

## Oddziaływanie emisji z rejonu Podhala na czystość powietrza na Kasprowym Wierchu na podstawie wyników monitoringu stężeń tlenu i dwutlenku węgla

Łukasz Chmura<sup>1,2</sup>, Jarosław M. Nęcki<sup>1</sup>, Mirosław Zimnoch<sup>1</sup>,  
Dorota Jeleń<sup>1</sup>, Kazimierz Różański<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30,  
30-059 Kraków, e-mail: lchmura@novell.ftj.agh.edu.pl

<sup>2</sup> Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej Oddział w Krakowie, ul. Piotra Borowego 14, 30-215 Kraków

**Słowa kluczowe:** tlenek węgla, dwutlenek węgla, emisja antropogeniczna, bilans gazów cieplarnianych

**Keywords:** carbon monoxide, carbon dioxide, anthropogenic emission, greenhouse gases balance

### Streszczenie

Wysokogórskie laboratorium pomiaru gazów cieplarnianych KASLAB na Kasprowym Wierchu powstało w 1994 roku. W bezpośrednim sąsiedztwie punktu pomiarowego nie występują żadne silne źródła mierzonych tam związków. Jednak leżące 6km na północ i około jednego kilometra poniżej punktu pomiarowego miasto Zakopane może mieć okresowy wpływ, poprzez emisję antropogeniczną, na wyniki uzyskiwanych pomiarów prowadzonych na Kasprowym Wierchu. Okresowe wzbogacenie powietrza w zawartość CO świadczy o wcześniejszym kontakcie masy powietrza znajdującej się nad Kasprowym Wierchem z dolnymi warstwami troposfery i może służyć do jakościowej i ilościowej oceny emisji gazów śladowych (np. CO<sub>2</sub>) z rejonów o silnej antropopresji. W analizowanym okresie składowa antropogeniczna dwutlenku węgla obserwowana na Kasprowym Wierchu zazwyczaj nie przekracza 2ppm, sporadycznie osiągając wartość 10ppm. Składowa respiracyjna atmosferycznego stężenia CO<sub>2</sub> na Kasprowym Wierchu osiąga nawet 35ppm.

### Wstęp

Stężenie tlenu węgla w atmosferze podlega znacznym wahaniom, zarówno w skali przestrzennej jak i czasowej. Jedyne jego źródłem są procesy spalania, zarówno naturalne jak i prowadzone przez człowieka (antropogeniczne). Jego średni czas życia w atmosferze jest stosunkowo krótki (kilka miesięcy na umiarkowanych szerokościach geograficznych (Novelli i inni, 2003), a podstawowym procesem prowadzącym do jego usuwania

z atmosfery jest reakcja z rodnikami OH<sup>•</sup> (Röckmann i inni, 1998). Zawartość tego gazu w miejskim powietrzu polskich aglomeracji często osiąga wartości w pobliżu górnego progu normy (dla Zakopanego wynosi on 4ppm (WIOŚ, 2010)). Podczas gdy wartości stężenia tlenu węgla notowane na obszarach „czystych” nie przekraczają 150ppb, obserwowany poziom stężenia CO w centrum Zakopanego często przekracza 2ppm.

Jest to wynik zarówno znaczącej emisji tego gazu z terenu miasta jak i szczególnego położenia Zakopanego w obrębie Rowu Podtatrzańskiego. Kotlina ta, ze stosunkowo częstymi inwersjami temperatury, charakteryzuje się słabym „wietrzeniem” i kumulacją w dolnej troposferze gazów pochodzących z tzw. niskiej emisji (CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>). Dwutlenek węgla należy do grupy gazów cieplarnianych i jego stężenie mierzone jest regularnie na Kasprowym Wierchu od połowy lat 90-tych (Chmura i inni, 2009). Prowadzone tam od sierpnia 2009 roku pomiary stężenia tlenu węgla pozwalają na obserwacje oddziaływania lokalnej emisji CO<sub>2</sub> na poziom stężenia tego gazu obserwowany na górskiej stacji pomiarowej.

### Charakterystyka punktu pomiarowego

Dane pomiarowe dyskutowane w niniejszym opracowaniu uzyskano w laboratorium KASLAB zlokalizowanym w budynku obserwatorium meteorologicznego IMGW na szczycie Kasprowego Wierchu (1989 m n.p.m.). Budynek obserwatorium jest ogrzewany elektrycznie i nie posiada instalacji gazowej. Jedyne urządzenie na paliwo płynne w obrębie budynku stacji jest generator prądotwórczy zainstalowany w 2006r przez pracowników IMGW. Używa się go do zasilania aparatury pomiarowej w przypadku chwilowych przerw w dostawie prądu. W bezpośrednim sąsiedztwie obserwatorium znajduje się położony około 30 m niżej budynek górnej stacji kolejki linowej PKL na Kasprowy Wierch. Ten budynek jest również ogrzewany elektrycznie. Aparaturę używaną do pomiarów stężeń gazów cieplarnianych umieszczono

w jednym z pokoi obserwatorium wynajmowanym od Krakowskiego Oddziału IMGW, który jest właścicielem budynku obserwatorium meteorologicznego na Kasprowym Wierchu i prowadzi tam regularne pomiary parametrów meteorologicznych. Analizowane powietrze zasysane jest poprzez ogrzewaną czerpnię wyprowadzoną około 2 m ponad dach obserwatorium.

Szczyt Kasprowego Wierchu leży w głównej grani tatrzańskiej, około 400 m powyżej górnej granicy lasu. Jest on otoczony czterema dolinami: Doliną Goryczkową, Doliną Suchą Kasprową, Doliną Stawów Gąsienicowych od strony Polski, oraz Doliną Cichą od strony Słowacji. Miastem najbliższym Kasprowego Wierchu jest położone 6 km na północ i około jednego kilometra poniżej Zakopane. Jest to najbardziej znany górski kurort wypoczynkowy w Polsce. Stąd też liczba osób przebywających pod Tatrami zwiększa się nawet kilkukrotnie w okresie wakacji i ferii zimowych. W mieście i okolicznych wioskach podhalańskich dominuje niska zabudowa jednorodzinna, a domy w znacznej większości nadal ogrzewane są piecami węglowymi bądź drewnem. W związku z tym występuje w tym rejonie stosunkowo duża emisja antropogenicznego CO i CO<sub>2</sub>, szczególnie w miesiącach zimowych.

