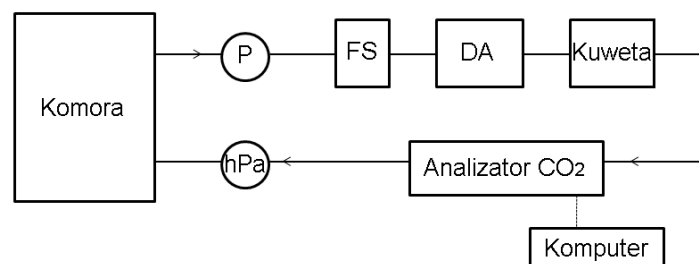
A.2. Ewolucja systemu trójkomorowego

Metoda dynamicznej komory zamkniętej do pomiaru strumienia, mimo iż koncepcyjnie prosta, boryka się z licznymi ograniczeniami. Wśród najbardziej wpływających na końcową wartość strumienia należy wymienić konieczność utrzymania ruchu powietrza pod komorą, najlepiej o logarytmicznym profilu wysokościowym, oraz wymóg utrzymania stałego ciśnienia w stałej objętości powietrza pod komorą (np. Kutzbach i in., 2007). Nie bez znaczenia pozostaje również szczelność umieszczonej na powierzchni gleby komory oraz wartość temperatury i wilgotności powietrza wewnątrz komory w czasie pomiaru [Davidson i in., 2002].

Pomiary strumienia CO₂ z gleb w Krakowie wykonywano nieregularnie począwszy od 2008 r., sukcesywnie doskonaląc metodologię: począwszy od pojedynczej komory trapezoidalnej z wlotem i wylotem powietrza, poprzez komorę cylindryczną z rozproszonymi punktami poboru i zwrotu powietrza, zakończywszy na rozbudowanym systemie trójkomorowym, opisanym w Rozdziale 4.1.

Pierwszym wykorzystanym do zbierania zaprezentowanych w niniejszej pracy danych strumienia CO₂ z gleby układem było połączenie komory trapezoidalnej o podstawie kwadratu z czujnikiem stężenia CO₂ w podcierwieniu (Vaisala CarboCAP GMP343, Vaisala, Vantaa, Finlandia). Jego schemat blokowy pokazano na Rys. A.3. Układ uzupełniono w zawory umożliwiające pobór prób powietrza do szklanych kuwet w celu analizy izotopowej [Jasek i in., 2014].

Komorą trapezoidalną zbudowaną jest ze stali nierdzewnej, z dwoma oddalonymi od siebie o 5 cm otworami do poboru i zwrotu powietrza. Wyposażona jest w kołnierz wbijany w badaną glebę na 2–3.5 cm głębokości i wypełniany wodą w celu uniknięcia nieszczelności. Taka konstrukcja komory w połączeniu z jej relatywnie dużym rozmiarem wprowadza błąd systematyczny w pomiarach strumienia związany z akumulacją cięższego CO₂ przy powierzchni gleby i w konsekwencji niedoszacowanie strumienia. Dodatkowo mała odległość pomiędzy wlotem i wylotem powietrza z komory mogła powodować krążenie powietrza jedynie w ograniczonej objętości komory przy jej górnej podstawie.



Rys. A.3. Układ do pomiarów strumienia CO₂ z gleby w pierwotnej wersji, złożony z komory trapezoidalnej, analizatora CarboCAP i kulety na próbki powietrza. P – pompka, FS – regulator przepływu, DA – osuszacz (nadchloran magnezu), hPa – kontrola przepływu w postaci ciśnieniomierza.

W 2011 r. wprowadzono do pomiarów strumienia komorę cylindryczną. Jej wnętrze jest wyposażone w układ miedzianych rurek z regularnie rozmieszczonymi otworami rozpraszającymi punkty poboru i zwrotu powietrza. Podobnie jak komorę starszego typu zbudowano ją ze stali nierdzewnej. Górna podstawa wykonana jest z pleksiglasu co umożliwia pomiar jakościowy strumienia netto. Założenie nieprzezroczystej pokrywy daje możliwość pomiaru strumienia respiracyjnego. Dodatkowy otwór wyprowadza dwudziestocentymetrową rurkę w celu wyrównania ciśnienia w czasie pomiarów (np. *Kutzbach i in., 2007*). Kołnierz komory wbijany jest na głębokość około 2-8 cm (w zależności od twardości gleby), uszczelniając układ gleba-komora. Ze względu na dużą różnicę objętości w zależności od wysokości kołnierza, za każdym razem była ona mierzona.

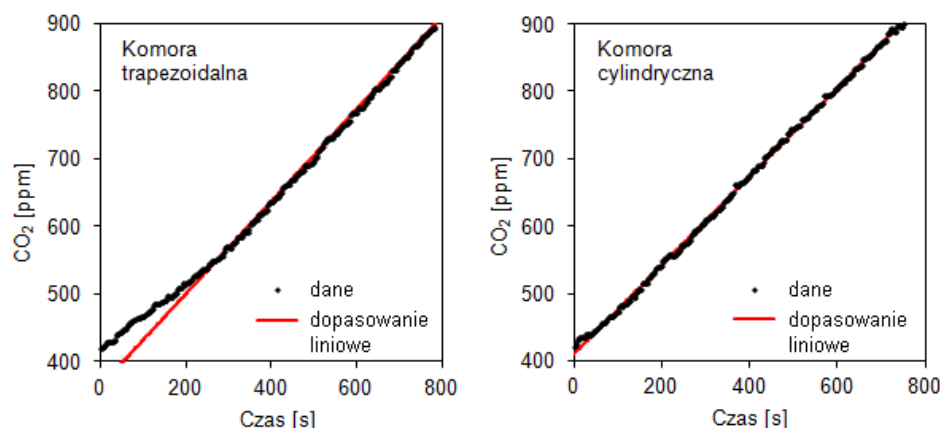
Szczegółowa charakterystyka obu wykorzystywanych komór została przedstawiona w Tab. A.2.

Tab. A.2. Charakterystyka komór wykorzystanych do pomiarów strumienia CO₂ z gleby w ramach pracy.

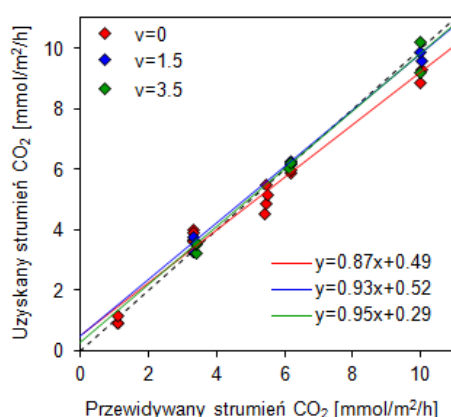
Parametr	Komora trapezoidalna	Komora cylindryczna
Materiał	Stal nierdzewna	Stal nierdzewna, pleksiglas
Zakrywana powierzchnia gleby	0.252 m ²	0.137 m ²
Objętość	45.2 dm ³	27.3 dm ³ , zależna od wysokości kołnierza
Elementy	Komora, kołnierz	Komora, kołnierz, nieprzezroczysta pokrywa
Wyrównanie ciśnienia	brak	20cm rurka wyprowadzona z komory, otwarta na końcu
Przedział czasowy pomiarów	2009-2011	2011-2013

Zanim przystąpiono do pomiarów strumienia za pomocą nowego typu komory, przeprowadzono pomiary porównawcze pomiędzy oboma typami komór. W tym celu na trawniku zostały założone obie komory w niewielkiej odległości od siebie (Rys. 4.1). Strumień mierzony za pomocą komory trapezoidalnej był 10% niższy niż mierzony komorą cylindryczną, ponadto analizując przebieg stężenia pod komorą można było zaobserwować wyraźny efekt opóźnienia sygnału ze względu na brak mieszania powietrza pod komorą (Rys. A.4). Efekt akumulacji cięższego od głównych składników powietrza dwutlenku węgla przy powierzchni gleby jest również zauważalny dla komory cylindrycznej, jednak w znacznie mniejszym stopniu: zastosowane rozwiązanie w postaci rozproszenia przestrzennego punktów poboru i zwrotu powietrza pozwoliło na złagodzenie tego efektu, choć nie doprowadziło do jego eliminacji. Obecnie najbardziej rozpowszechnioną metodą radzenia z problemem nieruchomego powietrza wewnątrz komory jest instalacja wiatraczków, które wymuszają mieszanie w czasie pomiaru strumienia (np. *Pihlatie i in., 2013*; komory z serii LI-8100, LI-COR Biosciences).

