

**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków**

[www.ifj.edu.pl/publ/reports/2014/](http://www.ifj.edu.pl/publ/reports/2014/)

Kraków, luty 2014

---

**Raport Nr 2067/Ch**

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

J. Bielewski

# **Praca przygotowana w ramach projektów**

**„Małopolskie Stypendium Doktoranckie”**

finansowane

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

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

finansowane

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

<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>4</b>
<b>1. WPROWADZENIE.....</b>	<b>5</b>
<b>2. ANALIZA WYNIKÓW POMIARU STĘŻEŃ ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH W POWIETRZU KRAKOWA .....</b>	<b>6</b>
2.1. OPIS STACJI POMIARU STĘŻEŃ ZWIĄZKÓW CFCs I SF <sub>6</sub> W POWIETRZU KRAKOWA.....	6
2.2. WPLYW STOSOWANYCH WZORCÓW NA INTERPRETACJĘ WYNIKÓW POMIARÓW.....	9
2.3. ZMIENNOŚĆ DOBOWA STĘŻEŃ ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH I SF <sub>6</sub> NAD OBSZAREM KRAKOWA .....	10
2.4. ZMIENNOŚĆ SEZONOWA STĘŻEŃ ZWIĄZKÓW CHLOROWCOWYCH I SF <sub>6</sub> NAD OBSZAREM KRAKOWA .....	12
2.5. TENDENCJE ZMIAN STĘŻEŃ BADANYCH ZWIĄZKÓW W KRAKOWIE .....	13
2.6. PORÓWNANIE KRAKOWSKICH WYNIKÓW POMIARÓW Z DANymi GLOBALNYMI ORAZ POCHODZĄCYMI ZE STACJI MACE HEAD .....	16
2.7. WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW METEOROLOGICZNYCH NA ZMIANĘ STĘŻEŃ ZWIĄZKÓW CFCs I SF <sub>6</sub> W POWIETRZU KRAKOWA .....	19
2.7.1. <i>Analiza napływu zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi nad obszar Krakowa w oparciu o rozkład prędkości wiatrów .....</i>	<i>19</i>
2.7.2. <i>Analiza napływu zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi nad obszar Krakowa w oparciu o rozkład temperatury powietrza .....</i>	<i>24</i>
2.7.3. <i>Analiza napływu zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi nad obszar Krakowa w oparciu o rozkład trajektorii wstecznych .....</i>	<i>26</i>
<b>3. POMIAR STĘŻEŃ ZWIĄZKÓW CFCs I SF<sub>6</sub> W POWIETRZU ZNAD KASPROWEGO WIERCHU.....</b>	<b>28</b>
3.1. OPIS STACJI POMIARÓW GAZÓW CIEPLARNIANYCH W POWIETRZU NA KASPROWYM WIERCHU.....	29
3.2. POJEMNIKI DO POBIERANIA PRÓBEK POWIETRZA .....	31
3.3. POBIERANIE PRÓBEK POWIETRZA W TERENIE I ICH ANALIZA W LABORATORIUM.....	32
3.4. PORÓWNANIE WYNIKÓW KRAKOWSKICH POMIARÓW Z DANymi Z KASPROWEGO WIERCHU.....	35
<b>4. PODSUMOWANIE .....</b>	<b>38</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>40</b>

## Streszczenie

Związki chlorowcowe, zwane freonami (CFCs - chlorofluorocarbons), zarówno naturalne jak i wytworzone przez człowieka, występują obecnie jako gazy śladowe w całym jego środowisku. Freony powodują ubytek ozonu stratosferycznego, a w konsekwencji powstanie tzw. dziury ozonowej. Ponadto związki chlorowcowe oraz SF<sub>6</sub> biorą czynny udział w nasilaniu się efektu cieplarnianego. Konsekwencją międzynarodowych porozumień (Protokół Montrealski) było rozpoczęcie pomiarów tych związków w atmosferze. Tzw. „czyste” stacje pomiarowe zostały ulokowane w miejscach nie będących pod wpływem ośrodków zurbanizowanych i zebrane w globalny system pomiarowy AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment). Jedną z takich stacji jest Mace Head (Irlandia, 53°N, 10°W) uczestnicząca w AGAGE od 1987 r. [Prinn R.G. i inn., 2000] oraz w europejskim programie InGOS (Integrated non-CO<sub>2</sub> Greenhouse gas Observing System) od 2011 r. W Europie Środkowej tego typu ciągle pomiary są prowadzone w Krakowie (50°N, 19°E) od 1997 roku [Śliwka I., i inn., 2010].

## Abstract

Halogenated compounds (chlorofluorocarbons-CFCs), both natural and industrial, so-called freons, currently exist as trace gases in the entire human environment. The CFCs cause ozone depletion in the stratosphere. Moreover CFCs and SF<sub>6</sub> take part in intensification of the greenhouse effect. On account of international agreements, the measurements of CFCs and SF<sub>6</sub> in air were started. Measurement “clean” stations were situated at places outside of urban areas influence and gathered on world program – AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment). One of these stations is Mace Head (Ireland, 53°N, 10°W), which participates in AGAGE since 1987 [Prinn R.G. et al., 2000] and in European InGOS (Integrated non-CO<sub>2</sub> Greenhouse gas Observing System) program since 2011. Similar research is also conducted in Central Europe, in urban area of Krakow (Poland, 50°N, 19°E) since 1997 [Śliwka I., et al., 2010].

# 1. Wprowadzenie

Gazowa powłoka zwana atmosferą otacza planetę Ziemię dzięki sile grawitacji [Iribarne i Cho, 1998] i chroni znajdujące się na niej życie przed nieprzyjawnym środowiskiem kosmicznym [Bielewski, 2013]. To ona ogranicza przenikanie niebezpiecznego dla organizmów żywych promieniowania UV, którego źródłem jest Słońce. Powoduje także stabilizację cieplną Ziemi (naturalny efekt cieplarniany).

Atmosfera, oprócz podstawowych składników takich jak azot czy tlen, zawiera również różnego rodzaju gazowe i pyłowe zanieczyszczenia mające negatywny wpływ na życie i zdrowie człowieka [Falkowska i Korzeniewski, 1998] oraz na przebieg procesu wegetacji roślin. Zużywanie paliw kopalnych w postaci węgla kamiennego, ropy naftowej czy gazu ziemnego są źródłem dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ), metanu ( $\text{CH}_4$ ), podtlenku azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ), związków CFCs (ang. Chlorofluorocarbons), a także innych substancji o śladowym stężeniu powodujących zmianę pierwotnego składu atmosfery.

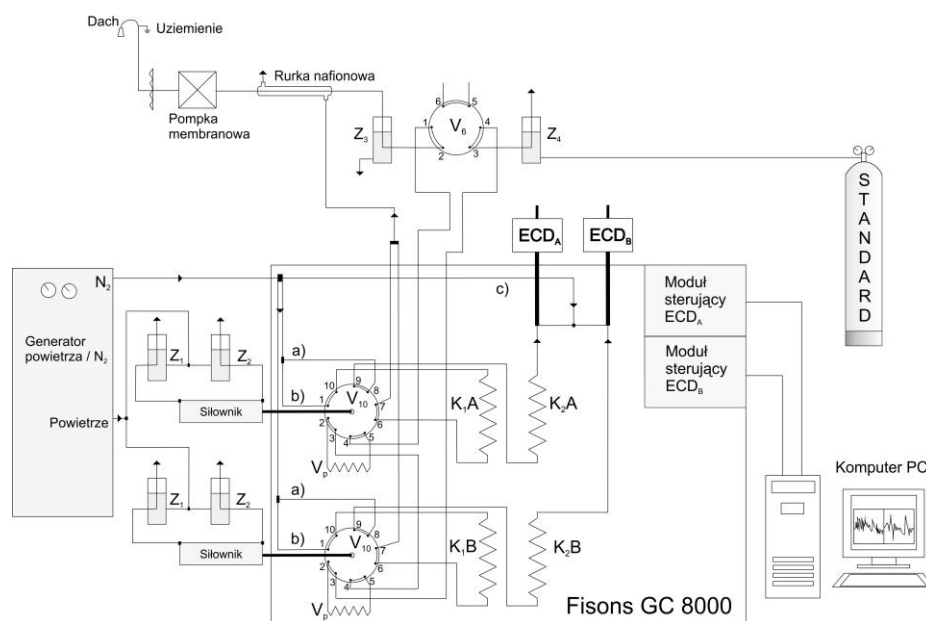
Związki CFCs tzw. freony były głównie wykorzystywane w przemyśle rozpuszczalników, czynników chłodniczych i klimatyzacyjnych czy też w przemyśle kosmetycznym. Substancje te są trwałe i nie rozpadają się w niższych warstwach atmosfery, swobodnie dyfundując do stratosfery [Śliwka i inni, 2007]. Dopiero na wysokości 25-35 km nad powierzchnią Ziemi, pod wpływem promieniowania słonecznego dysocjują uwalniając atomy chloru [Bielewski, 2013], które reagując z ozonem powodują jego rozpad i w konsekwencji zubożenie stratosfery w ozon [Reizian-Fouley i inni, 1997]. Pierwszymi osobami, które dostrzegły problem był Rowland i Molina. Przedstawili oni w 1974 roku hipotezę o destrukcyjnym działaniu freonów na warstwę ozonową [Molina i Rowland, 1974; Woodcock, 2010], co spowodowało intensyfikację prac badawczych nad tym problemem [Prinn i inni, 2000]. Konsekwencją tego odkrycia był szereg międzynarodowych porozumień i regulacji prawnych [Śliwka i inni, 2010]. Najważniejszy z nich stanowi Protokół Montrealski, wraz z poprawkami w kolejnych latach, dzięki któremu możliwe było osiągnięcie sukcesywnej redukcji w produkcji oraz emisji związków CFCs do atmosfery [Ki-Hyun i inni, 2011; Santella i inni, 2012]. Polska zaczęła w pełni respektować postanowienia Protokołu Montrealskiego dopiero 1 lipca 2002 roku, kiedy to wszedł w życie akt prawny o postępowaniu z substancjami zubażającymi warstwę ozonową (Dz.U. nr 52 poz. 537 z 2.03.2001).

Protokół Montrealski nie zawiera jednak postanowień na temat gazów cieplarnianych takich jak dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ), metan ( $\text{CH}_4$ ) czy sześćiofluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ). Wzrost stężenia tych gazów w atmosferze oraz nasilenie się efektu cieplarnianego spowodował, że 11 grudnia 1997 roku w Kioto (Japonia), podczas międzynarodowej konferencji klimatycznej [Różański i inni, 2003], przyjęte zostały zobowiązania dotyczące zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych [Bielewski, 2013]. Jest to tzw. Protokół z Kioto, a jego postanowienia zaczęły obowiązywać od 16 lutego 2005 roku do i trwać będą do roku 2015.

## 2. Analiza wyników pomiaru stężeń związków chlorowcowych w powietrzu Krakowa

### 2.1. Opis stacji pomiaru stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa

Początkowo stacja pomiaru stężenia związków CFCs i SF<sub>6</sub> położona była na Akademii Górniczo Hutniczej w budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej (50°04 N, 19°54 E, 205 m n.p.m). Po przystosowaniu komercyjnego chromatografu gazowego firmy Fisons model 8000 wyposażonego w detektor ECD (Electron Capture Detector) pracującego w systemie stałego prądu jonizacyjnego [Śliwka, 2003], 1 lipca 1997 r. rozpoczęto pomiar atmosferycznego stężenia pięciu związków chlorowcowych: freonu F-11, F-113, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> oraz CCl<sub>4</sub> [Bielewski, 2013]. Następnie w październiku 1999 r. rozbudowano aparaturę o drugi tor pomiarowy i rozpoczęto oznaczanie w powietrzu Krakowa stężeń dwóch kolejnych antropogenicznych gazów śladowych: freonu F-12 oraz SF<sub>6</sub> [Lasa i Śliwka, 2003]. Rysunek 2.1 przedstawia schemat układu pomiarowego.



Rys 2. 1. Schemat chromatograficznego układu pomiarowego.

W pierwszym z torów zainstalowano zestaw kolumn chromatograficznych K<sub>1</sub>A i K<sub>2</sub>A o długości odpowiednio 0.6m i 3 m, średnicy 4 mm i wypełnieniu 10% SP2100 na Supelcoporcie 80/100 mesh [Bielewski, 2013]. Możliwe jest dzięki temu wyodrębnienie z mieszaniny gazów związków: freonu F-11 (CFCl<sub>3</sub>), F-113 (CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>), chloroformu (CHCl<sub>3</sub>), 1,1,1-trichloroetanu (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) oraz czterochlorku węgla (CCl<sub>4</sub>) [Bielewski, 2013]. W drugim torze pomiarowym znajduje się zestaw kolumn K<sub>1</sub>B i K<sub>2</sub>B, o długości odpowiednio 3m i 1 m, średnicy 4 mm i wypełnieniu sitem

cząsteczkowym 5A, 80-100 mesh [Bielewski, 2013]. Pozwala to na analizę freonu F-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) oraz  $\text{SF}_6$ . Dzięki zastosowaniu wyselekcjonowanego zestawu kolumn, a także systemu „back-flush” uzyskano skrócenie czasu analizy, optymalizację zdolności rozdzielczej oraz eliminację związków nieinteresujących (np. tlenu), mogących zakłócić cykl analityczny [Bielewski, 2013].

Ze względu na obecność dwóch torów pomiarowych chromatograf gazowy wyposażony został w dwa zawory 10-cio drożne  $V_{10}$  napędzane pneumatycznie. Do nich przyłączone są analityczne kolumny  $K_{1A}$  i  $K_{1B}$  oraz pętle dozujące. W zależności od położenia zaworu 6-cio drożnego  $V_6$  zmianie ulega system pracy chromatografu tzn. do pętli dozującej  $V_p$  może wpływać próbka powietrza pobrana znad dachu budynku laboratorium, zassana przez pompkę membranową lub powietrze referencyjne pod własnym ciśnieniem 0,5 atm pobrane z butli wzorca wtórnego. Inne położenie zaworu 6-cio drożnego pozwala na napełnienie pętli dozującej powietrzem z pojemnika pomiarowego (rozdział 3). Praca zaworów 10-cio drożnych oraz 6-cio drożnego sterowana jest trójdrożnymi zaworami elektromagnetycznymi odpowiednio  $Z_1$  i  $Z_2$  oraz  $Z_3$  i  $Z_4$ . Całość układu sterowana jest za pomocą komputera PC wyposażonego w kartę analogowo cyfrowa 39500 A/D Interface Board oraz oprogramowanie ChemStation [Bielewski, 2013].

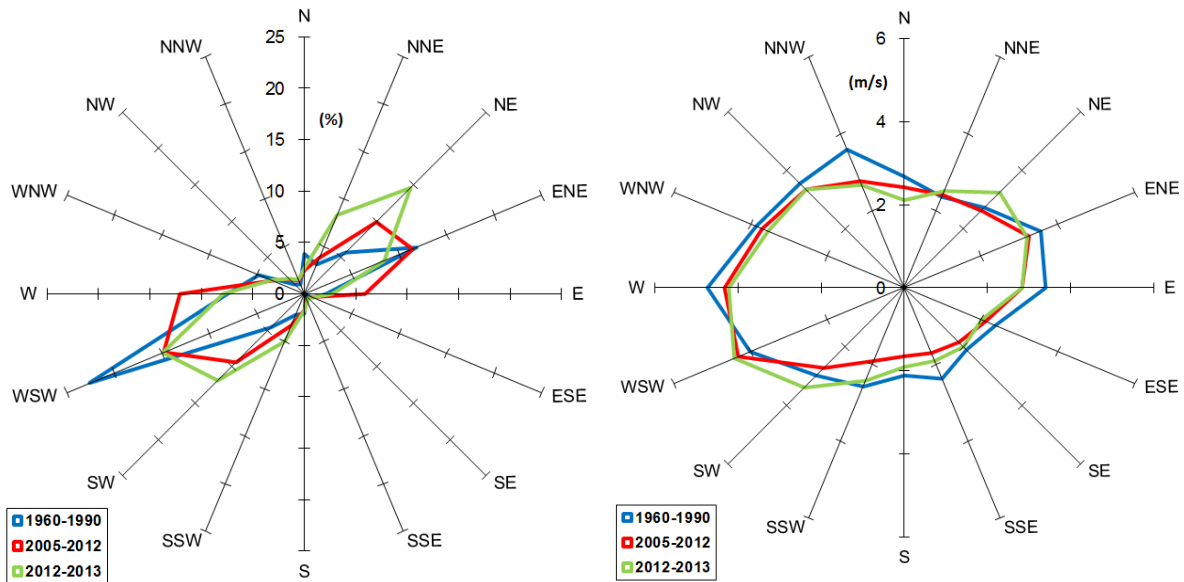
W 2005 roku nastąpiła reorganizacja i cały układ pomiarowy został przeniesiony na teren Instytutu Fizyki Jądrowej PAN (50°05' N, 19°53' E, 233 m n.p.m), gdzie do dnia dzisiejszego prowadzony jest ciągły monitoring stężenia związków CFCs i  $\text{SF}_6$  w powietrzu Krakowa (rysunek 2.2).