Klimat Tatr jest typowym klimatem wysokogórskim strefy umiarkowanej. Istotnym zjawiskiem wpływającym na cyrkulację mas powietrza jest inwersja temperatury w dolnej troposferze (wzrost temperatury z wysokością). Warstwę powietrza w której zachodzi to zjawisko nazywa się warstwą inwersyjną. Warstwy inwersyjne hamują pionową wymianę ciepła, pary wodnej i innych składników atmosfery. Dlatego też określenie stanu równowagi atmosfery ma decydujące znaczenie przy ocenie parametrów transportu gazów śladowych z miejsca emisji do miejsca pomiaru.

Charakterystyczna rzeźba terenu górskiego, rozmieszczenie grzbietów i dolin, przyczynia się do znacznych zmian kierunku i prędkości wiatru w stosunku do tzw. wolnej atmosfery. Dodatkowo, w Tatrach występuje lokalna cyrkulacja górsko-dolna powodowana różnicami w dobowym przebiegu nagrzewania i ochładzania dolin i stoków górskich. Z taką sytuacją mamy do czynienia np. w przypadku doliny Bystrej w Kuźnicach, gdzie latem w godzinach południowych występuje „bryza dolina” wiejąca w kierunku Kasprowego Wierchu, zmieniająca się pod wieczór w chłodną „bryzę górską”. Kierunek i prędkość wiatru w rejonie Kasprowego Wierchu wpływają na dynamikę atmosfery, a co za tym idzie również na stężenie gazów śladowych mierzonych na stacji.

Z punktu widzenia reprezentatywności atmosferycznych stężeń gazów cieplarnianych mierzonych w laboratorium na Kasprowym Wierchu ważne jest możliwe precyzyjne określenie sytuacji meteorologicznych wspomagających transport lokalnie wyemitowanych gazów w kierunku stacji pomiarowej. Podstawowymi parametrami meteorologicznymi wpływającymi na cyrkulację lokalną w rejonie Kasprowego Wierchu, a co za tym idzie również na pomiary stężenia i składu izotopowego gazów cieplarnianych, są takie parametry jak rozkład tem-

peratury z wysokością (stratyfikacja termiczna najniższych warstw atmosfery daje nam informację czy w danej chwili zachodzi zjawisko inwersji czy też nie) oraz siła i kierunek wiatru.

## Metodyka pomiarów

Pomiary stężeń CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> w powietrzu atmosferycznym na Kasprowym Wierchu rozpoczęto we wrześniu 1994 roku. Początkowo (do 1996 roku) obejmowały one analizy uśrednionych tygodniowych prób powietrza zbieranych na Kasprowym Wierchu. Ten typ pomiarów nie pozwalał na analizę krótkoterminowych zmian składu atmosfery.

Od 1996 roku pomiary stężenia głównych gazów cieplarnianych (CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>) na Kasprowym Wierchu prowadzone są metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem automatycznego chromatografu (Hewlett Packard 5890) wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny, kolumnę pakowaną Porapak QS o długości 3m i katalizator niklowy redukujący dwutlenek węgla do metanu. Metoda ta pozwala na pomiar stężenia dwutlenku węgla i metanu z czasem repetycji mieszczącym się w przedziale od kilkunastu do kilkudziesięciu minut i precyzją na poziomie 0,2ppm i 4ppb odpowiednio dla CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>.

Stężenie tlenu węgla w powietrzu atmosferycznym może być także oznaczane chromatograficznie. Zaletą metody chromatograficznej jest wysoka precyzja (~1ppb) i niski próg wykrywalności (~5ppb). Analizy atmosferycznych stężeń CO na Kasprowym Wierchu wykonywane są przy pomocy urządzenia komercyjnego (Peak Performer) wyposażonego w detektor rtęciowy. Podstawą działania tego detektora jest redukcja par tlenu rtęci przez tlenek węgla zawarty w próbce. Powstałe w wyniku redukcji pary metalicznej rtęci absorbują promieniowanie ultrafioletowe emitowane ze źródła promieniowania w kierunku detektora. Rejestrowany spadek natężenia promieniowania UV jest proporcjonalny do stężenia tlenu węgla w powietrzu atmosferycznym. Rozdział chromatograficzny następuje na kolumnach wypełnionych sitem molekularnym 5A.

## Wyniki pomiarów i dyskusja

Prowadzone od 15 lat pomiary atmosferycznych stężeń CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> na Kasprowym Wierchu umożliwiły wykonanie szczegółowej analizy zmienności czasowej stężenia tych gazów w Europie środkowo-wschodniej (Chmura i inni, 2008; Chmura, 2009; Necki, 1998; Necki i inni, 2003). Wysoka rozdzielczość czasowa prowadzonych tam pomiarów pozwoliła na obserwacje zmian krótkoterminowych związanych z cyklem dobowym, zmian powiązanych z cyrkulacją mezoskalową, jak również umożliwiła przeanalizowanie zmian długoterminowych trendów zmian stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze w tej części Europy.

Kwazi-ciągły pomiar atmosferycznych stężeń metanu i dwutlenku węgla prowadzony w laboratorium na

Kasprowym Wierchu dostarcza kilkudziesięciu indywidualnych analiz w ciągu każdej doby. O ile do analiz zmian dobowych stężenia  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  w przekroju całego sezonu istotne są wszystkie dane zbierane każdego dnia, o tyle do analiz dłuższych serii czasowych wykorzystuje się bardzo często średnie dobowe stężenia obu związków. Stężenia te można obliczać na dwa sposoby: (i) jako średnią arytmetyczną wszystkich pomiarów wykonanych w ciągu doby, lub (ii) jako średnią wyliczoną z danych wyselekcjonowanych w procesie filtracji, w oparciu o przyjęte kryteria (Chmura, 2009; Necki i inni, 2003). Filtracja taka ma za zadanie usunięcie danych pomiarowych zaburzonych przez efekty lokalne (emisje z bezpośredniego otoczenia stacji, problemy techniczne). Procedury filtracji stosuje się w odniesieniu do pomiarów uzyskanych z tzw. stacji „czystych”, usytuowanych w nie zaburzonym środowisku. Jedynie w przypadku tego typu stacji interesujące jest wyodrębnianie regionalnego sygnału stężenia danego gazu w atmosferze, wolnego od wpływów lokalnych.