Podczas pomiarów laboratoryjnych w 2015 r. zbadano zależność zmierzonego za pomocą komory cylindrycznej strumienia CO₂ od prędkości powietrza pod komorą. Na Rys. A.5 przedstawiono zależność uzyskanego metodą komorową strumienia od wartości przewidywanej na podstawie stężenia i prędkości przepływu gazu z butli ze standardem gazowym. Dla dużych wartości strumienia kalibracja wypada lepiej jeżeli ruch powietrza pod komorą jest zapewniony; dla małych wartości jednak prędkość powietrza nie ma znaczenia. Zależność ta nie jest istotna statystycznie. Współczynnik korelacji pomiędzy prędkością ruchu powietrza pod komorą a stosunkiem strumienia uzyskanego i oczekiwanego jest na poziomie 0.017. Wziąwszy dodatkowo pod uwagę wartości niepewności strumienia CO₂ wyznaczanego oboma sposobami, można wnioskować, że konstrukcja komory cylindrycznej zapewnia poprawny pomiar strumienia dwutlenku węgla z gleby. Niedoszacowanie na poziomie kilku procent związane z brakiem ruchu powietrza pod komorą dla większych wartości strumienia jest mniejsze od niepewności standardowej.



Rys. A.4. Przebieg stężenia pod komorą trapezoidalną i cylindryczną wraz z dopasowaniem modelu liniowego (równanie A.5) do fragmentu o przebiegu liniowym.

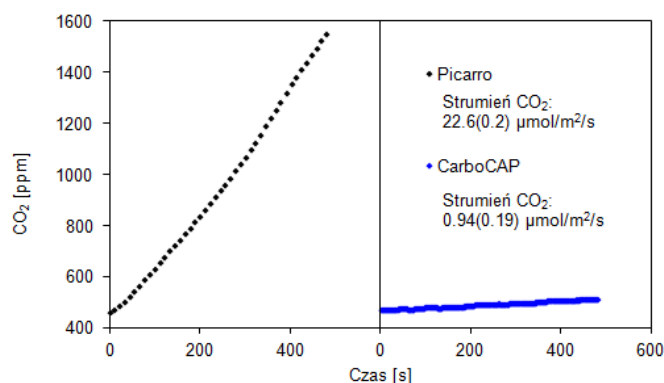


Rys. A.5. Kalibracja strumienia CO₂ dla różnych wartości prędkości ruchu powietrza pod komorą. Linia przerywaną zaznaczono prostą $y = x$.

W 2014 r. na stacji badawczej Hyytiälä Uniwersytetu w Helsinkach miała miejsce kampania porównawcza komór do pomiarów strumienia podtlenku azotu z gleby z wykorzystaniem tego samego układu, który wcześniej był wykorzystywany do kalibracji strumienia CO₂ [Pumpanen i in., 2004] i CH₄ [Pihlatie i in., 2013]. Wśród 21 komór biorących udział w porównaniu strumień wyznaczony za pomocą komory cylindrycznej był zgodny z wartością oczekiwaną w granicach standardowej niepewności pomiarowej (dane nieopublikowane).

W czasie pomiarów w terenie niejednokrotnie okazywało się, że z powodu dużych niehomogeniczności jedna komora nie jest wystarczająca do uzyskania wiarygodnej informacji o strumieniu CO₂. Takie ograniczenie ideologiczne metody komorowej było opisywane w literaturze [Davidson i in., 2002] i wciąż podlega dyskusji [Gas flux measurements in terrestrial ecosystems – state of the art and emerging technologies. An open workshop on trace gas flux measurements, Gothenburg 11-13 May 2015]. Szczególnie dotyczy ekosystemów miejskich, gdzie gleby dalekie są od naturalnych i potrafią być mocno zróżnicowane nawet w bardzo małej skali przestrzennej. Jest to wyraźnie widoczne w rdzeniach glebowych pobranych w punkcie G4 (Rys. 5.9). W celu uzyskania informacji na temat homogeniczności strumienia CO₂ w badanych lokalizacjach opracowano system umożliwiający wykonanie równoległego pomiaru w trzech miejscach w promieniu 10 metrów od analizatora. Zbudowanie układu elektronicznego i pneumatycznego systemu 3komory, opisanego w Rozdziale 4.1, stanowiło przedmiot pracy inżynierskiej [Węglarczyk, 2012].

W okresie opracowywania systemu trójkomorowego w miejsce czujnika CarboCAP został wprowadzony analizator stężenia i składu izotopowego CO₂ Picarro G2101i. Podczas kampanii pomiarowych zimą 2012 r. w każdej z lokalizacji G1-G4 wykonywano dwa kolejne pomiary strumienia, wykorzystując oba analizatory. Niejednokrotnie okazywało się, że narost stężenia pod komorą podłączoną do analizatora Picarro był zdecydowanie szybszy niż pod tą samą komorą podłączoną do czujnika CarboCAP (Rys. A.6), co prowadziło do różnic w wyznaczonym strumieniu sięgających rzędu wielkości. Przyczyną takiego stanu rzeczy był brak rurki wyrównującej ciśnienie połączony z koniecznością usuwania analizowanego powietrza z objętości komora-układ pomiarowy związanym z konstrukcją analizatora Picarro. Pod wpływem obniżonego ciśnienia pod komorą następował efekt wysysania powietrza z gleby, co z kolei wymuszało nienaturalny wzrost stężenia CO₂. Efekt został zniwelowany poprzez wprowadzenie rurki wyrównującej ciśnienie w komorze oraz regulację prędkości przepływu powietrza w układzie.



Rys. A.6. Wpływ podciśnienia pod komorą na przebieg stężenia CO₂ podczas pomiaru strumienia. Dane pochodzą z pomiarów w lokalizacji G3 zimą 2012 r.

A.3. Analiza niepewności oznaczania strumienia i jego składu izotopowego

Do wyznaczenia strumienia gazu w metodzie komorowej wymagana jest znajomość współczynnika nachylenia krzywej narostu stężenia w czasie ekstrapolowana dla momentu zakrycia komory oraz parametrów komory. Dodatkowo konieczne jest przeliczenie względnych wartości stężenia uzyskiwane z pomiarów analizatorem na stężenie molowe CO₂. W związku z tym końcowe wyrażenie służące do obliczenia strumienia w metodzie komorowej zawiera również czynnik p/RT pochodzący z równania stanu gazu doskonałego (równanie 4.1). Zarówno ciśnienie p jak i temperatura T powietrza w komorze obarczone są niepewnością pomiarową, zatem mają wpływ na niepewność pomiaru strumienia CO₂.

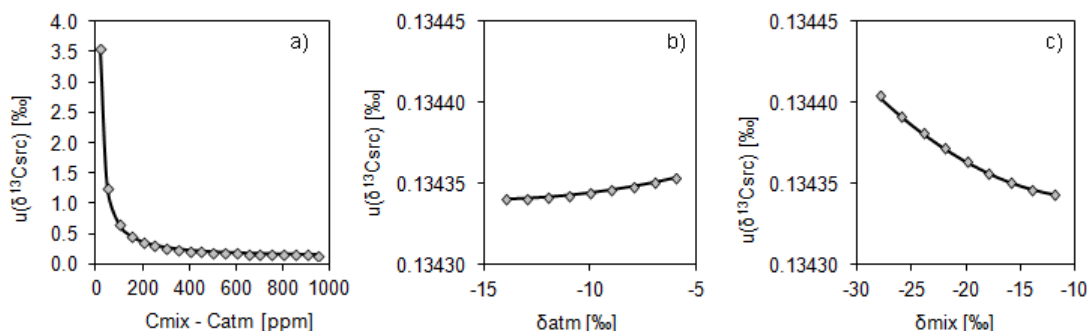
Zgodnie z prawem propagacji niepewności wpływ każdej z wymienionych zmiennych na niepewność wyznaczanego pośrednio strumienia wyrażony jest pochodną cząstkową z wyrażenia na strumień po tej zmiennej. W Tab. A.3 przedstawiono znormalizowane wartości średnie tych pochodnych dla danych zebranych w czasie kampanii kalibracji strumienia w warunkach laboratoryjnych. Przedstawiono również znormalizowane przyczynki do niepewności strumienia od każdej zmiennej (wartość pochodnej $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ przemnożoną przez niepewność $u(x_i)$).

Tab. A.3. Analiza niepewności strumienia CO₂ wyznaczanego metodą komorową.

Składnik x_i	$\left \frac{\frac{\partial f}{\partial x_i}}{\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}} \right $	$\left \frac{\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot u(x_i)}{\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot u(x_i)} \right $
Ciśnienie (p)	$8.8 \cdot 10^{-7}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$
Stosunek objętości do powierzchni komory (V/A)	0.396	0.075
Pochodna stężenia dla $t=0$, model c_{exp} (dC_{exp}/dt)	0.603	0.879
Temperatura (T)	$2.9 \cdot 10^{-4}$	0.045

Z Tab. A.3 jednoznacznie wynika, że kształt przebiegu czasowego stężenia oraz dokładność dopasowania do niego funkcji analitycznej ma krytyczny wpływ na wartość niepewności wyznaczanego strumienia. Tym ważniejszy staje się wybór modelu narostu stężenia pod komorą opisany w poprzedniej sekcji. Dokładność pomiaru temperatury i ciśnienia ma najmniejszy wpływ na niepewność strumienia, co zwłaszcza w przypadku ciśnienia zdaje się pozostawać w sprzeczności z faktem ogromnego wpływu jego wartości na strumień. Należy jednak pamiętać, że prawo propagacji jest formułą analityczną wyrażającą wpływ poszczególnych czynników występujących w zależności funkcyjnej opisującej strumień na jego niepewność. Nie bierze ono pod uwagę efektów fizycznych wpływających na strumień, opisanych w poprzedniej sekcji.