Rys 2. 2. Miejsca prowadzenia ciągłych pomiarów związków chlorowcowych (CFCs) i  $\text{SF}_6$  w powietrzu. Lewy panel przedstawia budynek Zakładu Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN. Prawy panel natomiast zawiera mapę Krakowa z naniesionym położeniem stacji pomiarowej AGH (A) oraz IFJ PAN (B) [Bielewski, 2013].

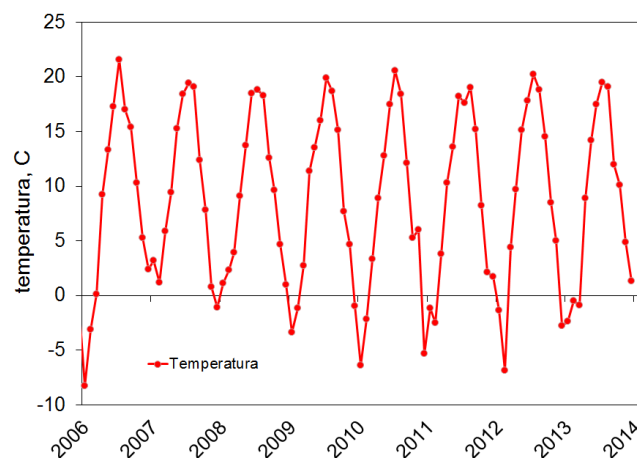
Obszar prowadzonych pomiarów stężenia związków CFCs i  $\text{SF}_6$  w powietrzu podlega wpływowi warunków meteorologicznych np. takich jak zmieniający się kierunek i prędkość wiatru oraz temperatura otaczającego powietrza. Do opisu użyto danych pochodzących ze stacji Kraków-Balice (kod stacji wg WMO -125660, 50°05'N, 19°48'E, 237 m. n. p. m), położonej najbliższej miejsc

pomiarów [Bielewski, 2013]. Dane pozyskano z bazy NOAA udostępnianej na stronie internetowej [<http://www.noaa.gov/>]. Na rysunku 2.3 przedstawiono rozkład kierunków i prędkości wiatrów w latach 2005-2012 oraz 2012-2013 na tle wielolecia 1960-1990.



Rys 2. 3. Róża wiatru (w %) na stacji Kraków-Balice oraz rozkład średnich prędkości wiatru (w m/s) w sektorach kierunkowych [Bielewski, 2013].

Jednym z głównych parametrów atmosfery jest jej temperatura [Szczygłowski, 2007]. Na obszarze Krakowa temperatura podlega zmianom sezonowym – wynika to z położenia geograficznego. W ciągu roku średnia temperatura w większości przekracza 0°C [Bokwa, 2010], a maksimum wartości przypada w sezonie letnim w miesiącu lipcu. Ujemne wartości temperatury, w tym mrozy, obserwowane są głównie w styczniu i lutym (rysunek 2.4). W tym okresie na obszarze Krakowa notowanych jest najwięcej dni w miesiącu z występującym zjawiskiem inwersji temperaturowej [Kłysik i inni, 2008], która ogranicza pionową dyspersję zanieczyszczeń.



Rys 2. 4. Przebieg średniomiesięcznej temperatury powietrza w kolejnych latach okresu 2006-2013.



## 2.2. Wpływ stosowanych wzorców na interpretację wyników pomiarów

Do wyliczenia stężenia oznaczanego związku w próbce powietrza atmosferycznego niezbędne jest używanie wzorca jako powietrza referencyjnego ze znanym jego stężeniem. Aby zniwelować w jak największym stopniu efekt niestabilnej w czasie pracy aparatury pomiarowej do układu dozuje się naprzemiennie próbkę powietrza i wzorca [Bielewski, 2013]. Posiadając dostatecznie dużą ilość powierzchni pików wzorca i próbki możliwe jest określenie nieznanego stężenia np. przy pomocy metody matematycznej, jaką jest pięciopunktowa interpolacja Lagrange'a [Śliwka i Lasa, 2002]. Kluczowe jednak, z punktu widzenia poprawnego oznaczenia stężeń atmosferycznych jest posiadanie gazu referencyjnego o dobrze określonych stężeniach związków CFCs i SF<sub>6</sub>.

W codziennych pomiarach stężenia związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa stosowane są wzorce robocze tzw. wtórne. Jest to nic innego jak powietrze atmosferyczne w stalowej butli, sprężone do nadciśnienia 200 bar. Taki wzorzec podlega zatem konieczności kalibracji (oznaczenia stężeń) względem wzorca nadrzędnego tzw. głównego laboratorium tuż przed podłączeniem go do układu i kilkakrotnie w trakcie użytkowania [Bielewski, 2013]. Wzorzec nadrzędny dla laboratorium Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN jest również powietrzem atmosferycznym przechowywanym w aluminiowej butli firmy Luxfer o oznaczeniu TC-3ALM 139 DOT-3AL, ARCO 6061. Zapewnia ona stabilność stężeń w długim okresie czasu. Powietrze znajdujące się w niej pobrano w rejonie Trinidad Head w Kaliforni (USA) i oznaczono w styczniu 1996 roku przez prof. R. Weiss'a ze Scripps Institution of Oceanography at UC San Diego [Bielewski, 2013]. Jest to zatem unikatowe powietrze archiwalne z tamtego okresu i rejonu – żadna placówka badawcza w Europie nie posiada tego typu wzorca. Z tego względu ujawnienie informacji o nim na rocznym spotkaniu europejskiego grantu InGOS w marcu 2013 r. w Bremen spowodowało żywą dyskusję. Prawdopodobnie butla ta zostanie wysłana na Mace Head, gdzie zostanie wykonana precyzyjna, ponowna rekalkulacja [Bielewski, 2013].

Wzorzec główny laboratorium Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN nie był powtórnie kalibrowany przez 17 lat. W tym czasie zakładano, że stężenia związków CFCs i SF<sub>6</sub> nie uległy zmianie. Niezbędne zatem było wykonanie rekalkulacji, w celu sprawdzenia czy faktycznie stężenia są stabilne w czasie. Aby tego dokonać konieczne było posiadanie aktualnego wzorca w bieżącej skali SIO2005. Dzięki otrzymaniu finansowania z NCN (Narodowe Centrum Nauki) możliwe było uzgodnienie szczegółów z prof. S. O'Doherty (School of Chemistry - University of Bristol) i sprowadzenie do Polski wzorca wtórnego laboratorium Mace Head w Irlandii o oznaczeniu MHD H-184 2012. Wzorzec ten stanowił powietrze sprężone w butli ze stali nierdzewnej polerowanej wewnątrz elektrolitycznie (zminimalizowany tzw. efekt ściankowy) o pojemności 32L. Po wykonaniu czterech procedur kalibracyjnych [Bielewski, 2013] określone zostało obecne stężenie we wzorcu nadrzędnym laboratorium w postaci średniej ważonej wszystkich kalibracji (styczeń 2013). Błąd stanowi odchylenie standardowe średniej ważonej. W tabeli 2.1 umieszczono zarówno początkowe

stężenia w tym wzorcu (ze stycznia 1996 r.) jak i po recalibracji. Zaprezentowano również procentową zmianę wartości stężeń oraz określono ich trend roczny [Bielewski, 2013].

**Tabela 2. 1. Początkowe wartości stężeń związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> we wzorcu pierwotnym laboratorium IFJ PAN (USA) [Bielewski, 2013].**

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 <sub>3</sub>	17,3	0,4	12,0	3,0	-5,3 (-30,9)	-0,3
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	98,8	0,2	69,0	2,1	-29,8 (-30,2)	-1,8
CCl <sub>4</sub>	98,7	0,2	42,5	0,3	-56,2 (-57,0)	-5,7*
SF <sub>6</sub>	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.

Podczas wieloletnich, codziennych, ciągłych pomiarów związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa zużyto 10 wzorców wtórnych, kalibrowanych względem nadrzędnego wzorca laboratorium. Jako, że stężenia w nim uległy zmianie, logiczne jest stwierdzenie, że wykonane do tej pory kalibracje wzorców roboczych dały błędne wartości. Konsekwencją tego było więc niewłaściwe oznaczenie wartości stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa. Dane wymagały zatem korekty. Dysponując tylko dwoma punktami kalibracyjnymi należało założyć, że stężenie we wzorcu nadrzędnym zmieniało się w sposób liniowy. Na tej podstawie wyznaczono wartości w kolejnych dniach. Znając daty kalibracji wzorców wtórnych wykonano powtórne wyliczenie znajdujących się w nim stężeń w danym czasie, a następnie skorygowano dane dobowe [Bielewski, 2013] i ponownie wyliczono wartości średnich stężeń miesięcznych i rocznych oraz skorygowano pozostałe obliczenia [Bielewski, 2013].

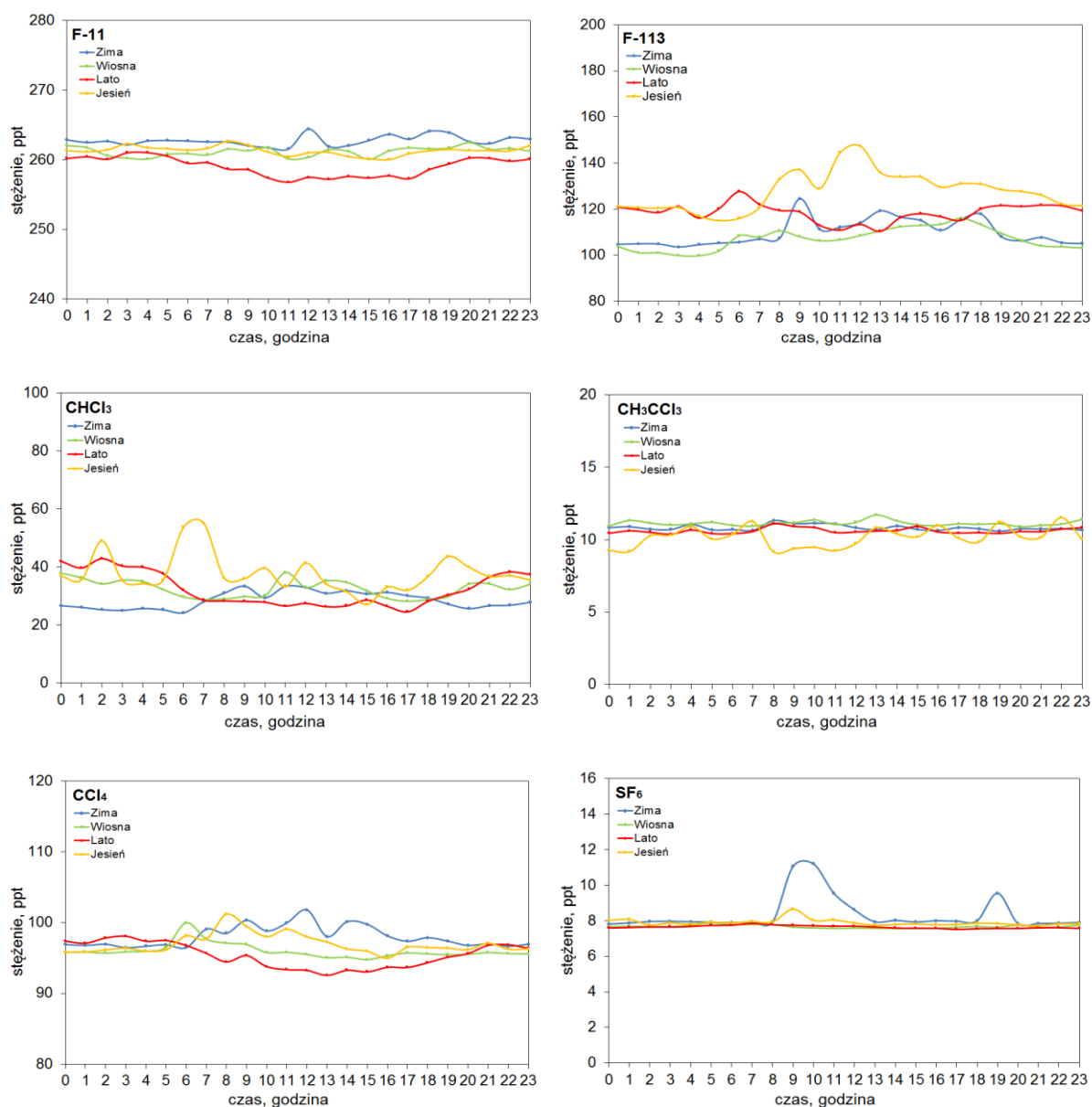
### **2.3. Zmienność dobową stężeń związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> nad obszarem Krakowa**

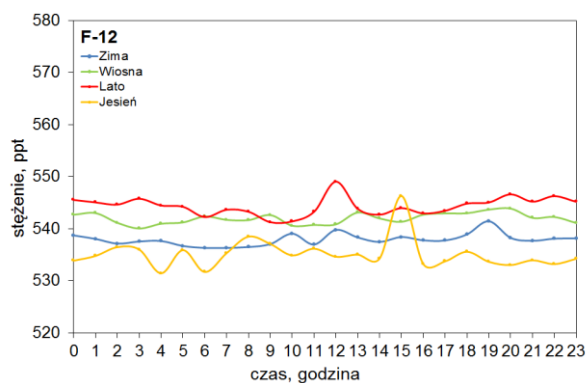
Krakowska stacja pomiarowa związków CFCs i SF<sub>6</sub> w atmosferze usytuowana jest na obszarze silnie zurbanizowanego Krakowa. Z tego względu mogą występować różnice w wartości oznaczanych stężeń między dniem a nocą. Spowodowane może to być głównie występowaniem inwersji temperaturowej, utrudniającej pionową dyspersję zanieczyszczeń.

Aby określić zmienność dobową każdy rok okresu pomiarowego 2005-2013 podzielono na cztery pory tj. zimę, wiosnę, lato i jesień, wedle schematu:

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

Przedział czasowy 2006-2013 wybrany został głównie ze względu na lokalizację tj. po przeniesieniu układu pomiarowego do IFJ PAN. Po wyselekcjonowaniu danych, należących do ustalonych pór roku w kolejnych latach, obliczona została średnia arytmetyczna z każdej godziny pomiarowej w każdej porze roku, a wyniki zaprezentowano na rysunku 2.5.



