

**Badanie wpływu parametrów meteorologicznych na
czasowe charakterystyki stężenia wybranych
związków chlorowcowych (CFCs) w powietrzu
Krakowa w latach 1997-2012**

Jarosław Bielewski

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
Kraków, Polska



Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem
dr hab. Ireneusza Śliwki, prof. nadzw. IFJ PAN

Kraków, listopad 2013

*Pragnę serdecznie podziękować promotorowi
Panu dr hab. Ireneuszowi Śliwce, prof. nadzw. IFJ PAN
za pomoc oraz opiekę w trakcie realizacji tej pracy.
Chcę również podziękować pracownikom
z Zakładu Fizykochemii Ekosystemów
za miłą atmosferę podczas realizacji pracy*

Praca przygotowana w ramach projektu

„Małopolskie Stypendium Doktoranckie”

finansowana

ze Zintegrowanego Programu Operacyjnego
Rozwoju Regionalnego (ZPORR) 2004-2006

**„Badanie tendencji zmian stężeń związków chlorowcowych
typu CFCs w atmosferze Polski południowej”**

finansowana

przez Narodowe Centrum Nauki
decyzją nr. DEC-2011/01/N/ST10/07621

**Projekt współfinansowany ze środków
Unii Europejskiej i budżetu państwa**



ZPORR
Zintegrowany Program
Operacyjny
Rozwoju Regionalnego



SPIS TREŚCI

1.	WPROWADZENIE	6
1.1.	WSTĘP.....	6
1.2.	ŹRÓDŁA FINANSOWANIA	6
1.3.	CEL PRACY	7
1.4.	STRUKTURA PRACY	8
2.	WPŁYW DZIAŁALNOŚCI PRZEMYSŁOWEJ CZŁOWIEKA NA ATMOSFERĘ I KLIMAT ZIEMI	9
2.1.	BUDOWA I SKŁAD ZIEMSKIEJ ATMOSFERY	9
2.2.	WSPÓŁCZESNE ZAGROŻENIA ZIEMSKIEJ ATMOSFERY	11
2.2.1.	<i>Związki chlorowcowe i ich wpływ na ubytek ozonu stratosferycznego</i>	11
2.2.2.	<i>Efekt cieplarniany - antropogeniczne gazy cieplarniane</i>	17
2.3.	REGULACJE PRAWNE ZWIĄZANE Z OGRANICZENIEM EMISJI GAZÓW ŚLADOWYCH	21
3.	ANALIZA WYNIKÓW CIĄGŁEGO POMIARU STĘŻENIA ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH W POWIETRZU KRAKOWA W LATACH 1997-2012	25
3.1.	OPIS STACJI POMIARU ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH W KRAKOWIE	25
3.2.	CHROMATOGRAFICZNY UKŁAD DO CIĄGŁEGO POMIARU ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH W ATMOSFERZE.....	31
3.3.	WYNIKI POMIARÓW STĘŻENIA ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH W POWIETRZU KRAKOWA	35
3.3.1.	<i>Metoda obliczania stężeń chwilowych</i>	36
3.3.2.	<i>Wyniki obliczonych stężeń dobowych</i>	37
3.3.3.	<i>Wyniki obliczeń średnich stężeń miesięcznych i rocznych</i>	40
3.4.	FILTRACJA DANYCH POMIAROWYCH.....	42
3.4.1.	<i>Metoda statystyczna AGAGE</i>	43
3.4.2.	<i>Metoda sektorowa</i>	43
3.4.3.	<i>Metoda Gaussa</i>	45
3.4.4.	<i>Wyniki klasyfikacji metodą regresji ważonej</i>	45
3.5.	ANALIZA NAPŁYWU ZANIECZYSZCZEŃ ZWIĄZKAMI CHLOROWCOWYMI NAD OBSZAR KRAKOWA NA PODSTAWIE SYTUACJI SYNOPTYCZNYCH.....	51
3.6.	ANALIZA EPIZODÓW ZANIECZYSZCZEŃ ZWIĄZKAMI CHLOROWCOWYMI NA PODSTAWIE TRAJEKTORII WSTECZNYCH	66
4.	DŁUGOTERMINOWE TENDENCJE ZMIAN STĘŻEŃ BADANYCH ZWIĄZKÓW W KRAKOWIE I NA MACE HEAD	84
4.1.	OPIS STACJI POMIARU ATMOSFERYCZNYCH GAZÓW ŚLADOWYCH NA MACE HEAD.....	84
4.2.	PORÓWNANIE WYNIKÓW POMIARÓW Z KRAKOWA Z DANymi POCHODZĄCYMI ZE STACJI MACE HEAD	86
5.	ANALIZA MATEMATYCZNA DYNAMIKI ZMIAN W CZASIE STĘŻEŃ CFCS I SF₆ W POWIETRZU KRAKOWA I MACE HEAD	91
6.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	100
7.	LITERATURA	103
	DODATEK A. PRZEGLĄD WŁASNOŚCI BADANYCH ZWIĄZKÓW	113
	DODATEK B. OPIS DZIAŁANIA CHROMATOGRAFICZNEGO UKŁADU POMIAROWEGO	115
	DODATEK C. OPROGRAMOWANIE STERUJĄCE UKŁADEM POMIAROWYM.....	121
	DODATEK D. WPŁYW STOSOWANYCH WZORCÓW NA INTERPRETACJĘ WYNIKÓW POMIARÓW	124
	DODATEK E. OPIS SYTUACJI SYNOPTYCZNYCH	135
	DODATEK F. TABELE DANYCH I OBLICZEŃ	145
	DODATEK G. WYNIKI OBLICZEŃ STĘŻEŃ CFCS I SF ₆ W LATACH 1997-2012, PŁYTA DVD.....	151

1. Wprowadzenie

1.1. Wstęp

Nasza planeta Ziemia otoczona jest gazową powłoką – atmosferą, utrzymywaną przez siłę grawitacji [Iribarne i Cho, 1998] i chroniącą życie przed nieprzyjawnym środowiskiem kosmicznym. Zatrzymuje niebezpieczne dla żywych organizmów promieniowanie UV pochodzące ze Słońca i absorbuje większość promieniowania kosmicznego. To w niej ulegają spalaniu mniejsze meteoryty i dzięki temu tylko niewielka ich część dociera do powierzchni Ziemi. Atmosfera dostarcza tlenu potrzebnego do oddychania i dwutlenku węgla niezbędnego w fotosyntezie roślin, jest także źródłem azotu wiązane przez bakterie. Stabilizuje bilans cieplny Ziemi, poprzez efekt cieplarniany. Dzięki temu temperatura przy powierzchni Ziemi nie ulega znacznym wahaniom między dniem a nocą, jak to ma miejsce na planetach i księżycach nieposiadających własnej atmosfery.

Atmosfera jest także nośnikiem różnego typu zanieczyszczeń, poczynając od dwutlenku siarki, aż do antropogenicznych aerozoli, które mają szkodliwy wpływ na procesy wegetacji oraz zagrażają życiu i zdrowiu człowieka [Falkowska i Korzeniewski, 1998]. Spalanie paliw kopalnych takich jak węgiel, ropa naftowa czy gaz ziemny oraz szeroko pojęty przemysł i motoryzacja są źródłem dwutlenku węgla (CO_2), metanu (CH_4), podtlenku azotu (N_2O), związków halogenopochodnych tzw. freonów (CFCs-Chlorofluorocarbons) oraz innych gazów śladowych zmieniających charakterystyczny skład atmosfery. Freony były emitowane do troposfery przez przemysł rozpuszczalników, czynników chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz przez przemysł kosmetyczny dezodorantów. Freony nie ulegają w niej rozpadowi, lecz dyfundują swobodnie do stratosfery [Śliwka i inni, 2007]. Tam pod wpływem promieniowania słonecznego ulegają dysocjacji, uwalniając atomy chloru. Te reagując z ozonem powodują jego rozpad, a tym samym ubytek ozonu w stratosferze [Reizian-Fouley i inni, 1997]. Hipoteza destrukcji ziemskiej warstwy ozonowej przez freony przedstawiona została po raz pierwszy przez Rowlanda i Molinę w 1974 roku [Molina i Rowland, 1974; Rowland i Molina, 1975; Woodcock, 2010]. Spowodowała ona intensyfikację prac badawczych nad tym problemem [Prinn i inni, 2000] oraz, w kolejnych latach, szereg międzynarodowych regulacji prawnych obejmujących tę tematykę [Śliwka i inni, 2010].

1.2. Źródła finansowania

Otrzymanie długoterminowego ciągłego zapisu zmian stężenia związków CFCs i SF_6 w powietrzu w latach 1997-2012, oprócz wyspecjalizowanej infrastruktury pomiarowej, wymagało również źródeł finansowania. Możliwe było to dzięki udziałowi w projektach badawczych zarówno krajowych, jak i zagranicznych, dotyczących tematyki pomiaru związków niszczących warstwę ozonową

i uczestniczących w nasilaniu się efektu cieplarnianego. Prace te realizowano na podstawie grantów: prof. Lasy (projekt badawczy 3 T09B 120 08) w latach 1995-1997, dr hab. Śliwki (projekt badawczy 7 T 09D 042 21) w latach 2001-2003 oraz mgr Korczyńskiego (3 T 09D 081 28) w latach 2004-2006, a niniejsza praca w całości finansowana jest przez Narodowe Centrum Nauki decyzją nr. DEC-2011/01/N/ST10/07621 w latach 2011-2013 oraz w ramach projektu Małopolskie Stypendium Doktoranckie” finansowane ze Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego 2004-2006. Praca też jest częściowo wspierana z europejskiego projektu InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observing System) [<http://www.ingos-infrastructure.eu/>] realizowanego w latach 2011-2015.

1.3. Cel pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza charakterystyk czasowych stężenia związków CFCs takich jak F-11 (CCl₃F), F-12 (CCl₂F₂), F-113 (CCl₂FCClF₂), chloroform (CHCl₃), metylochloroform (CH₃CCl₃), czterochlorek węgla (CCl₄) i sześćfluorek siarki (SF₆) w atmosferze Polski południowej. Badania objęły głównie środowisko podlegające dużej antropopresji w zakresie emisji tych związków tzn. obszar Krakowa. W tym celu konieczna była kontynuacja ciągłych pomiarów związków CFCs i SF₆ rozpoczętych w 1997 r. i prowadzonych w Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów Polskiej Akademii Nauk w okresie realizacji pracy w latach 2008 - 2012.

W ramach pracy przeprowadzono także korelacje zmian charakterystyk czasowych związków CFCs i SF₆ mierzonych w Krakowie z kierunkami napływu mas powietrza na podstawie klasyfikacji sytuacji synoptycznych dla dorzecza górnej Wisły według Tadeusza Niedźwiedzia. Wymagało to opracowania metody filtracji i klasyfikacji danych w oparciu o metodę regresji ważonej dla danych pomiarowych związków CFCs i SF₆ otrzymanych w Krakowie przy użyciu chromatograficznego układu pomiarowego. Podjęto również próbę użycia modelu HYSPLIT trajektorii wstecznych do wizualizacji i korelacji znaczących epizodów przekroczeń tła z napływającymi nad obszar Krakowa masami powietrza.

Oprócz analizy zmieniającego się w czasie stężenia związków CFCs i SF₆ w atmosferze Polski południowej, w ramach pracy dokonano porównania pomiarów stężenia tych związków w Krakowie z pomiarami prowadzonymi na stacji Mace Head w Irlandii, uczestniczącej w światowym programie AGAGE. Do tego celu użyto wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej średnich dobowych i rocznych krakowskiej stacji pomiarowej oraz odpowiadające im wyniki oznaczeń na stacji Mace Head. Wyznaczono także roczne narosty stężenia (tzw. „growth rates”) obu placówek badawczych, przy użyciu dwóch podejść tj. metody różnicy oraz przy pomocy procedury CCGvu 4.40 rekomendowanej przez NOAA/CMDL. Na podstawie uzyskanych w ten sposób wyników dopasowano tendencje rocznych zmian atmosferycznego stężenia poszczególnych związków CFCs i SF₆ w Krakowie i na Mace Head.

1.4. Struktura pracy

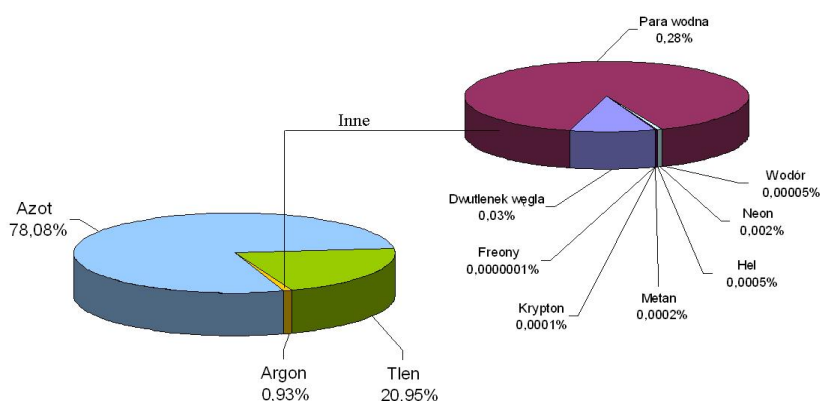
Niniejsza praca podzielona została na 6 rozdziałów. Pierwszy z nich zawiera wstęp oraz cele rozprawy doktorskiej. W rozdziale 2 przedstawiono budowę i skład atmosfery ziemskiej, a także omówiono zanieczyszczenia powietrza, jakimi są związki chlorowcowe i SF₆. Ponadto opisano następstwa ich przebywania w atmosferze w postaci dziury ozonowej i nasilenia się efektu cieplarnianego. Zasadnicza część rozprawy doktorskiej prezentuje wyniki analizy pomiarów związków CFCs i SF₆ w obszarze Polski południowej w latach 1997–2012, a także wyniki pomiarów tychże związków ze stacji Mace Head [Prinn i inni, 2000]. Zostały one zawarte w rozdziałach 3, 4 i 5. Rozdział 6 stanowi posumowanie otrzymanych wyników oraz wnioski z nich wynikające. Ponadto w pracy zawarto spis literatury przytoczonej w opracowaniu oraz siedem dodatków. W pierwszym dodatku A zamieszczono przegląd mierzonych związków, w drugim zaś dodatku B opis działania chromatograficznej aparatury pomiarowej. Trzeci dodatek C zawiera opis programu sterującego układem pomiarowym. Czwarty dodatek D przedstawia wpływ stosowanych wzorców na interpretację wyników związków chlorowcowych (CFCs) i SF₆, natomiast piąty dodatek E przedstawia opis sytuacji synoptycznych w nomenklaturze prof. T. Niedźwiedzia oraz tabele charakteru napływu epizodów zanieczyszczonych. Szósty dodatek F to tabele danych i obliczeń, a dodatek G stanowi załącznik w postaci płyty DVD z wynikami przeprowadzonych obliczeń.

2. Wpływ działalności przemysłowej człowieka na atmosferę i klimat Ziemi

2.1. Budowa i skład ziemskiej atmosfery

Pod wpływem promieniowania słonecznego, otrzymując stałe dostawy energii, parametry fizyczne atmosfery podlegają nieustannym zmianom. Ma to znaczący wpływ na krążenie materii, na procesy wietrzenia litosfery, gospodarkę wodną i szatę roślinną naszej planety. Zmianie ulega także skład chemiczny atmosfery, głównie za sprawą działalności przemysłowej człowieka, co w konsekwencji wpływa na zmiany w transmisji i reemisji promieniowania oraz na wiele innych, bliżej nieznanych procesów [Falkowska i Korzeniewski, 1998].

Atmosferę stanowi niezbędną do przebiegu procesów życiowych mieszanina gazów zwana powietrzem. Suche powietrze atmosferyczne złożone jest głównie ze składników o stałej zawartości, niezmiennych swojego udziału w jego całkowitej objętości do wysokości ok. 100 km ponad powierzchnią Ziemi. Owe składniki to przede wszystkim azot (ok. 78% objętości), tlen (ok. 21% objętości), argon (niecały 0,9% objętości) oraz o względnie stałej zawartości, ze względu na dość istotne wahania stężenia tego związku przy powierzchni Ziemi, dwutlenek węgla na poziomie zaledwie 0,04 % objętości (rys.1.1.). Fluktuacje te w nieznaczny sposób powodują zmiany w procentowej zawartości azotu i tlenu. Pozostałą objętość powietrza zajmują składniki, których stężenie zmienia się w czasie i przestrzeni, tzw. domieszki i gazy śladowe. Najważniejsza z nich to para wodna, której zawartość jest zmienna, wahająca się od 0,1% przy powierzchni Ziemi – głównie na obszarach pustyń i krain polarnych, do 5% w strefie równikowej.

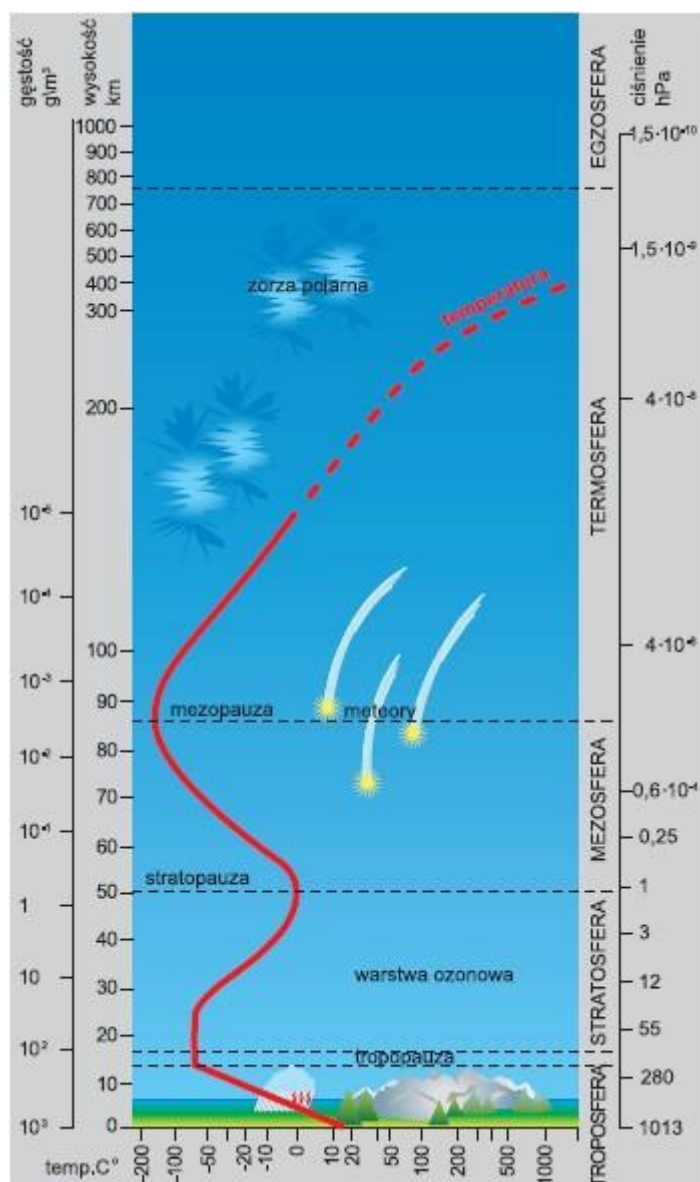


Rys 2. 1. Procentowy skład powietrza atmosferycznego Ziemi.

Woda w atmosferze występuje nie tylko w formie pary wodnej, ale również jako ciecz, pod postacią kropeł tworzących chmury i mgły, a także w formie kryształów lodu. Niemal całość wody znajduję się w troposferze i wraz ze wzrostem wysokości gwałtownie maleje. Na wysokości 5 km ponad powierzchnią Ziemi jest jej średnio dziesięciokrotnie mniej [<http://www.imgw.pl/>].

Pozostałe składniki powietrza to gazy występujące w śladowych ilościach tj. na poziomie ppm (10^{-4} %), ppb (10^{-7} %) oraz ppt (10^{-10} %). Są to: wodór, metan, gazy szlachetne i neon, hel, krypton, ozon niezwykle ważny z punktu widzenia ochrony przed promieniowaniem UV ze Słońca [Wysowski i Swann, 2002] oraz freony.

W 1961 roku została przyjęta uchwała Komisji Aerologicznej Światowej Organizacji Meteorologicznej o umownym podziale atmosfery na kilka warstw (sfer), głównie w oparciu o kryterium zmian temperatury wraz z wysokością (rysunek 2.2).



Rys 2. 2. Warstwowy podział atmosfery Ziemi [http://www.sciaga.pl/].

Pierwszą warstwą, najbliższą powierzchni Ziemi, jest troposfera sięgająca do wysokości 16 km w strefie międzyzwrotnikowej i do 8-10 km poza nią. Charakterystyczną cechą tej warstwy jest spadek temperatury wraz z wysokością (ok. $0,65^{\circ}\text{C}$ na 100 m). Rozwijają się tu pionowe prądy powietrza tzw. konwekcje, występują także cyklony i antycyklony. W tej warstwie powstają chmury, tworzą się opady atmosferyczne, odbywa się krążenie wody i jej przemiany fazowe [Kozuchowski i

inni, 2006]. Na górnej granicy troposfery temperatura nad równikiem osiąga wartość -70°C w ciągu całego roku, nad biegunami natomiast waha się od ok. -45°C latem do -70°C zimą.

Nad troposferą znajduje się cienka warstwa graniczna zwana tropopauzą, która stanowi przejście do wyżej położonej stratosfery. Stratosfera rozciąga się do wysokości ok. 50-55 km nad powierzchnią Ziemi. Od ok. 35 km temperatura wzrasta wraz z wysokością do około 0°C . W tej warstwie atmosfery, z powodu stratyfikacji pionowa wymiana powietrza jest ograniczona, co sprzyja utrzymywaniu się w stratosferze różnych śladowych domieszek, zarówno ozonu (ozonosfera), pyłów [Korzuchowski i inni, 2006], jak i zanieczyszczeń np. związkami chlorowcowymi (CFCs). W warstwie stratosfery znajduje się niewielka ilość pary wodnej powodującej powstanie w niej specyficznych chmur zbudowanych z przechłodzonej wody (chmury perłowe). Ponad stratosferą znajduje się już tylko 0,1% masy atmosfery Granicę stratosfery wyznacza stratopauza. Nad nią znajduje się mezosfera, czyli obszar atmosfery charakteryzujący się spadkiem temperatury wraz z wysokością. Na granicy mezosfery, na wysokości ok. 85 km nad ziemią temperatura spada nawet do -100°C . W tym miejscu znajduje się mezopauza. Powyżej niej jest ostatnia warstwa atmosfery, czyli termosfera, w której temperatura szybko wzrasta z wysokością, osiągając wartość nawet 1400°C w okresach wzmożonej aktywności Słońca. Trzeba podkreślić, że w skutek znikomej gęstości gazów atmosferycznych na tych wysokościach (które występują tam w formie zjonizowanej, z dużą ilością wolnych elektronów i protonów, pochodzących częściowo ze Słońca), wysoka temperatura górnej atmosfery jest wyłącznie miarą energii kinetycznej poszczególnych cząstek (tzw. temperatura kinetyczna) [Korzuchowski i inni, 2006].

2.2. Współczesne zagrożenia ziemskiej atmosfery

2.2.1. Związki chlorowcowe i ich wpływ na ubytek ozonu stratosferycznego

Ozon (O_3) jest gazem naturalnie występującym w ziemskiej atmosferze. Zawiera w cząsteczce trzy atomy tlenu. Jest bezbarwny, w grubszych warstwach ma kolor niebieski. Posiada ostry zapach, przez co jest wyczuwalny w bardzo małych stężeniach. Gwałtownie reaguje z wieloma związkami chemicznymi, a w większych stężeniach jest wybuchowy. Na skalę przemysłową otrzymuje się go poprzez wyładowania elektryczne Ozon jest wykorzystywany do celów oczyszczania wody i powietrza, do wybielania tkanin oraz produkcji żywności [WMO, 2007].

Większość ozonu, czyli ok. 90%, znajduje się w stratosferze [New Directions, 2004] na wysokości 15-55 km, z maksymalnym stężeniem w obszarze potocznie zwanym „warstwą ozonową” na wysokości 25-35 km nad powierzchnią Ziemi. Pozostała jego część (ok. 10%) znajduje się w troposferze Na większych wysokościach, powyżej 60 km, ozon zanika całkowicie. O globalnym stężeniu ozonu w ziemskiej atmosferze decydują naturalne procesy [Winter-Sorkina, 2001], do który zalicza się m. in. zmiana pór roku, dwuletnie zmiany ciśnienia w równikowej strefie Oceanu

Spokojnego zmiany aktywności Słońca, a także zjawiska takie jak erupcje wulkanów [Lasa, 1991; Kłósek, 2000].

Ozon jest jednym z ważniejszych składników powietrza atmosferycznego [Wang i inni, 2010]. Pomimo, że występuje w atmosferze w bardzo niewielkim stężeniu, odgrywa kluczową rolę w utrzymaniu życia na Ziemi. Znajdujący się w stratosferze ozon jest zdolny do pochłaniania ultrafioletowej części (UV) promieniowania słonecznego [Kane, 2008] w zakresie fali $<0,29 \mu\text{m}$ [<http://www.imgw.pl/>], tworząc swego rodzaju tarczę [Winter-Sorkina, 2001]. Zbyt duża ilość promieniowania w tym zakresie długości jest szkodliwa dla organizmów żywych [Slaper i inni, 1998]. Jego nadmiar docierający do powierzchni ziemi powodowałby degenerację białka i niszczenie żywych komórek, natomiast pewna jego ilość jest niezbędna do wytworzenia witaminy D i wzrostu organizmów żywych. Ozon stratosferyczny ma, zatem ogromne znaczenie biologiczne. Pomimo niewielkiego stężenia w atmosferze jest idealnym regulatorem przepływu promieniowania UV do powierzchni Ziemi [<http://www.imgw.pl/>]. Ozon troposferyczny natomiast występuje przy powierzchni Ziemi i działa niekorzystnie na organizmy żywe. Na człowieka działa drażniaco [Cui i inni, 2009], atakując układ oddechowy, zaś u roślin utrudnia proces fotosyntezy.

Stratosferyczny ozon powstaje w naturalny sposób na skutek połączenia cząsteczki tlenu z produktem dysocjacji fotochemicznej O_2 pod wpływem promieniowania słonecznego o długości fali $\lambda < 175 \text{ nm}$ [Boeker i Grondelle, 2002] (zależność 2.1). Pomimo ciągłego wytwarzania ulega on również katalicznemu rozkładowi (zależność 2.3 i 2.4). W 1931 roku Champman zaproponował cztery reakcje tworzenia i niszczenia ozonu [Champman, 1930; Crutzen, 1970]:



gdzie:

M – trzecie ciało przejmujące nadmiar energii (azot lub tlen).

Do powstania ozonu potrzebne jest światło słoneczne dlatego w okolicy bieguna południowego w okresie zimowym jego synteza jest utrudniona (Antarktyczna dziura ozonowa). Największa natomiast produkcja ozonu ma miejsce w okolicy równika, gdzie promienie słoneczne padają prawie prostopadle do powierzchni ziemi. Tlen we współczesnej atmosferze ziemskiej jest głównie pochodzenia biologicznego. Bezwzględne stężenie ozonu i jego rozkład z wysokością zależą od równowagi procesów tworzenia i zaniku. O zaniku decydują w dużej mierze reakcje chemiczne z udziałem śladowych składników atmosfery, takich jak np. freony i tlenki azotu [Niedzielski i Gierczak, 1992; Bielewski, 2008].

Troposferyczny ozon jest zanieczyszczeniem tzw. wtórnym, czyli powstaje w troposferze w skutek przemian chemicznych innych związków. Prekursorami ozonu troposferycznego są głównie

tlenki azotu (NO_x), tlenek węgla i metan a powstaje on w przemianach fotochemicznych powyższych związków pod wpływem ultrafioletowego promieniowania słonecznego (głównie w strefie aglomeracji miejskich).

Przemysłowa działalność człowieka jest przyczyną przedostawania się do atmosfery znacznych ilości różnorodnych związków chemicznych. Silnie utleniające środowisko atmosfery rozkłada je w wieloetapowych procesach utleniania. Produkty częściowego lub całkowitego utlenienia antropogenicznych składników mogą być usuwane z atmosfery na drodze jej samooczyszczania. Mogą prowadzić również do niebezpiecznych następstw, np. powstawania smogu fotochemicznego kwaśnych deszczy [Stasicka, 2001], czy powodować ubytki stratosferycznego ozonu (związki chlorowcowe) [Reimann i inni, 2005; Chang i inni, 2008; Wan i inni, 2009].

Z punktu widzenia niniejszej pracy należy zwrócić szczególną uwagę na wytworzone przez człowieka i niszczące warstwę ozonową [Tanada i inni, 1996] związki CFCs – freony [Santella i inni, 2012], odgrywające znaczącą rolę w fotochemii stratosfery [Fabian i inni, 1996]. Do niedawna freony były powszechnie stosowane [Brown i inni, 2011] jako ciecze chłodzące [Lee i Chiou, 2008; Zhang, 2010], rozpuszczalniki [Coldiron, 1996] (chloroform) [Reimann i inni, 2005] lub jako gazy stosowane w aerozolach, polimerach piankowych [McCulloch i inni, 2001; Reimann i inni, 2008] i gaśnicach [Stasicka, 2001]. Wzrastająca ilość atomów fluoru w cząsteczce freonów zmniejsza ich skłonność do reakcji z metalami i materiałami uszczelniającymi, a także zwiększa ich rozpuszczalność w olejach smarowych i wodzie. Im mniej atomów wodoru zawierają w swej cząsteczce tym są bardziej niepalne [Khan i inni, 2009]. Freony posiadają dużą prężność pary w niskich temperaturach, duże ciepło parowania i są dobrymi przewodnikami w niskich temperaturach [Kim i inni, 2011]. Są stabilne [Quin, 2007], bezwonne lub mają zapach eteru. Pozbawione są barwy, są nietrujące, łatwe do skroplenia, odznaczają się małym napięciem powierzchniowym i małą lepkością [Walasek, 1998]. Niestety brak reaktywności freonów i halonów w powiązaniu z ich dużą lotnością powoduje, że związki te wyemitowane do troposfery są bez strat przenoszone do stratosfery. Tam napotykały krótkofalowe promieniowanie UV ($\lambda \leq 220$ nm), w efekcie czego następuje fotodysocjacja, pęknięcie wiązania C-Cl i uwolnienie atomowego chloru [Laube, 2008; Laube i Engel, 2008] (zależność 2.5 na przykładzie CFCl_3 - freonu F-11).



Wolny atom chloru jest jednym z katalizatorów rozpadu ozonu, mogącym wielokrotnie uczestniczyć w tym procesie:



W celu przeciwdziałania niszczeniu warstwy ozonowej powstał tzw. Protokół Montrealski (rozdział 2.3). Poszczególnym substancjom został przypisany wskaźnik ODP (Ozone Depletion Potential – potencjał niszczenia warstwy ozonowej) [Mangani i inni, 2000; Rinsland i inni, 2005] ilościowo

oceniający ich wpływ na niszczenie warstwy ozonowej. Dla freonu F-11 wskaźnik ODP=1. (tabela 2.1).

W ocenie wpływu na środowisko wyemitowanej substancji należy uwzględnić jej czas przebywania w atmosferze, mechanizm atmosferycznej degradacji oraz produkty końcowe i pośrednie [Stasicka, 2001]. Szkodliwość freonów i innych związków chlorowcowych wynika z ich długiego średniego czasu przebywania w atmosferze [Wang i inni, 1998], który może sięgać nawet setek lat [Robinson i inni, 2000]. Współczynnik ODP oraz czas życia w atmosferze dla siedmiu związków mierzonych w krakowskiej stacji pomiarowej (F-11, F-113, CHCl₃, CH₃CCl₃, CCl₄, F-12, SF₆) przedstawiono w tabeli 2. Podstawowe cechy fizykochemiczne i schematy strukturalne wymienionych związków umieszczono w Dodatku A.

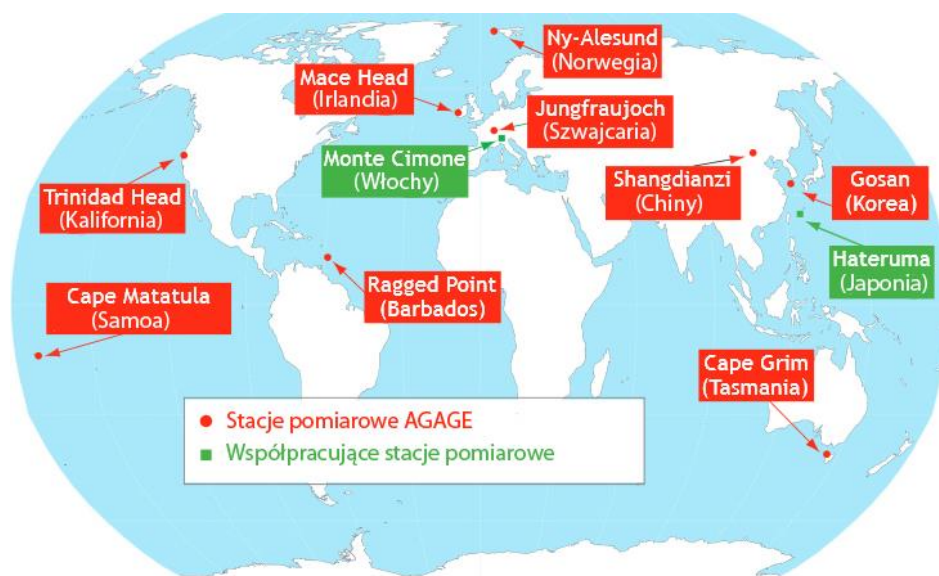
Tabela 2. 1. Wartości współczynnika ODP wybranych związków chlorowcowych oraz ich czas życia w atmosferze [<http://cdiac.ornl.gov/>; <http://www.epa.gov/>; Cox, 2003; Prinn, 1987].

Nazwa związku	ODP	Czas życia w atmosferze ¹⁾ , lata	Obecne globalne stężenie (2012), ppt
F-11	1	45	234,9
F-113	0,9	85	73,9
CHCl ₃	0,1	0,5	7,7
CH ₃ CCl ₃	0,11	6,3	4,9
CCl ₄	1,2	26	83,8
SF ₆	-	3200	7,5
F-12	1	100	526,7

- ¹⁾ Czas życia (przebywania) w atmosferze (τ) definiowany jest, jako stosunek całkowitej ilości tego gazu w atmosferze do sumy wszystkich strumieni odpływu/dopływu jego z atmosfery [Andrews i inni, 2000]. Jest to czas dla danej substancji potrzebny do zmniejszenia jej pierwotnego stężenia o 1/e (tj. o 0,37)

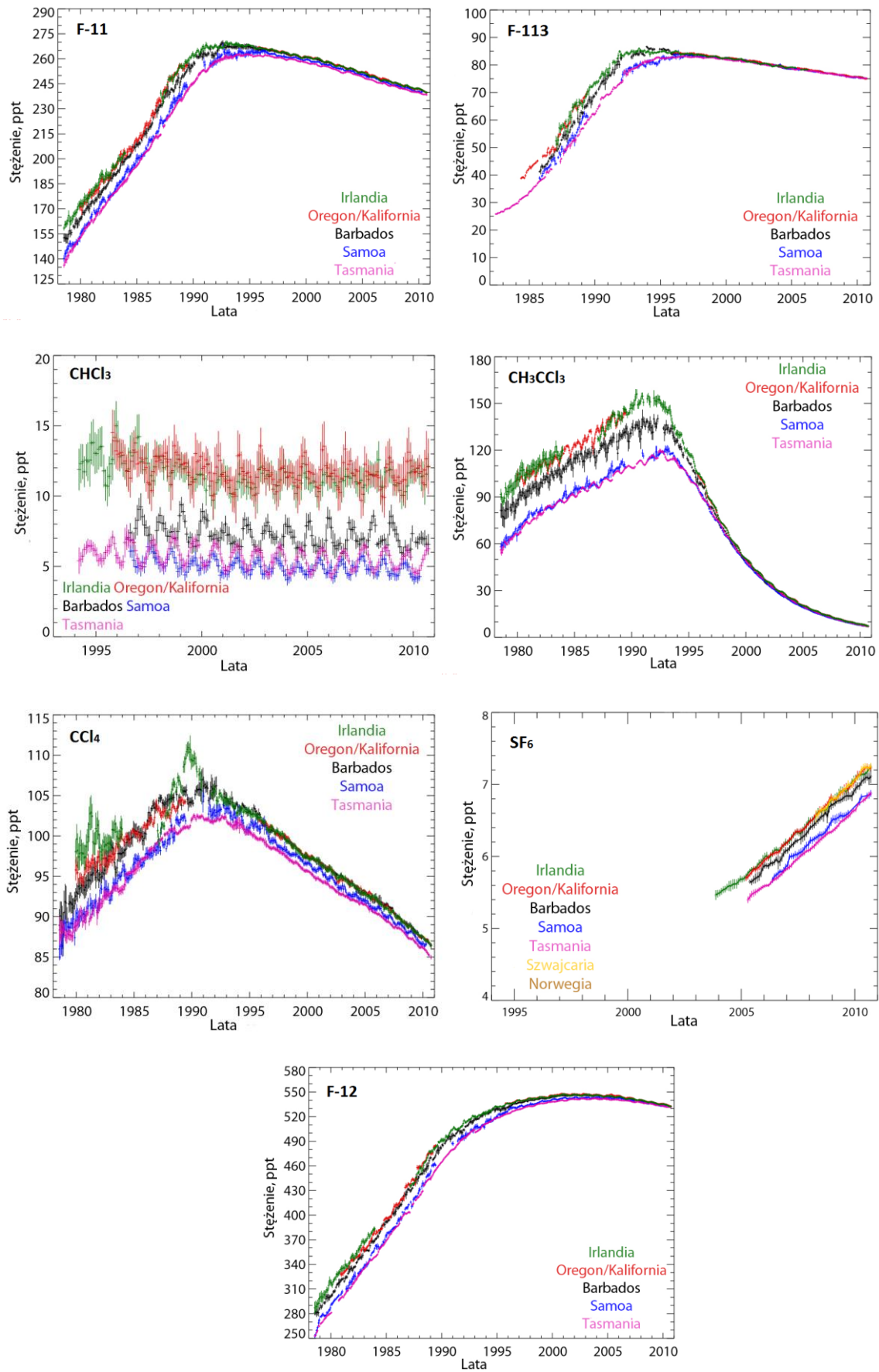
Świadomość szkodliwego działania freonów na ziemską atmosferę tworzenie się „dziury ozonowej” [Fang i inni, 2012] i udział w nasileniu się efektu cieplarnianego [Lee i Chiou, 2007; Roy i inni, 2011]) oraz niepokój międzynarodowego środowiska naukowego [Martin i inni, 1999] doprowadziły do uchwalenia odpowiednich międzynarodowych regulacji prawnych (rozdział 2.3). Konsekwencją tego działania było rozpoczęcie w 1978 roku pomiarów globalnych stężeń gazów śladowych w atmosferze w międzynarodowym programie ALE (Atmospheric Life Experiment). Początkowo zrzeszonych w tym programie było 5 stacji badawczych ulokowanych na wybrzeżach kontynentów, poza wpływem emisji lokalnych tj.: Adrigole (Irlandia) - 52° N, 10° W, Cape Meares (Oregon) - 45° N, 124° W, Ragged Point (Barbados) - 13° N, 59° W, Cape Matatula (Samoa) - 14° S, 171° E, Cape Grim (Tasmania) - 41° S, 145° E [Dunsea i inni, 2005]. Wszystkie placówki wyposażone były w dwukanałowe chromatografy gazowe z detektorami wychwytu elektronów ECD (Electron Capture Detectors [Śliwka, 2003]) sterowanymi przy pomocy układu mikroprocesorowego

Hewlett Packard (HP) 5840A. Kontynuacją programu ALE był program GAGE (Global Atmospheric Gases Experiment), z tą różnicą, że stacja z Adrigole przeniesiona została na Mace Head - 53° N, 10° W. Unowocześniono też aparaturę pomiarową i zainstalowano trzykolumnowy, trzydetektorowy chromatograf gazowy sterowany układem HP 5880 [Prinn i inni, 2000]. Ostatnim etapem była transformacja programu GAGE do programu AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment), w którym placówki pomiarowe wyposażono w spektrometry masowe, a w ostatnim czasie w chromatograficzny układ pomiarowy z kriogenicznym wzbogacaniem próbek Medusa.



Rysunek 2.3. Stacje badawcze zrzeszone w globalnym systemie pomiaru gazów śladowych w atmosferze AGAGE [<http://agage.eas.gatech.edu/>].

Stację Cape Meares przeniesiono do Trinidad Head (Kalifornia) - 41° N, 124° W, a także dodano nowe stacje pomiarowe zrzeszone wcześniej w europejskim programie SOGE (Observation of Halogenated Greenhouse Gases in Europe) tj. Ny-Alesund (Svalbard, Norwegia) - 79° N, 12° E, Jungfrauoch (Szwajcaria) - 47° N, 8° E i Monte Cimone (Włochy) - 44° N 10° E [Maione i inni, 2013] oraz stacje w Azji: Shangdianzi (Chiny) i Gosan (Korea Południowa). Stacje pomiarowe programu AGAGE przedstawione zostały na rysunku 2.3 (na tle konturowej mapy świata). Program badawczy AGAGE przeznaczony jest do pomiaru w wysokiej rozdzielczości prawie wszystkich ważnych gazów śladowych zakazanych przez Protokół Montrealski (CFCs - chlorofluorocarbons i HCFCs - hydrochlorofluorocarbons) oraz większości znaczących gazów cieplarnianych niebędących dwutlenkiem węgla, objętych protokołem z Kioto (HFCs – hydrofluorocarbons, metanu, tlenków azotu i SF₆). Wyniki pomiarów z głównych stacji badawczych programu AGAGE dla sześciu wybranych związków CFCs i SF₆ zamieszczono na rysunku 2.4.



Rysunek 2.4. Wyniki wieloletnich pomiarów związków chlorowcowych i SF₆ z głównych stacji pomiarowych programu AGAGE [Prinn i inni, 2000].

Ponadto w październiku 2011 roku ruszył europejski grant badawczy o nazwie InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observing System) łączący 35 partnerów z 15 krajów. Jego głównym celem jest zestandaryzowanie pomiarów europejskich placówek badawczych i współpraca z istniejącymi już sieciami pomiarów gazów śladowych w atmosferze. W swej infrastrukturze InGOS posiada również sekcję pomiarów gazów niszczących warstwę ozonową. Przewodniczą jej placówki Mace Head oraz Jungfraujoch. Krakowska stacja pomiarowa IFJ PAN jest częściowo wspierana z tego projektu, dzięki czemu możliwe było otrzymanie wzorca ze stacji Mace Head (Dodatek D). Dodatkowo Krakowska stacja pomiarowa włączona została w obieg butli gazowych zawierających referencyjną mieszankę kalibracyjną.

2.2.2. Efekt cieplarniany - antropogeniczne gazy cieplarniane

Dla celów naukowych klimat można definiować jako stan atmosfery i powierzchni Ziemi w okresie dłuższym niż jeden rok. Stan ten charakteryzowany jest poprzez podanie uśrednionych wartości temperatury powietrza przy powierzchni, ilości opadów, wilgotności względnej, zachmurzenia, wilgotności gleby, temperatury powierzchni oceanu, grubości i zasięgu lodu morskiego itd., a także poprzez podanie zakresu ich zmienności (np. wariancja, wartości maksymalne i minimalne oraz częstości występowania wartości ekstremalnych) [Róžański, 2001].

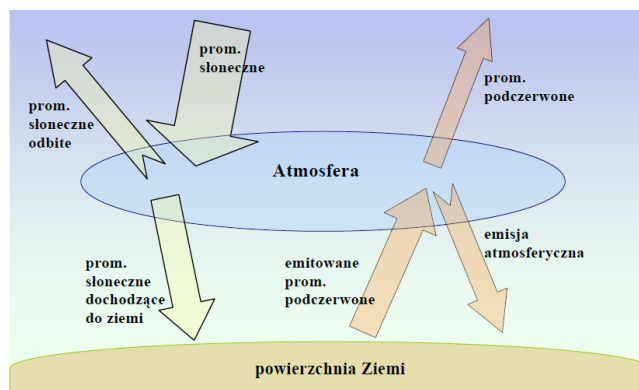
Klimatologiczne badania prowadzone dla są dla różnych skal czasowych i przestrzennych. Analizując zróżnicowanie klimatu dużych obszarów, stwierdzić można, że klimat w znaczącym stopniu kształtuje np. rozmieszczenie szaty roślinnej i gleb na kuli ziemskiej. Na niewielkich obszarach natomiast powiązanie klimatu z innymi elementami środowiska działa na odwrotnych zasadach np. roślinność zmienia klimat w skali lokalnej.

Modyfikacje warunków klimatycznych dotyczą przede wszystkim zmiany schematów pogodowych [VijayaVenkataRaman i inni, 2012] tj. bilansu promieniowania, zachmurzenia, występowania mgły, opadów atmosferycznych, temperatury i wilgotności powietrza oraz prędkości wiatru. Jest to skutkiem połączonego oddziaływania makroskalowych czynników takich jak np. cyrkulacja atmosferyczna oraz specyficznych czynników lokalnych [Bokwa, 2010] tj. rzeźba terenu, pokrycie terenu (rzeki, zbiorniki wodne), typ gleby, zmiana charakteru powierzchni np. albedo, zmiany szorstkości terenu przez zabudowę, a przede wszystkim wzrastająca liczba mieszkańców globu, rozwój przemysłu, spalanie paliw kopalnych i biomasy [Simmonds i inni, 2005], zwiększenie ruchu pojazdów mechanicznych, prowadzące do zwiększenia zużycia energii oraz emisji sztucznego ciepła, pary wodnej i zanieczyszczeń. W konsekwencji zmienia się skład chemiczny powietrza oraz klimat [WMO/IGAC, 2007].

Obecnie naziemna sieć obserwacji wybranych parametrów klimatycznych jest na tyle gęsta, że na ich podstawie można wnioskować o globalnych ich zmianach. Parametrem klimatycznym, najczęściej obserwowanym jest temperatura powietrza przy powierzchni Ziemi. Mierzona jest również

na statkach pełnomorskich oraz z satelitów meteorologicznych (temperatura dolnej troposfery) [Róžański, 2001].

Pod względem fizycznym zmiany klimatu można postrzegać jako okresowe zaburzenie równowagi energetycznej pomiędzy Ziemią a atmosferą. Energia, o której mowa dostarczana jest przez Słońce jako strumień promieniowania elektromagnetycznego. Duża część tego promieniowania jest rozproszona i odbita z powrotem w przestrzeń kosmiczną (albedo Ziemi i atmosfery). Pozostała część promieniowania absorbowana jest przez związki chemiczne w atmosferze (tzw. gazy cieplarniane i aerozole) [Philipona i inni, 2004] oraz przez powierzchnię Ziemi. Ta z kolei jest emitorem promieniowania elektromagnetycznego o widmie przesuniętym w kierunku podczerwieni. Uproszczony schemat bilansu energetycznego ziemi zaprezentowano na rysunku 2.5. Gdyby Ziemia nie posiadała atmosfery temperatura powierzchni Ziemi wynosiłaby ok. -17°C , czyli była by równa jej temperaturze radiacyjnej.



Rys 2. 5. Uproszczony schemat energetycznego bilansu Ziemi [Baran, 2010].

Gazy cieplarniane nie stanowią przeszkody dla promieniowania słonecznego, jednak są silnymi absorbentami promieniowania podczerwonego emitowanego z powierzchni Ziemi. Gdy zachowana jest równowaga radiacyjna, część energii zaabsorbowanej przez gazy cieplarniane jest reemitowana jako promieniowanie w zakresie podczerwieni w kierunku powierzchni Ziemi, a co za tym idzie, następuje podniesienie się jej temperatury i ogrzanie dolnej troposfery. Dzięki temu średnia temperatura planety jest zmieniona z -17°C do $+15^{\circ}\text{C}$ [Róžański, 2001; Gałkowski, 2010].

Głównym gazem cieplarnianym ziemskiej atmosfery jest para wodna. Dzieje się tak, ponieważ para wodna posiada szerokie spektrum pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu bliskiej i dalekiej podczerwieni oraz ze względu na jej duże stężenie (największe spośród wszystkich gazów cieplarnianych). Stężenie pary wodnej w atmosferze charakteryzuje się dużą zmiennością w czasie i przestrzeni. Działalność ludzka ma znikomy wpływ na jej zawartość w atmosferze [Chmura, 2009].

Pozostałymi gazami cieplarnianymi są dwutlenek węgla (CO_2) [Lim i inni, 1999], tlenek węgla (CO), metan (CH_4) [Dyominov i Zadorozhny, 2005], podtlenek azotu (N_2O) [Rouil, 2011, Artuso, 2010], ozon troposferyczny (O_3), sześćiofluorek siarki (SF_6) [Haszpra i inni, 2008; Rigby i

inni, 2010] oraz związki chlorowcowe (freony) [Giostra i inni, 2011; Forster i Joshi, 2005]. Udział w efekcie cieplarnianym dla wybranych gazów zaprezentowany został w tabeli 2.2.

Tabela 2. 2. Udział w naturalnym efekcie cieplarnianym gazów wchodzących w skład atmosfery [Chmura, 2009].

Gaz cieplarniany	Udział w efekcie cieplarnianym, %
Para wodna	62,0 %
Dwutlenek węgla	21,7 %
Ozon	7,2 %
Podtlenek azotu	4,2 %
Metan	2,4 %
Freony	<2,4 %

Każdy gaz cieplarniany oddziałuje na bilans radiacyjny układu Ziemia – atmosfera [Isaksen i inni, 2009], a określa się to za pomocą współczynnika globalnego potencjału cieplarnianego GWP (Global Warming Potential [Coquelet i Richon, 2007]). Współczynnik ten definiuje się poprzez scałkowane po czasie wymuszenia klimatycznego (Integrated Climate Forcing - ICF), które wynika z uwolnienia do atmosfery 1 kg lub 1 mola gazu cieplarnianego. Jest to znormalizowane do takiego samego wymuszenia powodowanego obecnością dwutlenku węgla w atmosferze [Chmura, 2009]. Zapisać to można wzorami:

$$ICF(T) = \int_0^T ac(t)dt, \quad (2.8)$$

$$GWP(T) = \frac{ICF(T)}{ICF_{CO_2}(T)}, \quad (2.9)$$

gdzie:

$a = dF/dc$ - jest to dodatkowe wymuszenie radiacyjne spowodowane jednostkowym wzrostem stężenia gazu cieplarnianego (dF jest zmianą natężenia promieniowania długofalowego),

$c(t) = \exp(-t/\tau)$ - stężenie gazu cieplarnianego o średnim czasie życia w atmosferze τ , pozostającego w niej przez czas t ,

T – okres, dla którego prowadzone są obliczenia.

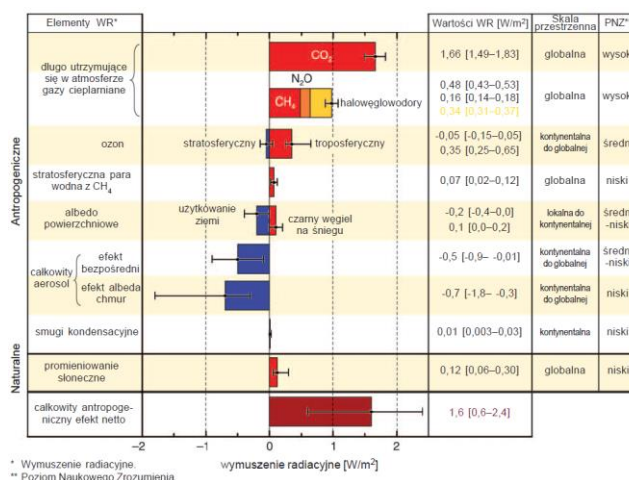
W tabeli 2.3 zamieszczono współczynniki GWP przykładowych gazów cieplarnianych dla okresu 100 lat.

Tabela 2. 3. Wartości współczynnika GWP wybranych gazów czynnych w efekcie cieplarnianym [http://cdiac.ornl.gov/; http://www.epa.gov/; Cox i inni, 2003; Prinn i inni, 1987].

Gaz cieplarniany	GWP	Czas życia w atmosferze, lata	Stężenie przed rokiem 1750, ppt (*ppm)	Obecne globalne stężenie, ppt (*ppm)
CO ₂	1	~100	280*	392,6*
N ₂ O	298	114	0,27*	0,324*
CH ₄	25	12	0,7*	1,9*
O ₃	-	godziny/dni	0,025*	0,034*
F-11	4750	45	0	234,9
F-113	6130	85	0	73,9
CHCl ₃	157	0,5	-	7,7
CH ₃ CCl ₃	140	6,3	0	4,9
CCl ₄	1400	26	0	83,8
SF ₆	22800	3200	0	7,5
F-12	10900	100	0	526,7

- 2) Czas życia (przebywania) w atmosferze (τ) definiowany jest, jako stosunek całkowitej ilości tego gazu w atmosferze do sumy wszystkich strumieni odpływu/dopływu jego z atmosfery [Andrews i inni, 2000]. Jest to czas dla danej substancji potrzebny do zmniejszenia jej pierwotnego stężenia o 1/e (tj. o 0,37)

Zmiany atmosferycznego stężenia gazów cieplarnianych i aerozoli, zmiany pokrywy roślinnej lądów i promieniowania słonecznego przyczyniają się do zmiany klimatu. Wynikające z tych czynników dodatnie lub ujemne zmiany bilansu energetycznego określane są mianem wymuszenia radiacyjnego [Forster i Joshi, 2005]. Stosowane jest ono do porównywania ocieplających lub ochładzających wpływów na globalny klimat [IPPC, 2007] i zaprezentowane to zostało na rysunku 2.6.



Rys 2. 6. Poziom naukowego zrozumienia (PNZ) oraz średnie globalne wymuszenie radiacyjne (WR) w roku 2005 w stosunku do stężenia CO₂, CH₄, N₂O w roku 1750 i innych ważnych czynników i mechanizmów, wspólnie z typowym geograficznym zasięgiem (skala przestrzenna) wymuszenia [IPCC, 2007].

Analizując powyższy rysunek nasuwa się pytanie, jakie są konsekwencje dodatkowego wymuszenia radiacyjnego wywołanego wzrostem stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze. W skali naszego życia, zmiany klimatyczne wydają się być nieszkodliwe [Lasa, 2003]. Nie wiadomo jednak, jaka jest „bezpieczna” granica poziomu stężeń gazów cieplarnianych w atmosferze. Wiadomo już, że w wyniku działalności przemysłowej człowieka stężenie dwutlenku węgla i metanu jest najwyższe od 400 tys. lat [WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2010].

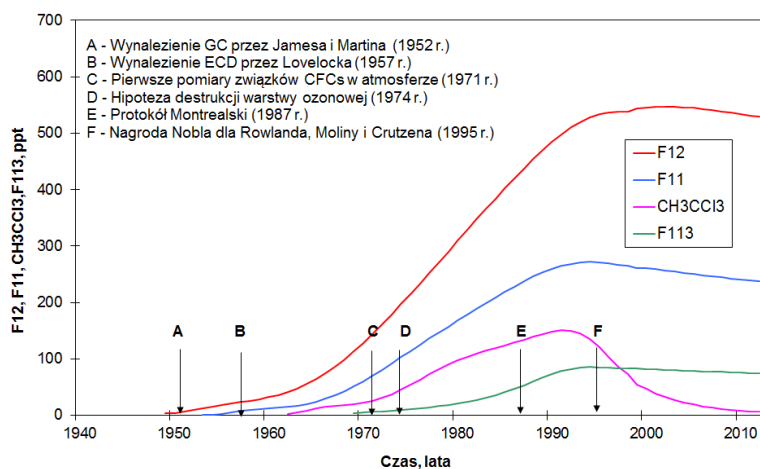
Niestety znajomość dynamiki globalnego systemu klimatycznego jest zbyt skromna dla jednoznacznego stwierdzenia czy wzrosty w wymuszeniu radiacyjnym zbliżają się do poziomu krytycznego, od którego zmiany klimatu następować będą skokowo. Dlatego należy przedsięwziąć kroki mające na celu ograniczenie w możliwie krótkim czasie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery [Róžański, 2001].

2.3. Regulacje prawne związane z ograniczeniem emisji gazów śladowych

Wpływ gazów śladowych na zubożenie warstwy ozonowej i nasilenie się efektu cieplarnianego [Norman i inni, 2008] spowodował wprowadzenie radykalnych zmian mających na celu kontrolę produkcji i emisji tychże gazów, co w konsekwencji wymusiło potrzebę monitoringu ich stężenia w atmosferze.

Po pierwszych doniesieniach noblistów Rowlanda i Moliny [Powell, 2002] o destrukcyjnym charakterze związków chlorowcowych [Molina i Rowland, 1974] rozpoczęto prace prowadzące do ograniczenia ich produkcji w wielkich firmach. Dobrze udokumentowane badania Rowlanda i Moliny doprowadziły do wprowadzenia zakazu stosowania freonów jako gazu nośnego w pojemnikach aerozolowych w kilku krajach (USA, Kanada, Szwecja, Norwegia i Dania) już w 1978 roku. Pozostałe kraje jednak nie wycofały się z ich użytkowania i dalej emitowały je do atmosfery. Nie wycofano się również z użytkowania freonów w innych dziedzinach przemysłu i gospodarki. W 1985 roku podpisano międzynarodowy traktat prawny w sprawie ochrony warstwy ozonowej [Zander i inni, 2008], zwany Konwencją Wiedeńską [UNEP, 2009]. Celem jej było utworzenie polityki chroniącej warstwę ozonową. Następnie w 1987 roku [Steinbacher i inni, 2008; Derwent i inni, 2007], pod wpływem opinii międzynarodowej społeczności naukowej, władze USA doprowadziły do międzynarodowej konferencji w Montrealu [Hammitt, 2000]. Poszerzone grono państw podpisało tam najważniejszy protokół, zwany Protokołem Montrealskim, mający na celu redukcję zużycia i produkcji substancji zubażających warstwę ozonową [Barletta i inni, 2006; Oberthur, 2001; Chan i inni, 2006]. Jednocześnie protokół proponuje wprowadzenie zamienników w postaci związków HCFCs (hydro chlorofluorocarbons) oraz HFCs (hydro fluorocarbons) [Coquelet i Richon, 2007, Stohl i inni, 2009]. Postanowieniami Protokołu Montrealskiego z 1987 roku [WMO/UNEP, 2010] ograniczono wielkość zużycia freonów z roku 1989 o 35% po roku 2004, o 90% po roku 2015 oraz planuje się całkowitą redukcję ich zużycia do roku 2030 [Luken i Grof, 2006]. Na rysunku 2.7

przedstawiono ważniejsze fakty historyczne na tle zmieniającego się atmosferycznego stężenia w czasie wybranych związków CFCs biorących udział w niszczeniu warstwy ozonowej, uzyskanych w programu AGAGE dla półkuli północnej (NH - northern hemisphere).



Rys 2. 7. Ważniejsze fakty historyczne związane z ochroną warstwy ozonowej na tle stężenia atmosferycznego wybranych CFCs dla półkuli północnej (NH) [Śliwka i inni, 2010].

Od 11.10.1990 roku Polska jest stroną Protokołu Montrealskiego [Rada Ministrów Rzeczypospolitej Polskiej, 2004]. Ratyfikowała także kolejne jego poprawki z Londynu (1990 rok), Montrealu (1997 rok) oraz Pekinu (1999 rok) [Ministerstwo Środowiska, 2006; Baran, 2010]. W Polsce postanowienia Protokołu Montrealskiego weszły w życie z dniem 1 lipca 2002 roku w formie ustawy o ochronie warstwy ozonowej (Dz.U. nr 52 poz. 537 z 2.03.2001), zastąpionej późniejszą ustawą o substancjach zubażających warstwę ozonową (Dz.U. nr 121 poz. 1263 z 15.06.2004). Zapewniła ona pełne dostosowanie i przeniesienie do prawa polskiego prawa Unii Europejskiej, tj. rozporządzenia nr 2037/2000 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 czerwca 2000 r. w zakresie problematyki postępowania z tymi substancjami.

Protokół Montrealski wprowadza podział substancji niszczących warstwę ozonową na 3 główne grupy w załącznikach A i B. W grupie I, w załączniku A znajdują się freony: F-11, F-12 i F-113, w grupie II załącznika B czterochlorek węgla, natomiast w grupie III załącznika B Metylochloroformom (CH₃CCL₃) [UNEP, 2009]. Zgodnie z tym podziałem dla freonów: F-11, F-12 i F-113 obliczony poziom konsumpcji i produkcji w okresie od 1 lipca 1991 roku do końca 1993 roku nie mógł przekroczyć 150% w stosunku do roku 1986. Od 1994 roku, całkowite użycie tych związków nie mogło być większe niż 25% w porównaniu z rokiem bazowym, natomiast po roku 2010 powinno nastąpić zaprzestanie ich produkcji i konsumpcji [UNEP, 2009; Chmiel, 2012]. Dla czterochloru węgla (CCL₄) wprowadzono limit zużycia w 1995 na 15% zużycia z roku 1989. Po 1996 jego konsumpcja miała być zaniechana. Dla metylochloroformu natomiast jego konsumpcja w 1993 roku nie powinna była przekroczyć tej z roku 1989. W okresie od 1994 roku do 1996 roku zużycie powinno

być mniejsze niż w roku porównawczym, a po roku 1996 jego zużycie miało być wstrzymane [UNEP, 2009; Chmiel, 2012].

Protokół przewiduje możliwość eksportu oraz importu substancji kontrolowanych, co wynika wprost definicji produkcji i zużycia zamieszczonej w porozumieniu tj.:

$$\text{Produkcja} = [\text{produkcja substancji kontrolowanych}] - [\text{zniszczenie technologiczne}] - [\text{zużycie, jako surowiec w produkcji}]$$
$$\text{Zużycie} = [\text{Produkcja}] + [\text{Import}] - [\text{Eksport}]$$

Polska korzystała z tego przywileju i importowała freony F-11 i F-12 do momentu wprowadzenia zamienników dla tych substancji w przemyśle chłodniczym, kosmetycznym i izolacyjnym, zgodnie z wymogami Protokołu Montrealskiego [UNEP, 2009; Chmiel, 2012].

Protokół Montrealski reguluje produkcję i zużycie gazów niszczących warstwę ozonową, jednak zabrakło w nim postanowień dotyczących gazów cieplarnianych takich jak dwutlenek węgla (CO₂), metan (CH₄) czy sześćiofluorek siarki (SF₆). Ciągłe obserwacje wzrostu antropogenicznej emisji tych gazów oraz niepokój związany ze zmianami klimatu sprawiły, że 11 grudnia 1997 roku w Kioto (Japonia), podczas międzynarodowej konferencji klimatycznej, przyjęte zostały zobowiązania dotyczące zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych [Różański i inni, 2003], mające na celu przeciwdziałanie zmianom klimatycznym [UN, 1998]. Protokół z Kioto zaczął obowiązywać od 16 lutego 2005 roku i miał trwać do roku 2012. Główne mechanizmy protokołu stanowią [UNFCCC, 2008; Chmiel, 2012]:

- handel emisjami – państwa uczestniczące mogą sprzedawać i kupować wyemitowane „jednostki” szkodliwych gazów;
- mechanizm czystego rozwoju – w krajach rozwijających się możliwe jest wdrażanie projektów i inwestycji, mających na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych;
- wspólna implementacja – w krajach rozwiniętych ma na celu stymulowanie działań zmierzających do zmniejszenia emisji tych gazów [www.unfccc.int]

Protokół z Kioto został ratyfikowany przez 187 krajów, w tym Polskę. Kraje te zobowiązały się do ograniczenia emisji antropogenicznych gazów cieplarnianych w okresie od roku 2008 do 2012, o co najmniej 5% w stosunku do emisji z roku 1990 [UN, 1998]. Polska zobowiązała się zredukować emisję gazów cieplarnianych takich jak dwutlenek węgla (CO₂), metan (CH₄) i tlenku azotu (NO) o 6% w stosunku do bazowego roku 1988. Dla gazów przemysłowych tj. halogenów, freonów i sześćiofluorku siarki (SF₆) rokiem bazowym jest 1995 r [Dz.U.05.203.1684, 2005].

Powyzsze regulacje są najważniejszymi aktami prawnymi [Auffhammer i Morzuch, 2005] z punktu widzenia ochrony klimatu i warstwy ozonowej [Oberthur, 2001]. Są jednak tylko częścią mechanizmu przeciwdziałania zmianom klimatycznym. Można stwierdzić, że zagrożenie dalszego

niszczenia warstwy ozonowej zostało opanowane dzięki wprowadzeniu w życie postanowień Protokołu Montrealskiego [Gareau, 2010]. Dużym jednak wyzwaniem jest walka z antropogeniczną emisją gazów cieplarnianych, szczególnie w krajach rozwijających się, a w wyniku tego ze zmianami klimatycznymi. Wizja przyszłości klimatu, w której w wyniku wzrostu poziomu morza o kilka metrów grozi światowa powódź, a także jeszcze więcej ekstremalnych zjawisk meteorologicznych oraz globalne ocieplenie nawet do 4 stopni Celsjusza, nie jest optymistyczna.

Na ostatnim szczycie klimatycznym zakończonym w grudniu 2011 roku na konferencji w Durbanie przedłużono obowiązywanie protokołu z Kioto i wprowadzono pakiet rozwiązań stanowiących podstawę do nowego porozumienia klimatycznego w 2015 r. Nie podjęto jednak radykalnych kroków, aby zmienić globalne tendencje emisji gazów cieplarnianych do atmosfery.

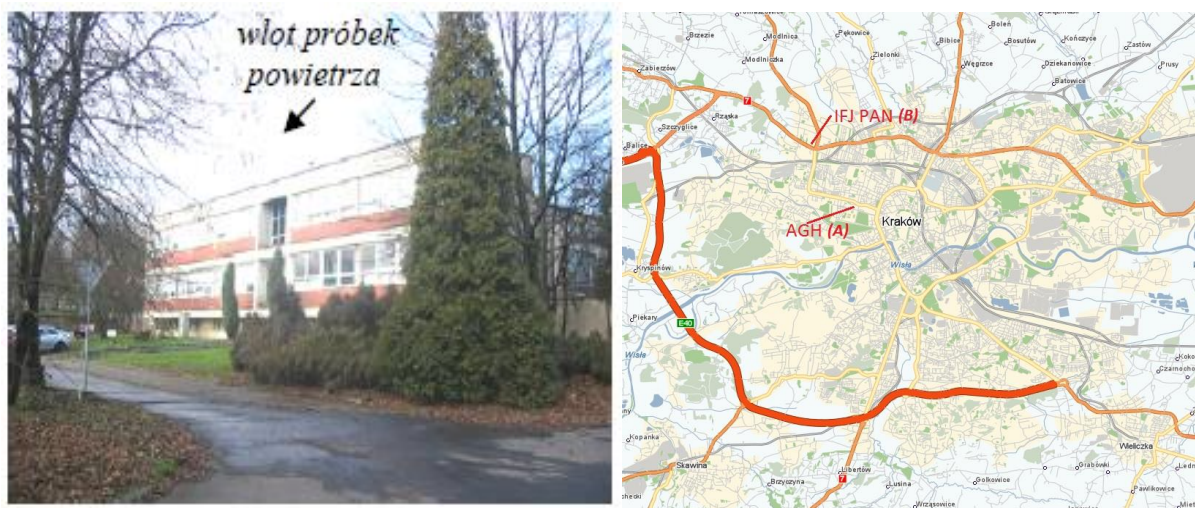
3. Analiza wyników ciągłego pomiaru stężenia związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa w latach 1997-2012

3.1. Opis stacji pomiaru związków chlorowcowych w Krakowie

Pierwotnie stacja pomiarowa zlokalizowana była w budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH przy ul. Reymonta 19 (50°04 N, 19°54 E, 205 m n.p.m), w budynku D-10, gdzie w 1997 dzięki finansowaniu z KBN (projekt 3 T09B 120 08) został zakupiony oraz dostosowany komercyjny chromatograf gazowy firmy Fisons 8000 wyposażony w detektor ECD. Następnie zestaw ten przystosowany został do quasi ciągłych pomiarów stężeń pięciu związków chlorowcowych: freonu F-11, F-113, CHCl_3 , CH_3CCl_3 oraz CCl_4 . Rutynowe analizy próbek powietrza pobierane z dachu budynku pracowni rozpoczęto 1 lipca 1997 roku.