Niepewność wyznaczenia składu izotopowego CO₂ w strumieniu zależy jedynie od stężenia i jego sygnatury izotopowej. Na przestrzeni lat do badań składu izotopowego strumienia CO₂ z gleby w Krakowie wykorzystywano różne metody (Rozdział 4.3). W przypadku pomiarów z wykorzystaniem szklanych kuwet stężenie i skład izotopowy CO₂ oznaczano w analizach laboratoryjnych, z których zarówno chromatografia gazowa, jak i spektrometria mas poprzedzona ekstrakcją kriogeniczną są obarczone niepewnością: dokładności pomiarowe odpowiednio wynoszą 0.2 ppm i 0.1 ‰. Analiza formuły prawa propagacji dla dwupunktowego izotopowego bilansu masy pozwoliła na zbadanie wpływu wartości poszczególnych składników bilansu na niepewność $\delta^{13}\text{C}$. Zależności te przedstawiono na Rys. A.7.



Rys. A.7. Zależności funkcyjne pomiędzy niepewnością oznaczenia składu izotopowego strumienia i a) różnicą stężeń w kuwetach, b) składem izotopowym CO₂ w próbce atmosferycznej i c) składem izotopowym CO₂ w próbce pobieranej po pomiarze strumienia. Należy zwrócić uwagę na różnice skali osi pionowej.

Z zależności analitycznych przedstawionych powyżej wynika, iż krytyczny wpływ na niepewność oznaczenia składu izotopowego strumienia ma wartość różnicy stężeń CO₂ w pobranych próbkach powietrza. Akceptowalne wartości niepewności osiągane są przy różnicy stężeń ponad 200 ppm. Wymóg jak największej różnicy stężeń w próbkach wiąże się z dłuższym czasem pomiaru komorowego niż w przypadku pomiaru samego strumienia, zwłaszcza zimą, kiedy narost stężenia pod komorą jest bardzo powolny. Z tego samego powodu zimowe wartości $\delta^{13}C_{src}$ obarczone są 2-3 razy większą niepewnością niż otrzymane w cieplejszych sezonach. Wpływ niepewności poszczególnych składników bilansu masy na wartość niepewności $\delta^{13}C$ w strumieniu w pomiarach sezonowej zmienności strumienia przedstawiono w Tab. A.4.

Tab. A.4. Analiza niepewności składu izotopowego CO₂ emitowanego z gleby wyznaczanego za pomocą dwupunktowego bilansu masy (równanie 3.4). Dane pochodzą z pomiarów *in situ*.

Składnik x_i	$\left \frac{\frac{\partial \delta_{src}}{\partial x_i}}{\sum_i \frac{\partial \delta_{src}}{\partial x_i}} \right $	$\left \frac{\frac{\partial \delta_{src}}{\partial x_i} \cdot u(x_i)}{\sum_i \frac{\partial \delta_{src}}{\partial x_i} \cdot u(x_i)} \right $
Stężenie CO ₂ atmosferyczne (C_a)	0.013	0.012
Stężenie CO ₂ w komorze po pomiarze (C_{mix})	0.007	0.006
Skład izotopowy atmosferycznego CO ₂ ($\delta^{13}C_{atm}$)	0.311	0.245
Skład izotopowy CO ₂ po wzroście stężenia pod komorą ($\delta^{13}C_{mix}$)	0.669	0.737

W przypadku pomiarów za pomocą analizatora Picarro skład izotopowy emitowanego z gleby CO₂ oznaczany jest za pomocą wykresu Keelinga (Rys. 3.4). Niepewność $\delta^{13}C_{src}$ jest równa niepewności wyrazu wolnego w dopasowaniu liniowym do danych pomiarowych.

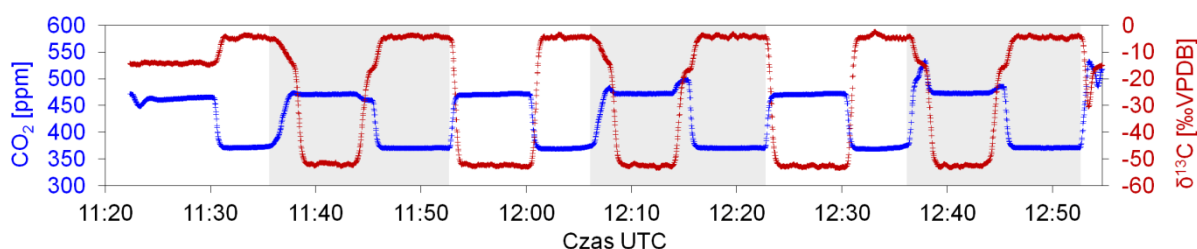
Niepewność pomiaru zarówno strumienia CO₂ z gleby, jak i jego składu izotopowego wyznaczana za pomocą prawa propagacji wiąże się jedynie z dokładnością instrumentów wykorzystanych do pomiarów wielkości wchodzących w skład równań służących do ich obliczenia (równania 4.1 i 3.4 odpowiednio dla strumienia CO₂ i jego składu izotopowego). W przypadku systemu trójkomorowego sytuacja jest bardziej złożona: strumień CO₂ uzyskiwany tą metodą reprezentuje wartość średnią z obszaru, na którym zainstalowane są komory. Strumień z każdej z komór obarczony jest indywidualną niepewnością pomiarową. W związku z tym niepewność średniej wartości strumienia z systemu trójkomorowego stanowi sumę geometryczną niepewności wyznaczanej z prawa propagacji oraz odchylenia standardowego średniej (z uwzględnieniem obciążenia estymatora związanego z małą próbą statystyczną) i reprezentuje raczej stopień niehomogeniczności strumienia niż niepewność instrumentalną.

Aneks B. Uwagi uzupełniające na temat metody REA

B.1. Testy układu REA-AGH

Układ do pomiarów akumulacji wirów wykorzystywany na stanowisku REA-AGH został pierwotnie zaprojektowany do pomiarów strumienia aerozoli w ekosystemie leśnym na stacji Hyytiälä w Finlandii [Gaman i in., 2004]. Układ pneumatyczny i elektroniczny zostały zbudowane na podstawie systemu REA działającego na Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu [Chojnicki i in., 2010b]. Pomimo że do pomiarów strumienia CO₂ preferowana jest metoda kowariancji wirów, wybrano metodę REA z nadzieją wykonywania pomiarów składu izotopowego CO₂ w strumieniu netto. Próby takich badań przeprowadzano łącząc metodę kowariancji wirów do pomiaru strumienia i akumulacji wirów ze spektrometrem masowym jako analizatorem do pomiaru składu izotopowego [Ruppert i in., 2012].

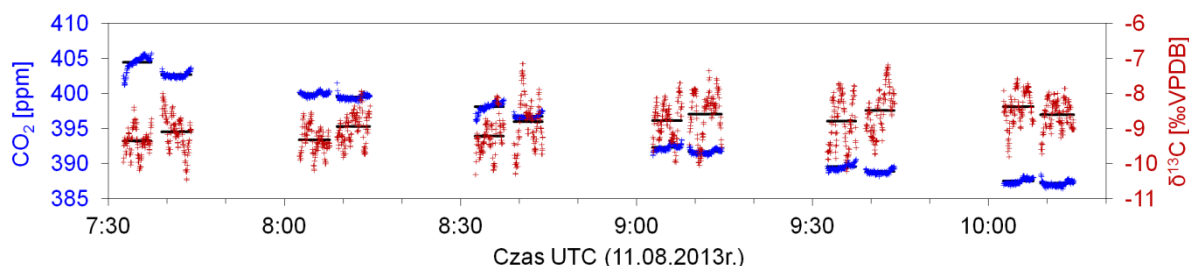
Po zbudowaniu przeprowadzono szereg testów sprawdzających szczelność układu pneumatycznego i działanie oprogramowania sterującego systemem. W warunkach laboratoryjnych wiatromierz zainstalowano na wysokości 2 metrów nad ziemią na statywie geodezyjnym. Do zaworów „up” i „dw” podpięto powietrzne standardy izotopowe CO₂. Otrzymując sygnał z wiatromierza o ruchu powietrza w górę lub w dół układ pobierał próbkę z butli odpowiednio o wyższym lub niższym stężeniu. Różnica stężenia w butlach była dużo większa niż możliwa do uzyskania w naturalnych warunkach. Zapis stężenia i składu izotopowego CO₂ mierzonego przez analizator w czasie jednego z testów przedstawiono na Rys. B.1.



Rys. B.1. Zapis stężenia CO₂ i jego składu izotopowego podczas testu laboratoryjnego szczelności układu REA. Obszar szary i biały odpowiada dwóm zestawom worków.