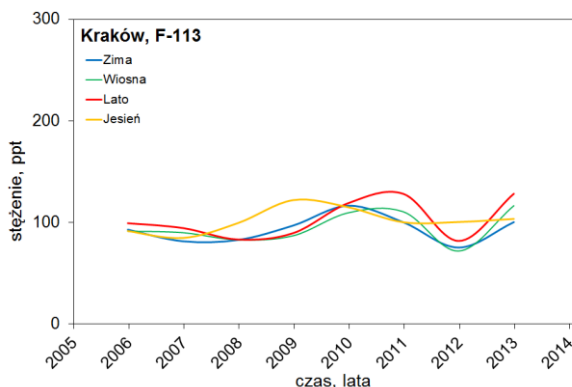
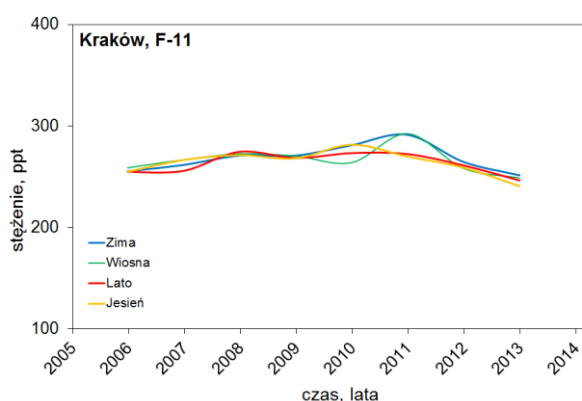


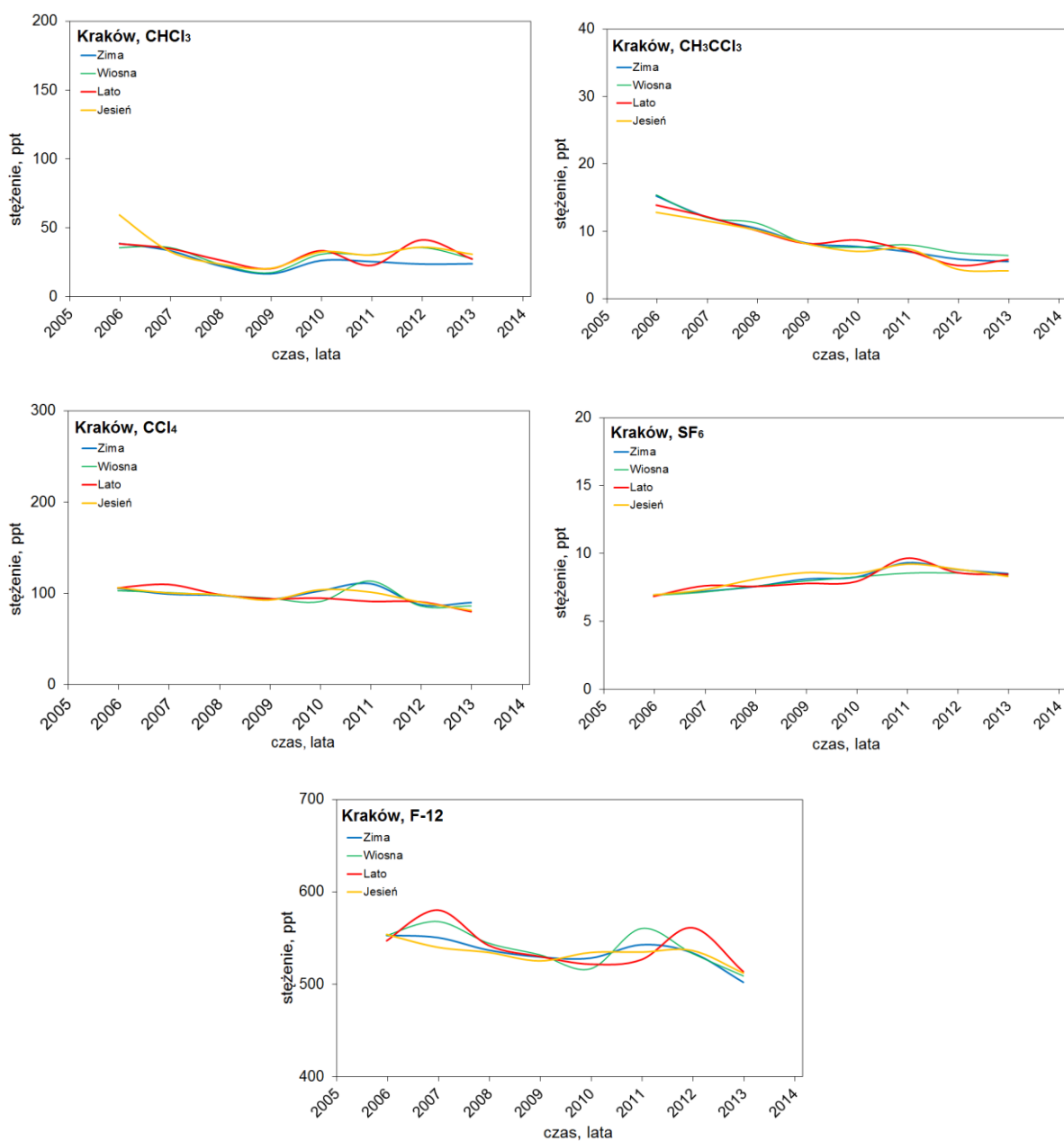
Rys 2. 5. Dobowe zmiany stężenia związków CFCs i SF<sub>6</sub> nad obszarem Krakowa w latach 2006-2013 w ujęciu sezonowym.

Analizując powyższy rysunek zaobserwować można tendencję do obniżania się wartości stężenia w sezonie letnim w godzinach 11-16. Jest to szczególnie widoczne dla trzech związków: freonu F-11, chloroformu (CHCl<sub>3</sub>) oraz czterochloru węgla (CCl<sub>4</sub>), a spowodowane jest występowaniem inwersji radiacyjnej w nocy. Duży wzrost stężenia następuje natomiast w sezonach jesień-zima w godzinach 6-18. Występuje wówczas największa ilość dni w miesiącu z obserwowaną inwersją osiadania. Powietrze nie wykonuje wówczas żadnych gwałtownych ruchów i to zimne opada na dno doliny, w której usytuowany jest Kraków.

## 2.4. Zmienność sezonowa stężeń związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> nad obszarem Krakowa

Krakowskie pomiary związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> charakteryzują się nieregularnością i występowaniem dużej ilości incydentów przekroczenia linii bazowej o znacznej wartości stężenia. Podjęto jednak próbę znalezienia ewentualnych zmian sezonowych atmosferycznego stężenia oznaczanych związków. Do tego celu podzielono każdy rok okresu pomiarowego 2006-2013 na cztery pory tj. zimę, wiosnę, lato i jesień, wedle schematu przedstawionego w rozdziale 2.3. Każda pora roku dla kolejnych lat stanowi średnią arytmetyczną (średnią trzymiesięczną) obliczoną na podstawie wszystkich dostępnych danych dobowych. Wyniki przeprowadzonej analizy dla poszczególnych związków przedstawione są na rysunku 2.6.





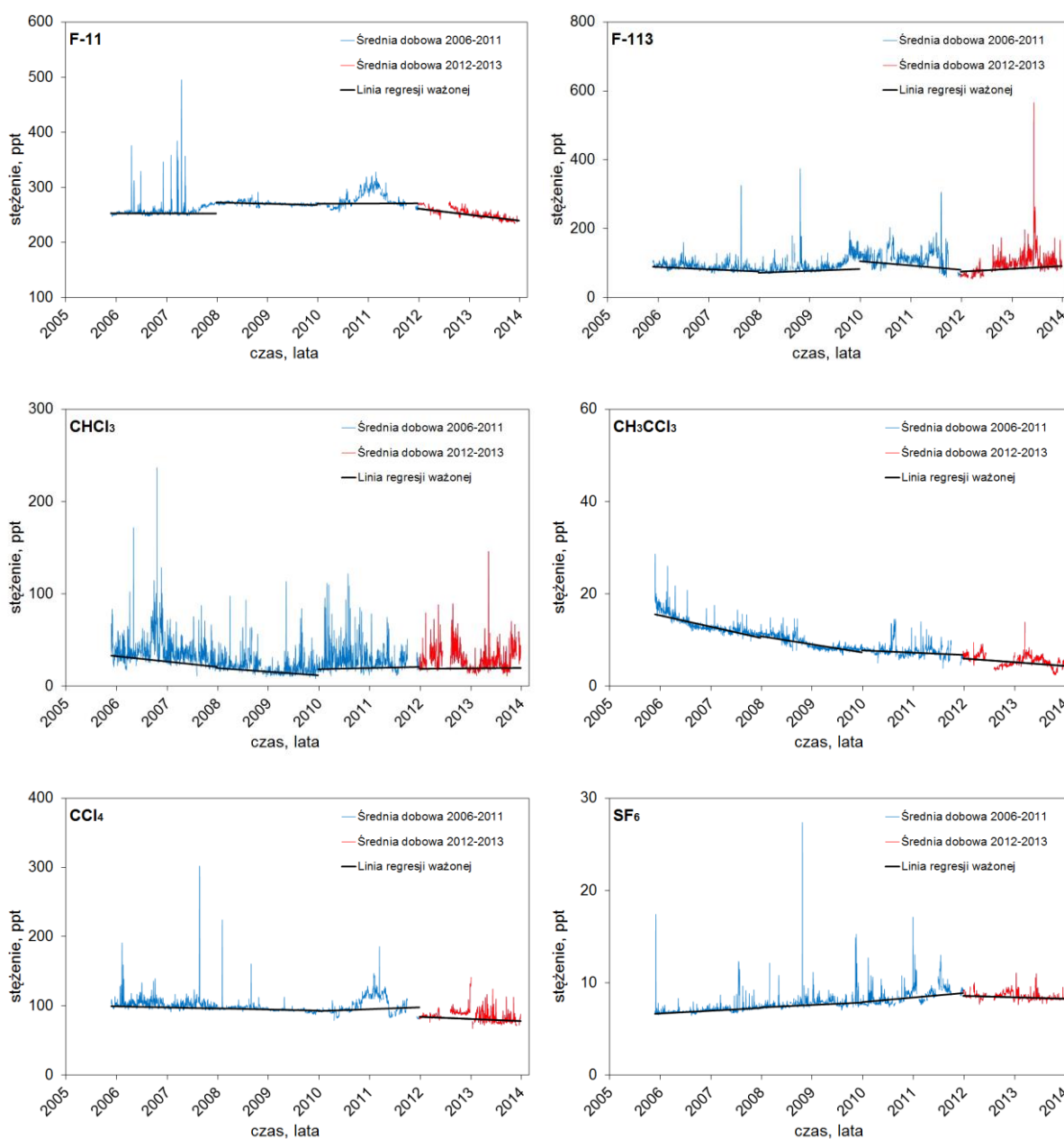
Rys 2. 6. Zmienność sezonowa związków CFCs i  $\text{SF}_6$  nad obszarem Krakowa w latach 2006-2012.

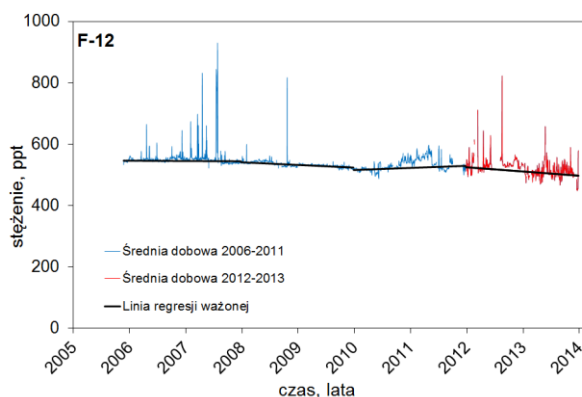
Analizując powyższy rysunek zauważyć można, że np. dla chloroformu ( $\text{CHCl}_3$ ) oraz F-12 wzrost stężenia występuje w głównie w sezonie letnim oraz jesiennym, jednak zmienność sezonowa (tzn. cykliczne zmiany w ciągu roku) stężenia związków CFCs i  $\text{SF}_6$  dla krakowskiej stacji pomiarowej nie jest widoczna.

## 2.5. Tendencje zmian stężeń badanych związków w Krakowie

Obserwowane atmosferyczne stężenie związków CFCs i  $\text{SF}_6$  w powietrzu Krakowa nieustannie się zmienia. Charakter tych zmian wynika m. in. z czasu życia poszczególnych związków w atmosferze [Bielewski, 2013], a także z ewentualnej obecności i liczebności źródeł emisji

omawianych związków. Na zmianę stężenia związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> w atmosferze wpływa również przestrzeganie wprowadzanych w kolejnych latach międzynarodowych protokołów i regulacji prawnych mających na celu redukcję produkcji i emisji tych związków do atmosfery. Przeprowadzono zatem analizę dynamiki zmian w czasie atmosferycznych stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub>. Aby oszacować, w jakim kierunku zmiany te podążają wykorzystano dane w postaci arytmetycznych średnich dobowych z lat 2006-2013 (rysunek 2.7). Następnie okres pomiarowy został podzielony na dwuletnie przedziały czasowe tj. 2006-2007, 2008-2009, 2010-2011 oraz 2012-2013, z czego ostatni stanowi czas trwania finansowania z Narodowego Centrum Nauki. Do tak wybranych odcinków danych dopasowano proste wyznaczone metodą liniowej regresji ważonej i na ich podstawie obliczono roczne tendencje (kolor czarny na rysunku 2.7), których wartości liczbowe zamieszczono w tabeli 2.2.





Rys 2. 7. Średnie dobowe stężenia dla okresu 2006-2011 (niebieski kolor) oraz 2012-2013 (czerwony kolor). Na podstawie zaprezentowanych danych wyznaczone zostały tendencje przy pomocy liniowej regresji ważonej [Bielewski, 2013].

**Tabela 2. 2. Wartości tendencji wzrostów stężeń związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> dla Krakowa obliczonych metodą liniowej regresji ważonej ( $y=ax+b$ ) w okresach: 2006-2007, 2008-2009, 2010-2011 oraz 2012-2013.**

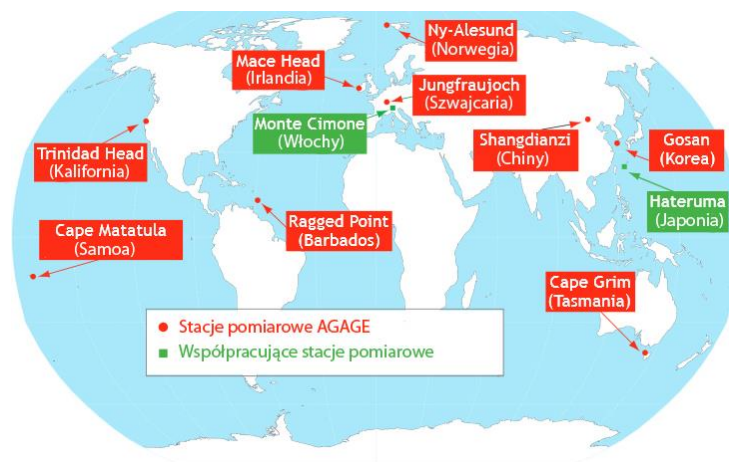
Nazwa związku	2006-2007	2008-2009	2010-2011	2012-2013
	a <sub>1</sub> , ppt/rok	a <sub>2</sub> , ppt/rok	a <sub>3</sub> , ppt/rok	a <sub>4</sub> , ppt/rok
F-11	-0,1	-2,3	+0,4	-10,9
F-113	-6,6	+5,4	-12,5	+8,0
CHCl <sub>3</sub>	-5,8	-3,9	+1,2	+0,5
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	-2,4	-1,8	-0,5	-0,8
CCl <sub>4</sub>	-1,6	-1,6	+2,7	-3,1
SF <sub>6</sub>	+0,30	+0,27	+0,49	-0,15
F-12	-0,9	-8,6	+6,8	-13,7

Analizując powyższą tabelkę oraz rysunek 2.7 zauważyć można, że krótko czasowe tendencje (2 letnie) różnią się od siebie, a w niektórych przypadkach nawet znacząco. Powodowane jest to głównie wielomiesięcznymi wzrostami atmosferycznego stężenia poszczególnych związków. Dobrym przykładem jest zachowanie freonu F-113, którego stężenie w przeciągu ośmiu lat dwukrotnie zmieniało kierunek swojej tendencji z opadającego na narastający, osiągając w ostatnim dwuleciu tendencję wzrostową +8 ppt/rok. Niektóre związki, takie jak np. freon F-11, czterochlorek węgla (CCl<sub>4</sub>) czy freon F-12 przez pierwsze cztery lata odznaczają się spadkowym w czasie charakterem swojego stężenia. Następnie zaczyna ono narastać, aby w ostatnim przedziale czasowym przyjąć gwałtowną tendencję spadkową odpowiednio -10,9 ppt/rok, -3,1 ppt/rok oraz -13,7 ppt/rok, o wiele szybszą niż w początkowych latach. Bardzo ciekawy natomiast jest charakter zmian stężenia sześćciofluorku siarki (SF<sub>6</sub>). Do roku 2011 jego atmosferyczne stężenie sukcesywnie narastało w czasie, średnio +0,35 ppt/rok i wydawało się, że przez następne lata tendencja ta nie ulegnie zmianie.

Natomiast w ostatnim okresie dwuletnim tj. w latach 2012-2013 nastąpiło zahamowanie narostu, a nawet zaobserwowano tendencję spadkową o wartości  $-0,15$  ppt/rok. Wskazywać to może, że państwa, które przystąpiły do Protokołu z Kioto, w tym Polska, konsekwentnie realizują jego postanowienia [Bielewski, 2013].

## 2.6. Porównanie krakowskich wyników pomiarów z danymi globalnymi oraz pochodzącymi ze stacji Mace Head

Konsekwencją międzynarodowych porozumień (Protokół Montrealski) było rozpoczęcie w latach 70-tych ubiegłego wieku monitoringu atmosferycznego stężenia gazów niszczących warstwę ozonową i uczestniczących w nasilaniu się efektu cieplarnianego. W ramach programu Advanced Global Atmospheric Gas Experiment (AGAGE) utworzono szereg stacji pomiarowych [Prinn i inni, 2000] w różnych punktach na Ziemi (rysunek 2.8) [Bielewski, 2013].