W ramach projektu badawczego T7 T09D 042 21, w październiku 1999 r., aparatura rozbudowana została o drugi tor pomiarowy. Dzięki temu rozpoczęto oznaczanie w powietrzu Krakowa wartości stężeń dwóch kolejnych antropogenicznych gazów śladowych: freonu F-12 oraz SF_6 [Lasa i Śliwka, 2003].

W związku z reorganizacją w 2005 roku Pracownia została przeniesiona na teren Instytutu Fizyki Jądrowej PAN przy ul. Radzikowskiego 152 w Krakowie do nowo przygotowanego laboratorium - 50°05 N, 19°53 E, 233 m n.p.m. (rysunek 3.1).



Rys 3. 1. Miejsca prowadzenia ciągłych pomiarów związków chlorowcowych (CFCs) i SF_6 w powietrzu. Lewy panel przedstawia budynek Zakładu Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN [Grombik, 2009]. Prawy panel natomiast zawiera mapę Krakowa z naniesionym położeniem stacji pomiarowej AGH (A) oraz IFJ PAN (B) [<http://mapa.zumi.pl/krakow/>].

W konsekwencji przeprowadzki w czerwcu 2005 roku cykl analityczny został przerwany, a ponowne uruchomienie układu pomiarowego w nowej lokalizacji nastąpiło pod koniec listopada 2005

roku. Podkreślić należy to, że rozważania prezentowane w niniejszej pracy dotyczą danych zebranych z dwóch lokalizacji pomiarowych: pierwotnej lokalizacji stacji pomiarowej w okresie lipiec 1997 do czerwiec 2005 oraz nowej lokalizacji w okresie grudzień 2005 do grudzień 2012. Kontynuacja przez Zakład Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN zapoczątkowanego w 1997 roku eksperymentu pozwoliła na wykonanie analizy porównawczej charakteru napływu zanieczyszczeń chlorowcowych w Krakowie.

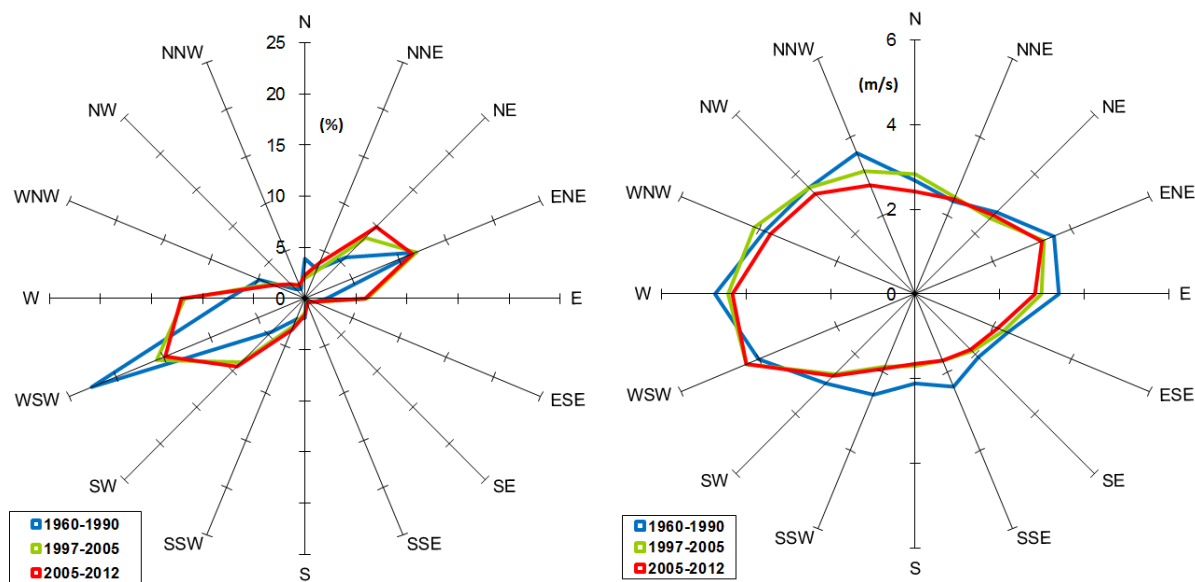
Opisywany obszar prowadzonych pomiarów związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu podlega wpływowi warunków meteorologicznych takich jak np. zmieniający się kierunek i prędkość wiatru, temperatura otaczającego powietrza oraz często występujące zjawisko inwersji termicznej, głównie w okresie jesienno-zimowym. Do opisu użyto danych pochodzących ze stacji Kraków-Balice (kod stacji wg WMO -125660, 50°05'N, 19°48'E, 237 m. n. p. m), położonej najbliżej miejsc pomiarów, a pozyskano je z bazy danych NOAA udostępnianej bezpłatnie na stronie internetowej [<http://www.noaa.gov/>].

Wpływ zagospodarowania terenu na atmosferę (w skali lokalnej) jest zdecydowanie mniejszy niż na inne sfery (litosferę, pedosferę, biosferę, hydrosferę). Wynika to z faktu, że atmosfera jest bardzo mobilnym komponentem środowiska. Dopiero przekształcanie powierzchni czynnej na ogromnych przestrzeniach (wylesianie, rozwój wielkich miast, duże zmiany powierzchni wodnych i podmokłych) prowadzić może do widocznej zmiany warunków klimatycznych [Nowosad, 2011].

Dynamika atmosfery w skali lokalnej w dużej mierze zależy od kierunku i prędkości wiatru. Małe prędkości wiatrów oraz okresy ciszy w znaczny sposób pogarszają poziomą wentylację powietrza Krakowa. Wynika to z ukształtowania terenu, Kraków położony jest w dolinie rzeki Wisły o przebiegu zachód-wschód, na pograniczu pięciu geograficznych makroregionów Polski: Bramy Krakowskiej (od zachodu), Kotliny Sandomierskiej (od wschodu), Pogórza Zachodnio-beskidzkiego (od południa), Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej (od północnego zachodu) oraz Niecki Nidziańskiej (od północnego wschodu) [Jeleń, 2012]. Miasto otoczone jest od strony południowej i północnej wzniesieniami [Ośródk, 2010]. Wklęsła forma rzeźby terenu determinuje główną oś wietrzna Krakowa. Tzw. szorstkość podłoża, czyli istniejąca zabudowa odpowiedzialna jest za osłabienie prędkości wiatru w mieście w stosunku do obszarów pozamiejskich, a także wpływa na zmianę kierunku wiatru. Dodatkowo cechą charakterystyczną dla Krakowa jest duża częstość występowania w ciągu roku ciszy wiatrowej (ok. 20-30 %) oraz przewaga wiatru bardzo słabego (ok. 40 %) tj. o prędkości mniejszej niż 2 m/s. W konsekwencji parametry te bezpośrednio wpływają na stężenie mierzonych gazów śladowych w atmosferze.

Dane meteorologiczne prędkości i kierunku wiatru pochodzą ze stacji Kraków-Balice, pobrane ze strony NOAA [<http://www.noaa.gov/>] dla całego okresu pomiarowego. Stacja pomiarowa Kraków-Balice została wybrana, ze względu na bliskie położenie od miejsca oznaczania związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu, co w znacznym stopniu determinuje reprezentatywność wyników dla tego obszaru. Na rysunku 3.2 przedstawiono rozkład kierunków i prędkości wiatrów w latach

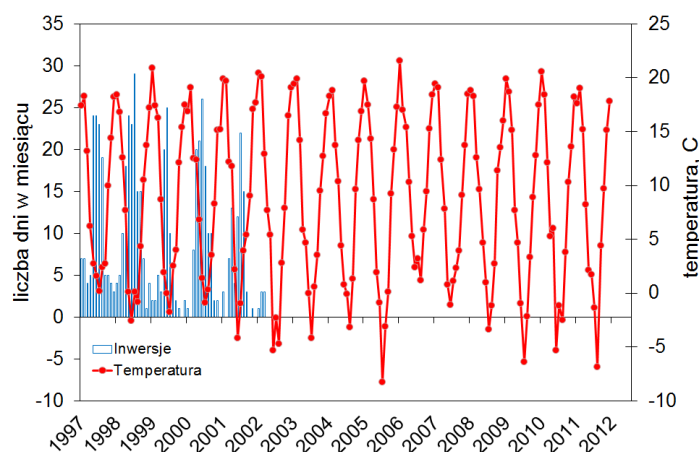
1997-2012. Z punktu widzenia prowadzonych pomiarów istotne jest zwrócenie uwagi na wiatry z kierunków wschodnich, gdyż to one mogą transportować zwiększone stężenia oznaczanych gazów śladowych z nadprzemysłowego regionu miasta (m.in. Huta im. Tadeusza Sendzimira, Elektrociepłownia Łęg, hurtownie i magazyny na Rybitwach, wysypisko śmieci Barycz) oraz na wiatry z kierunku południowo-zachodniego (rejon elektrociepłowni Skawina).



Rys 3. 2. Róża wiatru (w %) na stacji Kraków-Balice oraz rozkład średnich prędkości wiatru (w m/s) w sektorach kierunkowych.

Róża wiatru ze stacji Kraków-Balice dla okresu 1997-2012 wskazuje na to, że dominującym jest kierunek zachodnio-południowo-zachodni WSW (ok.15%) i zachodniego W (ok. 12%). W następnej kolejności przeważa kierunek wschodnio-północno-wschodni ENE (ok. 11 %) i północno-wschodni NE (ok. 9 %). Natomiast średnia prędkość wiatru z wszystkich kierunków dla tej stacji wyniosła 2,8 m/s.

Podstawowym parametrem charakteryzującym stan atmosfery jest jej temperatura [Szczygłowski, 2007]. Temperatura powietrza w Krakowie zmienia się sezonowo, co bezpośrednio wynika z położenia geograficznego. Średniodobowa temperatura przez większość roku osiąga wartości większe od 0°C [Bokwa, 2010] z maksimum przypadającym latem w miesiącu lipcu (rysunek 3.3). Najcieplejsze lata dla Europy środkowej notowane były w okresie 1989-2003 [Scherrer i inni, 2005], w szczególności w latach 90-tych ubiegłego wieku [Appenzeller i inni, 2008]. Lekko ujemne temperatury oraz mrozy obserwowane są w sezonie zimowym, głównie w styczniu i lutym (rysunek 3.3). Wówczas zwiększa się liczby dni z występującym zjawiskiem inwersji temperaturowej [Kłysik i inni, 2008] (inwersją między doliną a stacją wyżynną [Bokwa, 2010]), ograniczającym transport turbulentny zanieczyszczeń z nad obszaru aglomeracji Krakowa i mogącym wpływać na zwiększenie liczby epizodów zanieczyszczonych związkami chlorowcowymi i SF₆ w tym czasie.

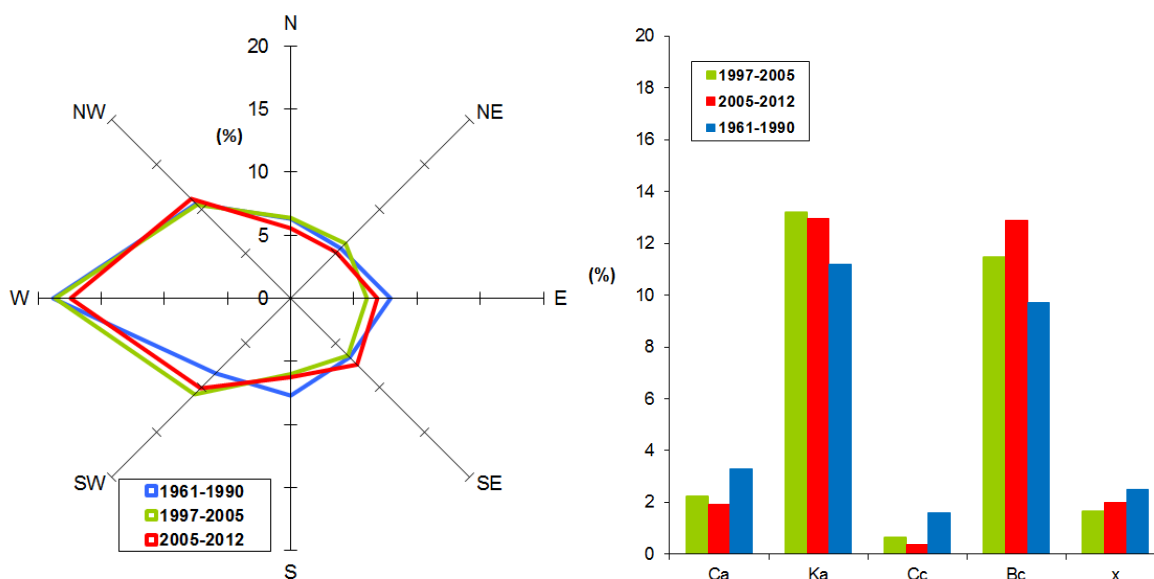


Rys 3. 3. Przebieg średniomiesięcznej temperatury powietrza w kolejnych latach okresu 1997-2012. Średnie miesięcznie zestawione z liczbą dni w miesiącu z występującą inwersją termiczną w latach 1997-2003.

Wykres liczby dni z występującą inwersją termiczną naniesiony został na dane średniomiesięcznej temperatury powietrza. Informacje o liczbie dni z inwersją temperaturową pozyskane zostały z IMGW, dzięki współpracy. Autor pracy posiadał dane inwersji temperaturowej jedynie do roku 2003. Niestety pozyskanie omawianych danych dla lat późniejszych okazało się niezwykle kosztowne, ze względu na to, że jest to informacja niestandardowa, uzyskiwana metodami pośrednimi. Dane średniomiesięcznej temperatury pobrane zostały z internetowej bazy NOAA [<http://www.noaa.gov/>]. Dane pochodzą ze stacji Kraków-Balice (kod stacji wg WMO -125660, 50°05'N, 19°48'E, 237 m. n. p. m).

Jednym z głównych dynamicznych czynników kształtujących klimat jest cyrkulacja atmosfery, pełniąca szczególną rolę w procesie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń [Lupikasza, 2010]. Pojawienie się specyficznego układu barycznego i mas powietrza ma znaczący wpływ na poziom zanieczyszczeń powietrza na danym obszarze [Leśniok i inni, 2010]. Z tego powodu, z pośród dostępnego materiału meteorologicznego, cenny dla niniejszej rozprawy jest kalendarz typów sytuacji synoptycznych opracowany w 1981 roku przez prof. T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981]. Kalendarz ten został stworzony i opracowany w celu analizy zróżnicowania klimatycznego Polski południowej. Według tego kalendarza najważniejszymi elementami cyrkulacji atmosfery decydującymi o pogodzie danego obszaru jest kierunek adwekcji lub brak wyraźnej adwekcji mas powietrza. Decyduje także rodzaj układu barycznego (wyżowy antycyklonalny lub niżowy cyklonalny). Na podstawie map synoptycznych prof. Niedźwiedź opracował klasyfikację wyróżniającą 21 typów sytuacji synoptycznych, które regulują stan atmosfery analizowanego obszaru. Autor tej systematyki dopuszcza również klasyfikację uproszczoną według 11 typów. Uzyskuje się ją poprzez łączenie ze sobą sytuacji pokrewnych (kierunki adwekcji mas powietrza z czterech podstawowych kwadrantów horyzontu i sytuacje z brakiem wyraźnej adwekcji połączone w ramach tego samego układu barycznego). W tabeli E.1 (Dodatek E) przedstawiono opis i systematykę oznaczeń stosowaną w 21-typowej klasyfikacji typów sytuacji synoptycznej wg. prof. T. Niedźwiedzia.

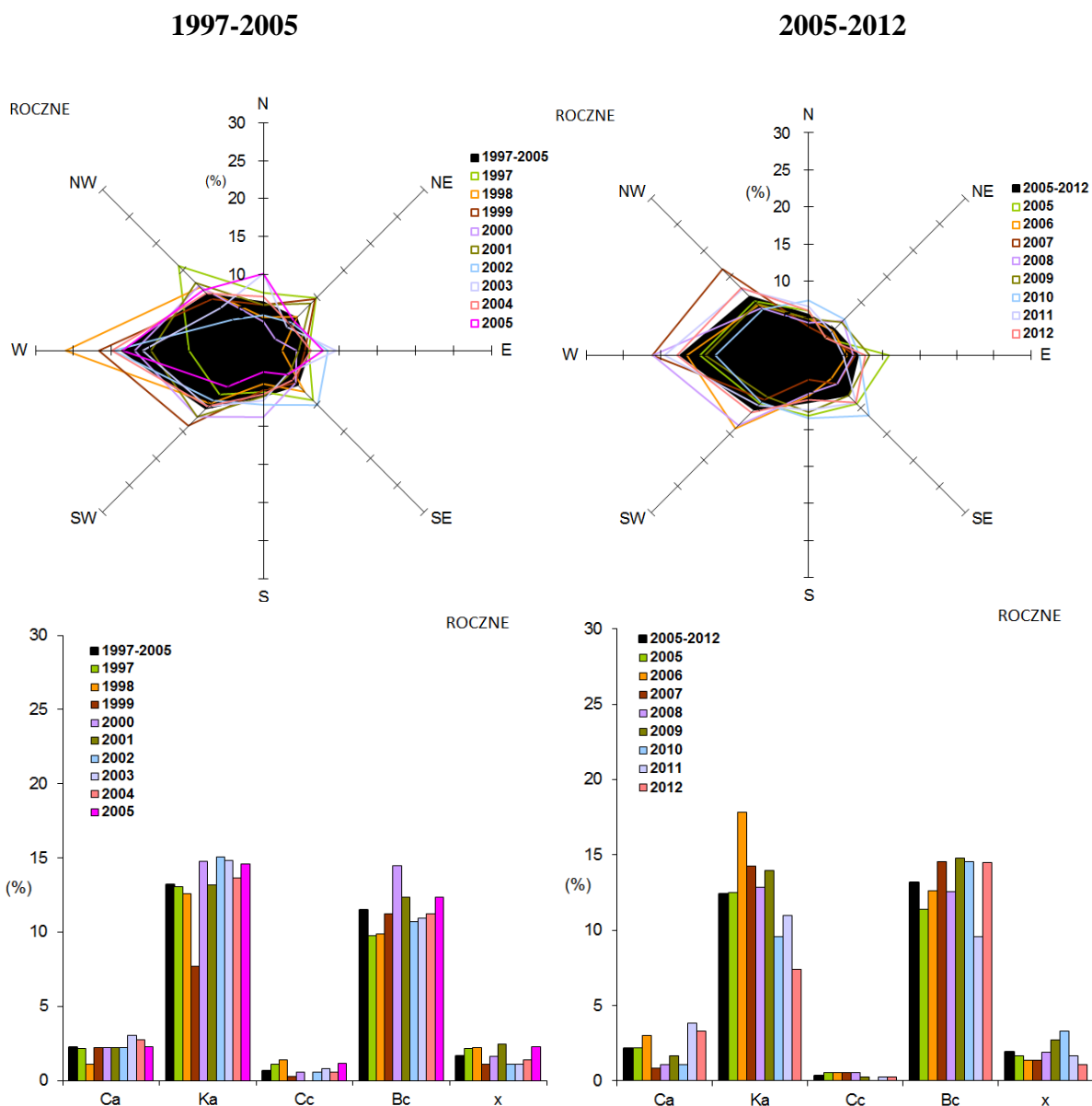
W stosunku do wielolecia 1961-1990, w okresie 1997-2012 zaobserwowano ~2,0% wzrost częstości występowania napływu mas powietrza z kierunku SW, 1,5% spadek częstości występowania napływu mas powietrza z kierunków E, jak również odpowiednio ~1,9% i 2,5% wzrost częstości występowania sytuacji Ka i Bc. W okresie pomiarowym tj. 1997-2012 najczęściej występowały sytuacje adwekcyjne z kierunku W (18,0%), Ka (13.1%), Bc (12,2%) oraz adwekcje z kierunków NW i SW (~10,5% każda). Zanotowany rozkład mas powietrza z lat 1997-2012, mimo niewielkich różnic, dobrze odzwierciedla charakter napływu zaobserwowany w latach 1961-1990 (rysunek 3.4).



Rys 3. 4. Charakter napływu mas powietrznych w latach 1997-2005, 2005-2012 na tle wielolecia 1961-1990, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

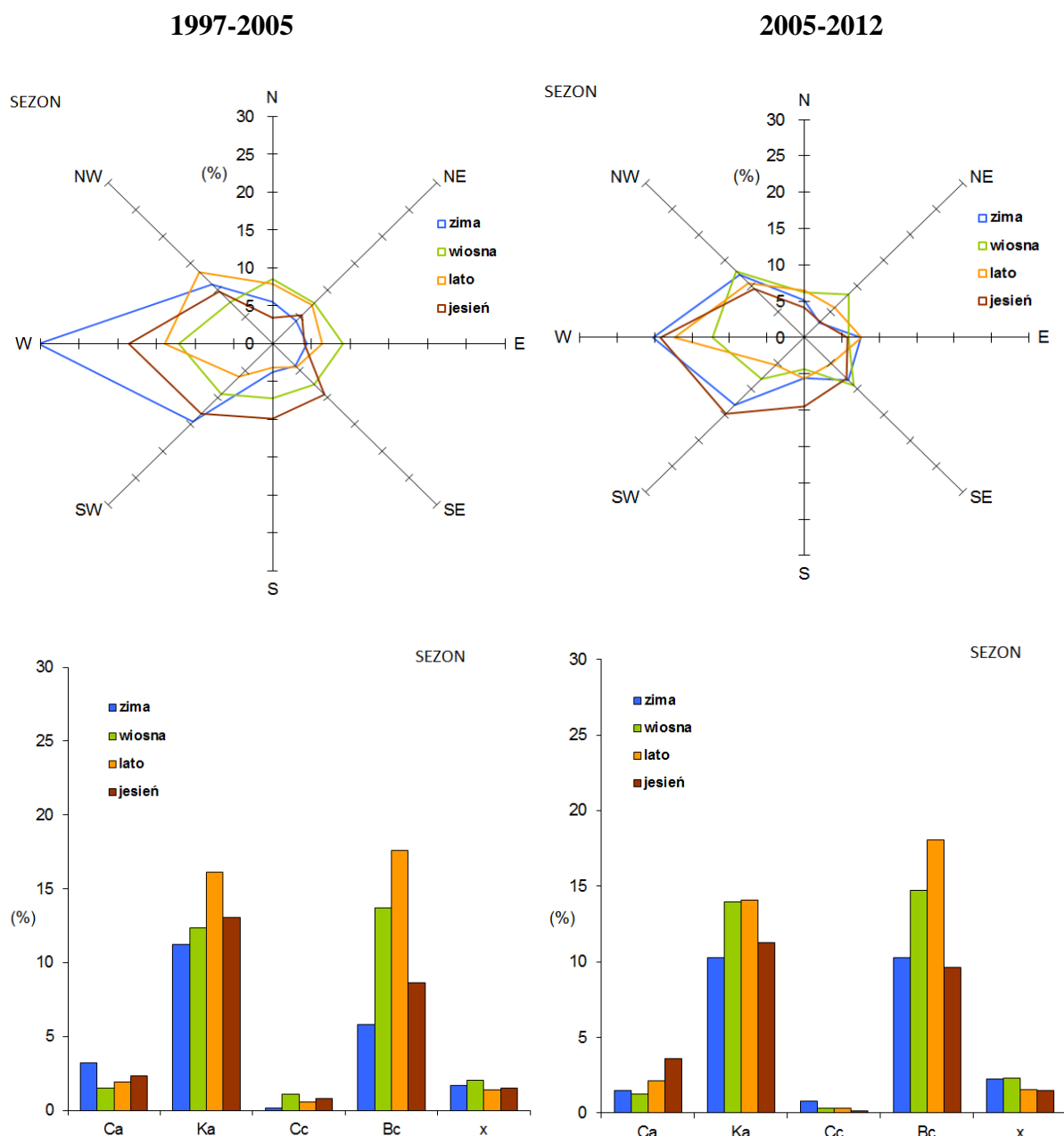
Tak jak wspomniano w rozdziale poprzednim, Zakład Fizykochemii Ekosystemu IFJ PAN posiada zapis danych z 15 lat pomiarów związków CFCs i SF₆ w powietrzu podzielony ze względu na lokalizację układu pomiarowego na dwa okresy tj. do roku 2005 i po 2005 aż do teraz. Dla takiego podziału przeprowadzona została analiza zapisu typów cyrkulacji synoptycznych. Wskazuje ona wyraźną sezonowość zmian charakteru mas powietrza nad obszarem Krakowa w omawianym czasie. (rysunek 3.4, rysunek 3.5).

Na rysunku 3.5 przedstawiono charakter napływu mas powietrznych w latach 1997-2012, w ujęciu rocznym, sezonowym i na tle wielolecia 1961-1990. Rysunek 3.5 podzielony został na dwa okresy pomiarowe tj. 1997-2005 oraz 2005-2012. Uwarunkowane zostało to dwoma odrębnymi lokalizacjami układu pomiarowego, w pierwszym okresie na AGH, natomiast w drugim w IFJ PAN.



Rys 3.5. Charakter napływu mas powietrznych w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, w ujęciu rocznym, na tle wielolecia 1961-1990, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

Z powyższego rysunku dla lat 1997-2005 widać wyraźne zwiększenie udziału napływu mas powietrza z kierunków zachodnich, występujących głównie zimą i jesienią, a także bardziej jednolity rozkład napływu mas powietrza w pozostałych miesiącach roku. Latem, dla całego okresu najczęściej występowała sytuacja Ka i Bc (opis w Dodatku E). Podobnie jak dla pierwszego okresu, w latach 2005-2012 przeważa zachodni kierunek napływu mas powietrza, szczególnie jesienią i zimą (rysunek 3.5). Dodatkowo częściej notowany był kierunek zachodni w okresie letnim. Wówczas również dosyć często notowano sytuacje Ka i Bc (Dodatek E). W Dodatku E zamieszczono również tabele z wartościami charakteru napływu mas powietrza dla obydwu okresów pomiarowych.

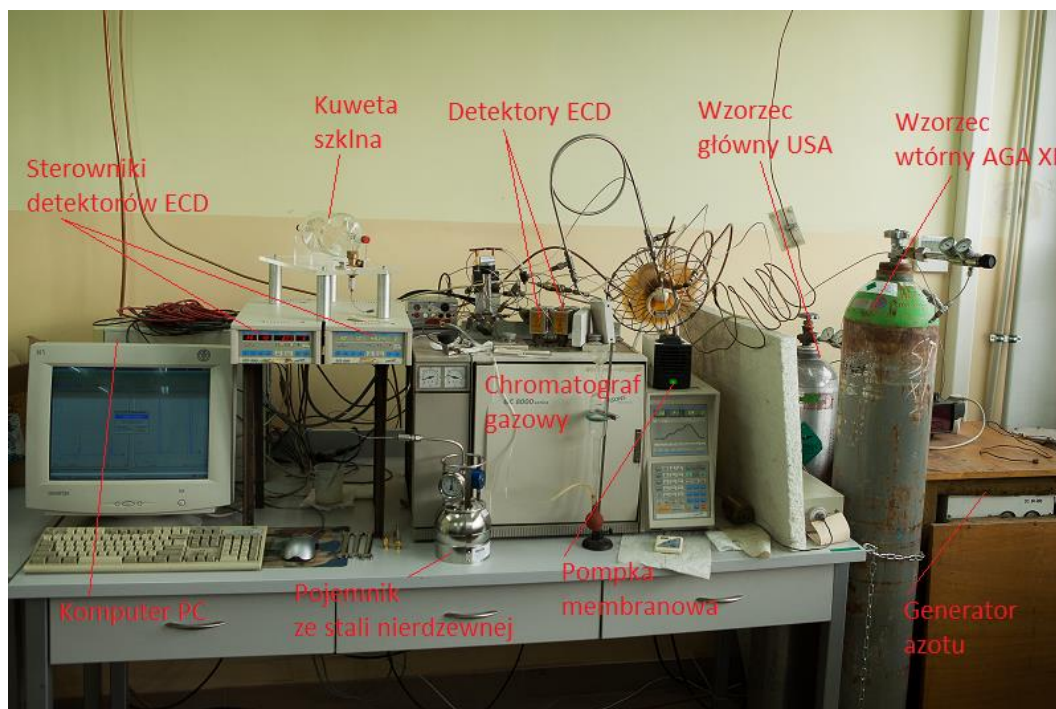


Rys 3.6. Charakter napływu mas powietrznych w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, w ujęciu sezonowym, na tle wielolecia 1961-1990, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

3.2. Chromatograficzny układ do ciągłego pomiaru związków chlorowcowych w atmosferze

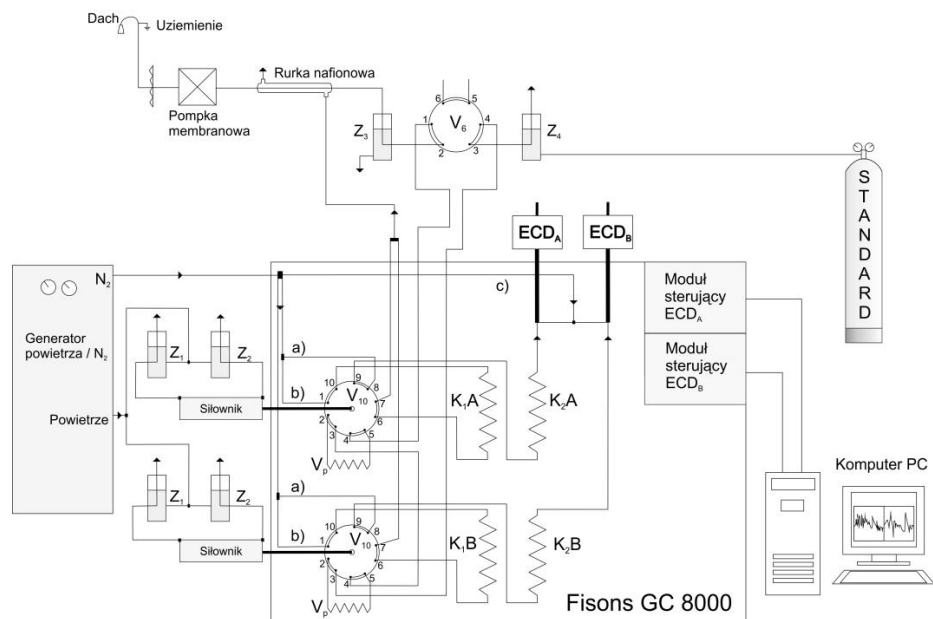
Pomiary wykonywano przy użyciu chromatografu gazowego firmy Fisons serii 8000 (Dodatek B). Chromatograf został wyposażony w dwa torry pomiarowe wyposażone w detektory wychwyty elektronów ECD (rysunek 3.7) pracujące w systemie stałego prądu jonizacyjnego [Lovelock, 1974; Śliwka, 2003]. Na rysunku 3.8 przedstawiono schemat układu pomiarowego. Pierwszy z torów zawiera zestaw kolumn chromatograficznych K_1A i K_2A , długości odpowiednio 0.6m i 3 m, średnicy 4 mm i wypełnieniu 10% SP2100 na Supelcoporcie 80/100 mesh. Pozwala na wyodrębnienie z

mieszaniny gazów związków typu CFCs tj. freonu F-11 (CFCl_3), F-113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$), chloroformu (CHCl_3), 1,1,1-trichloroetanu (CH_3CCl_3) oraz czterochlorku węgla (CCl_4). Drugi tor natomiast zawiera zestaw kolumn K_1B i K_2B , o długości odpowiednio 3m i 1 m, średnicy 4 mm i wypełnieniu sitem cząsteczkowym 5A, 80-100 mesh. Możliwa jest tutaj analiza freonu F-12 (CF_2Cl_2) oraz SF_6 . Wyselekcjonowanie zestawu kolumn oraz zastosowanie systemu „back-flush” pozwoliło na skrócenie czasu analizy, optymalizację zdolności rozdzielczej oraz eliminację związków nieinteresujących (np. tlenu), mogących zakłócić cykl analityczny. Schemat pracy kolumn w systemie „back-flush” przedstawiono na rysunku A.4 (Dodatek B).



Rys 3. 7. Zdjęcie chromatograficznego układu pomiarowego pracującego w IFJ PAN.

Chromatograf wyposażono w dwa zawory 10-cio drożne V_{10} napędzane pneumatycznie, do których przyłączone są kolumny analityczne K_1A i K_1B . Zawór 6-cio drożny V_6 pozwala na zmianę systemu pracy chromatografu. W zależności od położenia tego zaworu pętla dozująca V_p może być napełniana próbką powietrza pobraną z dachu budynku laboratorium, zassaną przez pompę membranową lub może być napełniona powietrzem referencyjnym wzorca wtórnego z butli pod własnym ciśnieniem 0,5 atm. W innym położeniu zaworu 6-cio drożnego pętla dozująca może być napełniana powietrzem z pojemnika pomiarowego. Trójdrożne zawory elektromagnetyczne Z_1 i Z_2 sterują pracą zaworów 10-cio drożnych, natomiast trójdrożne zawory Z_3 i Z_4 przełączają zasilanie pętli V_p analizowanym powietrzem lub powietrzem ze wzorca (rysunek 3.8). Całość sterowana jest przy pomocy komputera za pośrednictwem oprogramowania ChemStation (szczegółowy opis w dodatku C).



Rys 3. 8. Schemat chromatograficznego układu pomiarowego.

Parametry pracy zaprezentowanego układu chromatograficznego zostały tak dobrane, aby możliwe było wykrywanie interesujących substancji nawet w bardzo małych stężeniach. Wyznaczono, zatem poziomy wykrywalności (LOD) poszczególnych związków dla pojedynczych pomiarów według wzoru [Lasa i Śliwka, 2006]:

$$LOD = \frac{2N \cdot c}{h}, \quad (3.1)$$

gdzie:

N – wartość amplitudy szumu toru pomiarowego, μV ,

h – wysokość pików danego związku, μV ,

c – stężenie oznaczanego związku, ppt.

Wyznaczono również minimalną masę dozowaną (M_{md}) przy użyciu zależności [Najman, 2008]:

$$M_{md} = \frac{M}{V_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot c \cdot V_p, \quad (3.2)$$

gdzie:

M – masa molowa substancji rozpuszczonej, g,

T_0 – temperatura gazu w warunkach normalnych, K,

T – temperatura detektora, K,

V_0 – objętość molowa gazu w warunkach normalnych, cm^3 ,

V_p – objętość pętli dozującej, cm^3 ,

c – ułamek objętościowy oznaczonego gazu.

Wyniki obliczeń LOD zamieszczono w tabeli 3.1. Wysokość pików oraz stężenie każdego związku przyjęto jako średnią arytmetyczną z wysokości i stężenia 672 pomiarów chwilowych związków CFCs i SF₆ z lutego 2013 r.

Tabela 3. 1. Poziomy wykrywalności GC Fisons 8000 dla poszczególnych związków CFCs oznaczanych w powietrzu Krakowa (ppt) oraz średnie stężenie (średnia arytmetyczna) z lutego 2013 r. w ppt – skala SIO2005.

Związek	Masa molowa, g/mol	Średnie stężenie, ppt	LOD, ppt	V _p , cm ³	Minimalna masa dozowana, fg
F-11	137,4	250,3 ± 4,9	0,9	5	12,9
F-113	187,4	100,3 ± 7,2	4,7	5	93,3
CHCl ₃	119,4	17,7 ± 7,8	8,6	5	110,0
CH ₃ CCl ₃	133,4	5,8 ± 1,7	4,6	5	66,3
CCl ₄	153,8	85,1 ± 4,2	1,6	5	26,2
SF ₆	146,1	8,5 ± 0,7	0,8	10	25,7
F-12	120,9	496,6 ± 4,1	26,3	10	676,8

Analizując powyższą tabelkę zauważyć można, że obecne stężenie w powietrzu Krakowa chloroformu (CHCl₃) oraz metylochloroformu (CH₃CCl₃) jest na granicy możliwości analitycznych układu pomiarowego.

Ponadto zbadano powtarzalność (precyzję) kolejnych pomiarów wzorca AGA XI na podstawie powierzchni pików związków chlorowcowych i SF₆ otrzymanych podczas kalibracji. Inaczej mówiąc, określono stopień zgodności pomiędzy pojedynczymi wynikami analizy, przy wykorzystaniu procedury pomiarowej zastosowanej dla wielokrotnie powtarzanych, niezależnych oznaczeń jednorodnej próbki [Grombik, 2009]. Miarą precyzji jest zwykle odchylenie standardowe wyników pomiarów. Większe odchylenie oznacza mniejszą precyzję [Grombik, 2009]. Do oceny precyzji pomiarów wzorca, na podstawie otrzymanych powierzchni pików posłużono się współczynnikiem RSD (współczynnik zmienności), będącym miarą rozrzutu otrzymanych powierzchni. Użyto do tego celu zależności:

$$RSD = \frac{\sigma(X)}{\bar{X}}, \quad (3.3)$$

gdzie:

$\sigma(X)$ – odchylenie standardowe otrzymanych powierzchni pików standardu, μ Vs,

\bar{X} – wartość średnia otrzymanych powierzchni pików wzorca, μ Vs.

Wyliczono również współczynnik CV, który jest współczynnikiem RSD wyrażonym w procentach:

$$CV\% = RSD \cdot 100\% \quad (3.4)$$

W chromatografii gazowej CV wyników oznaczania wartości składników na poziomie śladowym nie powinno być większe niż 5%. Wyniki obliczeń zaprezentowano w tabeli 3.2.

Tabela 3. 2. Wyliczone parametry \bar{X} , $\sigma(X)$, RSD oraz CV na podstawie powierzchni pików 40 pomiarów kalibracyjnych wzorca AGA XI w styczniu 2013 r. dla GC Fisons 8000.

Związek	\bar{X} , μVs	$\sigma(X)$, μVs	RSD	CV, %
F-11	69942,6	1433,6	0,020	2,0
F-113	5483,1	132,3	0,024	2,4
CHCl_3	469,8	68,3	0,145	14,5
CH_3CCl_3	597,5	142,9	0,239	23,9
CCl_4	20774,6	459,5	0,022	2,2
SF_6	223,3	3,6	0,016	1,6
F-12	1243,4	15,2	0,012	1,2

Uzyskane wyniki wskazują, że stabilność układu pomiarowego, którego precyzja CV dla pięciu oznaczanych związków jest poniżej 3,2% nie wpływa na niepewność ich pojedynczego pomiaru stężenia. Wyjątek stanowi chloroform (CHCl_3) i metylochloroform (CH_3CCl_3), dla których wskaźnik CV wynosi odpowiednio 15,1% i 23,9%, co wynika bezpośrednio z niewielkiego stężenia atmosferycznego tych związków i granicznych możliwości analitycznych układu pomiarowego w ich oznaczaniu.

3.3. Wyniki pomiarów stężenia związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa

W celu otrzymania wartości liczbowych odpowiadających poszczególnym pomiarom stężenia związków CFCs i SF_6 w powietrzu należy wykonać szereg procedur obliczeniowych. Stanowią one zbiór postępowań rutynowych wykonywanych w kolejności:

- Przy pomocy programu Chem Station uruchamianego w trybie offline (dodatek C) dokonano obliczeń pola powierzchni pików poszczególnych związków w kolejnych analizach zapisanego i zamkniętego katalogu pomiarowego. Wykonywane było to automatycznie przy pomocy uruchamianego w programie Chem Station makra. Wyniki zapisywano w arkuszu kalkulacyjnym MS Excel.
- Na podstawie powierzchni pików standardu i próbki, przy użyciu pięciopunktowej interpolacji Lagrange'a (rozdział 3.3.1), obliczono tzw. stężenie chwilowe tj. stężenie kolejnych związków w danej godzinie pomiarowej.
- Znając stężenia chwilowe wyliczono średnie dobowe stężenia związków CFCs i SF_6 (rozdział 3.3.2). Posiadając tego typu dane wykonano następujące czynności:

- Wykonano procedurę selekcji danych opartą na metodzie regresji ważonej (rozdział 3.4.4). Wyodrębniono w ten sposób dane stanowiące linię bazową oraz dane uznane za zanieczyszczenie.
- Odfiltrowane średnie dobowe skorelowano z napływem mas powietrza oznaczonych w nomenklaturze T. Niedźwiedzia (rozdział 3.5).
- Wyselekcjonowane epizody znacznego przekroczenia linii bazowej dla poszczególnych związków próbowano wytłumaczyć przy użyciu metody trajektorii wstecznych (rozdział 3.6).
- Na podstawie odfiltrowanych średnich dobowych wyliczono średnie miesięczne i roczne tzw. „non-polluted” i porównano je z danymi linii bazowej stacji Mace Head (rozdział 4.2).
- Używając odfiltrowanych średnich dobowych, przy pomocy programu CCGvu 4.40, wyznaczono trend zmiany stężenia w czasie oraz roczne tempa narostów stężenia związków CFCs i SF₆ dla Krakowa i Mace Head (rozdział 4.2).
- Na podstawie wszystkich średnich dobowych obliczono średnie miesięczne oraz średnie roczne tzw. „polluted”(rozdział 3.3.3, rozdział 3.4.4).

Do przechowywania danych użyty został arkusz kalkulacyjny Excel pakietu MS Office. W nim przeprowadzone było większość wymienionych wyżej obliczeń.

3.3.1. Metoda obliczania stężeń chwilowych

Na potrzeby ciągłych pomiarów związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu przetestowano różne metody uśredniania i interpolacji. Celem było określenie precyzji pomiarów w zależności od użytej metody [Lasa i Śliwka, 2006; Śliwka i Lasa, 2003]. Dla pomiarów prowadzonych w IFJ PAN najlepszą precyzję otrzymano stosując interpolacje 2, 3 i 5-ciopunktową [Śliwka i Lasa, 2002; Kłósek, 2000]. Uznano, że chwilowe (godzinowe) dane oznaczanych związków w powietrzu najlepiej odzwierciedlają stężenia rzeczywiste, gdy obliczone są w oparciu o metodę wypracowaną na bazie 5-ciopunktowej interpolacji Lagrange’a z wykorzystaniem wzoru [Śliwka i Lasa, 2002]:

$$c_g = \frac{w}{F_g(W)} \frac{P_g}{R}, \quad (3.5)$$

gdzie:

- w – stężenie oznaczanego związku we wzorcu wtórnym, ppt,
- P_g – powierzchnia pików związku w i-tej, nieznannej próbce powietrza, μVs,
- F_g(W) – interpolowana powierzchnia analizowanego pików oznaczanego związku we wzorcu wtórnym dla metody 5-ciopunktowej interpolacji Lagrange’a w punkcie analizy i-tej próbki powietrza [Grombik, 2009],

R – względny chwilowy współczynnik detekcji, $R = W/F(W)$, $R \approx 1 \pm s_R$ [Śliwka i Lasa, 2002],

s_R – niepewność współczynnika R [Śliwka i Lasa, 2002].

Powierzchnia piku oznaczanego związku we wzorcu (μVs) po interpolacji metodą opartą na 5-ciopunktowej Lagrange'a wynosi [Śliwka i Lasa, 2002]:

$$F_i(W) = q_1 W_{g-3} + q_2 W_{g-2} + q_3 W_{g-1} + q_4 W_{g+1} + q_5 W_{g+2}, \quad (3.6)$$

gdzie:

$W_{g-3}, W_{g-2}, W_{g-1}, W_{g+1}, W_{g+2}$ - powierzchnie piku oznaczanego związku we wzorcu, trzy przed i dwie po momencie i -tej analizy nieznanej próbki powietrza, μVs ,

q_1, q_2, q_3, q_4, q_5 - wagi metody 5-ciopunktowej [Abramowitz i Stegun, 1964].

3.3.2. Wyniki obliczonych stężeń dobowych

Ze względu na bardzo dużą liczbę danych godzinowych konieczna były procedura ich uśredniania. Z otrzymanych stężeń chwilowych c_g obliczano wartości średnich dobowych (na podstawie 24 stężeń godzinowych w ciągu doby). Dobowa średnia stanowi arytmetyczną średnią wyliczoną od północy do północy dnia następnego z użyciem wzoru:

$$\bar{c}_a = \frac{1}{n} \sum c_g. \quad (3.7)$$

Odchylenie standardowe średniej wartości stężenia dla średniej arytmetycznej otrzymane jest ze wzoru:

$$\sigma_{c_a} = \sqrt{\frac{\sum_{g=1}^n (\bar{c}_a - c_g)^2}{n(n-1)}}, \quad (3.8)$$

gdzie:

c_g – godzinowe stężenie oznaczanego związku otrzymano z formuły (3.5), ppt,

n – liczba pomiarów w czasie 24 h.

Na rysunku 3.9 zaprezentowano wyniki obliczonych średnich dobowych stężeń 7 oznaczanych w Krakowie związków dla okresu pomiarowego 1997-2012, z rozdziałem na dwa okresy ze względu na lokalizację pomiarów. Okres A oznacza lokalizację na AGH w latach 1997-2005 natomiast okres B oznacza lokalizację w IFJ PAN dla lat 2005-2012. Na wykresach naniesione zostały również, w postaci czarnych pionowych linii, daty kalibracji kolejnych wzorców wtórnych (zgodnie z tabelą 3.3).

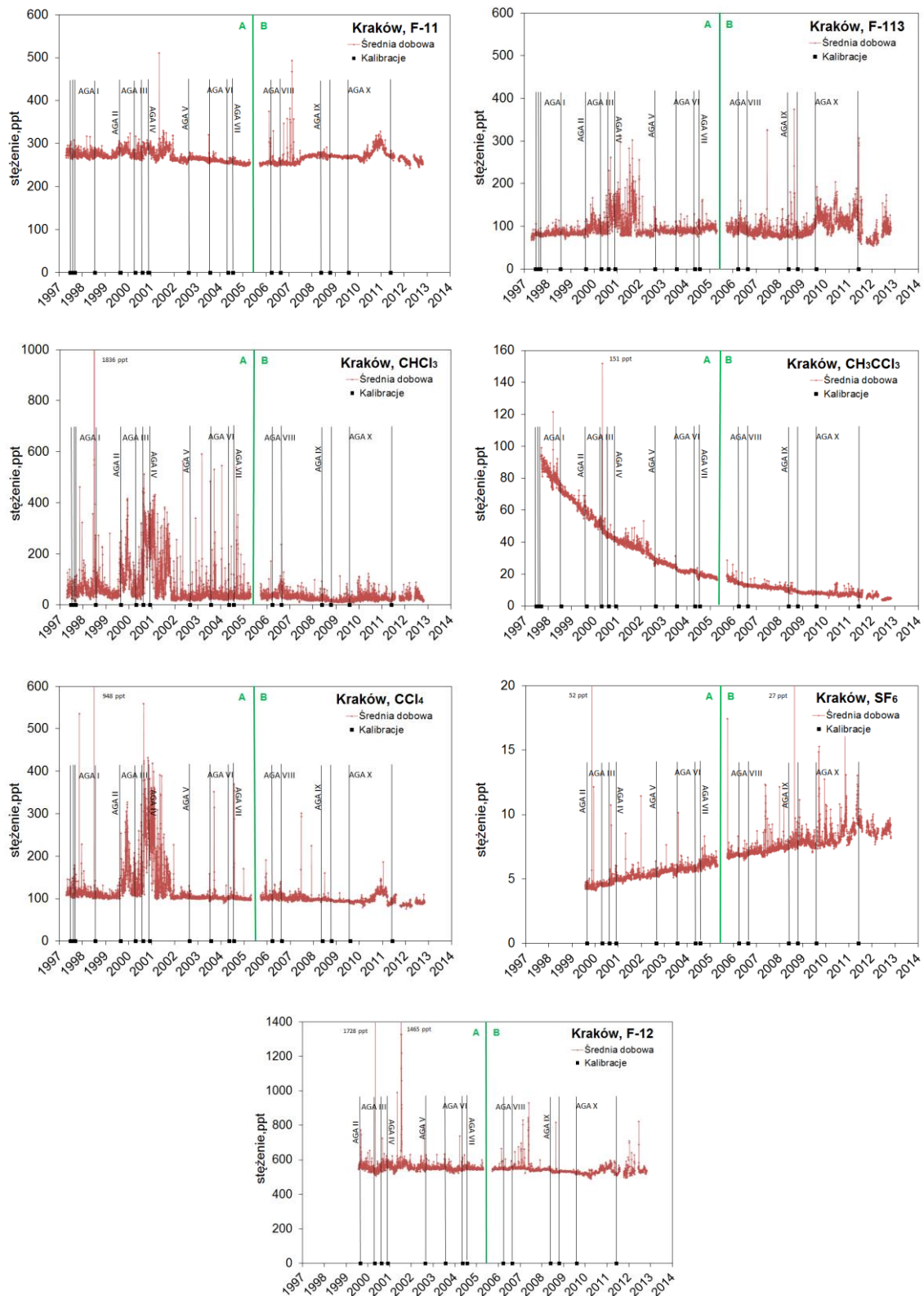
W odniesieniu do rysunku 3.9 sporządzono tabelę z datami kalibracji kolejnych roboczych gazów referencyjnych oraz ich nazwami i numerami (tabela 3.3). Nie zaobserwowano powiązania między zmianami stężenia, a datami kolejnych kalibracji dla większości oznaczanych substancji.

Kolejne wzorce wtórne nazywano AGA i oznaczano cyframi rzymskimi. Słowo AGA pochodzi od nazwy firmy, od której zakupiony był pierwszy wzorzec wtórny [Sas-Bieniarz, 2003]. Starano się, aby każdy ze wzorców nie był używany dłużej niż 2 lata lub jego ciśnienie na wejściu reduktora nie było mniejsze niż 80 bar. Wyjątek stanowi wzorzec X, który użytkowany był niemalże 4 lata, ze względu na trudność zakupu odpowiedniego powietrza sprężonego, które z jednej strony musi zawierać oznaczane w IFJ PAN substancje, a z drugiej zaś nie może być skażone tj. nie może zawierać substancji o bardzo wysokim stężeniu. Więcej informacji o wzorcach i ich kalibracji zamieszczono w dodatku D.

Tabela 3. 3. Daty kalibracji kolejnych wzorców wtórnych wraz z ich nazwami oraz daty rozpoczęcia pomiarów według nowego wzorca [Baran, 2010].

Wzorzec wtórny	Data kalibracji
AGA I	29.08.1997
	05.09.1997
	24.10.1997
	12.11.1997
	29.09.1998
AGA II	29.10.1999
AGA III	10.11.1999
	27.06.2000
AGA IV	19.10.2000
	13.01.2001
AGA V	05.02.2001
	28.10.2002
AGA VI	30.09.2003
	12.07.2004
AGA VII	27.09.2004
AGA VIII	29.05.2006
	23.10.2006
AGA IX	29.07.2008
AGA X	19.12.2008
	09.10.2009
	04.08.2011
AGA XI	14.01.2013
	22.03.2013

Należy również zaznaczyć, że od 8 października 2011 r. do 13 grudnia 2011 r. nastąpiła przerwa z powodu awarii komputera sterującego. Autor pracy przystosował inny komputer do pracy z kartą analogowo-cyfrową 39500 A/D Interface Board sterującą układem pomiarowym. Wymagane było również skonfigurowanie od nowa programu Chem Station, w szczególności czasów pracy zaworów elektromagnetycznych (tabela B.1, dodatek B).



Rys 3. 9. Dobowe średnie arytmetyczne za okres pomiarowy 1997-2012 z podziałem na dwa okresy 1997-2005 (A) oraz 2005-2012 (B). Naniesiono również punkty przeprowadzania kolejnych kalibracji wzorców wtórnych.

Przedstawione na rysunku 3.9 średnie dobowe dobrze prezentują charakter zmian stężenia poszczególnych, oznaczanych w IFJ PAN, związków. Dla większości z nich bardzo dobrze widoczne są silne i liczne przekroczenia wartości tła lokalnego przed datą wprowadzenia w Polsce ustawy na

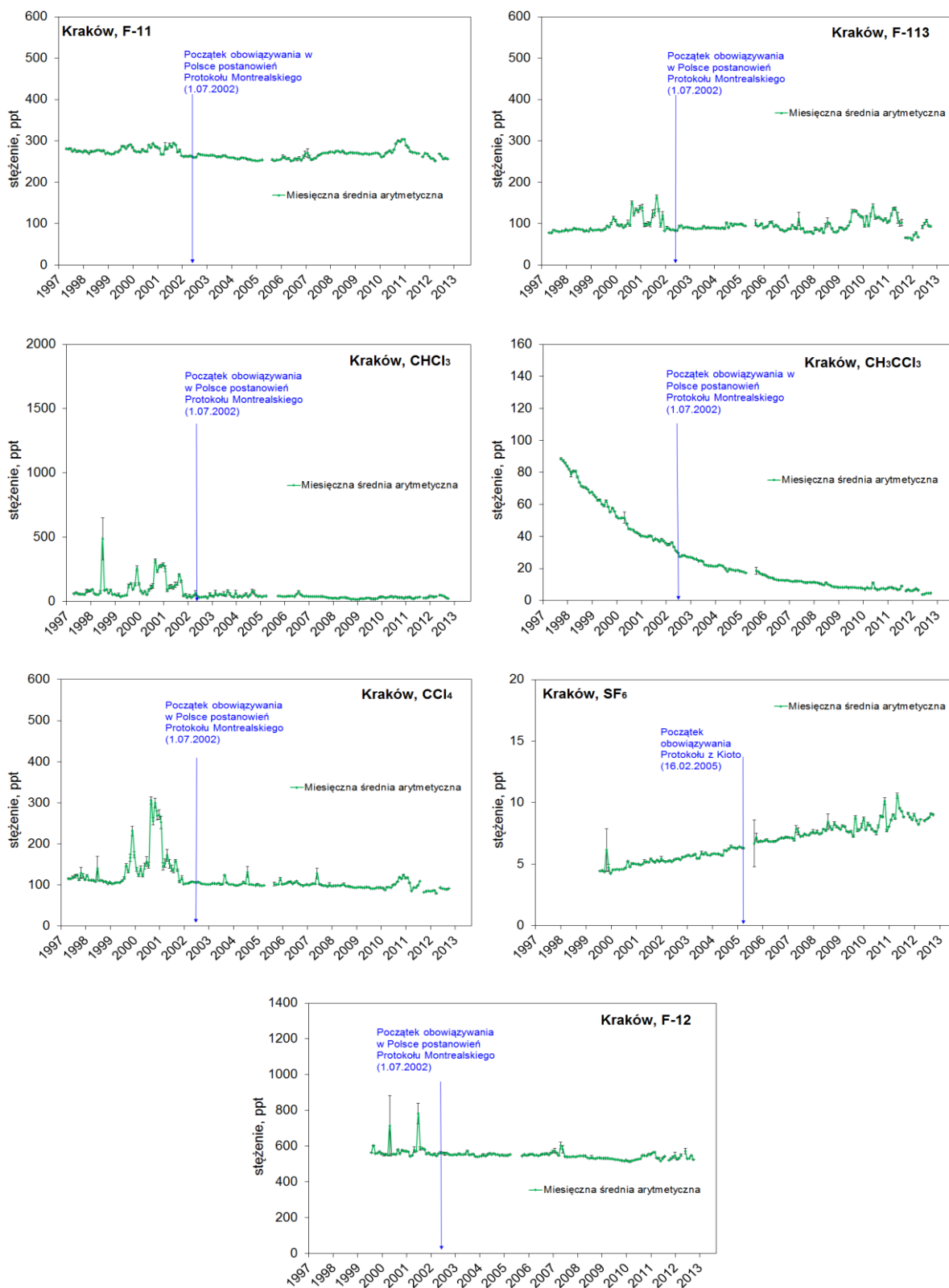
podstawie Protokołu Montrealskiego. Wyjątek stanowi SF₆, ze względu na to, iż Protokół Montrealski nie obejmował w swych postanowieniach tego gazu (dopiero protokół z Kioto omawiał limity produkcji i postępowania z tym związkiem). Ze względu na czytelność rysunku 3.9 daty wymienionych protokołów naniesiono na rysunku 3.10. Pomimo wprowadzenia w Polsce ustawy o postępowaniu z substancjami zubażającymi warstwę ozonową obserwowane były dalsze przekroczenia linii bazowej dla freonu F-113. Nie były one tak liczne jak wcześniej, jednak wciąż o dosyć dużej wartości stężenia. Pozostałe związki odznaczają się gwałtownym spadkiem ilości znaczących przekroczeń tła lokalnego. Ponowny wzrost liczby dużych przekroczeń zaobserwowano w ostatnich 3 latach (2010-2012). Autor pracy przypuszcza, że może mieć to związek ze światowym kryzysem i użytkowaniem na powrót zakazanych substancji, jak również z dynamicznym i gwałtownym rozwojem Chin, gdzie produkcja i użytkowanie zakazanych gazów jest legalne.

Analizując natomiast rysunek 3.9 ze względu na podział A-B, tj. miejsca prowadzenia pomiarów omawianych substancji, obserwowana jest kontynuacja wartości stężenia i trendu linii tła lokalnego dla czterech związków. Średnie stężenie freonu F-11 po 2007 roku są wyższe niż dla okresu 1997-2005 jednak kierunek zmiany w czasie linii bazowej jest zachowany – obserwujemy tendencję spadkową. Patrząc z kolei na stężenia dobowe freonu F-113 wyraźnie widać zmianę w nowej lokalizacji. Wartości stężenia oscylującego wokół tła lokalnego są nieco większe niż poprzednio i przede wszystkim zmienił się kierunek trendu linii bazowej na opadający. Zmiana widoczna jest również dla chloroformu (CHCl₃). Jest ona jednak innego typu, tzn. po przeniesieniu układu pomiarowego do nowej lokalizacji (IFJ PAN) zmniejszyła się częstotliwość oraz wielkość epizodów przekroczeń wartości tła lokalnego. Trend linii bazowej w znacznym stopniu został zachowany (rozdział 3.3.4). Zmiana obserwowana jest także dla sześćciufluorku siarki (SF₆), dla którego obserwuje się większą ilość przekroczeń tła w latach 2005-1997, a atmosferyczne stężenia reprezentujące linię bazową są średnio o 0,5 ppt wyższe w stosunku do okresu 1997-2005. Powodem tego może być zmiana lokalizacji układu pomiarowego i zbliżenie się do ewentualnych źródeł emisji tego związku do atmosfery.

3.3.3. Wyniki obliczeń średnich stężeń miesięcznych i rocznych

Na podstawie uzyskanych stężeń dobowych c_a i odpowiadających im odchyłeń standardowych σ_a obliczone zostały arytmetyczne średnie miesięczne i roczne (tzw. „polluted”) dla każdego z oznaczanych związków w okresie pomiarowym 1997-2012. Otrzymane na tej podstawie wyniki średnich miesięcznych przedstawiono na rysunku 3.10. Zaznaczono również obliczone dla każdej wartości odchylenie standardowe. Wyniki średnioroczne natomiast przedstawiono na rysunku 3.14. Wartości średnich stężeń rocznych umieszczono w tabelach F.1 oraz F.2 w dodatku F. Należy nadmienić, iż w niniejszej rozprawie doktorskiej wszystkie uśrednienia prezentowane z roku 1997 obliczone były na podstawie danych z 6 miesięcy (począwszy od lipca – rozpoczęcie pomiarów)

natomiast z roku 2005 na podstawie 8 miesięcy (z wyłączeniem okresu od lipca do października – przeniesienie aparatury do nowej lokalizacji z AGH do IFJ PAN).



Rys 3. 10. Arytmetyczne średnie stężenia miesięczne („polluted”) wraz z błędami za okres pomiarowy 1997-2012. Naniesiono również datę wejścia w życie ustawy o postępowaniu z substancjami zubażającymi warstwę ozonową.

Tak jak to było w przypadku średnich dobowych, tak i dla średnich miesięcznych stężeń oznaczanych związków w większości przypadków zaobserwować można wysokie ich wartości przed rokiem 2002. Po tej dacie natomiast średnie miesięczne stężenia prezentują jedynie zmienności sezonową i oscylują wokół wartości tła lokalnego. Szczególnie widoczne jest to dla chloroformu (CHCl_3) i czterochlorku węgla (CCl_4). Dla metylochloformu (CH_3CCl_3) stężenie atmosferyczne sukcesywnie maleje, zgodnie z oczekiwaniami, gdyż czas życia tego związku w atmosferze wynosi w przybliżeniu 5 lat (rozdział 2). Stężenie w atmosferze sześćiofluorku siarki (SF_6) wciąż narasta w czasie, ze względu na duże jego zużycie przemysłowe i długi czas przebywania w atmosferze. Charakter pozostałych trzech związków tj. freonu F-11, F-113 i F-12 nie jest tak klarowny. Przebieg wartości średnich (zarówno dobowych jak i miesięcznych) freonu F-11 odznacza się tendencją malejącą do połowy roku 2007. Później następują zmiany zgodnie z opisem dla średnich wartości dobowych, z tym, że średnie miesięczne bardziej uwidaczniają zachowanie się stężenia tego związku w atmosferze. W przypadku freonu F-113 zaobserwować można analogiczne zachowanie się stężenia w czasie, tak jak zostało to opisane w przypadku średnich dobowych. Bardziej uwypuklony jest jednak okres długoterminowego wzrostu stężenia dla lat 2009-2012. W przypadku średnich miesięcznych, podobne zachowanie jak freon F-113 prezentuje freon F-12, z tym, że przebieg stężenia tego związku jest bardziej niejednorodny i trudniejszy z punktu widzenia określenia tendencji jego zmian w czasie.

3.4. Filtracja danych pomiarowych

Długo czasowy eksperyment prowadzony w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN pozwala na wyznaczenie charakteru zmian obserwowanych stężeń. Ciągłe pomiary stężenia związków chlorowcowych i SF_6 w Krakowie, prowadzone codziennie od roku 1997 do chwili obecnej, stanowią sumę wpływu lokalnego, regionalnego i globalnego charakteru zmian stężenia analizowanych substancji. W związku z tym obserwuje się epizody przekroczenia linii bazowej stężenia charakterystycznego dla miejsca pomiaru. Aby określić długoterminowe trendy zmian stężenia badanych związków wymagane jest użycie odpowiednich metod klasyfikacji zanieczyszczeń.

Jednym z celów niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza zebranego przez pracownię Zakładu Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN materiału badawczego i wykorzystanie sposobu klasyfikacji danych pomiarowych pozwalającego na określenie czy kolejne oznaczenia reprezentują tło lokalne, czy powinny zostać uznane za zanieczyszczony epizod przekraczający to tło. W chwili obecnej istnieje kilka metod klasyfikacji danych pochodzących z pomiarów, a najpowszechniej stosowane są skomplikowane procedury obliczeniowe transportu zanieczyszczeń, oparte na modelach meteorologiczno-klimatycznych. Umożliwiają one analizę trajektorii wstecznych napływu mas powietrza nad analizowany obszar. Metody te głównie stosowane są w globalnym systemie monitoringu AGAGE. Placówki badawcze tego programu dysponują jednak wyrafinowanym, automatycznym oprogramowaniem obliczeniowym, sprzężonym z danymi pochodzącymi bezpośrednio ze stacji meteorologicznych.

Do tej pory w laboratorium IFJ PAN nie była przeprowadzana tego typu analiza, jednak dzięki modelowi HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) opracowanej przez ARL (Air Resources Laboratory) zostało to częściowo wykonane i zostanie omówione w dalszej części tego rozdziału [Draxler i Rolph, 2003].

Oprócz zaawansowanych metod modelowych klasyfikujących dane w powszechnym użyciu są także metody statystyczne i sektorowe. Ich celem jest wyodrębnienie epizodów zanieczyszczeń w oparciu o analizę danych z konkretnego przedziału czasowego. Do selekcji danych można zatem stosować różnego rodzaju podejścia matematyczne, które w rezultacie mogą dać nieco odmienne od siebie wyniki.