W powyższym teście naprzemiennie napełniane i analizowane były dwa zestawy worków: pierwszy rozpoczyna o godzinie 11:23, najpierw z siedmiominutową analizą worka „up” a następnie przez kolejne 7 minut „dw”. Po nim rozpoczyna się pomiar stężenia CO₂ w drugim zestawie worków. Standardy gazowe wykorzystane w teście miały odmienne zarówno stężenie (354 i 438 ppm) jak i skład izotopowy (–51 i –1.5‰), dzięki czemu możliwe było łatwe zaobserwowanie wszelkich niepożądanych efektów. Na powyższym wykresie można zauważyć opóźnienie czasowe analizatora po przełączeniu portu wejściowego pomiędzy workami: przez pierwsze dwie minuty w celi pomiarowej i układzie rurek łączących worki z analizatorem znajduje się powietrze z poprzedniego pomiaru. W późniejszych półautomatycznych obliczeniach stężenia to opóźnienie zostało uwzględnione. Wytrzymałość worków biorących udział w teście była zdecydowanie zbyt niska – w jednym z zestawów worków „up” zaczął być nieszczelny już po drugim napełnieniu co objawiło się stopniowo wzrastającymi skokami stężenia przy przełączaniu zaworów z powodu zasysania powietrza z laboratorium. Obserwacja ta zaowocowała kolejnymi generacjami coraz skuteczniej uszczelnianych worków. W końcowej formie nowy tedlarowy worek zanim zostaje podłączony do układu REA zostaje obklejony srebrną taśmą i dodatkowo uszczelniony w miejscu gdzie jest zawór a następnie za pomocą gumowych linek zamocowany w walizce.

W warunkach *in situ* różnice stężenia i składu izotopowego CO₂ pomiędzy próbkami „up” i „dw” są bardzo małe (Rys. 5.16). Analogiczny do powyższego zapis z analizatora z pomiarów rzeczywistych strumienia przedstawiono na Rys. B.2. Efekty związane z przełączaniem zaworów i odcinki czasu kiedy analizowane jest powietrze atmosferyczne zostały wycięte. Ze względu na niejednorodny przebieg stężenia pierwszy cykl został odrzucony. Różnice stężeń pomiędzy workami wynoszą tu od 0.37 ppm (cykl ostatni) do 1.79 ppm (cykl trzeci). Skład izotopowy różni się pomiędzy nimi o 0.18 – 0.4‰. Taka różnica jest na progu precyzji 5minutowej średniej ruchomej podanej przez producenta (Tab. 4.1). Jeżeli przyjąć tę precyzję 0.3‰ jako niepewność instrumentalną pomiaru to wartości średnie δ¹³C „up” i „dw” są statystycznie nierozróżnialne (ze względu na dużą ilość danych odchylenie standardowe średniej jest bardzo małe więc nie stanowi miarodajnej metody szacowania niepewności pomiaru). Precyzja pomiarów analizatora jest więc zbyt mała by można było wykorzystać go do wiarygodnych pomiarów składu izotopowego strumienia.

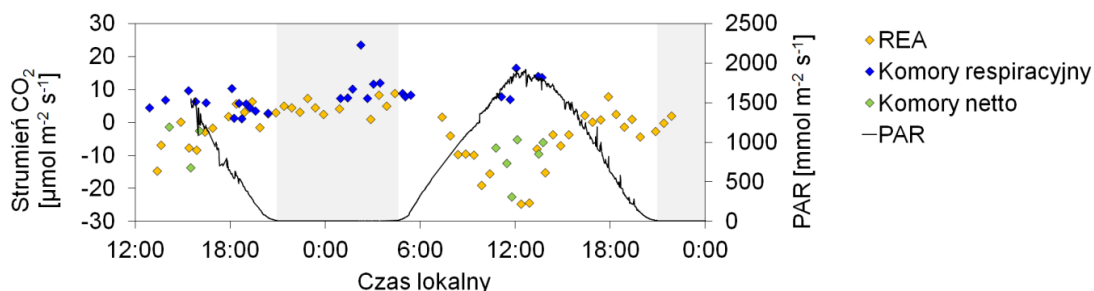


Rys. B.2. Zapis stężenia i składu izotopowego CO₂ podczas typowego pomiaru strumienia metodą REA. Kolorem czarnym zaznaczono wartości średnie CO₂ i δ¹³C.

B.2. Porównanie z pomiarami komorowymi

Podczas kampanii pomiarowej krótkoterminowej zmienności strumienia CO₂ z Błoni Krakowskich 1-3 lipca 2013 r. jednocześnie prowadzono pomiary strumienia CO₂ netto metodą REA i metodą komorową (Rys. 6.6). Część pomiarów komorowych zawierała się w obszarze źródłowym, co przy braku innych niż gleba i porastająca ją trawa źródeł CO₂ umożliwiło porównanie obu strumieni. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na Rys. B.3.

Wartości średnie strumienia CO₂ netto mierzonego za dnia różnymi metodami zgadzają się ze sobą w granicach jednego odchylenia standardowego średniej. Nocą strumień CO₂ netto był nieznacznie niższy od mierzonego metodą komorową. Obie metody produkują więc porównywalne wyniki pomiarów.



Rys. B.3. Porównanie strumienia CO₂ mierzonego metodą REA i za pomocą komór w obrębie obszaru źródłowego. Zaznaczono także przebieg natężenia promieniowania aktywnego fotosyntetycznie PAR i granice dnia i nocy.

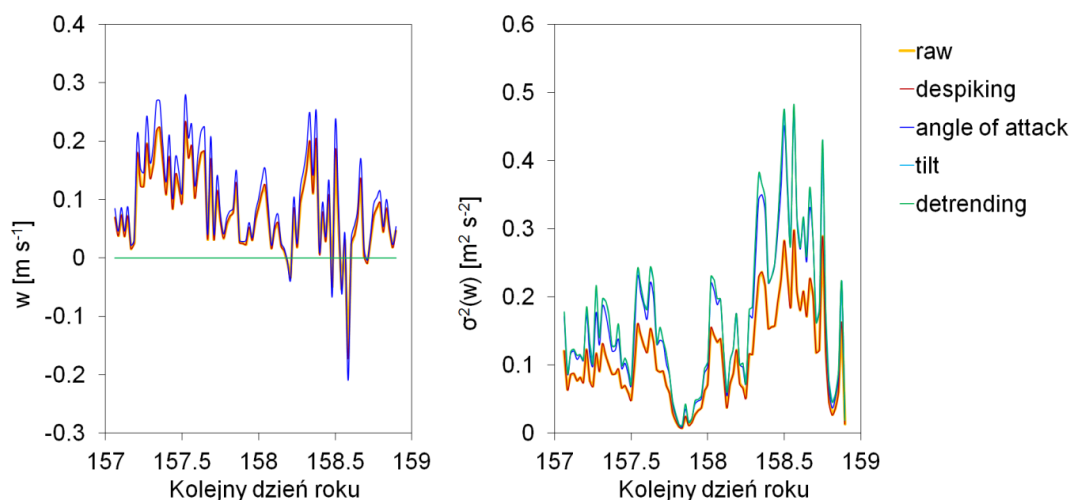
B.3. Poprawki do obliczeń strumienia CO₂ netto

Metody z rodziny kowariancji wirów, proste ideowo, w praktyce obarczone są szeregiem problemów. Część z nich, jak np. wpływ masztu pomiarowego na pole wiatru rozwiązuje się poprzez ostrożne planowanie rozstawienia urządzeń pomiarowych (np. *Burba i Anderson, 2010*). Część można uwzględnić poprzez równania analityczne na poprawki, do rozwiązania innych potrzeba dodatkowych pomiarów. Obliczenia związane z poprawkami wykonywane były automatycznie przez program analizy danych Eddy Pro lub zaimplementowane w oprogramowaniu sterującym układem REA, nie będą więc one szczegółowo omawiane a jedynie zasygnalizowane. Do najważniejszych poprawek, wpływających na statystyki pionowej składowej prędkości wiatru, należą:

- 1) Odrzucenie błędnych wartości spowodowanych nieprawidłowościami instrumentalnymi (ang. *despiking*). Takie wartości poważnie modyfikują statystyki a zbyt częste ich występowanie może sygnalizować problemy sprzętowe. Wykrywanie i usuwanie takich wartości można wykonywać np. poprzez ustanowienie przedziału realnych wartości jakie może przyjmować dana zmienna lub porównywanie pojedynczych danych z odchyleniem standardowym z ruchomego kilkuminutowego okna czasowego [*Burba i Anderson, 2010*].
- 2) Korekta wynikająca z budowy wiatromierza (ang. *angle-of-attack correction*) Jeżeli wiatr wieje pod dużym kątem do poziomu, rama wiatromierza zaburza jego ruch [*Nakai i Shimoyama, 2012*].
- 3) Obrót układu współrzędnych tak by spełnić wymóg zerowania wartości średniej pionowej prędkości wiatru w danym przedziale czasowym (ang. *tilt correction*). Jeżeli nie jest on spełniony, wartość pionowej prędkości wiatru zaburzą pozostałe dwa komponenty wektora prędkości. Istnieje szereg metod za pomocą których można go dokonać w zależności od specyfiki stanowiska pomiarów [*Burba i Anderson, 2010*]. Oprogramowanie sterujące systemem REA posiada zaimplementowany obrót układu współrzędnych tak by rozdział mechaniczny prób powietrza nie był obciążony opisanym błędem.

