

**Projekt Badawczy Nr. 6P04G 105 20**

**”Wyznaczenie zmienności stężenia atmosferycznego  
dwutlenku węgla, metanu i szesciofluorku siarki dla  
rejonu Polski i Europy Środkowej”**



**RAPORT KONCOWY**

**Raport końcowy przygotował zespół w składzie:**

**prof. dr hab. inż. Kazimierz Różanski  
dr inż. Adam Korus, dr inż. Tadeusz Kuc, dr inż. Jarosław M. Necki,  
dr inż. Mirosław Zimnoch, mgr inż. Zbigniew Gorczyca**

**Kraków  
czerwiec 2003**

# SPIS TRESCI

|  |        |
|--|--------|
| 1. Wstep .....   | str. 3 |
| 2. Charakterystyka stacji pomiarowej "KASLAB" na Kasprowym Wierchu.....  | 5      |
| 3. Metodyka pomiarów .....   | 7      |
| 3.1. Aparatura stosowana do pomiaru stezen gazów cieplarnianych .....  | 7      |
| 3.2. Kalibracja pomiarów chromatograficznych .....   | 11     |
| 3.3. Metody obróbki i selekcji danych pomiarowych .....  | 12     |
| 3.4. Pomiar składu izotopowego CO <sub>2</sub> i CH <sub>4</sub> .....   | 13     |
| 4. Wyniki pomiarów zmienności czasowej stezen i składu izotopowego gazów cieplarnianych .....                          | 13     |
| 4.1. Zmienność dobową.....   | 13     |
| 4.2. Wpływ czynników meteorologicznych na zmiany krótkoterminowe stezen gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu..... | 20     |
| 4.3. Zmienność sezonowa i trendy długoterminowe .....  | 22     |
| 4.4. Trajektorie wsteczne .....  | 27     |
| 4.5. Zmienność składu izotopowego .....  | 29     |
| 5. Podsumowanie .....  | 34     |
| 6. Podziękowania .....   | 35     |
| 7. Cytowana literatura .....   | 35     |
| <b>Dodatek A. Kalibracja mieszanin gazowych stosowanych jako gazy wzorcowe w pomiarach stezen gazów cieplarnianych</b> |        |
| <b>Dodatek B. Baza danych pomiarowych dla stacji "KASLAB" na Kasprowym Wierchu</b>                                     |        |
| <b>Dodatek C. Strona internetowa: :Stacja Pomiaru Gazów Cieplarnianych "KASLAB" na Kasprowym Wierchu</b>               |        |

## 1. Wstęp

Potrzeba realizacji projektu wynika ze zobowiązań jakie podjęła Polska jako sygnatariusz Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych o Zmianie Klimatu (Art.5 Konwencji) i kraj który podpisał i ratyfikował Protokół z Kioto. W momencie wejścia w życie porozumień wynikających z ramowej konwencji ONZ oraz Protokołu z Kioto konieczne będzie m.in. prowadzenie systematycznych pomiarów stężeń gazów cieplarnianych (głównie dwutlenku węgla i metanu) wykonywanych z odpowiednią precyzją na tzw. obszarach czystych, pozbawionych silnych lokalnych źródeł tych gazów. Stosowane oceny emisji gazów cieplarnianych przez przemysł powinny być uzupełniane bezpośrednimi pomiarami stężeń tych gazów w atmosferze. Pomiary składu izotopowego CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> dostarczają dodatkowych informacji charakterze źródeł tych gazów (np. antropogeniczne czy biogeniczne).

Głównym celem projektu było wyznaczenie zmian stężenia i składu izotopowego atmosferycznego CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> w Polsce i Europie środkowej, głównie w oparciu o pomiary prowadzone na terenie Tatr (Wysokogórskie Obserwatorium Meteorologiczne na Kasprowym Wierchu). Jest to jedyna tego typu stacja badawcza na terenie Polski i jedna z nielicznych w Europie (Rys.1). Prowadzone pomiary posłużą do lepszego scharakteryzowania tzw. tła kontynentalnego stężeń wspomnianych wyżej gazów cieplarnianych.

Zostały sformułowane następujące szczegółowe cele projektu:

1. Scharakteryzowanie zmienności stężenia CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i SF<sub>6</sub> (zmienność dobową i sezonową, trendy długoterminowe) oraz składu izotopowego ( $\delta^{13}\text{C}$  oraz  $\delta^{14}\text{C}$  dla CO<sub>2</sub>;  $\delta^{13}\text{C}$  dla metanu) na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch.
2. W oparciu o wykonane w ramach projektu pomiary, uzupełnione danymi literaturowymi dotyczącymi innych punktów pomiarowych zlokalizowanych na terenie Europy oraz pomiarami na stacji Kasprowy Wierch wykonywanymi w latach 1996-99, przedstawienie pełnego opisu zmian czasowo-przestrzennych stężeń CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> oraz na obszarze Europy Środkowej, za okres 1996-2002.
3. Wykorzystanie modelowania opartego o trajektorie wsteczne do określenia wpływu poszczególnych obszarów kontynentu europejskiego na poziom stężeń mierzonych gazów cieplarnianych na stacji Kasprowy Wierch.
4. Wykonanie zestawu wzorców powietrza zawierających ściśle określone stężenia CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> oraz SF<sub>6</sub>. Wzorce powinny być skalibrowane względem wzorców pierwotnych (skala WMO-NOAA). Wykonane i skalibrowane wzorce wtórne będą mogły być wykorzystane przez inne grupy badawcze na terenie Polski zajmujące się zagadnieniami pomiarów stężeń gazów cieplarnianych w atmosferze.
5. Przygotowanie i udostępnienie bazy danych zawierającej odpowiednio opracowane dane pomiarowe uzyskane w ramach projektu, jak również wyniki wcześniejszych pomiarów prowadzonych na stacji Kasprowy Wierch.
6. Przygotowanie strony internetowej, popularyzującej zagadnienia związane z rolą gazów cieplarnianych w kształtowaniu klimatu Ziemi, omówione w kontekście pomiarów prowadzonych na stacji Kasprowy Wierch.

Systematyczne pomiary stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla i metanu prowadzone są obecnie w kilkudziesięciu miejscach na świecie i stanowią integralną część zakrojonych na szeroką skalę badań dynamiki cyklu węglowego, w kontekście szybkiego wzrostu



Rys.1. Mapa Europy pokazująca stacje mierzące w sposób ciągły stężenie atmosferycznego dwutlenku węgla i metanu - Mace Head, Londyn, Paryż, Heidelberg, Schauinsland, Kasprowy Wierch.

stężenia tych gazów w atmosferze Ziemi obserwowanego w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat, a wynikającego z działalności przemysłowej człowieka (*Boden i in., 1994; WMO 2003; Keeling i in., 1995*). Podstawowym celem takich pomiarów jest możliwie precyzyjne scharakteryzowanie czasowo-przestrzennych zmian stężenia tych gazów w atmosferze. Ponieważ są to gazy czynne w efekcie cieplarnianym, dalszy wzrost ich stężenia w atmosferze może mieć poważne konsekwencje klimatyczne w skali globalnej (*IPCC, 2001*).

Aby przewidzieć skalę tych zmian, konieczne jest pełne zrozumienie mechanizmów transportu węgla pomiędzy różnymi rezerwuarami (atmosfera, hydrosfera, litosfera). Realistyczna ilościowa ekstrapolacja w przyszłość obserwowanych trendów wzrostowych stężeń dwutlenku węgla i metanu w atmosferze wymaga możliwie precyzyjnego określenia wielkości strumieni  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  do i z atmosfery w kontekście globalnym i regionalnym, w odpowiedniej skali czasowej (*Heimann, 1993; IPCC, 2001; Berger i in., 1996*). Dane takie mogą być uzyskane tylko w ramach rozbudowanych numerycznych modeli cyrkulacji atmosfery i oceanu z "nałożonym" cyklem obiegu węgla. Kalibracja i weryfikacja takich modeli jest możliwa poprzez porównanie wyników obliczeń stężeń i składu izotopowego ( $\delta^{13}\text{C}$  oraz  $\delta^{14}\text{C}$  dla  $\text{CO}_2$ ;  $\delta^{13}\text{C}$  dla  $\text{CH}_4$ ) gazów cieplarnianych w atmosferze z danymi pomiarowymi pochodzącymi z różnych punktów na powierzchni Ziemi (zobacz np. *Ciais i in., 1995; Francey i in., 1995, Joos i in., 1999*). Dane tego typu pochodzą z tzw. obszarów "czystych" o minimalnym wpływie lokalnych źródeł i studni dla tych gazów. Stąd, stacje pomiarowe rozmieszczone są z reguły na wyspach oceanicznych bądź na szczytach górskich.

Aby pomiary stężeń gazów cieplarnianych w atmosferze były użyteczne dla modeli klimatycznych, muszą się charakteryzować wysoką precyzją, umożliwiającą obserwacje zmian sezonowych i długoterminowych trendów mierzonych wielkości. Niezależnie od tego, specyfika badań polegająca na równoczesnym pomiarze tych samych wielkości w wielu miejscach na kuli ziemskiej przez różne zespoły badawcze, wymusza bardzo dużą dokładność prowadzonych pomiarów (WMO, 2003; Allison i in., 1995). Konieczne jest więc przeprowadzanie okresowych testów kalibracyjnych pomiędzy laboratoriami prowadzącymi takie pomiary.

Na kontynencie europejskim działa obecnie kilka stacji prowadzących regularne, quasi-ciągłe pomiary stężeń  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  (Levin i in., 1995; Schmidt i in., 1996; European Commission, 1997; CarboEurope-IT, 2003). Większość z tych stacji zlokalizowana jest jednakże w Europie Zachodniej (Irlandia, Francja, Niemcy, Włochy). Stacja "KASLAB" na Kasprowym Wierchu jest najdalej wysunięta na wschód stacja "czysta". Stacja na Kasprowym Wierchu włączona została w europejską sieć stacji prowadzących systematyczne obserwacje atmosferycznych stężeń dwutlenku węgla i metanu w atmosferze, funkcjonującej w ramach projektu mającego na celu możliwie dokładne zbadanie dynamiki cyklu węglowego nad kontynentem europejskim, zatwierdzonego do realizacji w ramach VI Ramowego Programu Unii Europejskiej.



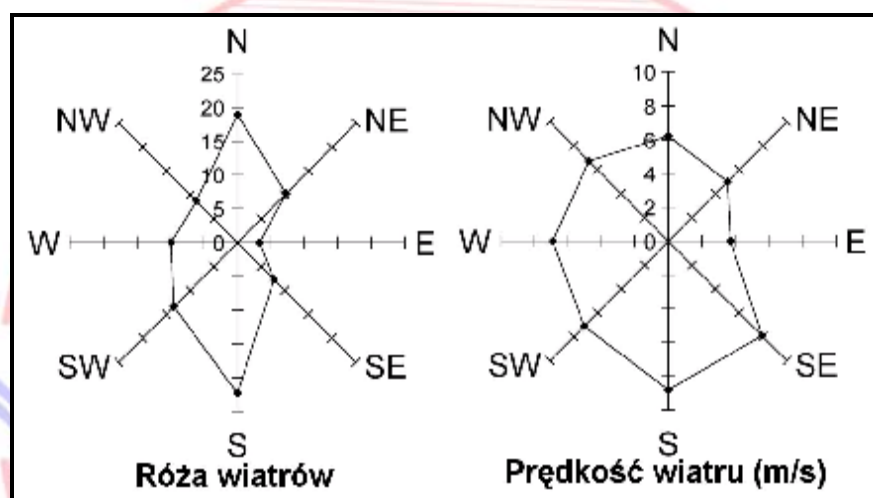
Rys.2. Widok budynku obserwatorium meteorologicznego na Kasprowym Wierchu gdzie zlokalizowana jest stacja pomiaru gazów cieplarnianych "KASLAB".

## 2. Charakterystyka stacji pomiarowej "KASLAB" na Kasprowym Wierchu

Stacja pomiaru gazów cieplarnianych "KASLAB" zlokalizowana jest w budynku obserwatorium meteorologicznego umieszczonego na szczycie Kasprowego Wierchu

(49°14'N, 19°56'E; 1987 m n.p.m. – Rys.2) łączącego trzy doliny tatrzańskie. Budynek stacji wznosi się ok. 300 metrów powyżej górnej granicy lasu. Miasto Zakopane ulokowane jest w dolinie, ok. 900 metrów poniżej stacji w odległości ok. 6 km.

Klimat Kasprowego Wierchu jest typowy dla kontynentalnego klimatu górskiego. Charakteryzuje się względnie dużymi wahaniami dobowymi i sezonowymi temperatury, dużą ilością opadów, znacznymi zmianami ciśnienia atmosferycznego i silnymi wiatrami. W Tabeli 1. podano długoterminowe średnie miesięczne temperatury powietrza, wilgotności względnej i ilości opadów. Przeważające wiatry wieją w kierunkach północ-południe, ze średnią szybkością ok. 7 ms<sup>-1</sup> (por. Rys. 3). Sezon zimowy ze stałą pokrywą śnieżną rozpoczyna się zwykle w październiku i trwa osiem miesięcy, kończąc się zwykle gwałtownym topnieniem pokrywy śnieżnej w czerwcu, w okresie występowania wiatru halnego.



Rys.3. Diagramy rozkładu kierunku oraz prędkości wiatrów rejestrowane na stacji meteorologicznej Kasprowy Wierch.

Tabela 1. Długoterminowe średnie miesięczne podstawowych parametrów meteorologicznych (1961-1990) dla stacji meteorologicznej Kasprowy Wierch (CLINO, 1996).

| Parametr                      | Miesiąc |      |      |      |     |     |     |      |     |     |      |      | Średnia |
|-------------------------------|---------|------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|---------|
|                               | I       | II   | III  | IV   | V   | VI  | VII | VIII | IX  | X   | XI   | XII  |         |
| 1. Temperatura powietrza [°C] | -8,4    | -8,4 | -6,4 | -2,6 | 2,2 | 5,1 | 6,8 | 6,9  | 4,3 | 1,3 | -3,8 | -7,0 | -0,8    |
| 2. Wilgotność względna [%]    | 72      | 84   | 87   | 86   | 88  | 90  | 89  | 87   | 85  | 78  | 85   | 83   | 85      |
| 3. Ilość opadów [mm]          | 124     | 110  | 118  | 141  | 173 | 223 | 208 | 195  | 131 | 111 | 127  | 140  | 1801    |

### 3. Metodyka pomiarów

#### 3.1. Aparatura stosowana do pomiaru stezeń gazów cieplarnianych

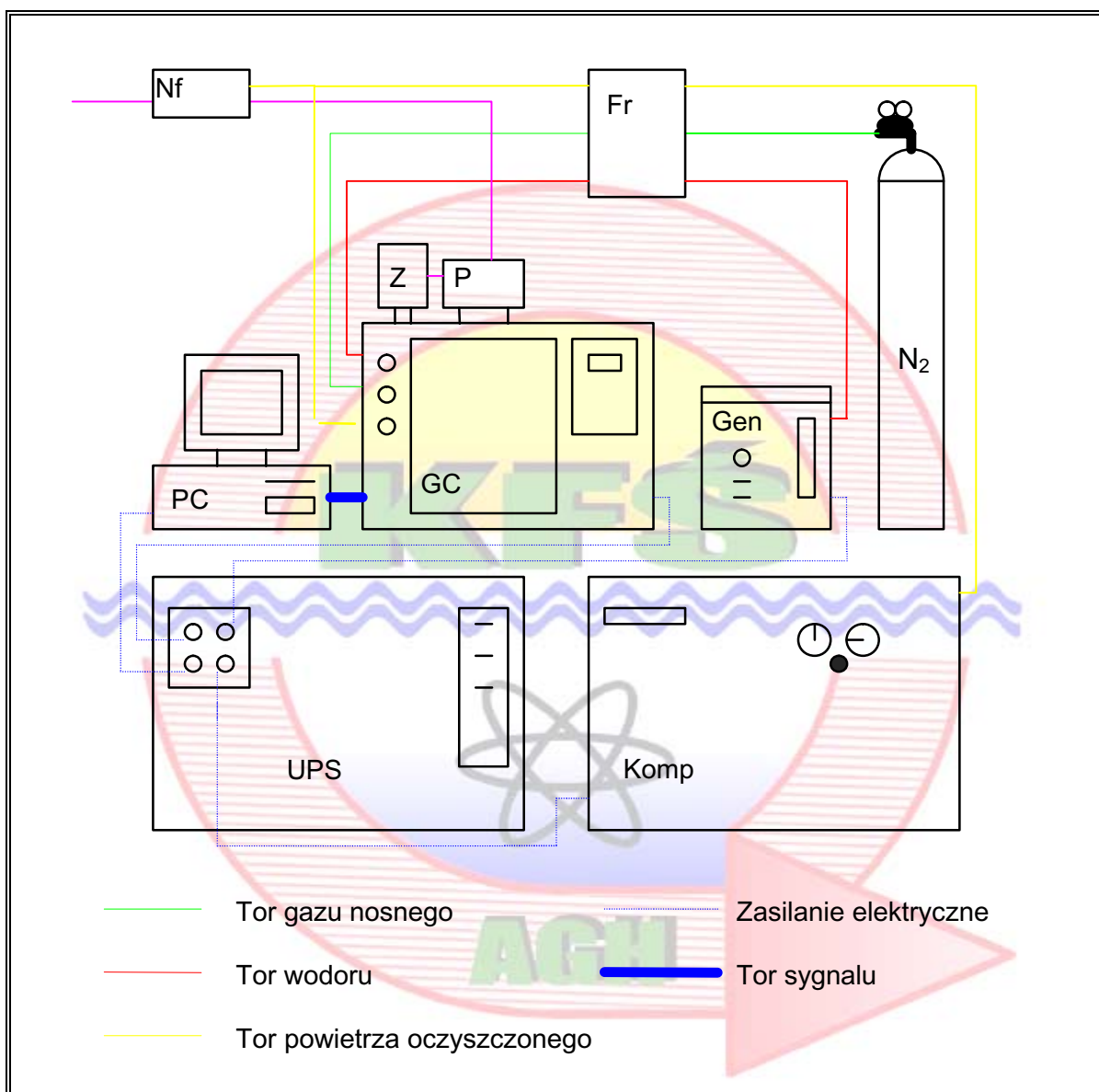
Za najbardziej uniwersalna metode analityczna pomiaru stezeń gazów cieplarnianych w atmosferze uważana jest w chwili obecnej chromatografia gazowa z wykorzystaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) i katalitycznej konwersji  $\text{CO}_2$  do  $\text{CH}_4$  oraz detektora wychwytu elektronów (ECD) do detekcji  $\text{SF}_6$ . Zastosowanie automatycznego sterowania poborem próbek, komputerowej rejestracji i obróbki sygnału detektora zapewnia osiągnięcie wysokiej precyzji pomiaru.