Rysunek 2.8. Stacje badawcze zrzeszone w globalnym systemie pomiaru gazów śladowych w atmosferze AGAGE [Bielewski, 2013].

Większość z nich usytuowano na wybrzeżach kontynentów lub wysp, aby zminimalizować wpływ emisji lokalnej na skład analizowanego powietrza [Bielewski, 2013]. Jedną z takich stacji „czystych” jest Mace Head w Irlandii ( $53^{\circ}\text{N}$ ,  $10^{\circ}\text{W}$ ) [Manning i inni, 2003]. Pracuje ona w programie AGAGE w sposób ciągły od 1987 roku [Simmonds i inni, 1996; 2010], a także w europejskim programie badawczym InGOS (Integrated non- $\text{CO}_2$  Greenhouse gas Observing System) od 2011 r (rysunek 2.9).





Rys 2. 9. Stacja pomiaru stężenia gazów śladowych w atmosferze Mace Head, Irlandia. Lewy panel przedstawia budynek laboratorium. Prawy panel natomiast zawiera mapę fragmentu Irlandii z naniesionym położeniem stacji pomiarowej Mace Head [Bielewski, 2013].

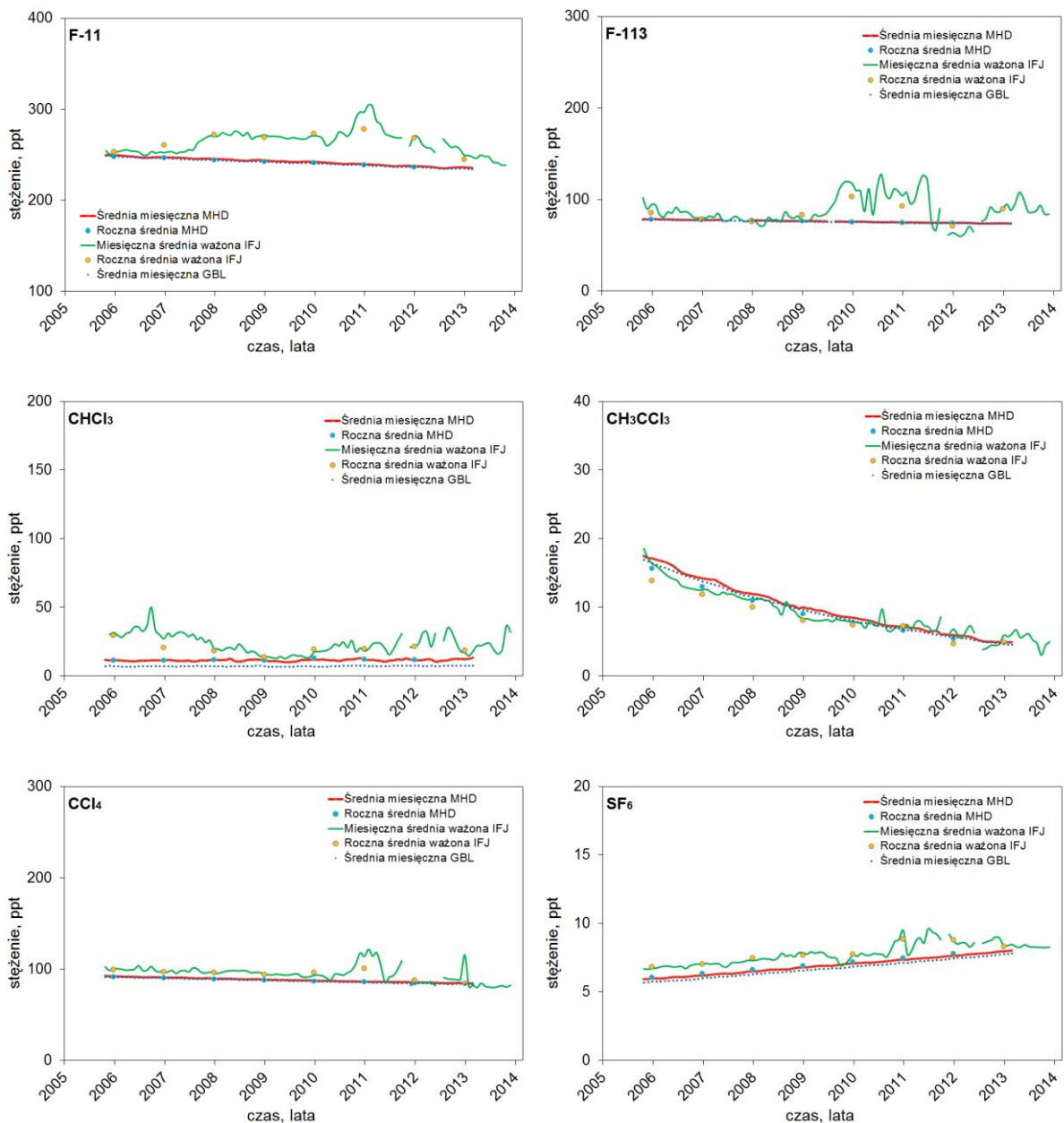
Zarówno krakowska stacja pomiarowa (IFJ PAN - 50°N, 19°E) jak i ta na Mace Head znajdują się na podobnej szerokości geograficznej, zatem (rysunek 2.10) charakter trendu linii bazowej stężenia oznaczanych związków powinien być zbliżony. Ponadto nawiązana została współpraca między obydwoma stacjami pomiarowymi. Dzięki temu oraz finansowaniu z NCN możliwe było uczestniczenie w cyklicznych spotkaniach europejskiego grantu InGOS, na których omawiane były bieżące sprawy związane z pomiarami gazów cieplarnianych i niszczących warstwę ozonową, a także wykonanie recalibracji i uaktualnienia wzorca głównego krakowskiej placówki badawczej [Bielewski, 2013].

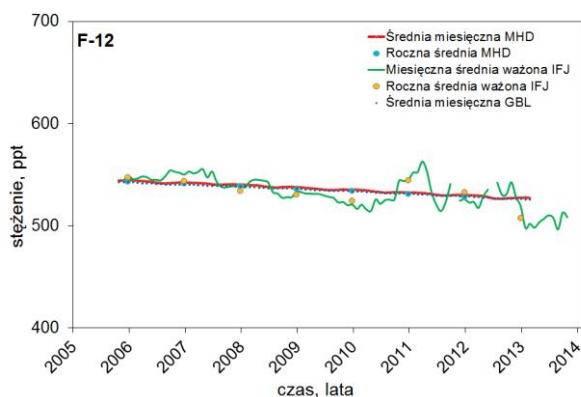


Rys 2. 10. Konturowa Mapa Europy z naniesionym położeniem stacji pomiarowej w Krakowie (50°N, 19°E) oraz Mace Head (53°N, 10°W) [Bielewski, 2013].

Dane pomiarowe programu AGAGE udostępnione są na jego stronie internetowej [<http://agage.eas.gatech.edu/>]. Dla stacji Mace Head wyniki zamieszczone są jako godzinowe (chwilowe) lub średnie miesięczne natomiast dane globalne jako średnie miesięczne. Z danych chwilowych wyselekcjonowano te reprezentujące linię bazową i na ich podstawie obliczono średnią roczną [Bielewski, 2013]. Średnie miesięczne globalne oraz dla Mace Head [Prinn i inni, 2000] nie wymagały dodatkowych obliczeń [Bielewski, 2013]. W celu porównania, wyniki krakowskiej stacji

pomiarowej zaprezentowane zostały w postaci ważonej średniej miesięcznej i rocznej, obliczone na podstawie arytmetycznych średnich dobowych. Wyniki porównania powyższych danych zaprezentowane zostało na rysunku 2.11. Skrót MHD oznacza dane pochodzące ze stacji Mace Head, IFJ to dane krakowskiej stacji pomiarowej (Instytut Fizyki Jądrowej PAN) natomiast GBL oznacza dane globalne, czyli wartości wyznaczone na podstawie pomiarów wszystkich placówek badawczych globalnego programu AGAGE.





Rys 2. 11. Ważone średnie miesięczne oraz roczne stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub> mierzonych w Krakowie na tle średnich miesięcznych i rocznych stężeń zarejestrowanych na stacji pomiarowej Mace Head w Irlandii, a także globalnych średnich miesięcznych światowego programu AGAGE [Prinn i inni, 2000].

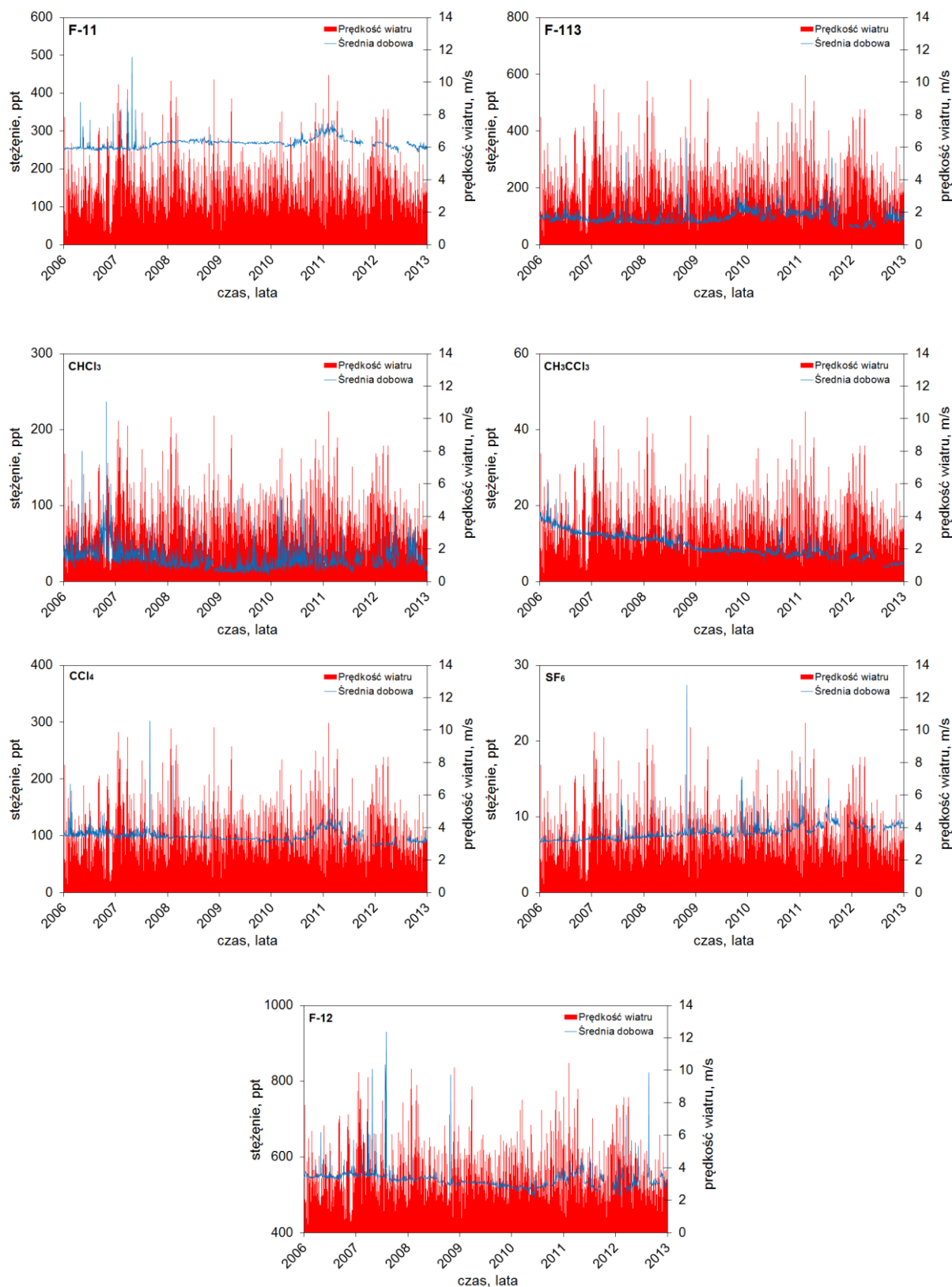
Porównanie danych krakowskiej stacji pomiarowej z wynikami stacji Mace Head oraz globalnymi pozwala na określenie wpływu kontynentalnych źródeł tych gazów na skład niskiej troposfery w centralnej i wschodniej Europie [Bielewski, 2013]. Z powyższego rysunku można zauważyć, iż zanotowany rekord danych krakowskiej stacji pomiarowej [Bielewski, 2013] większości przypadków znajduje się powyżej linii bazowej Mace Head oraz średnich globalnych, jak również odznacza się zdecydowanie większą zmiennością i dużymi wartościami średnich stężeń w porównaniu z danymi programu AGAGE. Odzwierciedla to występowanie w przeszłości wielu lokalnych i/lub regionalnych źródeł emisji tych związków do atmosfery. Pomimo tego trendy zmiany ich stężenia w czasie dla obydwu stacji pomiarowych są do siebie zbliżone [Bielewski, 2013].

## 2.7. Wpływ wybranych parametrów meteorologicznych na zmianę stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa

### 2.7.1. Analiza napływu zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi nad obszar Krakowa w oparciu o rozkład prędkości wiatrów

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 obszaru Krakowa [Bielewski, 2013]. Ze względu na ukształtowanie terenu, Kraków położony jest w dolinie rzeki Wisły o przebiegu zachód-wschód [Bielewski, 2013]. Dodatkowo cechą charakterystyczną dla Krakowa jest duża częstość występowania w ciągu roku ciszy wiatrowej (ok. 20-30 %) oraz przewaga wiatru bardzo słabego (ok. 40 %) czyli o prędkości mniejszej niż 2 m/s [Bielewski, 2013].

Aby uzyskać informacje czy parametr atmosfery jakim jest wiatr ma ewentualny wpływ na zmianę stężenia mierzonych związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa należało powiązać go z posiadanymi danymi pomiarowymi. Połączono zatem arytmetyczne średnie dobowe ze średnimi dobowymi prędkościami wiatru dla wszystkich związków, co przedstawiono na rysunku 2.12.



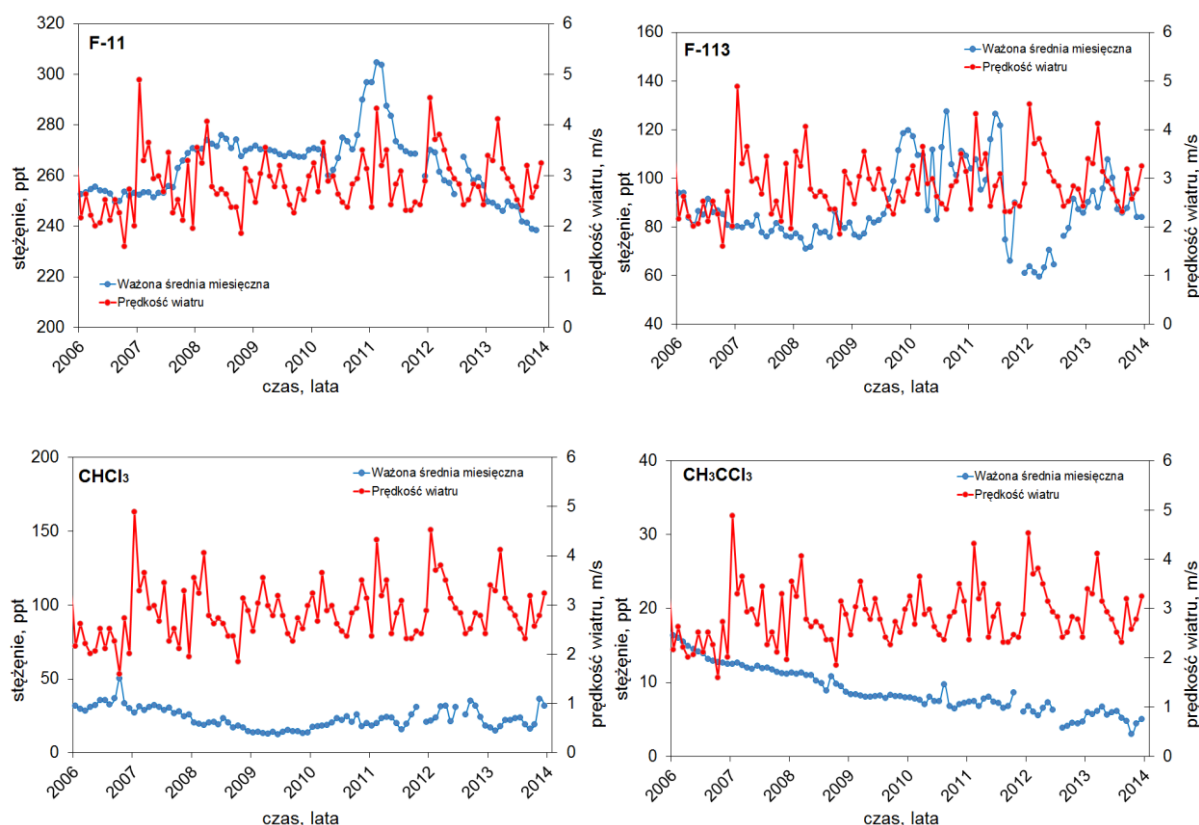
Rys 2. 12. Arytmetyczne średnie dobowe związków CFCs i SF<sub>6</sub> na tle średnich dobowych prędkości wiatru w latach 2006-2012.