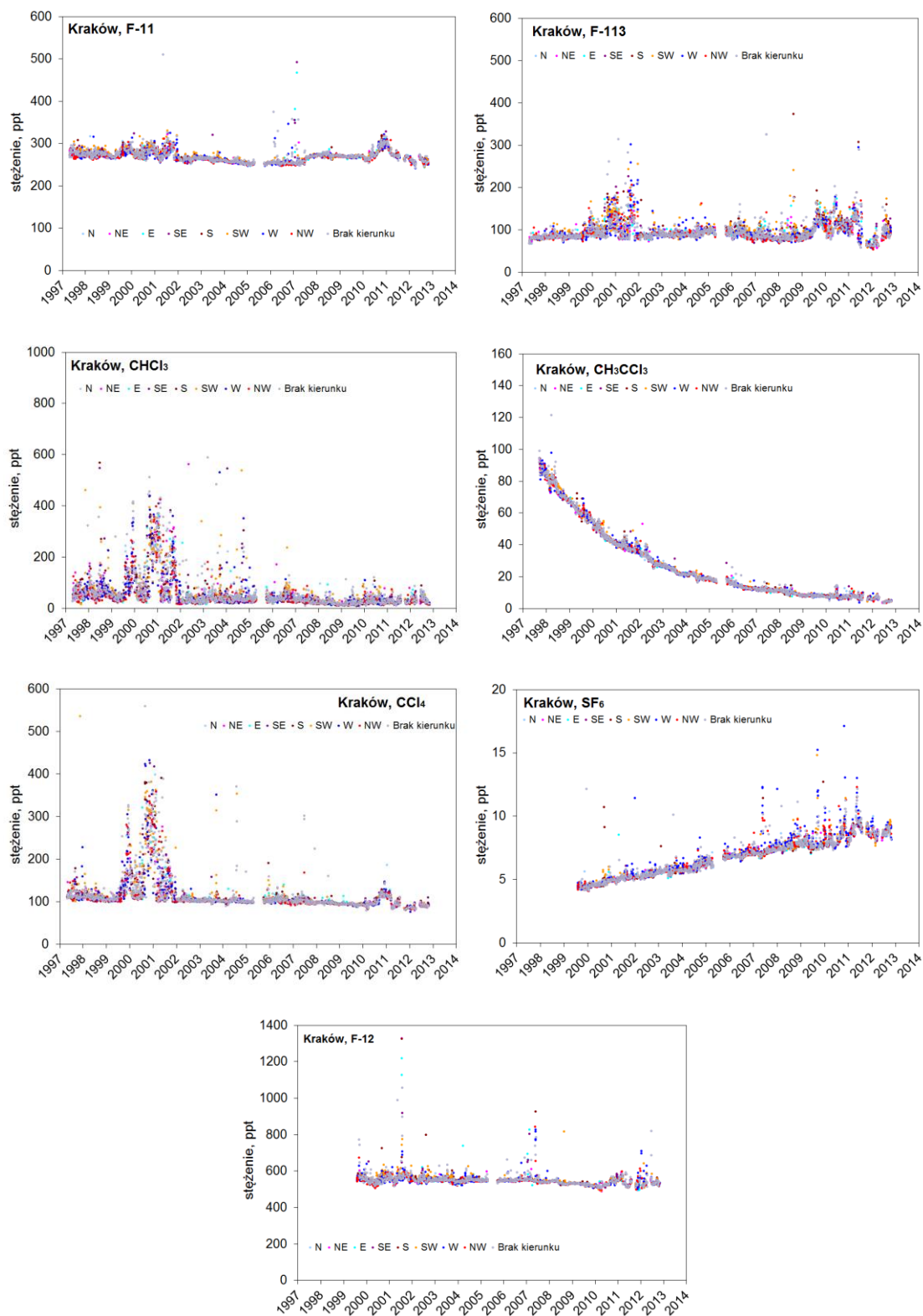
3.4.1. Metoda statystyczna AGAGE

Metoda statystyczna AGAGE opracowana została przez Georgia Institute of Technology i zastosowana do klasyfikacji zanieczyszczonych epizodów przy analizie danych pomiarowych pochodzących z eksperymentu AGAGE [O'Doherty i inni, 2001]. Na metodę tą składają się trzy kroki obliczeniowe. Na samym początku określany jest zakres czasowy analizowanych stężeń (121 dni). Następnie od danych zebranych w zdefiniowanym okresie czasowym odejmuje się wynik dopasowania funkcji wielomianu stopnia drugiego do minimalnych wartości dobowych dla tego zakresu. Na podstawie uzyskanych wyników obliczana jest wartości mediany i dla wartości mniejszych od wyznaczonej mediany określana jest wartość odchylenia standardowego. W pierwszym kroku pomiar ze środka zdefiniowanego okresu uznawany jest za zanieczyszczony, jeżeli jego wartość przekracza wartość określonej mediany powiększonej o trzy wartości wyznaczonego odchylenia standardowego (3σ). W drugim kroku metody, analizie poddawane są wszystkie przeanalizowane w pierwszym kroku dane, za wyjątkiem tych, które w pierwszym kroku uznane zostały za zanieczyszczone. Ponadto zaostreniu ulega kryterium klasyfikacji, polegające na typowanie pomiaru ze środka analizowanego okresu i oznaczaniu tego pomiaru jako zanieczyszczony, wówczas, gdy jego wartość jest większa od wartości mediany powiększonej o dwie wartości odchylenia standardowego uzyskanego w tym etapie (2σ). W ostatnim, trzecim etapie analizy wszystkie pomiary, wokół których znajdują się pomiary zaklasyfikowane, jako zanieczyszczone, w procesie analizy przeprowadzonej w ramach drugiego kroku również są klasyfikowane jako zanieczyszczone.

3.4.2. Metoda sektorowa

Sektorowa selekcja zanieczyszczeń zakłada istnienie uprzywilejowanego – wolnego od zanieczyszczeń – kierunku napływu mas powietrza nad badany obszar, który w niewielkim stopniu obciążony jest prawdopodobieństwem wystąpienia zanieczyszczeń w postaci mierzonych związków [Derwent i inni, 1998; Ryall i inni, 2001]. Aby stosować tę metodę należy, więc prowadzić pomiary na stacji w odpowiedniej lokalizacji. Przykładem tego są właśnie stacje rozplanowane w programie AGAGE, tzw. „stacje czyste”, umiejscowione w dosyć dużej odległości od aglomeracji miejskich i

źródeł emisji [Prinn i inni, 2000]. Ze względu na to, że krakowska stacja pomiarowa posiada dane meteorologiczne napływu mas powietrza dla Polski południowej, podjęto próbę zastosowania tej metody do selekcji zanieczyszczeń.



Rys 3. 11. Stężenia związków chlorowcowych i SF₆ w ujęciu kierunkowym napływu mas powietrza wg nomenklatury prof. T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

W pierwszym kroku powiązano każdą średnią dobową z kierunkami napływu mas powietrza wg nomenklatury prof. T. Niedźwiedzia (rysunek 3.11). Miało to na celu sprawdzenie, czy istnieje uprzywilejowany kierunek w znacznym stopniu wolny od zanieczyszczeń związkami CFCs i SF₆, dzięki któremu możliwe było by wyodrębnienie linii bazowej. Niestety każdy z kierunków napływu mas powietrza, w większym lub mniejszym stopniu obciążony jest epizodycznymi wzrostami stężeń. W związku z tym zrezygnowano z wykorzystania tej metody w dalszej analizie.

3.4.3. Metoda Gaussa

Metoda Gaussa opiera się głównie na dopasowaniu krzywej gaussowskiej do histogramu częstości występowania danych o określonej wartości z wybranego przedziału czasu. Na tej podstawie uzyskiwana jest wartość oczekiwana μ oraz jej niepewność. Najczęściej wybierany jest przedział ufności $\mu \pm 3\sigma$ (dla rozkładu normalnego 99,73 % wyników zawiera się w tym przedziale).

Filtracją metodą Gaussa stosowana dla przedziału miesiąca nie separuje linii bazowej, a jedynie odrzuca najwyższe przekroczenia i stanowi swego rodzaju średnia miesięczną [Baran, 2010]. Stosowanie takiego przedziału czasu do danych z 15 lat pomiarów nastręcza wiele trudności. Przed wszystkim problem stanowi występowanie nawet kilku miesięcznych wzrostów stężenia dla większości danych pomiarowych. Wówczas musi być dobierana ręcznie zmienna szerokość przedziału w trakcie analizy, co może stanowić późniejszy problem w interpretacji. Ponadto rezultat jest zbliżony do użytej w niniejszej pracy, szybszej metody regresji ważonej z wykorzystaniem liniowej regresji ważonej dopasowanej do średniodobowych danych (metoda opisana w rozdziale 3.3.4).

3.4.4. Wyniki klasyfikacji metodą regresji ważonej

W niniejszej rozprawie doktorskiej zdecydowano się na wykorzystanie do selekcji danych metody regresji ważonej (najmniejszych kwadratów). Ze względu na brak dostępu do drogiego, komercyjnego oprogramowania do obróbki danych, stosowanego np. przez zespół prof. Simona O'Doherty z Uniwersytetu w Bristolu oraz po rozmowie z nim, takie podejście wydaje się słuszne w odniesieniu do posiadanych przez autora pracy danych. Prawdopodobnie w przyszłości (podczas stażu post-dok) autor pracy będzie miał możliwość wykorzystania rozbudowanego narzędzia informatycznego programu AGAGE do obróbki krakowskich danych.

W metodzie regresji ważonej klasyfikacja zanieczyszczonych oznaczeń bazuje na kryterium filtracji, stanowiącym poziom równoległy do poziomowi podstawowemu (linia bazowa). Poziom ten ustalany jest przy pomocy metody ważonej regresji liniowej (metoda najmniejszych kwadratów) [Simmonds i inni, 2000; Hendrick i inni, 2012] dla średnich wartości dobowych obserwowanych stężeń oraz ich odchyłeń standardowych - prosta $y=ax+b$ (rysunek 3.11, tabela 3.4). Wyjątek stanowi metylochlofoem (CH₃CCl₃), do przebiegu, którego dopasowana została eksponencjalna krzywa regresji ważonej.

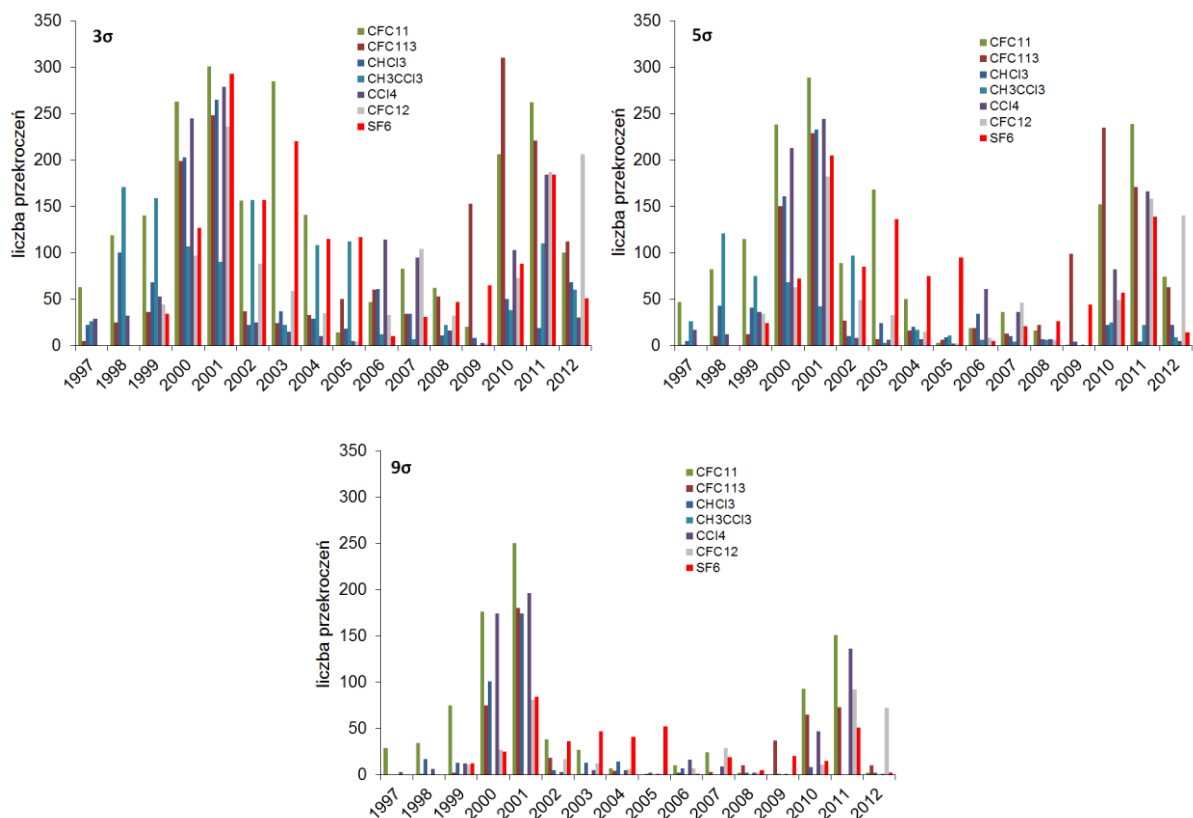
Dla każdego związku określana jest odległość poziomu filtracji od poziomu podstawowego. Jest to trzykrotna wartość średniego odchylenia standardowego (tabela 3.4) z miesięcy, w których zanotowano wydajność pomiarową większą lub równą 95%.

Tabela 3. 4. Średnie odchylenie standardowe z miesięcy, dla których wydajność pomiarowa była większa niż 95% dla okresów 1997-2005 oraz 2005-2012.

Nazwa związku	σ 1997-2005 [ppt]	σ 2005-2012 [ppt]
F-11	1,18	1,43
F-113	3,56	5,97
CHCl ₃	13,95	7,01
CH ₃ CCl ₃	0,52	0,63
CCl ₄	4,71	1,99
SF ₆	0,04	0,14
F-12	3,99	3,28

W celu wyboru zakresu selekcji danych należących do linii bazowej i tych uznawanych za zanieczyszczenie przeprowadzono analizę ze względu na trzy różne scenariusze kryterium filtracji. Pierwszy wariant zakładał szerokość linii bazowej sięgającą maksymalnie trzy odchylenia standardowe (tabela 3.4) od prostej odcinającej dla obu okresów pomiarowych. Drugie kryterium stanowiło szerokość pięciu odchylenia standardowych, natomiast ostatnie dziewięciu odchylenia standardowych. Rezultaty zaprezentowane zostały na rysunku 3.12, w postaci liczby przekroczeń ustalonej linii bazowej w kolejnych latach.

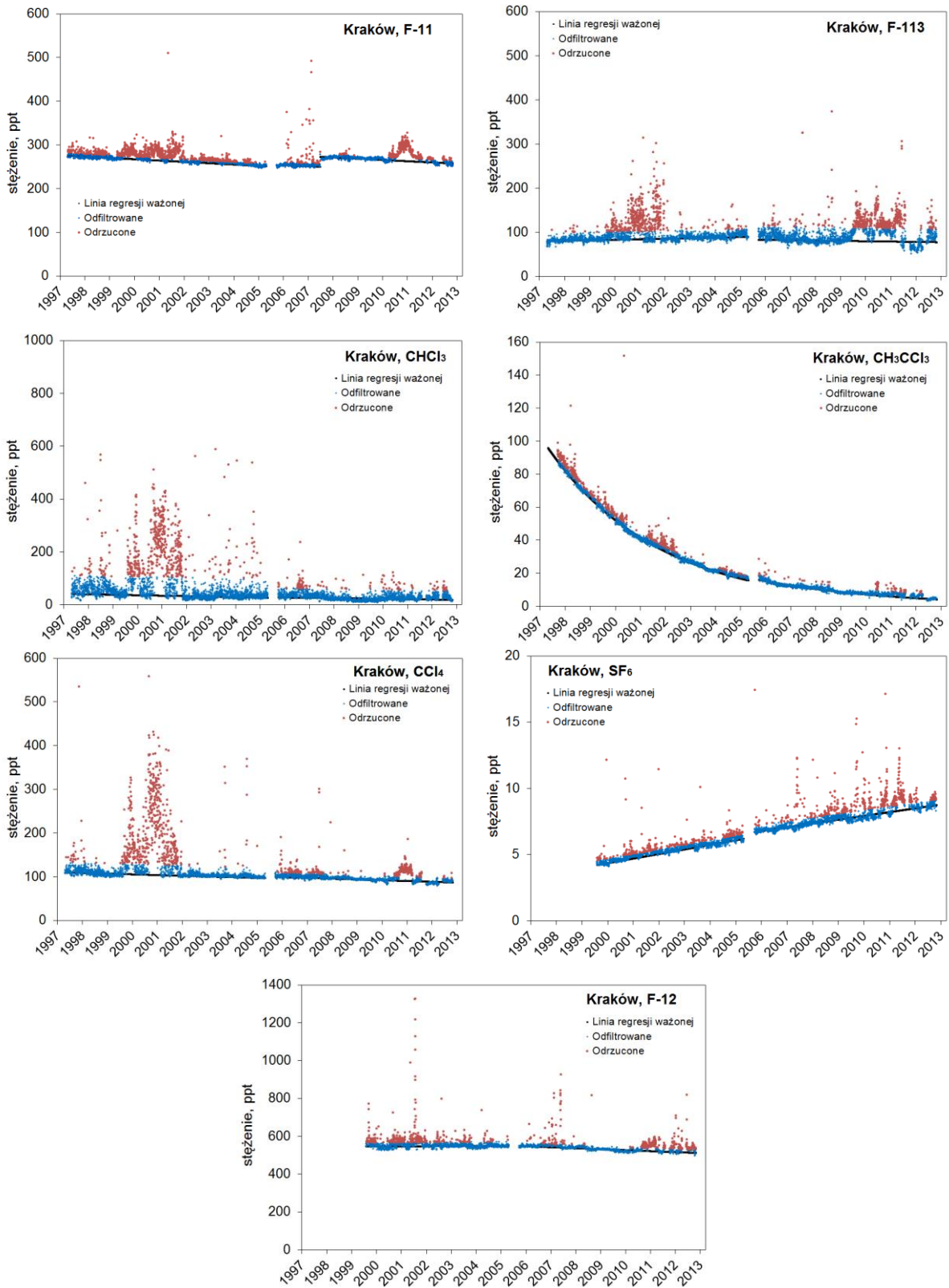
Analizując powyższy rysunek 3.12 zauważyć można, że kryterium filtracji 3 sigma jest zbyt rygorystyczne i część danych należących do linii bazowej uznanych zostało za zanieczyszczenia. Ostatnie kryterium natomiast dużą część danych zanieczyszczonych uznaje za informacje tła lokalnego, pozostawiając jedynie epizody o dużej wartości stężenia ponad linię bazową. Wybrane zatem zostało, jako najlepsze, kryterium drugie tj. szerokość linii bazowej ustalone w zakresie 5 sigma. Wyjątek stanowi sześćfluorek siarki (SF₆) gdzie w pierwszym okresie pomiarowym (AGH w latach 1997-2005) przyjęto kryterium 9 sigma, natomiast w drugim okresie (IFJ PAN w latach 2005-2012) ustalono zakres 3 sigma (rysunek 3.13). Wynika to z dużej różnicy w wartości odchylenia standardowego (tabela 3.4) dla powyższych okresów.



Rys 3. 12. Liczba przekroczeń linii bazowej dla poszczególnych związków notowana w kolejnych latach działalności stacji pomiarowej w Krakowie (na podstawie metody regresji ważonej) przy różnych kryteriach filtracji: 3 σ (lewy górny panel), 5 σ (prawy górny panel) 9 σ (dolny panel).

Dodatkowo z rysunku ilości przekroczeń wyznaczonych na podstawie metody regresji ważonej dla wszystkich kryteriów, zaobserwować można, że do roku 2001 notowany jest wzrost ilości epizodów przekroczeń linii bazowej dla wszystkich związków. W 2002 roku następuje znaczna ich redukcja (dla SF₆ po roku 2005). Najprawdopodobniej fakt ten można wiązać z wejściem w życie ustawy o postępowaniu z substancjami zubażającymi warstwę ozonową (1 lipca 2002 r.) oraz Protokółem z Kioto (16.02.2005 r.). Wniosek, który się nasuwa to, że Polska w pełni zaczęła respektować postanowienia Protokołu Montrealskiego i Protokołu z Kioto. W następnych latach można zauważyć dalszą redukcję ilości przekroczeń oraz ich stabilizację do roku 2007. Niestety w kolejnych latach, aż do dnia dzisiejszego, ponownie obserwuje się tendencję wzrostową ilości notowanych przekroczeń.

Na podstawie dopasowanych dla dwóch okresów prostych i kryterium selekcji 5 sigma, możliwe było wyselekcjonowanie stężeń stanowiących tło lokalne (niebieskie punkty, rysunek 3.13) oraz wyznaczenie stężeń zakwalifikowanych, jako zanieczyszczone epizody (czerwone punkty, rysunek 3.13).



Rys 3.13. Średnie dobowe stężenia sklasyfikowane metodą regresji ważonej. Zaprezentowane są dane stanowiące tło lokalne oraz dane odrzucone w procesie filtracji.

Na podstawie powyższego rysunku zauważyć można, że metoda ta w zakresie 5 odchyłeń standardowych, w sposób zadowalający filtruje stężenia tła lokalnego odcinając zanieczyszczone epizody dla dwóch przedstawionych okresów pomiarowych. Jedynie dla freonu F-11 wymagana była dodatkowa ingerencja. Drugi okres pomiarowy dla tego związku został dodatkowo podzielony na kolejne dwa obszary linii czasowej. Powodem tego było wrastające, od połowy 2007 r. stężenie. Ustabilizowanie się jego wartości po około roku umożliwiło dopasowanie kolejnej prostej regresji ważonej. Na wykresach poszczególnych związków umieszczone są również zanotowane tendencje linii bazowej dla dwóch odrębnych lokalizacji w kolejności występowania w czasie.

Dodatkowo, w celu określenia skuteczności filtracji krakowskich danych pomiarowych dokonano porównania arytmetycznych średnich rocznych („polluted”) z arytmetycznymi średnimi rocznymi z danych wyselekcjonowanych („non-polluted”). Posłużono się, zatem prostą zależnością:

$$\Delta c_{IFJ} = c_{pol} - c_{npol} \quad (3.9)$$

gdzie:

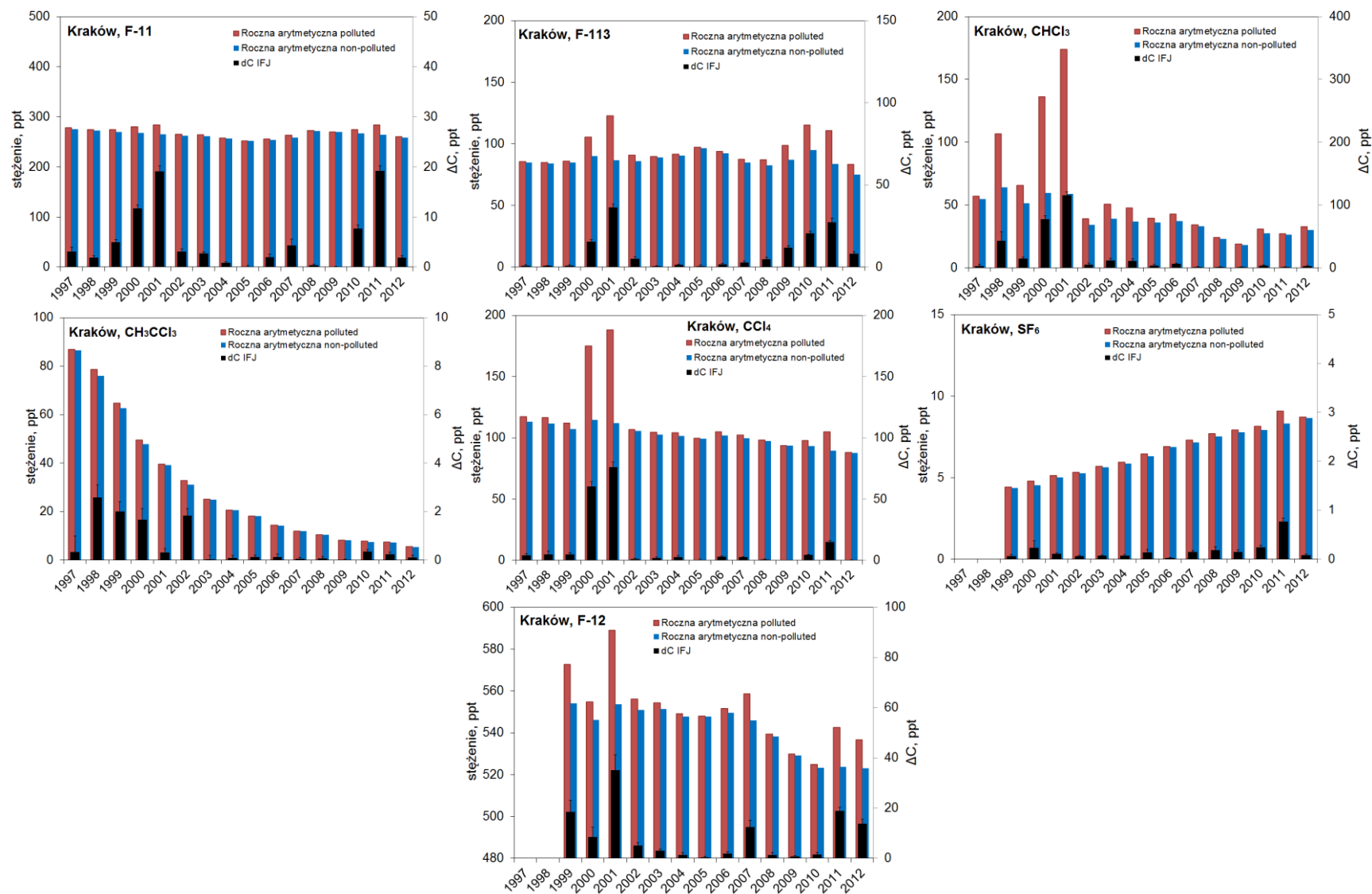
c_{pol} – średnioroczne stężenie kolejnego oznaczanego związku („polluted”),

c_{npol} – odfiltrowane średnioroczne stężenie kolejnego oznaczanego związku („non-polluted”).

Wyniki obliczonych wartości Δc_{IFJ} dla kolejnych lat na tle średnich rocznych „polluted” i „non-polluted” przedstawiono na rysunku 3.14. W tabeli F.2 w dodatku F zamieszczono dane liczbowe średnich rocznych „non-polluted” (średnie roczne „polluted” znajdują się w tabeli F.1 w dodatku F).

Z rysunku 3.14 można wyciągnąć wniosek na temat przestrzegania przez Polskę postanowień Protokołu Montrealskiego. Na podstawie wartości Δc_{IFJ} zauważyć można, iż średnie roczne z danych zanieczyszczonych (tabela F.1 w dodatku F) w dużym stopniu różnią się od średnich obliczonych na podstawie wartości odfiltrowanych (tabela F.2 w dodatku F). W tabeli F.3 umieszczono wartości Δc_{IFJ} .

W następnej kolejności stężenia oznaczone jako zanieczyszczone, znajdujące się powyżej określonego tła lokalnego, skorelowane zostały z sytuacjami synoptycznymi sklasyfikowanymi przez T. Niedźwiedzia (rozdział 3.5).



Rys 3. 14. Wyniki porównania średniorocznych stężeń obliczonych na podstawie danych zanieczyszczonych „polluted” i odfiltrowanych „non-polluted”. Wartości w ppt.

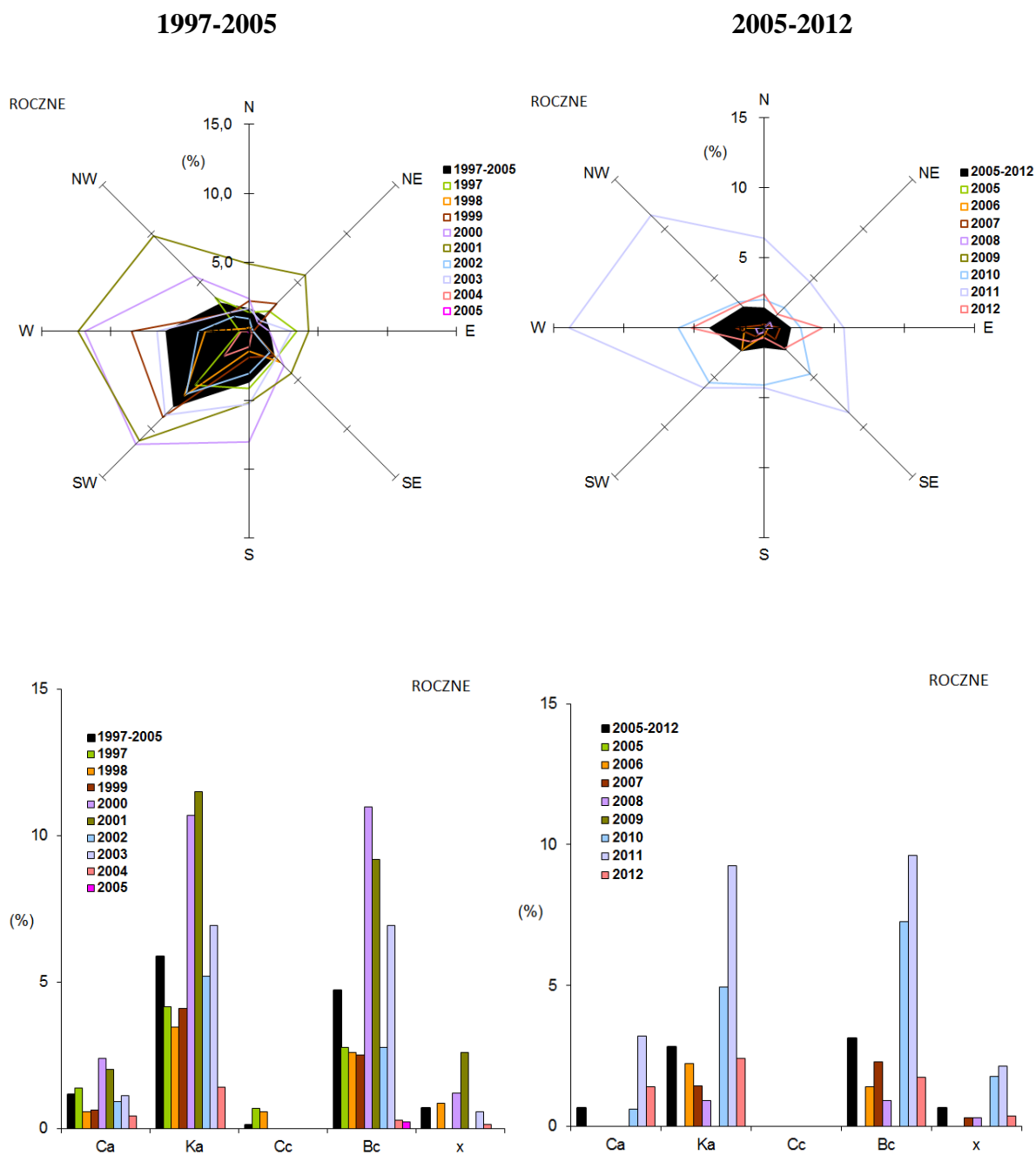
3.5. Analiza napływu zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi nad obszar Krakowa na podstawie sytuacji synoptycznych

W niniejszym rozdziale prezentowane będą kolejno wyniki analizy napływu powietrza zanieczyszczonego związkami chlorowcowymi i SF₆ na obszarze Krakowa zarejestrowanych w dwóch okresach pomiarowych tj. w pierwszej kolejności w latach 1997-2005, a następnie w latach 2005-2012 (rysunki 3.15 – 3.27). Analiza przedstawiona w tym rozdziale opiera się na opisanej wcześniej metodzie regresji ważonej oraz zapisie 21 typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia. Do każdej danej dobowej uznanej w procesie filtracji za epizodyczne zanieczyszczenie dopasowano kierunek napływu mas powietrza w tym dniu. Na tej podstawie sporządzono procentową różę napływu mas powietrza oraz histogram występowania sytuacji synoptycznych bez wyraźnego kierunku. Dla każdego związku dane prezentowane są najpierw w ujęciu rocznym, a później sezonowym, tj. dla poszczególnych pór roku ze wszystkich lat omawianego okresu podziału ze względu na lokalizację stacji pomiarowej. Sposób podziału na sezony (pory roku) opisany został w dodatku E. W dodatku E zamieszczono również tabele z wartościami liczbowymi charakteru napływu epizodów zanieczyszczonych dla poszczególnych związków.

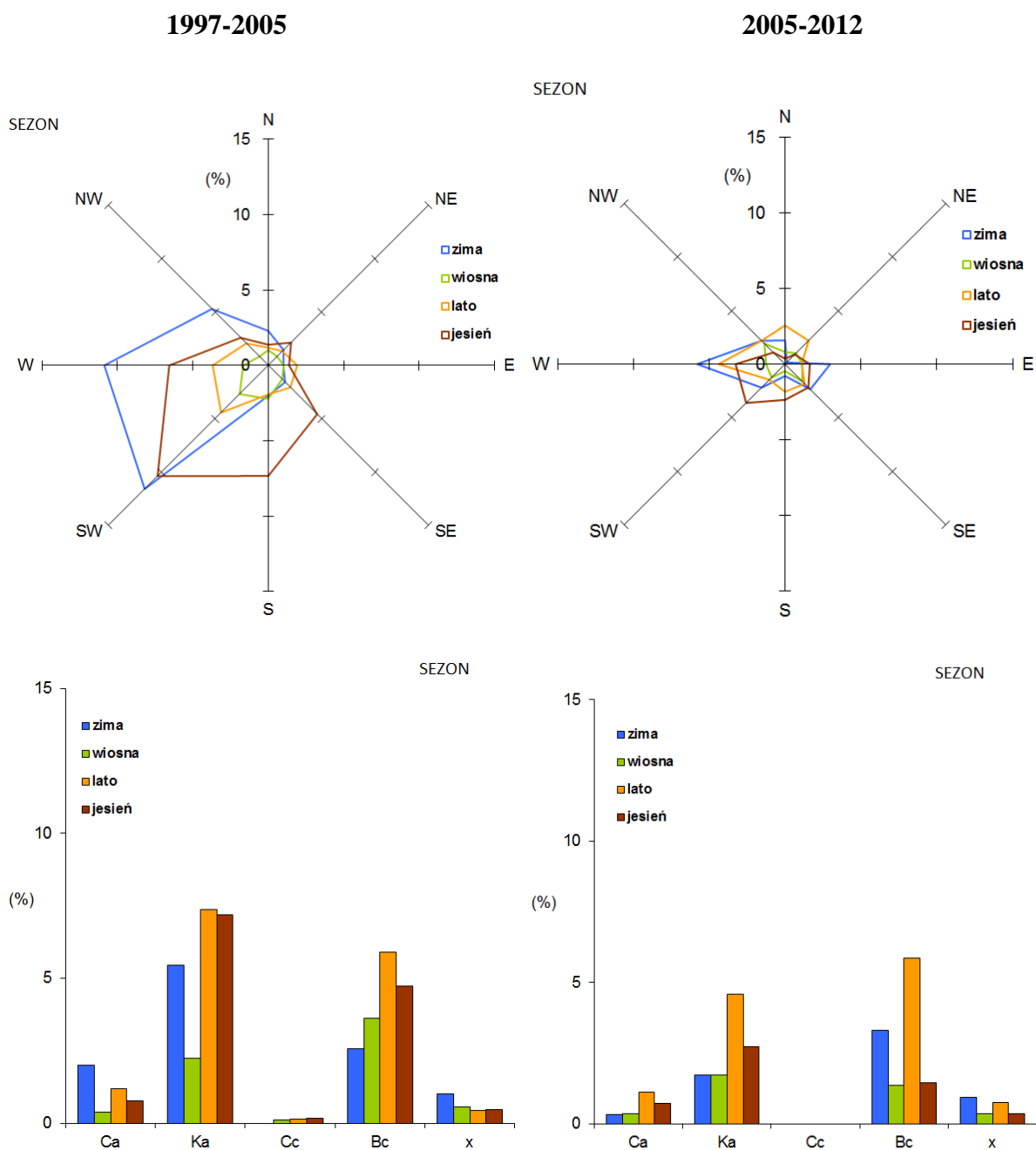
F-11

W pierwszej kolejności przedstawiono wyniki dla freonu F-11 w okresie pomiarowym 1997 – 2005. Najwięcej przekroczeń linii bazowej odnotowano w latach 1999–2001. W ujęciu rocznym rozkład kierunków napływu mas powietrza jest dosyć homogeniczny z lekką przewagą występowania kierunków: północny wschód (NW), zachód (W) oraz południowy zachód (SW) w przedstawionym okresie. Dla całego rozpatrywanego przedziału czasu dominuje kierunek południowo zachodni (SW). Dosyć często występowały również zanieczyszczenia w powiązaniu z napływem mas powietrza bez wyraźnego kierunku, szczególnie dla sytuacji Ka i Bc latem oraz jesienią (opis w Dodatku E) w latach 2000, 2001. W ujęciu sezonowym dominował kierunek zachodni (W) oraz południowo zachodni (SW) przypuszczalnego napływu zanieczyszczeń w okresie zimy i jesieni. Dla tych sezonów notowanych było najwięcej przekroczeń (rysunek 3.15).

W drugim okresie pomiarowym 2005–2012 sytuacja przedstawia się nieco inaczej niż w pierwszym dla freonu F-11. W ujęciu rocznym dominuje kierunek zachodni (W), a dla roku 2011 dodatkowo kierunek północno zachodni (NW). W tym roku notowana jest również największa liczba przekroczeń tła lokalnego. Również tego roku występowało najwięcej sytuacji cyrkulacji atmosfery bez wyraźnego kierunku – dominowały sytuacje Ka i Bc w okresie letnim (opis w Dodatku E). W ujęciu sezonowym najwięcej zanieczyszczeń tym związkiem prawdopodobnie napływało z kierunku zachodniego w zimie, lecie oraz w mniejszym stopniu jesienią (rysunek 3.15).



Rys 3. 15. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla F-11 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

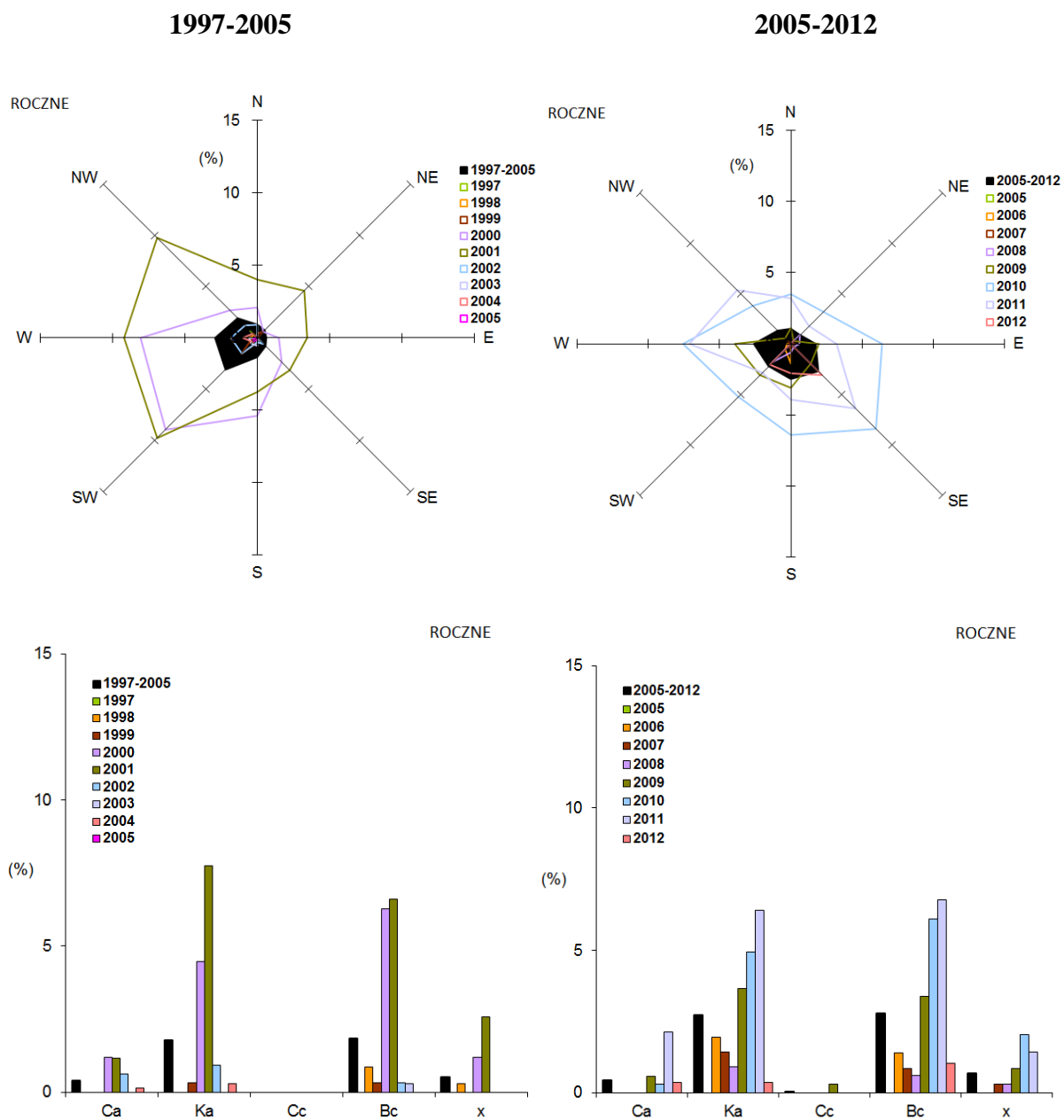


Rys 3. 16. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla F-11 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu sezonowym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

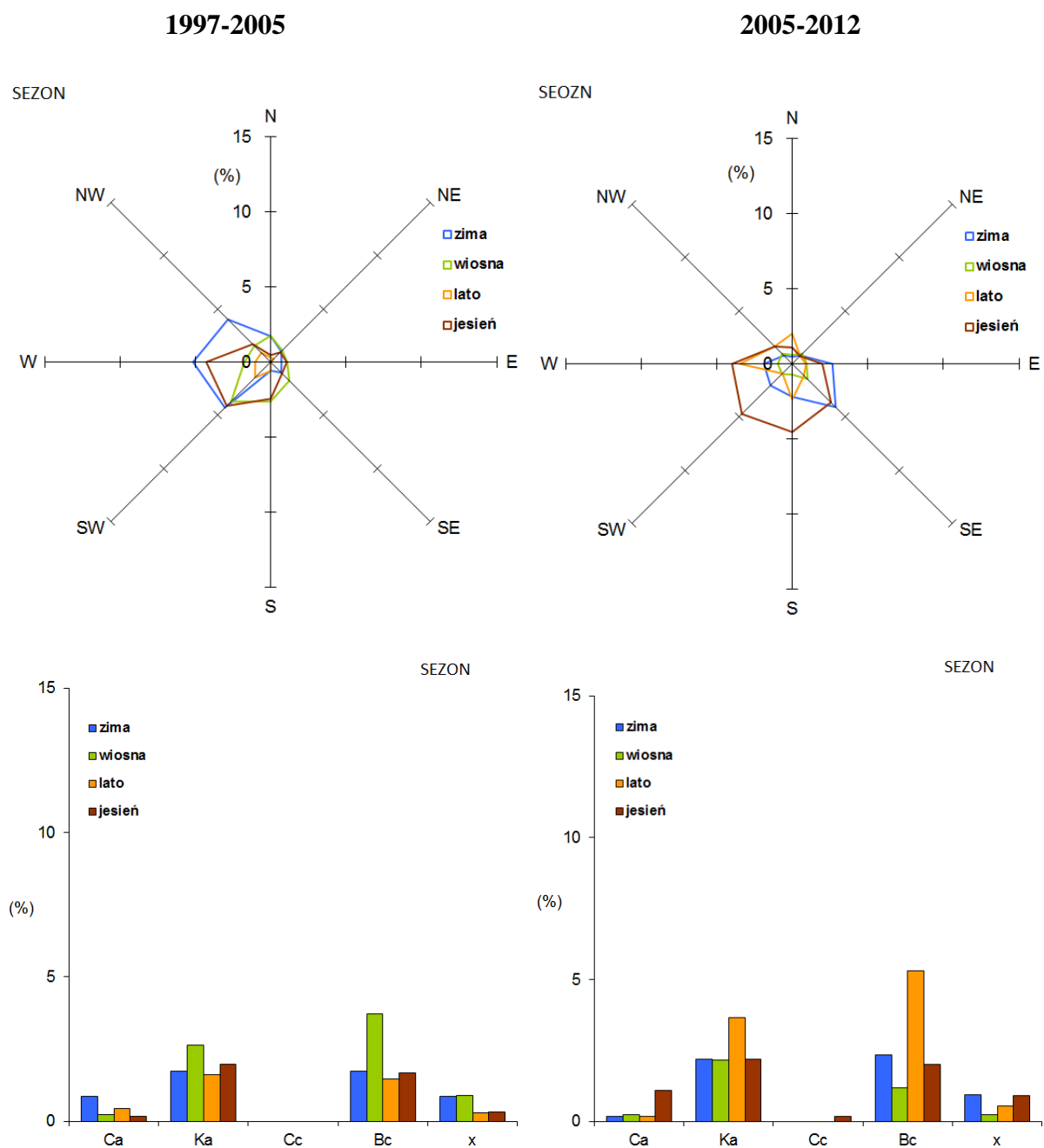
F-113

Dla pierwszej lokalizacji pomiarowej freonu F-113 (lata 1997-2005) największy udział stanowią kierunki: północny zachód (NW), zachód (W) oraz południowy zachód (SW) w latach 2000 oraz 2001. Wówczas również najczęściej notowane były przekroczenia bez wyraźnego kierunku, zwłaszcza sytuacje Ka i Bc (rysunek 3.17). Pozostałe lata odznaczają się bardziej jednorodnym rozkładem napływu mas powietrza. W omawianym okresie pomiarowym brak jest epizodów zanieczyszczeń powiązanych z sytuacją synoptyczną Cc. W ujęciu sezonowym, ze względu na duży

wpływ lat 2000, 2001 dominują te same kierunki napływu mas powietrza, zwłaszcza w okresie zimowym i jesiennym. Dla sytuacji synoptycznych bez wyraźnego kierunku przeważa okres wiosenny.



Rys 3. 17. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla F-11 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym i sezonowym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

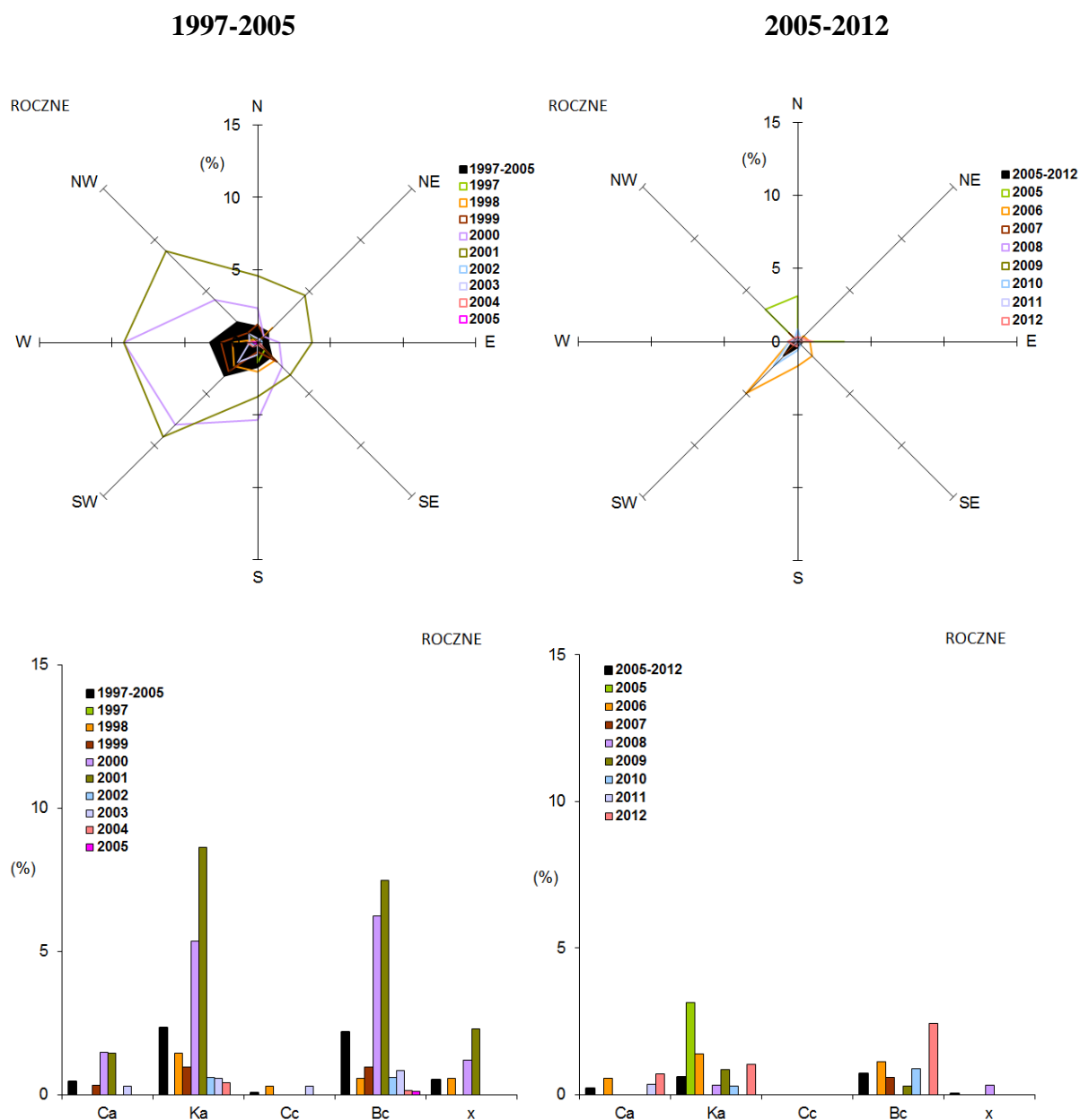


Rys 3. 18. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla F-11 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu sezonowym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

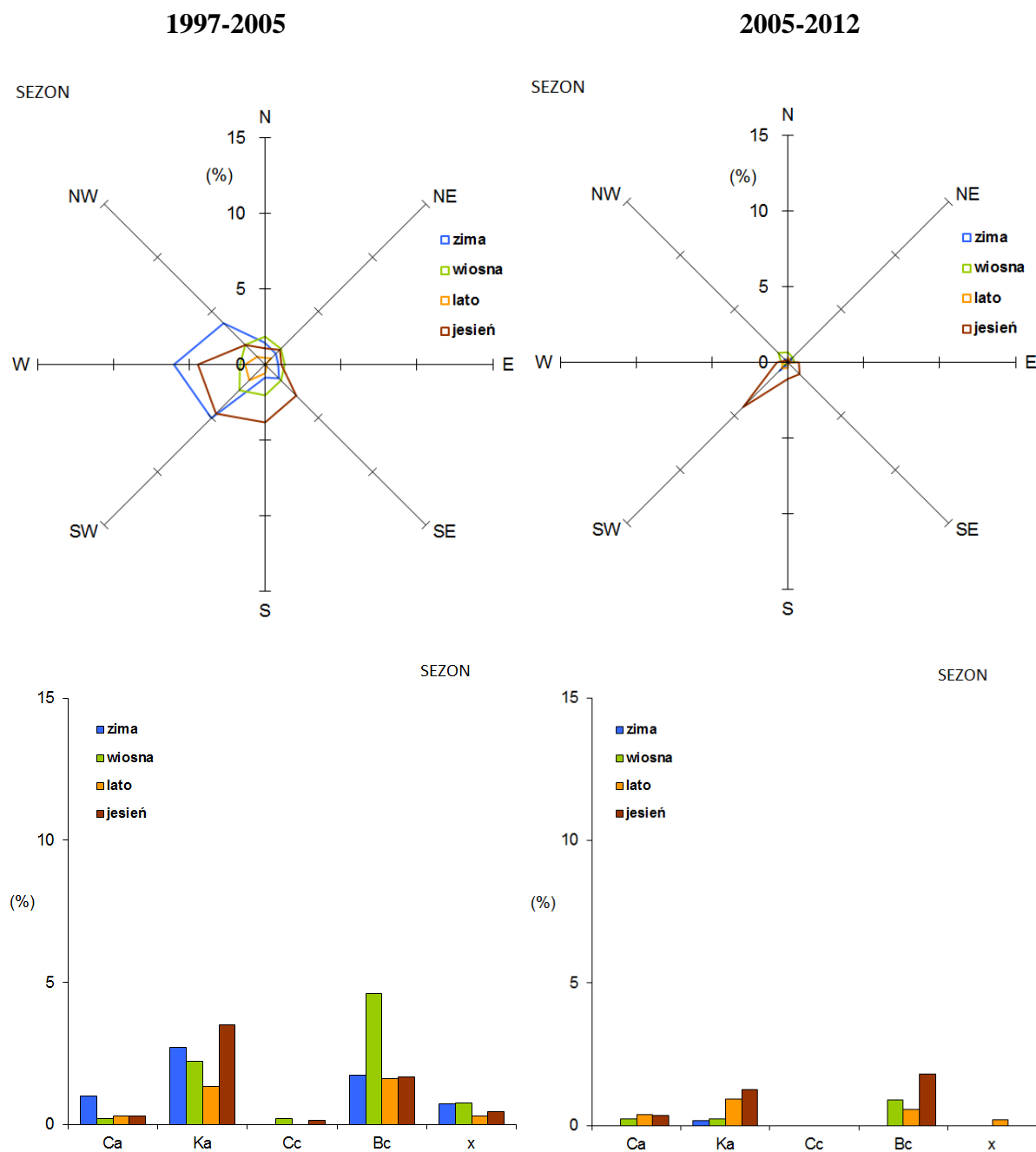
Dla freonu F-113, w drugim okresie (lata 2005-2012) oznaczania stężenia tego związku zauważyć można prawie osiowy rozkład kierunków napływu zanieczyszczeń tym związkiem. Dominuje kierunek zachodni (W) oraz południowo wschodni (SW), głównie w latach 2010, 2011. W ujęciu sezonowym najbardziej znaczący jest okres jesieni i w drugiej kolejności zimy, z tych samych kierunków, co dla rozkładu w ujęciu rocznym. Dla sytuacji bez wyraźnego kierunku przeważa okres letni i jesienny (rysunek 3.18).

CHCl₃

W pierwszym czasowym przedziale pomiarowym (lata 1997-2005) chloroform (CHCl₃) odznacza się podobnym rozkładem kierunku napływu zanieczyszczeń tym związkem w ujęciu rocznym, co freon F-113 tj. dominuje kierunek północny zachód (NW), zachód (W) oraz południowy zachód (SW) w latach 2000 oraz 2001. W tych latach notowanych było również najwięcej zanieczyszczonych sytuacji bez wyraźnego kierunku napływu dla cyrkulacji Ka i Bc. W ujęciu sezonowym dominuje kierunek zachodni głównie zimą i jesienią oraz sytuacja Bc w okresie wiosennym (rysunek 3.19 i 2.20).



Rys 3. 19. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla CHCl₃ sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

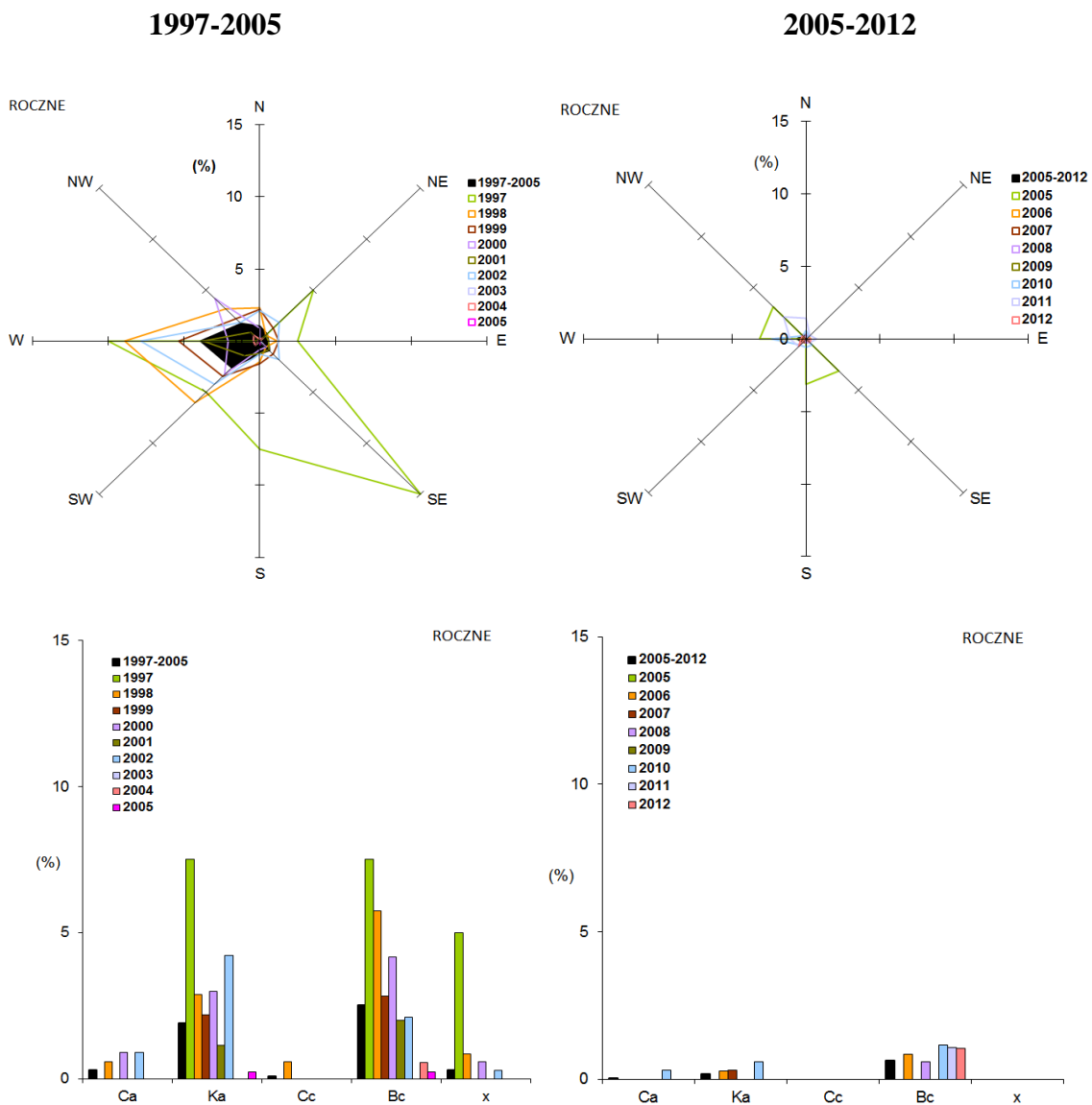


Rys 3. 20. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla CHCl_3 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu sezonowym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

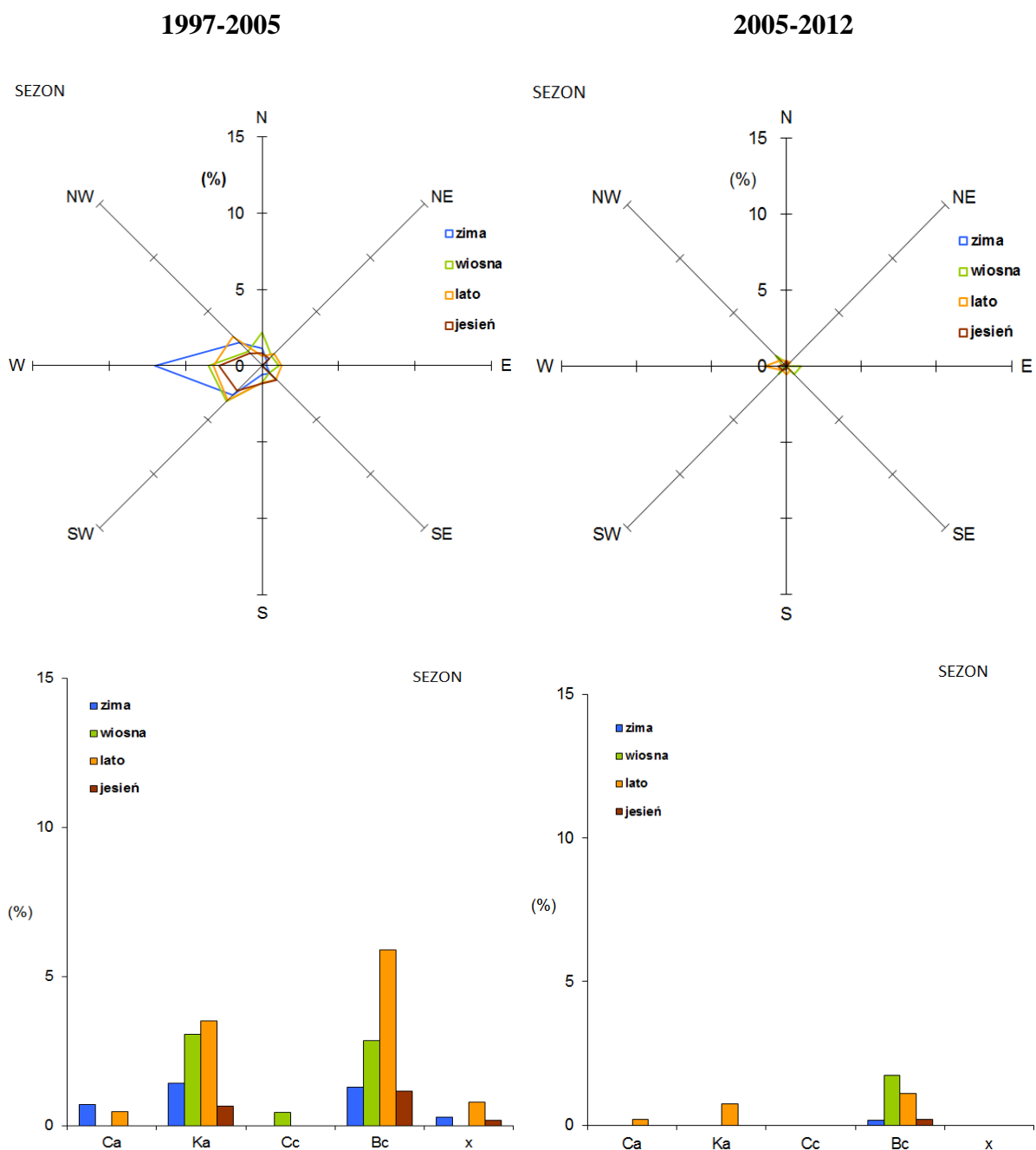
Lata 2005–2012 w odniesieniu do napływu zanieczyszczeń tym związkiem prezentują zupełnie inny charakter niż dla lat 1997–2005. Dominują przekroczenia tła lokalnego z kierunku południowy zachód (SW), głównie w latach 2006 i 2010. Dosyć często występowały zanieczyszczenia w okresie sytuacji bez wyraźnego kierunku i zdarzały się one przy cyrkulacji Ka oraz Bc, głównie w roku 2005 oraz 2012. Kierunek zachodni napływu zanieczyszczeń tym związkiem występował zdecydowanie najczęściej (rysunek 3.19).

CH₃CCl₃

W ujęciu rocznym rozkładu kierunków napływu zanieczyszczeń metylochloroformem (CH₃CCl₃) w znacznym stopniu dominuje kierunek południowy wschód (SE) dla roku 1997. Tego roku bardzo często występowały też zanieczyszczone sytuacje cyrkulacji atmosfery Ka, Bc oraz x (rysunek 3.21). W pozostałych latach przekroczenia stężenia bazowego tego związku prawdopodobnie napływały z obszarów zachodnich (W). Ten kierunek jest również najbardziej znaczącym z punktu widzenia ujęcia sezonowego przekroczeń linii bazowej. Notowany był on najczęściej zimą (rysunek 3.22).



Rys 3.21. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla CH₃CCl₃ sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

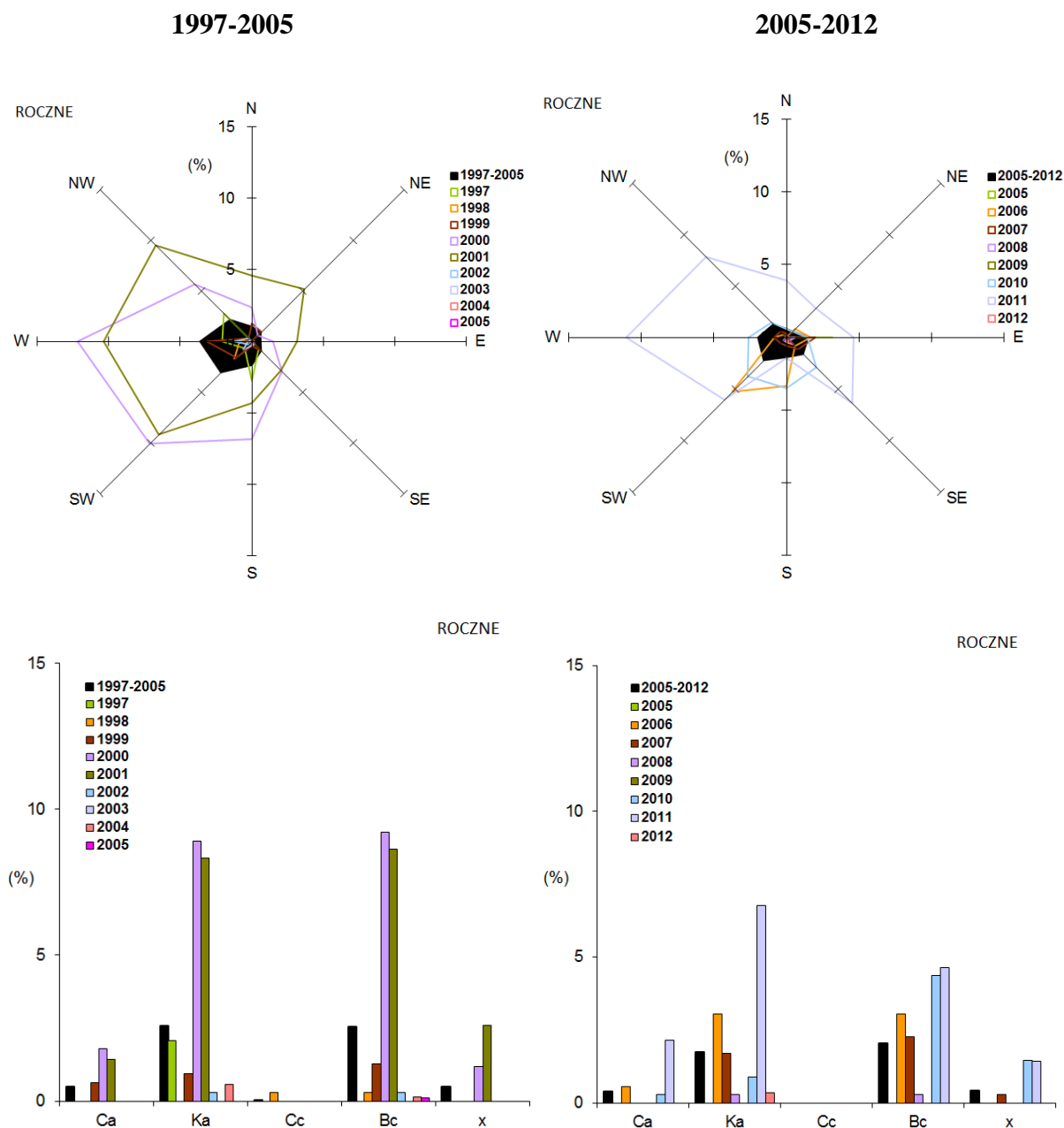


Rys 3.22. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla CH_3CCl_3 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu sezonowym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

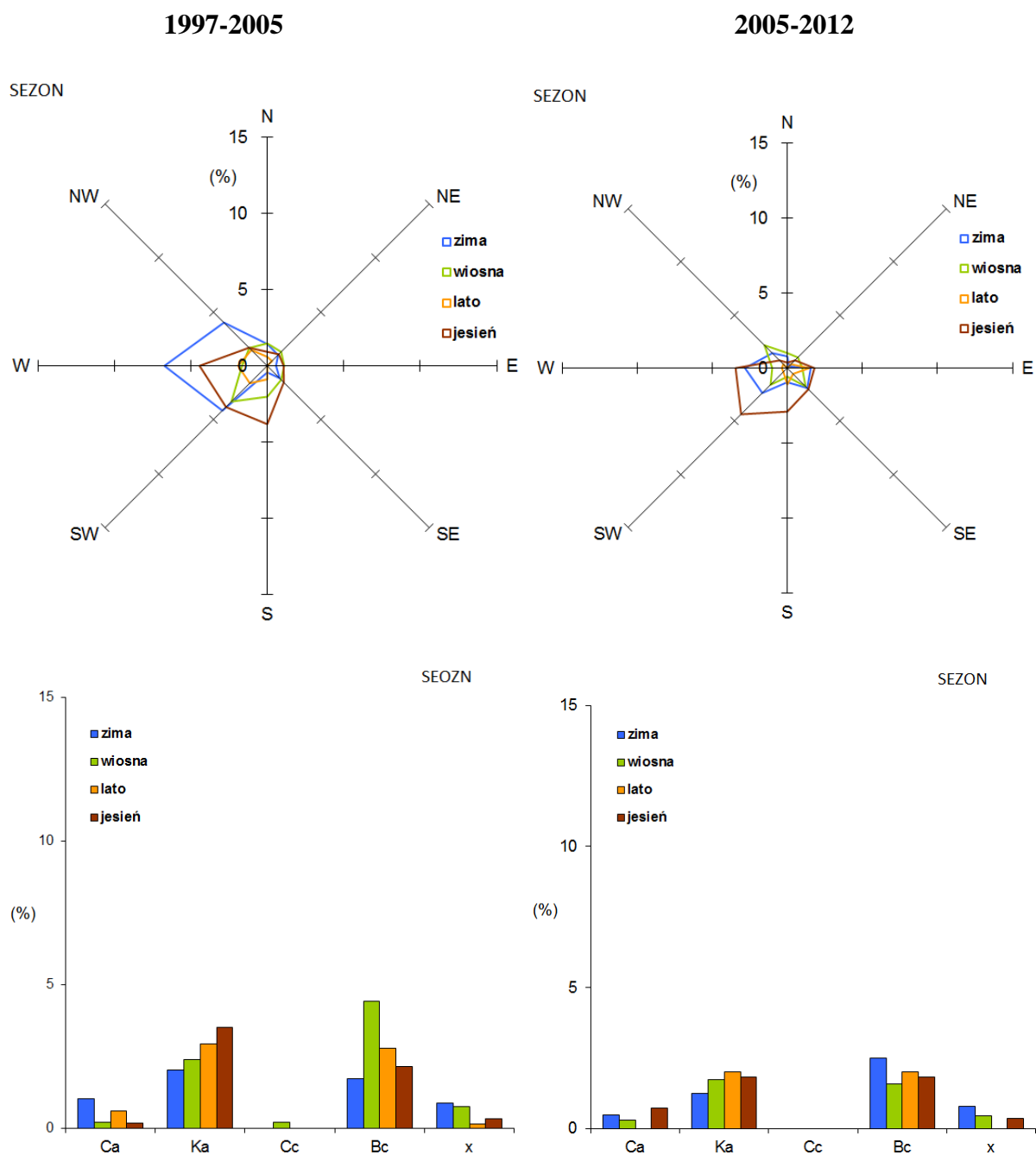
W odniesieniu do drugiego okresu pomiarowego (lata 2005-2012) metylochloroformu (CH_3CCl_3) zaobserwować można dominantę w roku 2005 czterech kierunków napływu przekroczeń tła lokalnego, tj. północno zachodniego (NW), zachodniego (W), południowego (S) oraz południowo wschodniego (SE). W pozostałych latach zanieczyszczenia tym związkiem skorelowane były z występowaniem sytuacji bez wyraźnego kierunku adwekcji Bc. Brak jest jakichkolwiek przekroczeń dla cyrkulacji Cc oraz x. W ujęciu sezonowym najczęstsze przekroczenia występowały latem w powiązaniu z kierunkiem zachodnim (rysunek 3.22).