Regularne pomiary stezeń  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  na stacji pomiarowej "Kaslab" na Kasprowym Wierchu rozpoczęły się w 1994 roku. W ciągu dwóch pierwszych lat zbierano tygodniowe próbki powietrza w 100-litrowych workach z folii aluminizowanej. Powietrze pompowane było z dachu budynku obserwatorium, z wysokości ok. 6 metrów powyżej poziomu gruntu. Na koniec każdego tygodniowego okresu pobierano z worka dwie próbki powietrza do kuwet szklanych. Steżenie  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  w kuwetach mierzone było okresowo w Instytucie Fizyki Środowiska Uniwersytetu w Heidelbergu (IFS UH), Niemcy. Dodatkowo, w okresie od lutego 1995 do marca 1998 pobierano próbki do dwóch kuwet szklanych, co dwa tygodnie, zawsze w godzinach nocnych. Próbki te również były analizowane w IFS UH.



Rys.4. Widok ogólny stanowiska pomiaru gazów cieplarnianych w atmosferze zlokalizowanego w budynku obserwatorium meteorologicznego na Kasprowym Wierchu.

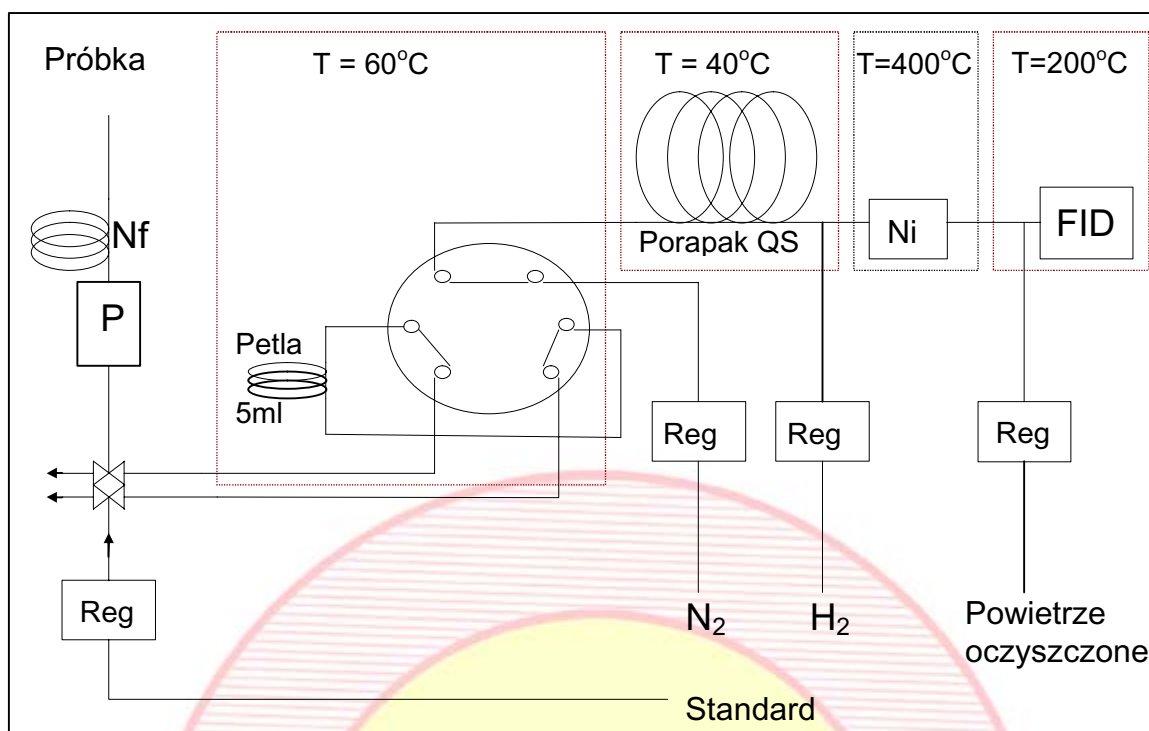
W lipcu 1996 zainstalowany został na stacji "KASLAB" na Kasprowym Wierchu automatyczny chromatograf gazowy (Hewlett Packard, 5890). Widok ogólny stanowiska pomiarowego pokazany jest na rys. 4. Schemat funkcjonalny chromatografu pokazany jest na rys. 5. Schematy torów pomiarowych FID ( $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$ ) oraz ECD ( $\text{SF}_6$ ) pokazane zostały odpowiednio na rys. 6 i 7. Podstawowe parametry robocze chromatografu podane są w Tabeli 2.



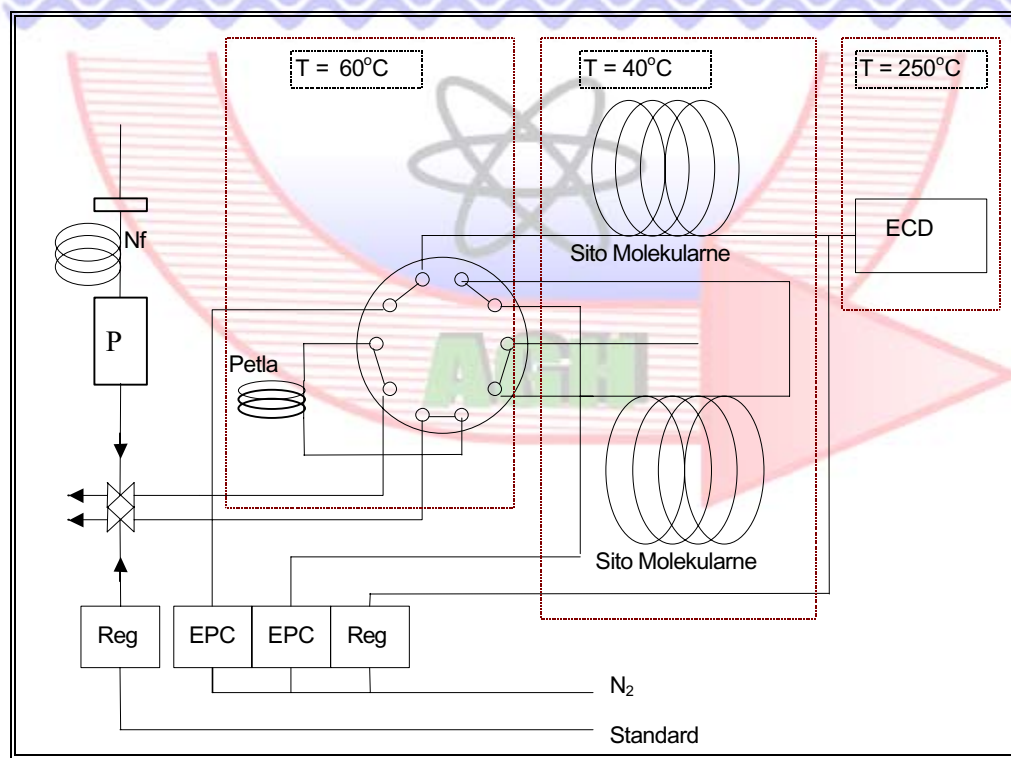
Rys.5 Schemat ideowy układu chromatograficznego: Nf - rurka nafionowa (obecnie pulapka kriogeniczna); Fr - zestaw filtrów; Z - układ zaworów elektromagnetycznych; P - pompka; PC - komputer; GC - chromatograf gazowy; Gen - generator wodoru; N<sub>2</sub> - butla z azotem; UPS - układ podtrzymywania napięcia; Komp - kompresor.

Analizowane powietrze pobierane jest do chromatografu z dachu obserwatorium. Przed wejściem na chromatograf powietrze jest częściowo osuszane przy pomocy rurki Nafionowej. Rurka Nafionowa (Perma Pure dryer, model MD-125-48) umożliwia ok. 10-krotne obniżenie preznosci pary wodnej w analizowanym powietrzu.





Rys.6. Schemat toru FID chromatografu: Nf - rurka nafionowa (obecnie pulapka kiogeniczna), P - pompka; Ni - katalizator niklowy; FID - detektor plomieniowo jonizacyjny; Reg - regulator cisnienia.

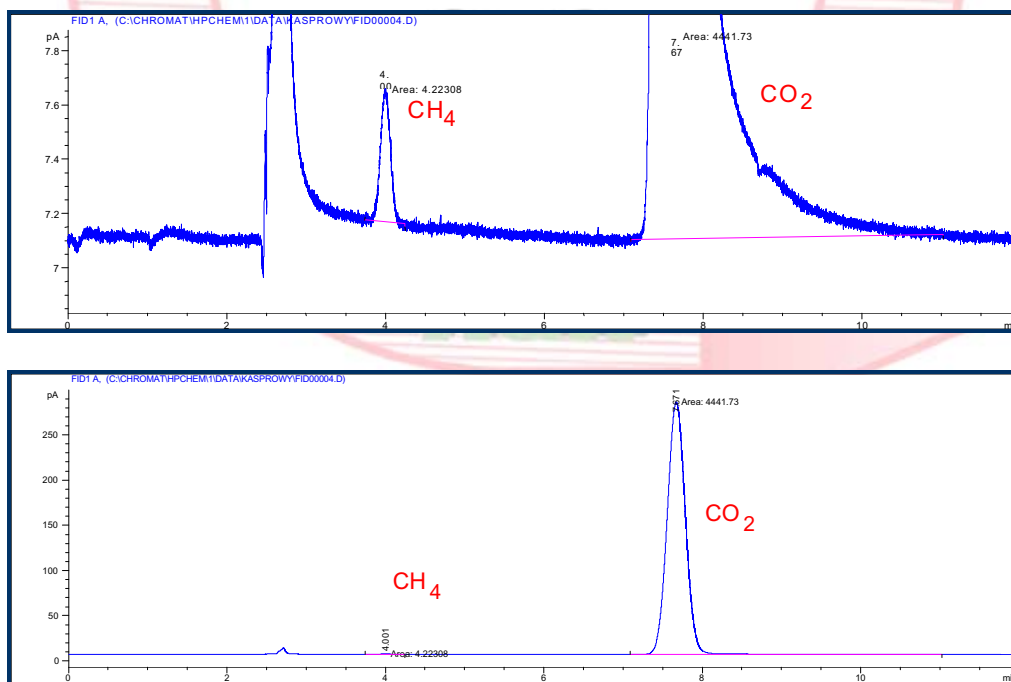


Rys.7. Schemat toru ECD chromatografu: Nf - rurka nafionowa (obecnie pulapka kriogeniczna); P - pompka; ECD - detektor wychwytu elektronów; Reg - regulator cisnienia; EPC - elektroniczny regulator cisnienia.

Z uwagi na niekompletne usuwanie pary wodnej ze strumienia analizowanego powietrza konieczne było stosowanie poprawek do analizowanych steżeń CO<sub>2</sub> (Necki i in., 2003). W czerwcu 2002 roku zmodyfikowano system osuszania i zastosowano trap kriogeniczny (temperatura -70°C) eliminujący konieczność stosowania poprawek. Osuszone kriogenicznie powietrze przepłykuje petle dozujące chromatografu gazowego przez 10 minut. Podczas przepłykiwania ciśnienie powietrza w petlach jest wyższe o około 100 mbar od ciśnienia atmosferycznego. Po zakończeniu przepłykiwania petle są odłączane i ciśnienie powietrza w środku jest wyrównywane do poziomu ciśnienia atmosferycznego. Następnie, petle są włączane w tor gazu nosnego chromatografu i przeprowadzany jest rozdział oraz detekcja chromatograficzna, której wynikiem jest zapis zmian sygnału detektora. Tworzy on charakterystyczne piki chromatograficzne (rys.8), których pola powierzchni są proporcjonalne do zawartości gazu w próbce.

Tabela 2. Podstawowe parametry robocze chromatografu gazowego HP 5890

| Parametr  | CO <sub>2</sub>  | CH <sub>4</sub>  | SF <sub>6</sub> |
|---|------------------|------------------|-----------------|
| Detektor  | FID (kat. Ni)    | FID              | ECD             |
| Kolumna   | Porapak Q; 1,5 m | Porapak Q; 1,5 m | MS 5A; 2m       |
| Temperatura pieca [°C]  | 40               | 40               | 40              |
| Temperatura detektora [°C]                                    | 150              | 150              | 250             |
| Temperatura katalizatora Ni [°C]                              | 375              |                  |                 |
| Przepływ gazu nosnego [cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ]    | 30               | 30               | 60              |
| Przepływ wodoru [cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ]          | 35               | 35               |                 |
| Przepływ synt. powietrza [cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ] | 350              | 350              |                 |
| Przepływ próbki [cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ]          | 130              | 130              | 130             |
| Czas analizy [min]  | 15               | 15               | 15              |
| Powtarzalność   | 0,1 ppm          | 4 ppb            | 0.05 ppt        |



Rys.8. Przykładowy chromatogram uzyskany w torze FID chromatografu HP5890. Rysunek górny jest powiększeniem rysunku dolnego który pokazuje proporcje pomiędzy pikami CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>.

Do określenia pola powierzchni pod pikiem chromatograficznym używany jest integrator zawarty w oprogramowaniu firmowym zakupionym wraz z chromatografem. Wymagał on wprowadzenia kilku poprawek i obecnie działa w sprzężeniu z programami napisanymi przez obsługę chromatografu. Pola powierzchni pików uzyskane w analizie próbki powietrza są odnoszone do pól powierzchni uzyskanych w analizie wzorca roboczego. Na tej podstawie, zakładając liniową zależność pomiędzy polem powierzchni a stężeniem gazu, można określić ilościowo stężenia gazu w próbce.

Chromatograf gazowy jest aparatura bardzo wrażliwa na warunki pracy oraz na czystość gazów i parametry sieci zasilania. W związku z tym, przy bezobsługowej pracy stosunkowo często zdarzają się awarie lub nieprawidłowe analizy. Analizy nieprawidłowe można rozpoznać po kształcie chromatogramu. Przykładowo, nieodpowiednia proporcja wysokości piku dla próbki i dla wzorca roboczego sygnalizuje błędny pomiar. Zdarza się także, że piki nie pojawiają się w ogóle lub też mają niewłaściwy kształt. W każdym z przypadków analiza jest odrzucana i stężenie nie jest obliczane.

### 3.2. Kalibracja pomiarów chromatograficznych

Zastosowanie automatycznego sterowania poborem próbki, komputerowej rejestracji i obróbki sygnału detektora umożliwia osiągnięcie precyzji pomiaru wymaganej obecnie w systematycznych pomiarach stężeń  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  w atmosferze. Wymagana precyzja pomiaru jest osiągana poprzez ciągłą kontrolę warunków pracy aparatury i parametrów układu poboru próbki oraz wykonywanie analiz w systemie: wzorzec-próbka-wzorzec-próbka, itd. System taki zapewnia kontrolę nad poprawną pracą aparatury analitycznej, oraz uniezależnia wyniki analiz od zmian ciśnienia atmosferycznego. Warunek niezależności wyników od zmian ciśnienia atmosferycznego jest spełniony jeżeli łączny czas analizy wzorca i próbki jest mniejszy od stałej czasu charakteryzującej fluktuację ciśnienia. Dla Kasprowego Wierchu można założyć, że w okresie 30 min. (typowy czas pojedynczej analizy) ew. zmiany ciśnienia atmosferycznego są do pominięcia.