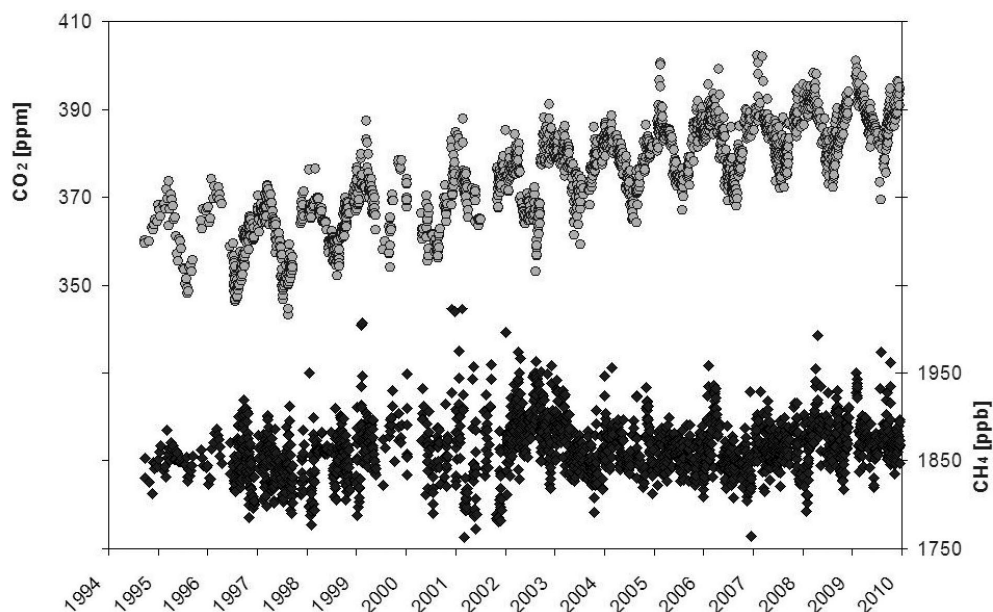
Na rysunku 1 przedstawiono średnie dobowe stężenia metanu i dwutlenku węgla na stacji Kasprowy Wierch w okresie od września 1994 do grudnia 2009. Zaprezentowane na rysunku 1 średnie dobowe stężenia metanu i dwutlenku węgla reprezentują dane regionalne, wolne od wpływów lokalnych. Zestaw tych danych stanowi podstawę do analizy zmienności długoterminowej stężenia metanu i dwutlenku węgla w atmosferze. Atmosferyczne stężenie  $\text{CO}_2$  zanotowane na Kasprowym Wierchu wzrosło w ciągu 15 lat obserwacji o około 30ppm. Natomiast stężenie metanu wzrosło w tym okresie tylko o ok.

30ppb. Szczegółową analizę zmienności czasowej stężenia  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  na Kasprowym Wierchu przeprowadzono w pracach (Chmura, i inni 2008; Chmura, 2009; Necki, 1998; Necki i inni, 2003).

Na rysunku 2 zestawiono wyniki równoczesnych pomiarów stężenia  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$  prowadzonych na Kasprowym Wierchu od końca sierpnia 2009 r. Wykres prezentuje wszystkie dostępne dane pomiarowe, nie poddane procedurze filtracji bądź uśredniania. Charakterystyczne są stosunkowo krótkie okresy (trwające maksymalnie kilka dni) równoczesnego wzrostu stężenia  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ . Wskazują one na to, iż przy zaistnieniu odpowiedniej sytuacji meteorologicznej (np. związanej z przejściem frontu atmosferycznego) stacja pomiarowa Kasprowy Wierch może być pod silnym wpływem emisji lokalnych obu gazów.

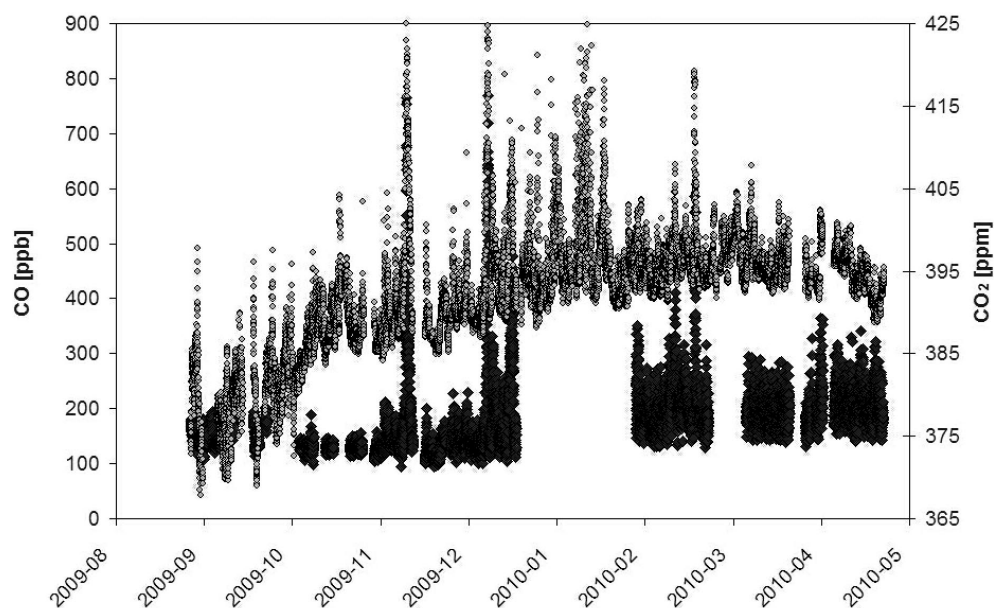
Porównanie poziomów stężenia  $\text{CO}$  rejestrowanego na Kasprowym Wierchu ze średnimi dobowymi stężeniami  $\text{CO}$  dla Zakopanego (WIOŚ, 2010) przedstawiono na rysunku 3. Powietrze Zakopanego charakteryzuje się stosunkowo wysokimi stężeniami tlenku węgla (2000–2500ppb), występującymi głównie w porze nocnej i związanymi z powstawaniem warstwy inwersyjnej w Kotlinie Zakopiańskiej. Są to stężenia prawie o rząd wielkości wyższe od tych obserwowanych w tym samym czasie na Kasprowym Wierchu.