CCl₄

Przebieg stężenia czterochlorku węgla (CCl₄) odznacza się występowaniem dużej liczby przekroczeń 2000, 2001, głównie z kierunków zachodnich (rysunek 3.23). Ze względu na to obserwowany jest właśnie z tych kierunków napływ zanieczyszczeń głównie zimą i jesienią. W tych latach bardzo często obserwowane były również zanieczyszczenia w korelacji z sytuacjami synoptycznymi Ka oraz Bc, przeważnie wiosną i jesienią (rysunek 3.24).



Rys 3. 23. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla CCl₄ sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

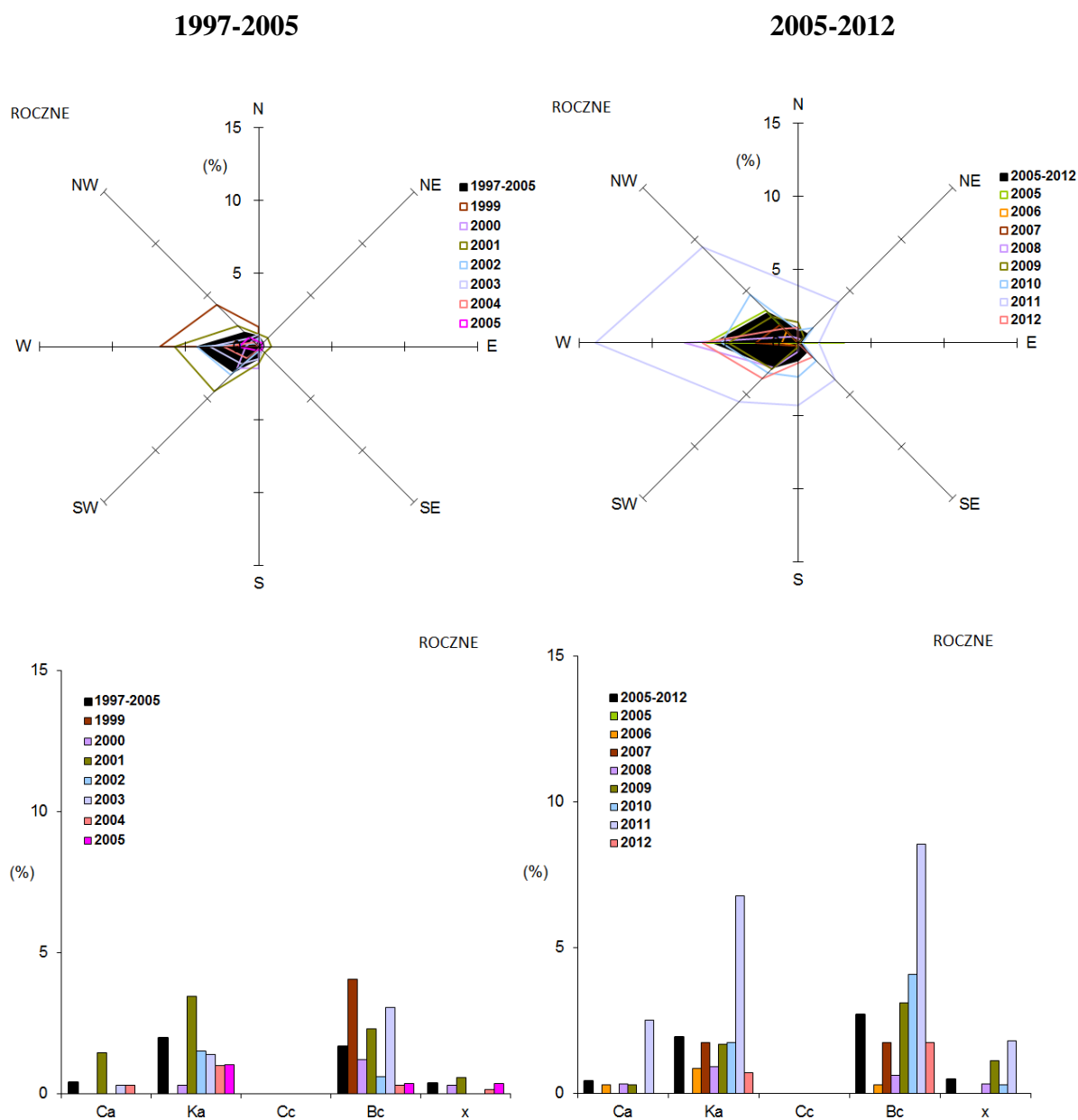


Rys 3. 24. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla CCl_4 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu sezonowym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

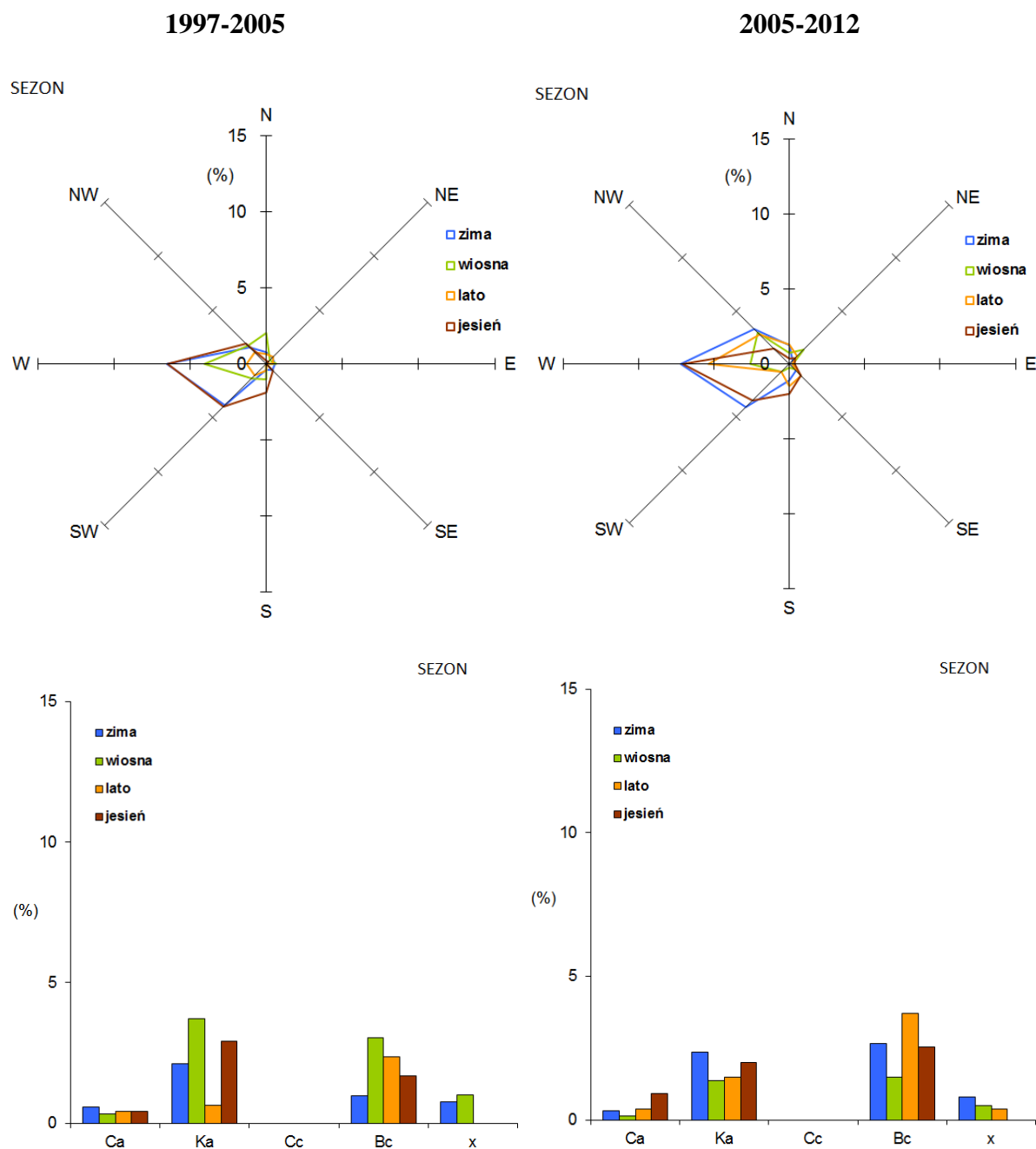
Również w drugim okresie pomiarowym 2005–2012 dominował rozkład kierunków zachodnich adwekcji zanieczyszczonych mas powietrza tym związkim. Dotyczy to w dużym stopniu roku 2011. W pozostałych latach wyraźnie przeważa południowo zachodni sektor (SW) rozkładu kierunków napływu zanieczyszczonych mas powietrza. Potwierdza to ujęcie sezonowe, gdzie sektor południowo wschodni występuje najczęściej jesienią i zimą (rysunek 3.24).

SF₆

W obu okresach pomiarowych sześćfluorku siarki (SF₆) przeważał zachodni kierunek adwekcji mas powietrza niosących zanieczyszczenia w postaci tego związku (rysunek 3.25). Dotyczy to wszystkich lat pomiarowych. Najbardziej znaczące były lata 1999, 2001 oraz 2010. W tych latach notowano także występowanie epizodów zanieczyszczonych dla adwekcji mas powietrza bez wyraźnego kierunku w odniesieniu do cyrkulacji Ka oraz Bc. W ujęciu sezonowym w podobnym stopniu dominował okres jesienny i zimowy z kierunku zachodniego, a dla sytuacji Ka i Bc sezon wiosny (rysunek 3.26).



Rys 3. 25. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla SF₆ sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

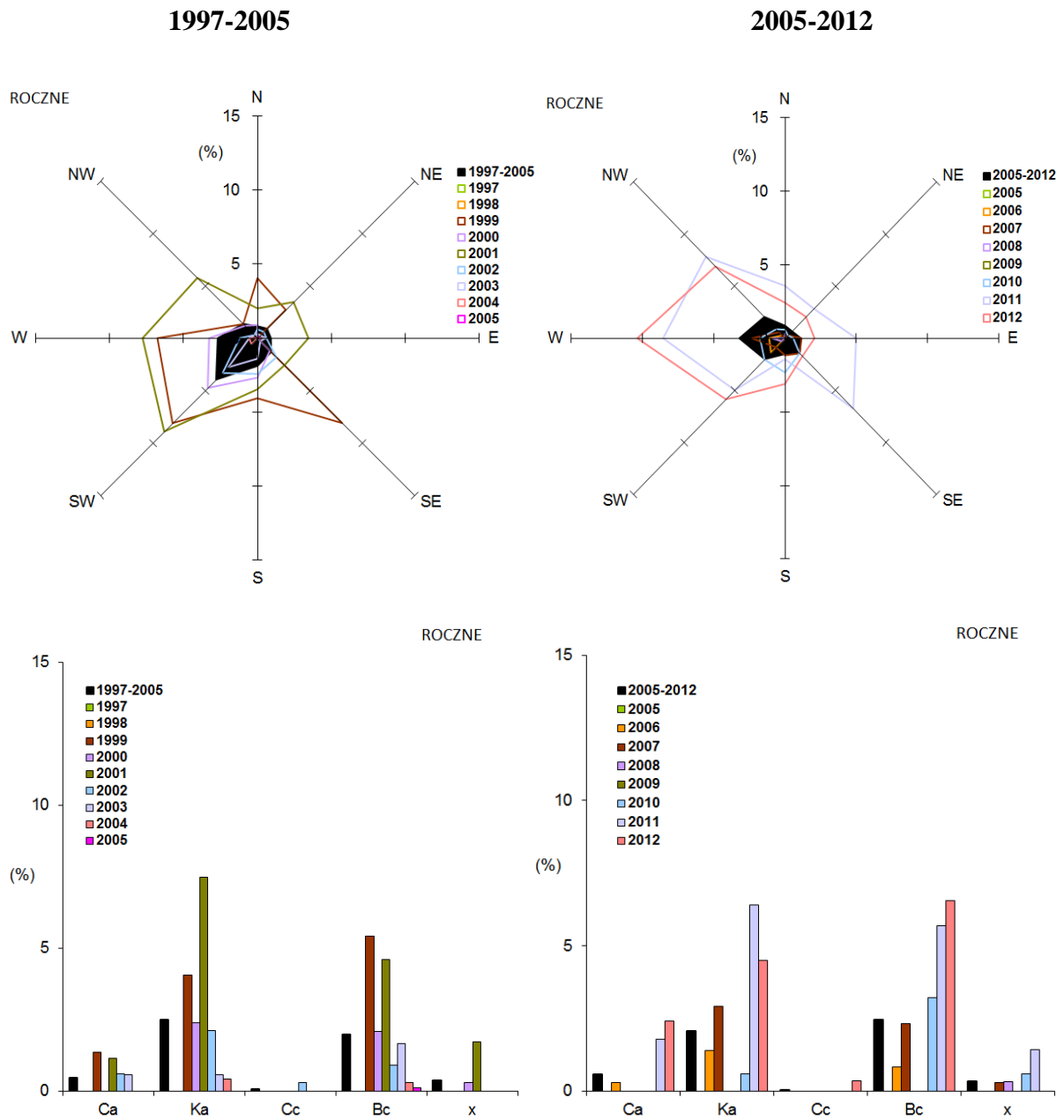


Rys 3. 26. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla SF₆ sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu sezonowym w latach 1997-2005 oraz 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

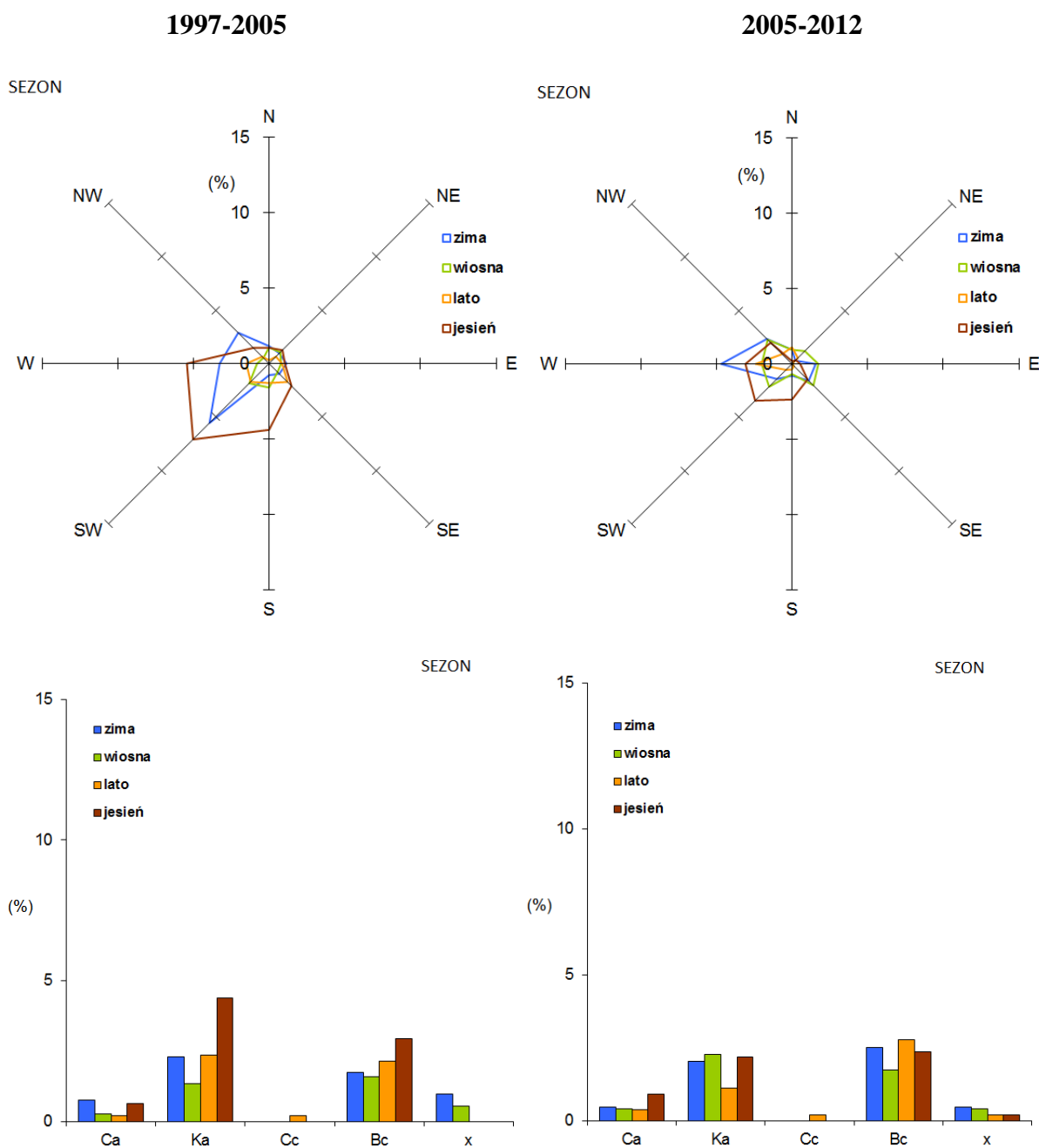
F-12

W pierwszym okresie pomiarowym (lata 1997-2005) rozkład kierunków, w ujęciu rocznym napływu mas powietrza obciążonych zanieczyszczeniami w postaci freonu F-12, dla większości lat jest w dużej mierze jednorodny z lekko dominującym kierunkiem południowo-zachodnim (SW). Wyjątek stanowi rok 1999, gdy występował najczęściej sektor zachodni (W), południowo-zachodni (SW) oraz południowo-wschodni (SE) adwekcji mas powietrza. Drugim wyjątkiem jest rok 2001, gdzie często występowały zanieczyszczenia z kierunków zachodnich (rysunek 3.27). Potwierdzeniem

jest adwekcja mas powietrza przedstawiona sezonowo. Przekroczenia tła lokalnego obserwowane były szczególnie często jesienią i zimą (rysunek 3.28).



Rys 3. 27. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla F-12 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym w latach 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].



Rys 3. 28. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych dla F-12 sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu sezonowym w latach 2005-2012, na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

W latach 2005–2012 obserwowano głównie adwekcję mas powietrza niosących zanieczyszczenia w postaci freonu F-12 z kierunków zachodnich. Dla tego okresu najwięcej zanieczyszczeni oznaczono w roku 2011 oraz 2012. W ujęciu sezonowym przeważał sektor zachodni (W) w sezonie i zimowym oraz południowo-zachodni (SW) na jesień. Tak jak notowano dla poprzednich związków i w tym przypadku dominowała sytuacja braku wyraźnego kierunku adwekcji zanieczyszczonych mas powietrza Ka oraz Bc (rysunek 3.28).

3.6. Analiza epizodów zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi na podstawie trajektorii wstecznych

Trajektorie wsteczne stanowią historię danej masy powietrza wyznaczoną na podstawie trójwymiarowych, numerycznych modeli. Są one dobrym narzędziem w analizach dynamiki transportu w atmosferze i stanowią uzupełnienie pomiarów meteorologicznych. Trajektorie zawierają informacje o położeniu w przeszłości środka masy powietrza, który w określonym momencie czasu znajdował się w danym punkcie. Do wyliczenia trajektorii wstecznych w miejscu pomiarowym związków chlorowcowych i SF₆ użyty został model HYSPLIT [<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT>], z wykorzystaniem zestawu danych meteorologicznych NCEP/NCAR RE-ANALYSIS. Trajektorie sięgają 96 godzin wstecz. Rozkład trajektorii wstecznych w okresie pomiarowym wskazuje, że nad IFJ PAN przeważnie docierają masy powietrza znad Europy Zachodniej (podobne rezultaty otrzymano z analizy na podstawie sytuacji synoptycznych, opisanych w rozdziale 3.4). Wyjątek stanowią lata 1997 oraz 2002, kiedy to zauważyć można zdecydowaną przewagę napływu powietrza z kierunków wschodnich oraz w roku 2010, gdy rozkład mas powietrza obejmował głównie Europę Centralną. W pozostałych latach udział napływających mas powietrza ze wschodu był znacząco mniejszy (z pojedynczymi wyjątkami np. rok 2012).

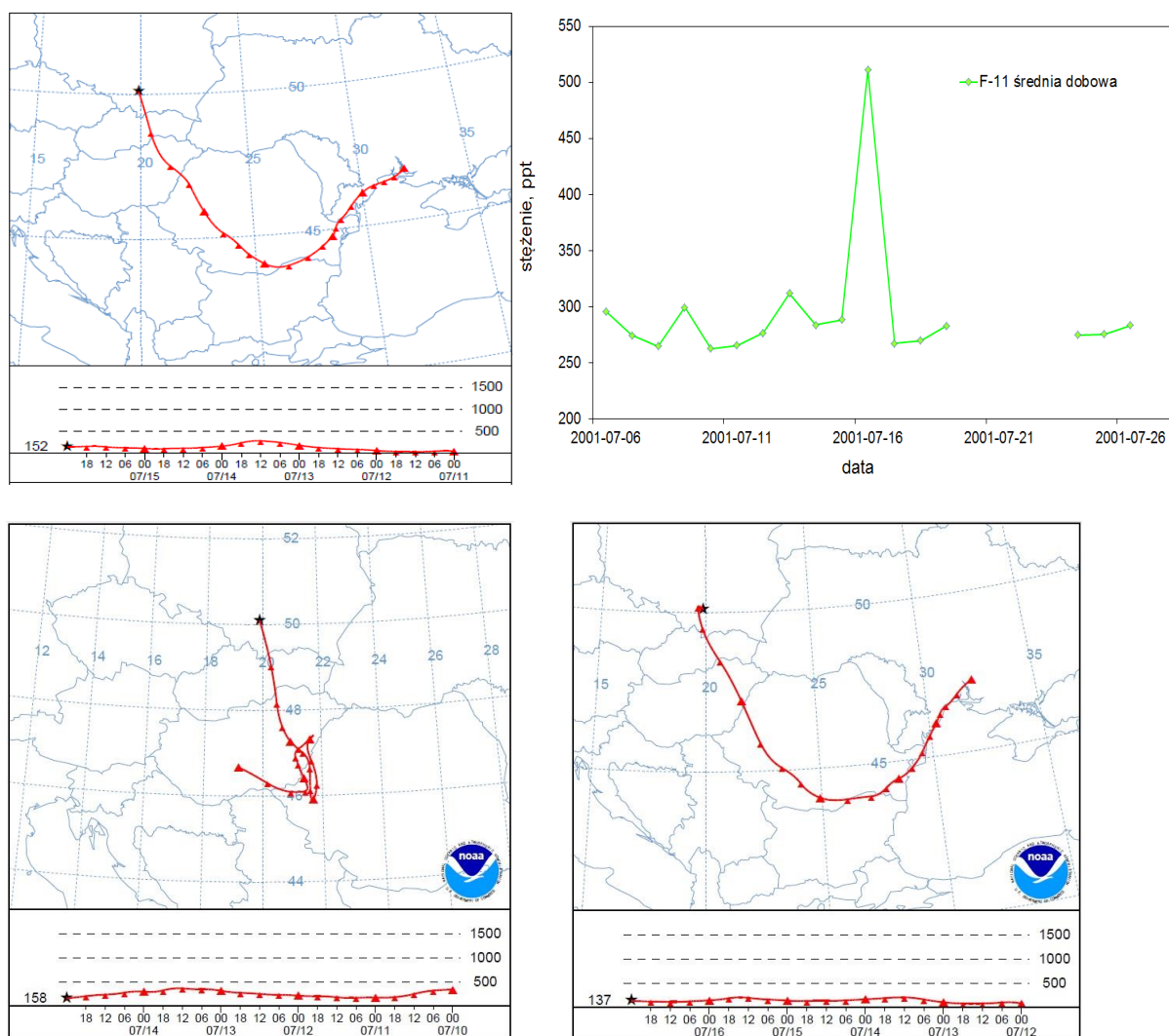
Ze względu na położenie stacji badawczej pomiary w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie są pod wpływem antropopresji. Oznaczane stężenia związków chlorowcowych i SF₆ charakteryzują się częstymi przekroczeniami linii bazowej. Niekiedy przekroczenia te znacznie odbiegają od normy, niosąc ze sobą kilkukrotne lub nawet kilkunastokrotne przekroczenia wartości podstawowej charakterystycznej dla miejsca pomiaru. Spowodowane może być to zjawiskami synoptycznymi takimi jak np. przejście frontu atmosferycznego. Punkty te powiązane są z pochodzeniem mas powietrza docierających nad Kraków w konkretnym okresie czasu. Mogą one zawierać różne stężenia związków chlorowcowych i SF₆, w zależności od kierunku i stopnia oddziaływania z powierzchnią Ziemi. Okresowy wzrost lub spadek oznaczonego stężenia związany ze zmianą cyrkulacji atmosferycznej nie powinien być połączony z podobnymi zmianami z powodowanymi lokalną emisją do atmosfery w otoczeniu miejsca pomiarowego [Chmura, 2010]. Analiza trajektorii wstecznych mas powietrza docierających do punktu pomiarowego pozwala na ich rozróżnienie. Opis cyrkulacji atmosfery w skali regionalnej możliwy jest dzięki zastosowaniu trójwymiarowych modeli dynamiki troposfery, sporządzonych na podstawie równań numerycznych, a także danych meteorologicznych różnych stacji pomiarowych.

Rysunki 3.29 do 3.45 prezentują najbardziej znaczące epizody zmian stężenia dla poszczególnych związków zarejestrowanych w stacji pomiarowej IFJ PAN, w okresie 1997 -2012. Lewy panel każdego rysunku prezentuje na tle konturowej mapy Europy trajektorie wsteczne mas powietrza docierających do Krakowa wraz z przebiegiem zmian wysokości środka masy powietrza opisaną przez daną trajektorię wsteczną. Informacja o wysokości daje możliwość oceny czy dana

masa powietrza była pod wpływem lokalnych źródeł emisji mierzonych związków. Trajektorie wstecznie zostały wyznaczone o północy czasu UTC. Panel prawy natomiast zawiera wykres dobowych zmian stężeń omawianych związków w okresie 10 dni przed i 10 dni po wystąpieniu przekroczenia. W sytuacji gdy epizod przekroczenia tła lokalnego trwał zaledwie jeden dzień wykreślono dodatkowo trajektorię wsteczną dla dnia przed i po zaobserwowanym epizodzie.

F-11

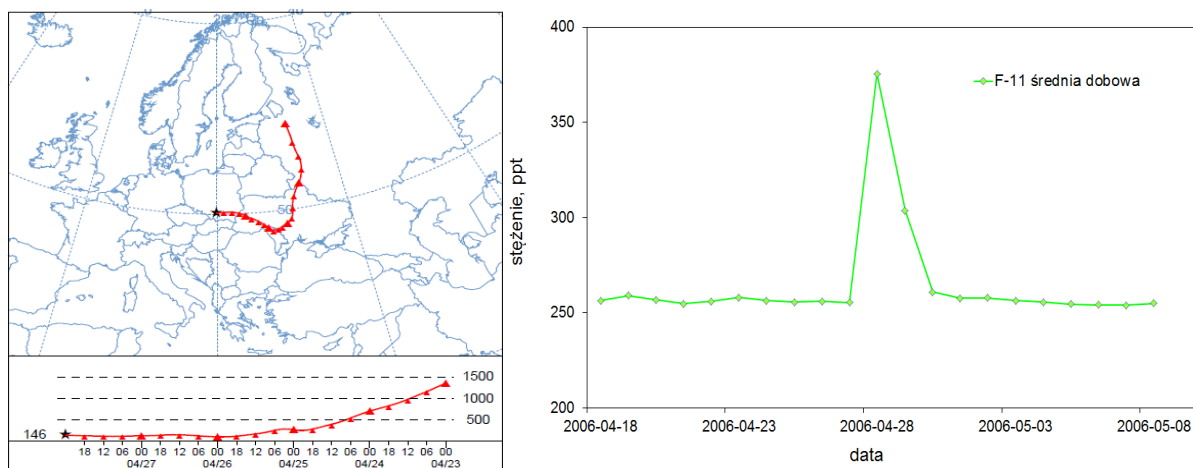
Z 17 lat pomiarów stężeń tego związku w atmosferze Krakowa wybrano 4 najbardziej znaczące epizody przekroczeń linii bazowej. Przedstawione są one w kolejności występowania w czasie. Pierwszy z nich nastąpił 16.07.2001 r.



Rys 3. 29. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-11 w Krakowie w dniu 16.07.2001 r. (prawa strona- panel górny) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona- panel górny) sięgającej 120 godz. w tył. Panel dolny zawiera trajektorie wsteczne dopasowane dzień przed wystąpieniem epizodu (lewa strona) oraz dzień po zarejestrowanej anomalii (prawa strona).

W tym dniu Kraków znajdował się pod wpływem mas powietrza docierających z Ukrainy, po przejściu nad terenami Rumunii, Węgier i Słowacji. Przebywały one wyłącznie nad kontynentem europejskim i w dodatku środek masy przemieszczał się na bardzo małej wysokości (poniżej 150 m n.p.m.). W tym czasie zdążyły one skumulować zanieczyszczenia w postaci freonu F-11. Stężenie tego związku wzrosło wówczas z ok. 288 ppt do ok. 511 ppt. Po osiągnięciu wartości maksymalnej stężenie F-11 wróciło do wartości tła regionalnego w przeciągu następnego dnia (rysunek 3.29). W dniu 16.07.2001 r. wiał ze wschodu (E) dość słaby wiatr nie przekraczający 10 km/h, a temperatura powietrza wynosiła 25°C. Analizując jednak trajektorie wsteczne wkreślone dla dnia poprzedniego i dnia następnego (rysunek 3.29) zauważyć można, że cyrkulacja atmosferyczna nie uległa znacznej zmianie w przeciągu trzech dni. Zatem zarejestrowany epizod zanieczyszczenia można traktować jako lokalny.

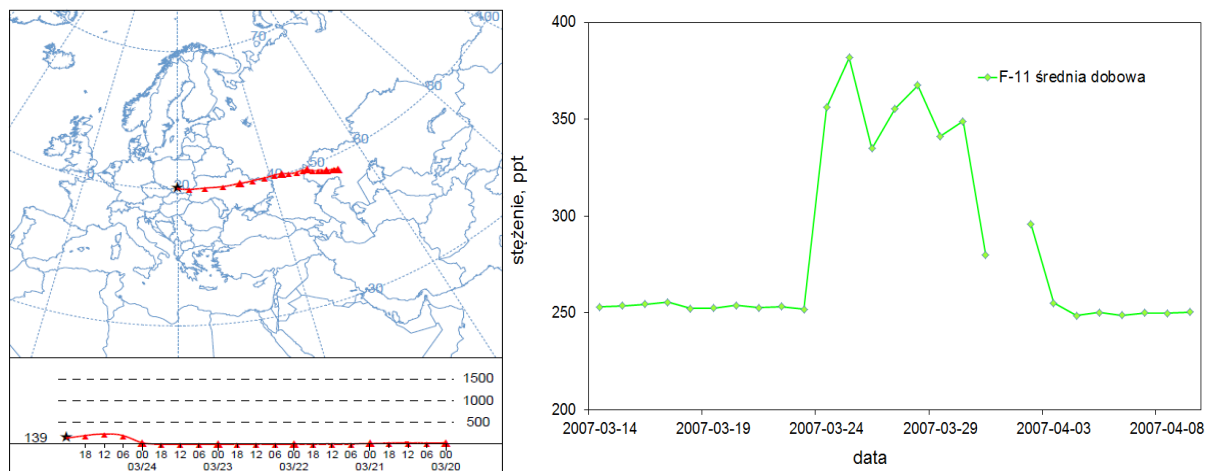
Następny epizod wystąpił dnia 28.04.2006 r. Kraków wówczas znajdował się pod wpływem mas powietrza z obszaru północno-wschodniej Rosji przebywających tam na wysokości powyżej 500m i przemieszczających się z dość dużą prędkością. Masy te następnie trafiły nad teren Ukrainy stopniowo obniżając wysokość, później Mołdawii, gdzie znajdowały się już poniżej 150 m n.p.m, oraz znowu nad Ukrainę i skończyły swoją drogę w Polsce. W tym czasie poziom stężenia F-11 wzrósł do ok. 375 ppt i stopniowo spadał, aby osiągnąć dwa dni później poziom tła lokalnego (rysunek 3.30). W dniu wystąpienia epizodu wiał wiatr o prędkości poniżej 5 km/h z kierunku NNE (północ północny wschód), temperatura zaś wynosiła 14°C.



Rys 3. 30. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-11 w Krakowie w dniu 28.04.2006 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

W dniach 24-30.03.2007 r. wystąpiło kolejne zwiększenie stężenia freonu F-11. W tych dniach stężenie F-11 oscylowało wokół wartości 360 ppt, za wyjątkiem 25 marca, kiedy to stężenie wzrosło do wartości 381 ppt i było najwyższe w tym okresie. Dla tego dnia wyznaczono zatem trajektorię wsteczną. W omawianym czasie Kraków znajdował się w obszarze wpływów mas powietrza docierających z europejskiej części Kazachstanu, gdzie przebywały przez 2 dni. Następnie przemieszczały się one przez Rosję w ciągu jednego dnia, a potem przyspieszyły i w przeciągu 2 dni

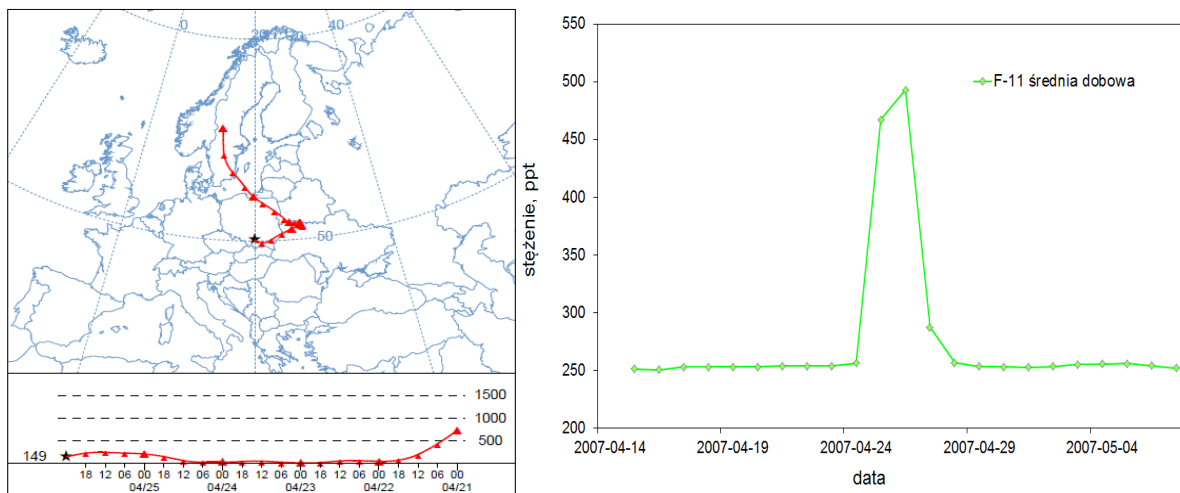
dotarły do Polski pokonując po drodze tereny Ukrainy. Przez cały ten okres środek masy znajdował się na wysokości poniżej 140 m n.p.m. (rysunek 3.31).



Rys 3. 31. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-11 w Krakowie w okresie 24-30.03.2007 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w dniu 25 marca trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

25 marca notowano prędkość wiatru ok. 19 km/h z kierunku ENE (wschód północny wschód) i temperaturę powietrza ok. 7°C. W pozostałych dniach omawianego okresu średnia prędkość wiatru wynosiła ok. 14 km/h. Kierunek utrzymywał się ten sam, co 25 marca tj. ENE (wschód północny wschód) i utrzymywała się średnia temperatura ok. 7 °C. Po tym okresie stężenie zaczęło maleć do wartości ok. 280 ppt, która utrzymywała się przez dwa dni, a następnie zmalała do poziomu tła lokalnego (rysunek 3.31).

Ostatni z wybranych epizodów wystąpił w dniach 25-26.04.2007 r. Masy powietrza docierające wówczas nad miejsce pomiarów pochodziły znan Szwecji, z początkową wysokością powyżej 500 m n.p.m. Przemieszczały się one z dużą prędkością obniżając wysokość nad Polska do poziomu poniżej 150 m n.p.m., aż wreszcie dotarły nad Ukrainę gdzie przebywały aż 4 dni, po czym przybyły nad Kraków. Podobnie jak poprzednio trajektorię wsteczną wyznaczono dla najwyższego przekroczenia tj. dnia 26 kwietnia (rysunek 3.32).

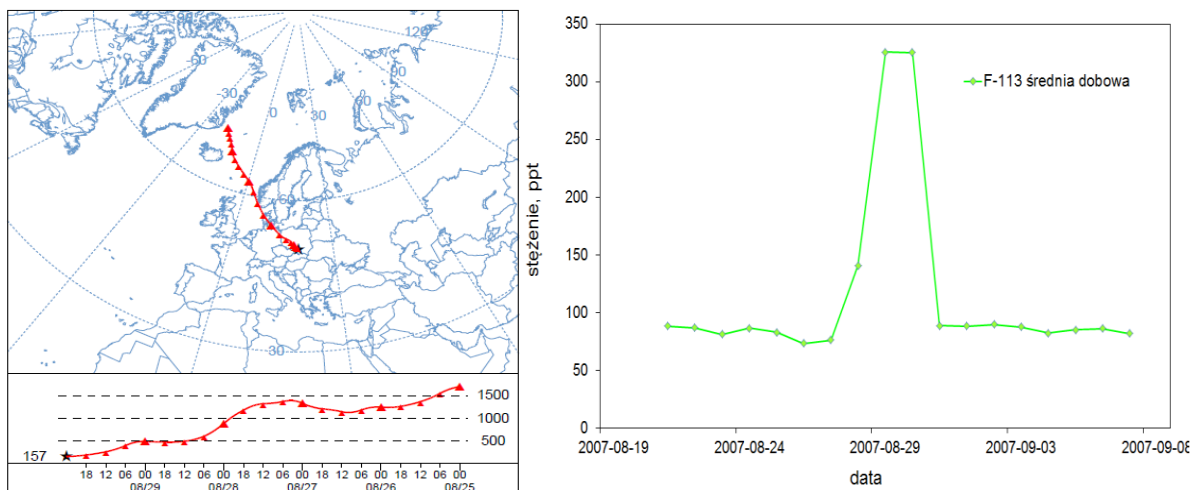


Rys 3. 32. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-11 w Krakowie w okresie 25-26.04.2007 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w dniu 26 kwietnia trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

Tego dnia wartość stężenia F-11 notowana w Krakowie wynosiła ok. 490 ppt, a prędkość wiatru ok. 7 km/h, z kierunku NE (północny wschód). Temperatura powietrza oscylowała w okolicy 14 °C. Po dwóch dniach podwyższonego stężenia jego wartość zaczęła maleć i po kolejnych dwóch dobach wróciła do poziomu podstawowego.

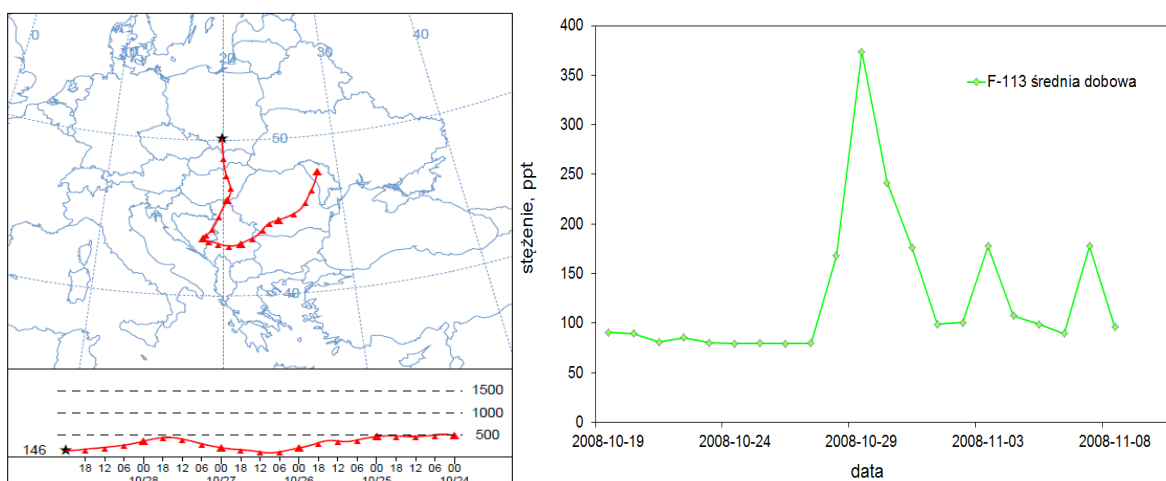
F-113

Stężenie tego związku mierzone w atmosferze Krakowa jest najbardziej zmienne w porównaniu z innymi związkami. Charakteryzuje się ono licznymi wahaniami z wieloma przekroczeniami stężenia tła, szczególnie przed rokiem 2002. Analizę trajektorii wstecznych przeprowadzono dla 3 największych wartości stężenia zanotowanych po roku 2002. W dniach 28-30.08.2007 r. masy powietrza docierające do Krakowa pochodziły z rejonów Grenlandii (dla obu najwyższych przekroczeń). Na rysunku 3.33 pokazano trajektorię wsteczną wyznaczoną dla 30 sierpnia. Środek masy przemieszczał się nad Atlantykiem na bardzo dużej wysokości sięgającej 1500 m n.p.m. Wraz z przesuwaniem obniżała się też jego wysokość, jednak cały czas pozostając powyżej 500 m n.p.m. Ostatniego dnia, gdy masy powietrza znajdowały się już nad terytorium Polski, opadły aż do poziomu 160 m n.p.m. Tego dnia zarejestrowano kierunek wiatru zachodni (W) o prędkości 5 km/h. Temperatura wynosiła ok. 14 °C.



Rys 3. 33. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-113 w Krakowie w okresie 28-30.08.2007 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w dniu 30 sierpnia trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

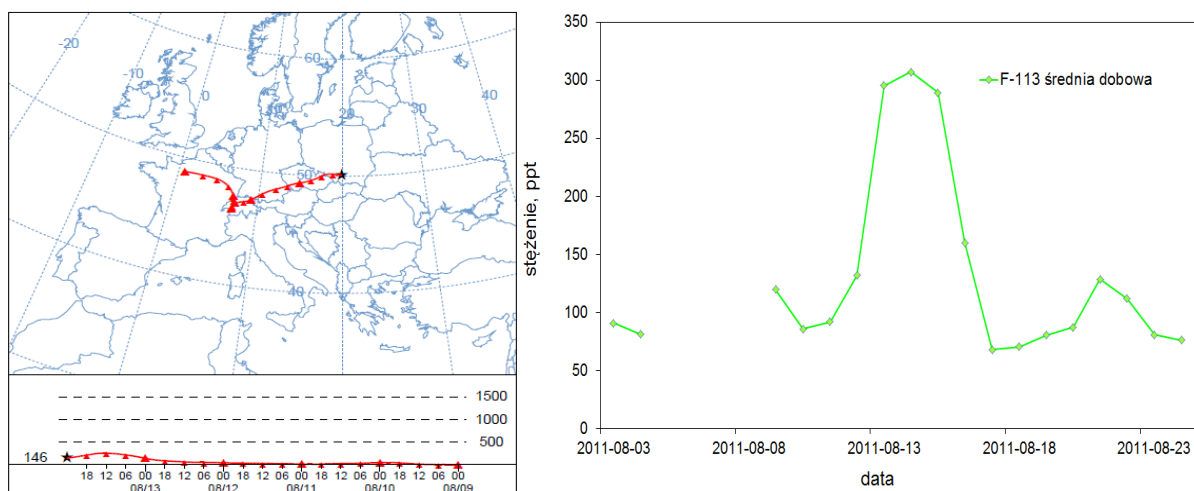
W dniach 29-30.10.2008 r. wystąpiła zupełnie inna sytuacja niż dla poprzedniego okresu. Dnia 29 października masy docierające nad Kraków pochodziły z nad Mołdawią. Znajdowały się tam na wysokości ok. 500 m n.p.m. Następnie pokonywały terytorium Rumunii, Serbii, Bośni i Hercegowiny, gdzie obniżyły się do ok. 150 m n.p.m., a następnie przybyły nad Węgry, Słowację i do Polski na podobnej wysokości (rysunek 3.34). Tego dnia notowano wiatr o prędkości 9 km/h z kierunku ENE (wschód północny wschód) i temperaturę powietrza ok. 13°C. Następnego dnia stężenie zaczęło maleć pomimo braku znaczącej zmiany cyrkulacji atmosferycznej. Wówczas docierające masy powietrza przechodziły przez rejony Bułgarii, mijając po drodze Grecję, Macedonię, Serbię, Węgry i Słowację. Jednak wiatr tego dnia wiał z kierunku SSE (południe południowy wschód) przy prędkości ok. 14 km/h, zapewniając lepszą wentylację niż dzień wcześniej. Wzrosła też temperatura do 15°C.



Rys 3. 34. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-113 w Krakowie w okresie 29-30.10.2008 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w dniu 29 października trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

Ostatni epizod reprezentuje dni 13-15.08.2011 r. Do wykreślenia trajektorii wstecznej zostało wybrane maksymalne przekroczenie z trzech najwyższych epizodów. Wystąpiło ono dnia 14 sierpnia.

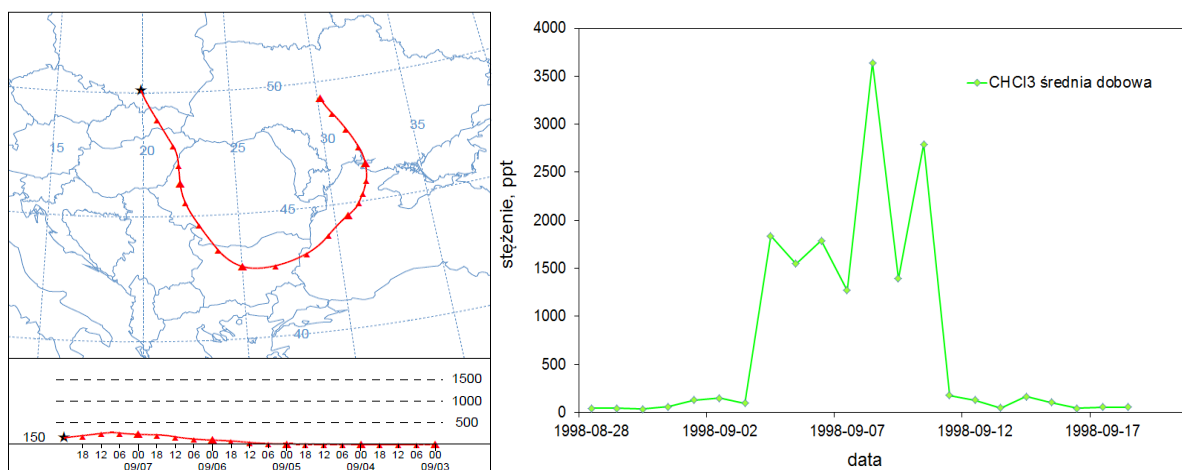
Środek masy reprezentowany przez trajektorię pochodził z terytorium Francji, z bardzo małej wysokości, tj. poniżej 140 m n.p.m. Przemieszczał się on równoległe do powierzchni Ziemi nad terytorium Szwajcarii, południowych Niemiec i Czech. Najdłużej, bo aż cały dzień, spędził nad Szwajcarią. Tak „naładowana” zanieczyszczeniami masa powietrza trafiła do Polski (rysunek 3.35). Temperatura powietrza w Krakowie tego dnia wynosiła 20°C. Wiatr pochodził z kierunku WSW (zachód południowy zachód) i posiadał prędkość ok. 6 km/h. Dzień wcześniej cyrkulacja atmosferyczna nad Europą była podobna, za wyjątkiem dwóch pierwszych dni trajektorii, kiedy to środek masy wędrował z Atlantyku na wysokości ok. 1000 m.



Rys 3. 35. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-113 w Krakowie w okresie 13-15.08.2011 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w dniu 14 sierpnia trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

CHCl₃

Dla przebiegu stężenia atmosferycznego chloroformu odnotowany został epizod trwający w dniach 04-10.09.1998 r. Jeden, wyjątkowo duży, zaobserwowany został 8 września, a jego wartość wynosiła ok. 3640 ppt – ośmiokrotnie większa niż tła lokalnego tj. ok. 45 ppt. Dla niego zatem sporządzono trajektorię wsteczną, jako reprezentującego omawiany okres. Środek masy przemieszczał się z nad środkowej Ukrainy, przechodząc nad morzem Czarnym, Bułgarią, Rumunią, Węgrami i Słowacją. Cały czas występował na bardzo małej wysokości, osiągając nad Krakowem 150 m n.p.m. (rysunek 3.36). Masy powietrza zdążyły zatem zabrać „ładunek” zanieczyszczeń z nad Europy południowo-wschodniej.

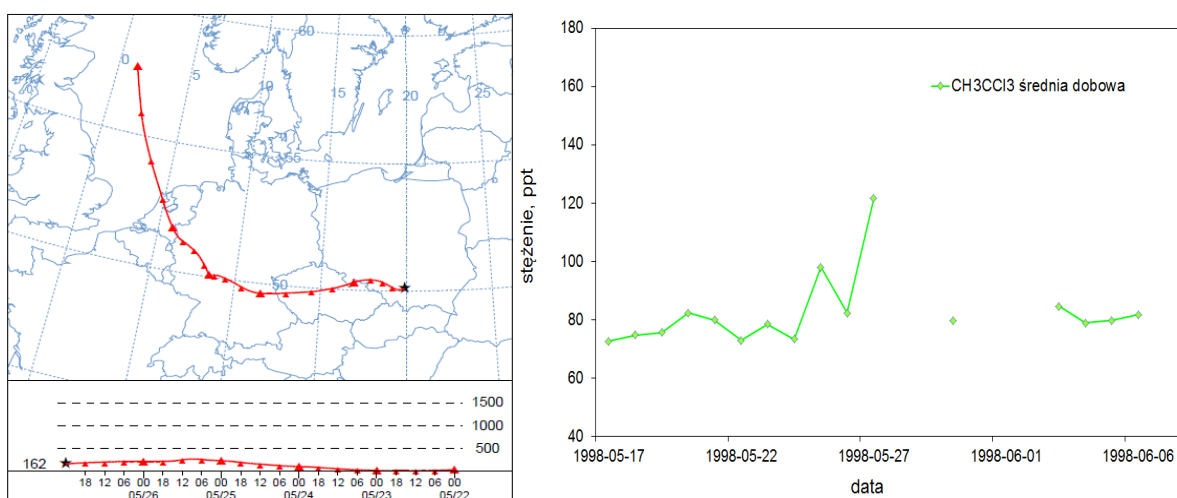


Rys 3. 36. Przykład anomalnie wysokiego stężenia CHCl_3 w Krakowie w okresie 04-10.09.1998 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w dniu 8 września trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

W kolejnych latach, po 2002, pojawiło się jeszcze kilka większych epizodów, jednak nie było one aż tak znaczące jak ten z roku 1998.

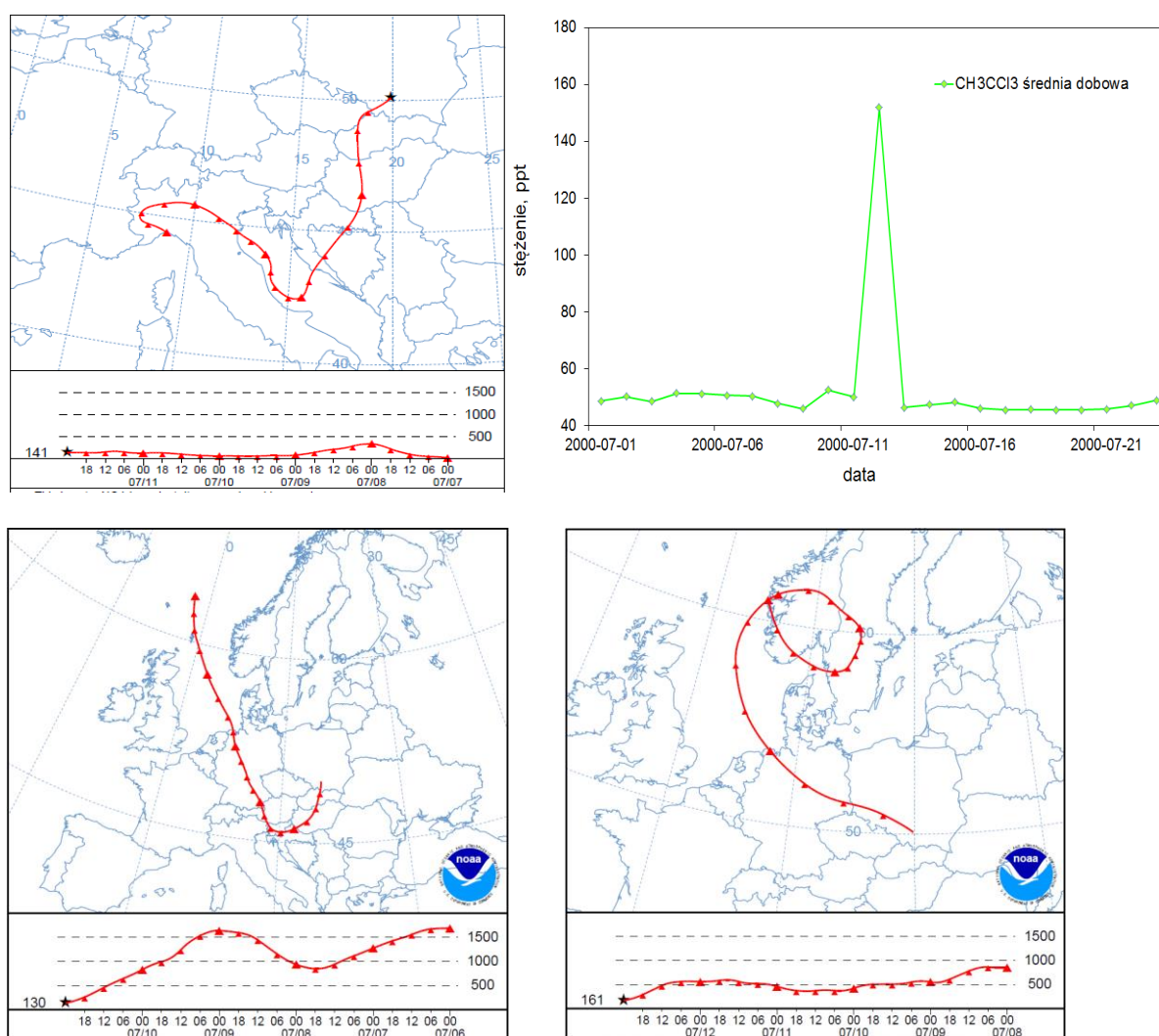
CH_3CCl_3

Jak zostało to opisane w poprzednich rozdziałach, stężenie metylochloroformu sukcesywnie maleje w czasie. Zarejestrowane dla tego związku zostały dwa duże epizody, oba przed rokiem 2002. Pierwszy, o stężeniu wynoszącym ok. 121 ppt, pojawił się 27.05.1998 r. Masy powietrza dla tego przekroczenia przemieszczały się początkowo nad Morzem Północnym ze stosunkowo dużą prędkością, lecz na bardzo małej wysokości. Po dotarciu do lądu przechodziły przez Holandię, Niemcy oraz Czechy na podobnej wysokości, tj. ok. 160 m n.p.m. (rysunek 3.37). Ze względu na brak pomiarów w kolejnych trzech dniach, niemożliwe jest określenie, czy stężenie od razu zmalało do poziomu tła lokalnego.



Rys 3. 37. Przykład anomalnie wysokiego stężenia CH_3CCl_3 w Krakowie w dniu 27.05.1998 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

Drugi epizod wystąpił 12.07.2000 r. Jego wartość była większa od poprzedniej i wynosiła ok. 151 ppt. Trajektoria wsteczna wyznaczona dla tego punktu opisuje środek masy pochodzący z północno-zachodnich Włoch nad wybrzeża morza Śródziemnego, wędrujący później przez Włochy, Adriatyk, by ponownie przejść przez kontynent nad terytorium Chorwacji, Bośni i Hercegowiny, Węgier i Słowacji. Masy powietrza przez cały ten okres przemieszczały się na bardzo małej wysokości – poniżej 140 metrów n.p.m (rysunek 3.38). Temperatura powietrza w dniu dotarcia do Krakowa wynosiła 15°C, natomiast wiatr dochodził do prędkości 11 km/h z kierunku WSW (zachód południowy zachód). Analizując dodatkowo trajektorie wsteczne wkreślone dla dnia poprzedniego i dnia następnego (rysunek 3.38) zauważyć można, że cyrkulacja atmosferyczna różniła się od tej z dnia 12 lipca 2000 r. Zatem prawdopodobnie zarejestrowany epizod zanieczyszczenia nie można traktować jako lokalny.

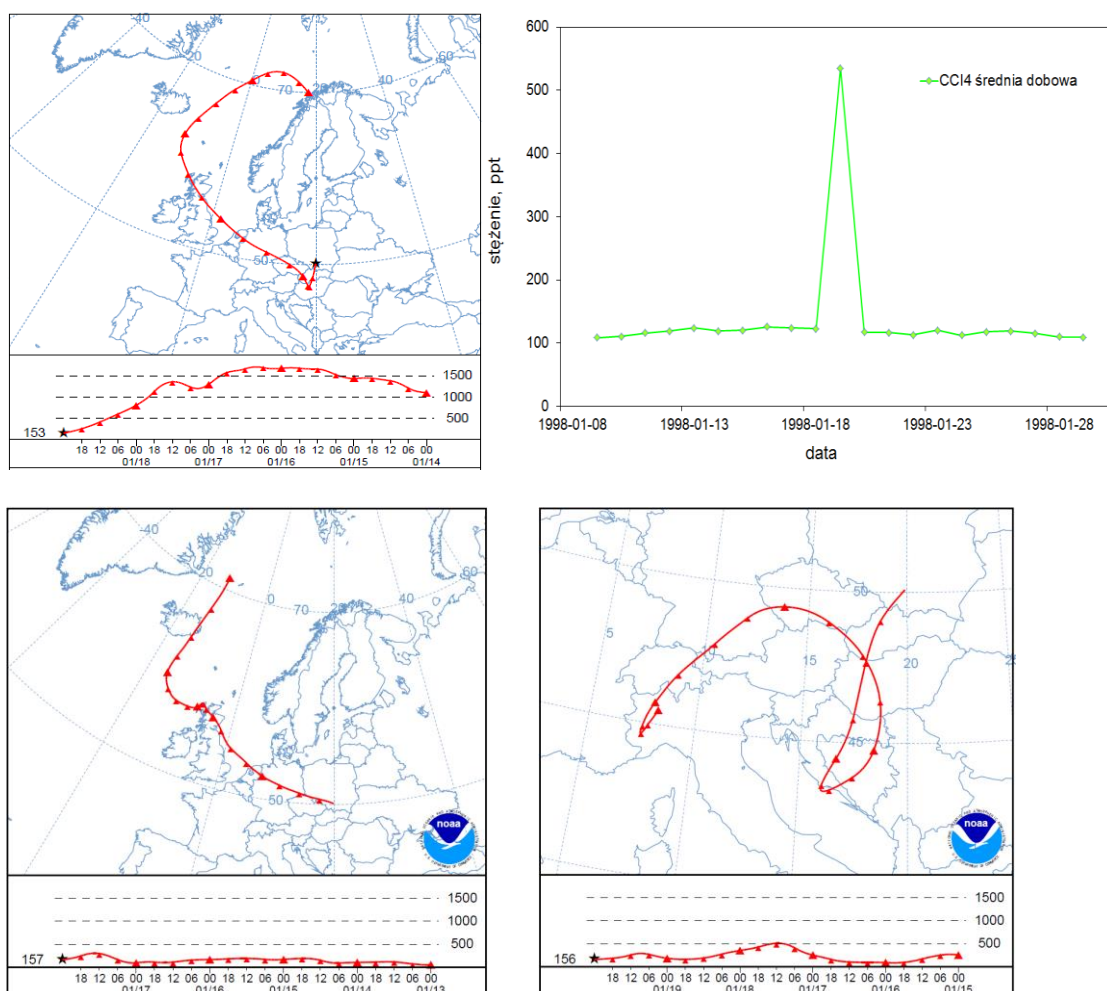


Rys 3. 38. Przykład anomalnie wysokiego stężenia CH_3CCl_3 w Krakowie w dniu 12.07.2000 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył. Panel dolny zawiera trajektorie wsteczne dopasowane dzień przed wystąpieniem epizodu (lewa strona) oraz dzień po zarejestrowanej anomalii (prawa strona).

CCl₄

Czterochlorek węgla posiada w swym przebiegu kilka większych epizodów zanieczyszczeń. Trzy z nich występują przed rokiem 2002 i odznaczają się bardzo wysokimi wartościami. Ze względu na to dopasowano do nich trajektorie wsteczne. Kolejne natomiast zanotowano po roku 2002, jednak nie są one już tak duże.

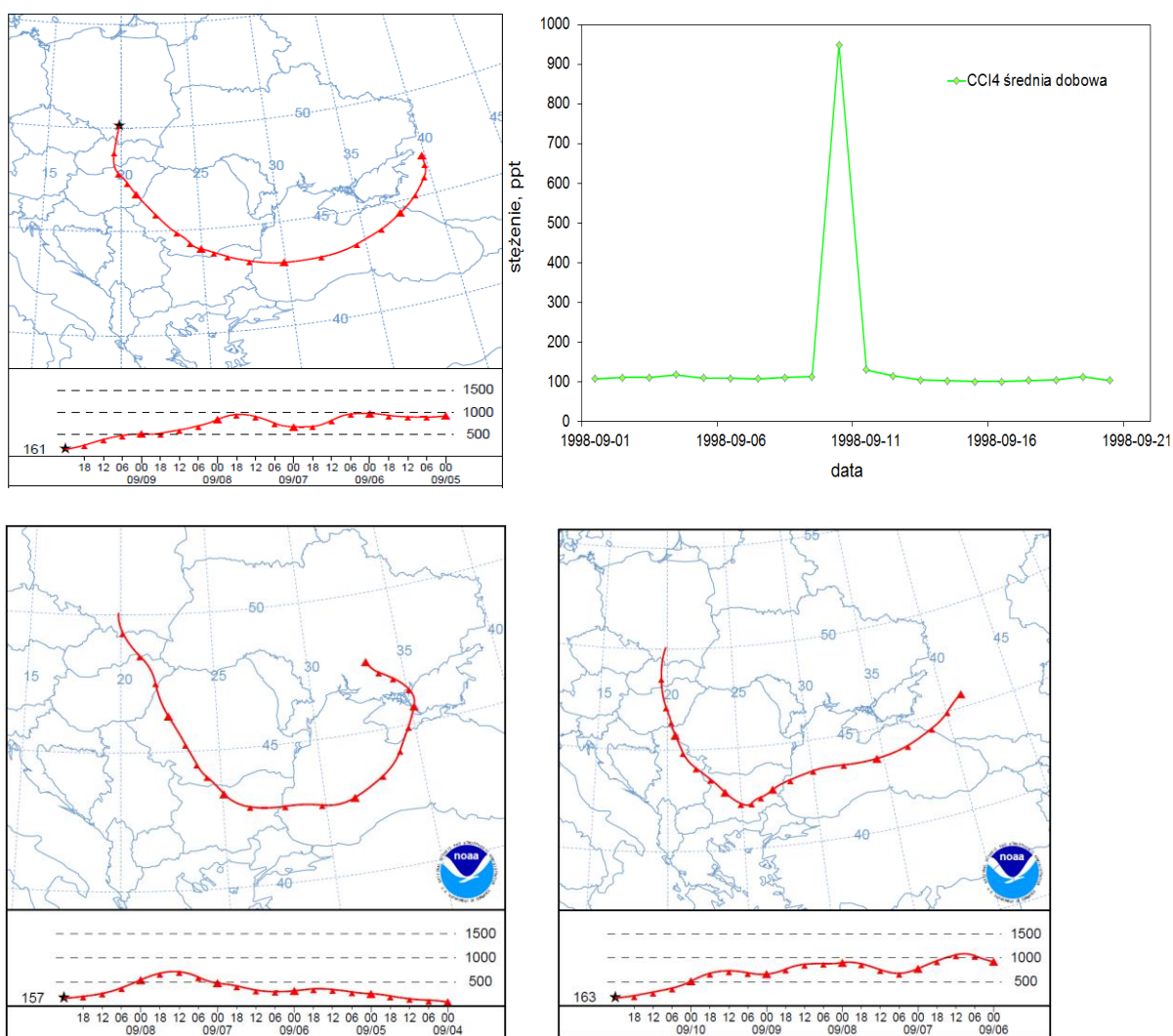
Pierwszy epizod z dnia 19.01.1998 r. odznacza się wartością ok. 535 ppt, co stanowi prawie 4,5-krotne przekroczenie linii podstawowej (120 ppt). Co ciekawe masy powietrza opisane trajektorią wsteczną pochodzą znan Atlantyku, a dokładniej znan morza Norweskiego i mają wysokość początkową 1000 m n.p.m. W kolejnych dniach wędrówka środka masy odbywała się powoli, przechodząc nad Morzem Północnym oraz nad Wielką Brytanią, Holandią, Niemcami, Czechami, Węgrami i Słowacją na wysokości 1500 m n.p.m., obniżając się dopiero nad Krakowem do wysokości 153 m n.p.m. Następnego dnia stężenie osiągnęło poziom podstawowy (rysunek 3.39).