Prowadzenie analiz w systemie wzorzec-próbka-wzorzec-próbka wymaga dołączenia do chromatografu dodatkowej butli zawierającej wzorzec roboczy, który w sposób automatyczny jest podawany do układu dozującego i periodycznie analizowany. Szczegółowa analiza pracy układu dozującego prowadzi do wniosku, że objętość gazu, która powinna przejść przez system dozowania musi być co najmniej 5-krotnie większa od objętości układu dozującego. Prowadzi to do szybkiego zużycia wzorców roboczych. Wynika stąd konieczność okresowego przygotowywania wzorców roboczych w laboratorium, odpowiednio precyzyjnie skalibrowanych względem wzorców pierwotnych. Stąd, laboratorium musi posiadać zestaw wzorców pierwotnych względem których wzorce robocze są kalibrowane.

W trakcie realizacji projektu wykonano stanowisko do przygotowywania i kalibracji wzorców roboczych. Zostało ono wykorzystane do wykonania 4 butli wzorców pierwotnych (PNS 2, PNS 3, Gucio, Cezar). Wzorce te zostały skalibrowane w stosunku do wzorców zewnętrznych H1, H2 oraz wzorca Weiss (USA). Wzorce H1, H2, Gucio, Cezar, PNS 2 oraz obecnie przygotowywany wzorzec PNS 3 stanowią bazę sześciu wzorców pierwotnych przechowywanych w Katedrze Fizyki Środowiska WFiTJ AGH. Baza ta służy obecnie do kalibracji wzorców wykorzystywanych w pomiarach gazów cieplarnianych prowadzonych na stacji Kasprowy Wierch oraz w Krakowie. Będzie ona również dostępna dla innych grup w Polsce zajmujących się pomiarami stężeń gazów

cieplarnianych w atmosferze. Szczegóły techniczne procedury kalibracyjnej oraz pełna informacja o wzorcowych mieszkankach gazowych przechowywanych w Katedrze Fizyki Środowiska WFiTJ AGH zamieszczona jest w Dodatku A do raportu końcowego.

Zgodnie z międzynarodowymi ustaleniami, stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze podawane są względem skali zaproponowanej przez Światową Organizację Meteorologiczną (WMO Mole Fraction Scale for CO<sub>2</sub>), definiowanej w oparciu o zespół pierwotnych wzorców grawimetrycznych przechowywanych w USA (Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, NOAA). Podobnie, stężenia CH<sub>4</sub> wyrażane są względem skali NOAA/CMDL (WMO, 2003). Stężenia SF<sub>6</sub> podawane są skali wyznaczonej przez wzorce odniesienia WEISS, L-1, L-2 oraz L-3 (patrz Tabela 7, Dodatek A). Powtarzalność pomiarów stężeń gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu wynosi odpowiednio:

CO<sub>2</sub>: ± 0,1 ppm

CH<sub>4</sub>: ± 4 ppb

SF<sub>6</sub>: ± 0.05 ppt

### 3.3. Metody obróbki i selekcji danych pomiarowych

Automatyczny pomiar stężeń CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> realizowany na stacji "KASLAB" na Kasprowym Wierchu dostarcza ok. 24 indywidualnych analiz dla każdego gazu w ciągu doby. Wyniki te mogą służyć do analizowania zmienności dobowej stężeń obu gazów w przekroju sezonowym (por. rozdział 4.1.). Do analiz dłuższych serii czasowych wykorzystywane są z reguły średnie dobowe. Średnie dobowe obliczane są w dwojaki sposób: (i) jako średnie arytmetyczne indywidualnych analiz wykonanych w okresie 24 godzin, bądź (ii) średnie wyliczane w oparciu o przyjęte kryteria selekcji danych. Selekcja taka ma na celu usunięcie efektów lokalnych związanych z umiejscowieniem danej stacji, problemami technicznymi aparatury pomiarowej, itp. W odniesieniu do danych pomiarowych zgromadzonych dla stacji Kasprowy Wierch zastosowano trójstopniową procedurę selekcji danych:

- (i) tylko wartości indywidualnych analiz wykonanych w godzinach nocnych brane są pod uwagę w procedurze usredniania
- (ii) średnia wartość stężenia wyliczona dla danej nocy jest akceptowana jeżeli nie różni się od średniego stężenia wyliczonego dla siedmiu poprzedzających nocy o więcej niż 3 odchylenia standardowe pojedynczego pomiaru.
- (iii) średnia wartość stężenia dla danej nocy jest odrzucana jeżeli obliczone odchylenie standardowe dla serii pomiarów indywidualnych dla danej nocy jest większe niż dwukrotna wartość odchylenia standardowego obliczonego dla populacji odpowiednich odchyleń standardowych obliczanych dla całego analizowanego ciągu danych pomiarowych, po zastosowaniu kryterium (i) i (ii).

Zastosowana procedura selekcyjna ma na celu pozostawienie tylko tych danych pomiarowych które reprezentują stężenie nie zaburzone przez efekty lokalne. Podczas gdy zastosowanie kryterium (ii) powinno skutkować odrzuceniem anomalnie wysokich bądź też niskich stężeń CO<sub>2</sub> bądź CH<sub>4</sub>, trwających kilka godzin, zastosowanie kryterium (iii) powinno skutkować wyeliminowaniem okresów kiedy występowały stosunkowo szybkie (tj. w obrębie jednej nocy) zmiany stężeń mierzonych gazów. Powyższa procedura została zastosowana do całego zbioru danych pomiarowych odnoszących się do CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, zgromadzonych dla Kasprowego Wierchu.

### 3.4. Pomiar składu izotopowego CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>

Stosowano dwa typy próbkowania powietrza na stacji Kasprowy Wierch do analiz składu izotopowego: próbki scalkowane w czasie oraz próbki punktowe w czasie. Stosunki izotopów trwałych ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) atmosferycznego dwutlenku węgla analizowano w oparciu o próbki punktowe w czasie (pobór do pojemników szklanych w godzinach nocnych). Do analiz stosunku  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  w atmosferycznym dwutlenku węgla stosowano metodę absorpcji CO<sub>2</sub> na sicie molekularnym w okresach 2-tygodniowych. Zawartość promieniotwórczego izotopu węgla w wydzielonych próbkach atmosferycznego CO<sub>2</sub> wyznaczana była metodą spektrometrii scyntylacyjnej, po uprzednim przeprowadzeniu pobranego dwutlenku węgla w benzen (*Florkowski i in., 1975*). Dla tych próbek dokonywano również pomiaru stosunku  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Próbkę powietrza do pomiaru składu trwałych izotopów węgla w metanie zbierane były do worków wykonanych z folii aluminiowej (objętość ok. 1.5 m<sup>3</sup>) a następnie przetaczane do stalowych zbiorników transportowych o objętości ok. 65 dm<sup>3</sup>. Wydzielanie i spalanie metanu do CO<sub>2</sub> przeprowadzane było w laboratorium za pomocą linii próżniowo-kriogenicznej (*Mirosław, 1997; Florkowski i in., 1998*). Pomiar wartości  $\delta^{13}\text{C}$  uzyskanego CO<sub>2</sub> prowadzono przy pomocy spektrometru mas.

Wyniki pomiarów stosunków izotopów trwałych ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) atmosferycznego dwutlenku węgla wyrażane są w promilach jako względne odchylenie od międzynarodowo akceptowanego wzorca i podawane według przyjętej międzynarodowej skali VPDB dla  $^{13}\text{C}$  oraz VPDB-CO<sub>2</sub> dla  $^{18}\text{O}$  (*Gonfiantini, 1984*) z uwzględnieniem poprawki na udział izobarycznego N<sub>2</sub>O. Aktywność właściwa promieniotwórczego izotopu  $^{14}\text{C}$  podawana jest względem międzynarodowego wzorca współczesnej biosfery (*Oxalic Acid RM 49, International Reference Material for Contemporary Carbon-14*) rozprowadzanego przez NIST, Washington DC, i wyrażana jako promil ( $\delta^{14}\text{C}$ ) lub procent (pMC) tzw. "węgla współczesnego" zgodnie z przyjętą notacją (*Stuiver i Polach, 1977; Mook i van der Plicht, 1999*). Niepewność pomiaru składu izotopowego rozumiana jest jako tzw. niepewność rozszerzona uwzględniająca zarówno procedurę preparatyki chemicznej jak i sam pomiar. Z praktyki laboratoryjnej wynika, że dominujący udział w niepewności rozszerzonej posiada czynnik wynikający z preparatyki, a niepewność wnoszona przez aparaturę pomiarową jest znacznie poniżej 3‰ wartości mierzonej. Dla pomiarów składu izotopowego atmosferycznego CO<sub>2</sub> wyrażonych w postaci  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{14}\text{C}$  oszacowana doświadczalnie niepewność rozszerzona dla pojedynczego pomiaru wynosi odpowiednio: 0.1‰, 0.1‰ i 8‰. Test sprawdzający precyzję pomiaru  $\delta^{13}\text{C}$ CH<sub>4</sub> (procedura preparacyjna plus pomiar) wykazał powtarzalność procedury pomiarowej na poziomie 0.1‰.

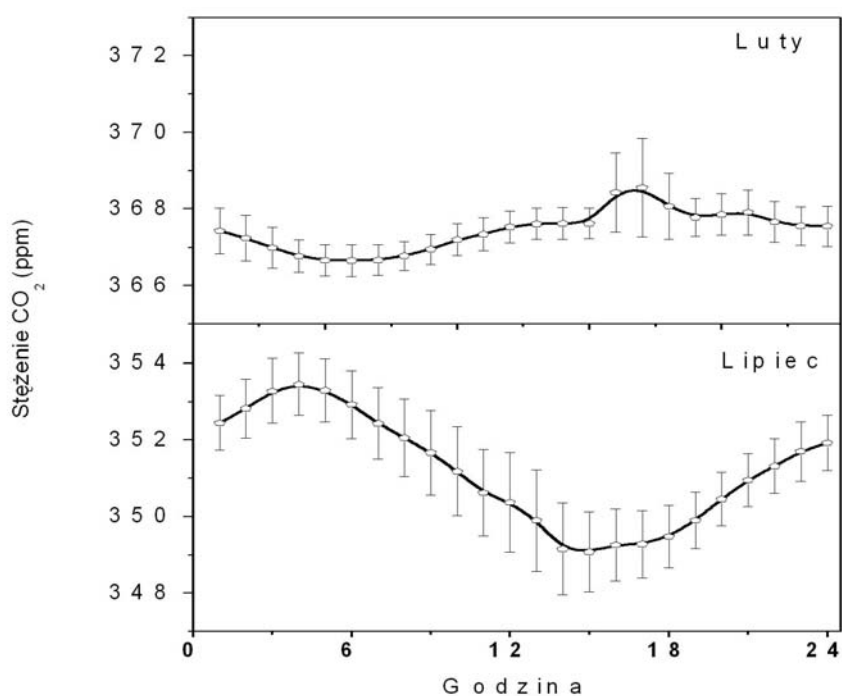
## 4. Wyniki pomiarów zmienności czasowej stężeń gazów cieplarnianych

### 4.1. Zmienność dobową

Obserwowana dobową zmienność stężenia dwutlenku węgla i metanu na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch wynika z dwóch podstawowych czynników: (i) rozkładu i zmienności dobowej natężenia źródeł i studni dla tych gazów, oraz (ii) zmian dobowych stabilności dolnej atmosfery. Szczegółowa analiza zmienności dobowej CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> pozwala scharakteryzować wpływ źródeł lokalnych na mierzone poziomy stężenie tych gazów oraz pozwala wyselekcjonować przedziały czasu w obrębie kwasy-ciągłych pomiarów dobowych, dla których wpływ źródeł lokalnych powinien być minimalny a mierzone stężenia powinny reprezentować sygnał regionalny.

#### 4.1.1. Zmienność dobową stężenia CO<sub>2</sub>

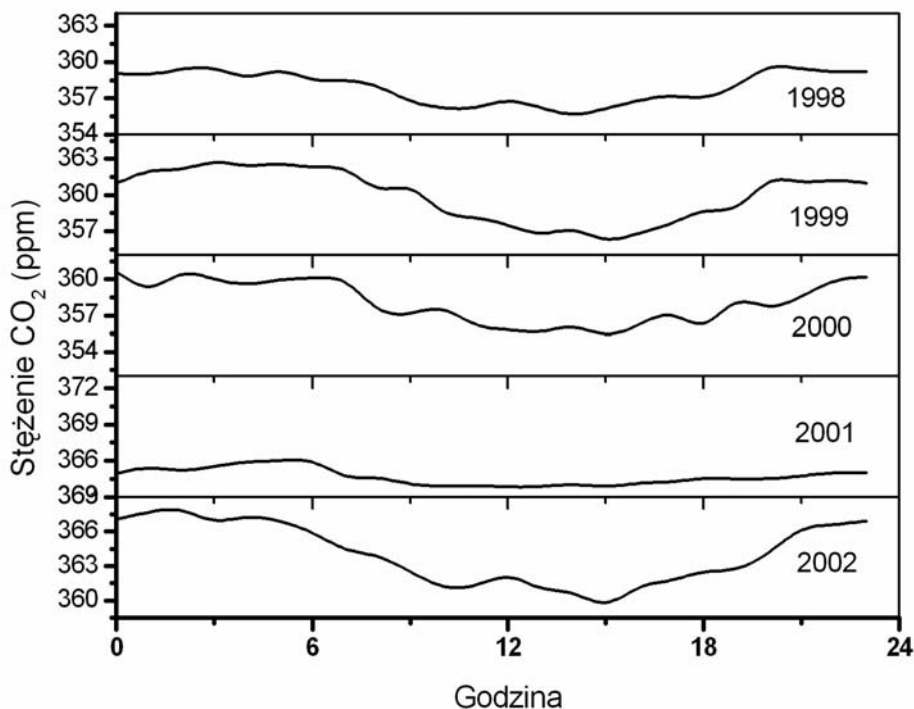
Typowy przebieg zmienności dobowej stężenia CO<sub>2</sub> obserwowany na stacji pomiarowej KASLAB na Kasprowym Wierchu, dla warunków letnich (lipiec) i zimowych (luty), pokazany jest na rys. 9. Na rysunku tym pokazano usrednione przebiegi zmian dobowych stężenia CO<sub>2</sub> dla danego miesiąca. W miesiącach letnich, proces fotosyntezy przebiegający w obrębie pokrywy roślinnej (las, laki, kosodrzewina) usytuowanej poniżej poziomu stacji powoduje stopniowe obniżanie poziomu CO<sub>2</sub>. W godzinach rannych i południowych warstwa inwersyjna budująca się zwykle w okresie nocy, jest stopniowo likwidowana i bryza wiejąca w kierunku szczytu transportuje warstwy powietrza zubożonego w CO<sub>2</sub>. Minimum stężenia CO<sub>2</sub> jest obserwowane z reguły ok. godz. 15-tej. W godzinach wieczornych, kiedy proces fotosyntezy jest zatrzymany i warstwa inwersyjna stopniowo odbudowuje się, następuje stopniowy wzrost mierzonego stężenia CO<sub>2</sub> osiągającego maksimum ok. godz. 3 w nocy. Typowa amplituda zmian dobowych w miesiącach letnich wynosi ok. 5 ppm. Obserwowane są jednak znaczne wahania tej amplitudy w kolejnych latach (rys. 10). Wynikac one mogą ze znaczących różnic w warunkach meteorologicznych dla porównywanych średnich przebiegów zmian dobowych stężenia CO<sub>2</sub> w danym miesiącu dla kolejnych lat (wielkość i częstota opadu, średnie zachmurzenia, częstota występowanie i głębokość warstwy inwersyjnej, itp.).



Rys.9. Średni przebieg dobowych zmian stężenia CO<sub>2</sub> mierzonego na stacji KASLAB na Kasprowy Wierch w 1997 roku dla dwóch miesięcy reprezentujących typowe warunki letnie (lipiec) i zimowe (luty).