Występujące często w rejonie Zakopanego bryzy dolinne mogą transportować wzbogacone w tlenek węgla powietrze z terenów Podhala w okolice szczytów tatrzańskich. Takie sytuacje są szczególnie częste w okresie letnim.



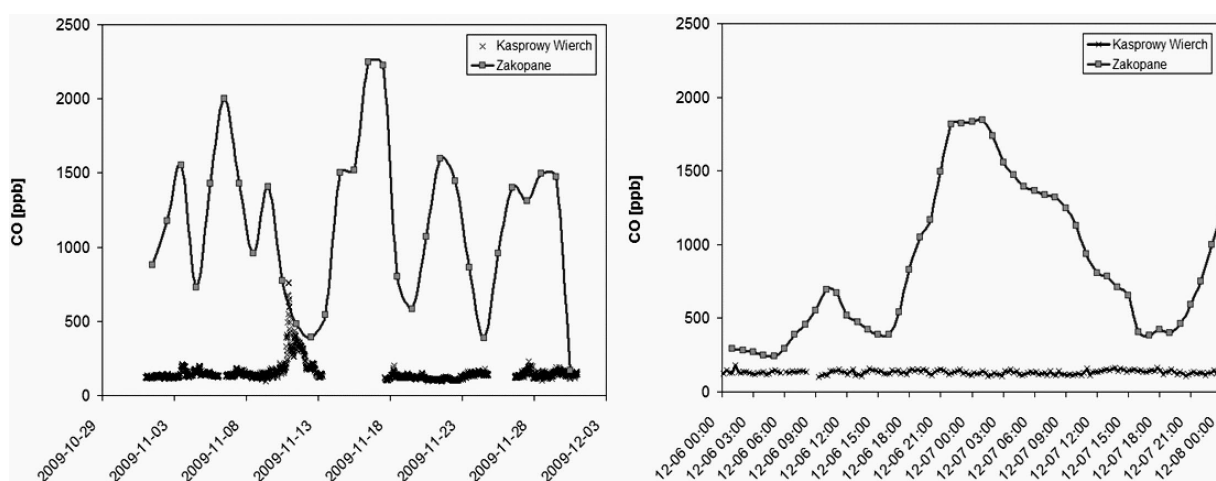
**Ryc. 1.** Zapis zmian stężenia dwutlenku węgla (kolor zielony) i metanu (kolor czerwony) na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch. Do czerwca 1996r pojedyncze punkty reprezentują średnie tygodniowe stężenia  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  w atmosferze na Kasprowym Wierchu. W dalszej części zapisu, pojedyncze punkty oznaczają średnie dobowe obliczone na podstawie wyselekcjonowanych danych reprezentujących sygnał regionalny, wolny od lokalnych wpływów z pochodzących z bezpośredniego otoczenia stacji

**Fig. 2.** Record of daily averages of carbon dioxide concentration (green circles) and methane concentration (red circles) measured at Kasprowy Wierch station. Data set represents regional signal free from local influence



**Ryc. 2.** Zapis zmian stężenia tlenu węgla (kolor niebieski) i dwutlenku węgla (kolor zielony) na stacji pomiarowej Kasprowy Wierch. Punkty reprezentują wyniki indywidualnych pomiarów chromatograficznych, bez żadnych procedur filtracji czy uśredniania danych

**Fig. 2.** Record of carbon monoxide (blue circles) and carbon dioxide (green circles) measured at Kasprowy Wierch station



**Ryc. 3.** Porównanie zmienności stężenia CO w atmosferze Zakopanego i Kasprowego Wierchu. Lewy diagram przedstawia przebieg średnich dobowych stężeń tlenu węgla w Zakopanem w okresie od 29 października do 3 grudnia 2009 (krzywa pomarańczowa), na tle zmian stężenia CO rejestrowanych na Kasprowym Wierchu. Prawy diagram przedstawia dobową zmienność CO obserwowaną w obu punktach pomiarowych 6 i 7 grudnia 2009