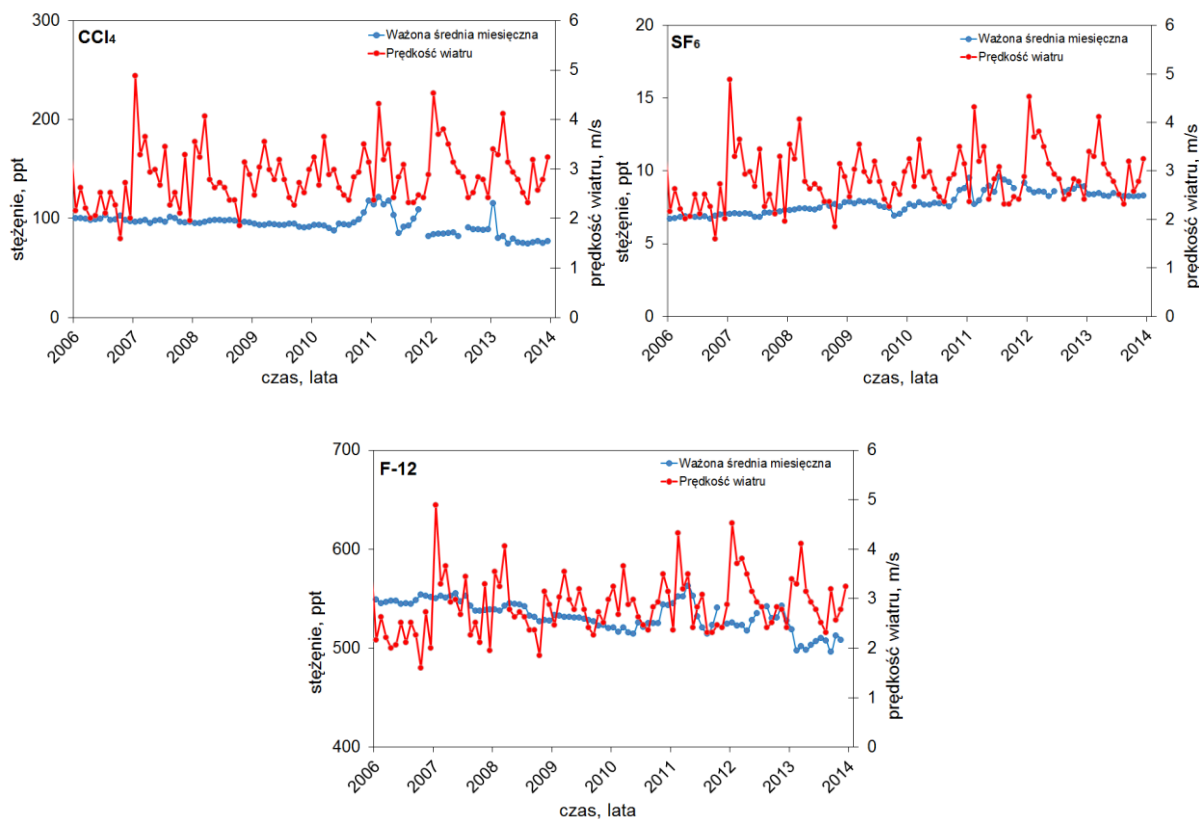
Podstawą takiej analizy danych pomiarowych było założenie, że małe prędkości wiatru towarzyszące prowadzonym pomiarom, przy jednoczesnym zwiększeniu się wartości stężenia

mierzonych związków oznacza wpływ emisji lokalnej. Jednocześnie zakładano, że duże prędkości wiatru powodują lepszą wentylację rejonu punktu pomiarowego, a co za tym idzie stężenia powinny być charakterystyczne dla całego regionu, a nie tylko dla najbliższego otoczenia stacji pomiarowej.

Z przedstawionego powyżej porównania średniej dobowej prędkości wiatru ze średnimi dobowymi stężeniami poszczególnych związków w powietrzu nie można jednak zaobserwować bezpośredniego powiązania incydentalnych, pojedynczych narostów stężenia z niewielkimi prędkościami wiatru, a tym samym obarczyć emisję lokalną za ich wystąpienie. Dodatkowo część danych, reprezentujących zwiększone wartości stężenia występują przy prędkościach powyżej 5,0 m/s. Może to wskazywać, iż zanieczyszczenia zaobserwowane w laboratorium IFJ PAN wyemitowane zostały poza obrębem aglomeracji Krakowa. Tego typu sytuacje, ze względu na dużą niewiadomą źródła pochodzenia należy uzupełnić np. informacją o napływie mas powietrza w tym dniu (zostało to przedstawione w pracy [Bielewski, 2013]).

Podjęto również próbę zaobserwowania ewentualnych zależności pomiędzy ważoną średnią miesięczną związków CFCs i SF<sub>6</sub>, a średniomiesięcznymi zmianami prędkości wiatru, co zaprezentowano na rysunku 2.13.

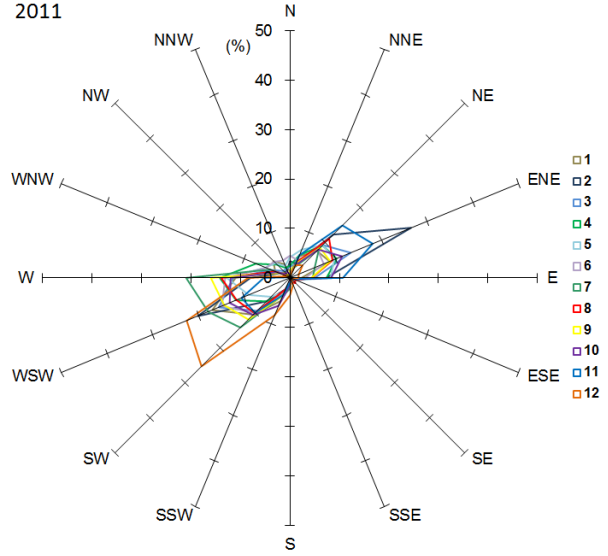
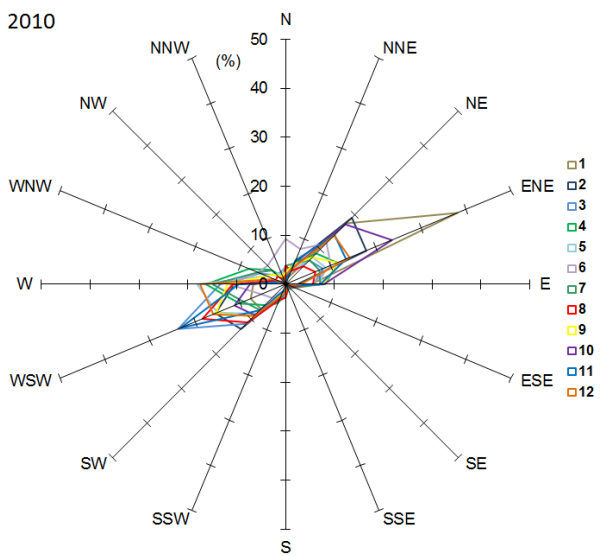
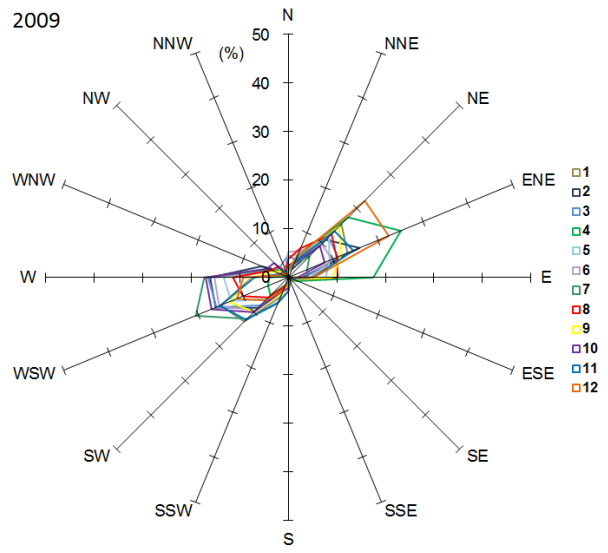
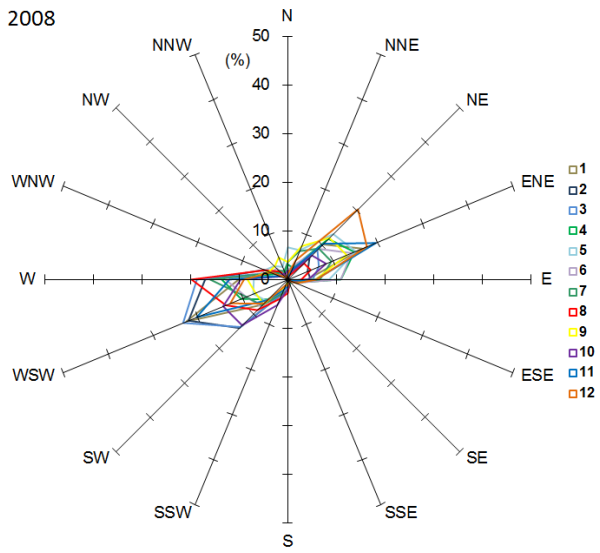
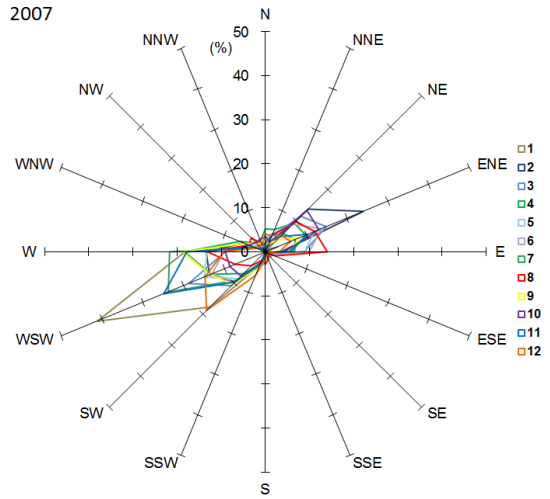
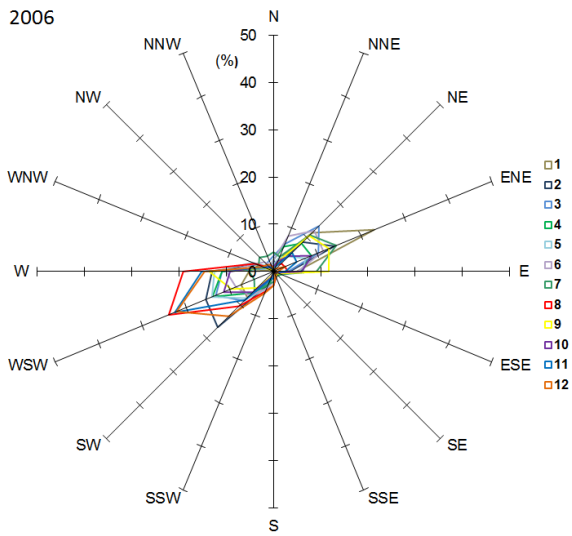


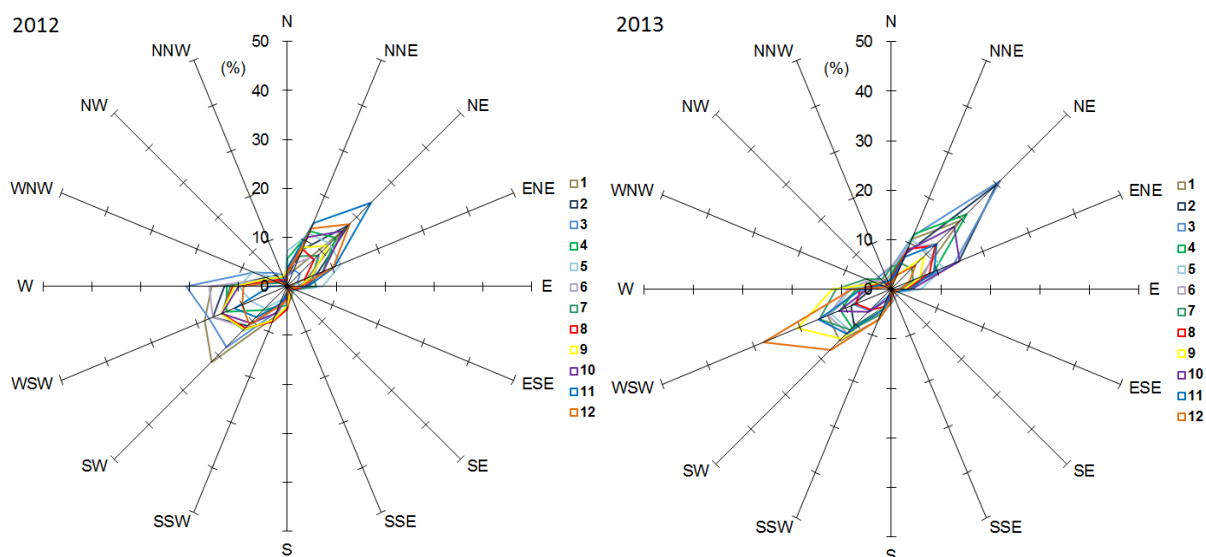


Rys 2. 13. Ważone średnie miesięczne związków CFCs i SF<sub>6</sub> na tle średnich miesięcznych prędkości wiatru w latach 2006-2013.

Dla okresu pomiarowego 2006-2013 średnie miesięczne prędkości wiatru nie przekraczały wartość 5 m/s i nie spadały poniżej 1,5 m/s. Kilka punktów ważonych średnich miesięcznych stężenia związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> łączy się z niewielkimi prędkościami wiatru o wartościach nie większych 2,5 m/s, na co przykładem jest wzrost stężenia chloroformu (CHCl<sub>3</sub>) w październiku 2006 roku, przy średniomiesięcznej prędkości wiatru 1,6 m/s. Wyjątek stanowi kilka punktów (od listopada 2010 r. do kwietnia 2011 r.) o zwiększonej wartości stężenia dla freonu F-11, dla których zaobserwować można powiązanie z prędkością wiatru przekraczającą 3,5 m/s.

Dodatkową, uzupełniającą informacją na temat ewentualnego napływu zanieczyszczeń jest wyznaczenie kierunkowej róży wiatru dla kolejnych miesięcy dla wszystkich lat pomiarowych (rysunek 2.14). Potwierdza to wieloletni charakter rozkładu kierunków wiatru, czyli dominujące w większości lat pomiarowych kierunki WSW (zachód południowy zachód) oraz ENE (wschód północny wschód). Wyjątek stanowi rok 2012 oraz 2013, kiedy to dodatkowo dominował kierunek zachodni (W) oraz północno wschodni (NE). Nie zaobserwowano jednak w tym czasie znaczących przekroczeń tła lokalnego.





Rys 2. 14. Róża wiatru (w %) na stacji Kraków-Balice w okresie pomiarowym 2006 - 2013, z wyszczególnieniem kolejnych miesięcy w roku.

Łącząc informacje z róży wiatrów dla poszczególnych miesięcy w roku ze wzrostem średniej miesięcznej wartości stężenia niektórych związków widać, że oznaczone wówczas przekroczenia linii bazowej pochodzić mogły głównie z oczekiwanego kierunku WSW oraz ENE. Przykład stanowi luty 2011 r. Dla freonu F-11 średnia miesięczna osiągnęła wówczas wartość 304 ppt, a prędkość wiatru przekraczała 4 m/s. Tego miesiąca dominowały dwa podstawowe kierunki wiatru tj. WSW (20% miesięczny udział) oraz ENE (ponad 25% miesięczny udział). Rozpatrując jednak cały okres pomiarowy 2006-2013 nie można stwierdzić jednoznacznie, że parametr, jakim jest prędkość wiatru bezpośrednio wpływa na zmianę atmosferycznego stężenia związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa.