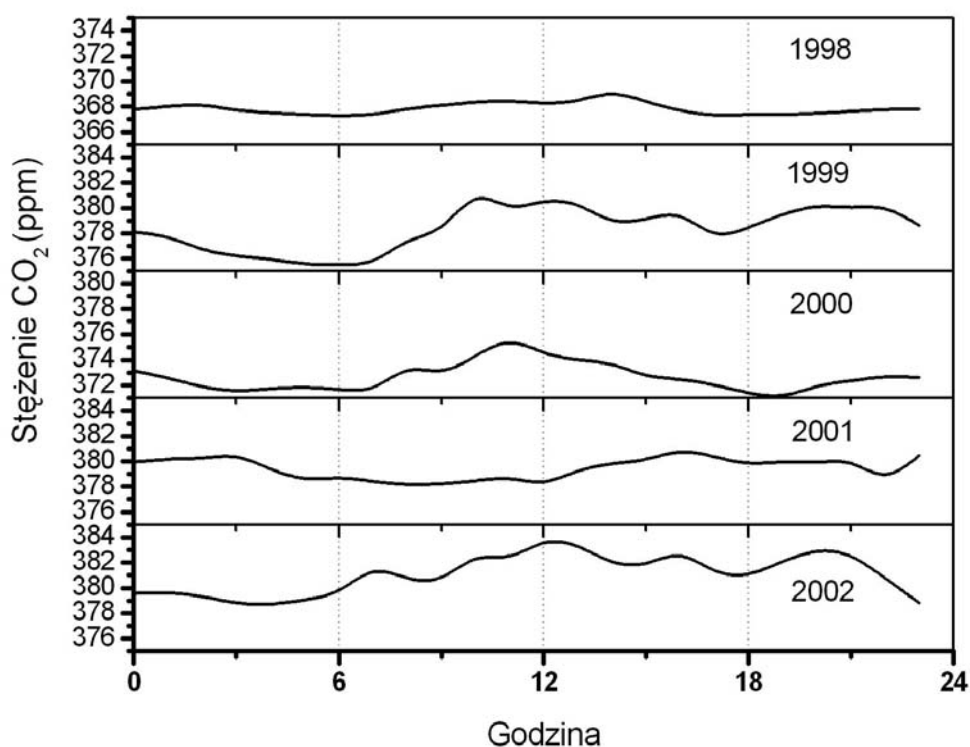
W okresie zimowym, krzywa zmian stężeń dobowych CO<sub>2</sub> ma odwrotny przebieg w stosunku do zmian obserwowanych w miesiącach letnich. Po wschodzie słońca, stężenie CO<sub>2</sub> mierzone na szczycie Kasprowego Wierchu stopniowo wzrasta osiągając maksimum we wczesnych godzinach popołudniowych (rys. 9). Stopniowy wzrost stężenia w ciągu dnia związany jest z transportem powietrza wzbogaconego w CO<sub>2</sub> na skutek

powierzchniowych emisji (ogrzewanie!), zalegającego w dolinie Zakopanego, w kierunku szczytu Kasprowego Wierchu. Transport ten jest powodowany głównie przez intensyfikująca się cyrkulację pionową dolnej atmosfery w okresie dnia. W nocy stężenie CO<sub>2</sub> stopniowo spada, osiągając lokalne minimum we wczesnych godzinach rannych. Średnia amplituda zmian wynosi ok. 1,5 ppm. Podobnie jak w okresie letnim, również w okresie zimowym obserwuje się znaczne wahania amplitudy przebiegu dobowych zmian stężenia CO<sub>2</sub> w kolejnych latach obserwacji (por. rys. 10).



Rys.10. Przebieg średnich dobowych zmian stężenia CO<sub>2</sub> na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu w lipcu, w okresie 1997 - 2002.

Na rysunkach 10 i 11 pokazano średnie przebiegi dobowych zmian stężenia CO<sub>2</sub>, odpowiednio dla lipca i lutego, w kolejnych latach obserwacji, w okresie 1998 - 2002. Z rysunków tych wynika, że charakter zmienności dobowej stężenia CO<sub>2</sub> pokazanej na rys. 9, zasadniczo zachowuje się w kolejnych latach obserwacji. Można zatem uznać, że charakterystyka dobowej zmienności stężenia CO<sub>2</sub> pokazana na rys. 9 jest typowa dla rejonu Kasprowego Wierchu. Z rys. 9-11 wynika również, że najodpowiedniejszym okresem dla pobierania próbek powietrza dla pomiarów punktowych są wczesne godziny rano, między 3 a 6 rano.

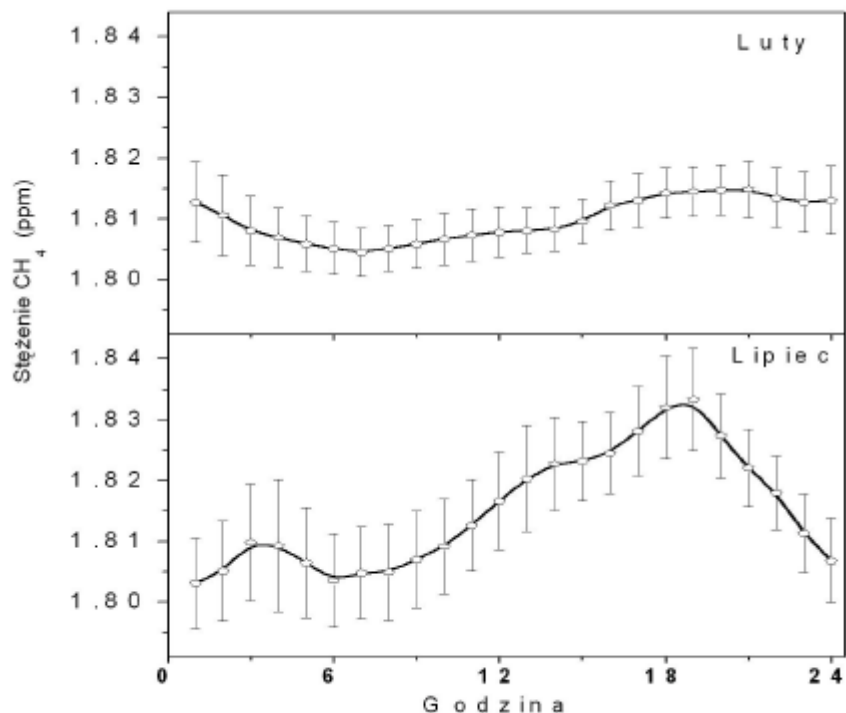


Rys.11. Przebieg średnich dobowych zmian stężenia CO<sub>2</sub> na stacji KASLAB na Kasprovym Wierchu w lutym, w okresie 1997 - 2002.

#### 4.1.2. Zmienność dobową stężenia CH<sub>4</sub>

W przeciwieństwie do stężenia CO<sub>2</sub>, przebiegi dobowej zmienności stężenia metanu mają podobny przebieg dla miesięcy letnich i zimowych (rys. 12). Maksimum koncentracji CH<sub>4</sub> jest obserwowane w godzinach popołudniowych i wczesnych wieczornych (miedzy 18-ta a 21-a) a minimum we wczesnych godzinach porannych (miedzy 6-ta a 7-a). Przebiegi zmienności dobowej stężenia CH<sub>4</sub> rejestrowane w miesiącach letnich i zimowych różnią się natomiast znacznie amplitudą: średnia amplituda zmian stężenia CH<sub>4</sub> w lecie osiąga ok. 30 ppb, natomiast w zimie wynosi poniżej 10 ppb. Te różnice sezonowe mogą być odniesione do zmian wielkości lokalnych emisji CH<sub>4</sub> w lecie i w zimie. Stosunkowo rozległe mokradła i pokłady torfu zlokalizowane w okolicach Nowego targu, jak również liczne lokalne wysypiska śmieci występujące na Podhalu są znaczącym źródłem metanu w miesiącach letnich. Metan pochodzący z tych źródeł powierzchniowych może być transportowany w okolice Kasprovego Wierchu w ciągu dnia, kiedy warstwa inwersyjna jest nieobecna i bryza górską może przynosić masy powietrza z dolin w kierunku szczytów. Rekonesansowe pomiary emisji metanu wykonane w 2000 roku na mokradłach w okolicy Nowego Targu wykazały strumienie metanu rzędu 60-150 mmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Necki i Korus, 2001).





Rys.12. Średni przebieg dobowych zmian stężenia CH<sub>4</sub> mierzonego na stacji KASLAB na Kasproy Wierchu w 1997 roku, dla dwóch miesięcy reprezentujących typowe warunki letnie (lipiec) i zimowe (luty).

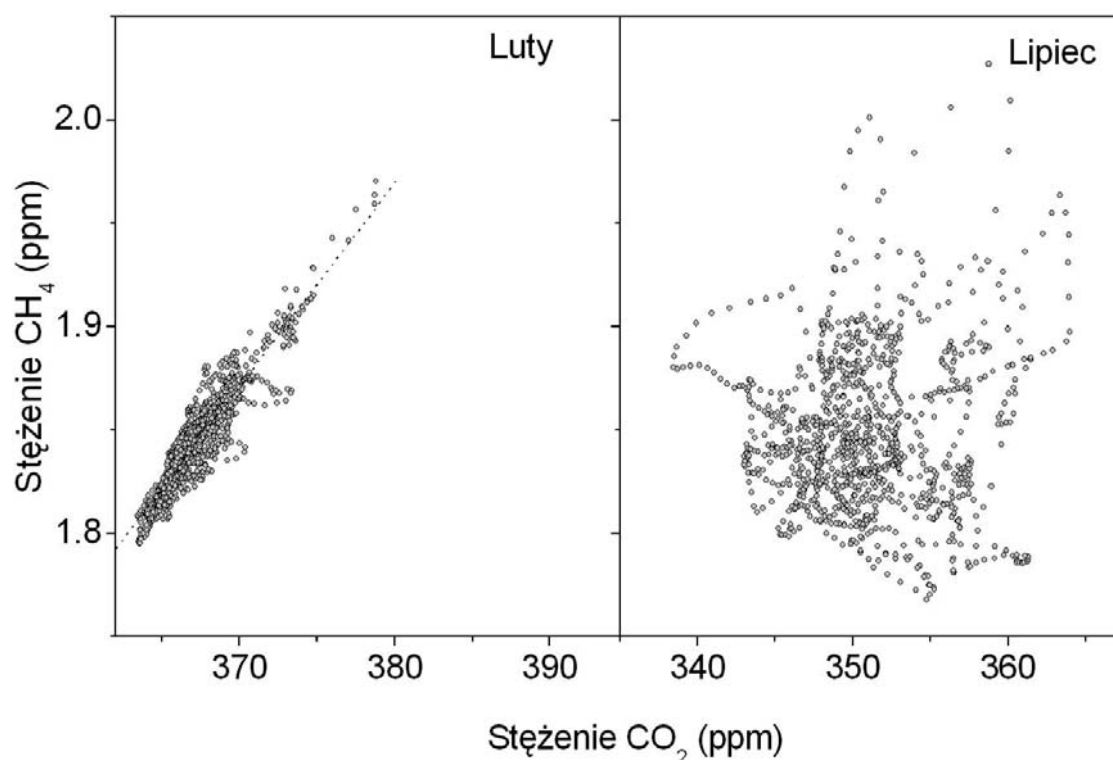
Na rysunkach 13 i 14 pokazano średnie przebiegi dobowych zmian stężenia CH<sub>4</sub>, odpowiednio dla lipca i lutego, w kolejnych latach obserwacji, w okresie 1998 - 2002. Na rysunkach brak jest wykresów dla 2001 roku z powodu kłopotów technicznych z torem pomiarowym CH<sub>4</sub> w tych dwóch miesiącach i brakiem odpowiedniej liczby pomiarów (pomiarów wykonano dla mniej niż 15 dni w danym miesiącu). Z rysunków 13 i 14 wynika, iż charakter zmienności dobowej stężenia CH<sub>4</sub> pokazany na rys. 12, nie zachowuje się w kolejnych latach obserwacji. Generalnie brak jest wyraźnej zmienności dobowej stężenia CH<sub>4</sub> zarówno w lecie jak i w zimie (typowa niepewność średnich wartości miesięcznych pokazanych na rys. 13 i 14 jest na poziomie 15 ppb). Obserwowane zmiany w kolejnych latach obserwacji mogą wynikać ze zmiennych średnich warunków meteorologicznych dla danych miesięcy w kolejnych latach, oraz z możliwych zmian czasowych w charakterystykach źródeł tego gazu.

Jak wykazała powyższa dyskusja, optymalnym okresem próbkowania z punktu widzenia obserwacji regionalnego tła atmosferycznego stężenia CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, przy minimalnym wpływie źródeł lokalnych, będą wczesne godziny poranne (między 3-a a 6-a rano). Próbkę powietrza do analiz składu izotopowego dwutlenku węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) pobierane na Kasproy Wierchu w odstępach 2-tygodniowych, reprezentują właśnie ten okres.



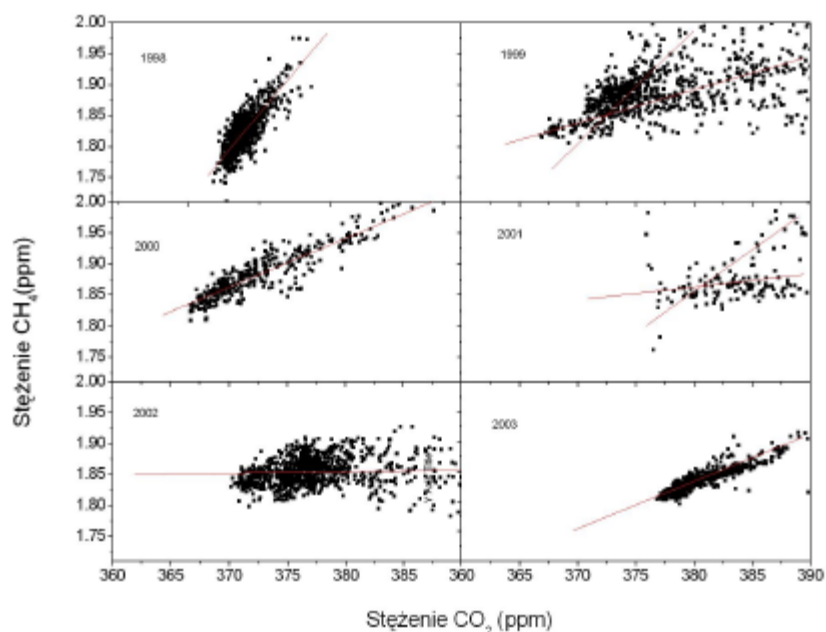
#### 4.1.3. Zależność między mierzonymi stężeniami CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>

Rysunek 15 pokazuje zależność między mierzonym stężeniem CH<sub>4</sub> a stężeniem CO<sub>2</sub>, dla lutego i lipca 1997 roku. Widoczna jest dobra korelacja między mierzonymi stężeniami w lutym i jej zupełny brak w lipcu. Zima i wczesna wiosna, przy braku aktywności biologicznej pokrywy roślinnej i związanego z nią procesu fotosyntezy można przypuszczać, że krótkoterminowe zmiany stężenia obu mierzonych gazów będą skorelowane z uwagi na przypuszczalnie podobną charakterystykę lokalnych źródeł tych gazów w okresie zimowym. W lecie, z uwagi na dominujący wpływ procesu fotosyntezy na dobowe zmiany stężenia CO<sub>2</sub>, korelacja pomiędzy stężeniami obu gazów powinna zaniknąć.



Rys.15. Zależność między mierzonymi stężeniami CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu w lutym i lipcu 1997 roku (indywidualne pomiary co pół godziny).

Na rysunku 16 pokazano zależność między mierzonymi stężeniami CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> na stacji Kasprowy Wierch w miesiącu lutym, w kolejnych latach obserwacji. Widac, że dobra korelacja między stężeniami CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> nie zawsze jest obserwowana (np. w lutym 2002 roku). Również nachylenie prostej korelacji zmienia się. W niektórych latach (w 1999 i w 2001 roku) punkty pomiarowe układają się wzdłuż dwóch prostych korelacyjnych. Źródła tak odmiennego przebiegu prostych korelacyjnych dla okresu zimowego w kolejnych latach obserwacji nie są jasne. Być może, wynikają one również ze zmiennych średnich warunków meteorologicznych w miesiącu lutym w kolejnych latach, bądź ze zmiennych relacji między lokalnymi źródłami tych gazów. Problem ten będzie szczegółowo badany.