- 4) Wykrycie i korekta krótkoterminowej zmienności (ang. *detrending*). Podstawowym sposobem obliczenia wartości średniej z danego przedziału czasowego jest uśrednianie blokowe – za pomocą średniej arytmetycznej. Może się jednak zdarzyć sytuacja, że na tle fluktuacji pojawia się trend rosnący lub malejący. Uśrednianie blokowe może wtedy prowadzić do przeszacowania obliczanych strumieni i należy uwzględnić trend w obliczeniach [Burba i Anderson, 2010].

Wpływ opisanych poprawek na średnią pionową prędkość wiatru w i jej wariancję $\sigma^2(w)$ został zobrazowany na Rys. B.4. Największy wpływ na prędkość wiatru ma obrót układu współrzędnych, który ma na celu minimalizację jej wartości. Wartości pionowej składowej prędkości w po tej poprawce są rzędu $10^{-16} \text{ m s}^{-1}$. Na wartość wariancji największy wpływ ma natomiast poprawka związana z konstrukcją wiatromierza, zwiększająca wariancję o około 40%.



Rys. B.4. Wartość półgodzinnej średniej pionowej składowej prędkości wiatru w oraz jej wariancji po kolejnych poprawkach: *raw* – surowe dane, *despiking* – procedura opisana w podpunkcie 1), *angle of attack* – w podpunkcie 2), *tilt* – w podpunkcie 3), *detrending* – w podpunkcie 4).

Literatura

- Ainsworth E.A., Long S.P., 2005. What have we learned from 15 years of free-air CO₂ enrichment (FACE)? A meta-analytic review of the responses of photosynthesis, canopy properties and plant production to rising CO₂. *New Phytol.* 165, 351-372.
- Albanito F., McAllister J.L., Cescatti A., Smith P., Robinson D., 2012. Dual-chamber measurements of $\delta^{13}\text{C}$ of soil-respired CO₂ partitioned using a field-based three end-member model. *Soil Biol. Biochem.* 47, 106-115.
- Alin S.R., Rasera M., Salimon C.I., Richey J.E., Holtgrieve G.W., Krusche A.V., Snidvongs A., 2011. Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets. *J. Geophys. Res.* 116(G01009), 1-17.
- Amman C., Meixner F.X., 2002. Stability dependence of the relaxed eddy accumulation coefficient for various scalar quantities. *J. Geophys. Res.* 107(D8), 4071(1-9).
- Amundson R., Stern L., Baisden T., Wang Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂. *Geoderma* 82, 83-114.
- Aspetsberger F., Huber F., Kargl S., Scharinger B., Peduzzi P., Hein T., 2002. Particulate organic matter dynamics in a river floodplain system: impact of hydrological connectivity. *Arch. Hydrobiol.* 156, 23-42.
- Atomic Weights of the Elements: Review 2000 (IUPAC Technical Report). Prepared for publication by J.R. De Laeter, J.K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor. *Pure Appl. Chem.* 75(6), 737-73, 2003.
- Aucour A.-M., Sheppard S.M.F., Savoye R., 2003. $\delta^{13}\text{C}$ of fluvial mollusk shells (Rhône River): A proxy for dissolved inorganic carbon? *Limnol. Oceanogr.* 48(6), 2186-2193.
- Bahn M., Schmitt M., Siegwolf R., Richter A., Brüggemann N., 2009. Does photosynthesis affect grassland soil-respired CO₂ and its carbon isotope composition on a diurnal timescale? *New Phytol.* 182(2): 451-460.
- Bartyzel J., Nęcki J.M., Zięba D., Różański K., Gąsiorek M., 2013. Uptake of atmospheric hydrogen by soils: a case study from southern Poland. *Eur. J. Soil Sci.* 64, 597-609.
- Bokwa A., 2009. Miejska wyspa ciepła na tle naturalnego zróżnicowania termicznego obszaru położonego we wklęsłej formie terenu (na przykładzie Krakowa). *Prace Geograficzne* 122, 111-132.
- Bornemann F., 1920. Kohlensäure und Pflanzenwachstum. *Mitt. Dtsch. Landwirtschaft.-Ges.* 35:363.
- Bowling D.R., Delany A.C., Turnipseed, Baldocchi D.D., Monson R.K., 1999. Modification of the relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts. *J. Geophys. Res.* 104(D8), 9121-9133.
- Bowling D.R., Pataki D.E., Randerson J.T., 2008. Carbon isotopes in terrestrial ecosystem pools and CO₂ fluxes. *New Phytol.* 178, 24-40.
- Briber B.M., Hutya L.R., Dunn A.L., Raciti S.M., Munger J.W., 2013. Variations in atmospheric CO₂ mixing ratios across a Boston, MA urban to rural gradient. *Land* 2, 304-327.
- Brut A., Legain D., Durand P., Laville P., 2004. A relaxed eddy accumulator for surface flux measurements on ground-based platforms and aboard research vessels. *J. Atmos. Ocean. Tech.* 21, 411-427.
- Büns Ch., Kuttler W., 2012. Path-integrated measurements of carbon dioxide in the urban canopy layer. *Atmos. Environ.* 46, 237-247.
- Burba G., Anderson D., 2010. A brief practical guide to eddy covariance flux measurements: principles and workflow examples for scientific and industrial applications. LI-COR Biosciences.
- Businger J.A., Oncley S.P., 1990. Flux measurement with conditional sampling. *J. Atmos. Ocean. Tech.* 7, 349-352.
- Byrt C. S., Grof C. P. L., Furbank R. T., 2011. C4 plant as biofuel feedstocks: optimizing biomass production and feedstock quality from a lignocellulosic perspective. *Plant Biol.* 53: 120-135.

- Canadell J.G., Ciais P., Dhakal S., Le Quere C., Patwardhan A., Raupach M.R., 2009. The human perturbation of the carbon cycle. UNESCO-SCOPE-UNEP Policy Briefs Series: The Global Carbon Cycle 2, ISSN 1998-0477.
- Chichagova O.A., Cherikinsky A.E., 1993. Problems in radiocarbon dating of soils. *Radiocarbon* 35(3), 351-362.
- Chojnicki B., Michalak M., Acosta M., Juszczak R., Augustin J., Drösler M., Olejnik J., 2010a. Measurements of carbon dioxide fluxes by chamber method at the Rzecin wetland ecosystem, Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 19 (2), 283-291.
- Chojnicki B., Siedlecki P., Rinne J., Urbaniak M., Juszczak R., Olejnik J., 2010b. The methane emission measurements using relaxed eddy technique – preliminary results from Rzecin wetland. *Acta Agrophysica* 179, 102-112.
- Churkina G., 2012. Carbon cycle of urban ecosystems. In *Carbon Sequestration in Urban Ecosystems*, R. Lal and B. Augustin (eds.), Springer Science+Business Media B.V.
- Crawford B., Christen A., 2015. Spatial source attribution of measured urban eddy covariance CO₂ fluxes. *Theor. Appl. Climatol.* 119, 733-755.
- Darenova E., Pavelka M., Janous D., 2011. Effect of measurement time of the day on the relationship between temperature and soil CO₂ efflux. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* LIX, 6, 127-134.
- Davidson E.A., Savage K., Verchot L.V., Navarro R., 2002. Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration. *Agr. Forest Meteorol.* 113, 21-37.
- Desjardins R.L., 1977. Description and evaluation of a sensible heat flux detector. *Bound.-Lay. Meteorol.* 11, 147-154.
- Dlugokencky E.J., Lang P.M., Mund J.W., Crotwell A.M., Crotwell M.J., Thoning K.W., 2016. Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968-2015, Version: 2016-08-30. Path: ftp://afgp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/co2/flask/surface/.
- Dong Y., Zhang S., Qi Y., Chen Z., Geng Y., 2000. Fluxes of CO₂, N₂O and CH₄ from a typical temperate grassland in inner Mongolia and its daily variation. *Chinese Science Bulletin* 45(17), 1590-1594.
- EDGAR v4.2. European Commission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL). Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.2. <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>, 2011.
- Fang C., Moncrieff J.B., 2001. The dependence of soil CO₂ efflux on temperature. *Soil Biol. Biochem.* 33, 155-165.
- Farquhar G.D., Ehleringer J.R., Hubick K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annu. Rev. Plant Phys.* 40: 503-537.
- Feigenwinter Ch., Vogt R., Christen A., 2012. Eddy covariance measurements over urban areas, in *Eddy covariance: a practical guide to measurement and data analysis*, M. Aubinet, T. Vesala, D. Papale ed., Springer.
- Foken T., Aubinet M., Leuning R., 2012. The Eddy Covariance Method. In *Eddy Covariance: a Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, M. Aubinet, T. Vesala, D. Papale ed., Springer.
- Fortuniak K., 2009. Funkcja śladu i obszar źródłowy strumieni turbulencyjnych – podstawy teoretyczne i porównanie wybranych algorytmów na przykładzie Łodzi. *Prace geograficzne zeszyt* 122, 9-22.
- Fortuniak K., 2010. Radiacyjne i turbulencyjne składniki bilansu cieplnego terenów zurbanizowanych na przykładzie Łodzi. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź.
- Gaman A., Rannik U., Aalto P., 2004. Relaxed eddy accumulation system for size-resolved aerosol particle flux measurements. *J. Atmos. Ocean. Tech.* 21, 933-943.