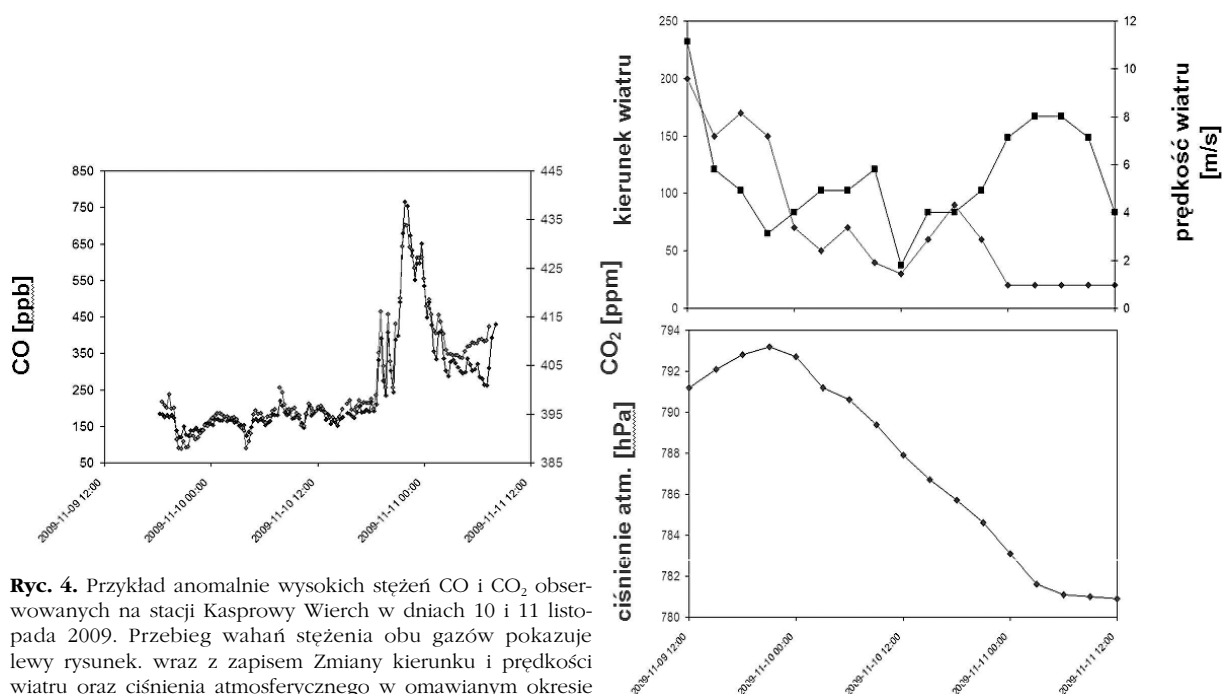
**Fig. 3.** Temporal variation of carbon monoxide mixing ratio at Kasprowy Wierch and in Zakopane town. Left diagram – daily averages recorded at Zakopane (orange line) from Oct 29th till Dec 3rd 2009 compared to Kasprowy Wierch data (blue circles). Right diagram – Diurnal variation of CO concentration at both places observed 6/7 Dec 2009

W sezonie zimowym, w okresie słabych wiatrów bryzowych i silnych inwersji temperatury tlenek węgla obecny w powietrzu Zakopanego może docierać na Kasprowy Wierch tylko w określonych sytuacjach meteorologicznych, opisanych poniżej:

(i) W czasie przechodzenia frontów atmosferycznych lub głębokich układów niżowych powietrze znajduje się w stanie równowagi chwiejnej, jednakże wysokość mieszania jest istotnie ograniczona. Powietrze jest zasysane z nocnej warstwy inwersyjnej i transportowane wzdłuż

dolin do rejonów szczytowych. Stężenia wszystkich obserwowanych na Kasprowym Wierchu gazów wzrastają znacząco w godzinach nocnych i następnie maleją stopniowo w ciągu dnia osiągając poziom „tła” po upływie kilku godzin. Taka sytuacja miała miejsce 10 i 11 listopada 2009 roku (ryc. 4).

(ii) W trakcie przechodzenia układu wysokiego ciśnienia nad obszarem Kotliny Zakopiańskiej równowaga stała atmosfery stymulowana wyżej jest przełamywana w czasie godzin porannych przez pojawiającą się cyрку-



**Ryc. 4.** Przykład anomalnie wysokich stężeń CO i CO<sub>2</sub> obserwowanych na stacji Kasprowy Wierch w dniach 10 i 11 listopada 2009. Przebieg wahań stężenia obu gazów pokazuje lewy rysunek, wraz z zapisem Zmiany kierunku i prędkości wiatru oraz ciśnienia atmosferycznego w omawianym okresie pokazano na prawym rysunku

**Fig. 4.** Incidental increase of CO and CO<sub>2</sub> concentration at Kasprowy Wierch observed 10/11 Nov 2009 (left diagram). Record of wind direction, wind speed (upper right diagram) and atmospheric pressure (lower right diagram)

lację bryzową związaną z gradientem temperatury w trakcie pogodnego dnia. Stężenia gazów śladowych rosną stopniowo do momentu zatrzymania prądów wznoszących a następnie gwałtownie spadają po ponownym rozbudowaniu się warstwy inwersyjnej. Sytuacje taką zaobserwowano w dniach 9–10 grudnia 2009 roku (ryc. 5). Powietrze napływające początkowo z kierunku południowo-wschodniego zostaje zastąpione przez powietrze napływające w rejon Kasprowego Wierchu od strony Rowu Podtatrzańskiego (ryc. 5).

W obu omawianych przypadkach można oszacować wpływ antropogenicznej emisji dwutlenku węgla docierającego nad obszar Tatr konstruując bilans dwutlenku węgla:

$$C_{\text{mix}} = C_{\text{bg}} + C_{\text{antr}} + C_{\text{resp}} \quad (1)$$

gdzie indeksy oznaczają odpowiednio:

$C_{\text{mix}}$  – chwilowe stężenie CO<sub>2</sub> mierzone na Kasprowym Wierchu,

$C_{\text{bg}}$  – zawartość dwutlenku węgla w powietrzu tła (wyniki pomiarów sprzed incydentalnego wzrostu stężenia),

$C_{\text{antr}}$  – wkład do mierzonego stężenia CO<sub>2</sub> pochodzący ze źródeł antropogenicznych,

$C_{\text{resp}}$  – wkład do mierzonego stężenia CO<sub>2</sub> mający swe źródło w procesach respiracji glebowej.

Stężenia  $C_{\text{mix}}$  oraz  $C_{\text{bg}}$  otrzymujemy bezpośrednio z pomiarów. Oddzielenie składowej antropogenicznej od respiracyjnej jest możliwe tylko przy pomocy dodatkowych znaczników. Zwykle wykorzystywany jest do tego celu izotop węgla <sup>14</sup>C (Kuc, 1991; Kuc i inni, 2007; Rakowski i inni, 2010) lub tlenek węgla (Gros i inni, 2002). Ponieważ pomiary stężeń radiowęgla w atmosferycznym