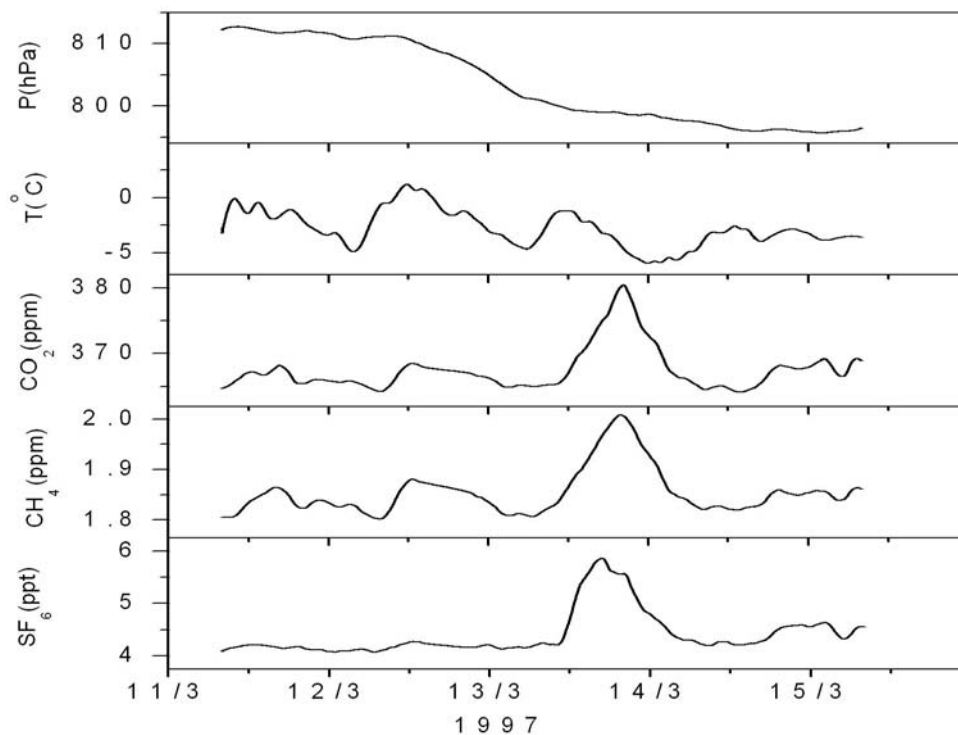


Rys.16. Zależność między mierzonymi stężeniami  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu w miesiącu lutym, w kolejnych latach obserwacji (1998-2003).

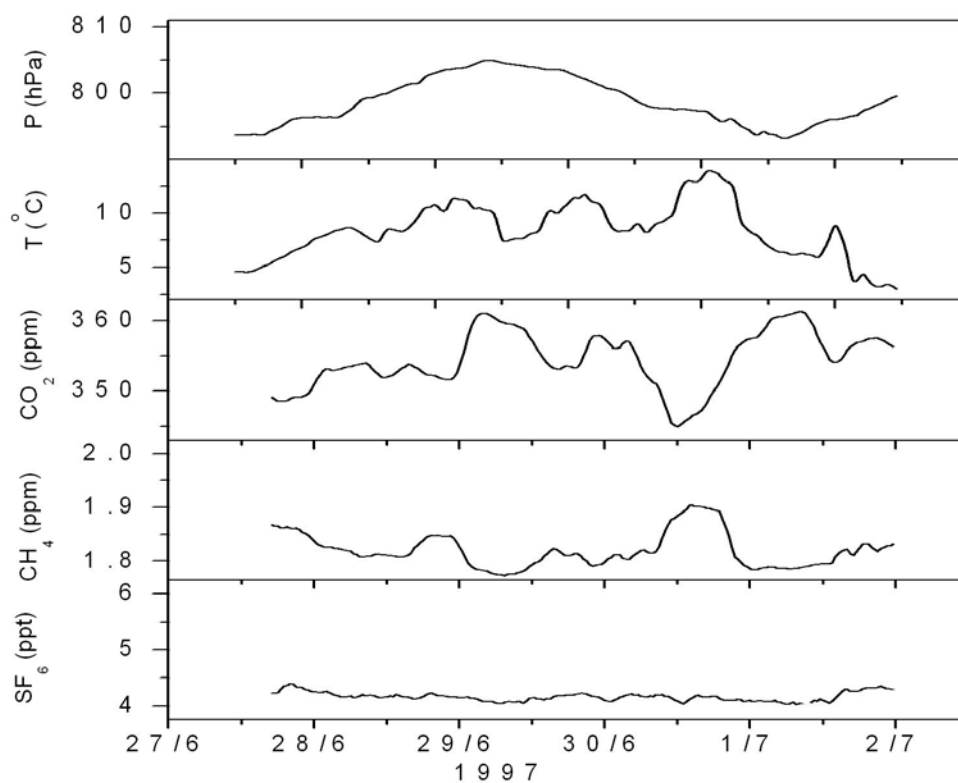
#### 4.2. Wpływ czynników meteorologicznych na zmiany krótkoterminowe stężenia gazów cieplarnianych na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu.

Rysunki 17 i 18 pokazują zmiany stężenia  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{SF}_6$  oraz wybranych parametrów meteorologicznych (temperatura i ciśnienie atmosferyczne), rejestrowane na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu w dwóch wybranych okresach: 11-15 marzec oraz 27 czerwiec - 2 lipiec 1997 roku. W pierwszym omawianym okresie aktywność biosfery była jeszcze minimalna. Przejście frontu atmosferycznego przyniosło masy powietrza o podwyższonych stężeniach gazów cieplarnianych w okolicy Kasprowego Wierchu. W ciągu kilku godzin mierzone stężenie dwutlenku węgla wzrosło o ok. 15 ppm a następnie powróciło do wartości typowych dla tła regionalnego. Analogicznie zmieniano się stężenie metanu (wzrost o ok. 200 ppb) oraz stężenie szesciofluorku siarki (wzrost z ok. 4.2 do 5.7 ppt). Analiza trajektorii wstecznych przeprowadzona dla tego okresu wykazała że masy powietrza które przeszły nad Kasprowym Wierchem 13-go marca, znajdowały się przez pięć poprzedzających dni nad kontynentem europejskim. Najprawdopodobniej w tym też czasie "naladowane" zostały podwyższonymi stężeniami mierzonych gazów cieplarnianych w wyniku antropogenicznych emisji powierzchniowych.

Drugi przypadek pokazany na rys. 18 również odnosi się do sytuacji meteorologicznej związanej z przejściem frontu atmosferycznego. Tym razem jednak przejście frontu wywołało wyraźny spadek stężenia  $\text{CO}_2$  (o ok. 10 ppm), przy niewielkim wzroście stężenia  $\text{CH}_4$  i braku znaczących zmian stężenia  $\text{SF}_6$ . Odmienne zachowanie się stężenia  $\text{CO}_2$  tłumaczyć należy obecnością "pompy biologicznej" - przejście frontu w godzinach południowych i wczesnych popołudniowych zintensyfikowało transport powietrza z doliny Zakopanego w kierunku Kasprowego Wierchu. Powietrze to było zubożone w  $\text{CO}_2$  na skutek procesów fotosyntezy, zawierało natomiast podwyższone stężenia  $\text{CH}_4$ , co można wiązać z emisjami powierzchniowymi w rejonie aglomeracji zakopińskiej. Stężenie  $\text{SF}_6$  nie zmieniano się w tym okresie ponieważ brak jest lokalnych źródeł tego gazu w rejonie Zakopanego.



Rys.17. Przykład zmienności krótkookresowej steżeń gazów cieplarnianych mierzonych na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu (marzec 1997).



Rys.18. Przykład zmienności krótkookresowej steżeń gazów cieplarnianych mierzonych na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu (czerwiec-lipiec 1997).

#### 4.3. Zmienność sezonowa i trendy długoterminowe zmian stężeń gazów cieplarnianych mierzonych na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu.

##### Dwutlenek węgla

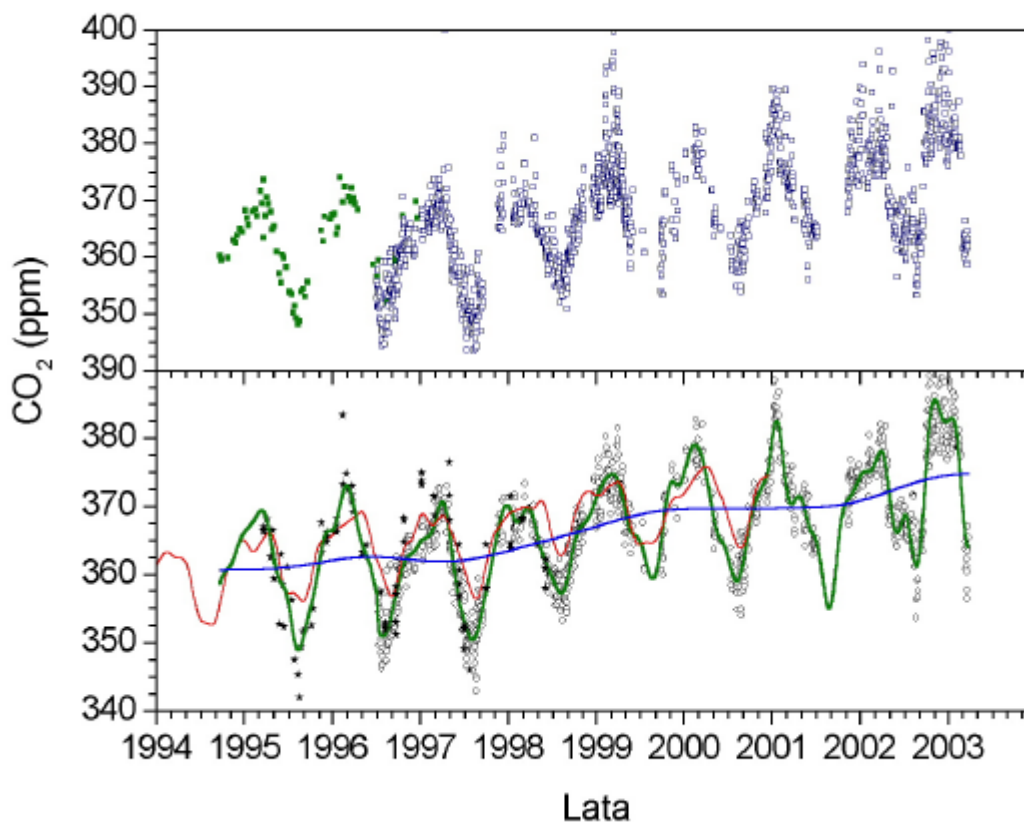
Rysunek 19 podsumowuje wyniki systematycznych pomiarów stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch. Prezentowane są cztery typy danych:

- (i) średnie tygodniowe stężenia CO<sub>2</sub> oparte o próbki całkowane w okresie tygodnia (powietrze pompowane w sposób ciągły do worka wykonanego z folii aluminizowanej). Tego typu pomiar prowadzono w okresie wrzesień 1994 - grudzień 1996.
- (ii) pomiary stężenia CO<sub>2</sub> w próbkach powietrza pobieranych do pojemników szklanych, zawsze w godzinach nocnych, co dwa tygodnie w okresie luty 1995 - marzec 1998.
- (iii) średnie dobowe wyliczone w oparciu o kwasi-ciągłe pomiary chromatograficzne stężenia CO<sub>2</sub>, bez stosowania procedury selekcyjnej opisanej w rozdz. 3.3.
- (iv) średnie dobowe wyliczone w oparciu o kwasi-ciągłe pomiary chromatograficzne stężenia CO<sub>2</sub>, po wcześniejszym zastosowaniu procedury selekcyjnej opisanej w rozdz. 3.3.

Zapis zmienności stężenia CO<sub>2</sub> pokazany na rys. 19 wykazuje typowe cechy obserwowane na obszarze kontynentalnym średnich szerokości geograficznych. Zimowe maksimum mierzonego stężenia kończy się w marcu, gdy rozpoczyna się znacząca aktywność biosfery i proces fotosyntezy zaczyna usuwać z dolnej atmosfery dwutlenek węgla. Minimum stężenia CO<sub>2</sub> osiągnięte jest z reguły na przełomie sierpnia i września.

Wyselekcjonowane dane pokazane w dolnej części rys. 19 zostały następnie wygładzone z wykorzystaniem programu rekomendowanego przez NOAA/CMDL (CCGvu, wersja 4.40 dostępny pod adresem: [www.cmdl.noaa.gov/ccgg/resources/sw/ccgvu](http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/resources/sw/ccgvu)). W dolnej części rys. 19 pokazano również dla porównania przebieg zmienności stężenia CO<sub>2</sub> dla stacji Schauinsland w południowych Niemczech. Stacja ta, położona w odległości ok. 1000 km na zachód od Kasprowego Wierchu, jest stacją o najdłuższym zapisie zmian stężenia atmosferycznego CO<sub>2</sub> na kontynencie europejskim. Podobnie jak Kasprowy Wierch, jest również położona na szczycie góry (1205 m.p.p.m, 300 metrów poniżej górnej granicy lasu). Dane pomiarowe dla stacji Schauinsland są dostępne tylko do 2001 roku.

Choć zapis zmian stężenia atmosferycznego CO<sub>2</sub> na Kasprowym Wierchu jest wciąż stosunkowo krótki, można już jednak wyciągać pewne wnioski co do zmian długoterminowych i porównać amplitudy sygnału CO<sub>2</sub> w kolejnych latach obserwacji. Zakres zmian stężenia CO<sub>2</sub> (peak-to-peak) w latach 1995-97 był podobny i wynosił dla wygładzonego przebiegu ok. 21 ppm, bez znaczącej zmiany średniej rocznej wartości stężenia (por. Tabela.3 i rys. 19). W latach 1998-99 zanotowano znaczny wzrost średnich rocznych wartości mierzonych stężeń, wynoszący odpowiednio 4,2 ppm i 3,8 ppm. Ten wzrost był stwarzany ze znaczną redukcją amplitudy zmian sezonowych w tych latach – amplituda ta wyniosła odpowiednio 14,7 ppm i 19,2 ppm. W latach 2000-2002 amplituda zmian sezonowych ponownie wzrosła i wynosiła odpowiednio 20,4 ppm, 21,3 ppm i 22,3 ppm. Rosły również średnie roczne wartości stężeń - 369,5 ppm w 2000 roku, 370,6 ppm w 2001 roku i 373,4 ppm w 2002 roku.



Rys.19. Zestawienie danych pomiarowych dotyczących stężenia dwutlenku węgla w atmosferze, dostępnych dla stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu. Rysunek górny: pełne kwadraty - średnie tygodniowe stężenia uzyskane ze scalkowanych prób tygodniowych powietrza; puste kwadraty - średnie dobowe stężenia wyliczone z pomiarów chromatograficznych, bez selekcji danych. Rysunek dolny: puste kółka - średnie dobowe wartości stężeń wyliczone z pomiarów chromatograficznych i wyselekcjonowane przy użyciu procedury opisanej w rozdz. 3.3; ciągła linia zielona - dane wyselekcjonowane, wygładzone z wykorzystaniem programu dopasowującego rekomendowanego przez NOAA/CMDL; cienka linia czerwona - dane pomiarowe dla stacji Schauinsland, południowe Niemcy, wygładzone przy użyciu tego samego programu dopasowującego; gwiazdki - dane dla próbek powietrza pobieranych punktowo w czasie (godziny nocne) w okresie od lutego 1995 do marca 1998; linia niebieska - linia trendu.

W części zapisu stężenia dla której dostępne są również dane dla stacji Schauinsland, widac iż wygładzone przebiegi stężenia CO<sub>2</sub> dla obu stacji wykazują bardzo podobną charakterystykę, mimo iż amplitudy zmian sezonowych obserwowane na stacji Schauinsland są generalnie mniejsze. Wzrost amplitudy sezonowej w miarę przesuwania się w głąb kontynentu jest zrozumiały biorąc pod uwagę rozciągly charakter i wyraźną sezonowość „pompy biologicznej”. Na rys. 19 widac że, podczas gdy maksima zimowe stężenia są bardzo podobne na obu stacjach, na Kasprowym Wierchu występują wyraźnie głębsze minima letnie. Znaczne podobieństwo zapisów zmian stężenia na obu stacjach wskazuje na to że obserwowane zmiany długoterminowe i fluktuacje w amplitudzie zmian sezonowych mają swe źródło w procesach o skali kontynentalnej bądź większej, mających być może swe źródło w zjawisku El Nino.