Gash J.H.C., 1986. A note on estimating the effect of a limited fetch on micrometeorological measurements in the atmospheric surface layer. *Bound.-Lay. Meteorol.* 35, 409-413.

Gioli B., Toscano P., Lugato E., Matese A., Miglietta F., Zaldei A., Vaccari F.P., 2012. Methane and carbon dioxide fluxes and source partitioning in urban areas: The case study of Florence, Italy. *Environ. Pollut.* 164, 125-131.

Gliński J., Stępniewski W., Łabuda S., 1983. Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym. *Problemy Agrofizyki* 39. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław.

Global Carbon Budget 2015, by C Le Quéré, R Moriarty, RM Andrew, JG Canadell, S Sitch, JI Korsbakken, P Friedlingstein, GP Peters, RJ Andres, TA Boden, RA Houghton, JI House, RF Keeling, P Tans, A Arneeth, DCE Bakker, L Barbero, L Bopp, J Chang, F Chevallier, LP Chini, P Ciais, M Fader, R Feely, T Gkritzalis, I Harris, J Hauck, T Ilyina, AK Jain, E Kato, V Kitidis, K Klein Goldewijk, C Koven, P Landschützer, SK Lauvset, N Lefèvre, A Lenton, ID Lima, N Metzl, F Millero, DR Munro, A Murata, JEMS Nabel, S Nakaoka, Y Nojiri, K O'Brien, A Olsen, T Ono, FF Pérez, B Pfeil, D Pierrot, B Poulter, G Rehder, C Rödenbeck, S Saito, U Schuster, J Schwinger, R Séférian, T Steinhoff, BD Stocker, AJ Sutton, T Takahashi, B Tilbrook, IT van der Laan-Luijkx, GR van der Werf, S van Heuven, D Vandemark, N Viovy, A Wiltshire, S Zaehle, and N Zeng (2015), *Earth System Science Data*, DOI:10.5194/essd-7-349-2015.

Gorczyca Z., 2003. Badania zmienności składu izotopowego strumienia glebowego dwutlenku węgla do atmosfery na obszarze Polski południowej. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Kazimierza Różańskiego na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków 2003.

Gorczyca Z., Różański K., Kuc T., Michalec B., 2003. Seasonal variability of the soil CO₂ flux and its isotopic composition in southern Poland. *Nukleonika* 48(4): 187-196.

Grimmond C.S.B., Salmond J.A., Oke T.R., Offerle B., Lemonsu A., 2004. Flux and turbulence measurements at a densely built-up site in Marseille: Heat, mass (water and carbon dioxide), and momentum. *J. Geophys. Res.* 109, D24101, 1-19.

Grönholm T., Aalto P., Hiltunen V., Rannik U., Rinne J., Laakso L., Hyvönen S., Vesala T., 2007. Measurements of aerosol particle dry deposition velocity using the relaxed eddy accumulation technique. *Tellus* 59B, 381-386.

Grönholm T., Haapanala S., Launiainen S., Rinne J., Vesala T., Rannik U., 2008. The dependence of the β coefficient of REA system with dynamic deadband on atmospheric conditions. *Environ. Pollut.* 152, 597-603.

GUS, 2014. Powierzchnia i ludność w przekroju terytorialnym w 2014 r. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.

Guy RD., Fogel M.L., Berry J.A., 1993. Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon. *Plant Physiol.* 101: 37-47.

Hammerle A., Haslwanter A., Schmitt M., Bahn M., Tappeiner U., Cernusca A., Wohlfahrt G., 2007. Eddy covariance measurements of carbon dioxide, latent and sensible energy fluxes above a meadow on a mountain slope. *Bound.-Lay. Meteorol.* 122(2), 397-416.

Helfter C., Famulari D., Phillips G.J., Barlow J.F., Wood C.R., Grimmond C.S.B., Nemitz E., 2011. Controls of carbon dioxide concentrations and fluxes above central London. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1913-1928.

Hersterberg R., Siegenthaler U., 1991. Production and stable isotopic composition of CO₂ in a soil near Bern Switzerland. *Tellus* 43B 197-205.

Hicks B.B., McMillen R.T., 1984. A simulation of the eddy accumulation method for measuring pollutant fluxes. *J Clim. Appl. Meteorol.* 23, 637-643.

Hiller R., McFadden J., Kljun N., 2011. Interpreting CO₂ fluxes over a suburban lawn: the influence of traffic emissions. *Bound.-Lay. Meteorol.* 138, 215-230.

Horst T.W., Weil J.C., 1992. Footprint estimation for scalar flux measurements in the atmospheric surface layer. *Bound.-Lay. Meteorol.* 59, 279-296.

- Hsieh C.-I., Katul G., Chi T., 2000. An approximate analytical model for footprint estimation of scalar fluxes in thermally stratified atmospheric flows. *Adv. Water Resour.* 23, 765-772.
- Hutchinson, G.L., Livingston G.P., 2001. Vents and seals in non-steady-state chambers for measuring gas exchange between soil and the atmosphere. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 675-682.
- Hutchinson, G.L., Mosier, A.R., 1981. Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 311-316.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Reporting Instructions (Volume 1), 1996.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) Fifth Assessment Report: Climate Change 2013.
- Jasek A, Zimnoch M, Gorczyca Z, Smula E, Rozanski K., 2014. Seasonal variability of soil CO₂ flux and its carbon isotope composition in Krakow urban area, Southern Poland. *Isotopes Environ. Health Stud.* 50(2): 143-155. Epub 2014 Jan 20. DOI: 10.1080/10256016.2014.868455.
- Jasek A., Zimnoch M., Różański K., 2016. Skład izotopowy dwutlenku węgla w atmosferze Krakowa. *Acta Geographica Lodzensia* 104, 113-122.
- Järvi L., Rannik Ü., Mammarella I., Sogachev A., Aalto P.P., Kernonen P., Siivola E., Kulmala M., Vesala T., 2009. Annual particle flux observations over a heterogeneous urban area. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7847-7856.
- Jeleń D., 2012. Antropogeniczny dwutlenek węgla w atmosferze Krakowa. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Kazimierza Różańskiego w Katedrze Fizyki Środowiska, Kraków.
- Jones S.K., Rees R.M., Skiba U.M., Ball B.C., 2005. Greenhouse gas emissions from a managed grassland. *Global Planet. Change* 47, 201-211.
- Kaiser E., Arscott D.B., Tockner K., Sulzberger B., 2004. Sources and distribution of organic carbon and nitrogen in the Tagliamento River, Italy. *Aquat. Sci.* 66, 103-116.
- Karpacz E., 2012. „Oplakane czasy” – epidemia dżumy w Krakowie w latach 1707-1710. Przyczynek do badań nad upadkiem królewskiego miasta. *Folia Historica Cracoviensia* vol. XVII, 239-256.
- Keeling C.D., 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 322-334, 1958.
- Keeling C.D., Piper S.C., Whorf T.P., Keeling R.F., 2011. Evolution of natural and anthropogenic fluxes of atmospheric CO₂ from 1957 to 2003. *Tellus* 63B, 1-22.
- Klimat Krakowa w XX wieku. D. Matuszko (red.), Wydawnictwo Instytutu Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego 2007.
- Klimat miast Europy Środkowej a globalne zmiany klimatu. Dzień otwarty projektu: 9.09.2015, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie; strona projektu: <http://www.klimat.geo.uj.edu.pl/urbanclimate/>.
- Kljun N., Calanca P., Rotach M.W., Schmid H.P., 2004. A simple parametrisation for flux footprint predictions. *Boundary-Layer Met.* 112, 503-523.
- Kljun N., Calanca P., Rotach M.W., Schmid H.P., 2015. A simple two-dimensional parametrisation for Flux Footprint Prediction (FFP). *Geosci. Model Dev.* 8, 3695-3713.
- Koerner B., Klopatek J., 2002. Anthropogenic and natural CO₂ emission sources in an arid urban environment. *Environ. Pollut.* 116, S45-S51.
- KOBiZE, 2011. Wartości opałowe i wskaźniki emisji CO₂ w roku 2008 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2011. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami.
- Kondo F., Tsukamoto O., 2007. Air-sea CO₂ flux by eddy covariance technique in the equatorial Indian Ocean. *J. Oceanogr.* 63, 449-456.