Rys 3. 39. Przykład anomalnie wysokiego stężenia CCl₄ w Krakowie w dniu 19.01.1998 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył. Panel dolny zawiera trajektorie wsteczne dopasowane dzień przed wystąpieniem epizodu (lewa strona) oraz dzień po zarejestrowanej anomalii (prawa strona).

Dodatkowo wykreślono trajektorie wsteczne dla dnia poprzedniego i dnia następnego (rysunek 3.39). Cyrkulacja atmosferyczna zmieniała się w przeciągu trzech dni, zatem prawdopodobnie zarejestrowany epizod zanieczyszczenia pochodził spoza obszaru Krakowa i okolic.

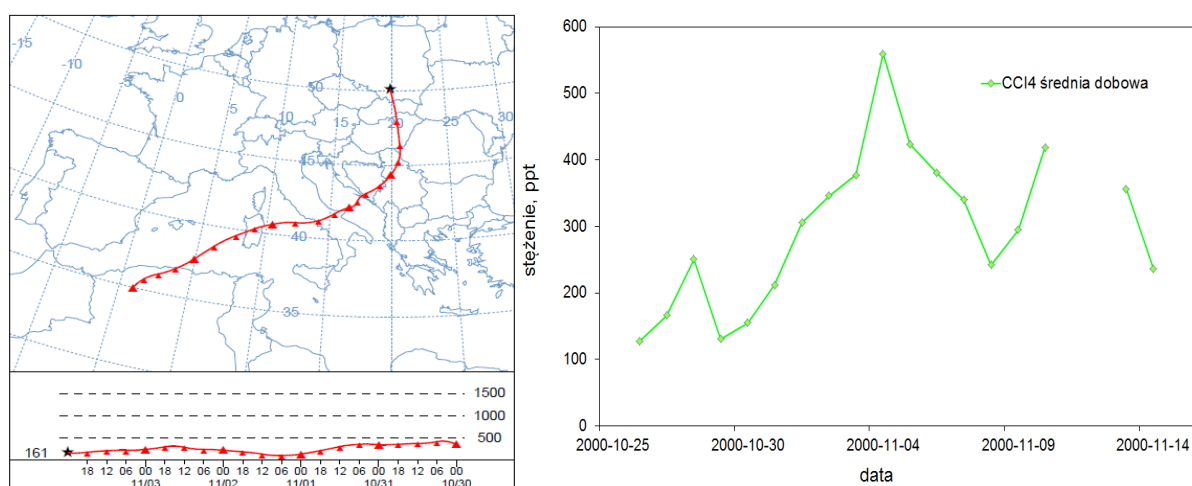
Dnia 10.09.1998 r. odnotowano kolejne przekroczenie linii bazowej, a wartość jego określona została na 938 ppt (ponad 8,5-krotny wzrost wartości stężenia). Dla tego punktu prześlędzono wędrówkę środka masy w dniach poprzednich. Początek znajduje się nad południowo-zachodnią Rosją, na wysokości ok. 1000 m n.p.m. Następnie przemieszcza się nad morzem Czarnym, Bułgarią, Rumunią na podobnej wysokości, co początkowa, by następnie zacząć opadać nad Węgrami i Słowacją, docierając do Krakowa na wysokości 161 m n.p.m. (rysunek 3.40).



Rys 3. 40. Przykład anomalnie wysokiego stężenia CCl_4 w Krakowie w dniu 10.09.1998 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył. Panel dolny zawiera trajektorie wsteczne dopasowane dzień przed wystąpieniem epizodu (lewa strona) oraz dzień po zarejestrowanej anomalii (prawa strona).

Podobnie jak poprzednio jest to jednodniowy epizod zanieczyszczenia. Po tej dacie stężenie powraca do poziomu tła regionu. Patrząc na trajektorie wstecznie wyznaczone w dniu poprzednim i dniu następnym, zauważyć można, iż cyrkulacja atmosfery pozostaje bez zmian. Przymierzalnie zanotowany epizod zanieczyszczenia ma pochodzenie lokalne.

W dniach 1-7.11.2000 r. charakterystyka przebiegu stężeń dobowych jest zupełnie inna niż dla poprzednich epizodów. Stężenie narasta w czasie osiągając maksymalną wartość 4 listopada, by ponownie zacząć opadać w kolejnych dniach. Nie osiąga jednak poziomu tła lokalnego, lecz ponownie lekko wzrasta. Postanowiono, zatem dopasować trajektorię wsteczną do największego przekroczenia ze wspomnianego okresu. Patrząc wstecz masy powietrza przemieszczały się na niskiej wysokości, nieprzekraczającej 500 m n.p.m. Początek znajduje się w północnej Afryce. W kolejnych dniach droga środka masy wiodła nad Morzem Śródziemnym poprzez środkowe Włochy, Bośnię i Hercegowinę, Serbię, Węgry i Słowację, docierając do punktu pomiarowego na wysokości 161 m n.p.m. (rysunek 3.41). Temperatura tego dnia w Krakowie wynosiła ok. 12°C, a wiatr osiągał prędkość 10 km/h z kierunku NNE (północ północny wschód).

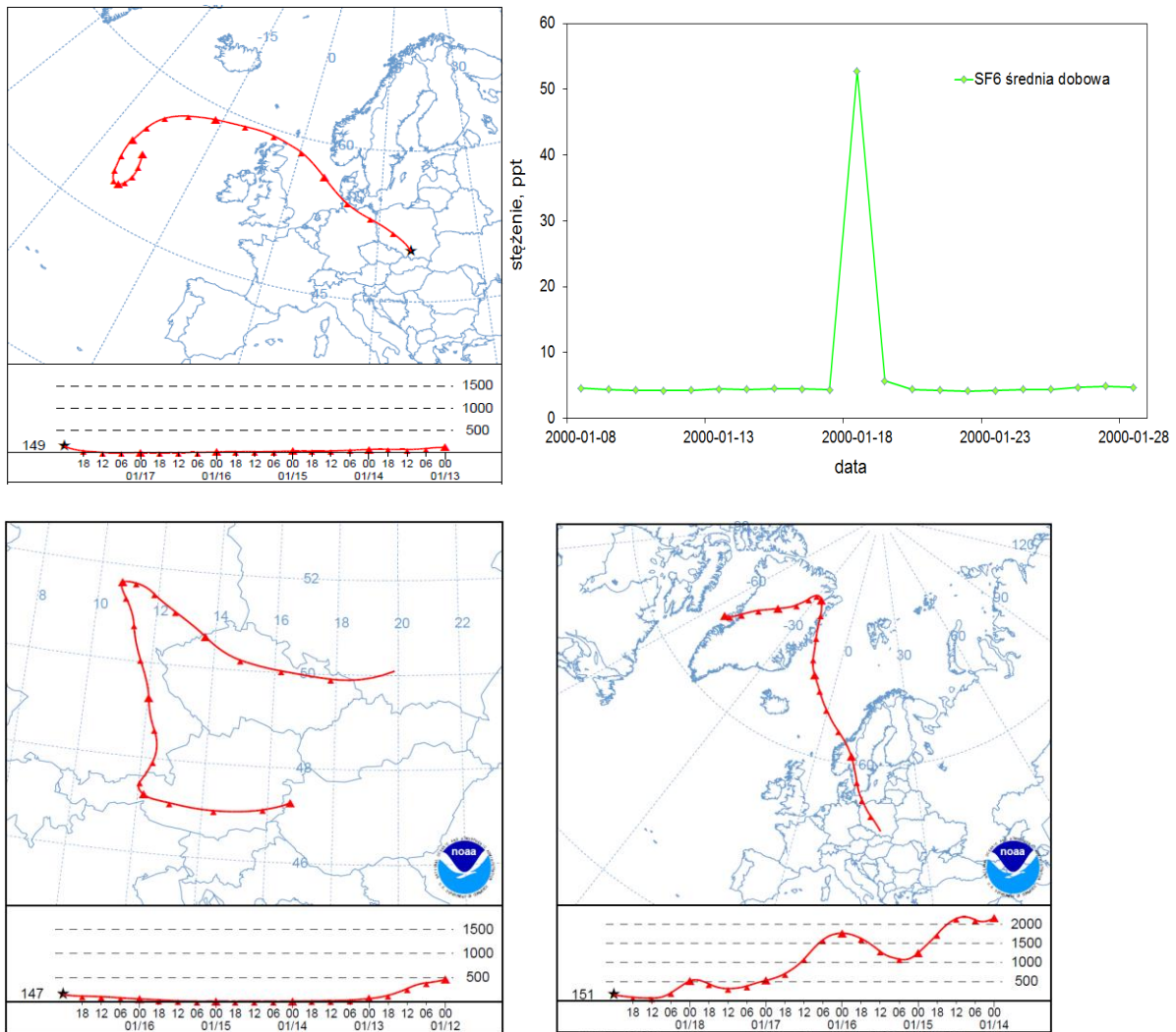


Rys 3. 41. Przykład anomalnie wysokiego stężenia CCl₄ w Krakowie w okresie 01-07.11.1998 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w dniu 4 listopada trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył.

SF₆

Stężenie sześćfluorku siarki w powietrzu wciąż rośnie, z nasilającą się liczbą przekroczeń tła w ostatnich latach. Największe jednak przekroczenie zanotowane zostało 18.01.2000 r., a jego wartość wynosiła ok. 52 ppt., czyli ponad 10 razy przekroczone zostało tło lokalne w owym czasie. Dopasowana w tym dniu trajektoria wsteczna pokazuje, że masy powietrza zaczęły napływać z miejsca znajdującego się na Atlantyku, znacznie oddalonego od lądu. Zaczęły one przemieszczać się w stronę Europy na bardzo małej wysokości (poniżej 150 m n.p.m.), która nie zmieniała się przez cały czas podróży środka masy. Dopiero w ostatnim dniu masy powietrza dotarły nad kontynent przechodząc wolno przez północne Niemcy, a następnie w Polsce przez Wielkopolskę, Dolny i Górny

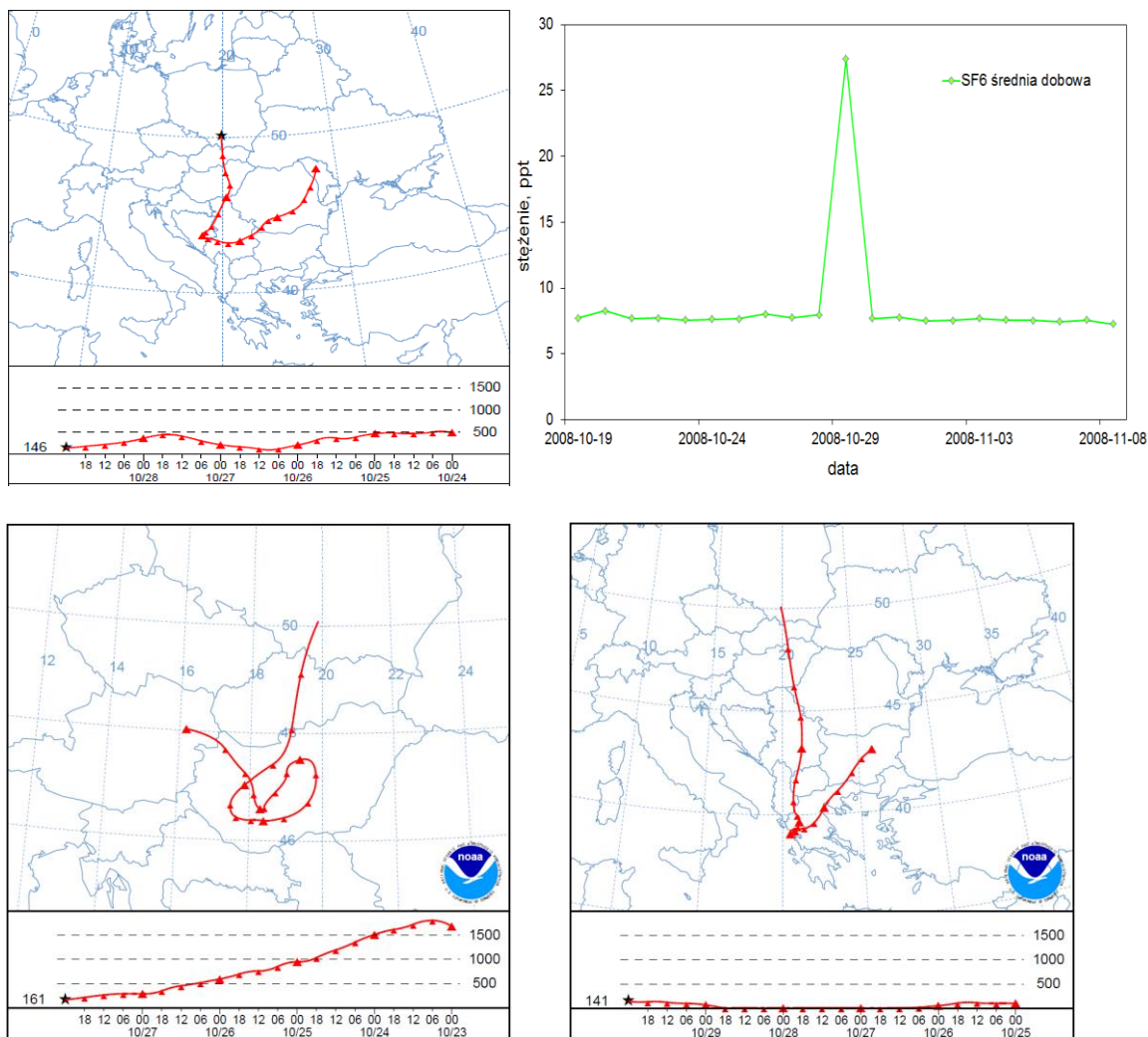
Śląsk oraz Małopolskę, docierając do Krakowa (rysunek 3.42). Wiatr tego dnia był dość silny (ok. 28 km/h) z kierunku WNW (zachód północny zachód), zapewniający dobrą wentylację obszaru Krakowa. Temperatura oscylowała koło 0°C. Dodatkowo patrząc na trajektorie wsteczne wyznaczone w dniu poprzedzającym epizod i w dniu następnym zauważyć można, że cyrkulacja atmosfery w tych dniach różniła się. Prawdopodobnie anomalnie wysokie stężenie nie miało swojego źródła w emisji lokalnej.



Rys 3. 42. Przykład anomalnie wysokiego stężenia SF₆ w Krakowie w dniu 18.01.2000 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył. Panel dolny zawiera trajektorie wsteczne dopasowane dzień przed wystąpieniem epizodu (lewa strona) oraz dzień po zarejestrowanej anomalii (prawa strona).

Nieco mniejsze, jednak również o dużej wartości w porównaniu ze stężeniami tła, przekroczenie wystąpiło 29.10.2008 r. Oznaczone zostało na poziomie 27 ppt. Trajektoria wsteczna dla tego punktu opisuje masy powietrza przemieszczające się wyłącznie nad lądem, począwszy od Mołdawii na wysokości ok. 500 m n.p.m., przez Rumunię, Serbię, Bośnię i Hercegowinę (wysokość ok. 150 m n.p.m.), dalej Węgry i Słowację (znów ok. 500 m n.p.m.), skończywszy w Krakowie na wysokości 146 m n.p.m. (rysunek 3.43). W dniu 29 października wiał słaby wiatr o prędkości 9 km/h z kierunku ENE (wschód północny wschód), przy temperaturze powietrza ok. 12°C. W przeciwieństwie

do wcześniej omawianego epizodu zanieczyszczenia SF₆, trajektorie wstecznie wyznaczone dzień przed i dzień po, pokazują, że cyrkulacja w przeciągu 3 dni niewiele się zmieniła. Przypuszczać zatem można, że anomalia miała swe źródło w emisji lokalnej.

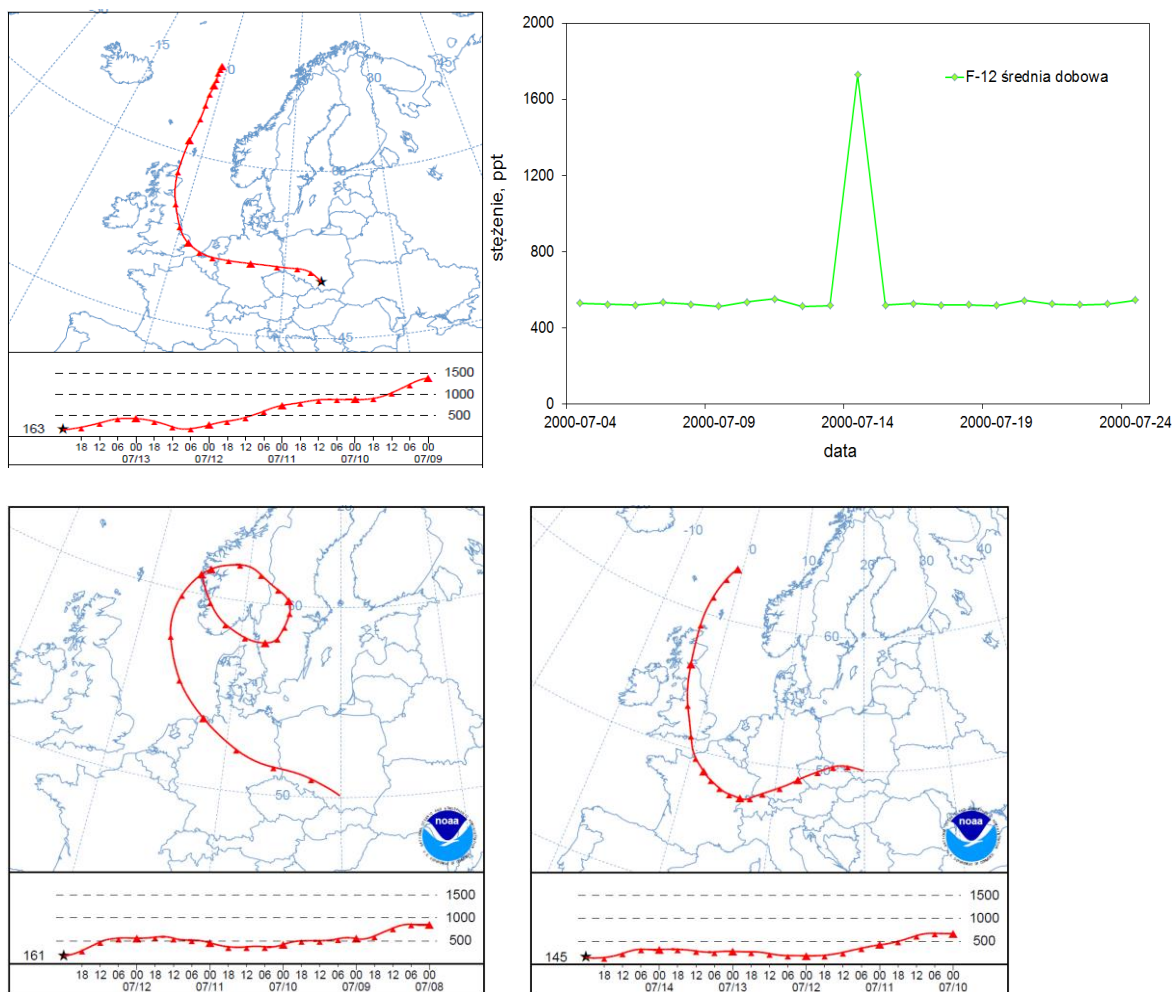


Rys 3. 43. Przykład anomalnie wysokiego stężenia SF₆ w Krakowie w dniu 29.10.2008 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył. Panel dolny zawiera trajektorie wsteczne dopasowane dzień przed wystąpieniem epizodu (lewa strona) oraz dzień po zarejestrowanej anomalii (prawa strona).

F-12

Freon F-12 nie odznacza się dużą ilością epizodów. Posiada jednak w przebiegu swojego stężenia atmosferycznego dwa epizody zanieczyszczeń, które wystąpiły przed rokiem 2002. Jeden z nich pojawił się 14.07.2000 r. i odznaczał się wartością 1728 ppt, czyli trzykrotnie większą niż wynika to z wartości tła lokalnego. Powiązana z tym epizodem trajektoria wsteczna zaczyna swój przebieg daleko na Atlantyku nad morzem Norweskim na wysokości prawie 1500 m n.p.m. W kolejnych dniach przemieszczający się środek masy obniża swoją wysokość przemierzając wschodnie wybrzeże Wielkiej Brytanii, a następnie wchodząc w głąb lądu nad terytorium Holandii i Niemiec na wysokości

zdecydowanie mniejszej, tj. poniżej 500 m n.p.m., przechodząc przez Polskę (Dolny i Górny Śląsk) na wysokości ok. 200 m n.p.m., kończąc drogę w Krakowie na 163 metrach n.p.m. (rysunek 3.44). W Krakowie tego dnia temperatura wynosiła ok. 15°C, natomiast wiatr z kierunku WSW (zachód południowy zachód) miał prędkość 9 km/h. Patrząc na trajektorie wstecznie wyznaczone w dniu poprzednim i dniu następnym, zauważyć można, iż cyrkulacja atmosfery pozostaje bez zmian, więc przypuszczalnie zanotowany epizod zanieczyszczenia ma pochodzenie lokalne.



Rys 3. 44. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-12 w Krakowie w dniu 14.07.2000 r. (prawa strona) oraz dopasowanej w tym dniu trajektorii wstecznej (lewa strona) sięgającej 120 godz. w tył. Panel dolny zawiera trajektorie wsteczne dopasowane dzień przed wystąpieniem epizodu (lewa strona) oraz dzień po zarejestrowanej anomalii (prawa strona).

Kolejny epizod zwiększonego stężenia wystąpił w okresie 18-27.09.2001 r. i jest on najdłuższy z zaprezentowanych do tej pory. Przebieg stężeń dobowych podzielony jest na dwie części. W pierwszej z nich epizodyczny narost obserwowany jest przez 3 dni. Następnie stężenie spada, by po 3 dobach wzrosnąć na kolejne 4, z maksimum przypadającym na 25 września. Postanowiono, zatem dopasować trajektorie wsteczne dla trzech najwyższych stężeń omawianego przedziału czasu. W kolejności występowania w czasie oznaczono epizody i dopasowane do nich trajektorie odpowiednio A, B i C (rysunek 3.45).

Epizod A (rysunek 3.45)

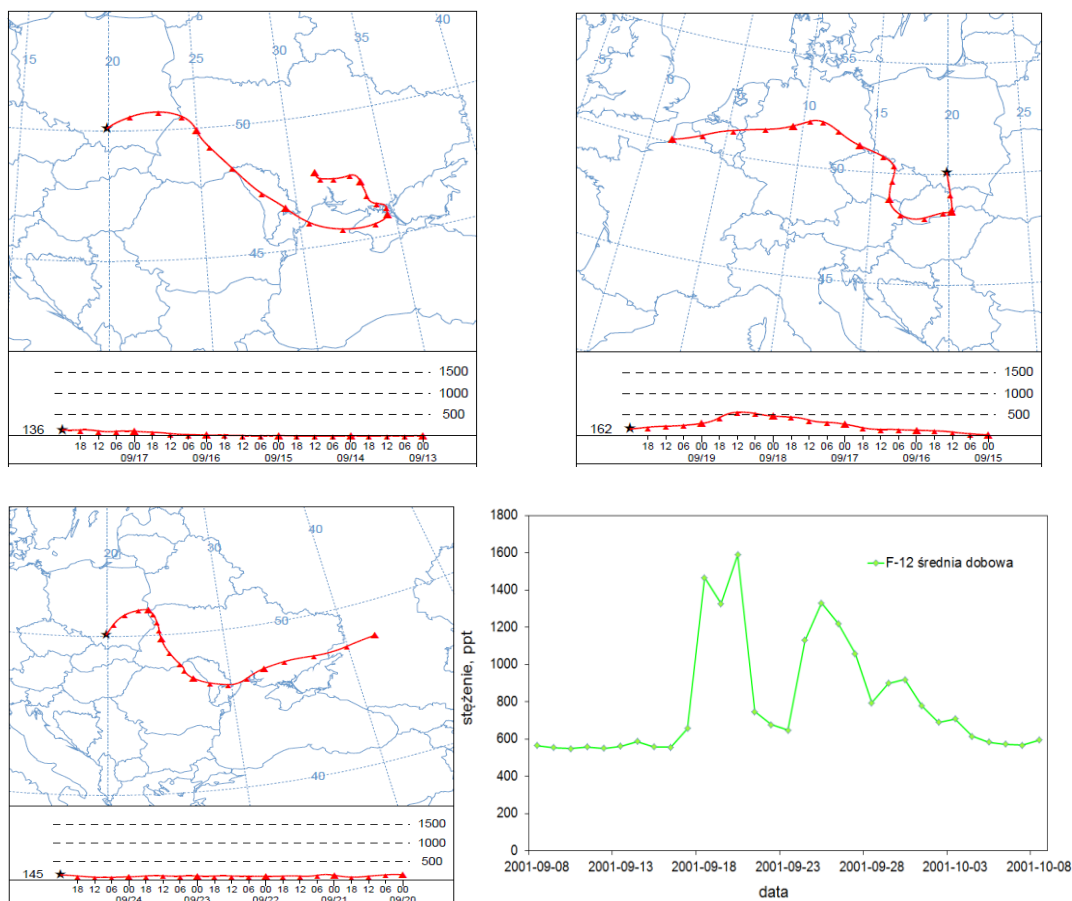
Wzrost stężenia o wartości 1465 ppt zarejestrowany został 18.09.2001 r. Masy powietrza docierające w tym dniu do Krakowa miały swoje pochodzenie w południowej Ukrainie na wysokości poniżej 130 m n.p.m. Dalsza ich wędrówka odbywała się na podobnej wysokości i przebiegła nad morzem Czarnym, Mołdawią, a także po raz drugi nad Ukrainą (północny zachód tego kraju). Nad Krakowem środek masy znajdował się na 136 m n.p.m.

Epizod B (rysunek 3.45)

Przekroczenie drugie miało miejsce 20.09.2001 r. z wartością równą 1587 ppt. Trajektoria wsteczna opisuje masy powietrza o początku nad północno-zachodnią Francją na bardzo małej wysokości (poniżej 150 m n.p.m.). Dalsza droga środka masy wiodła przez Belgię, Niemcy (już na wysokości ok. 500 m n.p.m.), a następnie Czechy, Austrię, północne Węgry i Słowację na wysokości w okolicy 160 m n.p.m. Tego dnia w Krakowie obserwowano słaby wiatr o prędkości 4 km/h i kierunku ESE (wschód południowy wschód), a także temperaturę powietrza o wartości ok. 13°C.

Epizod C (rysunek 3.45)

Ostatni epizod wyznaczono 25.09.2001 r. (rysunek 3.45) W tym dniu wartość stężenie wzrosła do 1328 ppt. i dla niej dopasowano trzecią trajektorię wsteczną. Sięga ona początkiem południowo zachodniej Rosji na wysokości poniżej 130 m n.p.m., powoli przemieszczając się w kierunku Krakowa, mijając po drodze Ukrainę, Mołdawię, Rumunię, po raz drugi Ukrainę i wschodnią Polskę (wszystkie kraje na małej wysokości, osiągającej w Krakowie wysokość 145 m n.p.m.). Wiatr o sile 11 km/h pochodził z kierunku WSW (zachód południowy zachód), a temperatura powietrza wynosiła wówczas 12°C.



Rys 3. 45. Przykład anomalnie wysokiego stężenia F-12 w Krakowie w okresie 18-27.09.2001 r. (prawa strona, dolny panel) oraz dopasowanej w dniach 18 (A), 20 (B) września trajektorii wstecznej (w kolejności górny panel) i w dniu 25 (C) września (lewa strona, dolny panel) sięgającej 120 godz. w tył.

Analizując przedstawione powyżej trajektorie wsteczne dla wybranych epizodów zwiększonego stężenia atmosferycznego związków chlorowcowych i SF_6 zaobserwować można, iż dla większości z nich istnieje duże prawdopodobieństwo, że epizod stężenia spowodowany był kontaminacją przemieszczających się mas powietrza. Dobrze to widać na przykładzie pierwszego, opisanego dla sześćciofluorku siarki przekroczenia tła lokalnego. Pomimo tego, że początek trajektorii wstecznej znajdował się nad Atlantykiem, środek masy przemieszczał się na bardzo małej wysokości i w momencie dotarcia do lądu masy powietrza zaczęły „zbierać” zanieczyszczenia, w tym SF_6 . Dodatkowo w dniu dotarcia środka masy do Karkowa obserwowany był dość silny wiatr, którego prędkość dochodziła do 30 km/h, a dominującym był kierunek zachodni, czyli zapewniający dobrą wentylację miasta. Z tego powodu wzrostu stężenia nie należy korelować z emisją lokalną. Odwrotna sytuacja wystąpiła dla przedstawionego w pierwszej kolejności epizodu freonu F-113. Początek trajektorii wstecznej sięga obszarów Grenlandii. W tamtym momencie środek masy powietrza znajdował się na dużej wysokości, sięgającej 1500 m n.p.m. Masy powietrza przemieszczały się dość szybko, gdyż w przeciągu 3 dni dotarły do północnych Niemiec. Dalsze 2 doby zajęły im wędrówka nad lądem, jednak wysokość, na której się przemieszczały w dalszym ciągu przekraczała 500 m n.p.m. Dopiero na 6 godzin przed dotarciem do miejsca pomiaru środek masy powietrza znalazł się poniżej

200 m n.p.m. W tym dniu w Krakowie obserwowano wiatr z kierunku zachodniego, jednak był dosyć słaby i nie zapewniał dostatecznej wentylacji obszaru doliny Krakowa. W tym przypadku z dużą dozą pewności można stwierdzić, iż obserwowane zanieczyszczenie pochodziło z emisji lokalnej lub z obszarów znajdujących się w niedalekiej odległości od miejsca oznaczania stężenia tej substancji w powietrzu.

4. Długoterminowe tendencje zmian stężeń badanych związków w Krakowie i na Mace Head

4.1. Opis stacji pomiaru atmosferycznych gazów śladowych na Mace Head

Konsekwencją międzynarodowych porozumień (głównie Protokołu Montrealskiego) było rozpoczęcie pomiarów związków w atmosferze, biorących czynny udział w niszczeniu warstwy ozonowej i nasilaniu się efektu cieplarnianego.

W latach 70-tych powstał w ramach programu Advanced Global Atmospheric Gas Experiment (AGAGE) szereg stacji pomiarowych [Prinn i inn., 2000] w różnych punktach na Ziemi, śledzących zmiany stężenia freonów w atmosferze [Derwent i inni, 1998]. Większość z nich usytuowana jest na wybrzeżach lub na wyspach, ze względu na niewielki wpływ emisji lokalnych na skład analizowanego powietrza [<http://cdiac.esd.ornl.gov/ndps/alegag.html>] i dzięki temu posiadają one możliwość globalnej analizy otrzymanych wyników. Nazywa się je stacjami „czystymi”. Wielkość emisji europejskiej freonów jest określana na podstawie pomiarów ze stacji Mace Head (Irlandia) [Manning i inni, 2003], pracującej w sposób ciągły w programie AGAGE od 1987 roku [Simmonds i inni, 1996; 2010] oraz w europejskim programie InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observing System) od 2011 r..

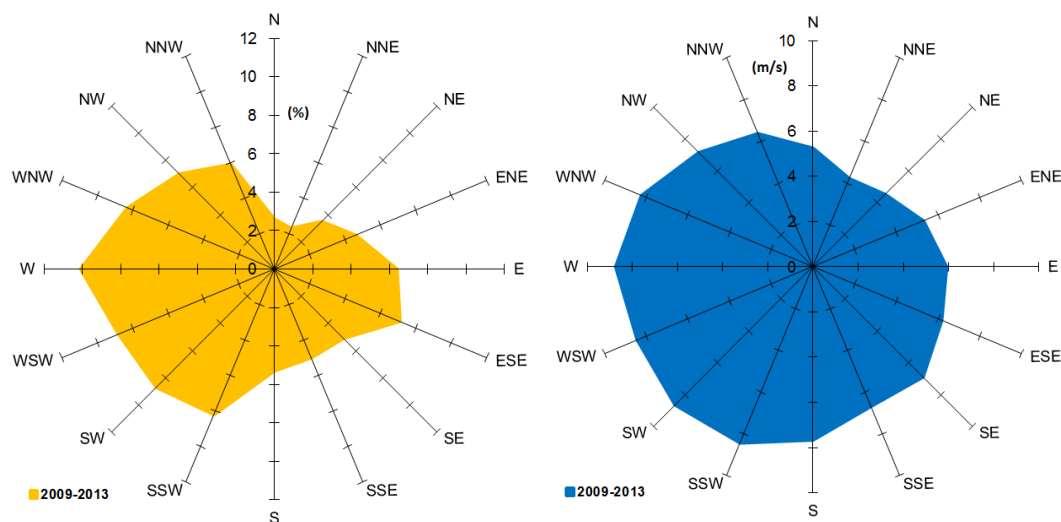
Stacja pomiaru gazów śladowych w atmosferze Mace Head położna jest na zachodnim wybrzeżu Irlandii [McGovern i inni, 1996], w miejscu o współrzędnych 53°N, 10°W, 25 m n.p.m. Ekspozycja placówki na Północny Ocean Atlantycki czyni ją idealną do badania zarówno naturalnych, jak i wytworzonych przez człowieka substancji śladowych znajdujących się w morskich i kontynentalnych masach powietrza. Widok na stację pomiarową przedstawiono na rysunku 4.1.



Rys 4. 1. Stacja pomiaru stężenia gazów śladowych w atmosferze Mace Head, Irlandia. Lewy panel przedstawia budynek laboratorium [<http://agage.eas.gatech.edu/>]. Prawy panel natomiast zawiera mapę fragmentu Irlandii z naniesionym położeniem stacji pomiarowej Mace Head [<https://maps.google.com/>].

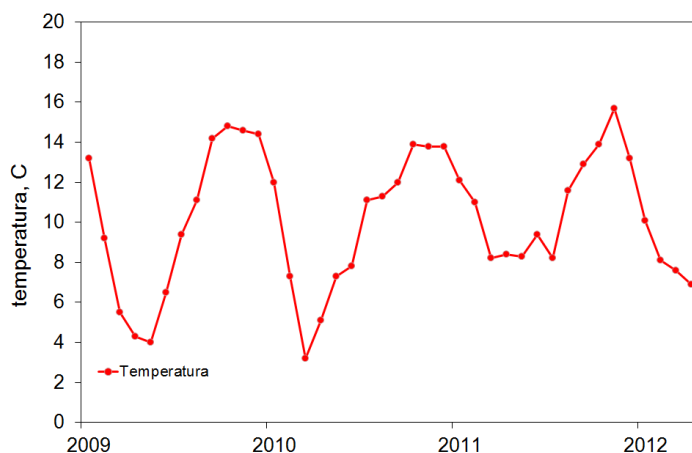
Wiatry na stacji Mace Head wieją głównie znad oceanu, czyli kierunku zachodniego (W – 10,1%) oraz znad lądu z kierunku wschodniego (ESE – 7,1%). Największe średnie prędkości wiatru

notuje się również dla sektora zachodniego (8,7 m/s) i południowego (7,7 m/s). Średnia prędkość wiatru (w m/s) dla Mace Head w ujęciu sektorowym oraz średnia częstość występowania wiatrów z danych kierunków (w procentach) w latach 2009-2013 przedstawiono na rysunku 4.2.



Rys 4. 2. Średni częstość występowania kierunków wiatru na Mace Head w okresie czasu 2009-2013 (panel lewy) oraz rozkład średniej prędkości wiatru w ujęciu sektorowym (panel prawy) [<http://www.noaa.gov/>].

Ze względu na położenie stacji Mace Head w umiarkowanej strefie nadmorskiej, średnie miesięczne temperatury nie spadają poniżej zera przez cały rok. Najchłodniejszym miesiącem jest luty, a najcieplejszym lipiec. Na rysunku 4.3 przedstawiono przebieg średniej miesięcznej temperatury dla stacji Mace Head w okresie czasu październik 2009 – sierpień 2013. Dane pochodzą z internetowej bazy danych NOAA [<http://www.noaa.gov/>].



Rys 4. 3. Średnie miesięczne temperatury na Mace Head w latach 2009-2013.

Wewnątrz kontynentu, głównie w Europie Zachodniej, takie „czyste” stacje badawcze znajdują się na szczytach górskich. Borykają się one jednak z ograniczoną reprezentatywnością pomiarów ze względu na okresowo pojawiającą się warstwę inwersyjną w dolnej troposferze [Nęcki,

1998]. W Europie Środkowej natomiast tego typu ciągle pomiary prowadzone są w Krakowie od 1997 roku [Śliwka i inni, 2010]. Obarczone są one niestety problemem występowaniem częstych epizodów przekroczeń wartości tła lokalnego, wynikającym z bezpośredniego otoczenia stacji. Niezbędne jest jednak prowadzenie pomiarów na takim obszarze, aby w pełni oszacować wpływ międzynarodowych porozumień na poziom stężenia CFCs i SF₆ w atmosferze.

4.2. Porównanie wyników pomiarów z Krakowa z danymi pochodzącymi ze stacji Mace Head

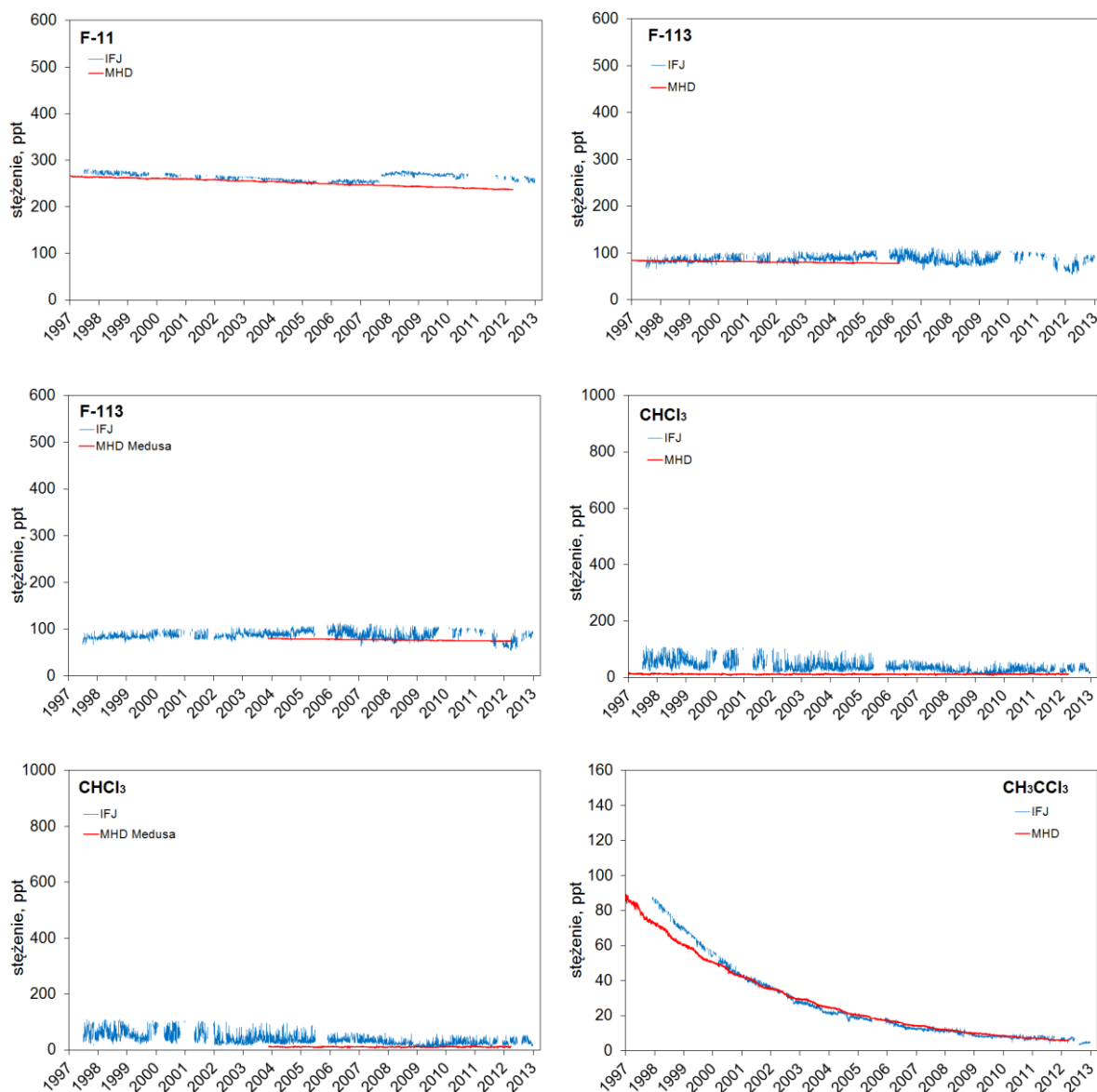
Porównanie danych pomiarowych z Mace Head z danymi pochodzącymi z IFJ PAN w Krakowie możliwe było głównie dlatego, że obie stacje pomiarowe znajdują się na podobnej szerokości geograficznej (IFJ PAN - 50°N, 19°E), co zostało zaprezentowane na konturowej mapie Europy (rysunek 4.4). W związku z tym charakter zmiany trendu linii bazowej dla oznaczanych w obu lokalizacjach stężeń powinien być zbliżony. Dodatkowym powodem przeprowadzenia tego typu analizy jest współpraca wymienionych stacji w ramach międzynarodowego europejskiego grantu InGOS, co zaowocowało uaktualnieniem posiadanego przez IFJ wzorca głównego dla laboratorium, a tym samym odpowiednia korektą dotychczasowego materiału badawczego (Dodatek D).

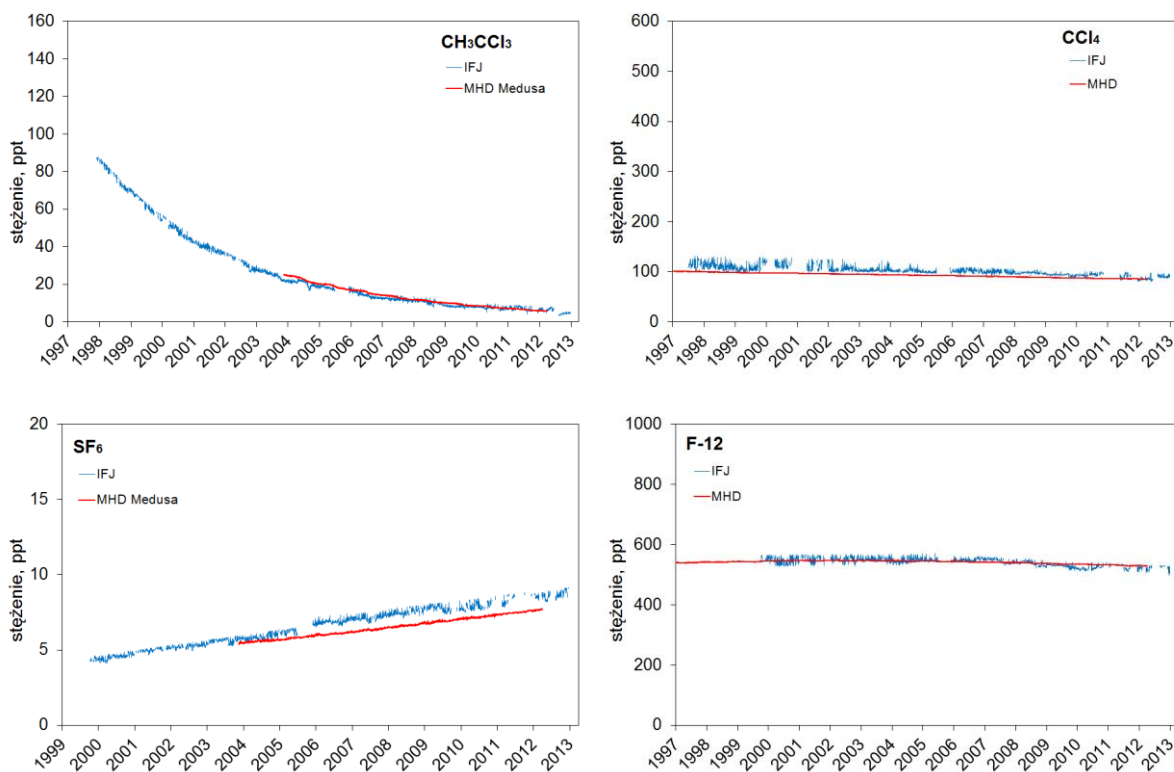


Rys 4. 4. Konturowa Mapa Europy z naniesionym położeniem stacji pomiarowej w Krakowie (50°N, 19°E) oraz Mace Head (53°N, 10°W).

Dane pomiarowe globalnego systemu monitoringu udostępniane są na stronie internetowej programu AGAGE [<http://agage.eas.gatech.edu/>] jak również na stronie CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center) [<http://cdiac.ornl.gov/>], zapisane są w plikach tekstowych w formacie godzinowym i miesięcznym. Pobrane dane musiały zostać przekonwertowane do arkuszy kalkulacyjnych i podzielone według daty. Ponadto z całego pobranego zbioru danych pomiarowych programu AGAGE dla stacji Mace Head [Prinn i inni, 2000] wyodrębnione zostały dane reprezentujące linię bazową oraz te oznaczone jako zanieczyszczenie. Dodatkowo, w celu umożliwienia porównania z danymi pomiarowymi pochodzącymi z IFJ PAN, na podstawie danych chwilowych obliczone zostały średnie dobowe oraz średnie roczne. Pobrane średnie miesięczne dla Mace Head [Prinn i inni, 2000] nie

wymagały dodatkowych obliczeń. Na rysunku 4.5 zaprezentowane zostało porównanie arytmetycznych średnich dobowych krakowskiej stacji pomiarowej, odfiltrowanych metodą regresji ważonej (rozdział 3) ze średnimi arytmetycznymi danych linii bazowej pochodzących z Mace Head [Prinn i inni, 2000], dla wszystkich siedmiu związków mierzonych w IFJ PAN. Przedstawione na rysunku 4.5 średnie dobowe krakowskiej stacji pomiarowej przedstawione zostały w postaci odfiltrowanej. Pomimo dużej zmienności krakowskiej linii bazowej poszczególnych związków, jej trend jest bardzo zbliżony do danych globalnego programu AGAGE.





Rys 4. 5. Odfiltrowane średnie dobowe stężenia związków CFCs i SF₆ mierzonych w Krakowie oraz przebieg funkcji stężenia w czasie na tle średnich dobowych stężeń zarejestrowanych na stacji pomiarowej Mace Head w Irlandii [Prinn i inni, 2000].

Należy również nadmienić, że stacja pomiarowa na Mace Head wykonywała pomiary na chromatografie gazowym wyposażonym m.in. w detektory wychwyty elektronów ECD (dane na wykresach oznaczone MHD) [Prinn i inni, 2000]. W dniu 22 maja 2003 roku uruchomiony został działający równoległe układ badawczy, którego podstawę stanowi urządzenie zwane MEDUSA (dane na wykresach oznaczone MHD Medusa). Późniejsze pomiary wybranych substancji prowadzone były tylko i wyłącznie na tym układzie. W dużym uproszczeniu jest to chromatograf gazowy wyposażony w spektrometr masowy, do którego wprowadzana jest wzbogacona kriogenicznie próbka [Prinn i inni, 2000]. Z tego względu niektóre związki, tj. freon F-113, chloroform (CHCl₃) oraz metylochloform (CH₃CCl₃), posiadają dodatkowy wykres porównawczy, zaczynający się od daty uruchomienia MEDUSY. W tym miejscu należy nadmienić, że autor pracy wraz z promotorem starają się o finansowanie zakupu układu pomiarowego Medusa, który docelowo, we współpracy z AGH, służyć może na Kasprowym Wierchu do pomiarów gazów niszczących warstwę ozonową oraz gazów cieplarnianych.

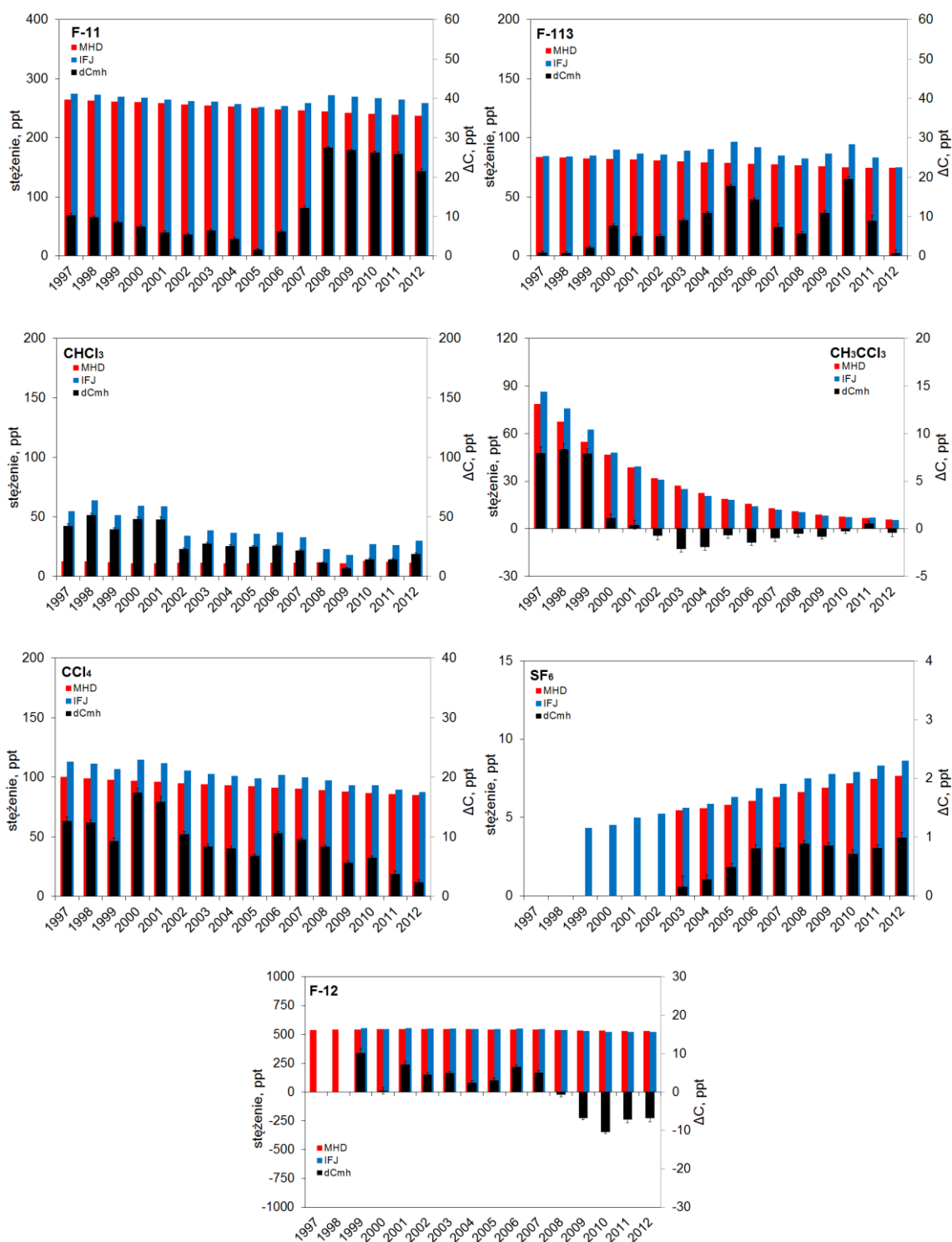
Aby w pełni przedstawić wyniki analizy posłużono się porównaniem wartości średniorocznych z Mace Head (tabela F.4) z danymi krakowskimi w postaci średniej rocznej z danych odfiltrowanych „non-polluted” (tabela F.2 w dodatku F). Do tego celu użyto zależności 4.1. Wyniki obliczeń zaprezentowano zbiorczo na rysunku 4.6.

$$\Delta c_{mh} = c_{IFJ} - c_{MH}, \quad (4.1)$$

gdzie:

c_{IFJ} – odfiltrowane średnioroczne stężenie kolejnego oznaczanego związku w IFJ PAN,

c_{pol} – średnioroczne stężenie kolejnego oznaczanego związku na Mace Head.



Rys 4. 6. Średnie roczne stężenia („non-polluted”) związków chlorowcowych i SF₆ mierzonych w Krakowie (tabela F.2 w dodatku F) na tle średnich rocznych stężeń zarejestrowanych na stacji pomiarowej Mace Head w Irlandii [Prinn i inni, 2000] (tabela F.5) oraz różnica między nimi – Δc_{mh} (wzór 4.1).

Z powyższego rysunku wynika, że im kolejne punkty znajdują się bliżej zera, tym obliczone wartości reprezentujące różnicę w stężeniach średniorocznych są do siebie zbliżone. W niektórych przypadkach zaobserwować można ujemne wartości dla kolejnych lat, co oznacza, że stężenie średnioroczne dla danych krakowskich było mniejsze od średniorocznego stężenia danych Mace Head. Fakt, że dane krakowskie reprezentujące linie bazową znajdują się poniżej stężenia mierzonego na stacji Mace Head może wynikać z procesów wewnątrzkontynentalnych lub z niewłaściwej pracy układu pomiarowego (zagadnienie obecnie analizowane). Wartości liczbowe Δc_{mh} zaprezentowano w tabeli F.5 (dodatek F).

5. Analiza matematyczna dynamiki zmian w czasie stężeń CFCs i SF₆ w powietrzu Krakowa i Mace Head

Stężenie związków CFCs i SF₆ w powietrzu podlega niustanym zmianom w czasie. Charakter tych zmian zależy w dużej mierze od czasu życia danego związku w atmosferze (rozdział 2.2), jak również od liczebności i mocy źródeł emisji danej substancji. Nie mniejszy wpływ posiadają również wprowadzane w kolejnych latach regulacje prawne, mające na celu zmniejszenie lub całkowite zaprzestanie produkcji i emisji substancji kontrolowanych do atmosfery (rozdział 2.3). Przeanalizowano zatem dynamikę zmian w czasie stężeń CFCs i SF₆ w powietrzu, w celu oszacowania w jakim kierunku te zmiany podążają. Do tego celu użyto wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej arytmetycznych średnich dobowych pomiarów krakowskich oraz średnich arytmetycznych danych ze stacji Mace Head (rysunki 5.1 a – 5.7 a). Odpowiednio przygotowane w plikach tekstowych dane dobowe poszczególnych związków wczytane zostały do procedury CCGvu 4.40 rekomendowanej przez NOAA/CMDL [Thoning i inni, 1989]. Posługując się tym narzędziem informatycznym dopasowano krzywą trendu oraz wyznaczono jednostkowe tempa narostu stężenia związków CFCs i SF₆ w powietrzu tzw. „growth rate”. Wyniki wyeksportowano do pliku tekstowego, a następnie zaimportowano do arkusza programu MS Excel. Tam obliczone zostały średnie arytmetyczne rocznych temp narostu dla poszczególnych lat, zarówno dla związków oznaczonych w Krakowie (rysunki 5.1 b – 5.7 b) jak i na Mace Head (rysunki 5.1 c – 5.7 c). Na rysunkach jest to oznaczenie MHD CCG oraz IFJ CCG. Dodatkowo do analizy tempa narostu stężenia wykorzystano podejście liniowe z użyciem arytmetycznych średnich rocznych („non-polluted”). Metoda ta polega na wyznaczeniu różnic pomiędzy kolejnymi średniorocznymi stężeniami (Δc_{N-1}) i przypisanie wyznaczonej wartości do roku, którego średnia roczna stanowiła odjemnik we wzorze 5.1.

$$\frac{\Delta c_{N-1}}{\Delta t} = \frac{c_N - c_{N-1}}{\Delta t}, \quad (5.1)$$

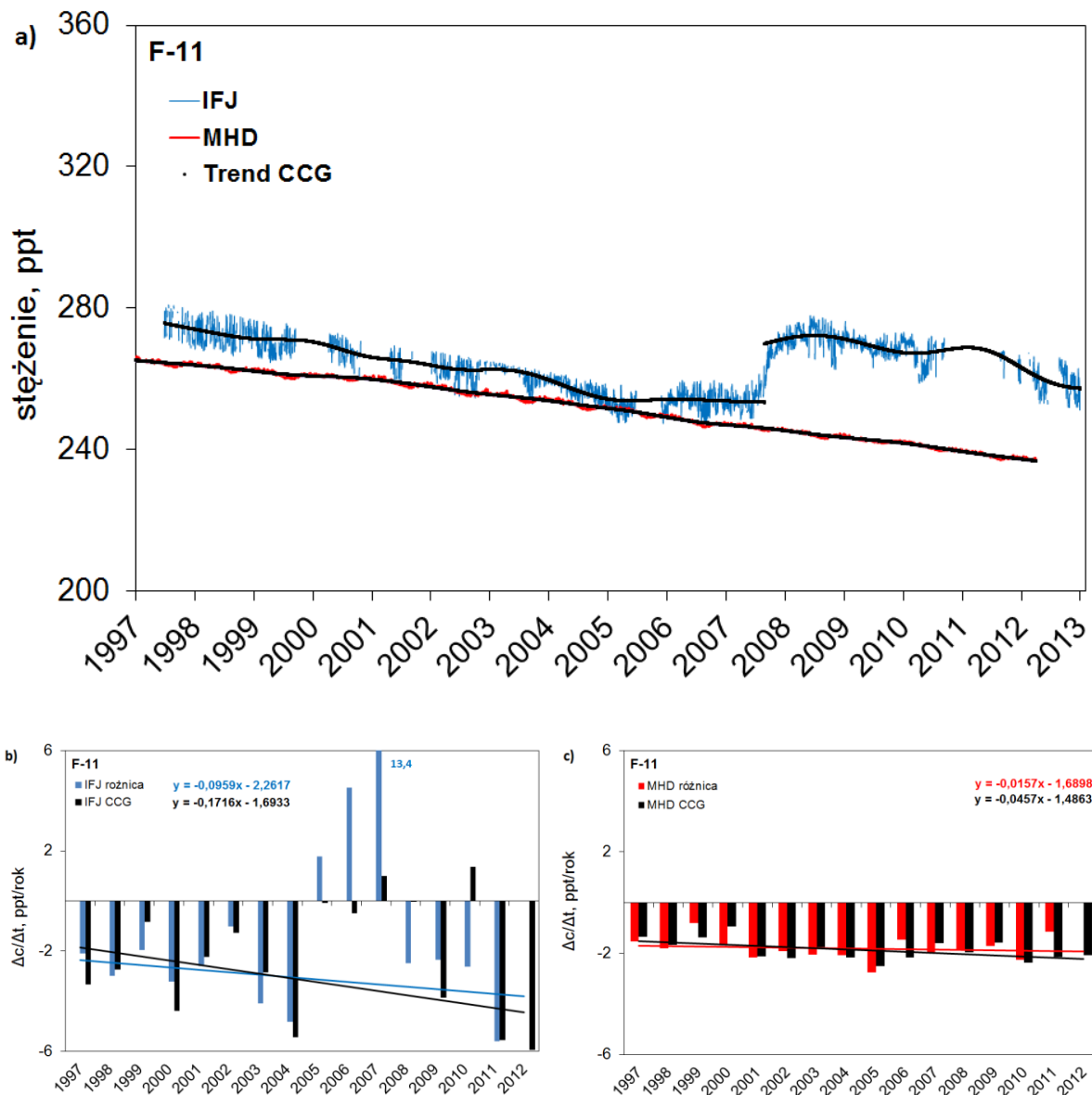
gdzie:

N – rok kalendarzowy, np. 2012,

C_N – średnioroczne stężenie dla danego roku kalendarzowego (tabela F.2 w dodatku F),

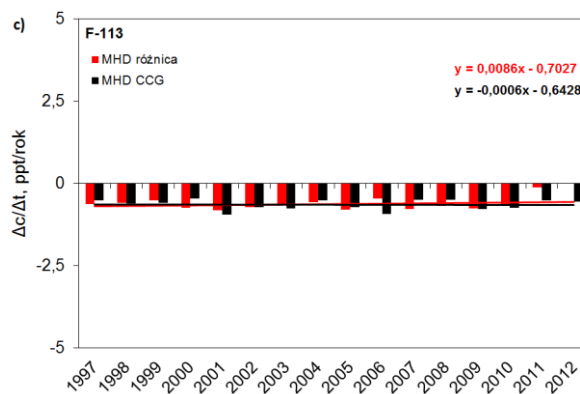
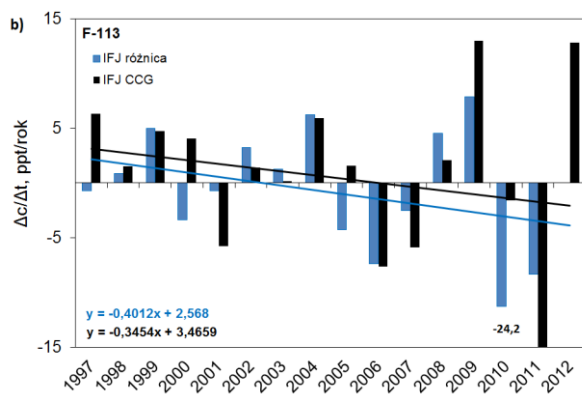
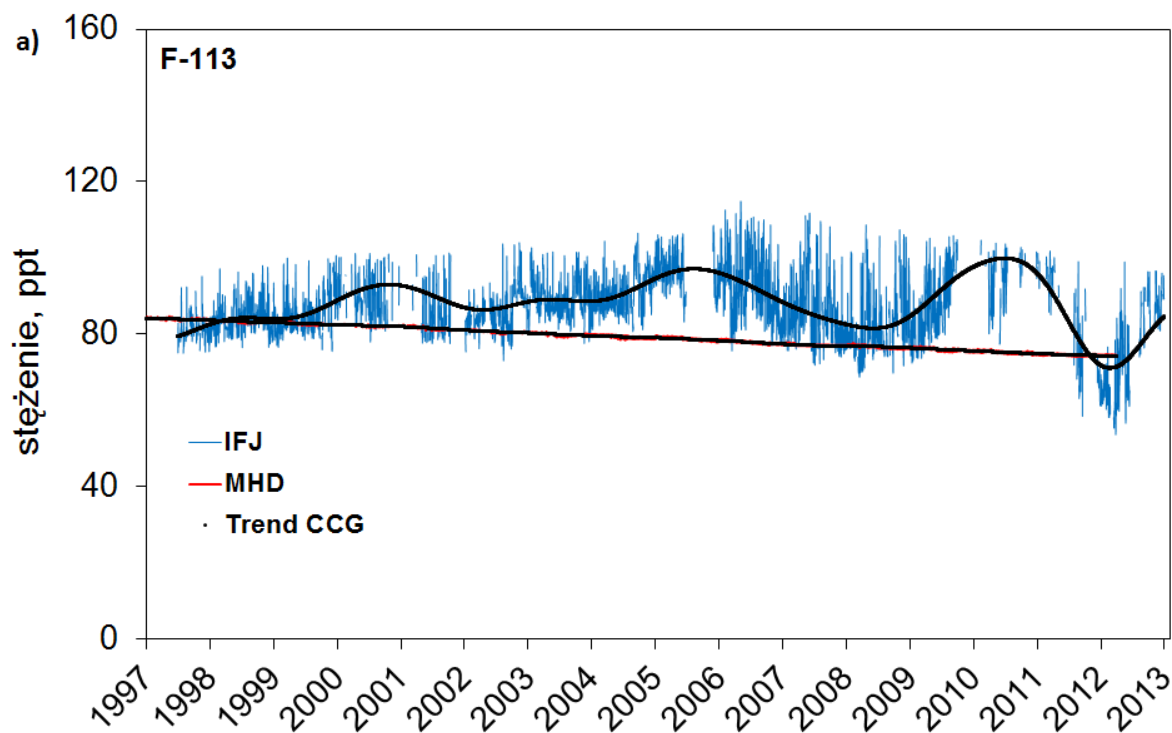
Δt – odstęp czasu 1 rok.

Wyniki zaprezentowano dla związków oznaczonych w Krakowie (rysunki 5.1 b – 5.7 b) oraz na Mace Head (rysunki 5.1 c – 5.7 c). Wartości liczbowe zamieszczono w tabeli F.6-F.9 dodatku F. Oznaczenia na rysunkach to odpowiednio MHD różnica oraz IFJ różnica. Ponadto do wyznaczonych wartości rocznego tempa narostu dopasowano krzywe reprezentujące jego tendencje w czasie (rysunki 5.1 b,c – 5.7 b,c). Wartości liczbowe tendencji wyznaczone w latach 1997, 2005 oraz 2012 zamieszczono w tabeli F.10, dodatek F.