Tabela 3. Średnie roczne i amplituda zmian sezonowych stężenia CO<sub>2</sub> oraz średnie roczne stężenia CH<sub>4</sub> mierzone na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu w okresie 1995 - 2002

| Rok  | Średnie roczne stężenie CO <sub>2</sub> ( ppm ) | Zakres zmian sezonowych CO <sub>2</sub> ( ppm ) | Średnie roczne stężenie CH <sub>4</sub> ( ppb ) |
|------|---|---|---|
| 1995 | 360.8   | 20.5  | 1.827   |
| 1996 | 362.8   | 21.2  | 1.837   |
| 1997 | 362.6   | 21.6  | 1.829   |
| 1998 | 364.8   | 14.7  | 1.839   |
| 1999 | 368.6   | 19.2  | 1.850   |
| 2000 | 369.5   | 20.4  | 1.859   |
| 2001 | 370.6   | 21.3  | 1.851   |
| 2002 | 373.4   | 22.3  | 1.870   |

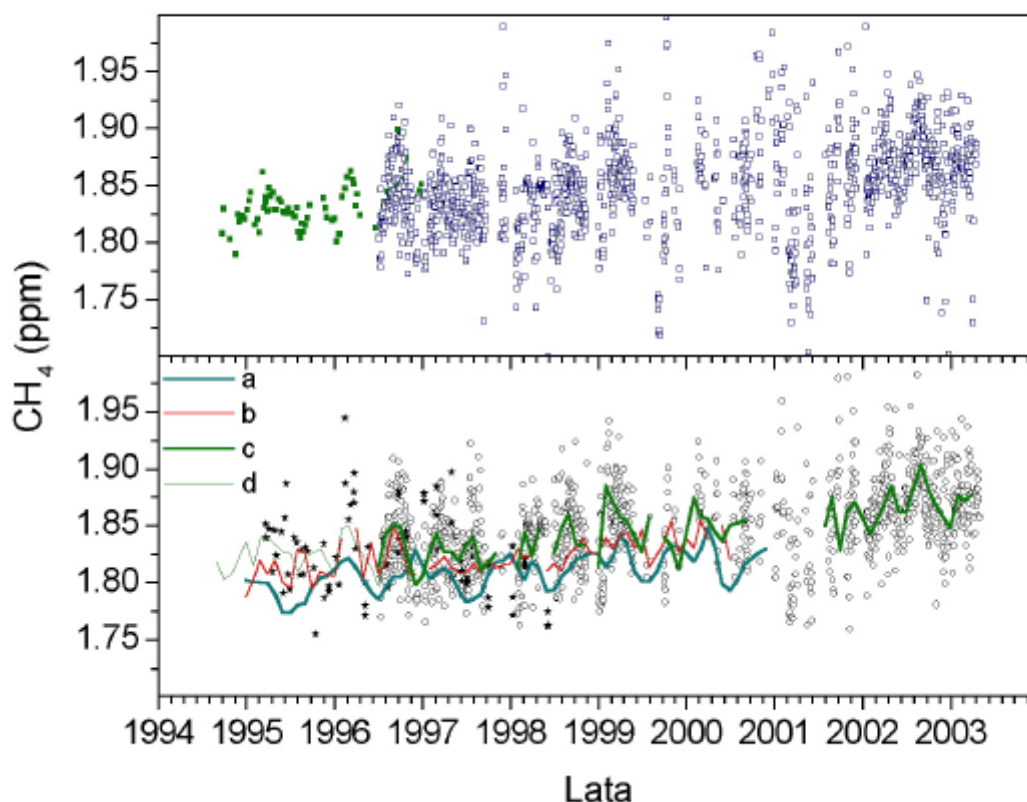
### Metan

Rysunek 20 podsumowuje wyniki pomiarów stężenia CH<sub>4</sub> na stacji KASPLAB na Kasprowym Wierchu za lata 1995-2002. Podobnie jak w przypadku CO<sub>2</sub>, górna część rysunku 20 pokazuje średnie dobowe wartości mierzonych stężeń CH<sub>4</sub>, bez stosowania procedury selekcji danych. Pełne kwadraty pokazują średnie tygodniowe dla okresu wrzesień 1994 – grudzień 1996, z próbek scalkowanych. W części dolnej wykresu pokazano dane wyselekcjonowane z zastosowaniem procedury selekcyjnej opisanej w rozdz. 3.3. (puste kółka) oraz dane pochodzące z pomiaru próbek pobieranych w godzinach nocnych (gwiazdki). Ponadto, na rysunku pokazano również w postaci krzywych ciągłych średnie miesięczne stężenia CH<sub>4</sub> dla następujących stacji położonych na kontynencie europejskim: stacja Mace Head, Irlandia (NOAA/CMDL, 2003); stacja Schauinsland, Niemcy, oraz Kasprowy Wierch. Dane dla stacji Schauinsland i Mace Head były dostępne tylko do 2001 roku.

Dane pomiarowe ze stacji Mace Head w Irlandii mogą być uważane za reprezentatywne dla powietrza oceanicznego pozbawionego wpływów kontynentalnych. Jak widać na rys. 20, dane ze stacji Mace Head wykazują słaby sygnał sezonowy (maksimum stężenia CH<sub>4</sub> w miesiącach zimowych, minimum w miesiącach letnich). Spowodowane jest to wpływem reakcji metanu z wolnymi rodnikami OH, której intensywność zależy od natężenia promieniowania ultrafioletowego wykazującego maksimum w miesiącach letnich (Fung i in. 1991; Steele i in., 1992). Nad kontynentem europejskim ten słaby sygnał sezonowy jest stłumiony przez emisje powierzchniowe metanu, głównie antropogeniczne, które nie mają charakteru sezonowego (Thom i in., 1993). Jednakże, w zapisie średnich miesięcznych stężeń CH<sub>4</sub> zarówno dla Schauinsland jak i dla Kasprowego Wierchu widoczne są liczne minima i maksima nie związane z sezonowością. Pochodzenie tych stosunkowo dużych wahań stężeń CH<sub>4</sub> nie jest jasne. Być może wiąże się one z lokalnymi źródłami tego gazu. Średnie roczne stężenia metanu mierzone na Kasprowym Wierchu wzrosły z 1827 ppb w 1995 roku do 1870 ppb w 2002 roku (Tabela 3)



Sredni narost stezenia  $\text{CH}_4$  miedzy Mace Head i Kasprowym Wierchem w okresie 1996-2001 wyniósł  $24 \pm 4$  ppb ( $1 \sigma$  wartosci sredniej). Dla danych z Schauinsland ten narost wyniósł ok. 13 ppb. Obserwowany stopniowy narost sredniego stezenia  $\text{CH}_4$  w dolnej atmosferze nad kontynentem europejskim przy posuwaniu sie od Oceanu Atlantyckiego w glab kontynentu ma najprawdopodobniej swoje źródło w powierzchniowych emisjach antropogenicznych tego gazu.

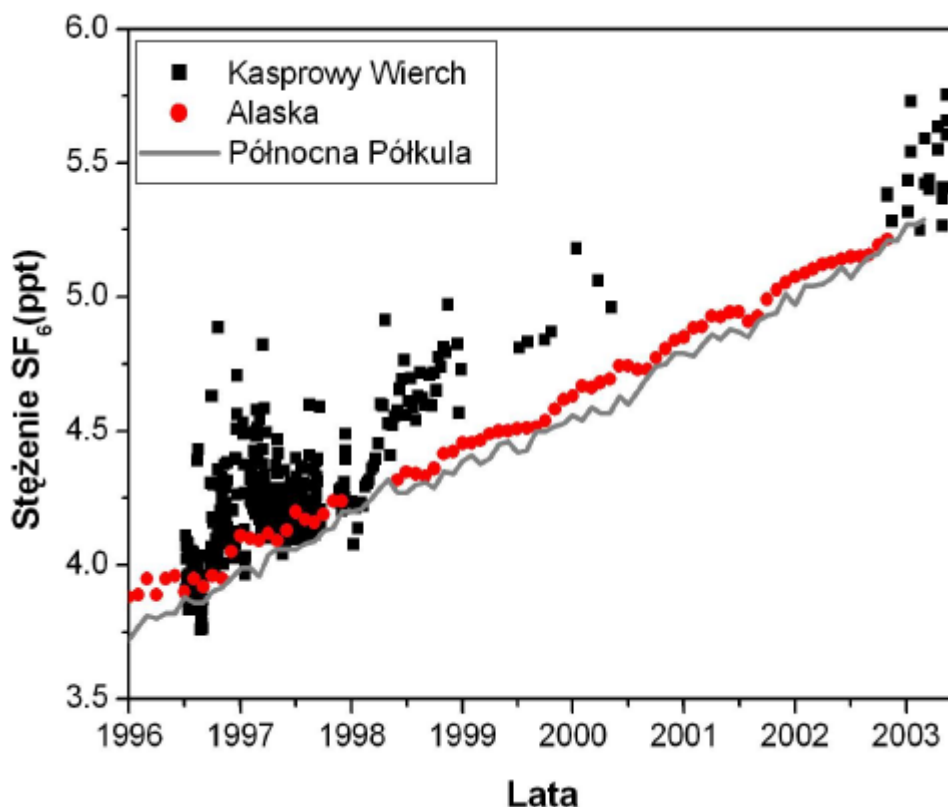


Rys.20. Zestawienie danych pomiarowych dotyczacych stezenia metanu w atmosferze, dostepnych dla stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu. Rysunek górny: pelne kwadraty - srednie tygodniowe stezenia uzyskane ze scalkowanych prób tygodniowych powietrza; puste kwadraty - srednie dobowe stezenia wyliczone z pomiarów chromatograficznych, bez selekcji danych. Rysunek dolny: puste kółka - srednie dobowe wartosci stezen wyliczone z pomiarów chromatograficznych i wyselekcjonowane przy uzyciu procedury opisanej w rozdz. 3.3; gwiazdki - dane dla próbek powietrza pobieranych punktowo w czasie (godziny nocne) w okresie od lutego 1995 do marca 1998. Poszczególne linie reprezentuja srednie miesieczne dla nastepujacych stacji: a - stacja Mace Head, Irlandia, b - stacja Schauinsland, poludniowe Niemcy, c - stacja Kasprowy Wierch (dane chromatograficzne, selekcjonowane), d - stacja Kasprowy Wierch (w oparciu o srednie tygodniowe).

### Szesciofluorek siarki

Wyniki pomiarów stezen  $\text{SF}_6$  dostepne dla stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu pokazane sa na rys. 21. Pomiarzy z lat 1995-2000 reprezentuja srednie dobowe pomiarów *in-situ* na Kasprowym Wierchu, natomiast pomiarzy z okresu listopad 2002 - kwiecień 2003 odnosza sie do chwilowych próbek powietrza pobieranych w odstepach dwu-

tygodniowych, zawsze w godzinach nocnych. Z uwagi na przedłużające się kłopoty techniczne z torem pomiarowym SF<sub>6</sub> na Kasprowym Wierchu, które pojawiły się w 2000 roku, zrezygnowano z pomiarów ciągłych i rozpoczęto monitorowanie stężenia SF<sub>6</sub> w chwilowych próbkach powietrza. Były one mierzone na stanowisku pomiarowym w Krakowie.



Rys.21. Pomiary stężenia SF<sub>6</sub> na stacji pomiarowej KASLAB na Kasprowym Wierchu w okresie czerwiec 1996 - kwiecień 2003.

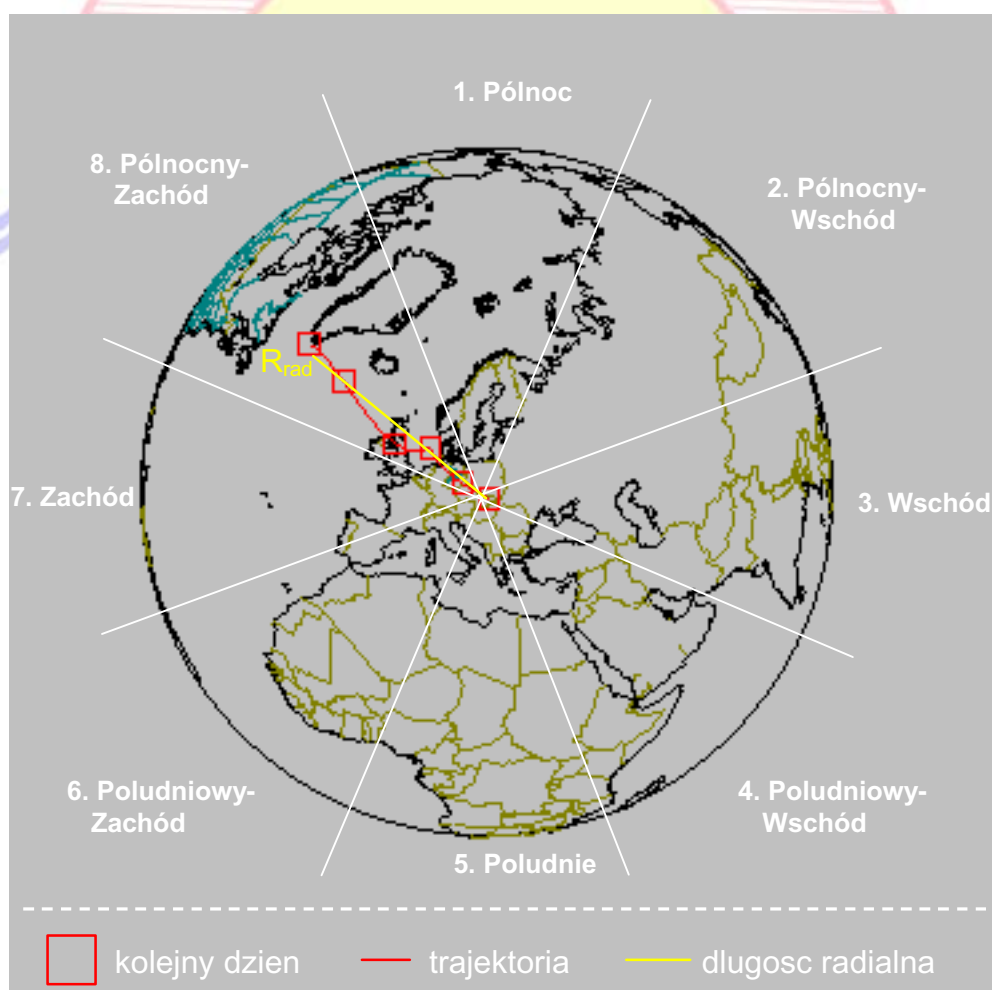
Srednie dobowe stężenia SF<sub>6</sub> pokazane na rys. 21 wykazują znaczny rozrzut, dochodzący do 30 % mierzonego stężenia. Podobny rozrzut średnich wartości dobowych obserwowano dla stacji Schauinsland. Rozrzut ten wynika najprawdopodobniej ze zmiennego tła SF<sub>6</sub> w masach powietrza przemieszczających się nad kontynentem europejskim. W zależności od kierunku napływu mas powietrza oraz od czasu ich przebywania nad kontynentem, poziom stężenia SF<sub>6</sub> może być różny. Porównanie średnich dobowych z próbkami chwilowymi pokazuje, że te ostatnie wykazują ok. 2-krotnie mniejszy rozrzut mierzonych stężeń. Może to wynikać z faktu, że próbki chwilowe były pobierane w godzinach nocnych, kiedy istniało największe prawdopodobieństwo, że próbkowane powietrze reprezentuje tło regionalne, pozbawione efektów lokalnych.

Dla porównania na rys. 21 pokazano również średnie miesięczne stężenia SF<sub>6</sub> mierzone na stacji Point Barrow na Alasce (71.32N; 156.61W) oraz średni przebieg stężenia SF<sub>6</sub> dla półkuli północnej, wyznaczony głównie w oparciu o stacje oceaniczne (źródło danych: [www.cmdl.noaa.gov/hats](http://www.cmdl.noaa.gov/hats)). Jak wynika z rys.21, podczas gdy mierzona szybkość wzrostu stężenia SF<sub>6</sub> na Kasprowym Wierchu jest zgodna z krzywą reprezentującą półkulę północną, zdecydowana większość punktów pomiarowych leży nad tą krzywą, wskazując na udział źródeł powierzchniowych tego gazu na kontynencie europejskim na mierzone stężenia w głębi kontynentu.

#### 4.4. Trajektorie wsteczne

Trajektorie wsteczne opisują tor ruchu mas powietrza znajdujących się w danym momencie nad wybranym punktem (stacja), w przeciągu kilku poprzedzających dni. Do tworzenia trajektorii wykorzystuje się standardowe modele atmosfery przeznaczone do symulowania zmian klimatu i prognozowania pogody. Trajektorie wsteczne są tworzone na podstawie danych meteorologicznych tj. kierunku wiatru, ciśnienia, temperatury, frontów atmosferycznych, itp. Pliki z trajektoriami zawierają informacje na temat toru masy powietrza, długości trajektorii (radialna i liniowa) oraz wysokości masy powietrza w danym punkcie pomiarowym.

Analizie trajektorii mas powietrza przeprowadzono przy pomocy pakietu "TRAJPLOT" (pakiet dostępny dzięki uprzejmości Kanadyjskiej Służby Meteorologicznej). Umożliwia on graficzną wizualizację trajektorii (animacja, wykres zmiany wysokości itp.), a także ich podział na sektory. Pozwala na określenie kierunku napływających mas powietrza. Aby trajektoria została zaliczona do danego sektora musi zawierać się w nim w 50%. Wyodrębniono 8 głównych sektorów (rys. 22). Przy próbach wprowadzenia większej ilości sektorów trajektorie z reguły nie spełniały powyższego kryterium podziału.



Rys.22. Ilustracja obliczania trajektorii wstecznych i podział na sektory.

Trajektorie wsteczne policzone dla Kasprowego Wierchu sa niezależne od lokalnych warunków meteorologicznych. Usytuowanie geomorfologiczne szczytu narzuca uprzywilejowanie północnego kierunku wiatru, zaburzanego przez sytuacje termiczna w górach (cyrkulacja górsko-dolinną). Próba korelowania stezenia CO<sub>2</sub> z parametrami meteorologicznymi daje zatem negatywne wyniki. Wydaje się, że trajektorie wsteczne mogą być użyte do dokładniejszego i bardziej obiektywnego określenia kierunku napływającego powietrza niż bezpośrednie pomiary kierunku wiatru na stacji.