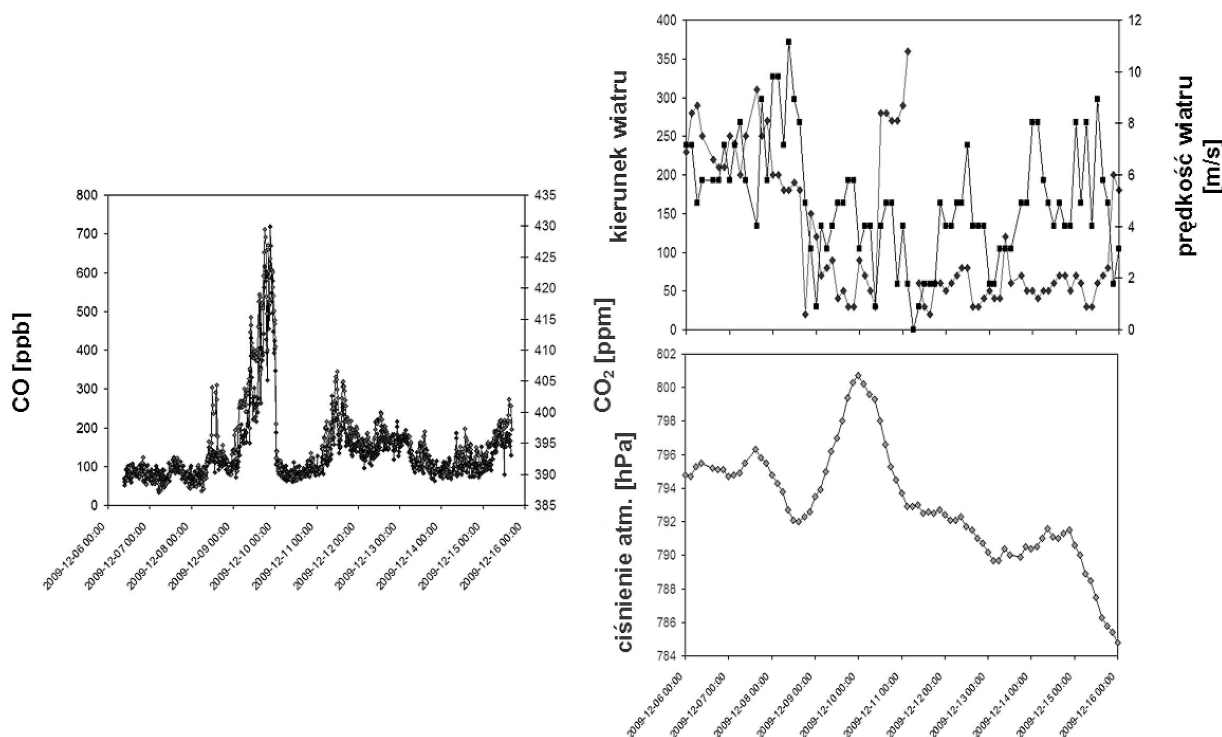
CO<sub>2</sub> na Kasprowym Wierchu prowadzone są jedynie w oparciu o uśrednione próby miesięczne, do analizy obserwowanych krótkotrwałych wzrostów stężenia CO<sub>2</sub> w niniejszej pracy użyty został tlenek węgla jako indykator procesów spalania.

W obu opisanych powyżej sytuacjach stężenie tlenku węgla wzrastało proporcjonalnie do wzrostu stężenia CO<sub>2</sub> (ryc. 6). Współczynniki nachylenia prostych dopasowania punktów pomiarowych były w granicach błędów identyczne i wynosiły 0,075 ppmCO<sub>2</sub>/ppbCO, tzn. na 75 molekuł dwutlenku węgla w powietrzu napływającym z nad Zakopanego przypadało około 1 molekule CO. Takiego stosunku obu gazów nie można wytłumaczyć jedynie emisją dwutlenku węgla ze źródeł antropogenicznych. Znaczący udział składowej biogenicznej pozbawionej CO w powietrzu transportowanym z rejonu Zakopanego na Kasprowy Wierch jest powodem obserwowanego wysokiego stosunku stężeń CO<sub>2</sub> do CO. Tlenek węgla tworzy się jedynie w procesach niepełnego spalania biomasy (np. drewna opałowego) lub paliw kopalnych (węgiel, benzyna, gaz ziemny, itp.). Spalanie paliw kopalnych w kotłach niskiej i średniej mocy powoduje powstawanie CO<sub>2</sub> i CO w proporcji ok. 30:1 (Niks i inni, 2003; PN-EN 12809). Wykorzystanie do opału drewna będzie wprowadzało podobne ilości obu gazów. Emisja motoryzacyjna szacowana dla Polski charakteryzuje się stosunkiem CO<sub>2</sub>/CO wynoszącym ok. 15:1 (Rymaszewski, 2010). Dane te obciążone są dużą niepewnością, a przedział zmienności często przekracza 100%. Biorąc pod uwagę stosunkowo słabą gazyfikację miasta Zakopane oraz zakładając 60% udział ruchu samochodowego w całkowitej emisji CO<sub>2</sub>, spodziewamy się

średniego stosunku  $\text{CO}_2/\text{CO}$  dla źródeł antropogenicznych na poziomie 18:1. Pomiary stężenia CO oraz stężenia radiowęгла w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  w Krakowie wskazują na średni stosunek  $\text{CO}_2/\text{CO}$  na poziomie 16:1 w okresie zimowym (Kuc i inni, 2007). Podobny stosunek  $\text{CO}_2/\text{CO}$  został zaobserwowany w innych Europejskich punktach pomiarowych (Gamnitzer i inni, 2006). Zakładając średni stosunek  $\text{CO}_2/\text{CO}$  dla emisji z rejonu Zakopanego wynoszący 18:1, wyliczono udział  $\text{CO}_2$  po-