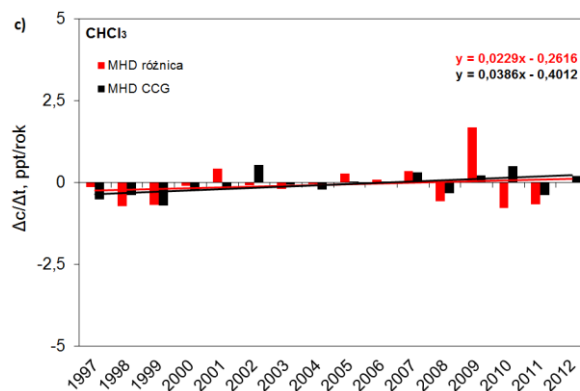
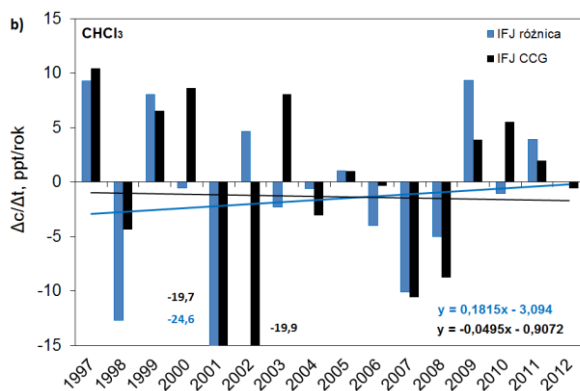
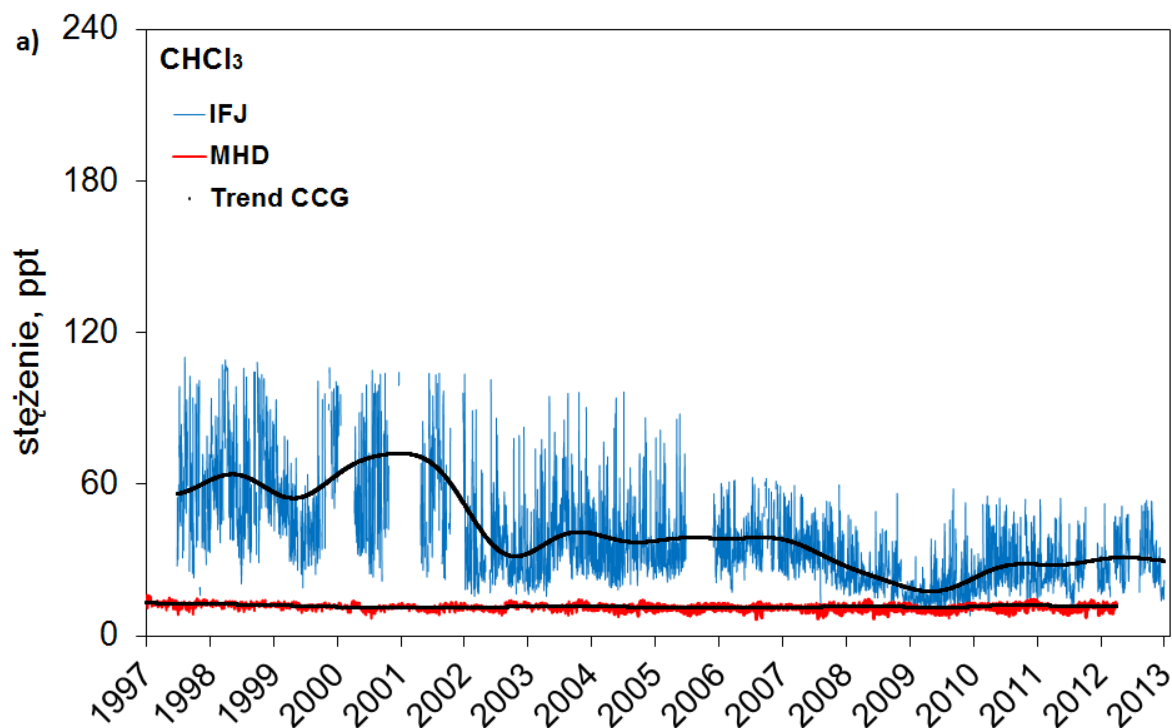
Rys 5. 1. a) Krzywa trendu freonu F-11 dopasowana do wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej dobowych średnich arytmetycznych stacji krakowskiej oraz średnich dobowych ze stacji Mace Head. b) i c) Tempo narostu stężenia w powietrzu freonu F-11 wyznaczone metodą różnic i przy użyciu procedury CCGvu 4.40 z dopasowaniem krzywych tendencji zmian w czasie odpowiednio dla Krakowa i Mace Head [Prinn i inni, 2000].

Analizując wykres a) z powyższego rysunku, zauważyć można, że zarówno stężenia oznaczone w Krakowie jak i na Mace Head mają tendencję spadkową. Krakowskie pomiary odznaczają się jednak nieco większą fluktuacją w czasie, co widać na podstawie trendu. Tempo narostu wyznaczone dwoma różnymi podejściami daje zbliżone rezultaty w stosunku do danych pomiarowych freonu F-11 (tabela F.10, dodatek F). Wyjątek stanowi przedział czasowy 2005-2007 dla pomiarów krakowskich. Dla tego okresu metoda różnicy daje znaczne większe wartości. Następuje wówczas narost stężenia w czasie, spowodowany prawdopodobnie zwiększoną ilością ciepłych budynków mieszkalnych styropianem i uwalnianiem się z niego freonu F-11.



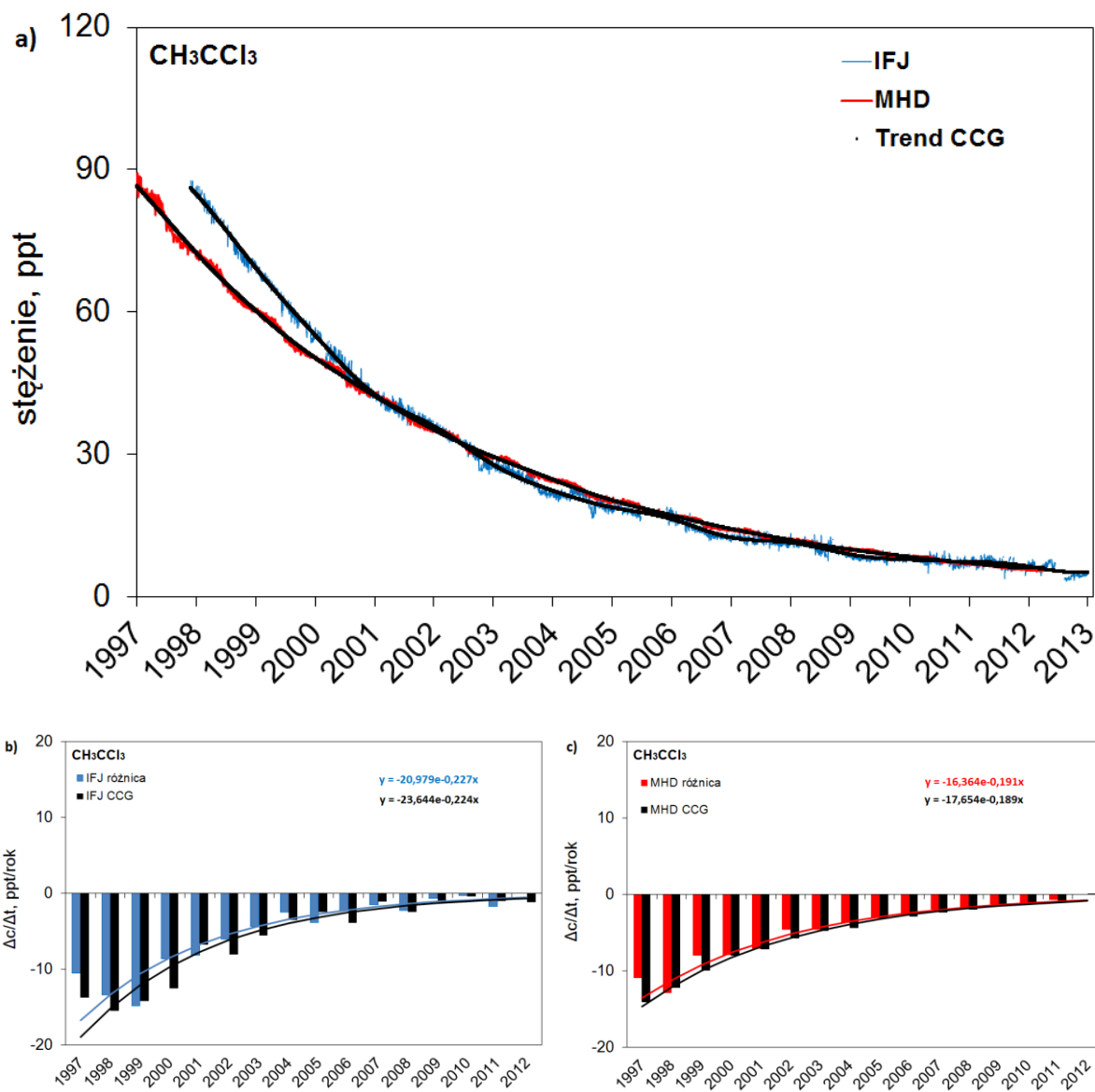
Rys 5. 2. a) Krzywa trendu freonu F-113 dopasowana do wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej dobowych średnich arytmetycznych stacji krakowskiej oraz średnich dobowych ze stacji Mace Head. b) i c) Tempo narostu stężenia w powietrzu freonu F-113 wyznaczone metodą różnic i przy użyciu procedury CCGvu 4.40 z dopasowaniem krzywych tendencji zmian w czasie odpowiednio dla Krakowa i Mace Head [Prinn i inni, 2000].

W odniesieniu do freonu F-113 (rysunek 5.2 a) cały zapis danych można wyraźnie podzielić na dwa okresy tj. przed rokiem 2005 i po tej dacie. Do 2005 obserwowany był trend narastający, a następnie mierzone stężenie atmosferyczne zaczęło stopniowo opadać w czasie. Potwierdzeniem tego są wyznaczone tendencje zamieszczone na wykresie 5.2.b. W 1997 r. dla metody różnicy i CCGvu 4.40 przyjmują one wartości odpowiednio +2,2 ppt/rok oraz +3,1 ppt/rok, natomiast w roku 2012 mają wartości odpowiednio -3,9 ppt/rok oraz -2,1 ppt/rok (tabela F.10, dodatek F). Dla stacji nadmorskiej Mace Head obserwowany jest ciągły, powolny spadek w czasie wartości stężenia atmosferycznego tego związku.



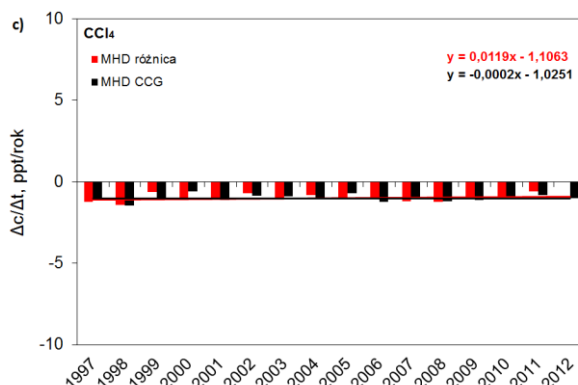
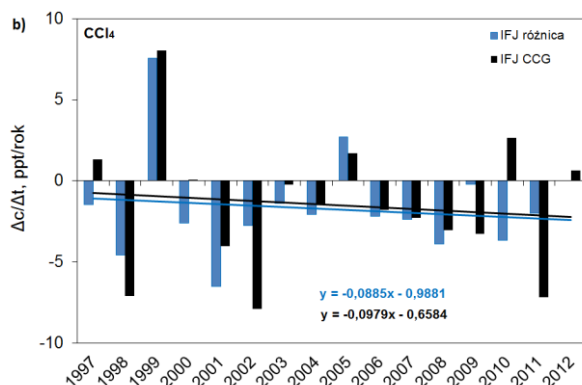
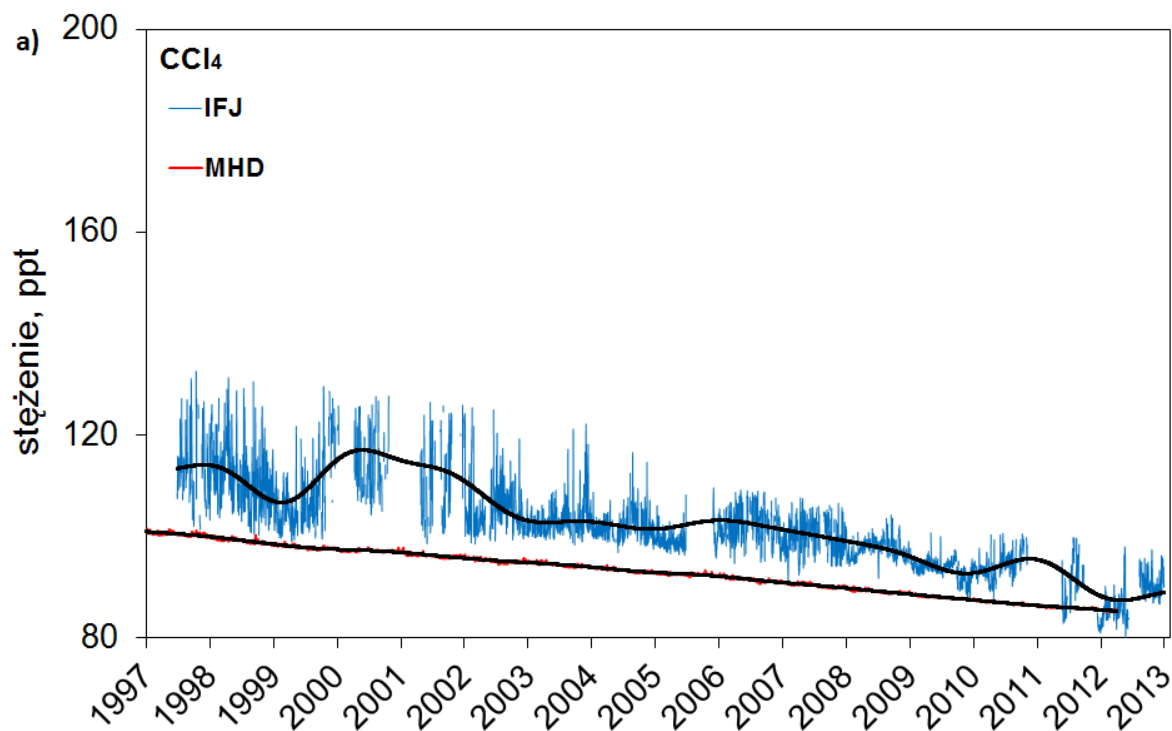
Rys 5. 3. a) Krzywa trendu freonu CHCl_3 dopasowana do wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej dobowych średnich arytmetycznych stacji krakowskiej oraz średnich dobowych ze stacji Mace Head. b) i c) Tempo narostu stężenia w powietrzu freonu CHCl_3 wyznaczone metodą różnic i przy użyciu procedury CCGvu 4.40 z dopasowaniem krzywych tendencji zmian w czasie odpowiednio dla Krakowa i Mace Head [Prinn i inni, 2000].

Patrząc na zapis krakowskiej stacji pomiarowej w porównaniu z nadmorską (Mace Head), wnioskować można, że duże fluktuacje atmosferycznego stężenia tego związku nad kontynentem mają swe pochodzenie w źródłach antropogenicznych. Ze względu na to trend wyznaczony dla krakowskiej stacji pomiarowej ma charakter spadkowy z wartości 1997 r. wynoszącej $-1,0$ ppt/rok do wartości w 2012 r. wynoszącej $-1,7$ ppt/rok (metoda CCGvu 4.40). Dla nadmorskiej stacji Mace Head trend nie ma wyraźnego charakteru, z ew. lekką tendencją wzrostową – wartość trendu 1997 r. wynosi $-0,36$ ppt/rok, a 2012 wynosi $+0,22$ ppt/rok (metoda CCGvu 4.40). Wyniki uzyskane metodą różnicy zamieszczono w tabeli F.10, dodatek F.



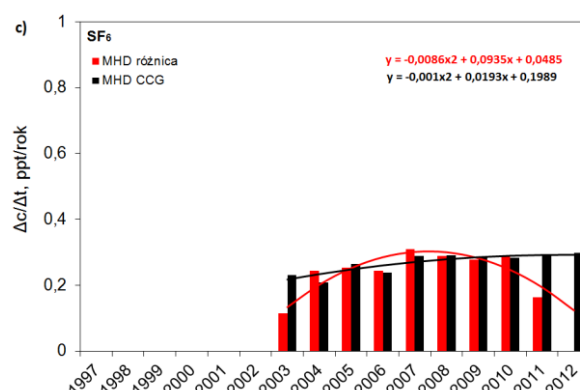
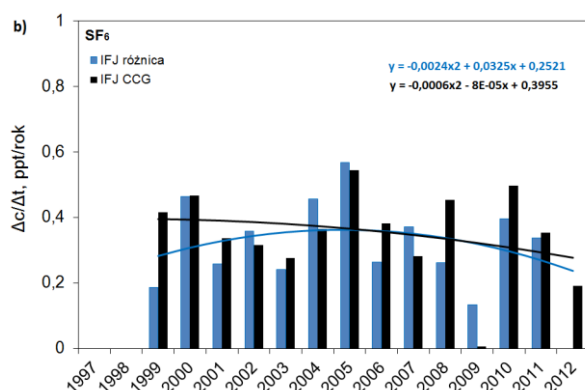
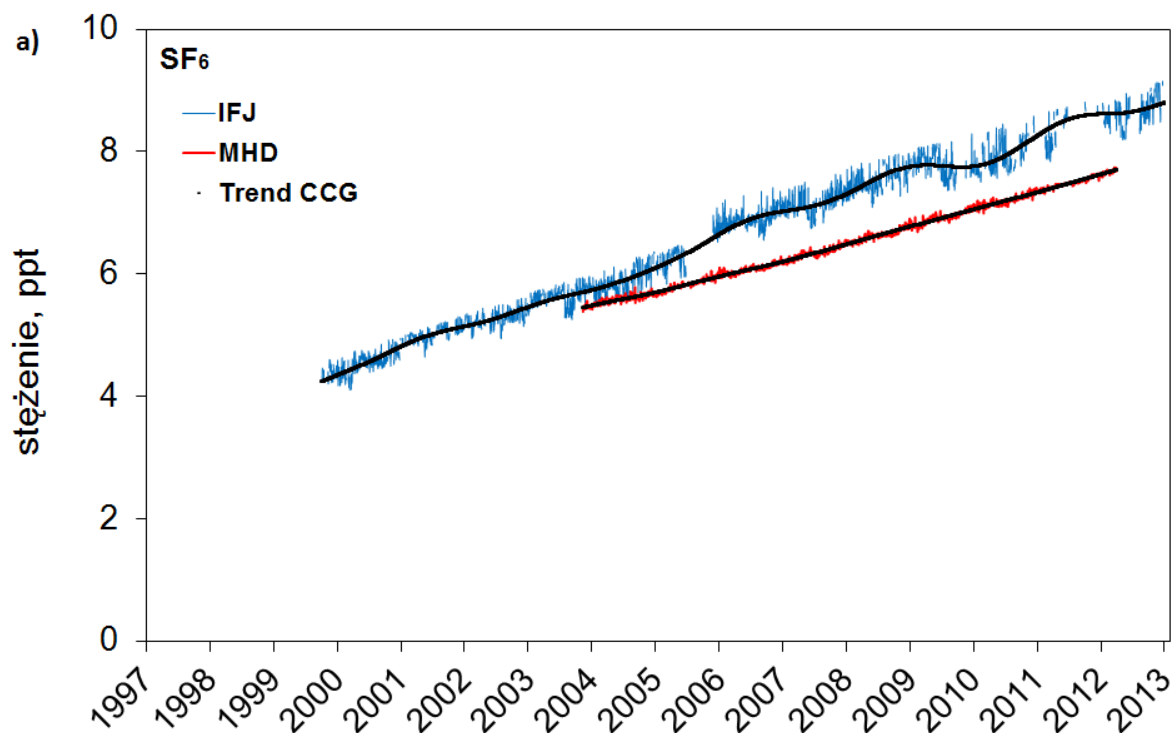
Rys 5. 4. a) Krzywa trendu freonu CH_3CCl_3 dopasowana do wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej dobowych średnich arytmetycznych stacji krakowskiej oraz średnich dobowych ze stacji Mace Head. b) i c) Tempo narostu stężenia w powietrzu freonu CH_3CCl_3 wyznaczone metodą różnic i przy użyciu procedury CCGvu 4.40 z dopasowaniem krzywych tendencji zmian w czasie odpowiednio dla Krakowa i Mace Head [Prinn i inni, 2000].

Metylochloroform (CH_3CCl_3) ze względu na krótki czas życia w atmosferze (rozdział 2.2) wykazuje silny charakter spadkowy w swym trendzie. Jego czas życia wyznaczony dla krakowskiej stacji pomiarowej oraz dla Mace Head na podstawie danych otrzymanych przy pomocy procedury CCGvu 4.40 wynosi w przybliżeniu odpowiednio 4,5 oraz 5,3 lat. Roczne tempo spadku stężenia atmosferycznego, początkowo szybkie (dla Krakowa -18,9 ppt/rok), zwalniało w czasie, aby ostatecznie osiągnąć wartość zmiany bliską zero (-0,7 ppt/rok) - tabela F.10, dodatek F. Jest to dobry przykład działania międzynarodowych regulacji prawnych oraz zaprzestania produkcji i emisji tej substancji do atmosfery.



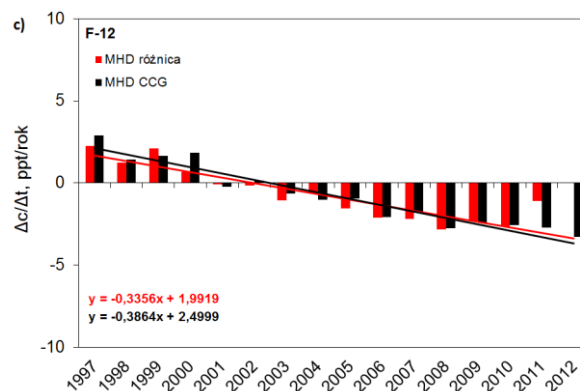
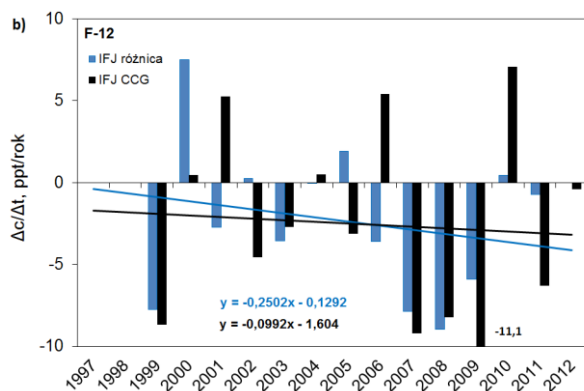
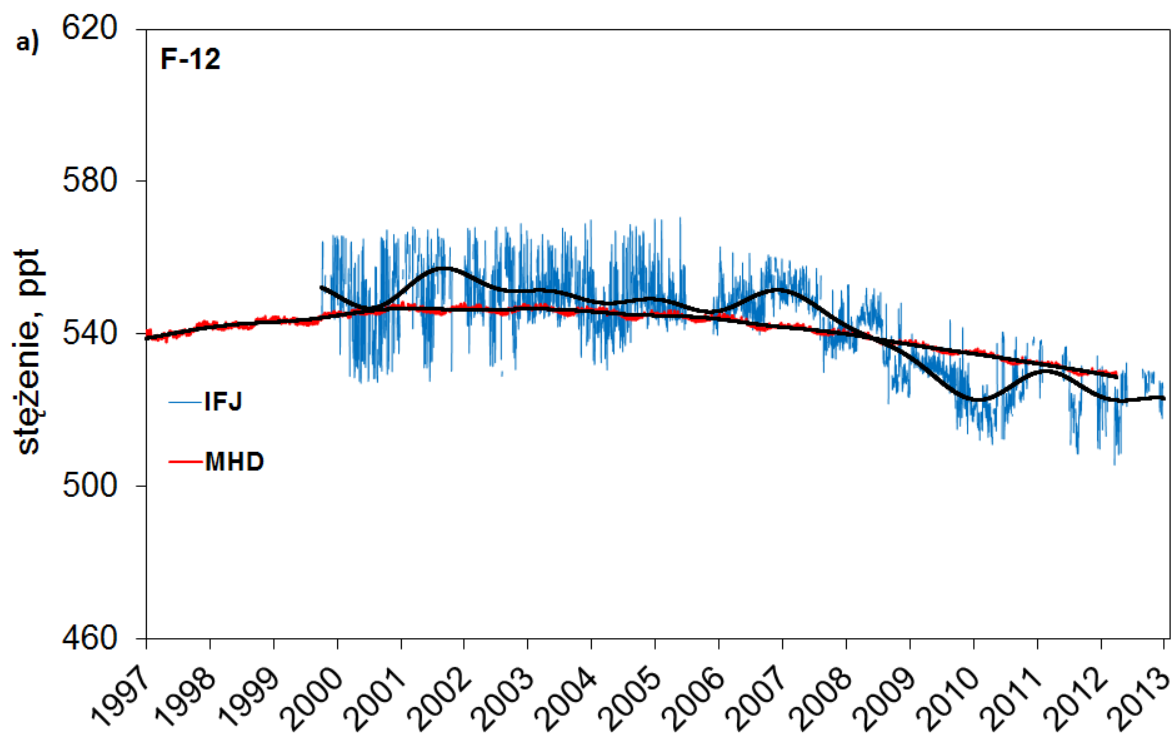
Rys 5. 5. a) Krzywa trendu freonu CCl_4 dopasowana do wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej dobowych średnich arytmetycznych stacji krakowskiej oraz średnich dobowych ze stacji Mace Head. b) i c) Tempo narostu stężenia w powietrzu freonu CCl_4 wyznaczone metodą różnic i przy użyciu procedury CCGvu 4.40 z dopasowaniem krzywych tendencji zmian w czasie odpowiednio dla Krakowa i Mace Head [Prinn i inni, 2000].

Z powyższego rysunku widać, że czterochlorek węgla (CCl_4) ma wyraźny trend spadkowy. Takie zachowanie obserwowane jest zarówno dla stężenia atmosferycznego oznaczanego w Krakowie jak i na Mace Head. Zmniejsza się również wielkość fluktuacji stężenia w czasie (IFJ, wykres a). Dla Krakowa obserwowany jest jednak gwałtowniejszy spadek. W 1997 r. wartość tendencji wynosiła $-0,8$ ppt/rok natomiast w 2012 już $-2,2$ ppt/rok (metoda CCGvu 4.40). Stacja Mace Head natomiast obserwuje jednostajny spadek atmosferycznego stężenia tego związku – w 1997 r. wartość tendencji wynosiła $-1,0$ ppt/rok i w 2012 również $-1,0$ ppt/rok (metoda CCGvu 4.40). Wyniki uzyskane metodą różnicy zamieszczono w tabeli F.10, dodatek F.



Rys 5. 6. a) Krzywa trendu freonu SF₆ dopasowana do wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej dobowych średnich arytmetycznych stacji krakowskiej oraz średnich dobowych ze stacji Mace Head. b) i c) Tempo narostu stężenia w powietrzu freonu SF₆ wyznaczone metodą różnic i przy użyciu procedury CCGvu 4.40 z dopasowaniem krzywych tendencji zmian w czasie odpowiednio dla Krakowa i Mace Head [Prinn i inni, 2000].

Sześćciofluorek siarki (SF₆) jest związkem pochodzenia antropogenicznego o bardzo długim czasie przebywania w atmosferze (rozdział 2.2). Jego stężenie atmosferyczne wciąż narasta w czasie. Obserwowane jest to zarówno przez nadmorską stację Mace Head, jak i przez wewnątrzkontynentalną – krakowską. Na podstawie wykresu b) oraz c) zaobserwować można ciekawą zależność. Otóż po 2005 roku, czyli po wejściu w życie Protokołu z Kioto, tendencja tempa narostu rocznego stężenia atmosferycznego w czasie przyjmuje charakter spadkowy. Metodą różnicy uzyskano następujące wartości dla Krakowa: + 0,28 ppt/rok w 1999 r., +0,36 ppt/rok w 2005 r., +0,24 ppt/rok w 2012 r. oraz dla Mace Head: +0,13 ppt/rok w 2003 r., +0,25 ppt/rok w 2005 r., +0,12 ppt/rok w 2012 r. Może to świadczyć o stopniowym ograniczeniu emisji tego związku, a także przestrzeganiu postanowień Protokołu z Kioto. Wartości wyliczone metodą CCGvu 4.40 zamieszczono w tabeli F.10 w dodatku F.



Rys 5. 7 a) Krzywa trendu freonu F-12 dopasowana do wyselekcjonowanych metodą regresji ważonej dobowych średnich arytmetycznych stacji krakowskiej oraz średnich dobowych ze stacji Mace Head. b) i c) Tempo narostu stężenia w powietrzu freonu F-12 wyznaczone metodą różnic i przy użyciu procedury CCGvu 4.40 z dopasowaniem krzywych tendencji zmian w czasie odpowiednio dla Krakowa i Mace Head [Prinn i inni, 2000].

Z powyższego rysunku zaobserwować można, że stężenie atmosferyczne freonu F-12 narastało w czasie do roku 2002, a następnie zmieniło charakter swojego trendu na opadający. Szczególnie dobrze widoczne jest to na podstawie rocznego tempa narostu stężenia oraz dopasowanych trendów dla stacji nadmorskiej Mace Head. W 1997 r. trend wyznaczony na podstawie danych obliczonych metodą CCGvu 4.40 wynosił +2,1 ppt/rok natomiast w 2012 -3,7 ppt/rok (tabela F.10, dodatek F). W odniesieniu do krakowskich danych obserwujemy podobne zachowanie jak dla stacji Mace Head, z tym, że po roku 2007 widoczny jest znacznie większy, 3-letni, spadek niż dla irlandzkiej stacji pomiarowej. Spowodowane może to być szybszą odpowiedzią obszaru kontynentalnego na zaprzestanie przez kraje europejskie produkcji i emisji tego związku do atmosfery.

Wartości rocznego tempa narostów stężeń związków CFCs i SF₆ obliczone dwoma metodami, tj. różnicy oraz przy pomocy procedury CCGuv 4.40, dla obydwu stacji pomiarowych w dużej mierze są ze sobą zgodne, co widać na podstawie tendencji zamieszczonych na wykresach b) oraz c). Wyjątek stanowi sześćfluorek siarki (SF₆), dla którego metoda różnicy znacznie wyraźniej uwidacznia zmniejszenie tempa wzrostu atmosferycznego stężenia – w 2003 r. dla metody różnicy i procedury CCG vu 4.40 w stosunku do danych z Mace Head tendencja przyjmuje wartość odpowiednio +0,13 ppt/rok oraz +0,22 ppt/rok, w 2005 r. odpowiednio +0,25 ppt/rok i 0,25 ppt/rok, a w 2012 r. odpowiednio +0,12 ppt/rok oraz + 0,29 ppt/rok. Drugim wyjątkiem w odniesieniu do krakowskiej stacji pomiarowej jest chloroform (CHCl₃), dla którego tendencja dopasowana do danych obliczonych na podstawie metody różnicy prezentuje odmienny charakter niż tendencja wyznaczona z danych procedury CCGvu 4.40. W pierwszym przypadku stężenie ma tendencję wzrostową w czasie – w roku 1997 wyznaczona wartość była równa -2,9 ppt/rok, natomiast w 2012 już tylko -0,2 ppt/rok. W drugim przypadku tendencja przyjmuje charakter spadkowy, tj. w 1997 r. jej wartość wynosiła -1,0 ppt/rok, natomiast w 2012 r. -1,7 ppt/rok. Obserwowane różnice mogą głównie występować ze względu na dużą fluktuację danych pomiarowych.

Wyznaczone tendencje rocznego tempa narostu obydwu stacji pomiarowych, poza wspomnianym wcześniej chloroformem, dobrze odzwierciedlają zmiany w czasie stężenia poszczególnych związków oraz oddziaływanie aktów prawnych na produkcję i zużycie regulowanych substancji. Szczególnie dobrze widoczne jest to dla metylochloroformu (CH₃CCl₃), w odniesieniu do obydwu stacji pomiarowych, gdzie obserwowany jest sukcesywny spadek atmosferycznego stężenia tego związku w czasie. Wyznaczona wartość w 1997 r. dla Krakowa oraz Mace Head wynosi odpowiednio -18,9 ppt/rok oraz -14,6 ppt/rok. Ponadto dla sześćfluorku siarki (SF₆) zauważyć można spadek tempa narostu stężenia po roku 2005, czyli daty wprowadzenia Protokołu z Kioto. Widoczne jest to bardziej dla krakowskiej stacji pomiarowej, ze względu na jej usytuowanie wewnątrz kontynentu. Wyznaczone metodą różnicy wartości tendencji w 1997 r., 2005 r. i 2012 wynoszą odpowiednio: +0,28 ppt/rok, +0,36 ppt/rok oraz +0,24 ppt/rok. Wnioskować więc można, że przestrzegane są postanowienia tego porozumienia międzynarodowego.

6. Podsumowanie i wnioski

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza długoterminowej zmienności czasowo-przestrzennej stężenia związków chlorowcowych (CFCs) takich jak F-11, F-12, F-113, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 i SF_6 w powietrzu Polski południowej w latach 1997-2012 oraz analiza wpływu parametrów meteorologicznych na czasowe charakterystyki stężenia tych substancji w atmosferze (głównie w powiązaniu z napływem mas powietrza). Ową korelację przeprowadzono na podstawie klasyfikacji sytuacji synoptycznych dla dorzecza górnej Wisły według Tadeusza Niedźwiedzia. Wymagało to opracowania metody filtracji i klasyfikacji danych pomiarowych związków chlorowcowych i SF_6 otrzymanych w Krakowie w oparciu o metodę regresji ważonej. Aby wybrać zakres selekcji danych ze względu na przynależność do linii bazowej lub zanieczyszczenia, sporządzono 3 scenariusze kryterium filtracji, tj. szerokość linii bazowej ustalona na 3 odchylenia standardowe (3σ) wokół krzywej teoretycznej, 5 odchyleń standardowych (5σ) oraz 9 odchyleń standardowych (9σ). Pierwszy wariant był zbyt rygorystyczny, natomiast ostatni za słabo filtrował zanieczyszczenia. Wybrane zostało zatem pośrednie kryterium jako najbardziej optymalne. Po przeprowadzonej analizie stwierdzić należy jednak, że ze względu na dużą dynamikę zmian stężenia związków chlorowcowych i SF_6 w czasie należy wybierać kryterium filtracji indywidualnie do każdego związku i okresu filtracji.

Po odfiltrowaniu danych i użyciu procedury CCGvu 4.40 dla każdego związku z osobna możliwe było wyznaczenie rocznego tempa narostu. Dla obszaru IFJ PAN, czyli po roku 2005 stężenie większości związków notuje tendencję spadkową stężenia atmosferycznego, tj.: -1,9 ppt/rok F-11, -3,3 ppt/rok F-12, -1,6 ppt/rok F-113, -1,3 ppt/rok CHCl_3 , -1,6 ppt/rok CH_2Cl_2 , -2,0 ppt/rok CCl_4 , za wyjątkiem SF_6 , którego stężenie w powietrzu Krakowa narasta w czasie z prędkością +0,3 ppt/rok. Sporządzono również liczbę przekroczeń tła lokalnego dla poszczególnych związków. Do roku 2001 notowany jest wzrost ilości epizodów przekroczeń linii bazowej. Po 2002 roku następuje znaczna ich redukcja (w stosunku do SF_6 po roku 2005). Prawdopodobnie jest to powiązane z wejściem w życie ustawy o postępowaniu z substancjami zubażającymi warstwę ozonową (1 lipca 2002 r.) oraz Protokołem z Kioto (16.02.2005 r.). Wniosek jaki z tego płynie to, że Polska w pełni zaczęła respektować postanowienia Protokołu Montrealskiego oraz Protokołu z Kioto i pomimo dużej antropopresji aglomeracji krakowskiej możliwe jest oszacowanie skuteczności działania tych aktów prawnych. Dodatkowo obserwowany spadek stężenia w atmosferze związków chlorowcowych silnie niszczących warstwę ozonową pozwala sądzić, że prognozy odbudowy warstwy ozonowej są realne.

Szczegółowa analiza korelacji przekroczeń linii bazowej odrzuconych w procesie filtracji z kierunkiem napływu mas powietrza nad obszar Krakowa pozwala wyciągnąć wniosek, iż większość z tych przekroczeń pochodzi daleko spoza terytorium Krakowa, głównie z obszarów zachodniej Polski i Europy. Część z nich łączy się jednak z występowaniem adwekcji mas powietrza ze wschodu i

południowego wschodu, co może oznaczać narosty spowodowane emisją lokalną (IFJ PAN znajduje się w północno zachodniej części Krakowa). Tego typu rozkład kierunków napływu zanieczyszczeń jest podyktowany rozkładem adwekcji mas powietrza nad Kraków (dodatek E). Dominuje kierunek zachodni W (18,0%) oraz południowo zachodni SW (10,7%), a także południowo wschodni SE (6,9%).

Przeprowadzono szczegółową analizę czasowej zmienności atmosferycznego stężenia związków chlorowcowych (CFCs) i SF₆ od zmian synoptycznych trwających jeden dzień poprzez zmiany miesięczne, sezonowe i roczne, aż po zmiany długoterminowe. Wykorzystanie metody trajektorii wstecznych umożliwiło wyodrębnienie obserwowanych silnych epizodycznych narostów stężeń związków oznaczanych w Krakowie, spowodowanych wystąpieniem zjawisk synoptycznych (np. przejście frontu atmosferycznego) od tych prawdopodobnie spowodowanych emisją w niewielkiej odległości od stacji pomiarowej. Wybrano zatem, dla wszystkich oznaczanych w IFJ PAN związków, najwyższe epizodyczne przekroczenia tła lokalnego o łącznej liczbie 19 punktów i dopasowano do nich indywidualne trajektorie wsteczne sięgające 120 godzin w tył. Na tej podstawie zauważono, że wyodrębnione wysokie stężenia związków chlorowcowych i SF₆ mogły napływać z terytorium Niemiec, Czech i Słowacji. Widoczne jest to dobrze na podstawie epizodu z dnia 18.01.2000 r. dla sześciofluorku siarki (SF₆) o wartości ok. 52 ppt. Początek trajektorii środka masy powietrza znajdował się nad Atlantykiem jednak na bardzo małej wysokości (poniżej 150 m n.p.m.). Ponadto w dzień dotarcia masy powietrza do Krakowa obserwowany był w tym rejonie wiatr o prędkości sięgającej 30 km/h z kierunku zachodniego, zapewniający dosyć dobrą wentylację aglomeracji krakowskiej. Wnioskować można zatem, że zaobserwowany wzrost stężenia dla tego związku nie był powiązany z emisją lokalną. Przykład odwrotny stanowi epizod zarejestrowany w dniach 28-30.08.2007 r. dla freonu F-113 o wartości ok. 349 ppt, dla którego początek trajektorii środka masy powietrza pochodził z Grenlandii i znajdował się wówczas na wysokości 1500 m n.p.m. Masa powietrza przemieszczała się bardzo szybko na wysokości powyżej 500 m n.p.m. Dopiero 6 godni przed przybyciem nad obszar Krakowa środek masy powietrza spadł poniżej 200 m n.p.m. Przy słabej wentylacji tego dnia przypuszczać można zatem że epizodyczne przekroczenie powiązane jest z emisją lokalną.

Podczas realizacji pracy doktorskiej autor otrzymał grant z Narodowego Centrum Nauki (NCN) oraz jego praca była częściowo finansowana z europejskiego grantu InGOS. Dzięki temu możliwe było uzyskanie aktualnego wzorca ze stacji Mace Head (Irlandia). Na jego podstawie dokonano kalibracji wzorca głównego laboratorium IFJ PAN (wzorzec z USA) i zaobserwowano, że stężenie większości oznaczanych w IFJ PAN związków we wzorcu przechowywanym przez dłuższy okres czasu nie jest stabilne. Dla okresu 17 lat przechowywania wzorca stężenia poszczególnych oznaczanych w IFJ PAN związków zmieniły się następująco (w ujęciu procentowym): +15,6% F-11, -11% F-113, -30,9% CHCl₃, -30,2% CH₃CCl₃, -57% CCl₄, +4,4% SF₆, +0,2% F-12 (tabela D.2, dodatek D). Ze względu na to wymagana jest częsta kalibracja zarówno wzorca wtórnego, jak i

pierwotnego laboratorium. Na podstawie rekaliibracji wzorca USA dokonano korekty dotychczasowych danych pomiarowych, uzyskując tym samym stężenia w obecnie używanej na świecie w programie AGAGE skali SIO2005. Dodatkowo w ramach InGOS krakowskie laboratorium pomiarowe zostało włączone w cykliczny obieg butli z gazem referencyjnym, co ma na celu ujednoczenie pomiarów ze wszystkich europejskich stacji badawczych.

Dokonano również porównania danych kontynentalnej, krakowskiej stacji badawczej z analogicznymi wynikami otrzymanymi z nadmorskiej stacji Mace Head w Irlandii, uczestniczącej w światowym programie AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment). Pozwala to na określenie wpływu kontynentalnych źródeł tych gazów na skład niskiej troposfery w centralnej i wschodniej Europie. Zanotowany zapis danych krakowskiej stacji pomiarowej prezentuje wiele przekroczeń tła bazowego oraz charakteryzuje się długimi okresami o podwyższonym stężeniu dla większości mierzonych związków, co odzwierciedla występowanie w przeszłości wielu lokalnych i/lub regionalnych źródeł ich emisji do atmosfery. Pomimo tego trendy zmiany stężenia w czasie poszczególnych związków dla obydwu stacji pomiarowych są do siebie zbliżone.

Do obliczenia zmiany tempa narostów atmosferycznego stężenia poszczególnych związków wykorzystano dwie metody. W pierwszej kolejności zastosowano metodę różnicy bazującej na „grubych” danych w postaci średnich rocznych. Następnie użyto procedurę CCGvu 4.40, która w rezultacie swojego działania daje „growth rate” przypisany do każdej dobowej wartości. Na tej podstawie obliczono arytmetyczne średnie roczne dla tego współczynnika. Dysponując danymi o dobrze określonym zachowaniu i niewielkich fluktuacjach, wykorzystując oba podejścia można otrzymać zbliżone rezultaty. Przykład stanowi zachowanie atmosferycznego stężenia freonu F-113 w odniesieniu do pomiarów ze stacji Mace Head. Wyznaczone wartości rocznej tendencji dla 2005 roku, sporządzone na podstawie funkcji dopasowanej do danych obliczonych dwoma metodami, tj. metody różnicy oraz przy pomocy procedury CCGvu 4.40, są identyczne i wynoszą odpowiednio -0,6 ppt/rok.

Wyznaczone tendencje rocznego tempa narostu („growth rate”) dla Krakowa i Mace Head dobrze odzwierciedlają zmiany stężenia poszczególnych związków. Dobry przykład stanowi zachowanie się w czasie stężenia sześćfluorku siarki (SF_6), dla którego zauważyć można spadek tempa narostu stężenia po roku 2005. Jest to bardziej widoczne dla krakowskiej stacji pomiarowej, ze względu na jej usytuowanie wewnątrz kontynentu, wokół ewentualnych źródeł emisji. Obliczone wartości tendencji na podstawie funkcji dopasowanej do danych wyznaczonych metodą różnicy w 1997 r., 2005 r. i 2012 r. wynoszą odpowiednio: +0,28 ppt/rok, +0,36 ppt/rok oraz +0,24 ppt/rok (tabela F.10, dodatek F). Widoczny jest zatem wyraźny skutek przestrzegania postanowień Protokołu z Kioto regulującego produkcję i zużycie tej substancji.

7. Literatura

- Abramowitz M., Stegun Eds I. A., 1964: *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, National Bureau of Standards, June, USA;
- Andrews J. E., Brimblecombe P., Jickells T. D., Liss P. S., 2000: *Wprowadzenie do chemii środowiska*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa
- Appenzeller C., Begert M., Zenklusen E., Scherrer S. C., 2008: *Monitoring climate at Jungfrauoch in the high Swiss Alpine region*, Science of the Total Environ. 391, 262 – 268;
- Artuso F., Chamard P., Chiavarini S., Sarra A., Meloni D., Piacentino S., Sferlazzo M.D., 2010: *Tropospheric halocompounds and nitrous oxide monitored at a remote site in the Mediterranean*, Atmos. Environ., 44, 4944-4953;
- Auffhammer M., Morzuch B.J., 2005: *Production of Chlorofluorocarbons in Anticipation of the Montreal Protocol*, Environ. Res. Economics 30, 377–391;
- Baran K., 2010: *Ciągły pomiar stężenia gazów cieplarnianych z grupy freonów w powietrzu Krakowa*, praca magisterska, WFiIS AGH, Kraków;
- Barletta B., Meinardi S., Simpson I. J., Rowland F. S., Chan C. Y., Wang X., Zou S., Chan L. J, Blake D. R., 2006: *Ambient halocarbon mixing ratios in 45 Chinese cities*, Atmos. Environ., 40, 7706–7719;
- Bielewski J., 2008: *Filtracja danych pomiarowych stężeń związków halogenopochodnych (CFCs) w oparciu o dane meteorologiczne napływu mas powietrza dla Krakowa*, praca magisterska, WFiIS AGH, Kraków;
- Boeker E., van Grondelle R., 2002: *Fizyka środowiska*, PWN, Warszawa;
- Bokwa A., 2010: *Wieloletnie zmiany struktury mezoklimatu miasta na przykładzie Krakowa*, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Jagielloński;
- Brown A.T., Chipperfield M.P., Boone C., Wilson C., Walker K.A., Bernath B.F., 2011: *Trends in atmospheric halogen containing gases since 2004*, J. of Quant. Spectrosc. Radiat Transfer, 112, 2552–2566;
- Chapman S., 1930: *A theory of upper atmospheric ozone*, Mem. Royal. Meteorol. Soc., 3, 103-125;
- Chan C.Y., Tang J.H., Li Y.S., Chan L.Y., 2006: *Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China*, Atmos. Environ., 40, 7331–7345;
- Chang C., Lai C., Wang C., Liu Y., Shao M., Zhang Y., Wang J., 2008: *Variability of ozone depleting substances as an indication of emissions in the Pearl River Delta, China*, Atmos. Environ., 42, 6973–6981;
- Chmiel M., 2012: *Kontynuacja pomiaru stężenia gazów cieplarnianych z grupy CFCs i SF₆ w powietrzu Krakowa*, praca magisterska, AGH/IFJ PAN, Kraków;

- Chmura Ł., 2009: *Antropogeniczny dwutlenek węgla w atmosferze Krakowa*, praca doktorska, AGH, Kraków;
- Coldiron B. M., 1996: *Ozone Depletion Update*, *Dermatol. Surg.*, 22, 296-299;
- Coquelet C., Richon D., 2007: *Needs of thermodynamic properties measurements and modeling in the frame of new regulations on refrigerants*, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.*, 8(5), 724-733;
- Cox M. L., Sturrock G. A., Fraser P. J., Siems S. T., Krummel P. B., O'Doherty S., 2003: *Regional Sources of Methyl Chloride, Chloroform and Dichloromethane Identified from AGAGE, Observations at Cape Grim, Tasmania, 1998–2000*, *J. of Atmos. Chem.* 45, 79–99;
- Crutzen P. J., 1970: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 96, 320-325;
- Cui J., Sprenger M., Staehelin J., Siegrist A., Kunz M., Henne S., Steinbacher M., 2009: *Impact of stratospheric intrusions and intercontinental transport on ozone at Jungfraujoch in 2005: comparison and validation of two Lagrangian approaches*, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3371–3383;
- Derwent R.G., Simmonds P.G., O'doherty S., Ciais P., Ryall D. B., 1998: *European source strengths and northern hemisphere baseline concentrations of radiatively active trace gases at Mace Head, Ireland*, *Atmos. Environ.*, 32, 21, 3703-3715;
- Derwent R.G., Simmonds P.G., O'doherty S., Ryall D. B., 1998: *The impact of the Montreal Protocol on halocarbon concentrations in northern hemisphere baseline and European air masses at Mace Head, Ireland over a ten year period from 1987-1996*, *Atmos. Environ.*, 32, 21, 3689-3702;
- Derwent R.G., Simmonds P.G., Grealley B.R., O'doherty S., McCulloch A., Manning A., Reimann S., Folini D., Vollmer M.K., 2007: *The phase-in and phase-out of European emissions of HCFC-141b and HCFC-142b under the Montreal Protocol: Evidence from observations at Mace Head, Ireland and Jungfraujoch, Switzerland from 1994 to 2004*, *Atmos. Environ.*, 41, 757–767;
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003: *HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website*. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.
- Dunsea B.L., Steele L.P., Wilson S.R., Fraser P.J., Krummel P.B., 2005: *Trace gas emissions from Melbourne, Australia, based on AGAGE observations at Cape Grim, Tasmania, 1995–2000*, *Atmos. Environ.*, 39, 6334–6344;
- Dyominov I.G., Zadorozhny A.M., 2005: *Greenhouse gases and recovery of the Earth's ozone layer*, *Advances in Space Research*, 35, 1369–1374;
- Dz.U. Nr 52 poz. 537, 2001: *O postępowaniu z substancjami zubożającymi warstwę ozonową*;
- Dz.U.05.203.1684, 2005: *Protokół z Kioto do Ramowej konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu*;
- Fabian P., Borchers R., Leifer L., Subbaraya B. H., Lal S., Boy M., 1996: *Global stratospheric distribution of halocarbons*, *Atmos. Environ.*, Vol. 30, Nos 10/11, 1787-1796;

- Falkowska L., Korzeniewski K., 1998: *Chemia atmosfery*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego;
- Fang X., Wu J., Su S., Han J., Wu y., Shi Y., Wan D., Sun X., Zhang J., Hu J., 2012: *Estimates of major anthropogenic halocarbon emissions from China based on interspecies correlations*, Atmos. Environ., 62, 26-33;
- Forster P. M., Joshi M., 2005: *The Role of halocarbons in the climate change of the troposphere and stratosphere*, Climatic Change, 71, 249–266;
- Gałkowski M., 2010: *Porównanie pomiarów stężenia i składu izotopowego dwutlenku węgla na stacjach Kasprowy Wierch i Śnieżka*, praca magisterska, AGH, Kraków;
- Gareau B. J., 2010: *A critical review of the successful CFC phase-out versus the delayed methyl bromide phase-out in the Montreal Protocol*, Int. Environ. Agreements 10, 209–231;
- Giostra U., Furlani F., Arduini J., Cavab D., Manning A.J., O’Doherty S. J., Reimann S., Maione M., 2011: *The determination of a “regional” atmospheric background mixing ratio for anthropogenic greenhouse gases: A comparison of two independent methods*, Atmos. Environ., 45, 7396-7405;
- Grombik I., 2009: *Opracowanie chromatograficznej metody ciągłego pomiaru stężenia wodoru w powietrzu*, rozprawa doktorska, IFJ PAN, Kraków;
- Hammit J.K., 2000: *Are The Costs of Proposed Environmental Regulations Overestimated? Evidence from the CFC Phaseout*, International Environ. Agreements: Politics, Law and Economics 16: 281–301;
- Haszpra L., Barcza Z., Hidy D., Szilagyi I., Dlugokencky E., Tans P., 2008: *Trends and temporal variations of major greenhouse gases at a rural site in Central Europe*, Atmos. Environ., 42, 8707–8716;
- Hendrick F., Mahieu E., Bodeker G. E., Boersma K. F., Chipperfield M. P., De Maziere M., De Smedt I., Demoulin P., Fayt C., Hermans C., Kreher K., Lejeune B., Pinardi G., Servais C., Stubi R., van der A R., Vernier J.-P., Van Roozendael M., 2012: *Analysis of stratospheric NO₂ trends above Jungfraujoch using ground-based UV-visible, FTIR, and satellite nadir observations*, Atmos. Chem. Phys., 12, 8851–8864;
- IPCC, 2007: *Climate Change - The AR4 Synthesis Report*, Geneva;
- Iribarne J. V., Cho H. –R., 1998: *Fizyka atmosfery*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa;
- Isaksen I.S.A., Granier C., Myhre G., Berntsen T.K., Dalsøren S.B., Gauss M, Klimont Z., Benestad R., Bousquet P., Collins W., Cox T., Eyring V., Fowlern D., Fuzzi S., Joćkel P., Laj P., Lohmann U., Maione M., Monks P., Prevot A.S.H., Raes F., Richter A., Rognerud B., Schulz M., Shindell D., Stevenson D.S., Storelvmo T., Wang W.C., Weele M., Wild M., Wuebbles D., 2009: *Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions*, Atmos. Environ. 43, 5138–5192;
- Jeleń D., 2012: *Antropogeniczny dwutlenek węgla w atmosferze Krakowa*, praca doktorska, AGH, Kraków;
- Kane R.P., 2008: *Is ozone depletion really recovering?*, J. of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 70, 1455– 1459;

- Khan S.A., Chiu G., Dubin J. A., 2009: *Atmospheric Concentration of Chlorofluorocarbons: Addressing the Global Concern with the Longitudinal Bent-Cable Model*, University of Waterloo, Working paper series, April;
- Kim K., Shon Z., Nguyen H., Jeon E., 2011: *A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air*, *Atmos. Environ.*, 45, 1369-1382;
- Kłósek S., 2000: *Ciągłe pomiary stężenia związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa*, praca magisterka, AGH Kraków;
- Kłysik K., Wibig J., Fortuniak K., 2008: *Klimat i bioklimat miast*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego;
- Kozuchowski K., Wibig J., Degirmendźić J., 2006: *Meteorologia i klimatologia*, Wydawnictwo Naukowe PWN;
- Lasa J., 1991: *Ziemska warstwa ozonowa*, raport IFJ nr 1548/AP;
- Lasa J., 2003: *30 lat hipotezy Gai*, IFJ PAN, raport IFJ Nr 1/POP;
- Lasa J., Śliwka I., 2003: *Long-term measurements of the concentrations of halocarbons in an urban area of Kraków, Poland*, *Applied Energy*, 75, 155–163;
- Lasa J., Śliwka I., 2006: *Detektory w chromatografii gazowej i niektóre ich zastosowania w analizach śladowych*, IFJ PAN Kraków, 52-88;
- Laube J. C., 2008: *Determination of the distribution of halocarbons in the tropical upper troposphere and stratosphere*, praca doktorska, Uniwersytet Johann Wolfgang Goethe, Frankfurt;
- Laube J. C., Engel A., 2008: *First atmospheric observations of three chlorofluorocarbons*, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5143–5149;
- Lee B. Chiou C. B., 2007: *The use of CFC-12, CFC-11 and CH₃CCl₃ to trace terrestrial airborne pollutant transport by land–sea breezes*, *Atmos. Environ.*, 41, 3360–3372;
- Lee B. Chiou C. B., 2008: *The relationship of meteorological and anthropogenic factors to time series measurements of CFC-11, CFC-12, and CH₃CCl₃ concentrations in the urban atmosphere*, *Atmos. Environ.*, 42, 7706–7717;
- Leśniok M., Małarzewski Ł., Niedźwiedz T., 2010: *Classification of circulation types for Southern Poland with an application to air pollution concentration in Upper Silesia*, *Physics and Chemistry of the Earth*, 35, 516–522;
- Lim B., Boileau P., Bondukia Y., Amstel A.R., Janssen L.H.J.M., Olivier J.G.J., Kroeze C., 1999: *Improving the quality of national greenhouse gas inventories*, *Environ. Science & Policy* 2, 335-346;
- Lovelock J.E., 1974: *The electrons capture detector. Theory and practice*. *J. Chromatogr.*, 99, 3-12;
- Luken R., Grof T., 2006: *The Montreal Protocol's multilateral fund and sustainable development*, *Ecological Economics* 56, 241– 255;
- Lupikasza E., 2010: *Relationships between occurrence of high precipitation and atmospheric circulation in Poland using different classifications of circulation types*, *Physics and Chemistry of the Earth*, 35, 448–455;

- Maione M., Giostra U., Arduini J., Furlani F., Graziosi F., Lo Vullo E., Bonasoni P., 2013: *Ten years of continuous observations of stratospheric ozone depleting gases at Monte Cimone (Italy) — Comments on the effectiveness of the Montreal Protocol from a regional perspective*, Science of the Total Environ. 445–446, 155–164;
- Mangani F., Maione M., Lattanzi L., Arduini J., 2000: *Atmospheric measurements of the halogenated hydrocarbons involved in global change phenomena*, Atmos. Environ., 34, 5303-5309;
- Manning A. J., Ryall D. B., Derwent R. G., 2003: *Estimating European emissions of ozone-depleting and greenhouse gases using observations and a modeling back-attribution technique*, J. of Environ. Res., 108, D14, 4405;
- Martin I.M., Toroshelidze T., Alves W.E., Mello M.G.S., Gusev AA., Pugacheva G.I., 1999: *Solar cycle and global long term variations of stratospheric ozone*, Adv. Space Res. Vol. 24, No. 5, 665-669;
- McCulloch A., Ashford P., Midgley P.M., 2001: *Historic emissions of fluorotrichloromethane (CFC-11) based on an aircraft survey*, Atmos. Environ., 35, 4387–4397;
- McGovern F. M., Jennings S. G., O'Connor T. C., 1996: *Aerosol and trace gas measurements during the Mace Head experiment*, Atmos. Environ., 30, 22, 3891-3902;
- Ministerstwo Środowiska, 2006: *Poland's Report on Demonstrable Progress under Kyoto Protocol*, Warszawa;
- Molina M.J., Rowland F.S., 1974: *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone*. Nature, 249, 810-812;
- Rowland F.S., Molina M.J., 1975: *The Ozone Question*. Science, 190, 1038;
- Najman J., 2008: *Opracowanie chromatograficznej metody pomiaru stężenia helu w wodach podziemnych dla celów datowania w zagadnieniach hydrologicznych*, praca doktorska, IFJ PAN, Kraków;
- New Directions, 2004: *Stratospheric ozone recovery in a changing atmosphere*, Atmos. Environ., 38, 647–649;
- Nęcki J., 1998: *Ocena emisji gazów cieplarnianych w skali lokalnej i kontynentalnej w oparciu o dane ze stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu*, praca doktorska, WFiS AGH, Kraków;
- Niedzielski J., Gierczak T., 1992: *Dziura ozonowa - przyczyny i następstwa*, PLJ, Warszawa;
- Niedźwiedz T., 1981: *Sytuacje synoptyczne i ich wpływ na zróżnicowanie przestrzenne wybranych elementów klimatu w dorzeczu górnej Wisły*. Rozprawy habilitacyjne UJ: Nr 58.
- Norman C. S., DeCanio S. J., Fan L., 2008: *The Montreal Protocol at 20: Ongoing opportunities for integration with climate protection*, Global Environ. Change 18, 330– 340;
- Nowosad M., 2011: *Wpływ zagospodarowania terenu na klimat lokalny ze szczególnym uwzględnieniem obszarów górskich*, Roczniki bieszczadzkie, 19, 261-272;
- Oberthur S., 2001: *Linkages between the Montreal and Kyoto Protocols Enhancing Synergies between Protecting the Ozone Layer and the Global Climate*, International Environ. Agreements: Politics, Law and Economics 1: 357–377;

- O'Doherty S., Simmonds P.G., Cunnold D.M., Wang H.J., Sturrock G.A., Fraser P.J., Ryall D., Derwent R.G., Weiss R.F., Salamech P., Miller B.R., Prinn R.G., 2001: *In situ chloroform measurements at Advanced Global Atmospheric Gases Experiment atmospheric research stations from 1994 to 1998*. J. Geophys. Res. 106 (D17), 20429-20444.
- Ośródko L., 2010: *Określenie warunków anemologicznych dla obszaru Krakowa na podstawie danych z sieci obserwacyjno pomiarowej IMGW*, raport do umowy nr OKk-342/U/2010 z dnia 19 stycznia 2010 r.
- Philipona P., Durr B., Marty C., Ohmura A., Wild M., 2004: *Radiative forcing - measured at Earth's surface - corroborate the increasing greenhouse effect*, Geophys. Res. Lett., 31, L03202;
- Prinn, R., D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser, and R. Rosen, 1987: *Atmospheric Trends in Methylchloroform and the Global Average for the Hydroxyl Radical*. Science 13 November 1987: Vol. 238. no. 4829, pp. 945 – 950.
- Prinn R.G., Weiss R.F., Fraser P.J., Simmonds P.G., Cunnold D.M., Alyea F.N., O'Doherty S., Salameh P., Miller B.R., Huang J., Wang R.H.J., Hartley D.E., Harth C., Steele L.P., Sturrock G., Midgley P.M., McCulloch A., 2000: *A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE*, J. Geophys. Res. 105(D14), 17751 – 17792.
- Powell R.L., 2002: *CFC phase-out: have we met the challenge?*, J. of Fluorine Chem., 114, 237–250;
- Pusz J., Majcherczyk A., 2003: *Zastosowanie rozkładu Gaussa do filtracji danych pomiarowych dotyczących pomiarów stężeń związków chlorowcowych w obszarzeurbanizowanym*, praca magisterska, AGH Kraków;
- Quin D., 2007: *Decline in the concentrations of chlorofluorocarbons (CFC-11, CFC-12 and CFC-113) in an urban area of Beijing, China*, Atmos. Environ., 41, 8424–8430;
- Rada Ministrów Rzeczypospolitej Polskiej, 2004: *Strategia zarządzania substancjami zubożającymi warstwę ozonową - CFCs, w tym strategia wycofywania substancji CFCs z aerozoli przeciwastmatycznych*, kwiecień, Warszawa;
- Reimann S., Manning A.J., Simmonds P.G., Cunnold D.M., Wang R.H.J., Li J., McCulloch A., Prinn R.G., Huang J., Weiss R.F., Fraser P.J., O'Doherty S., Grealley B.R., Stemmler K., Hill M., Folini D., 2005: *Low European methyl chloroform emissions inferred from long-term atmospheric measurements*, Nature Vol. 433, 506-508;
- Reimann S., Folini D., Vollmer M. K., Uhl S., Buchmann B., Stemmler K., O'Doherty S., 2005: *European emission estimates of halogenated greenhouse gases from continuous measurements at Jungfraujoch*, Switzerland, praca prezentowana na spotkaniu ACCENT w Urbino;
- Reimann S., Vollmer M.K., Folini D., Steinbacher M., Hill M., Buchmann B., Zander R., Mahieu E., 2008: *Observations of long-lived anthropogenic halocarbons at the high-Alpine site of Jungfraujoch (Switzerland) for assessment of trends and European sources*, Science of the Total Environ., 391, 224-231;
- Reizian-Fouley A., Dat Y., Rault S., 1997: *Chlorofluorocarbon CFCs, Potential Alternative HCFCs and HFCs, and Related Chlorinated Compounds: Mass Spectral Study, Part II*, Eotoxicology and Environ. Safety, 36, 197–204;

- Rigby M., Muhle J., Miller B.R., Prinn R.G., Krummel P.B., Steele L.P., Fraser P.J., Salameh P.K., Harth C.M., Weiss R.F., B. Grealley R., O'Doherty S., Simmonds P.G., Vollmer M.K., Reimann S., Kim J., Kim K.-R., Wang H.J., Olivier J.G.J., Dlugokencky E.J., Dutton G.S., Hall B.D., Elkins J.W., 2010: *History of atmospheric SF₆ from 1973 to 2008*, Atmos. Chem. Phys., 10, 10305–10320;
- Rinsland C.P., Goldman A., Mahieu E., Zander R., Chiou L. S., Hannigan J. W., Wood S. W., Elkins J.W., 2005: *Long-term evolution in the tropospheric concentration of chlorofluorocarbon 12 (CCl₂F₂) derived from high-spectral resolution infrared solar absorption spectra: retrieval and comparison with in situ surface measurements*, J. of Quant. Spectrosc. Radiat Transfer, 92, 201–209;
- Robinson A.D., McIntyre J.D., Harris N.R.P., Pyle J.A., Simmonds P.G., Danis F., 2000: *A lightweight balloon-borne gas chromatograph for in situ measurements of atmospheric halocarbons*, Review of Scientific Instruments, Vol. 71, No. 12;
- Roy R., Pratihary A., Narvenkar G., Mochemadkar S., Gauns M., Naqvi S.W., 2011: *The relationship between volatile halocarbons and phytoplankton pigments during a Trichodesmium bloom in the coastal eastern Arabian Sea*, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 95, 110-118;
- Rouil L., 2011: *Nowcasting greenhouse gases emissions using observational in-situ and satellite information*, ETC/ACM Technical Paper 2011/16, Grudzień;
- Różański K., 2001: *Antropogeniczne zmiany klimatu: mit czy rzeczywistość?*, Materiały XXXVI Zjazdu Fizyków Polskich, Toruń;
- Różański K., Korus A., Kuc T., Nęcki J., Zimnoch M., Gorczyca Z., 2003: *Wyznaczenie zmienności stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla, metanu i sześciofluorku siarki dla rejonu Polski i Europy Środkowej*, raport końcowy, Projekt Badawczy Nr. 6P04G 105 20;
- Ryall D.B., Derwent R.G., Manning A.J., Simmonds P.G., O'Doherty S., 2001: *Estimating source regions of European emissions of trace gases from observations at Mace Head*, Atmos. Environ., 35, 2507-2523;
- Santella N., Ho D. T., Schlosser P., Gottlieb E., Munger W. J., Elkins J. W., Dutton G. S., 2012: *Atmospheric variability and emissions of halogenated trace gases near New York City*, Atmos. Environ., 47, 533-540;
- Sas-Bieniarz A., 2003: *Kontynuacja pomiarów stężenia związków chlorowcowych w atmosferze Krakowa*, praca magisterska, AGH Kraków;
- Scherrer S. C., Appenzeller C., Liniger M. A., Schar C., 2005: *European temperature distribution changes in observations and climate change scenarios*, Geophys. Res. Lett., 32, L19705;
- Simmonds P. G., Derwent R. G., McCulloch A., O'Doherty S., Gaudry A., 1996: *Long-term trends in concentration of halocarbons and radiatively active trace gases in Atlantic and European air masses monitored at Mace Head, Ireland from 1987-1994*. Atmos. Environ. 30, 4041- 4063;
- Simmonds P. G., Derwent R. G., O'Doherty S., Ryall D., Steele L. P., Langfelds R. L., Salamech P., Wang H. J., Dimmer C. H., Hudson L. E., 2000: *Continuous high frequency observations of hydrogen at the Mace Head baseline atmospheric monitoring station over the 1994-1998 period*, Geophys. Res., 105, 12,105-12,121;
- Simmonds P.G., Derwent R.G., Manning A.J., O'Doherty S., Spain G., 2010: *Natural chloroform emissions from the blanket peat bogs in the vicinity of Mace Head, Ireland over a 14-year period*, Atmos. Environ., 44, 1284-1291;

- Slaper H., Velders G.J.M., Matthijssen J., 1998: *Ozone depletion and skin cancer incidence: a source risk approach*, J. of Hazard. Materials, 61, 77–84;
- Śliwka I., Lasa J., 1999: *Pomiar stężenia związków chlorowcowych w powietrzu aktywnych w niszczeniu warstwy ozonowej*, X Konferencja Chromatograficzna Nauka – Przemysł pt. „Metody chromatograficzne w analizie żywności i toksykologii”, ISBN 83-227-1441-6, 1-3 września 1999, Lublin;
- Śliwka I., Lasa J., 2002: *Mathematical Methods for Improvement of Precision and Accuracy in Concentration Measurements Based on External Standard*, Chemia Anal., 47, 113.
- Śliwka I., 2003: *Detektor wychwytu elektronów – podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań*, rozprawa habilitacyjna, raport IFJ PAN Nr 1924/AP;
- Śliwka I., Lasa J., Jackowicz-Korczynski M., 2004: *Pomiary stężeń związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa*, Monografie Komitetu Ochrony Środowiska PAN, Monografia nr 25, 107-117;
- Śliwka I., Lasa J., Nowogrodzka D., 2007: *Dziesięć lat (1997-2007) pomiaru stężeń związków chlorowcowych w powietrzu Polski Południowej w świetle postanowień Protokołu Montrealskiego*, Monografie Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH w Krakowie, Nr. 35, ISBN: 83-89772-27-2;
- Śliwka I., Lasa J., Bielewski J., Grombik I., Limanówka D., Rosiek J., 2010: *Long-Term Measurements of CFCs and SF₆ Concentration in Air*, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 19, No. 4, 811-815;
- Stasicka Z., 2001: *Procesy fotochemiczne w środowisku*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków;
- Steinbacher M., Villmer M.K., Buchmann B., Reimann S., 2008: *An evaluation of the current radiative forcing benefit of the Montreal Protocol at the high-Alpine site Jungfraujoch*, Science of the Total Environ., 391, 217-223;
- Stohl A., Seibert P., Arduini J., Eckhardt S., Fraser P., Grealley B. R., Lunder C., Maione M., Muhle J., O'Doherty S., Prinn R. G., Reimann S., Saito T., Schmidbauer N., Simmonds P. G., Vollmer M. K., Weiss R. F., Yokouchi Y., 2009: *An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons*, Atmos. Chem. Phys., 9, 1597–1620;
- Szczygłowski P., 2007: *Ocena przydatności wybranych modeli gaussowskich w obliczeniach stanu zanieczyszczeń powietrza*, praca doktorska, AGH, Kraków;
- Tanada S., Kawasaki N., Nakamura T., Abe I., 1996: *Decomposition Degree of Chlorofluorocarbon (CFC) and CFC Replacements during Recovery with Surface-Modified Activated Carbon*, J. of Colloid and Interface Science, 177, 329–334;
- Thoning K.W., Tans P.P., Komhyr W.D., 1989: *Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985*, J. Geophys. Res., 94, 8549 – 8565;
- UN, 1998: *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*
- UNEP, 2009: *Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*;

- UNEP, 2009: *Handbook for the Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer*;
- UNFCCC, 2008: *Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amount*;
- VijayaVenkataRamana S., Iniyamb S., Goic R., 2012: *A review of climate change, mitigation and adaptation*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 878– 897;
- Walasek B., 1998: *Standaryzacja i ilościowe pomiary związków chlorowcowych w powietrzu*, praca magisterska, WFiIS AGH, Kraków;
- Wang J. L., Chang C. J., Lin Y. H., 1998: *Concentration distributions of anthropogenic halocarbons over a metropolitan area*, Chemosphere, 36, 10, 2391-2400;
- Wang C. H., Chianga S. W., Wang J. L., 2010: *Simultaneous analysis of atmospheric halocarbons and non-methane hydrocarbons using two-dimensional gas chromatography*, J. of Chromatography A, 1217, 353–358;
- Wan D., Xu J., Zhang J., Tong X. Hu J., 2009: *Historical and projected emissions of major halocarbons in China*, Atmos. Environ., 43, 5822–5829;
- Winter-Sorkina R., 2001: *Impact of ozone layer depletion I: ozone depletion climatology*, Atmos. Environ., 35, 1609-1614;
- Winter-Sorkina R., 2001: *Impact of ozone layer depletion II: changes in photodissociation rates and tropospheric composition*, Atmos. Environ., 35, 1615-1625;
- WMO, 2007: *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 50, Geneva;
- WMO/IGAC, 2007: *Impacts of Megacities on Air Pollution and Climate*, GAW Report No. 205, Geneva;
- WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2010: *The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2009*, Nr 6, 24 Listopad;
- WMO/UNEP, 2010: *Scientific Assessment of Ozone Depletion*, Executive Summary;
- Woodcock A., 2009: *The Montreal Protocol: getting over the finishing line?*, School of Translational Medicine, University of Manchester Vol. 373, February 28;
- Wysowski D. K., Swann J., 2002: *Use of inhalant medications with and without chlorofluorocarbon propellants in the United States, 1996-2000*, J. Allergy Clin. Immunol. 7;
- Zander R., Mahieu E., Demoulin P., Duchatelet P., Roland G., Servais C., Mazière M. De, Reimann S., Rinsland C.P., 2008: *Our changing atmosphere: Evidence based on long-term infrared solar observations at the Jungfraujoch since 1950*, Science of the Total Environ., 391, 184-195;
- Zhang F., Zhou L., Yaoa B., Vollmer M.K., Grealley B.R., Simmonds P.G., Reimann S., Stordal F., Maione M., Xu L., Zhang X., 2010: *Analysis of 3-year observations of CFC-11, CFC-12 and CFC-113 from a semi-rural site in China*, Atmos. Environ., 44, 4454-4462;

Strony internetowe:

<http://agage.eas.gatech.edu/>

<http://cdiac.ornl.gov/>

<http://www.noaa.gov/>

<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>

<http://www.imgw.pl/>

<http://klimat.wnoz.us.edu.pl/>

<http://www.unfccc.int/>

<http://www.restek.com/>

<http://www.ingos-infrastructure.eu/>

<http://www.macehead.org/>

<http://mapa.zumi.pl/krakow/>

<http://www.epa.gov/>

<https://maps.google.com/>

<http://www.sciaga.pl/>

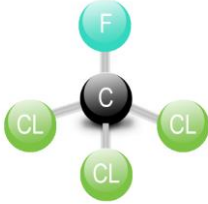
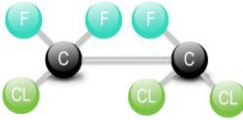
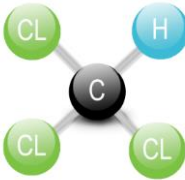
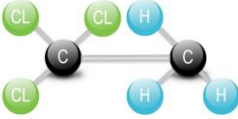
<http://wiedzaizycie.pl/>

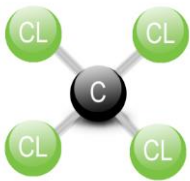
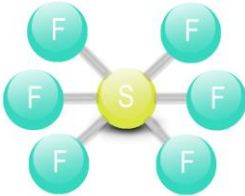
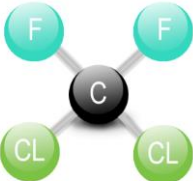
<http://www.linde-gaz.pl/>

DODATEK A. Przegląd własności badanych związków

W laboratorium Zakładu Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN mierzone jest atmosferyczne stężenie sześciu związków chlorowcowych (CFCs) i sześćiofluorku siarki (SF_6). Są grupą zanieczyszczeń, których znaczny ułamek wyprodukowanej masy ulatnia się do atmosfery i jest to nieuchronny skutek sposobu ich wykorzystania. W tabeli A.1 przedstawiono schematy strukturalne oraz podstawowe cechy fizykochemiczne poszczególnych substancji.