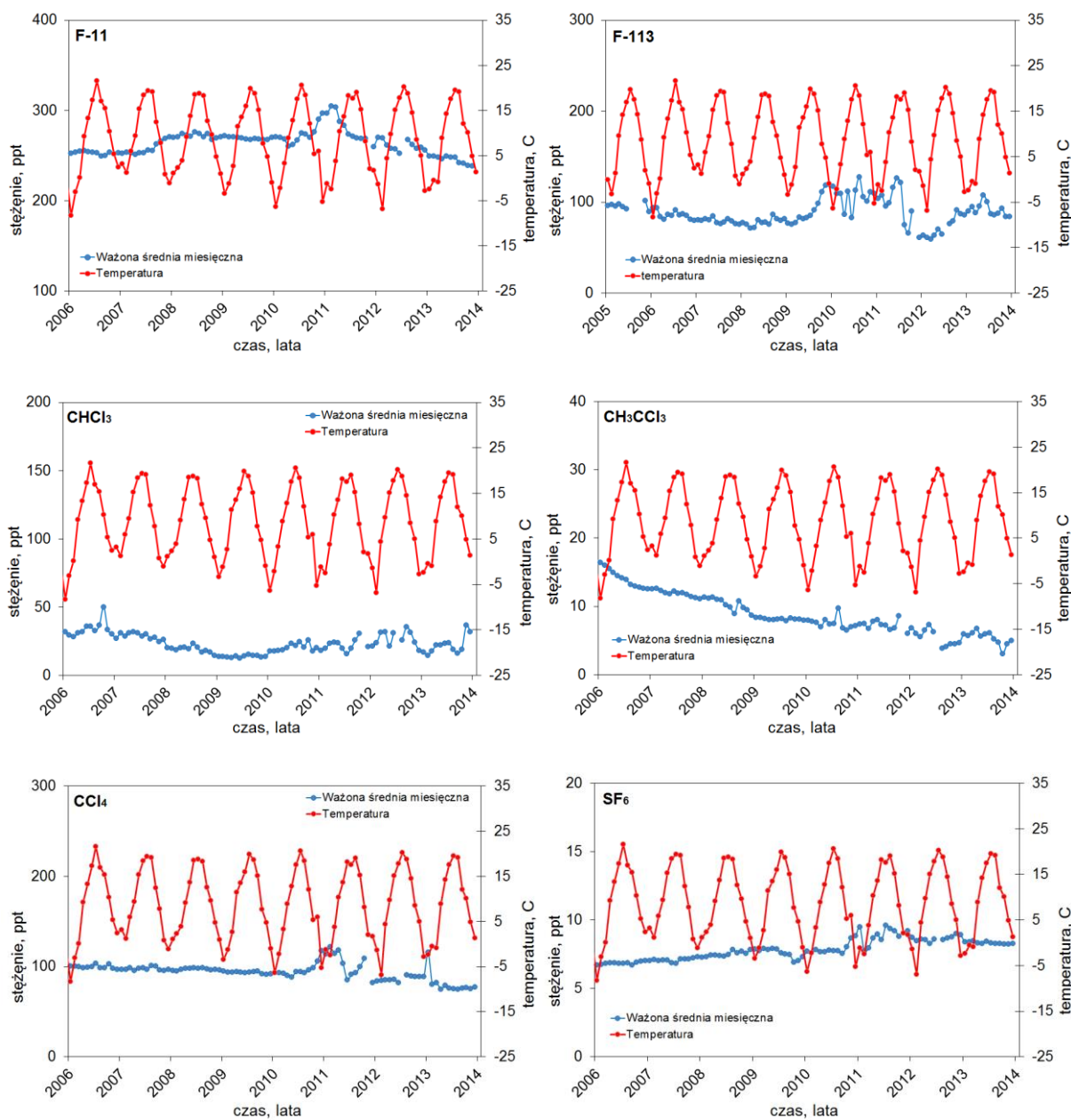
Spróbowano również powiązać średnioroczne wartości prędkości wiatru ze średniorocznymi stężeniami związków CFCs i SF<sub>6</sub>, jednak ze względu na długi okres uśredniania logiczne wydaje się pominięcie tego typu rozważań.

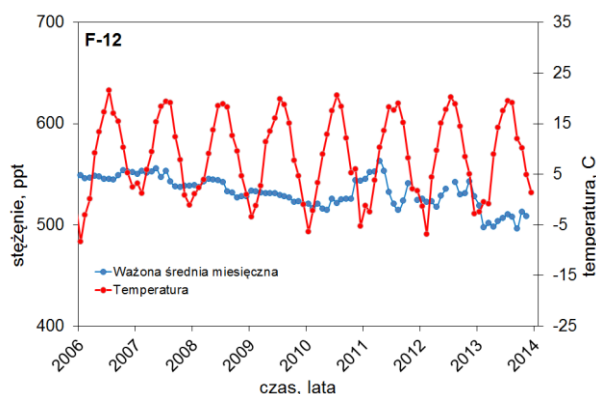
### 2.7.2. Analiza napływu zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi nad obszar Krakowa w oparciu o rozkład temperatury powietrza

Autor pracy przeprowadził także analizę porównawczą średnich dobowych i rocznych stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub> z analogicznymi danymi temperaturowymi. W przypadku danych rocznych okres uśredniania jest zbyt długi, natomiast średnie dobowe stanowią zbyt krótki okres czasu, aby wyciągnąć wnioski. Średniodobowa temperatura utrzymuje podobną wartość przez kilka dni natomiast wzrosty zanieczyszczenia związkami CFCs i SF<sub>6</sub> mogą trwać przez okres nawet jednego lub kilku miesięcy, zatem analiza tego typu została pominięta.



Ze względu na to, że niejednokrotnie wzrost stężenia obejmował dłuższy okres czasu tj. więcej niż miesiąc, podjęto próbę powiązania ważonych średnich miesięcznych związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> ze średnimi miesięcznymi temperatury dla Krakowa. Wyniki zaprezentowano na rysunku 2.15.



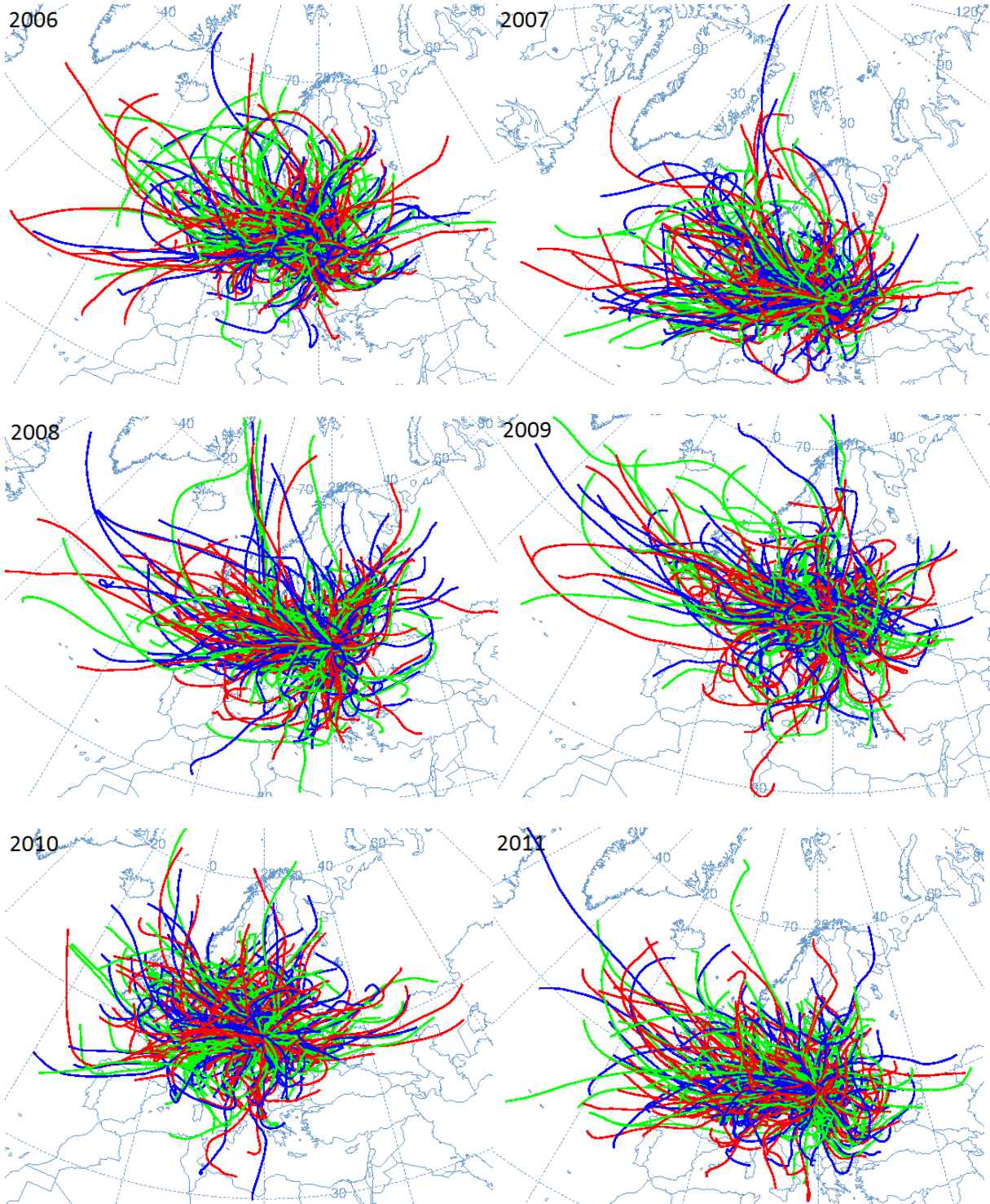


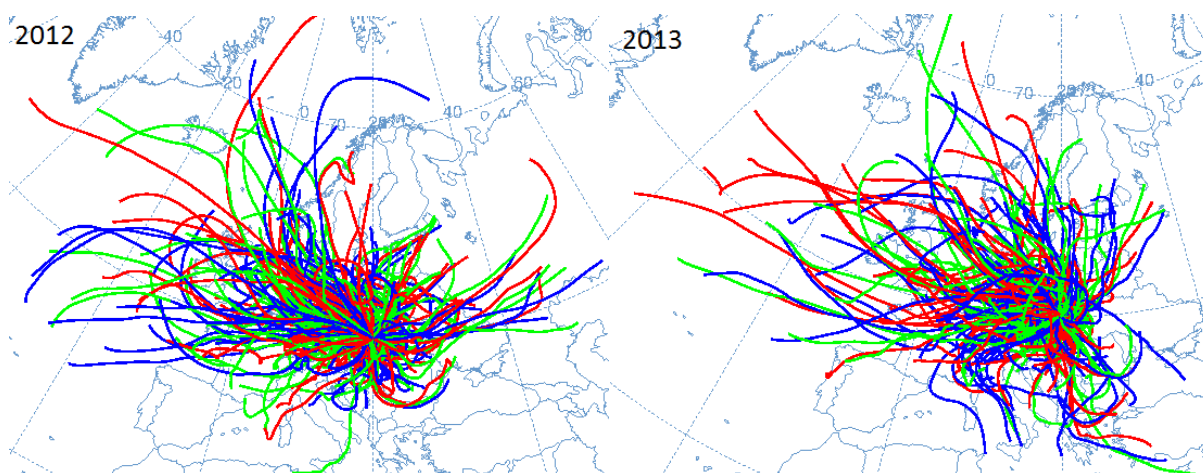
Rys 2. 15. Ważone średnie miesięczne związków CFCs i SF<sub>6</sub> na tle średnich miesięcznych temperatur w latach 2006-2013.

Doszukając się zależności, dla ważonych średnich miesięcznych można zauważyć wzrost wartości stężenia w okresach, gdy średnia miesięczna temperatura spada poniżej 0°C. Widoczne jest to np. dla freonu F-11, dla którego wzrost średniomiesięcznego stężenia obserwowany był od listopada 2010 r. do lutego 2011 r. Innym przykładem może być wzrost wartości średniej miesięcznej czterochloru węgla (CCl<sub>4</sub>) występujący w okresie od grudnia 2010 do lutego 2011 r. oraz w styczniu 2013 r. Powyższe epizody były zatem notowane w okresie jesienno-zimowych, czyli w miesiącach kiedy najczęściej obserwowane jest nad Krakowem zjawisko inwersji temperaturowej [Bielewski, 2013]. Temperatura powietrza może więc podpowiedzieć, w których porach roku można spodziewać się ewentualnego podwyższonego atmosferycznego stężenia omawianych związków w powietrzu Krakowa jednak nie daje to jednoznacznej odpowiedzi czy rzeczywiście tak jest. Próbuąc łączyć parametry meteorologiczne ze zmianami czasowych charakterystyk stężenia związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> należy skupić się na napływie mas powietrza (np. w systematyce prof. T. Niedźwiedzia) lub analizie trajektorii wstecznych [Bielewski, 2013].

### **2.7.3. Analiza napływu zanieczyszczeń związkami chlorowcowymi nad obszar Krakowa w oparciu o rozkład trajektorii wstecznych**

Trajektoria wsteczna stanowi historię przemieszczania się masy powietrza. Jest ona wyznaczana przy pomocy skomplikowanych trójwymiarowych, numerycznych modeli transportu. Stanowi to dosyć dobre narzędzie do analizy dynamiki transportu zanieczyszczeń w atmosferze [Bielewski, 2013]. Trajektoria wsteczna zawiera informacje o położeniu środka masy powietrza w określonym momencie przeszłości. Do wyznaczenia trajektorii wstecznych wykorzystano model HYSPLIT [<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT>] oraz zestaw danych meteorologicznych NCEP/NCAR RE-ANALYSIS. Na rysunku 2.16 przedstawiono zestaw trajektorii wstecznych dla IFJ PAN. Trajektorie sięgają 96 godzin wstecz i wykreślono je w odstępach, co godzinę dla okresu pomiarowego 2006-2013. Podzielono je na poszczególne lata i pokazano na tle mapy Europy.





Rys 2. 16. Trajektorie wsteczne mas powietrza znajdujących się nad IFJ PAN pokazane dla kolejnych lat pomiarowych (2006-2013), wyliczone przy pomocy modelu HYSPLIT.

Otrzymany 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 pracy [Bielewski, 2013]), natomiast w roku 2010 rozkład mas powietrza obejmował głównie Europę Centralną. Wyjątek stanowią lata 2006 oraz 2012, kiedy to zauważyć można dodatkowy napływu powietrza z kierunków wschodnich. W pozostałych latach udział napływających mas powietrza ze wschodu był znacząco mniejszy. Rysunek 2.16 jest jedynie ilustracją poglądową i nie posiada informacji o wysokości, na jakiej przemieszczała się dana masa powietrza, która w danym momencie znalazła się nad punktem pomiarowym. Przedstawione zostało to dla trajektorii wstecznych dopasowanych do pojedynczych incydentalnych narostów stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub> omówionych szczegółowo w pracy [Bielewski, 2013].

### 3. Pomiar stężeń związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu znad Kasprowego Wierchu.

Pomiary stężeń związków chlorowcowych w powietrzu znad Kasprowego Wierchu mogły być zrealizowane dzięki otrzymaniu finansowania w ramach projektu badawczego nr. DEC-2011/01/N/ST10/07621 na lata 2012-2013. W roku 2012 układ pomiarowy rozbudowywany był na możliwość pomiaru zewnętrznych próbek powietrza z pojemników. Proces ten objął cały rok 2012 ze względu na ponad 2 miesięczną przerwę w pomiarach ciągłych z powodu awarii detektorów i konieczność wysłania ich do serwisu. W tym czasie skompletowano elementy potrzebne do budowy przenośnego układu do pobierania próbek powietrza w terenie oraz układu do czyszczenia pojemników i przygotowania ich do kolejnych kampanii pomiarowych. Na początku roku 2013 przeprowadzono testy pojemników, a następnie w marcu rozpoczęto terenowe pobieranie próbek powietrza, które prowadzone były do grudnia 2013 roku. W tym czasie zebrany na Kasprowym

Wierchu materiał badawczy przeanalizowany został w laboratorium IFJ PAN w Krakowie i porównany z danymi pochodzącymi z tej stacji pomiarowej.