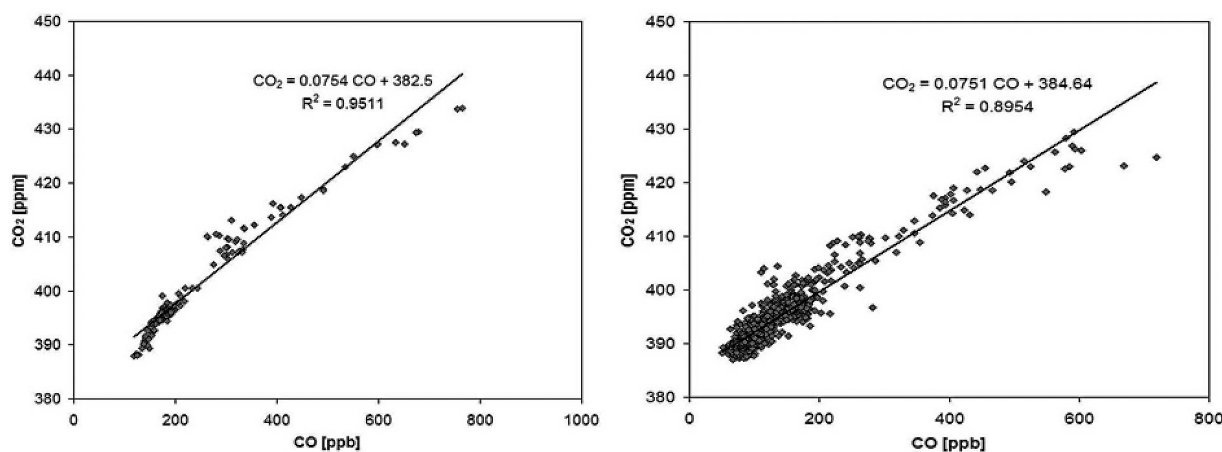
chodzenia antropogenicznego w całkowitym stężeniu tego gazu obserwowanym na Kasprowym Wierchu (ryc. 7). Składowa respiracyjna została wyliczona z równania bilansowego (1).

Jak widać z rysunku 7, średni poziom składowej antropogenicznej dwutlenku węgla na Kasprowym Wierchu w dyskutowanym okresie wynosił ok. 2ppm, przy maksymalnych wartościach sięgających 10ppm. Składowa respiracyjna charakteryzowała się generalnie większą



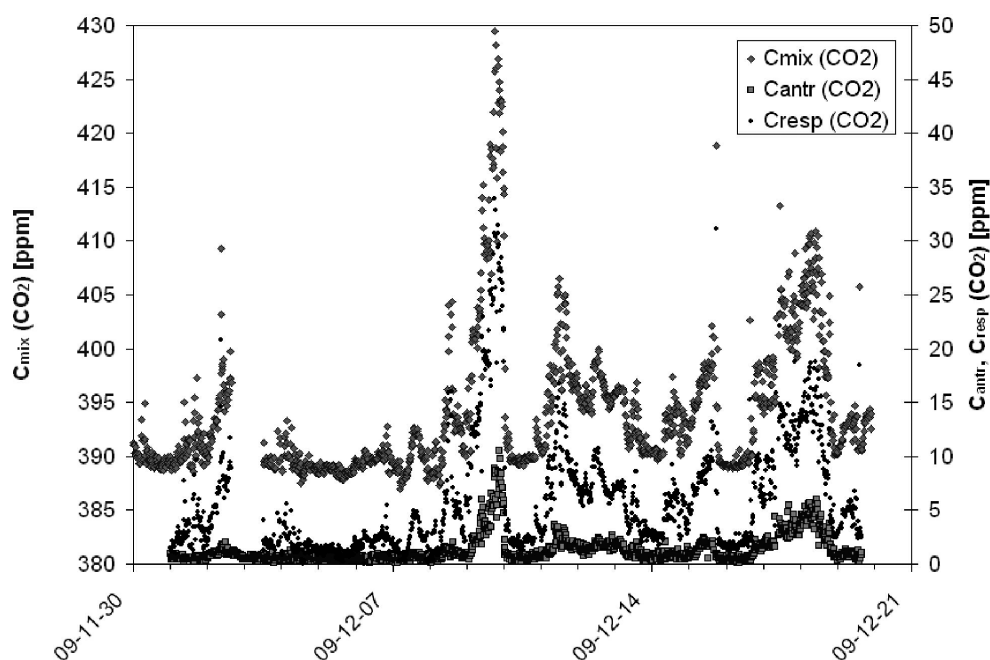
**Ryc. 5.** Przykład anomalnie wysokich stężeń CO i  $\text{CO}_2$  obserwowanych na stacji Kasprowy Wierch w dniach 9 i 10 grudnia 2009. Przebieg wahań stężenia obu gazów pokazuje lewy rysunek. Zmiany kierunku i prędkości wiatru oraz ciśnienia atmosferycznego w omawianym okresie pokazano na prawym rysunku

**Fig. 5.** Incidental increase of CO and  $\text{CO}_2$  concentration at Kasprowy Wierch observed 9/10 Dec 2009 (left diagram). Record of wind direction, wind speed (upper right diagram) and atmospheric pressure (lower right diagram)



**Ryc. 6.** Zależność stężenia  $\text{CO}_2$  od stężenia CO w powietrzu atmosferycznym na Kasprowym Wierchu obserwowana w trakcie dwóch anomalnie wysokich narostów stężeń obu gazów, które miały miejsce w listopadzie i grudniu 2009 roku (patrz tekst)

**Fig. 6.** Correlation between  $\text{CO}_2$  and CO concentrations recorded at Kasprowy Wierch station during the events of its incidental increase (November and December 2009)



**Ryc. 7.** Wykres zmienności stężenia CO<sub>2</sub> w powietrzu atmosferycznym na Kasprowym Wierchu w grudniu 2009. Kolorem zielonym przedstawiono mierzone stężenia CO<sub>2</sub>, kolorem czerwonym i bordowym przedstawiono odpowiednio składowe antropogeniczną i respiracyjną tego stężenia

**Fig. 7.** Variability of carbon dioxide concentration (green) and its anthropogenic (light red) and biogenic (dark red) fractions estimated for Kasprowy Wierch (December 2009)

zmiennością osiągając w maksimum ok. 35ppm. Tak wysoki poziom składowej respiracyjnej można tłumaczyć stosunkowo wysokimi temperaturami powietrza w rejonie Zakopanego w omawianym okresie (ok. 5°C) stymulującymi procesy respiracji glebowej oraz brakiem pokrywy śnieżnej. Podobne analizy przeprowadzone w styczniu i lutym dla przypadków anomalnych narostów stężenia CO<sub>2</sub> i CO o mniejszej amplitudzie zmian wskazywały znacznie niższy wpływ respiracji glebowej na stężenie CO<sub>2</sub> w stosunku do składowej antropogenicznej.