Tabela A. 1. Schematy strukturalne i podstawowe cechy fizykochemiczne oznaczonych związków [www.linde-gaz.pl; Bielewski 2008, <http://wiedzaizycie.pl>].

Nazwa (wzór chemiczny)	Schemat strukturalny	Właściwości
F-11 (CFCl_3)		Wygląd: ciecz bezbarwna Rozpuszczalność w wodzie: 1,1 g/l Temperatura topnienia: -111°C Temperatura wrzenia: 24°C Temperatura zapłonu: niepalny Zastosowanie: czynnik chłodniczy, spienianie tworzyw sztucznych
F-113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$)		Wygląd: ciecz bezbarwna Rozpuszczalność w wodzie: 0,17 g/l Temperatura topnienia: -35°C Temperatura wrzenia: 47.7°C Temperatura zapłonu: niepalny Zastosowanie: środek odtłuszczający przy produkcji podzespołów elektronicznych, w pralniach chemicznych
Chloroform (CHCl_3)		Wygląd: ciecz bezbarwna Rozpuszczalność w wodzie: 7,95 g/l Temperatura topnienia: -63°C Temperatura wrzenia: 60°C Temperatura zapłonu: niepalny Zastosowanie: jako rozpuszczalnik np. przy syntezie białek, analizach środowiskowych, w medycynie do wprowadzenia w stan narkozy i jako środek przeciwwymiotny
Metylochloroform (CH_2Cl_2)		Wygląd: ciecz bezbarwna Rozpuszczalność w wodzie: nierozpuszczalny Temperatura topnienia: -33°C Temperatura wrzenia: 74°C Temperatura zapłonu: niepalny Zastosowanie: jako rozpuszczalnik tłuszczów, wosków, naturalnych żywic i alkaloidów oraz wielu innych materiałów organicznych

<p>czterochlorek węgla (CCl₄)</p>		<p><i>Wygląd:</i> ciecz bezbarwna <i>Rozpuszczalność w wodzie:</i> 0,8 g/l <i>Temperatura topnienia:</i> -23°C <i>Temperatura wrzenia:</i> 77°C <i>Temperatura zapłonu:</i> niepalny <i>Zastosowanie:</i> jako tani rozpuszczalnik do farb i klejów, dodatek do środków czystości</p>
<p>sześciofluorek siarki (SF₆)</p>		<p><i>Wygląd:</i> bezbarwny i bezwonny gaz <i>Rozpuszczalność w wodzie:</i> 0,03 g/l <i>Temperatura topnienia:</i> -50°C <i>Temperatura wrzenia:</i> -63°C <i>Temperatura zapłonu:</i> niepalny <i>Zastosowanie:</i> jako gaz izolacyjny w rozdzielniach i przełącznikach wysokiego napięcia</p>
<p>F-12 (CF₂Cl₂)</p>		<p><i>Wygląd:</i> bezbarwny gaz <i>Rozpuszczalność w wodzie:</i> 0,28 g/l <i>Temperatura topnienia:</i> -158°C <i>Temperatura wrzenia:</i> -29,8°C <i>Temperatura zapłonu:</i> niepalny <i>Zastosowanie:</i> czynnik chłodniczy, środek napędowy w aerozolu</p>

DODATEK B. Opis działania chromatograficznego układu pomiarowego

Schemat układu pomiarowego zaprezentowano w rozdziale 3. Cały układ pomiarowy sterowany jest przy pomocy komputera. W nim zamontowana jest karta analogowo cyfrowa 39500 A/D Interface Board za pomocą, której sygnał pochodzący z detektorów D (ECD) rejestrowany jest przez komputer. Dzięki niej odbywa się także sterowanie pracą zaworów elektromagnetycznych w ustalonym cyklu czasowym.

Pomiar związków chlorowcowych i SF₆ jest automatycznym procesem cyklicznym, zaprogramowanym odpowiednią sekwencją pomiarową, sterowaną przez zainstalowany na komputerze program ChemStation. Przed rozpoczęciem właściwego pomiaru są podejmowane czynności wstępne, wprowadzające zawory w stan gotowości. Opis sekwencji pomiarowej został przedstawiony w tabeli B.1. Czasy podane w tabeli zostały spisane z Time Table Events programu ChemaStation.

Tabela B. 1. Opis sekwencji pomiarowej.

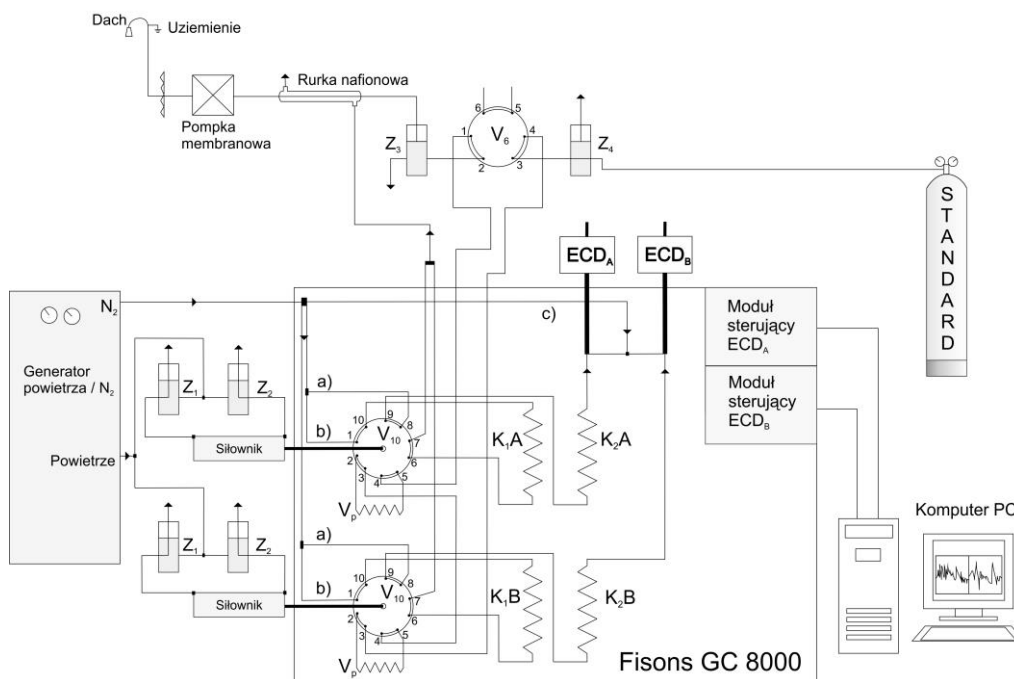
Czas włączenia zaworów [min]	Nr. zaworu	Opis wykonywanych czynności
-2,20	4	Zawór elektromagnetyczny w stanie, w którym powietrze ze wzorca wpływa do układu i napełniane są pętle dozujące
-0,20	4	Zawór elektromagnetyczny w stanie bez napięciowym, w którym powietrze ze wzorca nie napełnia pętli dozujących
0	2	Zawór elektromagnetyczny przełącza przy pomocy siłownika pneumatycznego (uruchamianego powietrzem z generatora N ₂) zawór V ₁₀ w stan analizy – dozowanie powietrza ze wzorca
0,10		Wszystkie zawory elektromagnetyczne są w stanach bez napięciowych
2,65	1	Impuls napięcia podany na zawór elektromagnetyczny powoduje przełączenie zaworu V ₁₀ w stan „back-flush”
2,75		Stan „back-flush”, wszystkie zawory elektromagnetyczne są w stanach bez napięciowych
25,70	3	Zawór elektromagnetyczny w stanie, w którym powietrze badane wpływa do układu i napełniane są pętle dozujące
27,90	3	Zawór elektromagnetyczny w stanie bez napięciowym, w którym powietrze badane nie napełnia pętli dozujących

28,10	2	Zawór elektromagnetyczny przełącza przy pomocy siłownika pneumatycznego (uruchamianego powietrzem z generatora N ₂) zawór V ₁₀ w stan analizy – dozowanie powietrza badanego
28,20		Wszystkie zawory elektromagnetyczne są w stanach bez napięciowych
30,75	1	Impuls napięcia podany na zawór elektromagnetyczny powoduje przełączenie zaworu V ₁₀ w stan „back-flush”
30,85		Stan „back-flush”, wszystkie zawory elektromagnetyczne są w stanach bez napięciowych
57,80	4	Przygotowanie do ponownej sekwencji, kolejna godzina pomiarowa

Aparatura pracuje w następujących kolejno po sobie analizach próbki wzorca i powietrza zasysanego z punktu poboru usytuowanego na dachu budynku laboratorium. Sekwencja trwa godzinę, przy czym pierwsze pół godziny dotyczy analizy wzorca, natomiast drugie pół godziny analizy próbki powietrza. W konsekwencji tak ustalonego cyklu pomiarowego, każdego dnia otrzymujemy 24 wartości stężeń dla wszystkich omawianych związków. Materiał zbierany jest, co 10 dni, kopiowany na dodatkowy komputer i systematycznie poddawany procesowi całkowania. Wyniki tego procesu zapisywane są w odpowiednim arkuszu kalkulacyjnym programu MS Excel. Ostatnim etapem obliczeniowym jest wyznaczenie wartości stężeń dla każdego z analizowanych 7 związków. Obliczenia te przeprowadza się z wykorzystaniem metody 5-cio punktowej interpolacji Lagrange’a [Śliwka i Lasa, 2002]. Poniżej przedstawiono dwa główne stany pracy układu pomiarowego:

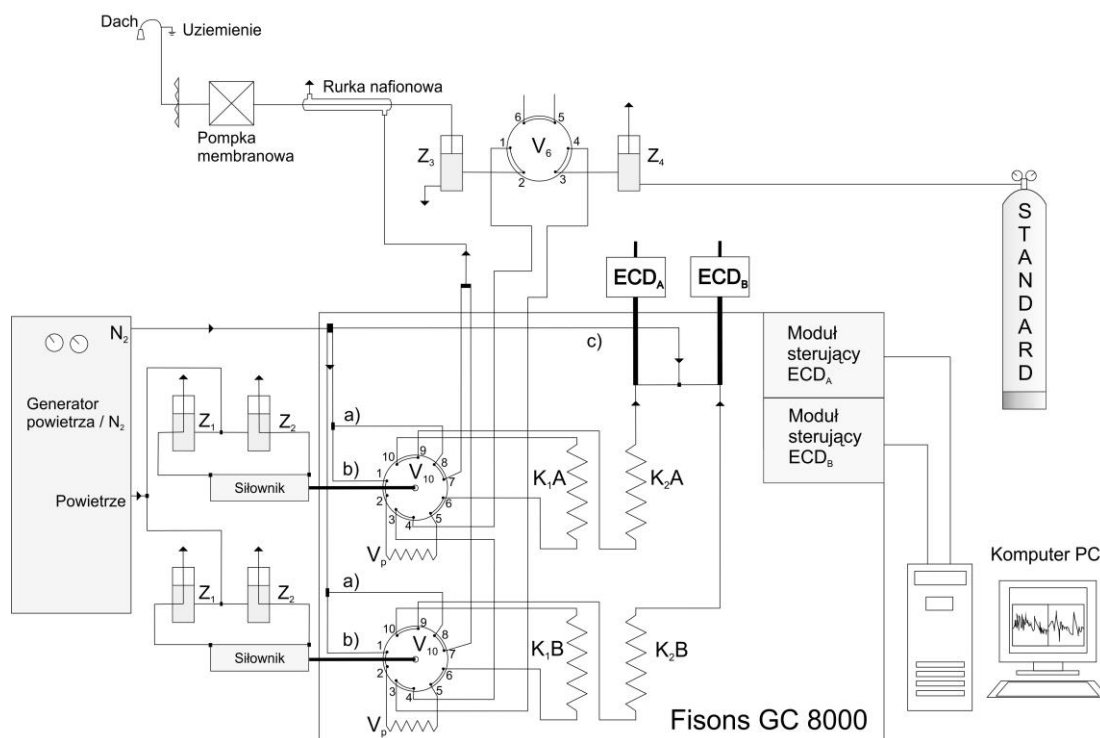
1) Analiza wzorca

Powietrze z butli ze sprężonym powietrzem (wzorec wtórny SW) płynie przez zawór elektromagnetyczny Z₄ do zaworu sześciopiętowego V₆ wlotem 3, a następnie wylotem 4 płynie dalej do dziesięciopiętowego zaworu V₁₀ pierwszego toru pomiarowego (rysunek B.1). Przechodząc przez wlot 3 i 2 przepłukuje pierwszą pętlę dozującą V_p, a następnie przez zawór 5 i 4 trafia do szeregowo połączonych zaworów dziesięciopiętowego V₁₀ drugiego toru pomiarowego. Tam również przechodzi przez wlot 3 i 2 przepłukując pętlę dozującą V_p. Wlotem 5 i 4 przemieszcza się dalej do zaworu sześciopiętowego V₆ (wlot 1) i opuszcza układ wylotem 2 oraz zaworem elektromagnetycznym Z₃.



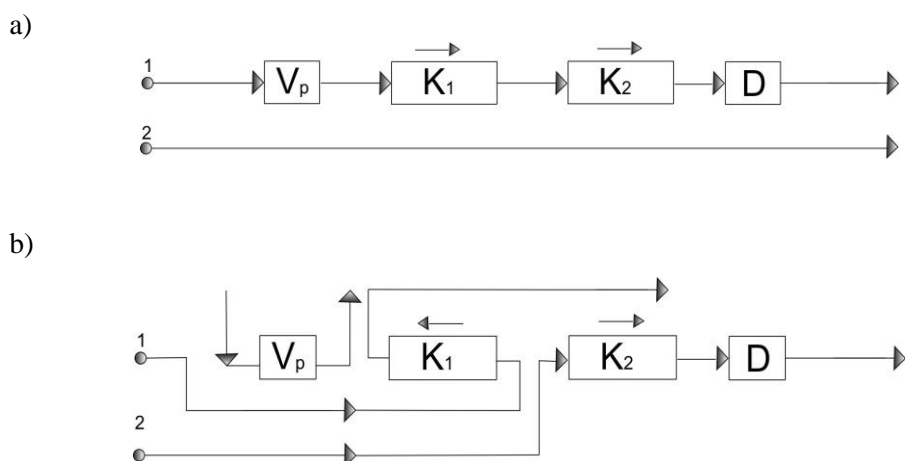
Rys B. 1. Schemat połączeń gazowych w układzie pomiarowym podczas przepływu powietrza ze wzorca.

Takie połączenia gazowe w układzie trwają do momentu rozpoczęcia analizy chromatograficznej powietrza pochodzącego ze wzorca wtórnego [Walasek, 1998]. W tym momencie podawany jest impuls napięcia na elektromagnetyczne zawory Z_2 obu torów pomiarowych, które z kolei przełączając przy pomocy siłownika pneumatycznego zawór V_{10} ustalają w stan analizy (tzw. dozowanie powietrza ze wzorca). Gaz nośny pochodzący z generatora azotu N_2 , przepływa linią b) do wlotu 1 zaworów dziesięciodrożnych V_{10} i wypłukuje powietrze wzorca z pętli dozującej V_p , a następnie wlotami 5 i 6 dostają się do kolumny wstępnej K_{1A} i K_{1B} obu torów pomiarowych (rysunek B.2). Po przejściu kolumn wstępnych, poprzez wloty 9 i 10 zaworu dziesięciodrożnego V_{10} wpływa do kolumn właściwych K_{2A} i K_{2B} , a następnie do detektorów, których sygnały rejestrowane są przez komputer. Cała linia połączeń wykonana jest szeregowo. W tym samym czasie gaz nośny poprzez linię a) dostaje się do zaworów dziesięciodrożnych i wlotami 8 i 7 podawany jest do wtórnego obiegu, czyli do rurki nafionowej. Celem tego zabiegu jest usuwanie pary wodnej z powietrza pobieranego z dachu budynku laboratorium.

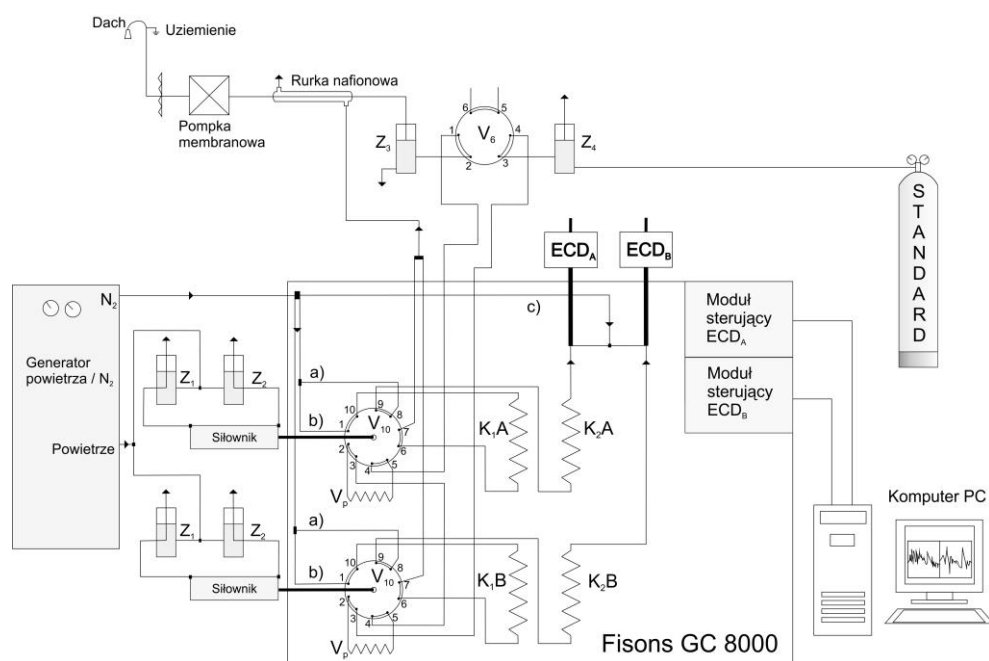


Rys B. 2. Schemat połączeń gazowych w układzie pomiarowym podczas analizy powietrza ze wzorca i próbki.

W następnej kolejności podawane jest napięcie elektryczne na zawory Z_1 , powodując przełączenie zaworu dziesięciodroźnego V_{10} do stanu „bask-flush” (rysunek B.4). Tym razem gaz nośny płynący linią b) wpływa do zaworów dziesięciodroźnych V_{10} wlotem 1 i wylotem 10, przechodzi przez kolumny wstępne K_1 obu torów pomiarowych, a następnie realizując wloty 6 i 7 wychodzi do wtórnego obiegu tzn. przepłukuje rurkę nafionową. W tym samym czasie azot linii a) wpływa do zaworów dziesięciodroźnych wlotem 8, a następnie wylotem 9 przedostaje się do kolumn właściwych K_2 obu torów pomiarowych, wypłukując składniki powietrza wzorca tam się znajdujących i na końcu wpada do detektorów ECD. W takim schemacie połączeń kolumny wstępne K_1 nie są połączone szeregowo z pozostałymi elementami układu. Przepływ gazu nośnego w kolumnach K_1 jest przeciwny do tego z kolumn K_2 . Powoduje to, że cięższe węglowodory, wolniej rozdzielające się na kolumnach K_1 , są tam zatrzymane i wydalone z układu. Jest to idea działania systemu „bask-flush”, co schematycznie przedstawione zostało na rysunku A.3b. Taki stan trwa do momentu analizy nieznannej próbki powietrza.



Rys B. 3. Schematyczne przedstawienie idei „back-flush” kolumn chromatograficznych: a) analiza - przepływ gazu przez wszystkie elementy układu pomiarowego poprzez ich szeregowe połączenie, b) „back-flush” – system pracy układu pomiarowego pozwalający na skrócenie czasu analizy próbek powietrza oraz wykonywanie długoczasowych analiz. Następuje wsteczny przepływ gazu w kolumnie K₁, brak szeregowego połączenia elementów.

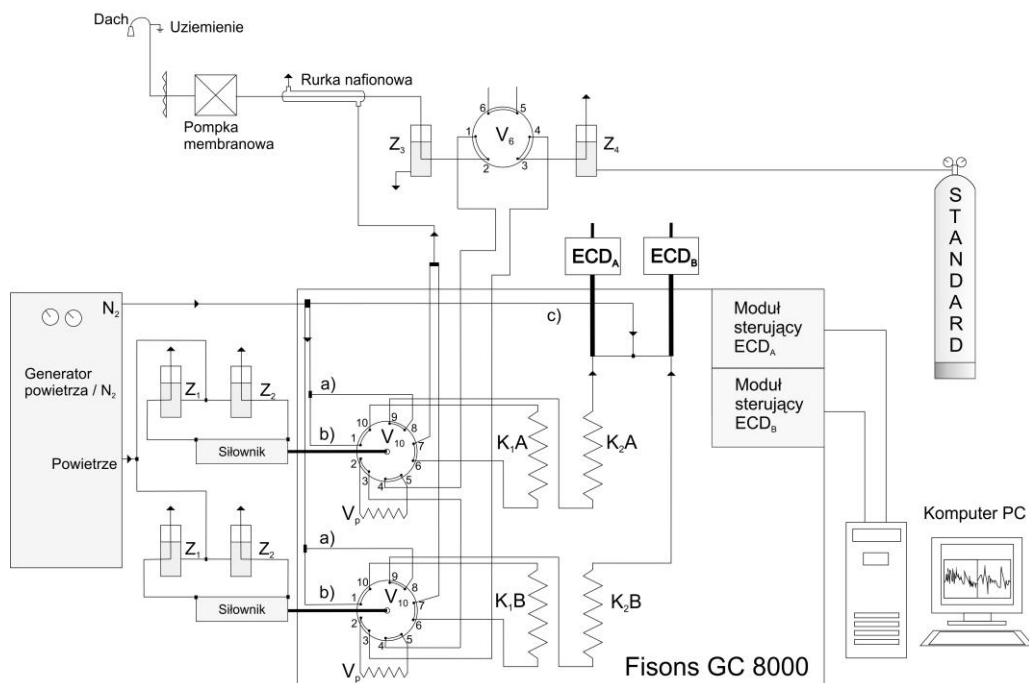


Rys B. 4. Schemat połączeń gazowych w układzie podczas zastosowania „back-flush”.

2) Analiza próbki powietrza

Nieznana próbka powietrza atmosferycznego pobierana jest z dachu budynku laboratorium Zakładu Fizykochemii Ekosystemów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN przy pomocy pompki membranowej. Tak zassane powietrze przepływa w pierwszej kolejności przez rurkę nafionową (dzięki temu usuwana jest para wodna z badanej próbki powietrza poprzez przepłukiwanie rurki gazem opuszczającym chromatograf), następnie przez zawór elektromagnetyczny Z₃, trafiając do wlotu 2 zaworu sześciopiętrowego V₆ i poprzez wylot 1 trafia do wlot 4 pierwszego zaworu dziesięciopiętrowego V₁₀. Następnie powietrze poprzez wylot 5 tego samego zaworu V₁₀ przepłukuje

pętlę dozującą V_p i poprzez wloty 2 i 3 przepływa do drugiego, połączonego szeregowo zaworu dziesięciodroźnego V_{10} . Tam jest analogiczna sytuacja, tzn. poprzez wloty 4 i 5 przepłukiwana jest pętla dozująca V_p , a następnie realizując połączenie 2 i 3 tafia do wlotu 4 zaworu sześciodroźnego V_6 i wylotem 3 oraz zawór elektromagnetyczny Z_4 opuszcza układ pomiarowy.



Rys B. 5. Schemat połączeń gazowych w układzie pomiarowym podczas przepływu analizowanego powietrza.

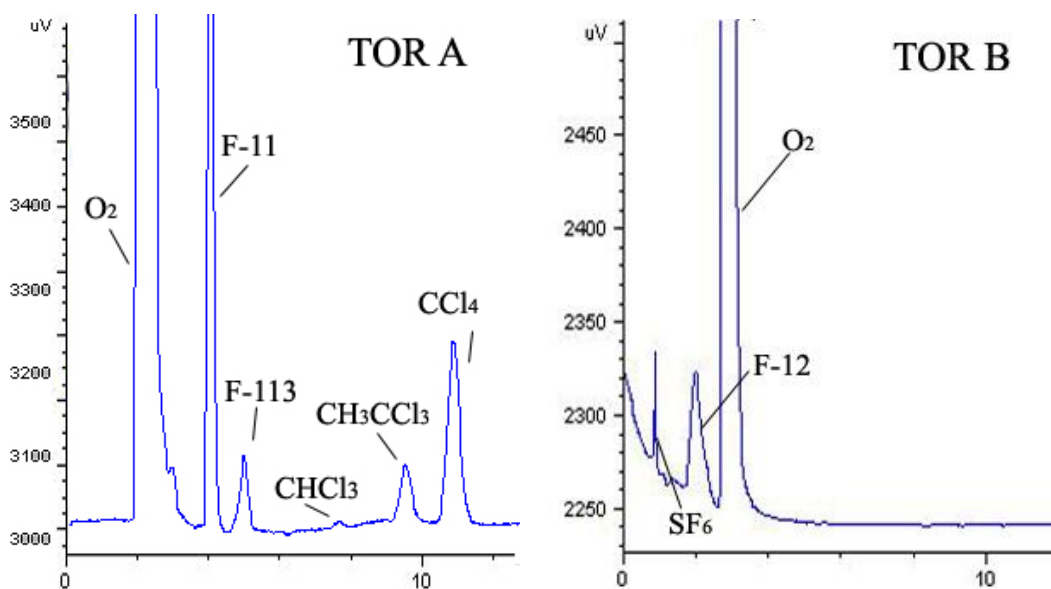
Takie połączenia gazowe w układzie pomiarowym trwają do momentu rozpoczęcia analizy nieznanej próbki powietrza atmosferycznego. W tym momencie podawany jest impuls napięcia elektrycznego na zawory elektromagnetyczne Z_2 obu torów pomiarowych, co przełącza zawór V_{10} w stan analizy próbki powietrza (rysunek B.5). Z punktu widzenia stanu układu sytuacja jest analogiczna jak dla analizy powietrza wzorca wtórnego, z tą różnicą, że w pętlach dozujących V_p znajduje się nieznana próbka powietrza atmosferycznego. Podobnie jak dla wzorca, po pewnym czasie, podawany jest impuls napięcia na zawory elektromagnetyczne Z_1 , przełączając tym samym zawór V_{10} w pozycję „back-flush” (rysunek B.4).

DODATEK C. Oprogramowanie sterujące układem pomiarowym

Układ pomiarowy jest sterowany komputerowo z wykorzystaniem platformy chromatograficznej ChemStation firmy Agilent Technologies. Oprogramowanie to pozwala zarówno na rejestrację sygnału chromatograficznego pochodzącego z detektorów, jak również na przeprowadzany później proces analizy/całkowania zebranego materiału.

C.1. Praca programu w trybie online

W trakcie codziennych długoterminowych pomiarów związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu Krakowa oprogramowanie chromatograficzne ChemStation pracuje w trybie online. Tryb online oznacza sterowanie w czasie rzeczywistym pracą układu chromatograficznego, tj. w odpowiednio zdefiniowanej kolejności czasowej przełączanie zaworów elektromagnetycznych odpowiedzialnych zarówno za napełnianie pętli dozującej, jak i dozowanie próbki na kolumny i back-flush (tabela sekwencji pomiarowej oraz schemat układu pomiarowego znajdują się w rozdziale 3). Dzieje się to poprzez przetwornik analogowo–cyfrowy podłączony do portu szeregowego komputera PC. Dzięki niemu możliwe jest również zbieranie i rejestrowanie na bieżąco informacji pochodzących z detektorów wychwyty elektronów oraz bieżącą wizualizację sygnałów detektorów w postaci chromatogramów (rysunek C.1).



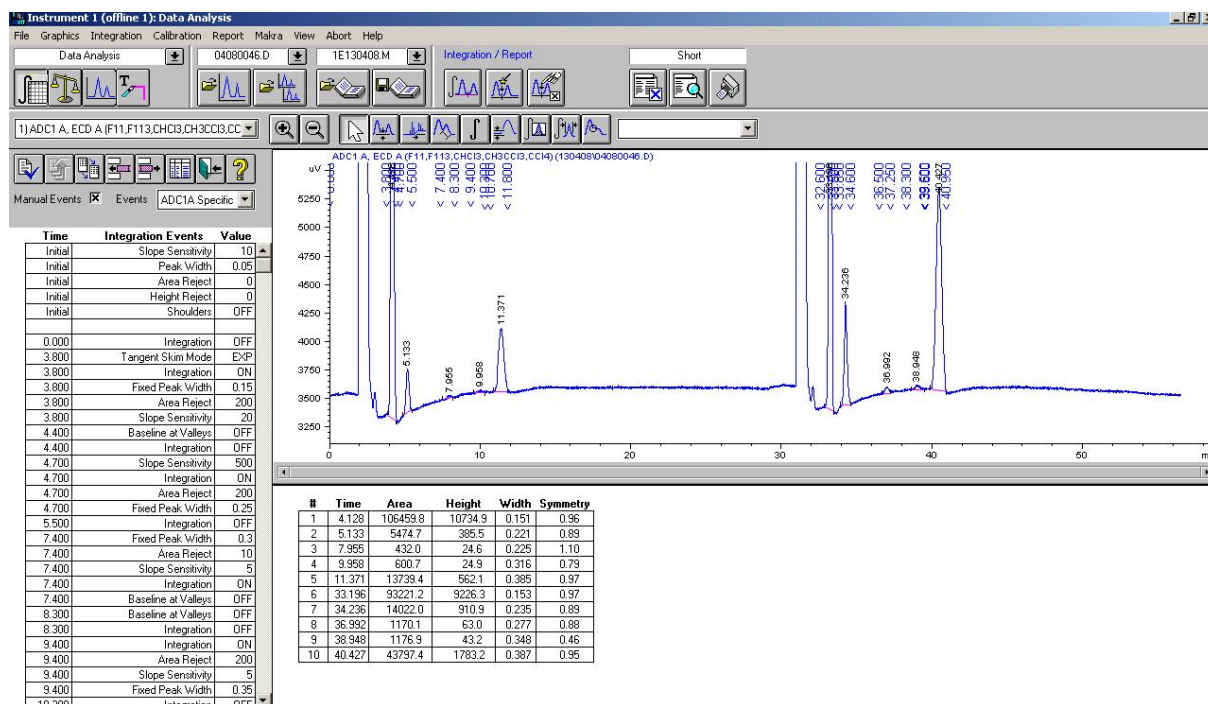
Rys. C 1. Przykład analizy związków: F-11, F-113, CHCl₃, CH₃CCl₃ i CCl₄ w torze A (lewy panel) oraz związków: SF₆ i F-12 w torze B (panel prawy).

Każdy zestaw chromatogramów wzorca i próbki zarejestrowanego w danej godzinie zapisywany jest w kolejno numerowanym pliku, gdzie numeracja zaczyna się od 001. Kolejne pliki

przechowywane są w katalogu, którego nazwa stanowi datę utworzenia np.130612 (w kolejności: rok, miesiąc dzień). W pojedynczym katalogu nie powinno być więcej niż 300 plików ze względu łatwość w późniejszej obróbce zebranego materiału chromatograficznego.

C.2. Praca programu w trybie offline – całkowanie chromatogramów

Każdy zapisany i zamknięty katalog zawierający pliki pomiarowe należy poddać analizie. Do tego celu używany jest ten sam program, co do sterowania układem tzn. ChemStation, z tym, że uruchomiony jest on w trybie offline. Z tego poziomu niezbierane są bieżące informacje o oznaczanych związkach. Możliwa jest jedynie obróbka zebranych chromatogramów poprzez proces całkowania każdego pików z osobna. Interfejs programu ChemStation offline przedstawiono na rysunku C.2.



Rys. C 2. Interfejs programu ChemStation trybu offline na przykładzie analizy pików wzorca i próbki toru A.

Pojedyncze całkowanie kolejnych pików było by zbyt żmudnym i czasochłonnym zajęciem. Z tego względu napisane zostało makro, które uruchamiane jest z menu programu. Bazuje ono na zdefiniowanych w programie parametrach, m. in. początku i końca całkowania kolejnych pików. Dzięki niemu proces ten przebiega szybko i sprawnie. Wyniki działania makra zapisywane są do otwartego skoroszytu programu MS Excel 4.0. Jego nazwa to ECD.xls. Zdarzają się jednak sytuacje, gdy nie wszystkie pliki zostaną obrobione poprawnie. Wówczas każdy z nich analizowany jest z osobna, a wyniki całkowania zapisywane są ręcznie na drodze podmiany całego błędnego wiersza w skoroszytcie. Gdy wszystkie dane w pliku są poprawne, zapisywany jest on pod taką samą nazwą jak

analizowany katalog, co umożliwi segregowanie ich po dacie. Następnie ich zawartość łączona jest w jednym pliku obejmującym okres jednego miesiąca, a następnie obliczane są stężenia chwilowe przy użyciu metody pięciopunktowej Lagrange'a i w tej formie przechowywana do dalszej obróbki i analizy.

W chwili obecnej zebrane są dane chwilowe z pomiarów wykonanych w okresie od 01.07.1997 r. do 31.12.2012 r. Na ich podstawie obliczone zostały wartości średnich dobowych, a całkowita liczba średnich dla każdego z analizowanych związków zamieszczona jest w tabeli C.1. Łączna liczba wartości dobowych wszystkich związków przekracza 30 tys., natomiast danych godzinowych (chwilowych) 800 tys., co stanowi dosyć spory zapis danych pomiarowych.

Tabela C. 1. Liczba wykonanych pomiarów dla każdego z analizowanych związków.

L.p.	Nazwa	Charakter	Okres	Liczba danych
1	F-11	Dobowe	01.07.1997 r. - 31.12.2012 r.	5080
2	F-113	Dobowe	01.07.1997 r. - 31.12.2012 r.	5082
3	CHCL ₃	Dobowe	01.07.1997 r. - 31.12.2012 r.	5084
4	CH ₃ CCL ₃	Dobowe	01.07.1997 r. - 31.12.2012 r.	5081
5	CCL ₄	Dobowe	01.07.1997 r. - 31.12.2012 r.	5074
6	F-12	Dobowe	01.07.1997 r. - 31.12.2012 r.	4340
7	SF ₆	Dobowe	01.07.1997 r. - 31.12.2012 r.	4340
8			Suma:	34081

DODATEK D. Wpływ stosowanych wzorców na interpretację wyników pomiarów

Aby wyliczyć stężenie analizowanego związku w nieznannej próbce powietrza wymagane jest stosowanie powietrza referencyjnego ze znanym jego stężeniem. Ze względu na niestabilność pracy aparatury pomiarowej w czasie dozowana jest naprzemiennie próbka nieznanego powietrza i wzorca, co zostało dokładnie opisane w dodatku A. Posiadając odpowiednią ilość powierzchni pików wzorca i próbki możliwe jest określenie nieznanego stężenia, posługując się jedną z siedmiu metod uśredniania lub interpolacji [Śliwka i Lasa, 2002]. Wybór metody uśredniania jest bardzo ważny, gdyż w dużej mierze od niej zależy z jaką dokładnością przybliżona zostanie wartość do tej rzeczywistej. Kluczowy jest jednak sam gaz referencyjny. Posiadając poprawnie określone stężenia związków z obszaru zainteresowań, możliwe jest poprawne wyliczenie oznaczanych stężeń atmosferycznych.

W ciągłych pomiarach związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu Krakowa stosuje się tzw. wzorce wtórne. Do tej pory wykorzystanych zostało 10 wzorców. Każdy wzorzec wtórny stanowi powietrze atmosferyczne sprężone w stalowej butli do ciśnienia 200 bar. Początkowo stężenie oznaczanych związków w takiej butli nie jest znane. Z tego względu każdy wzorzec wymaga kalibracji według wzorca nadrzędnego. Procedura ta jest przeprowadzana tuż przed podłączeniem wzorca wtórnego do układu pomiarowego, a następnie kilkakrotnie w trakcie jej użytkowania.

W laboratorium Zakładu Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN wzorzec nadrzędny stanowi atmosferyczne powietrze sprężone w butli aluminiowej Luxfer TC-3ALM 139 DOT-3AL, ARCO 6061, która zapewnia stabilność stężeń w dosyć długim okresie czasu. Powietrze to pochodzi z rejonu Trinidad Head i zostało pobrane i oznaczone w 1996 roku przez grupę prof. R. Weiss'a ze Scripps Institution of Oceanography at UC San Diego, a następnie wysłane drogą morską do Europy. Butla ta stanowi, zatem unikatowe archiwum powietrza z tamtego rejonu i okresu. Nikt w Europie nie posiada butli z tego typu archiwalnym powietrzem. Z tego powodu, na spotkaniu rocznym europejskiego grantu InGOS, w marcu 2013 r. w Bremen rozgorzała żywa dyskusja na jego temat i na temat wyników kalibracji przedstawionych przez autora pracy (rozdział D.2). W ramach tego grantu omawiany wzorzec wysłany zostanie na Mace Head, gdzie będzie wykonana precyzyjna kalibracja z użyciem układu pomiarowego Medusa [Prinn i inni, 2000].

D.1. Wzorce gazowe stosowane podczas pomiarów

Wyznaczanie stężeń śladowych gazów w powietrzu przy użyciu chromatografii gazowej jest metodą względną, co wymusza odnoszenie otrzymanych wyników do gazów referencyjnych (wzorcowych). Aby możliwa była analiza powietrza atmosferycznego, naprzemiennie z gazem referencyjnym, konieczne jest podłączenie do układu pomiarowego butli ze wzorcem wtórnym, który dozowany jest automatycznie 30 min przed oznaczeniem nieznannej próbki powietrza.

Aby dokonać wysokiej dokładności oznaczeń ilościowych mierzonych związków, wzorce wtórne kalibrowane są co jakiś czas względem wzorców pierwotnych, przechowywanych w poszczególnych laboratoriach prowadzących pomiary związków chlorowcowych i SF₆ w atmosferze. One z kolei kalibrowane są względem wzorców pierwotnych wyższego rzędu. W konsekwencji wszystkie uzyskane wyniki pomiarowe podawane są w skali zdefiniowanej przez najbardziej pierwotne wzorce grawimetryczne. Stężenia związków chlorowcowych i SF₆ mierzonych w światowym programie AGAGE, podawane są względem skali ustalonej przez Scripps Institution of Oceanography, California (SIO) [<http://cdiac.ornl.gov/>].

Na podstawie doświadczenia w prowadzeniu pomiarów chromatograficznych, a także analizy pracy układu dozującego ustalono, że objętość analizowanego gazu przepływającego przez układ dozujący powinna być nie mniejsza niż 5 objętości tego układu [Chmura, 2010]. W konsekwencji wzorce wtórne dosyć szybko są zużywane i konieczna jest ich wymiana.

W pomiarach rutynowych w laboratorium IFJ PAN stosowane są gazowe wzorce wtórne (SW), jako sprężone powietrze atmosferyczne dostarczane przez firmę Linde. Są one z kolei kalibrowane przy użyciu wzorca pierwotnego kupionego od Scripps Institution of Oceanography, University California, San Diego, USA, pierwotnie skalibrowanego w styczniu 1996 roku i rekalirowanego w styczniu 2013 roku. Wzorzec wtórny jest użytkowany tak długo, aż ciśnienie w butli osiągnie wartość 80 atm (ciśnienie początkowe w chwili dostarczenia butli wynosi 200 atm). Poprzez zastosowanie takiej procedury w znaczący sposób zredukowane jest zużycie wzorca pierwotnego. Na potrzeby eksperymentu, od chwili rozpoczęcia pomiarów w roku 1997, skalibrowanych zostało 11 wzorców wtórnych. W tabeli D.1. przedstawiono oznaczone wartości stężeń związków we wzorcu pierwotnym (USA).

Tabela D. 1. Początkowe stężenia związków oznaczonych we wzorcu pierwotnym w skali SIO1993 oraz w skali SIO205.

Związek	Stężenie SIO1993, ppt	Stężenie SIO2005, ppt	Błąd, ppt	Błąd, %
F-11	264,87	265,6	0,1	0,034
F-113	83,43	84,1	0,2	0,182
CHCL ₃	17,24	17,3	0,4	2,558
CH ₃ CCL ₃	97,45	98,8	0,2	0,241
CCL ₄	97,78	98,7	0,2	0,180
SF ₆	3,94	3,94	0,02	0,482
F-12	533,52	536,3	0,3	0,048

D.2. Kalibracja wzorca głównego

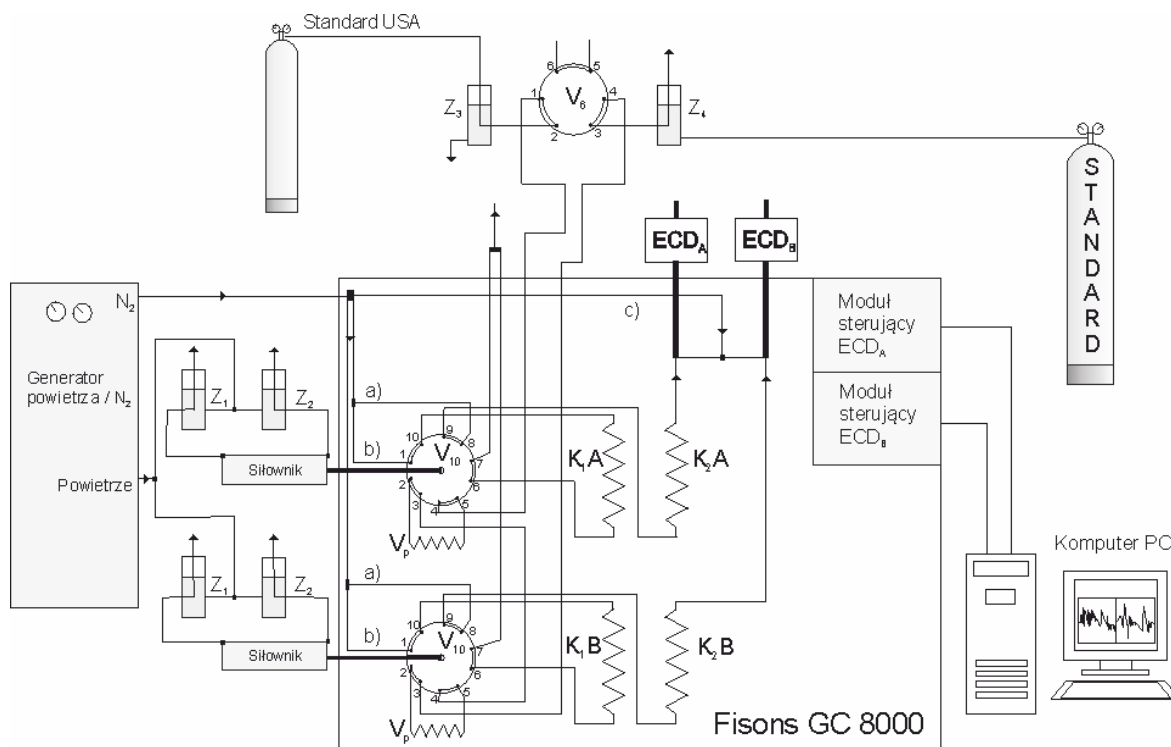
Wyznaczenie stężeń we wzorcu głównym laboratorium jest krytyczne z punktu widzenia rzetelnego wyznaczenia stężeń we wzorcach wtórnych, a w konsekwencji poprawnego wyliczenia stężeń w nieznannej próbce analizowanego powietrza atmosferycznego. Wzorzec pierwotny skalibrowany został 1996 roku i przez okres 17 lat czynność ta względem niego nie była powtórzona. Konieczne, zatem było wykonanie kolejnej kalibracji wzorca w celu sprawdzenia czy rzeczywiście stężenia analizowanych związków są stabilne w czasie.

Aby wykonać rekalkibrację wzorca pierwotnego USA należało dysponować wzorcem z precyzyjnie określonymi stężeniami. W tym celu zapożyczony został od prof. S. O'Doherty (School of Chemistry - University of Bristol) wzorzec wtórny laboratorium Mace Head w Irlandii o oznaczeniu MHD H-184 2012. Stanowił on powietrze sprężone w butli ze stali nierdzewnej polerowanej wewnątrz elektrolitycznie firmy Restek o pojemności 32L. Jego kalibracja wykonana została przez dr G. Spain'a. Otrzymanie wzorca ze stacji Mace Head możliwe było w ramach współpracy przy europejskim grantie InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observing System). Dodatkowo laboratorium IFJ PAN otrzymało od prof. Różańskiego z AGH dwa wzorce o oznaczeniach TA-AGH-2011-5 oraz TA-2011-AGH-6, znajdujące się w aluminiowych butlach o pojemności 20L. Ich kalibracji dokonał M. Vollmer z EMPA, Szwajcaria. Wartości w poszczególnych wzorcach przedstawiono w tabeli D.2. Wszystkie wartości stężeń podane są w aktualnej skali SIO2005.

Tabela D. 2. Wartości stężeń związków chlorowcowych i SF₆ we wzorcu z Mace Head (MHD) oraz wzorcach TA-AGH-2011-5 oraz TA-2011-AGH-6.

Nazwa związku	TA-AGH-2011-5		TA-AGH-2011-6		MHD H-184 2012	
	Stężenie, ppt	Błąd, ppt	Stężenie, ppt	Błąd, ppt	Stężenie, ppt	Błąd, ppt
F-11	240,0	0,2	239,9	0,2	238,9	0,4
F-113	74,8	0,1	74,7	0,1	75,4	0,2
CHCl ₃	11,5	0,1	13,1	0,1	22,2	0,2
CH ₃ CCl ₃	6,4	0,04	6,4	0,04	7,3	0,2
CCl ₄	43,6	0,5	51,7	0,4	87,1	0,3
SF ₆	10,18	0,02	15,17	0,02	7,17	0,06
F-12	532,1	0,5	532,4	0,5	532,5	0,3

W celu oznaczenia stężeń analizowanych związków chlorowcowych i SF₆ we wzorcu głównym USA, podczas pomiaru dozowano do chromatografu, w odstępie czasu 30 min na przemian próbkę wzorca referencyjnego i wzorca głównego USA (rysunek D.1).



Rys D. 1. Schemat układu pomiarowego podczas kalibracji wzorca głównego USA.

Stężenia analizowanych związków w głównym wzorcu USA obliczono przy użyciu pięciopunktowej metody Lagrange'a [Śliwka i Lasa, 1999] według wzoru:

$$s = w \cdot \frac{\bar{J}}{\bar{R}}, \quad (\text{D.1})$$

gdzie:

s – stężenie związku w wzorcu głównym USA,

w – stężenie związku w wzorcu referencyjnym AGH, MHD.

Wartości \bar{J} oraz \bar{R} obliczyć można używając zależności:

$$\bar{J} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n J_i, \quad (\text{D.2})$$

gdzie:

$$J_i = \frac{S_i}{q_1 \cdot W_{i-2} + q_2 \cdot W_{i-1} + q_3 \cdot W_i + q_4 \cdot W_{i+1} + q_5 \cdot W_{i+2}} \quad (\text{D.3})$$

oraz

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n R_i, \quad (\text{D.4})$$

gdzie:

$$R_i = \frac{W_i}{q_1 \cdot W_{i-2} + q_2 \cdot W_{i-1} + q_3 \cdot W_i + q_4 \cdot W_{i+1} + q_5 \cdot W_{i+2}}. \quad (\text{D.5})$$

Elementy w powyższych wzorach oznaczają kolejno:

S_i – powierzchnia pików analizowanego składnika we wzorcu głównym USA, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$,

W_i – powierzchnia pików analizowanego składnika w wzorcu referencyjnym AGH, MHD, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$,

q_1, q_2, q_3, q_4, q_5 – współczynniki pięciopunktowej interpolacji Lagrange’a [Śliwka i Lasa 2002].

Względna niepewność średniej wartości stężenia analizowanego związku we wzorcu głównym USA może być wyliczona ze wzoru:

$$\frac{\sigma_s}{s} = \sqrt{\left(\frac{\Delta w}{w}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \bar{J}}{\bar{J}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \bar{R}}{\bar{R}}\right)^2}, \quad (\text{D.6})$$

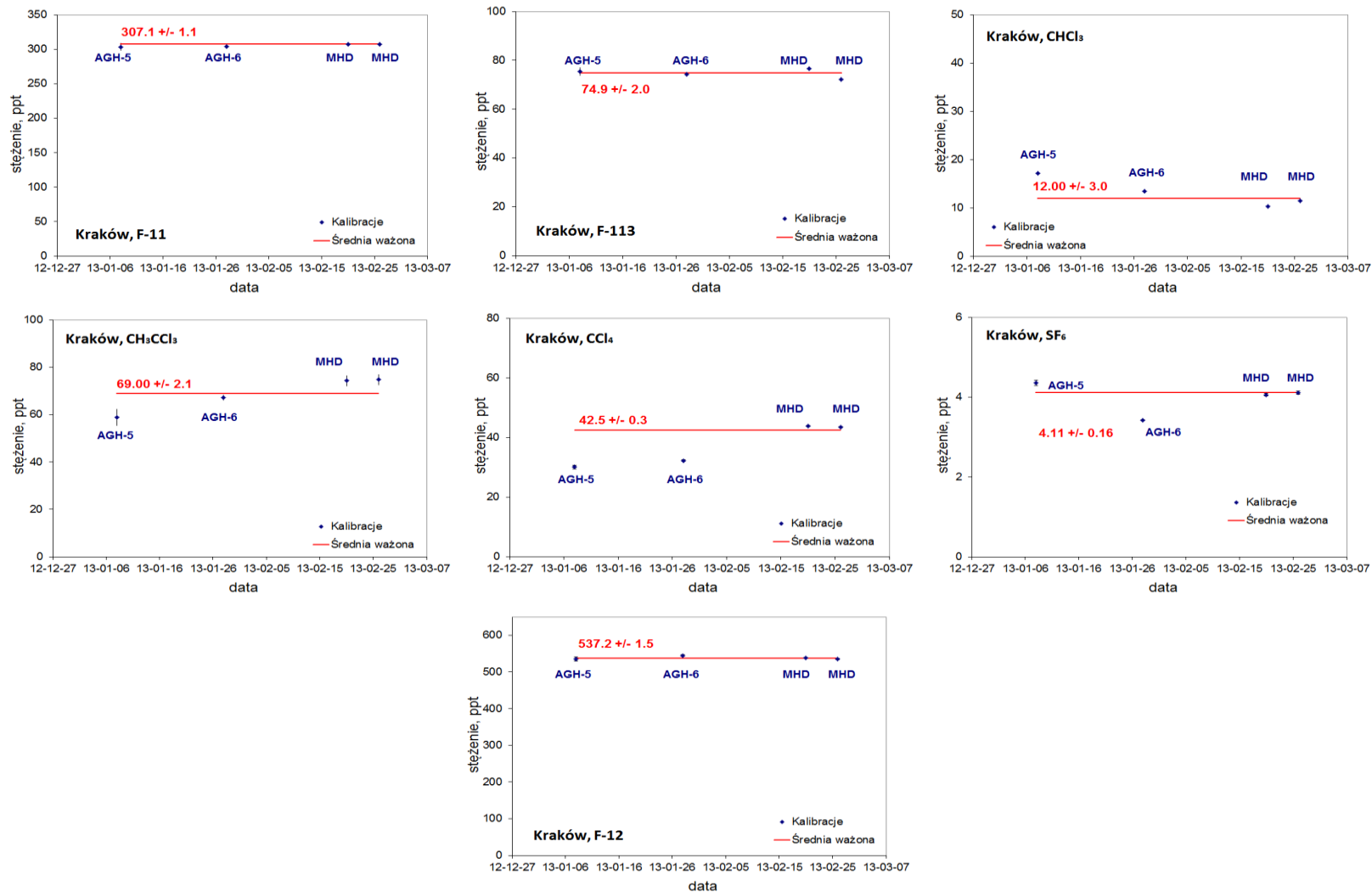
gdzie:

$\frac{\Delta w}{w}$ – względna niepewność danego związku w wzorcu referencyjnym,

$\frac{\Delta \bar{J}}{\bar{J}}$ – względna niepewność stosunku powierzchni pików danego związku wzorcu głównego USA do interpolowanej powierzchni pików tego związku we wzorcu referencyjnym,

$\frac{\Delta \bar{R}}{\bar{R}}$ – względna niepewność czułości detekcji układu pomiarowego dla danego związku we wzorcu referencyjnym.

Wykonano cztery kalibracje wzorca głównego USA kolejno według wzorca TA-AGH-2011-5, TA-2011-AGH-6 oraz dwukrotnie MHD H-184 2012. Otrzymane wyniki zaprezentowane są na rysunku D.2.



Rys D. 2. Wartości stężeń we wzorcu głównym USA otrzymane w procesie kalibracji według wzorców w kolejności: TA-AGH-2011-5, TA-2011-AGH-6 oraz MHD H-184 2012, dla: F-11, F-113, CHCl₃, CH₃CCl₃, CCl₄, SF₆, F-12.

Na podstawie czterech kalibracji wyznaczono obecne stężenia we wzorcu głównym USA dla poszczególnych związków w postaci średniej ważonej wszystkich kalibracji. Błąd został podany w postaci odchylenia standardowego średniej ważonej. W tabeli D.3 przedstawione zostały początkowe stężenia we wzorcu USA (tzn. ze stycznia 1996 roku) oraz uzyskane po rekaliibracji (tzn. styczeń 2013 roku) wraz z niepewnościami. Zamieszczono również procentową zmianę wartości stężeń oraz określono ich trend roczny.

Tabela D. 3. Początkowe wartości stężeń związków chlorowcowych i SF₆ we wzorcu pierwotnym laboratorium IFJ PAN (USA).

Nazwa związku	Wzorzec USA, styczeń 1996 r., SIO2005		Wzorzec USA, styczeń 2013 r., SIO2005		Zmiana	Zmiana
	Stężenie, ppt	Błąd, ppt	Stężenie, ppt	Błąd, ppt	ppt, %	ppt/rok
F-11	265,6	0,1	307,1	1,1	41,5 (15,6)	2,4
F-113	84,1	0,2	74,9	2,0	-9,2 (-11,0)	-0,5
CHCl ₃	17,3	0,4	12,0	3,0	-5,3 (-30,9)	-0,3
CH ₃ CCl ₃	98,8	0,2	69,0	2,1	-29,8 (-30,2)	-1,8
CCl ₄	98,7	0,2	42,5	0,3	-56,2 (-57,0)	-5,7*
SF ₆	3,94	0,02	4,11	0,16	0,17 (4,4)	0,01
F-12	536,3	0,3	537,2	1,5	0,9 (0,2)	0,1

* Trend obliczony dla okresu 03.2003-03.2013, przy założeniu liniowości zmian.

Stężenia z roku 1996 przeliczone zostały z pierwotnej skali SIO1993 według współczynników umieszczonych w tabeli D.4.

Tabela D. 4. Zestawienie współczynników przeliczeniowych między skalami SIO [Prinn i inn., 2000; Sas-Bieniarz, 2003; Puszczyk i Majcherczyk, 2003; Baran, 2010].

Nazwa związku	Współczynniki		
	SIO1993-SIO1998	SIO1998-SIO2005	SIO1993-SIO2005
F-11	1,0082	0,9945	1,0027
F-113	1,0038	1,0042	1,0080
CHCl ₃	1,0032	1,0000	1,0032
CH ₃ CCl ₃	1,0184	0,9957	1,0140
CCl ₄	1,0090	1,0000	1,0090
SF ₆	1,0000	1,0000	1,0000
F-12	1,0053	1,0000	1,0053

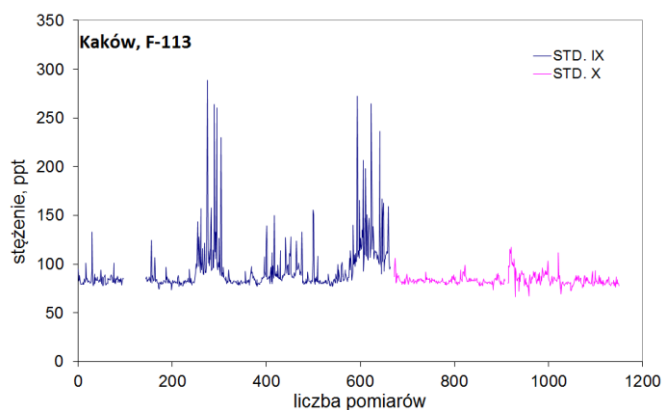
D.3. Kalibracja wzorców wtórnych

Każdy ze wzorców wtórnych wymaga na początku kalibracji w celu określenia stężeń startowych oznaczanych substancji. W trakcie jego użytkowania procedura ta jest powtarzana w celu zbadania, czy stężenia w takiej butli są stabilne w czasie. Obecnie używany jest XI wzorzec, podłączony i skalibrowany w styczniu 2013 roku względem wzorca TA-AGH-2011-5 (stężenia oznaczone w czerwcu 2012 r. przez Martina Vollmera z EMPA), a jego stężenia dla mierzonych związków chlorowcowych i SF₆ zostały przedstawione w tabeli D.5.

Tabela D. 5. Wartości stężeń związków chlorowcowych i SF₆ w AGA XI wzorcu wtórnym.

Nazwa związku	XI wzorzec wtórny, SIO2005		
	Stężenie, ppt	Błąd, ppt	Błąd, %
F-11	292,2	1,0	0,3
F-113	58,9	0,3	0,5
CHCl ₃	13,8	0,6	4,3
CH ₂ CCl ₃	3,9	0,2	5,1
CCl ₄	28,9	0,3	1,0
SF ₆	9,11	0,13	1,4
F-12	508,0	1,8	0,4

Procedura kalibracyjna i obliczeniowa wygląda dokładnie tak samo, jak zostało to przedstawione dla wzorca głównego USA. Po wykonaniu kalibracji wzorca wtórnego sprawdzono, czy stężenia związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu obliczone przy zastosowaniu poprzedniego wzorca wtórnego znajdują się na tym samym poziomie, co stężenia liczone według nowego wzorca wtórnego. Wiarygodność nowego wzorca wtórnego można sprawdzić kontynuując pomiary po zmianie wzorca i wykreślając stężenia chwilowe z okresu tuż przed i po zmianie wzorca. Przykładowa weryfikacja przy zmianie wzorca wtórnego przedstawiona została na rysunku D.3.



Rys D. 3. Przykład stężeń F-113 mierzonych w okresie zmiany wzorca wtórnego z nr. IX na nr. X na przełomie lipca i sierpnia 2008 r.

Z rysunku D.3 wyraźnie widać, że procedura kalibracyjna przeprowadzona została prawidłowo tzn. stężenia chwilowe w okresie kalibracyjnym znajdują się na tym samym poziomie.

D.4. Korekta danych pomiarowych na podstawie rekalkibracji wzorca pierwotnego

W trakcie wieloletnich, codziennych, ciągłych pomiarów związków chlorowcowych i SF₆ w powietrzu Krakowa używano wzorców wtórnych kalibrowanych względem wzorca głównego USA. W czasie 17 lat działania układu zakładano, że stężenie badanych związków we wzorcu głównym USA jest stabilne i nie ulega zmianie w czasie. W styczniu 2013 dokonano rekalkibracji wzorca USA. Okazało się, że dla większości związków stężenie uległo zmianie, w tym dla niektórych z nich znacząco. Zostało to przedstawione w tabeli D.3. Logicznym jest stwierdzenie, że jeżeli we wzorcu głównym stężenie się zmienia to wykonane do tej pory kalibracje wzorców wtórnych dały niepoprawne wartości. W konsekwencji oznaczenie stężenia w powietrzu Krakowa były niewłaściwe i wymagały korekty, uwzględniając zmiany we wzorcu głównym. Dysponując tylko dwoma punktami kalibracyjnymi wzorca głównego wykreślono i dopasowano do nich krzywą. Dla wszystkich związków założono, że stężenie w czasie zmieniało się liniowo (rysunek D.4).