### 3.1. Opis stacji pomiarów gazów cieplarnianych w powietrzu na Kasprowym Wierchu

Obserwatorium mieści się w kamiennym budynku (49°N, 19°E, 1989 m n.p.m.), którego budowa ukończona została w 1938 r. Ogrzewanie budynku jest elektryczne. W przypadku chwilowych przerw w dostawie prądu używany jest generator prądotwórczy na paliwo płynne. W bezpośrednim otoczeniu laboratorium, w odległości 30 m znajduje się budynek górnej stacji kolejki linowej PKL na Kasprowym Wierchu. W budynku tym mieści się również restauracja. Ogólny widok na obserwatorium przedstawiono na rysunku 3.1.

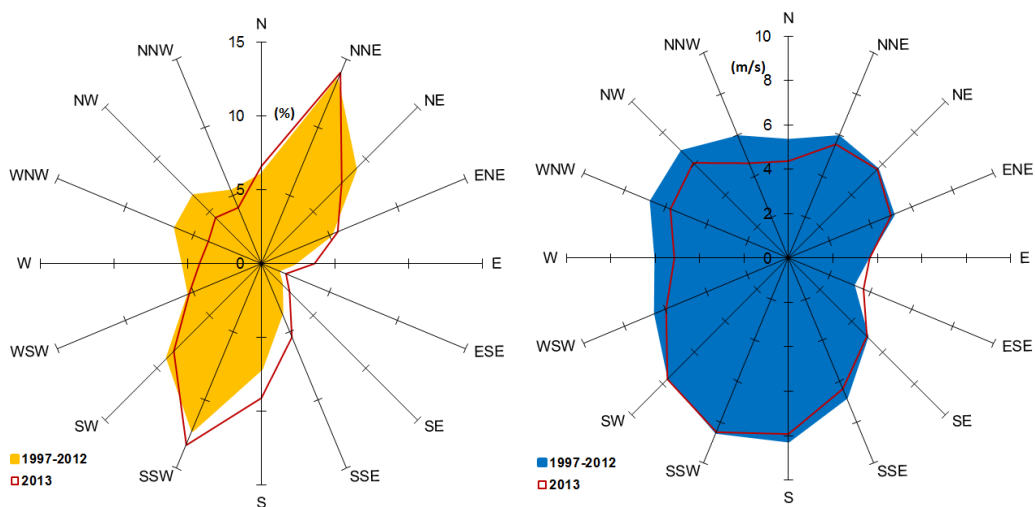


Rys 3. 1. Budynek obserwatorium IMGW na Kasprowym Wierchu z zaznaczonym punktem pobierania powietrza do analiz stężeń gazów cieplarnianych [Chmura, 2009] (panel lewy). Prawy panel natomiast zawiera mapę fragmentu Małopolski z naniesionym położeniem stacji pomiarowej Kaslab na Kasprowym Wierchu [<https://maps.google.com/>].

Szczyt Kasprowego wierchu znajduje się w głównej grani tatrzańskiej, w odległości ok. 1 km od granicy pomiędzy Tatrami zachodnimi a Tatrami Wschodnimi [Chmura, 2009], ok. 300 metrów powyżej górnej granicy lasu [Rożański, 2003]. Szczyt otoczony jest czterema dolinami tj.: od zachodu Kotleń Goryczkowym, od północy Doliną Suchą Kasprową, od wschodu Doliną Stawów Gąsienicowych i od strony Słowacji Doliną Cichą. Najbliższym miastem jest Zakopane ulokowane w dolinie, ok. 900 metrów poniżej stacji w odległości ok. 6 km na północ od szczytu i liczące ok. 27,5 tys mieszkańców [Chmura, 2009]. Zakopane uznawane jest za stolicę polskich Tatr, stąd też w okresie wakacji i ferii zimowych liczba osób odwiedzających tatrę zwiększa się nawet kilkukrotnie.

Rzeźba terenu charakterystyczna dla obszaru górskiego, rozmieszczenie dolin i grzbietów, powoduje znaczne zmiany kierunku i prędkości wiatru w stosunku to tzw. wolnej strefy [Chmura, 2009]. Ponadto w Tatrach ma miejsce zjawisko cyrkulacji górsko-dolinnej. Powodowana jest ona różnicami w dobowym przebiegu nagrzewania się i ochładzania dolin oraz stoków górskich. Kierunek i prędkość wiatru wpływają na dynamikę atmosfery w skali lokalnej. Taka sytuacja spowodowana jest ukształtowaniem terenu oraz położeniem Kasprowego Wierchu u zbiegu walnych dolin tatrzańskich [Chmura, 2009]. Średnia prędkość wiatru (w m/s) dla Kasprowego Wierchu w ujęciu sektorowym

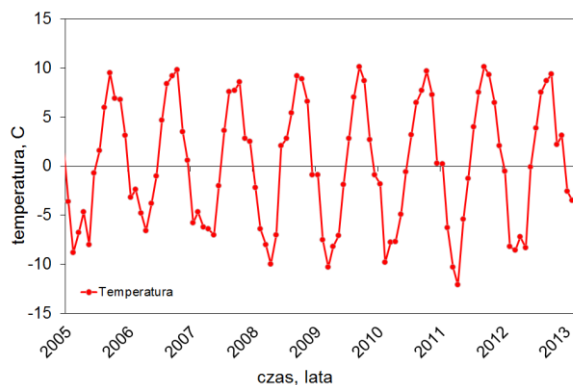
oraz średnia częstość występowania wiatrów z danych kierunków (w procentach) w latach 1997-2012 przedstawiono na rysunku 3.2.



Rys 3. 2. Średni częstość występowania kierunków wiatru na Kasprowym Wierchu (panel lewy) oraz rozkład średniej prędkości wiatru w ujęciu sektorowym (panel prawy) w okresie 1997-2012, a także w roku 2013 [<http://www.noaa.gov/>].

W przedstawionym okresie przeważają na Kasprowym Wierchu wiatry z sektora północnego (NNE – 13,4%) oraz południowo zachodniego (SSW – 12,2%). Największe średnie prędkości wiatru notuje się dla sektorów południowego (8,5 m/s) i północno zachodniego (6,8 m/s).

Klimat Tatr jest typowym klimatem wysokogórskim strefy umiarkowanej [Chmura, 2009]. Charakterystyczne dla niego są duże wahania temperatury. Średnia roczna temperatura dla Kasprowego Wierchu wynosi  $-0,8^{\circ}\text{C}$ , podczas gdy dla Zakopanego  $4,9^{\circ}\text{C}$  (dane z okresu 1951-2007). Najwyższa zanotowana w tym okresie czasu temperatura na Kasprowym Wierchu wynosiła  $23,0^{\circ}\text{C}$ , a najniższa –  $30,2^{\circ}\text{C}$ . Zmiany temperatury w latach 1997-2013 dla Kasprowego Wierchu pokazano na rysunku 3.3. Dane pochodzą z internetowej bazy NOAA [<http://www.noaa.gov/>]. Najcieplejszym miesiącem jest lipiec ze średnią temperaturą  $7,5^{\circ}\text{C}$ , a najzimniejszym luty (średnia temperatura –  $8,6^{\circ}\text{C}$ ) [Chmura, 2009].

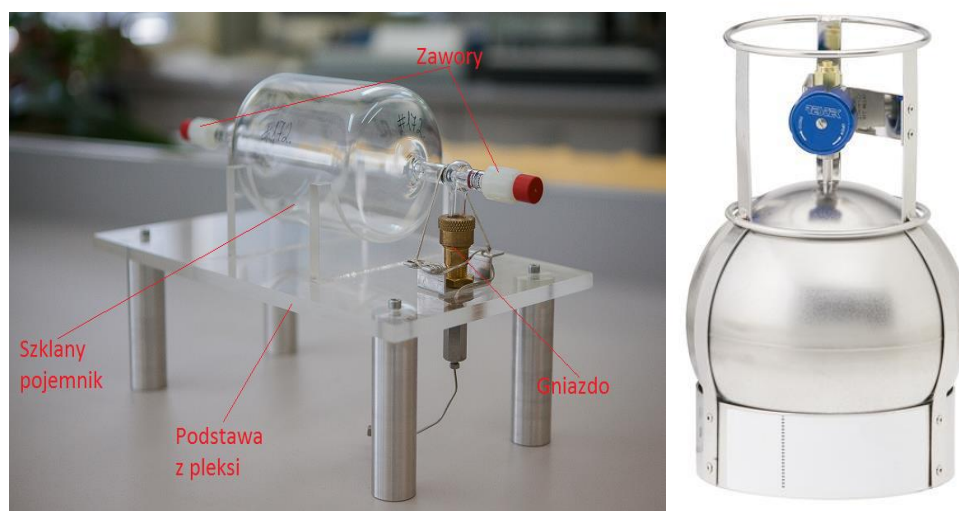


Rys 3. 3. Średnie miesięczne temperatury na Kasprowym Wierchu w latach 2005-2013.

Charakterystycznym zjawiskiem jest poprzedzające burzę i wiatr halny gwałtowne spadki ciśnienia. Wilgotność względna w Tatrach jest duża, w wyższych partiach ulega znacznym i częstym wahaniom. Najwięcej dni słonecznych można zaobserwować w okresie zimowym. Bardzo często występuje zjawisko mgły w rejonach szczytowych, nasilające się wiosną i jesienią. Wraz ze wzrostem wysokości pora zimowa wydłuża się z 5 do 7 miesięcy, a na najwyższych szczytach Tatr może trwać nawet 9 miesięcy [Chmura, 2009]. Okres wiosenny rozpoczyna się w sposób gwałtowny, jest wietrzna i charakteryzuje się znacznymi zmianami ciśnienia i temperatury. Pora letnia przeważnie jest krótka i chłodna z obfitymi opadami deszczu. Jesień zazwyczaj jest słoneczna, a najmniejsza ilość opadów przypada na wrzesień. Noce wówczas są chłodne i notowane są duże wahania temperatury powietrza. O tej porze roku często występuje wiatr halny [Chmura, 2009].

### 3.2. Pojemniki do pobierania próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza na zewnątrz laboratorium testowano kувety szklane oraz specjalne pojemniki ze stali nierdzewnej. W tym celu pożyczono kувety od grupy prof. Różańskiego z Katedry Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej oraz zakupiono pojemniki próbnikowe TO-CAN firmy Restek. Zarówno kувety szklane jak i pojemniki ze stali nierdzewnej były objętości 1L. Kувety szklane wytworzone zostały u szklarza na zamówienie i wyposażone po obu stronach w zaworki szklane z dwiema uszczelkami witonowymi typu o-ring każdy. Aby połączyć kувetę z układem pomiarowym wytworzono w IFJ, według podanych wymiarów, podstawkę z pleksi pod kувetę oraz mosiężne gniazdo (rysunek 3.4).

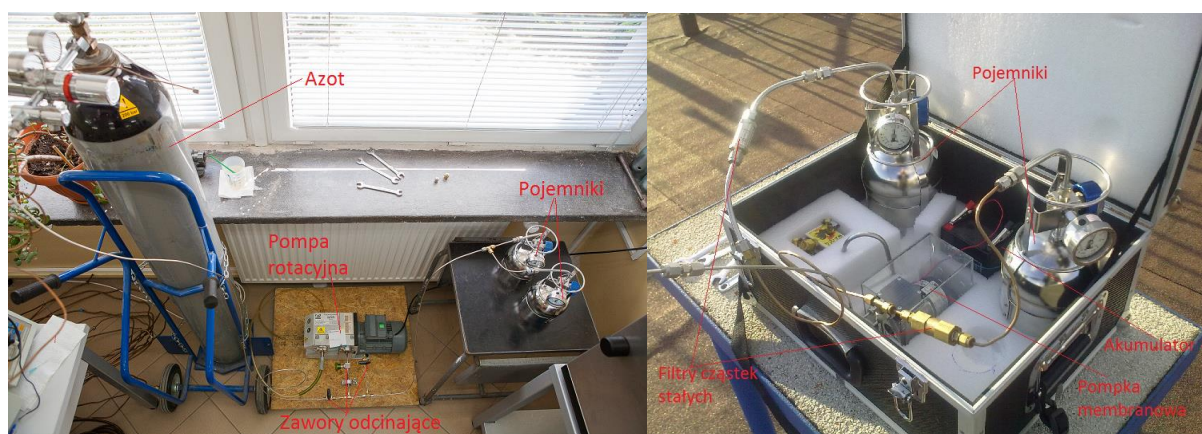


Rys 3. 4. Testowana kувeta szklana wraz z podstawką i gniazdem (lewy panel) oraz pojemniki ze stali nierdzewnej TO-CAN, ze stalowymi zaworkami membranowymi oraz manometrem [<http://www.restek.com/>] (panel prawy).

Uszczelnienie połączenia w gniaździe bazowało na podstawie docisku uszczelki witonowej typu o-ring do szyjki kувety. Pojemniki ze stali nierdzewnej natomiast sprowadzone zostały ze

Stanów Zjednoczonych w sprzedaży detalicznej za pośrednictwem przedstawiciela na Polskę. Zostały one specjalnie przygotowane, tzn. wyczyszczone wewnątrz elektrolitycznie, aby zmniejszyć tak zwane „efekty ściankowe”. Wyposażono je w zawory typu nupro (połączenia ¼” swagelok), a także w manometry (rysunek 3.4).

Kuwety szklane posiadały dwa wyloty, zatem przed pobieraniem możliwe było ich płukanie powietrzem otoczenia. Ze względu na obecność jednego wylotu w pojemnikach stalowych, płukanie ich nie było możliwe. Została, zatem opracowana procedura czyszczenia na podstawie metody TO-15 EPA (US Environmental Protection Agency) [EPA TO-15]. W tym celu używany był azot 5.0, przetestowany wcześniej pod kątem zanieczyszczeń substancjami badanymi. Najpierw pojemniki odpompowywane były przy pomocy pompy rotacyjnej do ciśnienia maksymalnego dla danej pompy tzn.  $10^{-4}$  tora. Po 30 minutach pojemniki napełniono azotem i pozostawiono na kolejne 30 min w celu ustalenia się równowagi termodynamicznej. Następnie sprawdzano czy gaz znajdujący się w pojemnikach zawiera jeszcze ślady CFCs i SF<sub>6</sub>. Doświadczalnie przetestowano, że czynność czyszczenia należy powtórzyć 5 – krotnie. Ostatnim etapem było odpompowanie pojemników i odłączenie od układu czyszczącego przedstawionego na rysunku 3.5. Tak przygotowane pojemniki stanowiły jeden z elementów przenośnego układu służącego do ich napełniania próbkami powietrza w terenie (rysunek 3.5).



Rys 3. 5. Układ do czyszczenia pojemników ze stali nierdzewnej (lewy panel) oraz przenośny zestaw do napełniania pojemników ze stali nierdzewnej (panel prawy).

### 3.3. Pobieranie próbek powietrza w terenie i ich analiza w laboratorium

Pobieranie próbek powietrza odbywało na dachu budynku obserwatorium meteorologicznego IMGW (Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej) na szczycie Kasprowego Wierchu (49°13 N 19°58 E, 1963m n.p.m.), dzięki uprzejmości jej pracowników. Na jej terenie, oprócz pomiarów meteorologicznych, odbywają się również pomiary stężenia gazów cieplarnianych w powietrzu (laboratorium KASLAB) prowadzone przez zespół prof. Różańskiego z AGH (Akademia Górniczo-Hutnicza).



Kuwety szklane mogły być napełniane tylko na Kasprowym Wierchu, ze względu na znajdujący się w laboratorium KASLAB, przystosowany do tego celu układ pomiarowy, dlatego początkowo próbki zbierane były zarówno do kuwet szklanych jak i do pojemników ze stali nierdzewnej.