- Kormann R., Meixner F.X., 2001. An analytical footprint model for non-neutral stratification. *Bound.-Lay. Meteorol.* 99, 207-224.
- Kuc T., Zimnoch M., 1998. Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (Southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition. *Radiocarbon* 40(1), 417-423.
- Kuc T., Rozanski K., Zimnoch M., Necki J.M., Korus A., 2003. Anthropogenic emissions of CO₂ and CH₄ in an urban environment. *Appl. Energ.* 75, 193-203.
- Kurppa M., Nordbo A., Haapanala S., Järvi L., 2015. Effect of seasonal variability and land use on particle number and CO₂ exchange in Helsinki, Finland. *Urban Climate* 13, 94-109.
- Kutzbach L., Schneider J., Sachs T., Giebels M., Nykänen H., Shurpali N.J., Martikainen P.J., Alm J., Wilmking M., 2007. CO₂ flux determination by closed-chamber methods can be seriously biased by inappropriate application of linear regression. *Biogeosciences* 4, 1005-1025.
- Leclerc M.Y., Shen S., Lamb B., 1997. Observations and large-eddy simulation modeling of footprints in the lower convective boundary layer. *J. Geophys. Res. Atmos.* 102 (D8), 9323-9334.
- Lichtfouse, E., Lichtfouse, M., Jaffrezic, A., 2003. $\delta^{13}\text{C}$ values of grasses as a novel indicator of pollution by fossil-fuel-derived greenhouse gas CO₂ in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* 37(1), 87-89.
- Livingston G. P., Hutchinson G. L., 1995. Enclosure-based measurement of trace gas exchange: Applications and sources of error. p. 14-51 in P. Matson and R. C. Harris (ed.) *Biogenic trace gases: Measuring emissions from soil and water*. Blackwell Science Ltd., Oxford, England.
- Livingston G.P., Hutchinson G.L., Spitalian K., 2006. Trace gas emission in chambers: a non-steady-state diffusion model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1459-1469.
- Lloyd J., Taylor J.A., 1994. On the temperature dependence of soil respiration. *Func. Ecol.* 8, 315-323.
- Long H., Vihermaa L., Waldron S., Hoey T., Quemina S., Newton J., 2015. Hydraulics are a first-order control on CO₂ efflux from fluvial systems. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 120, 1912-1922.
- Lundegårdh, H. 1922. Neue Apparate zur Analyse des Kohlensäuregehalts der Luft. *Biochem. Z.* 131, 109.
- Luo Y., Zhou X., 2006. *Soil respiration and the environment*, Elsevier.
- Lüthi, D., et al. 2008. EPICA Dome C Ice Core 800KYr Carbon Dioxide Data. IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology Data Contribution Series # 2008-055. NOAA/NCDC Paleoclimatology Program, Boulder CO, USA, accessed from the Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.
- Magliulo V., Toscano P., Grimmond C.S.B., Kotthaus S., Järvi L., Setälä H., Lindberg F., Vogt R., Staszewski T., Bubak A., Synnefa A., Santamouris M., 2014. Environmental measurements in BRIDGE case studies. In: *Understanding Urban Metabolism: A Tool for Urban Planning*, N. Chrysoulakis, E.A. de Castro, E.J. Moors eds., Routledge.
- Marron N., Plain C., Longdoz B., Epron D., 2009. Seasonal and daily time course of the ¹³C composition in soil CO₂ efflux recorded with a tunable diode laser spectrophotometer (TDLs). *Plant Soil* 318, 137-151.
- Matuszko D., 2000. Long term observation of cloud cover in Cracow (1792-1999), *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, Prace Geograficzne* 107, 243-250.
- Mauder M., Foken T., 2011. Documentation and Instruction Manual of the Eddy-Covariance Software Package TK3. *Arbeitsergebnisse* 46, Universität Bayreuth.
- Mielnick P.C., Dugas W.A., 2000. Soil CO₂ flux in a tallgrass prairie. *Soil Biol. Biochem.* 32, 221-228.
- Milne R., Mennim A., Hargreaves K., 2001. The value of the β coefficient in the relaxed eddy accumulation method in terms of fourth-order moments. *Bound.-Lay. Meteorol.* 101, 359-373.

- Moore J., Jacobson A. D., 2015. Seasonally varying contributions to urban CO₂ in the Chicago, Illinois, USA region: Insights from a high-resolution CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ record. *Elementa: Science of the Anthropocene* 3: 000052, 1-17.
- Moriwaki R., Kanda M., 2004. Seasonal and diurnal fluxes of radiation, heat, water vapor and carbon dioxide over a suburban area. *J. Appl. Meteorol.* 43, 1700-1710.
- Moyano F.E., Kutsch W.L., Rebmann C., 2008. Soil respiration fluxes in relation to photosynthetic activity in broad-leaf and needle-leaf forest stands. *Agr. Forest Meteorol.* 148, 135-143.
- Nakano T., Shinoda M., 2015. Modeling gross primary production and ecosystem respiration in a semiarid grassland of Mongolia. *Soil Sci. Plant Nutr.* 61, 106-115.
- Nakai T., Shimoyama K., 2012. Ultrasonic anemometer angle of attack errors under turbulent conditions. *Agr. Forest Meteorol.* 162-163, 14-26.
- Nier A.O., 1947. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of Scientific Instruments* 19(6), 348-411.
- Nimick D.A., Gammons H.C., Parker S.R., 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: a review. *Chem. Geol.* 283, 3-17.
- Nordbo A., Järvi L., Haapanala S., Wood C.R., Vesala T., 2012. Fraction of natural area as main predictor of net CO₂ emissions from cities. *Geophys. Res. Lett.* 39, L2802, 1-5.
- Oke T.R., 2006. Initial guidance to obtain representative meteorological observations at urban sites. Instrument and observing methods (IOM), report no. 81, WMO/TD. No. 1250. World Meteorological Organization, Geneva.
- Ostródka L., Godłowska J., Hajto M., Krajny E., Rozwoda W., Wojtylak M., 2010. Określenie warunków anemologicznych dla obszaru Krakowa na podstawie danych z sieci obserwacyjno-pomiarowej IMGW. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Kraków 2010.
- Parkin T.B., Kaspar T.C., 2003. Temperature controls on diurnal carbon dioxide flux: Implications for estimating soil carbon loss. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 1763-1722.
- Pataki D.E., Bowling D.R., Ehleringer J. R., 2003. Seasonal cycle of carbon dioxide and its isotopic composition in an urban atmosphere: Anthropogenic and biogenic effects. *Journal of Geophysical Research* 108, D23, 4735, ACH8 1-8.
- Pawlak W., Fortuniak K., Siedlecki M., 2011. Carbon dioxide flux in the centre of Łódź, Poland – analysis of a 2-year eddy covariance measurement data set. *Int. J. Climatol.* 31, 232-243.
- Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Saltzman E., Stievenard M., 1999. *Nature* 399, 429-436.
- Pihlatie M.K., Pumpanen J., Rinne J., Ilvesniemi H., Simojoki A., Hari P., Vesala T., 2007. Gas concentration driven fluxes of nitrous oxide and carbon dioxide in boreal forest soil. *Tellus* 59B, 458-469.
- Pihlatie M.K., Christiansen J.R., Aaltonen H., Korhonen J.F.J., Nordbo A., Rasilo T., Benanti G., Giebels M., Helmy M., Sheehy J., Jones S., Juszczak R., Klefoth R., Lobo-do-Vale R., Rosa A.P., Schreiber P., Serca D., Vicca S., Wolf B., Pumpanen J., 2013. Comparison of static chambers to measure CH₄ emissions from soils. *Agr. Forest Meteorol.* 171-172, 124-136.
- Pirk N., Mastepanov M., Parmentier F.-J. W., Lund M., Crill P., Christensen T.R., 2016. Calculations of automatic chamber flux measurements of methane and carbon dioxide using short time series of concentrations. *Biogeosciences* 13, 903-912.
- Plan gospodarki niskoemisyjnej dla gminy miejskiej Kraków, 2015. Załącznik do uchwały nr XXVI/425/15 Rady Miasta Krakowa.
- Pociask-Karteczka J., 1994. Przemiany stosunków wodnych na obszarze Krakowa. *Prace geograficzne* z. 96, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego* MXXLIV, 1-38.

Policht-Latawiec A., Kapica A., 2013. Wpływ kopalni węgla kamiennego na jakość wody rzeki Wisły. *Rocznik Ochrona Środowiska Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska* tom 15, 2640-2651.

Prairie Y. T., Duarte C.M., 2007. Direct and indirect metabolic CO₂ release by humanity. *Biogeosciences* 4, 215-217.

Pumpanen J., Kolari P., Ilvesniemi H., Minkinen K., Vesala T., Niinistö S., Lohila A., Larmola T., Morero M., Pihlatie M., Janssens I., Yuste J.C., Grünzweig J.M., Reth S., Subke J.-A., Savage K., Kutsch W., Østreng G., Ziegler W., Anthoni P., Lindroth A., Hari P., 2004. Comparison of different chamber techniques for measuring soil CO₂ efflux. *Agr. Forest Meteorol.* 123, 159-176.

Raich J.W., Schlesinger W.H., 1992. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus* 44B, 81-89.

Rannik U., Sogachev A., Foken T., Göckede M., Kljun N., Leclerc M., Vesala T., 2012. Footprint analysis. Chapter 8 in *Eddy Covariance. A practical guide to measurement and data analysis*. Aubinet M., Vesala T., Papale D. ed. Springer 2012.

Raport o stanie miasta 2012. Urząd Miasta Krakowa, Wydział Rozwoju Miasta. Kraków, 2013.

Raymond P.A., Zappa C.J., Butman D., Bott T.L., Potter J., Mulholland P., Laursen A.E., McDowell W.H., Newbold D., 2012. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments* 2, 41-53.

Raymond P.A., Hartman J., Lauerwald R., Sobek S., McDonald C., Hoover M., Butman D., Striegl R., Mayorga E., Humborg Ch., Kortelainen P., Dürr H., Meybeck M., Ciais P., Guth P., 2013. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* 503, 355-359.