Podjęto próbe zbadania zaleznosci pomiedzy stezeniem CO<sub>2</sub> obserwowanym na stacji Kasprowy Wierch, a kierunkami trajektorii wstecznych mas powietrza docierajacymi w rejon Kasprowego Wierchu. Jako narzedzie wykorzystano algorytmy sieci neuronowych. Do badan uzyto pomiarow stezen CO<sub>2</sub> wykonanych na Kasprowym Wierchu oraz pieciodniowe trajektorie z lat 1997-1998. Rysunek 23 przedstawia wyniki klasyfikacji wyliczonych trajektorii dla Kasprowego Wierchu we wspomnianym okresie, w ramach przyjetego podzialu na 8 sektorow.



Rys.23. Procentowy udział poszczególnych kierunków 5-dniowych trajektorii wstecznych, według podziału na sektory pokazanego na rys. 22, wyliczonych dla stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu dla okresu 1997-98.

Jak widac z rys. 23, okolo 70% trajektorii zawiera sie w sektorach północnym, północno-zachodnim i zachodnim. Wynika to z przewazajacych wiatrów zachodnich na terenie Europy. Trajektorie te sa zwykle dalekie (dlugosc liniowa ok. 8000 km) i siegaja az do Grenlandii lub nawet Ameryki Północnej. Trajektorie wschodnie sa przewaznie krótkie i krete. Mozna to wnioskowac na podstawie stosunku dlugosci radialnej do dlugosci liniowej trajektorii. Wystepuja rowniez sytuacje, kiedy przez piec dni powietrze krazy na

obszarach Polski i państw przygranicznych. Wtedy poziom CO<sub>2</sub> wzrasta w stosunku np. do poziomu powietrza napływającego z Oceanu Atlantyckiego. Spowodowane jest to większą emisją CO<sub>2</sub> do atmosfery wewnątrz kontynentu (biosfera, przemysł).

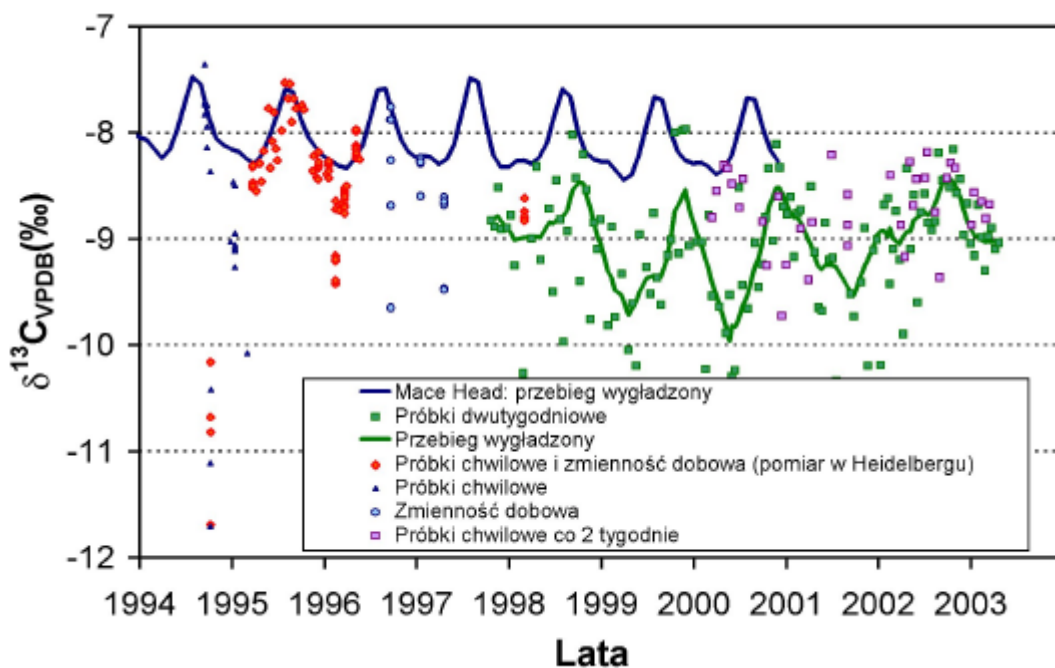
Do analiz wykorzystano jedynie wyniki nocnych pomiarów stężeń dwutlenku węgla, jako najbardziej reprezentatywnych dla regionalnego tła stężeń CO<sub>2</sub> w atmosferze. Niewielka liczba trajektorii jaka dysponowano niestety nie pozwalała na uogólnienie otrzymanych wyników na inne lata. W czasie analizy pojawił się również problem związany z pomiarami stężeń na stacji Kasprowy Wierch. Liczne awarie aparatury powodowały brak danych z pewnych okresów. Wobec tego nie można było wykorzystać wszystkich dostępnych trajektorii, a jedynie te dla których istniały poprawne pomiary wartości stężeń CO<sub>2</sub>.

Ponieważ zmiany stężeń CO<sub>2</sub> w atmosferze wykazują silną sezonowość (por. rys. 19) nie związana z kierunkiem napływu mas powietrza, sygnał sezonowy powinien być usunięty przed przystąpieniem do badania zależności między średnim stężeniem dobowym CO<sub>2</sub> a kierunkami trajektorii wstecznych. Dopasowano funkcję analityczną (wielomian 5-go stopnia) do średnich dobowych i uznano ją za reprezentatywną dla regionalnego tła stężeń CO<sub>2</sub>. Następnie, od wartości pomiarowych reprezentujących średnie dobowe odjęto odpowiednie wartości funkcji tła. Uzyskano w ten sposób zbiór danych reprezentujących różnice między aktualnie mierzonym stężeniem CO<sub>2</sub> a stężeniem przyjętym jako tło regionalne. Podjęto próby sprawdzenia istotności korelacji pomiędzy trajektoriami wstecznymi, a stężeniem CO<sub>2</sub> obserwowanym na Kasprowym Wierchu. Analiza korelacyjna nie wykazała jednak istotnego związku pomiędzy mierzonym odchyleniem od stężenia reprezentującego tło regionalne a przynależnością trajektorii do danego sektora, czy jej długości radialnej i liniowej. Wobec tego zdecydowano się na użycie sieci neuronowych do poszukiwania zależności korelacyjnych pomiędzy mierzonymi odchyleniami stężeń CO<sub>2</sub> od tła regionalnego a typami trajektorii wstecznych. Mimo przetestowania wielu typów sieci nie udało się znaleźć żadnej struktury która na podstawie mierzonego stężenia potrafilaby rozpoznawać sektor do którego należała trajektoria, oraz jej długość liniową i radialną. Prace w tym kierunku będą kontynuowane.

#### 4.5. Zmienność składu izotopowego CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>

##### Dwutlenek węgla

Obserwacje składu izotopowego węgla w atmosferycznym CO<sub>2</sub> prowadzone dla stacji Kasprowy Wierch w ciągu ostatnich kilku lat podsumowane zostały na rys. 24, 25 i 26. Rysunek 24 przedstawia zmiany wartości  $\delta^{13}\text{C}$  atmosferycznego dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu, dla różnych typów próbek (średnie dwutygodniowe, próbki chwilowe nocne, zmienność dobową). Dla porównania, na rys. 24 pokazano również przebieg zmian  $\delta^{13}\text{C}$  na stacji Mace Head, Irlandia. Zapis ten jest reprezentatywny dla mas powietrza wchodzących nad kontynent europejski od strony Oceanu Atlantyckiego. Obserwowany przebieg zmian  $\delta^{13}\text{C}$  w okresie rocznym odzwierciedla fluktuacje sezonowe związane z działalnością biosfery. Działanie "pompy biologicznej" usuwającej dwutlenek węgla z atmosfery w procesie fotosyntezy powoduje wzbogacenie atmosferycznego rezerwuaru CO<sub>2</sub> w węgiel <sup>13</sup>C. Natomiast proces respiracji i dekompozycji materii organicznej jest źródłem CO<sub>2</sub> silnie ubożonego w <sup>13</sup>C. Wynik nałożenia się tych dwóch procesów daje wynikową składową biogeniczną.



Rys.24. Zmienność składu izotopowego węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ) atmosferycznego dwutlenku węgla na stacji pomiarowej KASLAB na Kasprowym Wierchu w okresie 1995 - 2003. Dla porównania pokazano również analogiczne dane izotopowe dla stacji Mace Head, Irlandia.

Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  średnich dwu-tygodniowych dla stacji Kasprowy Wierch (próbki ciągłe, absorpcja na sicie molekularnym) wykazują znaczny rozrzut  $\delta^{13}\text{C}$ , zawierający się w przedziale między ok. -8‰ a -10.5‰. Przebieg wygładzony dla tych danych (niebieska linia ciągła) wykazuje wyraźne fluktuacje sezonowe. Rozrzut punktów pomiarowych wokół przebiegu sezonowego wywołany jest przede wszystkim zmiennym wpływem źródeł lokalnych  $\text{CO}_2$  (lokalna biosfera, emisje antropogeniczne).

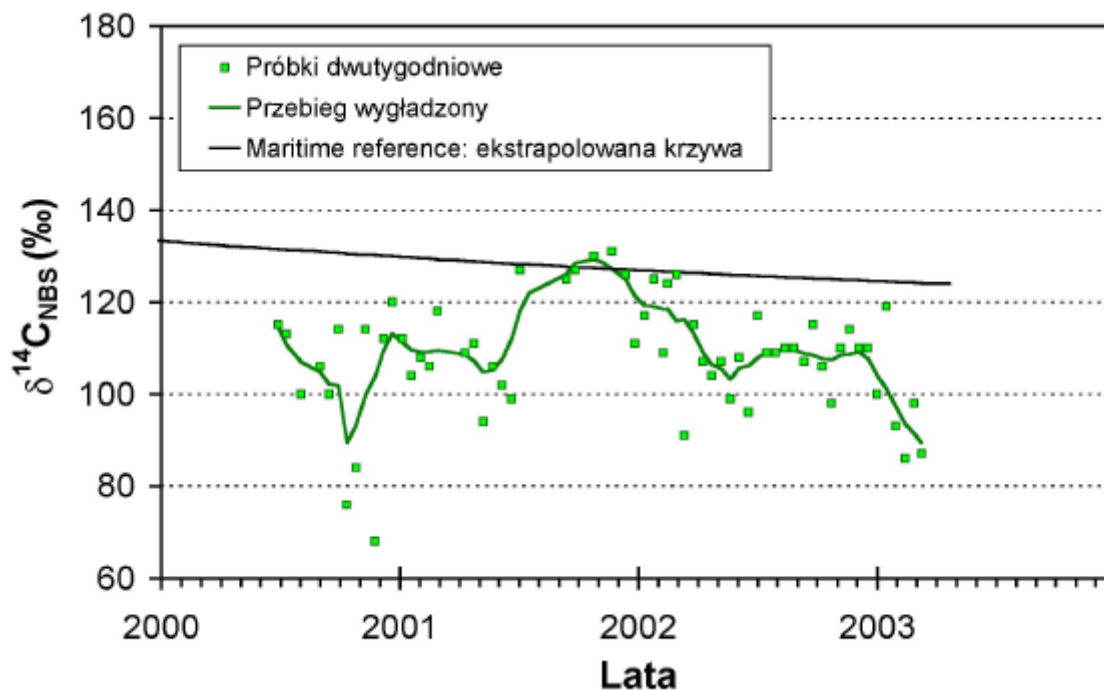
Próbki chwilowe pobierane na stacji Kasprowy Wierch w godzinach nocnych (fioletowe kwadraty) wykazują znacząco mniejszy rozrzut wartości  $\delta^{13}\text{C}$  (między ok. -8.3‰ a -9.7‰. Wartości chwilowe  $\delta^{13}\text{C}$  mierzone w okresie między wrześniem 1994 a marcem 1998 wykazują generalnie podobny rozrzut mierzonych wartości  $\delta^{13}\text{C}$ , z niewielkim przesunięciem (ok. 0.2 ‰) w kierunku wartości bardziej dodatnich. Przeprowadzone pomiary zmienności dobowej  $\delta^{13}\text{C}$  wykazały zmienny rozrzut, od wartości  $\delta^{13}\text{C}$  porównywalnej z niepewnością pomiaru (0.1 ‰) do wartości większych niż 1 ‰.

Porównanie dostępnych danych pomiarowych wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w atmosferycznym dwutlenku węgla dla stacji Kasprowy Wierch z wygładzonym przebiegiem  $\delta^{13}\text{C}$  dla stacji Mace Head ujawnia dwie istotne różnice:

- (i) wartości  $\delta^{13}\text{C}$  mierzone na Kasprowym Wierchu są generalnie bardziej ujemne. Średnie przesunięcie wynosi ok. 1 ‰ dla scalkowanych próbek dwu-tygodniowych oraz ok. 0.6‰ dla próbek chwilowych;
- (ii) amplituda zmian sezonowych  $\delta^{13}\text{C}$  na Kasprowym Wierchu jest o ok. 50% większa w porównaniu z zapisem dostępnym dla Mace Head.

Różnice te mają swe źródło w aktywnym obiegu węgla na kontynencie w którym bierze udział atmosferyczny dwutlenek węgla oraz  $\text{CO}_2$  z emisji antropogenicznych do atmosfery nad kontynentem. Gdyby obieg węgla na kontynencie dokładnie się bilansował (średni

roczny strumień CO<sub>2</sub> z atmosfery do biosfery związany z procesem fotosyntezy (dokładnie równy strumieniowi CO<sub>2</sub> do atmosfery wynikającemu z respiracji i rozkładu materii organicznej), krzywa zmian sezonowych δ<sup>13</sup>C obserwowana na Kasprowym Wierchu powinna być zbliżona do Mace Head. Przesunięcie δ<sup>13</sup>C na Kasprowym Wierchu w kierunku wartości bardziej ujemnych wskazuje na antropogeniczne źródło CO<sub>2</sub> na kontynencie (spalanie paliw kopalnych) i/lub źródło netto biogenicznego CO<sub>2</sub>.

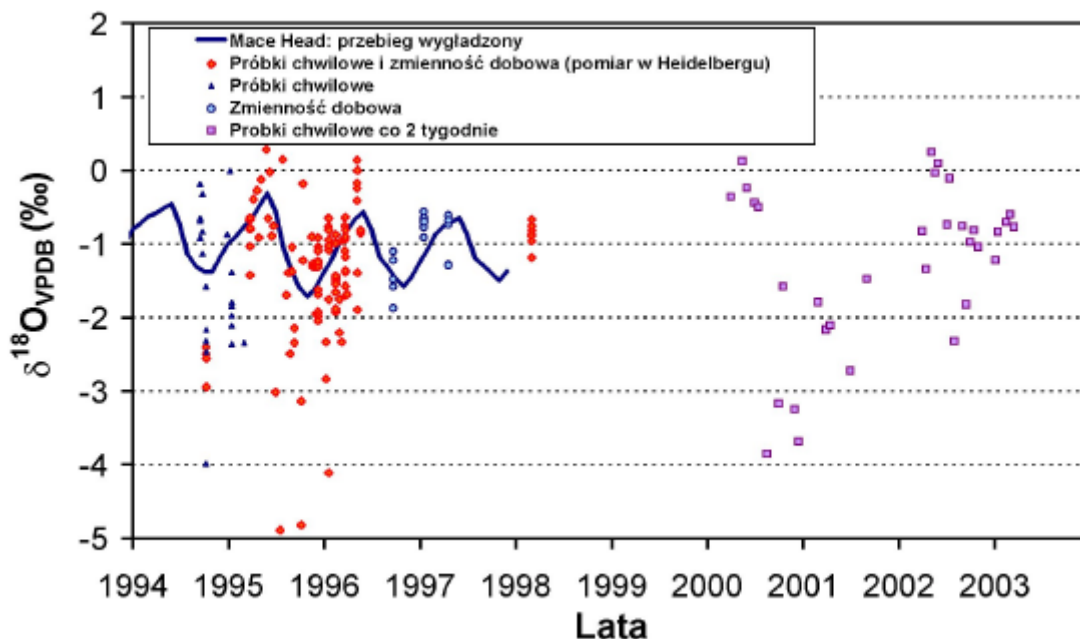


Rys.25. Zmiana steżenia radiowęglu w atmosferycznym dwutlenku węgla na stacji pomiarowej KASLAB na Kasprowym Wierchu, w okresie 2000 - 2003. Dla porównania pokazano krzywa odniesienia (maritime reference) dla powietrza pochodzenia oceanicznego napływającego nad kontynent europejski od strony Oceanu Atlantyckiego.

Rysunek 25 przedstawia wartości steżenia radiowęglu w próbkach dwutlenku węgla zbieranych na Kasprowym Wierchu w okresie czerwiec 2002 - marzec 2003. Punkty pomiarowe reprezentują średnie dwu-tygodniowe. Zostały one wyrównane metoda splinów (przebieg wygładzony). Dla porównania, na rys. 25 pokazano również krzywa odniesienia (maritime reference) dla steżenia <sup>14</sup>C w powietrzu pochodzenia oceanicznego napływającym nad kontynent europejski od strony Oceanu Atlantyckiego (Levin i Kromer, 1997).