Znając na tej podstawie trend zmiany we wzorcu głównym USA oraz jej wartość dobową, możliwe było przeliczenie jeszcze raz wszystkich dotychczasowych kalibracji wzorców wtórnych względem nowej, poprawionej wartości wzorca głównego USA w danym dniu. Posiadając już poprawne stężenia kalibracyjne dziesięciu wzorców, możliwe było ponowne przeliczenie zebranego i obliczonego do tej pory materiału pomiarowego według wzoru:

$$W_2 = W_1 + W_1 \cdot \frac{(S_2 - S_1)}{S_1} \quad (D.7)$$

oraz

$$W_1 = S_1 \cdot P, \quad (D.8)$$

gdzie:

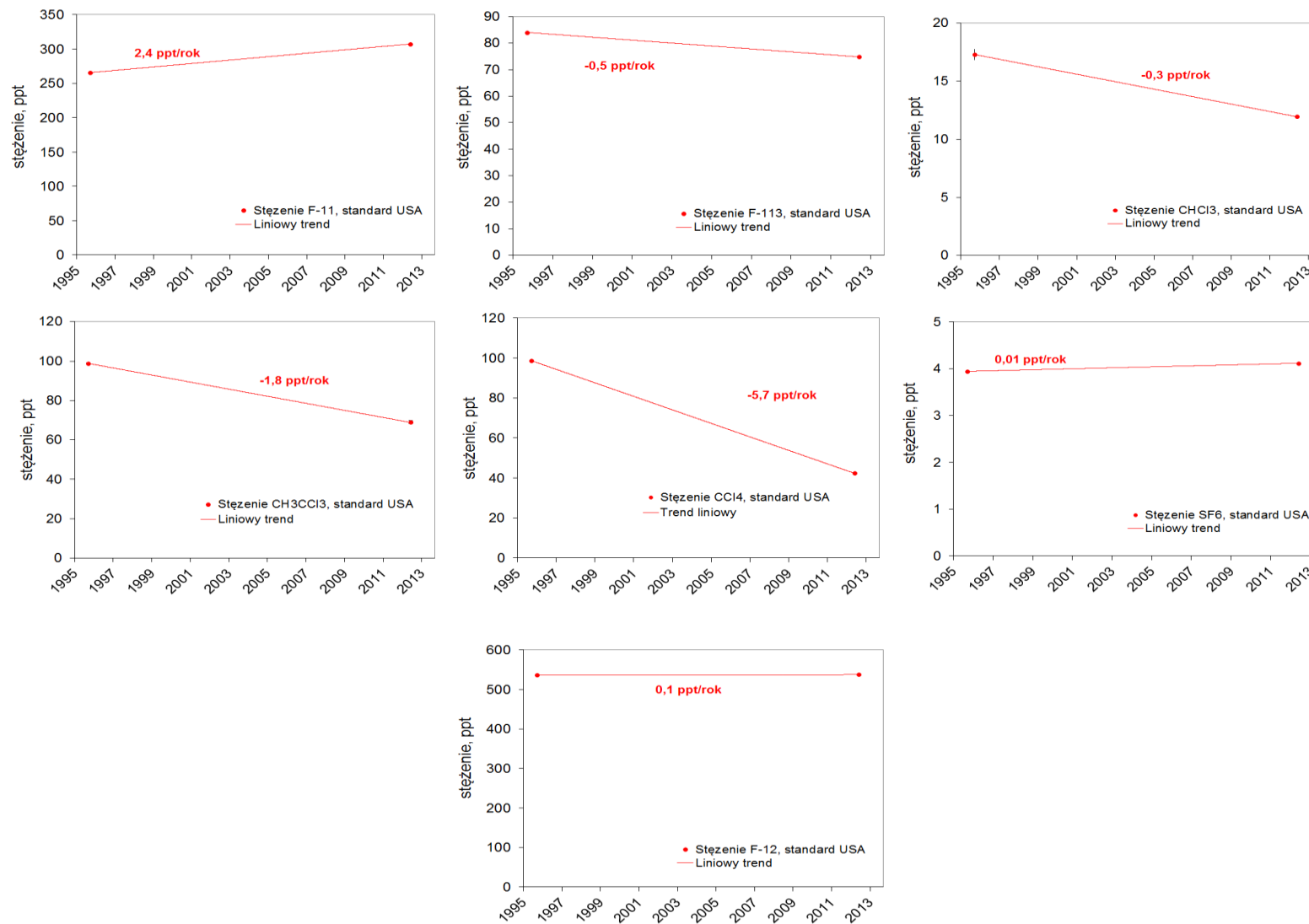
S₁ – stężenie we wzorcu wtórnym przed korektą względem wzorca głównego,

S₂ – stężenie we wzorcu wtórnym po korekcie względem wzorca głównego,

W₁ – obliczone stężenie w powietrzu przed korektą,

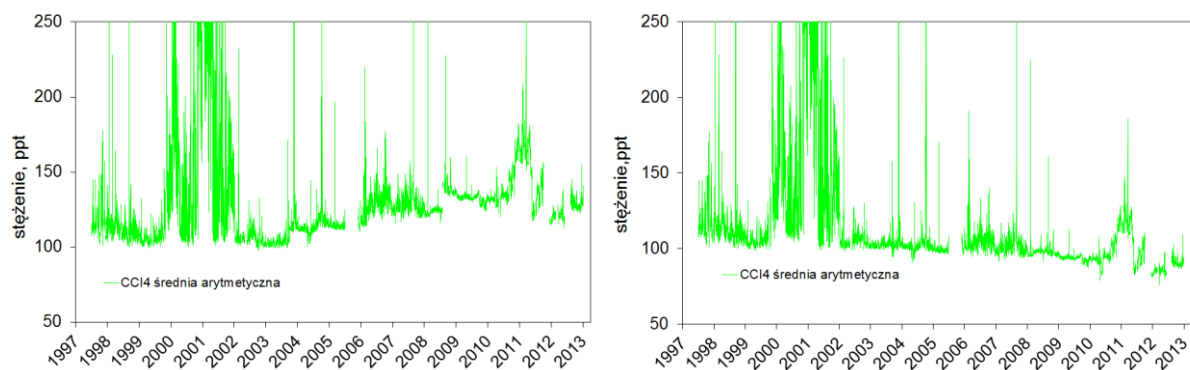
W₂ – stężenie w powietrzu po korekcie,

P – interpolowana powierzchnia piku próbki powietrza metodą pięciopunktową Lagrange'a.



Rys D. 4. Punkty kalibracyjne wzorca głównego USA z dopasowaną do nich krzywą zmian dla poszczególnych związków w kolejności: F-11, F-113, CHCl₃, CH₃CCl₃, CCl₄, SF₆, F-12.

Na rysunku D.5 przedstawiono dobowe średnie arytmetyczne przed i po wprowadzonej korekcie na przykładzie czterochlorku węgla (CCl_4).



Rys D. 5. Dobowe średnie arytmetyczne przed korektą (panel lewy) i po korekcie (panel prawy), na przykładzie CCl_4 w latach 1997-2012.

Na podstawie skorygowanych danych możliwe było ponowne wyliczenie wartości średnich miesięcznych i średnich rocznych oraz pozostałych obliczeń przedstawionych w rozdziałach 3-6.

DODATEK E. Opis sytuacji synoptycznych

Na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej wykorzystano klasyfikację sytuacji synoptycznych według 21 typów prof. T. Niedźwiedzia (tabela E.1), selekcionując jedynie typy w ramach tych samych kierunków adwekcji mas powietrza, w celu uzyskania sektorowego charakteru ich napływu nad obszar Polski południowej (tabela E.2). Sezonowa analiza napływu zanieczyszczeń oparta jest na połączeniu poszczególnych miesięcy w pory roku według następującego schematu:

- wiosna: miesiące III – V,
- lato: miesiące VI – VIII,
- jesień: miesiące IX – XI,
- zima: miesiące XII - II roku następnego.

Tabela E. 1. 21 typów sytuacji synoptycznych dla obszaru Polski południowej wg prof. T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

L.p.	Kod	Oznaczenie	Opis
1	1	Na	adwekcja powietrza z północy, układ antycyklonalny (wyżowy)
2	11	Nc	adwekcja powietrza z północy, układ cyklonalny (niżowy)
3	2	NEa	adwekcja powietrza z północnego wschodu, układ antycyklonalny (wyżowy)
4	12	NEc	adwekcja powietrza z północnego wschodu, układ cyklonalny (niżowy)
5	3	Ea	adwekcja powietrza ze wschodu, układ antycyklonalny (wyżowy)
6	13	Ec	adwekcja powietrza ze wschodu, układ cyklonalny (niżowy)
7	4	SEa	adwekcja powietrza z południowego wschodu, układ antycyklonalny (wyżowy)
8	14	SEc	adwekcja powietrza z południowego wschodu, układ cyklonalny (niżowy)
9	5	Sa	adwekcja powietrza z południa, układ antycyklonalny (wyżowy)
10	15	Sc	adwekcja powietrza z południa, układ cyklonalny (niżowy)
11	6	SWa	adwekcja powietrza z południowego zachodu, układ antycyklonalny (wyżowy)
12	16	SWc	adwekcja powietrza z południowego zachodu, układ cyklonalny (niżowy)
13	7	Wa	adwekcja powietrza z zachodu, układ antycyklonalny (wyżowy)
14	17	Wc	adwekcja powietrza z zachodu, układ cyklonalny (niżowy)
15	8	NWa	adwekcja powietrza z północnego zachodu, układ antycyklonalny (wyżowy)
16	18	NWc	adwekcja powietrza z północnego zachodu, układ cyklonalny (niżowy)
17	9	Ca	sytuacja centralna antycyklonalna, brak adwekcji, centrum wyżu nad Polska południowa

18	19	Cc	sytuacja centralna cyklonalna, z centrum niżu nad Polska południowa
19	10	Ka	klin antycyklonalny, oś wału wysokiego ciśnienia
20	20	Bc	bruzda cyklonalna, system frontów rozdzielających różne masy powietrza
21	21	X	sytuacje nie dające się sklasyfikować i siodła baryczne

Tabela E. 2. Wyselekcjonowane 8 typów sytuacji synoptycznej na podstawie 21 typów sytuacji synoptycznych dla obszaru Polski południowej wg prof. T. Niedźwiedzia [Niedźwiedź, 1981].

L.p.	Kod	Oznaczenie	Opis
1	1	Na+Nc	adwekcja powietrza z północy, układ cyklonalny i antycyklonalny
2	2	NEa+NEc	adwekcja powietrza z północnego wschodu, układ cyklonalny i antycyklonalny
3	3	Ea+ Ec	adwekcja powietrza ze wschodu, układ cyklonalny i antycyklonalny
4	4	SEa+SEc	adwekcja powietrza z południowego wschodu, układ cyklonalny i antycyklonalny
5	5	Sa+Sc	adwekcja powietrza z południa, układ cyklonalny i antycyklonalny
6	6	SWa+SWc	adwekcja powietrza z południowego zachodu, układ cyklonalny i antycyklonalny
7	7	Wa+ Wc	adwekcja powietrza z zachodu, układ cyklonalny i antycyklonalny
8	8	NWa+NWc	adwekcja powietrza z północnego zachodu, układ cyklonalny i antycyklonalny

Dane cyrkulacji synoptycznych dla Polski południowej uzyskane były z elektronicznych zbiorów prywatnych udostępnianych przez prof. Niedźwiedzia na stronie internetowej Katedry Klimatologii Uniwersytetu Śląskiego [<http://klimat.wnoz.us.edu.pl/>]. Dzięki dopasowaniu powyższych danych do wyników pomiarów IFJ PAN możliwe było uzyskiwanie informacji o sytuacjach synoptycznych, które towarzyszyły poszczególnym oznaczeniom przeprowadzonym od momentu rozpoczęcia ciągłych pomiarów związków chlorowcowych i SF₆ w Krakowie. Data danego oznaczenia była główną i jedyną relacją używaną do łączenia dwóch wyżej wspomnianych grup.

W dodatku tym zamieszczono także tabele z wartościami procentowymi ogólnej charakterystyki napływu mas powietrza nad obszar Polski południowej w dwóch okresach pomiarowych zależnych od lokalizacji układu pomiarowego, tj. lato 1997 do wiosny 2005 i zima 2005 do zimy 2012 (tabele E.2-E.3) oraz wartości charakteru napływu epizodów zanieczyszczonych dla związków CFCs i SF₆ sklasyfikowanych przy pomocy metody regresji ważonej w ujęciu rocznym i sezonowym (tabele E.4-E.17), na podstawie kalendarza typów sytuacji synoptycznych wg T. Niedźwiedzia.

Tabela E. 2. Charakter napływu mas powietrza (w %) w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	6,4	7,6	4,4	6,0	3,8	6,0	4,7	10,1	7,1	10,1	5,5	6,0	4,9	3,8	4,4	4,9	7,4	6,6	10,5
NE	6,1	9,8	6,3	9,6	2,2	8,8	5,2	4,4	4,9	5,6	5,1	3,3	4,7	3,6	6,6	6,3	6,8	4,4	2,6
E	6,0	6,0	2,5	5,5	4,4	4,7	8,5	9,6	6,3	7,9	6,9	10,9	5,2	6,3	6,0	8,2	6,8	4,7	15,8
SE	6,4	9,2	7,7	6,0	6,0	4,7	10,1	4,4	5,5	4,5	7,4	9,2	4,4	5,5	5,5	7,7	11,5	9,0	7,9
S	6,0	5,4	4,4	5,2	8,7	6,0	7,1	6,6	5,7	2,8	6,2	8,2	5,5	3,3	5,2	7,7	8,5	7,4	1,3
SW	10,8	8,2	9,9	14,0	12,3	12,3	9,3	10,4	10,4	6,7	10,1	9,2	14,0	8,5	13,4	7,9	9,0	9,6	2,6
W	18,6	9,8	26,0	21,6	16,9	14,8	19,7	15,9	19,9	18,5	17,4	14,7	16,4	21,1	21,0	14,0	12,6	19,5	23,7
NW	10,5	15,8	11,8	9,6	12,0	12,6	5,8	7,9	10,7	11,2	11,1	10,3	9,6	16,4	9,0	9,9	8,8	12,6	15,8
Ca	2,2	2,2	1,1	2,2	2,2	2,2	2,2	3,0	2,7	2,2	1,9	2,2	3,0	0,8	1,1	1,6	1,1	3,8	1,3
Ka	13,2	13,0	12,6	7,7	14,8	13,2	15,1	14,8	13,7	14,6	13,0	12,5	17,8	14,2	12,8	14,0	9,6	11,0	6,6
Cc	0,7	1,1	1,4	0,3	0,5	0,0	0,5	0,8	0,5	1,1	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,0	0,3	0,0
Bc	11,5	9,8	9,9	11,2	14,5	12,3	10,7	11,0	11,2	12,4	12,9	11,4	12,6	14,5	12,6	14,8	14,5	9,6	10,5
X	1,6	2,2	2,2	1,1	1,6	2,5	1,1	1,1	1,4	2,2	2,0	1,6	1,4	1,4	1,9	2,7	3,3	1,6	1,3

Tabela E. 3. Charakter napływu mas powietrza (w %) w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	5,5	8,6	7,9	3,4	5,1	6,2	6,5	4,1
NE	4,3	7,6	7,2	5,4	2,9	8,4	5,8	3,0
E	4,4	9,1	6,4	4,1	7,5	5,9	7,6	5,8
SE	4,2	7,6	4,4	9,5	8,3	9,3	5,1	8,0
S	3,7	7,2	3,1	9,9	5,6	4,3	5,6	9,5
SW	14,5	9,4	6,1	13,0	13,1	8,1	5,4	14,8
W	30,2	12,1	13,9	18,5	20,2	12,3	17,3	19,2
NW	11,1	7,7	13,4	9,8	12,2	12,9	10,6	9,5
Ca	3,2	1,5	1,9	2,3	1,5	1,2	2,1	3,6
Ka	11,2	12,4	16,1	13,0	10,3	14,0	14,1	11,3
Cc	0,1	1,1	0,5	0,8	0,8	0,3	0,3	0,1
Bc	5,8	13,7	17,6	8,7	10,3	14,8	18,1	9,6
X	1,7	2,0	1,4	1,5	2,3	2,3	1,6	1,5

Tabela E. 4. Charakter napływu epizodów w zanieczyszczonych (w %) dla F-11 w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	1,6	1,4	0,3	2,2	2,4	4,9	0,9	1,7	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	2,0	6,4	2,4
NE	1,5	2,1	0,3	2,8	0,9	5,7	0,3	1,1	0,1	0,0	1,1	0,0	0,0	0,3	0,6	0,0	2,0	4,6	1,4
E	1,5	3,4	0,3	0,3	1,5	4,3	0,3	3,0	0,1	0,0	1,9	0,0	0,3	1,1	0,6	0,0	2,6	5,7	4,1
SE	2,5	2,8	3,2	2,5	3,6	4,3	2,1	2,8	0,3	0,0	2,2	0,0	0,3	1,1	0,0	0,0	4,7	8,5	2,1
S	3,7	4,1	1,4	1,9	8,0	5,2	3,1	5,3	1,1	0,0	1,4	0,0	0,6	0,3	0,3	0,0	4,1	4,3	0,7
SW	7,7	5,5	6,6	8,8	11,6	11,2	6,4	8,6	2,5	0,1	2,3	0,0	2,2	0,9	0,6	0,0	5,5	6,0	1,4
W	6,0	0,7	3,2	8,5	11,9	12,4	3,7	6,6	0,6	0,0	3,8	0,0	1,4	2,0	0,6	0,3	6,1	13,9	5,2
NW	2,8	3,4	0,3	1,9	5,6	9,8	1,5	1,9	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	2,6	11,4	2,4
Ca	1,1	1,4	0,6	0,6	2,4	2,0	0,9	1,1	0,4	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	3,2	1,4
Ka	5,9	4,1	3,4	4,1	10,7	11,5	5,2	6,9	1,4	0,0	2,8	0,0	2,2	1,4	0,9	0,0	4,9	9,3	2,4
Cc	0,1	0,7	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	4,7	2,8	2,6	2,5	11,0	9,2	2,8	6,9	0,3	0,2	3,1	0,0	1,4	2,3	0,9	0,0	7,3	9,6	1,7
X	0,7	0,0	0,9	0,0	1,2	2,6	0,0	0,6	0,1	0,0	0,6	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	1,7	2,1	0,3

Tabela E. 5. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla F-11 w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	2,3	1,0	1,2	1,4	1,6	0,8	2,6	0,4
NE	1,4	0,8	1,3	2,1	0,2	1,0	2,2	0,9
E	1,0	1,0	1,9	1,4	3,0	1,1	1,1	1,6
SE	1,6	1,3	2,1	4,6	2,3	1,6	1,8	2,2
S	2,0	2,2	1,9	7,3	0,8	0,5	1,8	2,4
SW	11,6	2,7	4,4	10,4	2,2	1,3	1,5	3,6
W	10,9	1,7	3,7	6,6	5,8	1,3	4,4	3,3
NW	5,3	0,8	2,1	2,6	2,2	1,9	2,2	1,1
Ca	2,0	0,4	1,2	0,8	0,3	0,3	1,1	0,7
Ka	5,4	2,2	7,4	7,2	1,7	1,7	4,6	2,7
Cc	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	2,6	3,6	5,9	4,7	3,3	1,4	5,8	1,4
X	1,0	0,6	0,4	0,5	0,9	0,3	0,7	0,4

Tabela E. 6. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla F-113 w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	0,9	0,0	0,0	0,3	2,1	4,0	0,9	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	3,5	3,2	0,0
NE	0,7	0,0	0,0	0,6	0,6	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,9	0,3	3,2	1,8	0,3
E	0,6	0,0	0,0	0,0	1,5	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,3	0,6	2,0	6,4	3,2	0,0
SE	0,8	0,0	0,3	0,0	2,4	3,2	0,6	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,3	2,0	8,4	6,4	3,1
S	1,3	0,0	0,0	0,3	5,4	3,7	0,3	0,6	0,0	0,1	2,5	0,0	1,4	0,3	0,6	3,1	6,4	3,9	2,1
SW	3,1	0,0	0,6	1,6	9,0	9,8	1,5	0,6	0,4	0,3	2,2	0,0	0,6	0,3	1,8	3,1	5,2	2,8	2,1
W	2,9	0,0	0,6	0,3	8,1	9,2	1,8	0,6	1,0	0,2	2,6	0,0	0,3	0,0	0,0	3,9	7,6	7,1	0,0
NW	1,9	0,7	0,3	0,0	2,7	9,8	1,2	0,0	0,4	0,0	1,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,6	3,8	5,3	0,0
Ca	0,4	0,0	0,0	0,0	1,2	1,1	0,6	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,3	2,1	0,3
Ka	1,8	0,0	0,0	0,3	4,5	7,8	0,9	0,0	0,3	0,0	2,7	0,0	1,9	1,4	0,9	3,7	4,9	6,4	0,3
Cc	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
Bc	1,8	0,0	0,9	0,3	6,3	6,6	0,3	0,3	0,0	0,0	2,8	0,0	1,4	0,9	0,6	3,4	6,1	6,8	1,0
X	0,5	0,0	0,3	0,0	1,2	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,3	0,3	0,8	2,0	1,4	0,0

Tabela E. 7. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla F-113 w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	1,7	1,7	0,3	0,5	0,5	0,6	2,0	1,1
NE	1,0	1,1	0,3	0,9	0,8	1,0	0,7	0,7
E	0,7	1,1	0,0	1,1	2,7	1,0	0,9	2,0
SE	1,0	1,7	0,0	1,1	4,1	1,4	1,1	3,6
S	0,6	2,6	0,6	2,4	2,2	0,7	2,4	4,5
SW	4,3	3,7	1,5	4,1	2,0	1,0	0,9	4,7
W	5,2	1,7	1,0	4,3	1,9	1,0	3,5	4,0
NW	4,0	1,5	0,9	1,7	0,8	1,0	1,6	1,6
Ca	0,9	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	1,1
Ka	1,7	2,6	1,6	2,0	2,2	2,1	3,6	2,2
Cc	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Bc	1,7	3,7	1,5	1,7	2,3	1,2	5,3	2,0
X	0,9	0,9	0,3	0,3	0,9	0,2	0,5	0,9

Tabela E. 8. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla CHCl₃ w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	1,1	0,0	0,0	1,3	2,4	4,6	0,0	0,3	0,1	0,0	0,3	3,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,9	0,0	0,3
NE	1,0	0,7	1,4	0,6	0,6	4,6	0,3	0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,6	0,3	0,0	0,0	0,3	0,4	0,3
E	0,7	0,0	0,0	0,0	1,5	3,7	0,3	0,0	0,1	0,0	0,3	3,1	0,8	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	1,0
SE	1,4	0,7	1,7	1,9	2,4	3,2	0,3	0,0	0,6	0,0	0,3	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0
S	1,7	1,4	2,0	0,6	5,3	3,7	0,0	0,8	0,1	0,0	0,4	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,3
SW	3,2	0,0	2,3	2,8	8,0	9,2	0,3	1,9	0,4	0,1	1,4	0,0	5,0	1,1	0,0	0,0	2,3	0,4	0,3
W	3,3	0,0	1,7	2,5	9,2	9,2	0,6	0,6	0,7	0,3	0,3	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,7
NW	2,0	0,7	0,3	0,9	4,2	8,9	0,0	0,8	0,1	0,0	0,3	3,1	0,0	0,9	0,0	0,0	0,3	0,4	0,3
Ca	0,4	0,0	0,0	0,3	1,5	1,4	0,0	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,7
Ka	2,3	0,0	1,4	0,9	5,3	8,6	0,6	0,6	0,4	0,0	0,6	3,1	1,4	0,0	0,3	0,8	0,3	0,0	1,0
Cc	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	2,2	0,0	0,6	0,9	6,2	7,5	0,6	0,8	0,1	0,1	0,7	0,0	1,1	0,6	0,0	0,3	0,9	0,0	2,4
X	0,5	0,0	0,6	0,0	1,2	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela E. 9. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla CHCl₃ w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	1,4	1,8	0,4	1,1	0,2	0,7	0,4	0,2
NE	1,0	1,5	0,6	1,4	0,5	0,4	0,2	0,0
E	0,9	1,3	0,0	1,1	0,2	0,4	0,2	0,7
SE	1,3	1,5	0,1	2,9	0,0	0,0	0,0	1,1
S	0,9	2,0	0,6	3,8	0,2	0,0	0,4	1,1
SW	5,0	2,4	1,5	4,6	0,8	0,2	0,5	4,2
W	6,0	1,7	1,3	4,4	0,0	0,4	0,4	0,7
NW	3,9	1,8	0,7	1,8	0,3	0,9	0,0	0,2
Ca	1,0	0,2	0,3	0,3	0,0	0,2	0,4	0,4
Ka	2,7	2,2	1,3	3,5	0,2	0,2	0,9	1,3
Cc	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	1,7	4,6	1,6	1,7	0,0	0,9	0,5	1,8
X	0,7	0,7	0,3	0,5	0,0	0,0	0,2	0,0

Tabela E. 10. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla CH₃CCl₃ w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	1,0	0,0	2,3	2,2	0,9	0,0	2,1	0,3	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,6	1,4	0,0
NE	0,7	5,0	0,6	1,3	0,0	0,6	1,8	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,4	0,0
E	0,6	2,5	1,1	1,3	0,0	0,6	1,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,3
SE	0,9	15,0	0,6	1,3	0,6	0,9	1,8	0,3	0,0	0,0	0,3	3,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,6	0,4	0,3
S	0,9	7,5	1,4	1,6	0,6	0,9	0,9	0,0	0,0	0,2	0,2	3,1	0,0	0,3	0,3	0,0	0,6	0,0	0,0
SW	2,6	5,0	6,0	3,5	3,3	1,4	4,2	0,3	0,4	0,0	0,3	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,6	0,7	0,7
W	3,9	10,0	8,9	5,3	2,1	3,7	7,9	0,0	0,4	0,1	0,6	3,1	0,0	0,3	0,0	0,0	2,3	1,1	0,3
NW	1,7	0,0	3,2	2,2	4,2	0,9	1,8	0,0	0,6	0,0	0,4	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	2,1	0,3
Ca	0,3	0,0	0,6	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0
Ka	1,9	7,5	2,9	2,2	3,0	1,1	4,2	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
Cc	0,1	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	2,5	7,5	5,7	2,8	4,2	2,0	2,1	0,0	0,6	0,2	0,6	0,0	0,8	0,0	0,6	0,0	1,2	1,1	1,0
X	0,3	5,0	0,9	0,0	0,6	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela E. 11. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla CH₃CCl₃ w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	1,1	2,2	0,6	0,8	0,3	0,2	0,4	0,4
NE	0,4	0,9	1,1	0,7	0,2	0,0	0,4	0,2
E	0,3	1,1	1,3	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0
SE	0,7	0,7	1,3	1,3	0,2	0,7	0,4	0,0
S	0,6	1,1	1,1	1,2	0,2	0,0	0,5	0,2
SW	2,7	3,3	3,2	2,3	0,2	0,7	0,4	0,4
W	7,0	3,5	3,2	2,8	0,3	0,2	1,5	0,5
NW	2,1	1,3	2,7	1,2	0,2	1,0	0,5	0,2
Ca	0,7	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Ka	1,4	3,1	3,5	0,7	0,0	0,0	0,7	0,0
Cc	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	1,3	2,9	5,9	1,2	0,2	1,7	1,1	0,2
X	0,3	0,0	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela E. 12. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla CCl₄ w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	1,0	0,0	0,0	1,3	2,4	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,6	3,9	0,0
NE	0,9	0,7	0,0	0,9	0,6	5,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,6	2,8	0,3
E	0,6	0,0	0,0	0,0	1,5	3,2	0,0	0,0	0,1	0,0	1,5	3,1	1,7	2,0	0,6	0,3	1,5	4,6	0,0
SE	0,9	0,7	0,0	0,9	3,0	2,9	0,0	0,3	0,0	0,0	1,6	0,0	0,8	1,1	0,3	0,0	2,9	6,4	0,7
S	1,7	2,8	0,3	0,3	6,8	4,3	0,0	0,3	0,0	0,0	1,4	0,0	3,3	0,6	0,3	0,0	3,5	1,4	0,3
SW	3,1	0,7	1,7	1,6	10,1	9,2	0,3	0,8	0,1	0,0	2,2	0,0	5,3	0,6	0,3	0,0	3,8	6,0	0,0
W	3,6	2,1	0,9	3,1	12,2	10,3	1,2	0,3	0,0	0,0	2,0	0,0	0,8	0,9	0,0	0,0	2,6	11,0	0,0
NW	2,1	2,8	0,0	0,3	5,6	9,5	0,3	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	0,3	0,6	0,0	0,0	1,5	7,8	0,0
Ca	0,5	0,0	0,0	0,6	1,8	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	2,1	0,0
Ka	2,6	2,1	0,0	0,9	8,9	8,3	0,3	0,0	0,6	0,0	1,7	0,0	3,1	1,7	0,3	0,0	0,9	6,8	0,3
Cc	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	2,5	0,0	0,3	1,3	9,2	8,6	0,3	0,0	0,1	0,1	2,0	0,0	3,1	2,3	0,3	0,0	4,4	4,6	0,0
X	0,5	0,0	0,0	0,0	1,2	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	1,5	1,4	0,0

Tabela E. 13. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla CCl₄ w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	1,4	1,5	0,6	0,9	0,8	1,0	0,0	0,4
NE	1,0	1,3	0,4	1,1	0,2	1,0	0,4	0,7
E	0,6	1,1	0,0	1,1	1,6	1,0	1,5	1,8
SE	1,1	1,3	0,0	1,5	1,9	1,7	0,5	2,0
S	0,4	2,0	0,9	3,8	0,9	0,6	1,1	2,9
SW	4,1	3,3	1,6	3,8	2,3	1,6	0,4	4,3
W	6,7	1,7	1,9	4,4	2,8	1,0	0,4	3,4
NW	4,0	1,7	1,5	1,7	1,4	2,1	0,4	0,7
Ca	1,0	0,2	0,6	0,2	0,5	0,3	0,0	0,7
Ka	2,0	2,4	2,9	3,5	1,3	1,7	2,0	1,8
Cc	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	1,7	4,4	2,8	2,1	2,5	1,6	2,0	1,8
X	0,9	0,7	0,1	0,3	0,8	0,4	0,0	0,4

Tabela E. 14. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla SF₆ w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	0,7			1,4	0,6	0,9	0,6	0,8	0,0	0,3	1,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,4	0,9	3,9	1,0
NE	0,4			0,0	0,0	0,9	0,3	0,3	0,0	0,3	0,9	0,0	0,0	0,3	0,3	0,6	1,5	3,9	0,0
E	0,4			0,0	0,0	0,9	0,3	0,3	0,0	0,2	0,3	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,4	0,0
SE	0,3			0,0	0,0	0,6	0,0	0,3	0,0	0,3	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	3,6	1,4
S	0,8			0,0	1,5	1,1	0,3	0,8	0,1	0,2	1,2	0,0	0,0	0,3	0,6	0,3	2,3	4,3	1,4
SW	2,4			0,0	2,1	4,3	2,7	1,7	1,1	0,3	2,3	0,0	0,3	0,3	2,4	2,5	2,9	5,7	3,4
W	4,2			6,8	0,9	5,7	4,2	3,3	2,4	1,4	5,8	6,3	1,1	2,9	7,8	4,8	5,2	13,9	6,6
NW	1,4			4,1	0,6	2,0	0,3	0,8	0,4	0,9	2,9	3,1	1,1	1,7	0,6	2,5	4,7	9,3	1,4
Ca	0,4			0,0	0,0	1,4	0,0	0,3	0,3	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,3	0,3	0,0	2,5	0,0
Ka	2,0			0,0	0,3	3,4	1,5	1,4	1,0	1,0	1,9	0,0	0,8	1,7	0,9	1,7	1,7	6,8	0,7
Cc	0,0			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	1,7			4,1	1,2	2,3	0,6	3,0	0,3	0,3	2,7	0,0	0,3	1,7	0,6	3,1	4,1	8,5	1,7
X	0,4			0,0	0,3	0,6	0,0	0,0	0,1	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0	0,3	1,1	0,3	1,8	0,0

Tabela E. 15. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla SF₆ w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	0,8	2,0	0,6	0,2	1,3	0,7	1,3	0,4
NE	0,6	0,3	0,6	0,2	0,3	1,4	0,7	0,5
E	0,6	0,7	0,4	0,0	0,2	0,2	0,2	0,4
SE	0,6	0,0	0,0	0,6	0,6	0,5	1,1	1,1
S	0,4	1,0	0,4	1,9	1,1	0,2	1,5	2,0
SW	3,8	1,4	1,1	4,0	4,1	0,7	0,7	3,4
W	6,5	4,1	1,3	6,5	7,2	2,6	5,4	7,1
NW	1,5	1,7	1,1	1,9	3,3	2,9	2,8	1,4
Ca	0,6	0,3	0,4	0,4	0,3	0,1	0,4	0,9
Ka	2,1	3,7	0,6	2,9	2,3	1,4	1,5	2,0
Cc	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Bc	1,0	3,0	2,4	1,7	2,7	1,5	3,7	2,5
X	0,8	1,0	0,0	0,0	0,8	0,5	0,4	0,0

Tabela E. 16. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla F-12 w ujęciu rocznym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	1997-2005	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2005-2012	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N	0,8			4,1	0,9	2,0	0,6	0,3	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,6	3,6	2,4
NE	0,9			2,7	0,0	3,4	0,6	0,3	0,0	0,1	0,7	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,3	2,8	2,1
E	0,9			0,0	0,0	3,4	0,6	0,6	0,3	0,0	1,1	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,6	5,0	2,1
SE	1,3			8,1	1,2	2,6	1,8	0,3	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	1,5	6,8	1,7
S	1,9			4,1	2,7	3,4	2,4	1,4	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	2,3	1,4	3,1
SW	3,9			8,1	4,7	8,9	3,3	2,8	0,6	0,0	2,0	0,0	1,4	0,9	0,3	0,0	2,0	5,0	5,9
W	2,7			6,8	3,3	7,8	1,2	0,6	0,6	0,0	3,2	0,0	1,1	2,3	0,9	0,0	1,7	8,5	10,3
NW	1,4			1,4	1,2	5,7	0,3	0,3	0,0	0,0	2,0	0,0	0,3	0,6	0,0	0,0	0,9	7,8	6,9
Ca	0,5			1,4	0,0	1,1	0,6	0,6	0,0	0,0	0,6	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	2,4
Ka	2,5			4,1	2,4	7,5	2,1	0,6	0,4	0,0	2,0	0,0	1,4	2,9	0,0	0,0	0,6	6,4	4,5
Cc	0,1			0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
Bc	2,0			5,4	2,1	4,6	0,9	1,7	0,3	0,1	2,4	0,0	0,8	2,3	0,0	0,0	3,2	5,7	6,6
X	0,4			0,0	0,3	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	0,6	1,4	0,0

Tabela E. 17. Charakter napływu epizodów zanieczyszczonych (w %) dla F-12 w ujęciu sezonowym w okresie 07.1997-05.2005 i 12.2005-12.2012.

Kierunek adwekcji	Zima	Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Wiosna	Lato	Jesień
N	1,2	1,1	0,2	1,0	0,9	0,9	1,1	0,2
NE	1,0	1,1	0,6	1,3	0,3	1,2	0,6	0,4
E	1,2	0,8	0,9	1,0	1,6	1,7	0,0	0,5
SE	1,0	0,8	1,7	2,1	1,6	2,0	0,2	1,4
S	0,8	1,6	1,3	4,4	0,8	0,7	0,4	2,4
SW	5,6	1,9	1,7	7,1	1,4	2,1	0,6	3,4
W	3,3	0,8	1,5	5,4	4,7	2,0	2,4	3,1
NW	2,9	0,5	0,6	1,5	2,3	2,3	0,9	2,0
Ca	0,8	0,3	0,2	0,6	0,5	0,4	0,4	0,9
Ka	2,3	1,3	2,4	4,4	2,0	2,3	1,1	2,2
Cc	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Bc	1,7	1,6	2,1	2,9	2,5	1,7	2,8	2,4
X	1,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,4	0,2	0,2

DODATEK F. Tabele danych i obliczeń

Niniejszy dodatek stanowi zbiór tabel zawierających wyniki wykonanych obliczeń. Zamieszczone są tutaj wartości średnich rocznych danych „polluted” oraz „non-polluted” dla krakowskiej stacji pomiarowej oraz średnie roczne danych stanowiących linię bazową Mace Head [Prinn i inni, 2000]. Ponadto zaprezentowano dla poszczególnych związków wartości dla: Δc_{IFJ} , Δc_{mh} , ΔE , ΔE_k .

Tabela F. 1. Wyniki obliczeń arytmetycznych średnich stężeń rocznych dla kolejnych lat pomiarowych („polluted”) w okresie 1997-2012. Stężenia podane w ppt.

	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	278,1 ± 0,7	80,5 ± 0,4	57,0 ± 2,0	86,9 ± 0,5	117,1 ± 1,1		
1998	274,7 ± 0,4	84,6 ± 0,3	106,6 ± 15,0	78,6 ± 0,4	116,5 ± 2,7		
1999	274,8 ± 0,5	85,7 ± 0,4	65,4 ± 2,4	63,1 ± 0,3	112,0 ± 1,0	4,42 ± 0,02	572,5 ± 0,7
2000	279,6 ± 0,6	105,2 ± 1,3	136,2 ± 5,7	49,5 ± 0,4	175,0 ± 3,9	4,77 ± 0,15	554,7 ± 0,7
2001	283,8 ± 1,0	122,8 ± 2,0	173,9 ± 5,7	39,5 ± 0,1	188,2 ± 4,3	5,11 ± 0,02	588,8 ± 0,7
2002	265,2 ± 0,5	90,7 ± 1,1	39,1 ± 2,1	32,8 ± 0,2	106,6 ± 0,5	5,31 ± 0,02	556,1 ± 0,7
2003	263,8 ± 0,3	89,5 ± 0,3	50,5 ± 3,0	25,0 ± 0,1	104,5 ± 1,0	5,68 ± 0,02	554,2 ± 0,7
2004	257,9 ± 0,2	91,6 ± 0,5	47,5 ± 2,9	20,6 ± 0,1	104,0 ± 1,2	5,93 ± 0,02	549,0 ± 0,7
2005	252,3 ± 0,2	97,0 ± 0,4	39,2 ± 1,5	18,2 ± 0,1	99,7 ± 0,4	6,45 ± 0,06	548,0 ± 0,7
2006	255,9 ± 0,6	93,8 ± 0,6	42,8 ± 1,1	14,4 ± 0,1	104,9 ± 0,5	6,91 ± 0,01	551,5 ± 0,7
2007	262,8 ± 1,2	87,4 ± 1,1	34,1 ± 0,6	12,0 ± 0,1	102,2 ± 0,9	7,29 ± 0,04	558,5 ± 0,7
2008	272,2 ± 0,2	86,9 ± 1,3	23,9 ± 0,5	10,5 ± 0,1	98,2 ± 0,4	7,70 ± 0,06	539,4 ± 0,7
2009	269,4 ± 0,1	98,6 ± 1,2	18,6 ± 0,5	8,2 ± 0,1	93,6 ± 0,1	7,91 ± 0,05	529,2 ± 0,7
2010	274,7 ± 0,7	115,1 ± 1,1	30,6 ± 0,9	7,8 ± 0,1	97,7 ± 0,5	8,15 ± 0,04	524,8 ± 0,7
2011	283,6 ± 0,9	110,7 ± 1,9	26,8 ± 0,6	7,4 ± 0,1	104,8 ± 0,9	9,07 ± 0,06	542,5 ± 0,7
2012	260,7 ± 0,4	83,1 ± 1,2	32,8 ± 0,8	5,6 ± 0,1	87,9 ± 0,3	8,72 ± 0,02	536,7 ± 0,7

Tabela F. 2. Wyniki obliczeń średnich stężeń rocznych stacji IFJ PAN w Krakowie dla kolejnych lat pomiarowych („non-polluted”) w okresie 1997-2012. Stężenia podane w ppt.

	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	274,9 ± 0,4	84,7 ± 0,5	54,7 ± 1,8	86,6 ± 0,4	113,1 ± 0,6		
1998	272,9 ± 0,2	84,0 ± 0,2	64,0 ± 1,1	76,1 ± 0,4	111,6 ± 0,3		
1999	269,9 ± 0,2	84,8 ± 0,3	51,3 ± 1,1	62,7 ± 0,3	107,1 ± 0,4	4,35 ± 0,01	554,0 ± 1,1
2000	267,9 ± 0,3	89,8 ± 0,4	59,4 ± 1,7	47,9 ± 0,2	114,6 ± 0,6	4,54 ± 0,01	546,2 ± 0,7
2001	264,7 ± 0,4	86,5 ± 0,7	58,8 ± 2,2	39,2 ± 0,1	112,0 ± 0,8	5,00 ± 0,01	553,7 ± 0,8
2002	262,1 ± 0,2	85,8 ± 0,3	34,2 ± 0,9	31,0 ± 0,2	105,5 ± 0,3	5,26 ± 0,01	551,0 ± 0,5
2003	261,1 ± 0,2	89,0 ± 0,2	38,9 ± 0,8	25,0 ± 0,1	102,8 ± 0,2	5,62 ± 0,01	551,2 ± 0,4
2004	257,0 ± 0,1	90,3 ± 0,3	36,6 ± 0,7	20,6 ± 0,1	101,4 ± 0,2	5,86 ± 0,01	547,7 ± 0,4
2005	252,2 ± 0,1	96,5 ± 0,4	35,9 ± 0,8	18,1 ± 0,1	99,3 ± 0,2	6,31 ± 0,02	547,7 ± 0,3
2006	254,0 ± 0,1	92,2 ± 0,5	37,0 ± 0,5	14,2 ± 0,1	102,0 ± 0,2	6,88 ± 0,01	549,6 ± 0,3
2007	258,5 ± 0,5	84,8 ± 0,5	33,0 ± 0,5	11,9 ± 0,1	99,8 ± 0,2	7,14 ± 0,01	546,0 ± 0,4
2008	271,9 ± 0,2	82,3 ± 0,5	22,9 ± 0,4	10,4 ± 0,1	97,4 ± 0,1	7,52 ± 0,01	538,1 ± 0,4
2009	269,4 ± 0,1	86,9 ± 0,5	17,9 ± 0,4	8,2 ± 0,1	93,5 ± 0,1	7,78 ± 0,01	529,2 ± 0,3
2010	267,1 ± 0,3	94,7 ± 0,7	27,2 ± 0,5	7,5 ± 0,1	93,3 ± 0,2	7,91 ± 0,01	523,3 ± 0,4
2011	264,4 ± 0,5	83,5 ± 1,3	26,2 ± 0,5	7,2 ± 0,1	89,7 ± 0,5	8,30 ± 0,03	523,7 ± 0,7
2012	258,9 ± 0,3	75,1 ± 0,8	30,1 ± 0,6	5,5 ± 0,1	87,7 ± 0,2	8,64 ± 0,01	523,0 ± 0,6

Tabela F. 3. Wyniki obliczeń ΔC_{IFJ} stacji IFJ PAN w Krakowie dla kolejnych lat pomiarowych w okresie 1997-2012. Wartości podane w ppt.

	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	3,19 ± 0,8	0,79 ± 0,9	2,39 ± 2,6	0,39 ± 0,7	4,09 ± 1,3		
1998	1,99 ± 0,4	0,69 ± 0,4	42,69 ± 15,0	2,69 ± 0,5	4,99 ± 2,8		
1999	4,99 ± 0,5	0,99 ± 0,5	14,19 ± 2,7	2,09 ± 0,4	5,09 ± 1,0	0,19 ± 0,02	18,69 ± 4,6
2000	11,79 ± 0,7	15,49 ± 1,4	76,89 ± 5,9	1,79 ± 0,5	60,39 ± 4,0	0,29 ± 0,15	8,59 ± 3,8
2001	19,19 ± 1,0	36,39 ± 2,1	115,19 ± 6,1	0,39 ± 0,2	76,29 ± 4,4	0,19 ± 0,02	35,19 ± 6,2
2002	3,19 ± 0,5	4,99 ± 1,2	4,99 ± 2,3	1,89 ± 0,3	1,19 ± 0,6	0,19 ± 0,02	5,19 ± 1,2
2003	2,79 ± 0,3	0,59 ± 0,4	11,69 ± 3,1	0,09 ± 0,2	1,89 ± 1,0	0,19 ± 0,02	2,99 ± 0,8
2004	0,89 ± 0,2	1,39 ± 0,5	10,99 ± 3,0	0,19 ± 0,1	2,69 ± 1,2	0,19 ± 0,02	1,49 ± 0,9
2005	0,19 ± 0,2	0,59 ± 0,6	3,29 ± 1,7	0,19 ± 0,1	0,49 ± 0,4	0,19 ± 0,06	0,39 ± 0,6
2006	2,09 ± 0,6	1,69 ± 0,7	5,99 ± 1,2	0,19 ± 0,1	2,99 ± 0,5	0,09 ± 0,01	1,99 ± 0,6
2007	4,39 ± 1,3	2,69 ± 1,2	1,19 ± 0,8	0,09 ± 0,1	2,49 ± 0,9	0,19 ± 0,04	12,59 ± 2,7
2008	0,39 ± 0,3	4,69 ± 1,4	1,09 ± 0,7	0,19 ± 0,1	0,79 ± 0,5	0,29 ± 0,06	1,39 ± 1,0
2009	0,09 ± 0,2	11,89 ± 1,3	0,79 ± 0,6	0,09 ± 0,1	0,19 ± 0,1	0,19 ± 0,5	0,79 ± 0,4
2010	7,79 ± 0,7	20,39 ± 1,3	3,49 ± 1,0	0,39 ± 0,1	4,49 ± 0,5	0,29 ± 0,04	1,69 ± 0,8
2011	19,29 ± 1,1	27,39 ± 2,4	0,69 ± 0,7	0,29 ± 0,1	15,19 ± 1,0	0,89 ± 0,07	18,89 ± 1,4
2012	1,89 ± 0,5	8,09 ± 1,4	2,79 ± 1,0	0,19 ± 0,1	0,29 ± 0,3	0,19 ± 0,03	13,79 ± 1,9

Tabela F. 4. Wyniki obliczeń średnich stężeń rocznych stacji Mace Head [Prinn i inni, 2000] dla kolejnych lat pomiarowych w okresie 1997-2012. Stężenia podane w ppt.

	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	264,6 ± 0,3	83,9 ± 0,2	12,5 ± 0,8	78,6 ± 0,5	100,5 ± 0,3		540,2 ± 0,5
1998	263,1 ± 0,2	83,3 ± 0,2	12,4 ± 0,6	67,7 ± 0,4	99,2 ± 0,3		542,5 ± 0,4
1999	261,3 ± 0,2	82,7 ± 0,2	11,7 ± 0,6	54,8 ± 0,2	97,8 ± 0,3		543,8 ± 0,4
2000	260,5 ± 0,2	82,2 ± 0,2	11,0 ± 0,6	46,8 ± 0,4	97,1 ± 0,3		545,9 ± 0,4
2001	258,8 ± 0,3	81,5 ± 0,2	10,9 ± 0,7	38,8 ± 0,4	96,2 ± 0,3		546,6 ± 0,4
2002	256,6 ± 0,3	80,7 ± 0,2	11,3 ± 0,4	31,8 ± 0,4	95,1 ± 0,3		546,5 ± 0,4
2003	254,7 ± 0,2	79,9 ± 0,2	11,2 ± 0,6	27,1 ± 0,3	94,3 ± 0,3	5,46 ± 0,18	546,3 ± 0,4
2004	252,6 ± 0,3	79,3 ± 0,2	11,0 ± 0,6	22,5 ± 0,4	93,3 ± 0,3	5,58 ± 0,07	545,3 ± 0,4
2005	250,6 ± 0,3	78,7 ± 0,2	11,0 ± 0,6	18,8 ± 0,3	92,5 ± 0,3	5,82 ± 0,05	544,6 ± 0,4
2006	247,8 ± 0,2	77,9 ± 0,2	11,3 ± 0,6	15,7 ± 0,3	91,4 ± 0,2	6,07 ± 0,06	543,1 ± 0,4
2007	246,3 ± 0,2	77,4 ± 0,5	11,4 ± 0,6	13,0 ± 0,3	90,3 ± 0,2	6,32 ± 0,06	541,0 ± 0,4
2008	244,4 ± 0,2	76,7 ± 0,2	11,7 ± 0,7	11,0 ± 0,4	89,1 ± 0,3	6,63 ± 0,05	538,8 ± 0,4
2009	242,5 ± 0,2	76,0 ± 0,3	11,1 ± 0,5	9,0 ± 0,2	87,8 ± 0,2	6,92 ± 0,04	535,9 ± 0,4
2010	240,8 ± 0,2	75,2 ± 0,3	12,8 ± 0,5	7,8 ± 0,2	86,8 ± 0,2	7,19 ± 0,07	533,6 ± 0,3
2011	238,5 ± 0,2	74,6 ± 0,1	12,0 ± 0,3	6,6 ± 0,2	85,9 ± 0,2	7,48 ± 0,03	530,9 ± 0,3
2012	237,4 ± 0,5	74,4 ± 0,3	11,4 ± 0,9	5,9 ± 0,4	85,3 ± 0,4	7,65 ± 0,08	529,9 ± 0,6

Tabela F. 5. Wyniki obliczeń Δc_{mh} stacji Mace Head [Prinn i inni, 2000] dla kolejnych lat pomiarowych w okresie 1997-2012. Wartości podane w ppt.

	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	10,3 ± 0,5	0,8 ± 0,5	42,2 ± 1,9	8,0 ± 0,6	12,6 ± 0,7		
1998	9,8 ± 0,3	0,7 ± 0,3	51,6 ± 1,3	8,4 ± 0,6	12,4 ± 0,5		
1999	8,6 ± 0,3	2,1 ± 0,3	39,6 ± 1,2	7,9 ± 0,5	9,3 ± 0,5		10,2 ± 1,1
2000	7,4 ± 0,4	7,6 ± 0,5	48,4 ± 1,8	1,1 ± 0,5	17,5 ± 0,6		0,3 ± 0,8
2001	5,9 ± 0,5	5,0 ± 0,7	47,9 ± 2,3	0,4 ± 0,5	15,9 ± 0,9		7,1 ± 0,9
2002	5,5 ± 0,3	5,1 ± 0,4	22,9 ± 0,9	-0,7 ± 0,5	10,5 ± 0,4		4,5 ± 0,6
2003	6,4 ± 0,3	9,1 ± 0,3	27,6 ± 1,0	-2,1 ± 0,4	8,4 ± 0,3	0,2 ± 0,18	4,9 ± 0,5
2004	4,4 ± 0,3	11,0 ± 0,3	25,5 ± 0,9	-1,9 ± 0,4	8,1 ± 0,3	0,3 ± 0,07	2,4 ± 0,6
2005	1,6 ± 0,3	17,8 ± 0,4	24,9 ± 1,0	-0,7 ± 0,4	6,8 ± 0,3	0,5 ± 0,06	3,0 ± 0,5
2006	6,2 ± 0,3	14,3 ± 0,5	25,7 ± 0,8	-1,4 ± 0,3	10,6 ± 0,3	0,8 ± 0,06	6,5 ± 0,5
2007	12,2 ± 0,5	7,4 ± 0,7	21,6 ± 0,8	-1,0 ± 0,3	9,5 ± 0,3	0,8 ± 0,06	5,0 ± 0,5
2008	27,5 ± 0,3	5,6 ± 0,5	11,2 ± 0,8	-0,5 ± 0,4	8,4 ± 0,3	0,9 ± 0,05	-0,6 ± 0,6
2009	26,9 ± 0,2	10,9 ± 0,6	6,8 ± 0,6	-0,9 ± 0,2	5,7 ± 0,2	0,9 ± 0,04	-6,8 ± 0,5
2010	26,3 ± 0,3	19,5 ± 0,7	14,4 ± 0,7	-0,3 ± 0,2	6,5 ± 0,3	0,7 ± 0,07	-10,3 ± 0,5
2011	25,9 ± 0,6	8,9 ± 1,4	14,2 ± 0,6	0,6 ± 0,2	3,8 ± 0,5	0,8 ± 0,05	-7,2 ± 0,8
2012	21,5 ± 0,6	0,7 ± 0,8	18,8 ± 1,1	-0,4 ± 0,4	2,4 ± 0,4	1,0 ± 0,08	-6,9 ± 0,9

Tabela F. 6. Wartości rocznego tempa narostów stężeń związków CFCs i SF₆ dla Krakowa w latach 1997-2012 wyznaczona metodą różnicy. Wartości podane w ppt/rok wraz z niepewnością różnicy.

	Roczne tempo narostu (ppt/rok), różnica						
	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	-2,1 ± 0,5	-0,7 ± 0,5	9,3 ± 2,1	-10,5 ± 0,5	-1,5 ± 0,7		
1998	-3,0 ± 0,3	0,9 ± 0,4	-12,7 ± 1,6	-13,4 ± 0,5	-4,6 ± 0,5		
1999	-1,9 ± 0,4	5,0 ± 0,5	8,1 ± 2,0	-14,8 ± 0,4	7,6 ± 0,7	0,19 ± 0,02	-7,8 ± 1,3
2000	-3,2 ± 0,5	-3,4 ± 0,8	-0,5 ± 2,7	-8,6 ± 0,3	-2,6 ± 1,0	0,46 ± 0,01	7,5 ± 1,0
2001	-2,6 ± 0,4	-0,7 ± 0,7	-24,6 ± 2,3	-8,2 ± 0,2	-6,5 ± 0,9	0,26 ± 0,01	-2,7 ± 0,9
2002	-1,0 ± 0,3	3,2 ± 0,4	4,6 ± 1,2	-6,0 ± 0,2	-2,8 ± 0,3	0,36 ± 0,01	0,2 ± 0,6
2003	-4,1 ± 0,2	1,2 ± 0,4	-2,3 ± 1,1	-4,4 ± 0,1	-1,4 ± 0,3	0,24 ± 0,01	-3,5 ± 0,6
2004	-4,8 ± 0,2	6,2 ± 0,5	-0,6 ± 1,1	-2,5 ± 0,1	-2,1 ± 0,2	0,46 ± 0,02	0,1 ± 0,5
2005	1,8 ± 0,2	-4,3 ± 0,6	1,0 ± 1,0	-3,8 ± 0,1	2,7 ± 0,2	0,57 ± 0,02	1,9 ± 0,4
2006	4,5 ± 0,5	-7,4 ± 0,6	-4,0 ± 0,7	-2,3 ± 0,1	-2,2 ± 0,3	0,26 ± 0,01	-3,6 ± 0,5
2007	13,4 ± 0,5	-2,5 ± 0,7	-10,1 ± 0,6	-1,5 ± 0,1	-2,4 ± 0,2	0,37 ± 0,02	-7,9 ± 0,6
2008	-2,5 ± 0,2	4,5 ± 0,7	-5,0 ± 0,5	-2,3 ± 0,1	-3,9 ± 0,1	0,26 ± 0,02	-9,0 ± 0,5
2009	-2,3 ± 0,3	7,9 ± 0,9	9,3 ± 0,6	-0,7 ± 0,1	-0,2 ± 0,2	0,13 ± 0,02	-5,9 ± 0,5
2010	-2,6 ± 0,6	-11,3 ± 1,5	-1,0 ± 0,7	-0,3 ± 0,1	-3,7 ± 0,6	0,39 ± 0,04	0,5 ± 0,8
2011	-5,6 ± 0,6	-8,4 ± 1,6	3,9 ± 0,8	-1,7 ± 0,1	-2,0 ± 0,5	0,34 ± 0,04	-0,7 ± 0,9
2012							

Tabela F. 7. Wartości rocznego tempa narostów stężeń związków CFCs i SF₆ dla Krakowa w latach 1997-2012 wyznaczona z użyciem programu CCGvu 4.40. Wartości podane w ppt/rok wraz z niepewnością wartości średniej.

	Roczne tempo narostu (ppt/rok), CCGvu 4.40						
	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	-3,3 ± 0,1	6,3 ± 0,1	10,4 ± 0,2	-13,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1		
1998	-2,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	-4,3 ± 0,5	-15,5 ± 0,1	-7,1 ± 0,1		
1999	-0,8 ± 0,1	4,7 ± 0,2	6,5 ± 0,6	-14,2 ± 0,1	8,0 ± 0,3	0,41 ± 0,01	-8,7 ± 0,1
2000	-4,4 ± 0,1	4,0 ± 0,2	8,6 ± 0,3	-12,6 ± 0,1	0,1 ± 0,2	0,47 ± 0,01	0,5 ± 0,4
2001	-2,2 ± 0,1	-5,8 ± 0,1	-19,7 ± 0,7	-6,8 ± 0,1	-4,0 ± 0,1	0,34 ± 0,01	5,3 ± 0,4
2002	-1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	-19,9 ± 0,9	-8,1 ± 0,1	-7,9 ± 0,1	0,31 ± 0,01	-4,6 ± 0,2
2003	-2,9 ± 0,1	0,2 ± 0,1	8,1 ± 0,3	-5,5 ± 0,1	-0,2 ± 0,1	0,28 ± 0,01	-2,7 ± 0,1
2004	-5,4 ± 0,1	5,9 ± 0,1	-3,1 ± 0,2	-3,5 ± 0,1	-1,5 ± 0,1	0,36 ± 0,01	0,5 ± 0,1
2005	-0,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,0 ± 0,1	-2,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,54 ± 0,01	-3,1 ± 0,1
2006	-0,5 ± 0,1	-7,6 ± 0,1	-0,4 ± 0,1	-3,9 ± 0,1	-1,8 ± 0,1	0,38 ± 0,01	5,4 ± 0,2
2007	1,0 ± 0,1	-5,9 ± 0,1	-10,6 ± 0,1	-1,1 ± 0,1	-2,3 ± 0,1	0,28 ± 0,01	-9,2 ± 0,1
2008	0,0 ± 0,1	2,1 ± 0,2	-8,7 ± 0,1	-2,5 ± 0,1	-3,0 ± 0,1	0,45 ± 0,01	-8,2 ± 0,1
2009	-3,9 ± 0,1	13,0 ± 0,1	3,9 ± 0,3	-1,1 ± 0,1	-3,3 ± 0,1	0,01 ± 0,01	-11,1 ± 0,2
2010	1,4 ± 0,1	-1,6 ± 0,4	5,6 ± 0,3	-0,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,50 ± 0,01	7,1 ± 0,2
2011	-5,6 ± 0,2	-24,2 ± 0,3	2,0 ± 0,1	-1,0 ± 0,1	-7,2 ± 0,1	0,35 ± 0,01	-6,3 ± 0,2
2012	-5,9 ± 0,2	12,8 ± 0,5	-0,6 ± 0,2	-1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,19 ± 0,01	-0,4 ± 0,1

Tabela F. 8. Wartości rocznego tempa narostów stężeń związków CFCs i SF₆ dla Mace Head [Prinn i inni, 2000] w latach 1997-2012 wyznaczona metodą różnicy. Wartości podane w ppt/rok wraz z niepewnością różnicy.

	Roczne tempo narostu (ppt/rok), różnica						
	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	-1,5 ± 0,4	-0,6 ± 0,3	-0,1 ± 1,0	-10,9 ± 0,7	-1,2 ± 0,4		2,3 ± 0,6
1998	-1,8 ± 0,3	-0,6 ± 0,3	-0,7 ± 0,9	-12,9 ± 0,6	-1,4 ± 0,4		1,2 ± 0,6
1999	-0,8 ± 0,3	-0,5 ± 0,3	-0,7 ± 0,9	-8,0 ± 0,6	-0,6 ± 0,4		2,1 ± 0,6
2000	-1,7 ± 0,3	-0,7 ± 0,3	-0,1 ± 0,9	-7,9 ± 0,6	-1,0 ± 0,4		0,7 ± 0,6
2001	-2,2 ± 0,4	-0,8 ± 0,3	0,4 ± 0,8	-7,1 ± 0,6	-1,1 ± 0,4		-0,1 ± 0,5
2002	-1,9 ± 0,4	-0,7 ± 0,3	-0,1 ± 0,7	-4,6 ± 0,5	-0,7 ± 0,4		-0,1 ± 0,5
2003	-2,1 ± 0,4	-0,6 ± 0,3	-0,2 ± 0,8	-4,6 ± 0,5	-1,0 ± 0,4	0,11 ± 0,20	-1,0 ± 0,5
2004	-2,1 ± 0,4	-0,6 ± 0,3	0,1 ± 0,8	-3,7 ± 0,5	-0,8 ± 0,4	0,24 ± 0,09	-0,7 ± 0,6
2005	-2,8 ± 0,3	-0,8 ± 0,3	0,3 ± 0,8	-3,1 ± 0,4	-1,1 ± 0,4	0,25 ± 0,08	-1,5 ± 0,6
2006	-1,5 ± 0,3	-0,5 ± 0,6	0,1 ± 0,8	-2,7 ± 0,4	-1,1 ± 0,3	0,24 ± 0,09	-2,1 ± 0,6
2007	-2,0 ± 0,3	-0,8 ± 0,6	0,3 ± 0,9	-2,0 ± 0,5	-1,2 ± 0,4	0,31 ± 0,08	-2,2 ± 0,6
2008	-1,9 ± 0,3	-0,7 ± 0,4	-0,6 ± 0,8	-1,9 ± 0,4	-1,3 ± 0,3	0,29 ± 0,07	-2,8 ± 0,6
2009	-1,7 ± 0,2	-0,8 ± 0,4	1,7 ± 0,7	-1,3 ± 0,3	-1,0 ± 0,3	0,28 ± 0,08	-2,3 ± 0,5
2010	-2,3 ± 0,3	-0,7 ± 0,3	-0,8 ± 0,5	-1,1 ± 0,3	-0,9 ± 0,3	0,29 ± 0,08	-2,7 ± 0,5
2011	-1,1 ± 0,5	-0,1 ± 0,3	-0,7 ± 0,9	-0,7 ± 0,4	-0,6 ± 0,4	0,16 ± 0,09	-1,1 ± 0,7
2012							

Tabela F. 9. Wartości rocznego tempa narostów stężeń związków CFCs i SF₆ dla Mace Head [Prinn i inni, 2000] w latach 1997-2012 wyznaczona z użyciem programu CCGvu 4.40. Wartości podane w ppt/rok wraz z niepewnością wartości średniej.

	Roczne tempo narostu (ppt/rok), CCGvu 4.40						
	F-11	F-113	CHCl ₃	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	SF ₆	F-12
1997	-1,4 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	-14,0 ± 0,1	-1,0 ± 0,1		2,9 ± 0,1
1998	-1,7 ± 0,1	-0,6 ± 0,1	-0,4 ± 0,1	-12,2 ± 0,1	-1,5 ± 0,1		1,4 ± 0,1
1999	-1,4 ± 0,1	-0,6 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	-10,0 ± 0,1	-1,0 ± 0,1		1,7 ± 0,1
2000	-0,9 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	-0,2 ± 0,1	-8,0 ± 0,1	-0,6 ± 0,1		1,8 ± 0,1
2001	-2,1 ± 0,1	-1,0 ± 0,1	-0,1 ± 0,1	-7,2 ± 0,1	-1,1 ± 0,1		-0,2 ± 0,1
2002	-2,2 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	-5,7 ± 0,1	-0,9 ± 0,1		0,1 ± 0,1
2003	-1,8 ± 0,1	-0,8 ± 0,1	-0,1 ± 0,1	-4,8 ± 0,1	-0,9 ± 0,1	0,23 ± 0,01	-0,7 ± 0,1
2004	-2,2 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	-0,2 ± 0,1	-4,4 ± 0,1	-1,1 ± 0,1	0,21 ± 0,01	-1,0 ± 0,1
2005	-2,5 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	0,1 ± 0,1	-3,2 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	0,26 ± 0,01	-0,9 ± 0,1
2006	-2,2 ± 0,1	-0,9 ± 0,1	0,1 ± 0,1	-2,9 ± 0,1	-1,2 ± 0,1	0,24 ± 0,01	-2,1 ± 0,1
2007	-1,6 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	-2,3 ± 0,1	-1,1 ± 0,1	0,29 ± 0,01	-1,8 ± 0,1
2008	-2,0 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	-0,3 ± 0,1	-2,0 ± 0,1	-1,2 ± 0,1	0,29 ± 0,01	-2,8 ± 0,1
2009	-1,6 ± 0,1	-0,8 ± 0,1	0,2 ± 0,1	-1,5 ± 0,1	-1,1 ± 0,1	0,28 ± 0,01	-2,4 ± 0,1
2010	-2,4 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	-1,3 ± 0,1	-1,1 ± 0,1	0,28 ± 0,01	-2,6 ± 0,1
2011	-2,1 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	-0,4 ± 0,1	-1,0 ± 0,1	-0,8 ± 0,1	0,29 ± 0,01	-2,7 ± 0,1
2012	-2,1 ± 0,1	-0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,1	-1,0 ± 0,1	0,30 ± 0,01	-3,3 ± 0,1

Tabela F. 10. Wartości tendencji dopasowanych do danych wyznaczonych dla Krakowa i Mace Head metodą różnicy oraz przy pomocy procedury CCGuv 4.40 dla poszczególnych związków, obliczone w 1997 r., 2005 r. oraz 2012 r. Wartości podane w ppt/rok.

Związek	Metoda obliczeń	Funkcja dopasowania	Kraków $\Delta c/dt$, ppt/rok				Funkcja dopasowania	MHD $\Delta c/dt$, ppt/rok			
			1997 - 2005	2005 - 2012	1997 - 2005	2005 - 2012					
F-11	różnica	Liniowa $y = -0,0959x - 2,2617$	-2,4	-3,1	-3,1	-3,8	Liniowa $y = -0,0157x - 1,6898$	-1,7	-1,8	-1,8	-1,9
	CCGvu 4.40	Liniowa $y = -0,1716x - 1,6933$	-1,9	-3,2	-3,2	-4,4	Liniowa $y = -0,0457x - 1,4863$	-1,5	-1,9	-1,9	-2,2
F-113	różnica	Liniowa $y = -0,4012x + 2,568$	2,2	-1,0	-1,0	-3,9	Liniowa $y = 0,0086x - 0,7027$	-0,7	-0,6	-0,6	-0,6
	CCGvu 4.40	Liniowa $y = -0,3454x + 3,4659$	3,1	0,4	0,4	-2,1	Liniowa $y = -0,0006x - 0,6428$	-0,6	-0,6	-0,6	-0,7
CHCl ₃	różnica	Liniowa $y = 0,1815x - 3,094$	-2,9	-1,5	-1,5	-0,2	Liniowa $y = 0,0229x - 0,2616$	-0,24	-0,06	-0,06	0,10
	CCGvu 4.40	Liniowa $y = -0,0495x - 0,9072$	-1,0	-1,4	-1,4	-1,7	Liniowa $y = 0,0386x - 0,4012$	-0,36	-0,05	-0,05	0,22
CH ₃ CCl ₃	różnica	Eksponencjalna $y = -20,979e(-x/4,4)$	-16,7	-2,7	-2,7	-0,6	Eksponencjalna $y = -16,364e(-x/5,2)$	-13,5	-2,9	-2,9	-0,8
	CCGvu 4.40	Eksponencjalna $y = -23,644e(-x/4,5)$	-18,9	-3,1	-3,1	-0,7	Eksponencjalna $y = -17,654e(-x/5,3)$	-14,6	-3,2	-3,2	-0,9
CCl ₄	różnica	Liniowa $y = -0,0885x - 0,9881$	-1,1	-1,8	-1,8	-2,4	Liniowa $y = 0,0119x - 1,1063$	-1,1	-1,0	-1,0	-0,9
	CCGvu 4.40	Liniowa $y = -0,0979x - 0,6584$	-0,8	-1,5	-1,5	-2,2	Liniowa $y = -0,0002x - 1,0251$	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
SF ₆	różnica	Kwadratowa $y = -0,0024x^2 + 0,0325x + 0,2521$	0,28 ⁽¹⁾	0,36	0,36	0,24	Kwadratowa $y = -0,0086x^2 + 0,0935x + 0,0485$	0,13 ⁽²⁾	0,25	0,25	0,12
	CCGvu 4.40	Kwadratowa $y = -0,0006x^2 - 8E-05x + 0,3955$	0,39 ⁽¹⁾	0,37	0,37	0,28	Kwadratowa $y = -0,001x^2 + 0,0193x + 0,1989$	0,22 ⁽²⁾	0,25	0,25	0,29
F-12	różnica	Liniowa $y = -0,2502x - 0,1292$	-0,4	-1,9	-1,9	-3,6	Liniowa $y = -0,3356x + 1,9919$	1,7	-1,0	-1,0	-3,4
	CCGvu 4.40	Liniowa $y = -0,0992x - 1,604$	-1,7	-2,3	-2,3	-3,0	Liniowa $y = -0,3864x + 2,4999$	2,1	-1,0	-1,0	-3,7

⁽¹⁾ obliczono dla roku 1999. ⁽²⁾ obliczono dla roku 2003

DODATEK G. Wyniki obliczeń stężeń CFCs i SF₆ w latach 1997-2012, płyta DVD

Do pracy dołączona została płyta DVD z wynikami długoczasowych pomiarów stężeń związków chlorowcowych i SF₆ dla Krakowa oraz Mace Head [Prinn i inni, 2000] w postaci:

- średnich dobowych,
- średnich miesięcznych

Dodatkowo na nośniku DVD znajdują się również postać cyfrowa niniejszej rozprawy doktorskiej.