Revelle R., Suess H. E., 1957. Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of increase of atmospheric CO₂ during past decades. *Tellus* IX 1, 18-27.

Reynolds O., 1895. On the dynamical theory of incompressible viscous fluids and the determination of the criterion. *Philos. T. R. Soc. Lond. A* 186, 123-164.

Richet P., Bottinga Z., Javoy M., 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 65-110.

Riederer M., Serafimovich A., Foken T., 2014. Net ecosystem CO₂ exchange measurements by the closed chamber method and the eddy covariance technique and their dependence on atmospheric conditions. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 1057-1064.

Różański K., Nęcki J., Chmura L., Śliwka I., Zimnoch M., Bielewski J., Gałkowski M., Bartyzel J., Rosiek J., 2014. Anthropogenic changes of CO₂, CH₄, N₂O, CFCl₃, CF₂Cl₃, CCl₂FCClF₂, CHCl₃, CH₃CCl₃, CCl₄, SF₆ and SF₅CF₃ mixing ratios in the atmosphere over southern Poland. *Geol. Q.* 58(4): 673-684.

Ruppert J., Riederer M., Brand W.A., Foken T., 2012. Whole-air relaxed eddy accumulation for the measurement of isotope and trace gases. *Arbeitsergebnisse* Nr. 51, Bayreuth.

Schneider A., Friedl M. A., Potere D., 2009. A new map of global urban extent from MODIS satellite data. *Environ. Res. Lett.* 4, 044003 (11pp).

Schmid H. P., 1994. Source areas for scalars and scalar fluxes, *Bound.-Lay. Meteorol.* 67, 293-318.

Schulze E.D., Gash J., Freibauer A., Luyssaert S., Ciais P., 2009. An Assessment of the European Terrestrial Carbon Balance. *CarboEurope-IP report*, Jena, Germany.

Schüssler W., Neubert R., Levin I., Fischer N., Sonntag Ch., 2000. Determination of microbial versus root-produced CO₂ in an agricultural ecosystem by means of δ¹³CO₂ measurements in soil air. *Tellus* 52B, 909-918.

Smuła E., 2011. Analiza zmienności przestrzennej strumienia glebowego CO₂ na terenie Błoni w Krakowie. Praca inżynierska zrealizowana pod kierunkiem dr inż. M. Zimnocha w Zespole Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków.

- Soddy F., 1922. The origins of the conceptions of isotopes. Wykład noblowski, 12 grudnia 1922.
- Starkel L., 2001. Historia Doliny Wisły od ostatniego zlodowacenia do dziś. Polska Akademia Nauk, Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania, Monografie 2, Warszawa 2001.
- Stern L., Troy Baisden W., Amundson R., 1999. Processes controlling the oxygen isotope ratio of soil CO₂: Analytic and numerical modeling. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 63(6), 799-814.
- Stewart I.D., Oke T.R., 2012. Local Climate Zones for urban temperature studies. American Meteorological Society.
- Stępniewski W., Gliński J., 1984. Procesy transportu gazów w glebie i skład powietrza glebowego. *Problemy Agrofizyki* 42, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław.
- Still, C. J., J. A. Berry, G. J. Collatz, R. S. DeFries, 2003. Global distribution of C3 and C4 vegetation: Carbon cycle implications, *Global Biogeochem. Cycles*, 17(1), 1006, doi:10.1029/2001GB001807.
- Stuart B., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Tang J., Baldocchi D.D., Qi Y., Liukang X., 2003. Assessing soil CO₂ efflux using continuous measurements of CO₂ profile in soils with small solid-state sensors. *Agr. Forest Meteorol.* 118, 207-220.
- Tang X.L., Liu S.G., Zhou G.Y., Zhang D.Q., Zhou C.Y., 2006. Soil-atmospheric exchange of CO₂, CH₄, and N₂O in three subtropical forest ecosystems in southern China. *Glob. Change Biol.* 12, 546-560.
- Torowska J., 2006. Park im. dra Henryka Jordana w Krakowie. Wyd. Ośrodek Kultury im. C. K. Norwida, Kraków.
- Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., 2003. Emisja dwutlenku węgla w przemyśle cementowym. *Polityka Energetyczna* tom 6, Wyd. Instytut GSMiE PAN, Kraków, s. 367-375.
- Velasco E., Roth M., Tan S.H., Quak M., Nabarro S.D.A., Norford L., 2013. The role of vegetation in the CO₂ flux from a tropical urban neighborhood. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 10185-10202.
- Vesala, T., Järvi, L., Launiainen, S., Sogachev, A., Rannik, Ü., Mammarella, I., Siivola, E., Keronen, P., Rinne, J., Riikonen, A., Nikinmaa, E., 2008. Surface-atmosphere interactions over complex urban terrain in Helsinki, Finland. *Tellus* 60B, 188-199.
- Vogt R., Christen A., Rotach M.W., Roth M., Satyanarayana A.N.V., 2006. Temporal dynamics of CO₂ fluxes and profiles over a Central European city. *Theor. Appl. Climatol.* 84, 117-126.
- Wachniew P., 2006. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: the Vistula, Poland. *Chem. Geol.* 233, 293-308.
- Wagner S.W., Reicosky D.C., Alessi R.S., 1997. Regression models for calculating gas fluxes measured with a closed chamber. *Argon. J.* 89, 279-284.
- Wanninkhof R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.* 97(C5), 7373-7382.
- Werth M., Kuzyakov Y., 2010. ¹³C fractionation at the root-microorganisms-soil interface: A review and outlook for partitioning studies. *Soil Biology and Biogeochemistry* 42, 1372-1384.
- Węglarczyk S., 2012. Rozbudowa i testowanie układu komór statycznych do pomiaru strumienia i sygnatury izotopowej glebowego dwutlenku węgla. Praca magisterska wykonana pod kierunkiem dr inż. M. Zimnocha w Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków.
- WIOŚ, 2007. Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2006 roku, rozdział 3: Charakterystyka roku hydrologicznego. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie.
- WIOŚ, 2013. Ocena stanu jednolitych części wód powierzchniowych w województwie małopolskim w latach 2010-2012. Wydział Monitoringu Środowiska Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie.

Wojkowski J., 2008. Wpływ pokrycia i użytkowania terenu na kształtowanie się warunków termicznych w Krakowie. *Klimat i bioklimat miast*, K. Kłysik, J. Wibig, K. Fortuniak (red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2008.

Wohlfahrt G., Klumpp K., Soussana J.-F., 2012. Eddy covariance measurements over grasslands. In M. Aubinet et al. (eds.) *Eddy Covariance: A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer Atmospheric Sciences.

World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 2015.

Xu M., Qi Y., 2001. Spatial and seasonal variations of Q10 determined by soil respiration measurements at a Sierra Nevada forest. *Global Biogeochem. Cycles* 15(3), 687-696.

Yakir D., 2004. The stable isotopic composition of atmospheric CO₂. *Treatise on Geochemistry*, 4.06 R. Keeling ed. Elsevier, pp 175–212.

Zazzeri G., Lowry D., Fisher R.E., France J.L., Lanoisellé M., Kelly B.F.J., Necki J.M., Iverach C.P., Ginty E., Zimnoch M., Jasek A., Nisbet E.G., 2016. Carbon isotopic signature of coal-derived methane emissions to the atmosphere: from coalification to alteration. *Atmos. Chem. Phys.* 16., 1-12.

Zech W., Senesi N., Guggenberger G., Kaiser K., Lehmann J., Miano T.M., Miltner A., Schroth G., 1997. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma* 79 (1997) 117–161.

Zheng D., Hunt E.R. Jr., Running S.W., 1993. A daily soil temperature model based on air temperature and precipitation for continental applications. *Clim. Res.* 2: 183-191.

Zhou W-J, Zhang Y-P, Schaefer DA, Sha L-Q, Deng Y, et al., 2013. The Role of Stream Water Carbon Dynamics and Export in the Carbon Balance of a Tropical Seasonal Rainforest, Southwest China. *PLoS ONE* 8(2): e56646.

Zimnoch M., Florkowski T., Nęcki J., Neuber R.E.M., 2004. Diurnal variability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric CO₂ in the urban atmosphere of Kraków, Poland. *Isotopes Environ. Health Stud.* 40(2), 129–143.

Zimnoch M., 1996. Badanie składu izotopowego dwutlenku węgla w środowisku. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. T. Florkowskiego w Zakładzie Fizyki Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej.

Zimnoch M., Godłowska J., Nęcki J.M., Różański K., 2010. Assessing surface fluxes of CO₂ and CH₄ in urban environment: a reconnaissance study in Krakow, Poland. *Tellus* 62B, 573-580.

Zimnoch M., Jeleń D., Gałkowski M., Kuc T., Nęcki J., Chmura Ł., Gorczyca Z., Jasek A., Różański K., 2012. Partitioning of atmospheric carbon dioxide over Central Europe: insights from combined measurements of CO₂ mixing ratios and their carbon isotope composition. *Isotopes Environ. Health Stud.* 48(3), 421-433.