Zawartość radiowęglu w atmosferycznym CO<sub>2</sub> wykazuje stałą tendencję spadkową wynikającą z zaniku tzw. „piku bombowego”, szczególnie dużego na półkuli północnej. Sezonowość zmian <sup>14</sup>C jest obecnie bardzo słabo zaznaczona. Ze względu na całkowity brak tego izotopu w CO<sub>2</sub> pochodzącym ze spalania paliw kopalnych, obniżenie jego poziomu w atmosferze w stosunku do poziomu referencyjnego może być wykorzystane do wyznaczenia udziału CO<sub>2</sub> pochodzącego ze spalania paliw kopalnych w lokalnym bądź regionalnym bilansie węgla w atmosferze (Kuc i Zimnoch, 1998; Kuc i in., 2003).

Jak widac z rys. 25, mierzone stezenie radiowegla na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu jest wyraznie nizsze niz w powietrzu oceanicznym (krzywa referencyjna), z wyjatkiem stosunkowo krótkiego okresu na przelomie 2001/2002 kiedy mierzone stezenia na Kasprowym Wierchu byly identyczne w ramach niepewnosci pomiaru, z wartosciami krzywej odniesienia. To obnizenie poziomu  $^{14}\text{C}$  odzwierciedla udzial antropogenicznego dwutlenku wegla w próbkach  $\text{CO}_2$  zbieranych na Kasprowym Wierchu.



Rys.26. Zmienność składu izotopowego tlenu ( $\text{d}^{18}\text{O}$ ) atmosferycznego dwutlenku wegla na stacji pomiarowej KASLAB na Kasprowym Wierchu w okresie 1995 - 2003. Dla porównania pokazano również analogiczne dane izotopowe dla stacji Mace Head, Irlandia.

Rysunek 26 podsumowuje wyniki pomiarów  $\text{d}^{18}\text{O}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  prowadzone w okresie 1995 - 2003. Wyniki te odnoszą się do próbek chwilowych pobieranych w godzinach nocnych, bądź w cyklu dobowym. Większość próbek pochodzących z lat 1995 - 1996 mierzona była w Instytucie Fizyki Środowiska Uniwersytetu w Heidelbergu. Dla porównania, na rys. 26 pokazano również przebieg zmienności  $\text{d}^{18}\text{O}$  dla stacji Mace Head (pln-zach. Irlandia) reprezentującej masę powietrza pochodzenia oceanicznego. Wartości  $\text{d}^{18}\text{O}$  w atmosferycznym dwutlenku wegla obserwowane na stacji Kasprowy Wierch zmieniają się w zakresie od ok. -5 ‰ do ok. +0.5 ‰. Jest to znacznie szerszy zakres zmian niż obserwowany dla stacji Mace Head. Jest to zrozumiałe biorąc pod uwagę procesy kontrolujące skład izotopowy tlenu w atmosferycznym dwutlenku wegla. Nad oceanami, decydujące znaczenie ma wymiana izotopowa  $\text{CO}_2$  z oceanem i skład izotopowy tlenu w tym  $\text{CO}_2$  kontrolowany jest przede wszystkim przez skład izotopowy powierzchniowej warstwy oceanu, który waha się w przedziale ok. -0.5 ‰ do ok. +0.5 ‰. Natomiast nad kontynentem mamy do czynienia z dwutlenkiem wegla pochodzącym z respiracji, który może mieć bardzo różny skład izotopowy, kontrolowany przez skład izotopowy tlenu w wilgoci glebowej i skład izotopowy wody w liściach drzew (Gorczyca, 2003).



## Metan

Pomiary zawartości  $^{13}\text{C}$  w atmosferycznym metanie prowadzono na stacji Kasprowy Wierch od marca 1997 roku. Pomiar prowadzony był wyłącznie na scalkowanych próbach powietrza obejmujących okres od 4 do 12 tygodni. Powietrze było pompowane w sposób ciągły do worków wykonanych z folii aluminiowej (objętość ok.  $1.5\text{ m}^3$ ). Próba powietrza do analizy o objętości ok.  $65\text{ dm}^3$  pobierana była z worka do odpompowanego stalowego zbiornika próżniowego. Wydzielanie i spalanie metanu do  $\text{CO}_2$  przeprowadzane było w laboratorium w Krakowie na specjalnie skonstruowanej linii próżniowo-kriogenicznej. Pomiar wartości  $\delta^{13}\text{C}$  uzyskanego  $\text{CO}_2$  prowadzono przy pomocy spektrometru mas.

Aktualnie dostępne wyniki pomiarów  $\text{d}^{13}\text{CH}_4$  dla stacji Kasprowy Wierch zgromadzone są w Tabeli 4. Ostatni wynik zamieszczony w tabeli dotyczy okresu od 20 września do 10 grudnia 2001. Z uwagi na kłopoty techniczne z linią preparacyjną pomiary przerwano w 2002 roku, kontynuując zbieranie próbek. Z uwagi na trudności w uzyskaniu specjalnych odczynników chemicznych niezbędnych w stosowanej preparatyce (m.in. reagent Schutza) linia preparacyjna pozostawała nieczynna przez cały 2002 rok. Obecnie, po przeprowadzeniu niezbędnych testów kalibracyjnych pomiary  $\text{d}^{13}\text{CH}_4$  będą wznowione.

Tabela 4. Wyniki pomiaru składu trwałych izotopów węgla w metanie ( $\text{d}^{13}\text{CH}_4$ ) dla stacji Kasprowy Wierch.

| Okres próbkowania           | $\text{d}^{13}\text{CH}_4$<br>(‰) <sub>V-PDB</sub> |
|-----------------------------|--|
| 08.03.1997 - 27.04.1997     | -47,611  |
| 27.04.1997 - 17.06.1997     | -47,584  |
| 17.06.1997 - 20.07.1997     | -47,470  |
| 22.01.1997 - 03.03.1998     | -46,129  |
| 06.06.1998 - 10.07.1998     | -46,684  |
| 01.02.1999 - 30.03.1999     | -46,296  |
| 03.06.1999 - 05.08.1999     | -46,729  |
| 05.08.1999 - 06.09.1999     | -46,710  |
| 20.10.1999 - 06.12.1999     | -45,970  |
| 25.01.2000 - 06.03.2000     | -46,037  |
| 06.03.2000 - 15.04.2000     | -46,115  |
| 20.09.2000 - 10.12.2001     | -46,967  |
| Próby oczekujące na pomiar: |  |
| 11.03.2002 - 28.04.2002     |  |
| 03.08.2002 - 23.04.2002     |  |
| 23.09.2002 - 24.10.2002     |  |
| 01.04.2003 - 01.05.2003     |  |

Wyniki pomiarów  $\text{d}^{13}\text{CH}_4$  prezentowane w Tabeli 4 są zgodne z analogicznymi pomiarami prowadzonymi na stacjach Mace Head (Irlandia) i Schauinsland (południowe Niemcy).

## 5. Podsumowanie

W niniejszym raporcie podsumowano wszystkie dostępne do chwili obecnej wyniki pomiarów atmosferycznych stężeń wybranych gazów cieplarnianych ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ) oraz ich składu izotopowego ( $\text{d}^{13}\text{CO}_2$ ,  $\text{d}^{13}\text{CH}_4$ ,  $\text{dC}^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{d}^{14}\text{CO}_2$ ) prowadzonych na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu w Tatrach od 1994 roku. Stacja ta mieści się w budynku Wysokogórskiego Obserwatorium Meteorologicznego należącego do Krakowskiego Oddziału Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej. Jest to jedyna tego typu stacja na terenie Polski. Katedra Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Techniki Jadrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie prowadzi systematyczne pomiary stężeń i składu izotopowego gazów cieplarnianych na stacji Kasprowy Wierch, dysponuje odpowiednim doświadczeniem oraz niezbędną aparaturą umożliwiającą prowadzenie tych pomiarów na poziomie technicznym porównywalnym z innymi stacjami tego typu pracującymi na kontynencie europejskim.

Założone główne zadania projektu zostały w pełni zrealizowane. W szczególności:

- Podano pełną charakterystykę obserwowanej zmienności czasowej stężeń atmosferycznego dwutlenku węgla i metanu (zmienność dobową i sezonową, trendy długoterminowe) oraz ich składu izotopowego ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  dla  $\text{CO}_2$ ;  $\delta^{13}\text{C}$  dla metanu) na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch.
- W oparciu o pomiary wykonane w ramach projektu, uzupełnione danymi literaturowymi dotyczącymi innych stacji pomiarowych zlokalizowanych na terenie Europy oraz pomiarami na stacji Kasprowy Wierch wykonywanymi w latach 1996-99, przedstawiono opis zmian czasowo-przestrzennych stężeń  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  oraz na obszarze Europy Środkowej, za okres 1996-2002.
- Przeprowadzono próby powiązania kierunków napływu mas powietrza w rejon Kasprowego Wierchu z mierzonymi stężeniami gazów cieplarnianych, w oparciu o metode trajektorii wstecznych oraz sztucznych sieci neuronowych.
- Wykonano zestaw wzorców powietrza zawierających ściśle określone stężenia  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  oraz  $\text{SF}_6$ . Wzorce te zostały skalibrowane względem międzynarodowo akceptowanej skali WMO-NOAA. Przewiduje się ich okresową kalibrację w renomowanych laboratoriach międzynarodowych. Zestaw wzorców gazowych wykonany w ramach projektu jest jedynym tego typu zestawem w Polsce. Zestaw ten będzie dostępny dla innych grup badawczych na terenie Polski zajmujących się problematyką pomiarów stężeń gazów cieplarnianych w atmosferze.
- Przygotowano i udostępniono w Internecie bazę danych zawierającą odpowiednio opracowane dane pomiarowe uzyskane w ramach projektu, jak również wyniki wcześniejszych pomiarów prowadzonych na stacji Kasprowy Wierch.
- Przygotowano stronę internetową, popularyzującą zagadnienia związane z rolą gazów cieplarnianych w kształtowaniu klimatu Ziemi, w kontekście pomiarów prowadzonych na stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu.

Systematyczne pomiary stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla i metanu prowadzone są obecnie w kilkudziesięciu miejscach na świecie i stanowią integralną część zakrojonych na szeroką skalę badań dynamiki cyklu węglowego, w kontekście szybkiego wzrostu stężenia tych gazów w atmosferze Ziemi obserwowanego w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat, a wynikającego z działalności przemysłowej człowieka. Dzięki funkcjonowaniu stacji pomiaru gazów cieplarnianych KASLAB na Kasprowym Wierchu, Polska aktywnie uczestniczy w tych badaniach.

## 6. Podziękowania

Powstanie stacji pomiaru gazów cieplarnianych KASLAB na Kasprowym Wierchu i uzyskanie przez nią odpowiedniego poziomu technicznego nie byłoby możliwe bez ścisłej współpracy naukowej z Instytutem Fizyki Środowiska Uniwersytetu w Heidelbergu, Niemcy, w osobie Prof. Ingeborg Levin oraz jej współpracowników. Dzięki pomocy finansowej Fundacji Polsko-Niemieckiej możliwe było wyposażenie stacji KASLAB w odpowiednią aparaturę. Grant Komitetu Badan Naukowych (Nr. 6P04G 105 20) umożliwił funkcjonowanie stacji Kasprowy Wierch w okresie ostatnich dwóch lat oraz całosciowe opracowanie dostępnych danych pomiarowych przedstawione w niniejszym raporcie. Pracownicy Pracowni Chromatografii Gazowej Instytutu Fizyki Jadrowej w Krakowie często służyli radą i pomocą, szczególnie w początkowym okresie działania stacji. Wreszcie, prawidłowe funkcjonowanie stacji nie byłoby możliwe bez udziału i pomocy pracowników Wysokogórskiego Obserwatorium Meteorologicznego na Kasprowym Wierchu oraz licznej grupy studentów i magistrantów.

## 7. Cytowana literatura

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

Berger, A. and M.-F. Loutre, 1996. Modelling the climate response to astronomical and CO<sub>2</sub> forcings. C.R. Acad. Sci. Paris, 323, 1-16.

Boden, T.A., Kaiser, D.P., Sepanski, R.J. and Stoss, F.W. (Eds.), 1994. Trends'93 - A compendium of data on global change. ONRL/CDIAC-65 Carbon Dioxide Analysis Center, Oak Ridge, TN.

CarboEuro, 2002. Assessment of the european terrestrial carbon balance. Proposal for Integrated Project under Six Framework Programme of EU, 143 pp.

Cias, P., Tans, P.P., Troiler, M., White, J.W.C., Francey, R.J., 1995. A large northern hemisphere terrestrial CO<sub>2</sub> sink indicated by the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub>. Science, 269, 1098-1102.

CLINO, 1996. Climatological Normals for the Period 1961 - 1990. World meteorological Organization, Geneva.

European Commission, 1997. Quantification of west European methane budget by atmospheric measurements. Final Report, EV5V-CT94-413, DG XII Environment and Climate.

Florkowski, T., Grabczak, J., Kuc, T., Rózanski, K. 1975. Determination of radiocarbon in water by gas or liquid scintillation counting, Nukleonika, 20(11-12), 1053-1064.

Florkowski, T., Korus, A., Mirosław, J., Necki, J.M., Neubert, R., Schmidt, M., Zimnoch, M., 1998. Isotopic composition of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in a heavily polluted urban atmosphere and in a remote mountain area. In: Isotope Techniques in the Study of Environmental Change. IAEA, Vienna, 37-49.

Francey R.J., Tans, P.P., Allison, C.E., Enting, I.G., White, J.W.C., Troiler, M., 1995. Changes in oceanic and terrestrial carbon uptake since 1982. *Nature*, 373, 326-330.

Fung, I., John, J., Lerner, J., Matthews, E., Prather, M., Steele, L.P. and Fraser, P.J. 1991. Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle. *J. Geophys. res.*, 96, 33-65.

Gonfiantini, R. 1984. Stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. Report of Advisory Group Meeting, Vienna, September 1983, 77.

Gorczyca, Z. 2003. Badania zmienności składu izotopowego strumienia glebowego dwutlenku węgla do atmosfery na obszarze Polski południowej. Rozprawa Doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 169 stron.

Heimann, M., 1993. The global carbon cycle in the climate system. NATO ASI Series, Springer-Verlag.

IPCC, 2001. Third Assessment Report. The Scientific Basis. ([www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch))

Joos, F., G.K. Plattner, T.F. Stocker, O. Marchal, A. Schmittner., 1999. Global warming and marine carbon cycle feedbacks on future atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, 284: 464-467.

Keeling, C.D., Whorf, T.P., Wahlen, M., Van der Plicht, 1995. Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, 375, 666-670.

Kuc, T., Rozanski, K., Zimnoch, M., Necki, J.M., Korus, A., 2003. Anthropogenic emissions of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in an urban environment, *Applied Energy*, 75 (3-4), 193-203.

Kuc, T., Zimnoch, M. 1998. Changes of the CO<sub>2</sub> sources and sinks in a polluted urban area (southern Poland) over the last decade derived from the carbon isotope composition. *Radiocarbon*, 40, 417-423.

Levin I, Kromer B., 1997. Twenty years of high precision atmospheric <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> observations at Schauinsland station, Germany. *Radiocarbon*, 39(2): 205-218

Levin, I., Graul, R., Trivett, N.B.A., 1995. Long-term observations of atmospheric CO<sub>2</sub> and carbon isotopes at continental site in Germany. *Tellus*, 47B, 23-34.

Levin I, Kromer B, Schmidt M. Regional fossil fuel CO<sub>2</sub> fluxes quantified by atmospheric observations: An approach to verification of Kyoto protocol. Sixth International Carbon Dioxide Conference. Sendai Japan October 1-5, 2001. Extended Abstracts; 1: 62-65

Mirosław, J. 1997. Stosunki izotopowe w atmosferze Krakowa. Praca Doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 115 str.

Mook, W.G., Plicht, J., 1999, Reporting  $^{14}\text{C}$  Activities and Concentrations. *Radiocarbon* vol.: 41, No.3, 227-239.

Necki, J.M., Korus, A., 2001. Pomiary powierzchniowych emisji metanu w rejonie Podhala. *Materiały VII Krajowej Konferencji Chromatograficznej*, 5-8 czerwiec 2001, Katowice, str. 19.

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

Schmidt, M., Graul, R., Sartorius, H., Levin, I. (1996). Carbon dioxide and methane in continental Europe: a climatology and  $^{222}\text{Rn}$ -based emission estimates. *Tellus*, 48B: 457-473. WMO, 1995.

Steele, L.P., Dlugokencky, E.J., Lang, P.M., Tans, P.P., Martin, R.C., Masarie, K.A. 1999. Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s. *Nature*, 358, 313-316.

Stuiver, M., Polach, H.A., 1977. Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon* Vol. 19, No. 3, 355 – 363.

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

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