### Podsumowanie

Pomiary stężenia tlenku węgla prowadzone od roku na stacji pomiarowej zlokalizowanej w Obserwatorium IMGW na Kasprowym Wierchu posłużyły do oceny wpływu emisji antropogenicznej z terenów Podhala na skład powietrza w rejonie Tatr. Średnio około 0.5% dwutlenku węgla rejestrowanego na stacji ma swoje źródło w lokalnej emisji antropogenicznej z obszaru Rowu Podtatrzańskiego. Sporadycznie pojawiają się incydentalne narosty stężenia CO wskazujące, iż w tych okresach nawet do 2% CO<sub>2</sub> może pochodzić ze spalania paliw kopalnych lub biomasy.

### Podziękowania

Prace częściowo były finansowane z projektu IMECC realizowanego w ramach VI Programu Ramowego UE oraz badań statutowych Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie (projekt nr 11.11.220.01).

### Carbon monoxide and dioxide measurements at Kasprowy Wierch, Tatra, Poland. Estimation of anthropogenic influence on the air composition over Tatra Mountains

High altitude gas chromatography laboratory KASLAB was established at Kasprowy Wierch in 1994. In the nearest neighborhood of the station there are no strong sources of analyzed compounds. However, the town of Zakopane, located 6 km south and c.a. 1000 m below the measurement point has a strong periodic influence on the results of CO<sub>2</sub> mixing ratio analysis through the anthropogenic emission. Incidental CO enrichments of the air sampled at Kasprowy Wierch are the proof of the earlier contact of air masses with the lowest layer of troposphere and may be used for qualitative and quantitative estimation of trace gas emission from the regions with strong anthropoppression. Presented examples of CO<sub>2</sub> balance performed for Kasprowy Wierch revealed mean anthropogenic fraction of carbon dioxide at the level of 2 ppm, incidentally increasing up to 10 ppm. The biogenic fraction connected mainly with soil respiration processes delivered up to 35 ppm CO<sub>2</sub> to Kasprowy Wierch.

### Literatura

Chmura L., Różański K., Nęcki J.M., Zimnoch M., Korus M., Pycia M., 2008. Atmospheric Concentration of Carbon Dioxide In Southern Poland: Comparison of Mountain and Urban Environments. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 17, No. 6, 859–867.

- Chmura L., 2009. Gazy cieplarniane w atmosferze Polski Południowej: zmienność czasowo-przestrzenna w okresie 1994–2007. Praca doktorska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.
- Chmura L., Nęcki J., Zimnoch M., Korus A., Różański K., Milanówka D., Karzyński M., 2009. 15 lat pomiarów stężeń gazów cieplarnianych w Wysokogórskim Obserwatorium Meteorologicznym na Kasprowym Wierchu. Tatyry TPN Nr4. Wydanie specjalne.
- Gamnitzer U., Karstens U., Kromer B., Neubert R.E.M., Meijer H., Schroeder H., Levin I., 2006. Carbon monoxide: A quantitative tracer for fossil fuel CO<sub>2</sub>?, *J. Geophys. Res.*, Vol. 111, No. D22, D22302 10.1029/2005JD006966
- Gros V., Jöckel P., Brenninkmeijer C.A.M., Röckmann T., Meinhardt F., Graul R., 2002. Characterization of pollution events observed at Schauinsland, Germany, using CO and its stable isotopes. *Atmos. Environ.* 36(17), 2831–2840.
- Kuc T., 1991. Concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO<sub>2</sub> in southern Poland. *Tellus B* 43(5): 373–8.
- Kuc T., Rozanski K., Zimnoch M., Necki J., Chmura L., Jelen D., 2007. Two Decades of Regular Observations of <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> Content in Atmospheric Carbon Dioxide in Central Europe: Long-Term Changes of Regional Anthropogenic Fossil CO<sub>2</sub> Emissions. *Radiocarbon*, Vol 49, Nr2, p. 807–816.
- Necki J.M., 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.
- Nęcki J.M., 1998. Ocena emisji gazów cieplarnianych w skali lokalnej i kontynentalnej w oparciu o dane ze stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu. Praca doktorska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków.
- Nicks Jr D.K., Holloway J.S., Ryerson T.B., Dissly R.W., Parrish D.D., Frost G.J., Trainer M., Donnelly S.G., Schauffler S., Atlas E.L., Hubler G., Suepera D.T., Fehsenfeld F.C., 2003. Fossil-fueled power plants as a source of atmospheric carbon Monoxide. *J. Environ. Monit.* Vol. 5, 35–39.
- Novelli P.C., Masarie K.A., Lang P.M., Hall B.D., Myers R.C., Elkins J.W., 2003. Reanalysis of tropospheric CO trends: effects of the 1997–1998 wildfires. *J. Geophys. Res.* 108(D15), 4464, doi:10.1029/2002JD003031.
- Rakowski A., Pazdur A., Nakamura T., Piotrowska N., 2010. Variations of anthropogenic carbon dioxide in urban area deduced by radiocarbon concentration in modern tree rings. *Geophysical Research Abstracts* Vol. 12, EGU2010-2152, 2010.
- Röckmann T., Brenninkmeijer C.A.M., Saueressig G., Bergamaschi P., Crowley J., Fischer H., Crutzen P.J. 1998. Mass independent fractionation of oxygen isotopes in atmospheric CO due to the reaction CO + OH. *Science* 281, 544–546.
- Rymaszewski E., 2010. Opracowanie pt. „Analiza spalin w silniku z zapłonem iskrowym” Zespół Szkół Samochodowych w Bydgoszczy.
- PN-EN 12809, norma europejska „Kotły grzewcze na paliwa stałe. Nominalna moc cieplna do 50kW Wymagania i badania”.
- WIOŚ oddział Kraków, 2010, opracowanie: „Pięcioletnia ocena jakości powietrza pod kątem jego zanieczyszczenia: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CxHx, O<sub>3</sub>, pyłem PM10 oraz As, Cd, Ni, Pb i BaP w województwie małopolskim”.