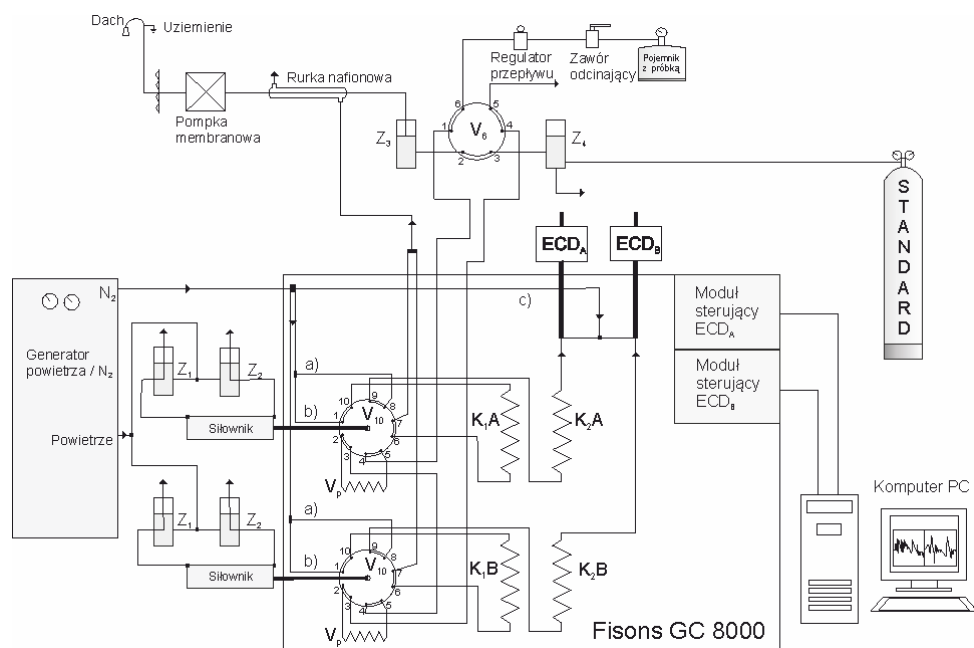
Równolegle napełniane były dwa pojemniki, zarówno szklane jak i stalowe. Procedura dla pojemników szklanych była następująca:

1. Płukanie przez 10 min połączeń i zaworów powietrzem z nad dachu budynku w celu ich czyszczenia
2. Napełnianie kuwet szklanych do nadciśnienia 0,6 bar, przy pomocy pompki membranowej firmy KNF

Do pojemników ze stali nierdzewnej pobierano w następujący sposób:

1. Płukanie przez 30 min połączeń i filtrów cząstek stałych powietrzem otoczenia (pobieranie na dachu budynku) w celu ich czyszczenia
2. Napełnianie pojemników przez 8 min do nadciśnienia 2,2 bar, przy pomocy akumulatorowej pompki membranowej firmy KNF.

Pobrane w terenie próbki transportowane były do laboratorium, gdzie dokonywano analizy ich zawartości. Początkowo pobierano i analizowano próbki powietrza zarówno z kuwet szklanych umieszczonych na podstawce i podłączonych do układu poprzez mosiężne gniazdo (rysunek 3.4) jak i pojemników ze stali nierdzewnej podłączanych bezpośrednio do układu poprzez przejście swagelok 1/4". Schemat połączeń umożliwiających analizę zewnętrznych próbek powietrza metodą chromatografii gazowej zaprezentowano na rysunku 3.6.



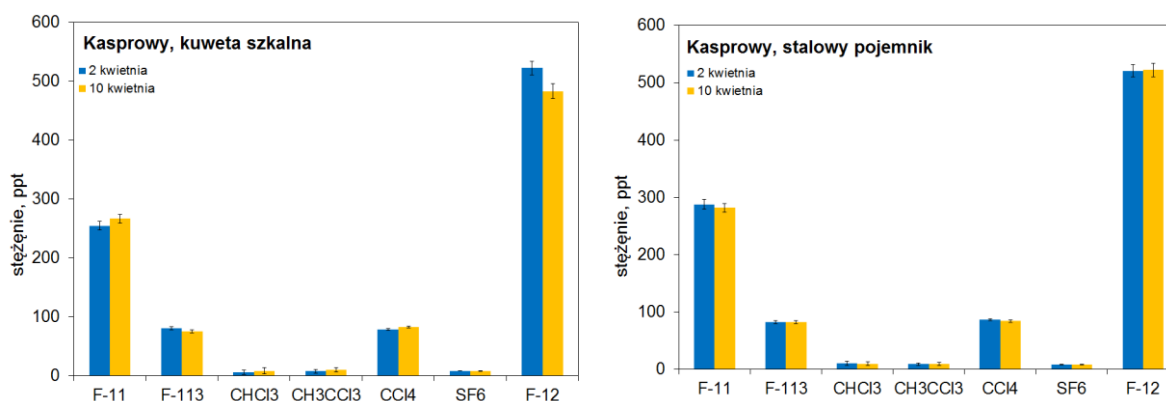
Rys 3. 6. Schemat połączeń chromatograficznego układu pomiarowego podczas analizy powietrza z pojemnika.

Do układu pomiarowego dołączono na wejściu iglicowy regulator przepływu ustawiony na 50 ml/min oraz zawór odcinający, pozwalający w dowolnym momencie zamknąć dopływ do układu analizowanej, nieznannej próbki powietrza. Analiza próbki powietrza z pojemnika odbywa się w analogiczny sposób jak próbki pobranej z dachu budynku [Bielewski, 2013], z tą różnicą, że powietrze z pojemnika przepływa pod własnym ciśnieniem zamiast ciśnienia wytworzonego przez pompkę membranową.

Każda pojedyncza analiza trwa jedną godzinę. Pierwsze 25,7 min. stanowi okres automatycznego pomiaru stężenia analizowanych związków z próbki powietrza referencyjnego ze wzorca roboczego. Następnie mierzone jest powietrze z nieznannej próbki zawartej w pojemniku transportowym. Jako, że w pomiarach automatycznych czas 25,7 min. stanowi przełączenie zaworu elektromagnetycznego w stan, w którym napełniana jest pętla dozująca powietrzem z dachu budynku, przy ręcznym dozowaniu należy pamiętać, aby o tej porze powietrze z pojemnika płynęło przez układ pomiarowy, w celu uzyskania analogicznych warunków analizy. Wymaganie to było zachowane, gdyż dodatkowo przed każdym napełnieniem pętli dozującej przez 1 min. płukano połączenia pobranym powietrzem z pojemnika. Pętlę dozującą przepłukiwano do 27,9 min. Zamykano wówczas zawór odcinający i czekano do 28,1 min. aż zawór elektromagnetyczny przełączy przy pomocy siłownika pneumatycznego (uruchamianego powietrzem z generatora  $N_2$ ) zawór  $V_{10}$  w stan analizy – dozowanie powietrza badanego. Czas 0,2 min. pomiędzy zakończeniem przepłukiwania pętli dozującej, a dozowaniem pozwala na zrównanie ciśnienia w pętli dozującej z atmosferycznym. W konsekwencji takiej procedury jednorazowo do analizy potrzebne jest, co najmniej 200 ml próbki powietrza. Po wykonaniu dozowania powietrza pobranego z Kasprowego Wierchu i upływie 28,2 min ręcznie przełączany jest zawór sześciodrożny  $V_6$ , aby możliwa była automatyczna analiza powietrza z dachu budynku oraz referencyjnego ze wzorca roboczego.

Biorąc jednak pod uwagę chęć cyklicznych pomiarów powietrza z Kasprowego Wierchu (lub z innej, bardziej oddalonej lokalizacji) pojemniki muszą posiadać przede wszystkim odpowiednią ilość próbki powietrza jak i stężenie badanych substancji w pojemnikach musi być stabilne w czasie, co najmniej przez 7 dni (wliczając czas transportu). Przetestowano, zatem pojemnik szklany oraz pojemnik ze stali nierdzewnej pod tym kątem. Zmierzono stężenie związków chlorowcowych i  $SF_6$  w krótkim czasie po pobraniu na Kasprowym Wierchu i pozostawiono zamknięte pojemniki na 8 dni. Wyniki testu zaprezentowano na rysunku 3.7.

Ponadto pojemniki muszą być łatwe w przenoszeniu z miejsca pobierania do laboratorium, bez obawy o utratę próbki (np. poprzez pęknięcie pojemnika szklanego). Kuwety szklane mogły być napełniane tylko w laboratorium na Kasprowym Wierchu ze względu na przystosowany do tego układ, co ogranicza ew. alternatywne lokacje pomiarowe. Z tych powodów oraz zbyt małej ilości próbki do wykonania kilku powtórzeń pomiarów dosyć szybko zrezygnowano z kuwet szklanych pobierając powietrze jedynie do pojemników ze stali nierdzewnej.



Rys 3. 7. Stabilność stężenia związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> w kuwecie szklanej po okresie przechowywania 8 dni.

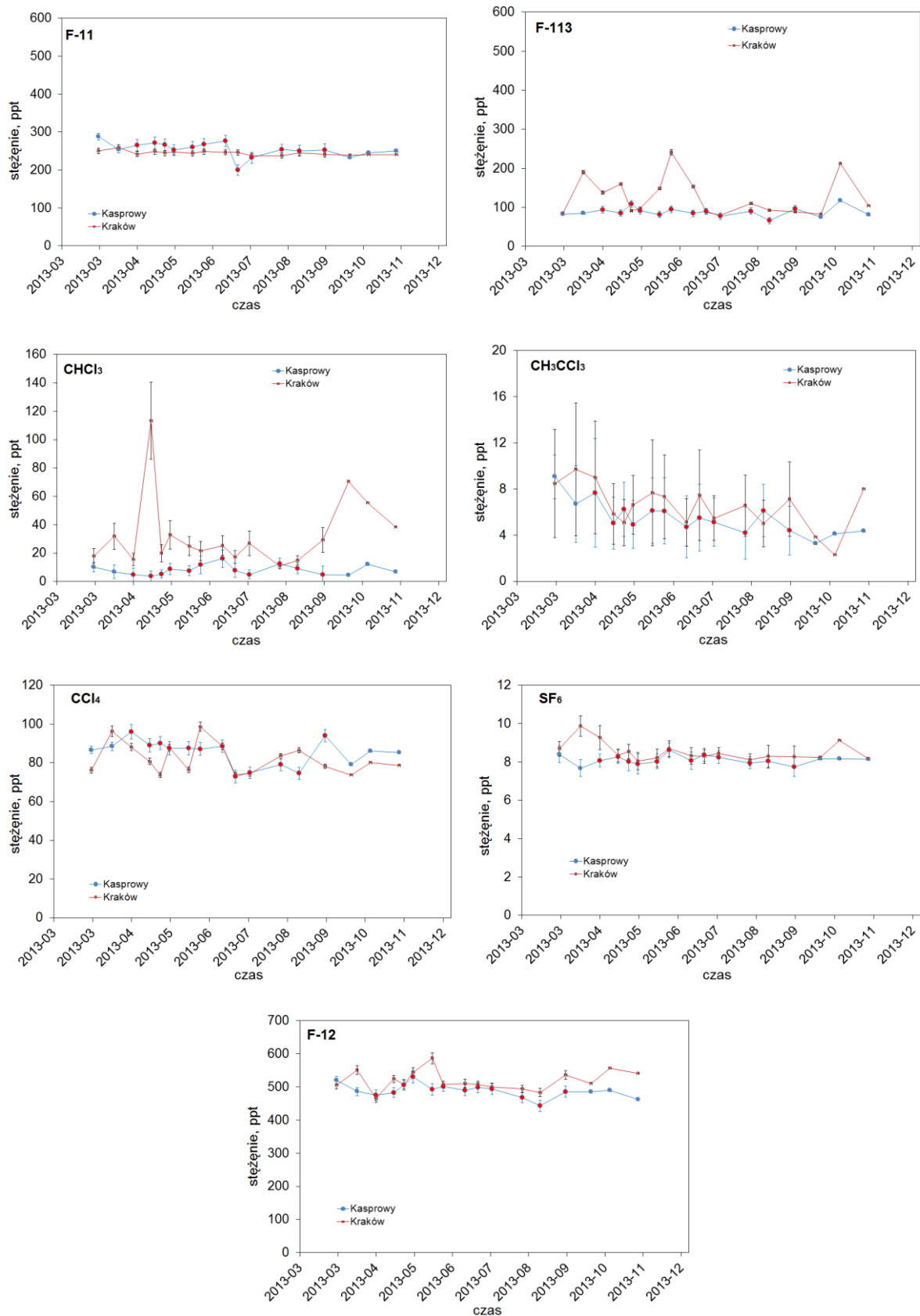
Dodatkowo w tabeli 3.1 umieszczono zestawienie wartości stężeń poszczególnych związków po upływie 8 dni, zarówno w kuwecie szklanej jak i pojemniku ze stali nierdzewnej wraz z błędami pojedynczego pomiaru.

**Tabela 3. 1. Wartości stężeń związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> (w ppt) w czasie dla kuwety szklanej i pojemnika ze stali nierdzewnej.**

Nazwa związku	Kuweta szklana		Stalowy pojemnik	
	2 kwietnia	10 kwietnia	2 kwietnia	10 kwietnia
F-11	254,8 ± 7,3	266,6 ± 7,6	288,0 ± 8,8	281,8 ± 7,8
F-113	80,6 ± 2,9	75,7 ± 2,7	82,3 ± 2,7	82,1 ± 2,8
CHCl <sub>3</sub>	5,5 ± 3,4	8,3 ± 5,5	10,4 ± 3,4	10,0 ± 3,0
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	7,6 ± 3,4	9,6 ± 3,7	9,1 ± 1,9	9,3 ± 2,6
CCl <sub>4</sub>	78,9 ± 1,6	82,5 ± 1,8	86,7 ± 1,8	84,2 ± 2,0
SF <sub>6</sub>	8,4 ± 0,4	8,4 ± 0,5	8,4 ± 0,4	8,6 ± 0,4
F-12	522,8 ± 11,8	483,5 ± 12,2	521,0 ± 10,9	522,2 ± 11,9

### 3.4. Porównanie wyników krakowskich pomiarów z danymi z Kasprowego Wierchu

Kampanie pomiarowe na Kasprowym Wierchu odbywały się nie rzadziej niż dwa razy w miesiącu. Było to możliwe dzięki uzyskaniu finansowania z Narodowego Centrum Nauki decyzją nr. DEC-2011/01/N/ST10/07621. Głównym celem takiego działania było uzyskanie informacji o stężeniach interesujących związków w obszarze wysokogórskim tzw. „prawie czystym”, gdzie nie powinny występować wysokie, incydentalne przekroczenia stężenia bazowego, a także porównanie tych wyników z danymi uzyskanymi ze stacji obszaru zurbanizowanego aglomeracji Krakowa. Wyniki zaprezentowano na rysunku 3.8. Są to pojedyncze punkty pomiarowe z kolejnych kampanii na Kasprowym Wierchu. Rysunek 3.8 zawiera również krakowskie pomiary chwilowe uzyskane z tego samego dnia i godziny, co pobrana próbka powietrza na Kaporowym Wierchu.



Rys 3. 8. Chwilowe (godzinowe) stężenia związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> mierzonych w Krakowie na tle stężeń z pomiarów pojemnikowych próbek powietrza z Kasprowego Wierchu.

Stężenie atmosferyczne oznaczone w powietrzu z Kasprowego Wierchu dla pięciu z siedmiu analizowanych związków jest poniżej stężenia uzyskanego w krakowskich pomiarach ciągłych lub stanowi dla nich linię bazową. Szczególnie widoczne jest to dla freonu F-113, chloroformu ( $\text{CHCl}_3$ ), freonu F-12 oraz sześćiofluorku siarki ( $\text{SF}_6$ ). Duże błędy chwilowego pomiaru oraz rozrzut danych dla metylo chloroformu ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) wynikają z faktu, iż stężenie tego związku w atmosferze znajduje się obecnie na granicy wykrywalności układu pomiarowego laboratorium IFJ PAN. Lekko podwyższone wartości stężenia, w porównaniu z pomiarami krakowskimi, dla freonu F-11 i czterochloru węgla ( $\text{CCl}_4$ ) można próbować powiązać z lokalizacją 30 m na wschód poniżej szczytu Kasprowego Wierchu budynku stacji górnej kolejki linowej PKL oraz znajdującej się w nim restauracji „Pizza Dominium” z klimatyzowanymi pomieszczeniami i chłodnią.

Nadmienić należy, że część pomiarów (czerwone punkty na rysunku 3.8) musiały zostać skorygowane. Przyczyną tego było niewłaściwe dozowanie próbki powietrza. Do korekty danych posłużono się procedurą matematyczną. W pierwszej kolejności wyliczono średnią arytmetyczną z pomiarów przeprowadzonych poprawnie ( $c_p$ ) oraz średnią arytmetyczną z pomiarów uznanych za wymagające korekty ( $c_{bl}$ ). Następnie wyliczono różnicę pomiędzy tymi średnimi ( $c_{bl} - c_p$ ). Otrzymano w ten sposób współczynnik korekty ( $w_k$ ). Ostatnim krokiem było wyznaczenie wartości skorygowanych tzn. odjęcie od danych uznanych za błędne wartości stężenia współczynnika korekty ( $c - w_k$ ). Powyższa procedura przeprowadzona była dla każdego związku z osobna.

Dodatkowo do porównania danych krakowskich z danymi pochodzącymi z pomiarów pojemnikowych prowadzonych na Kasprowym Wierchu posłużono się zależnością 3.1:

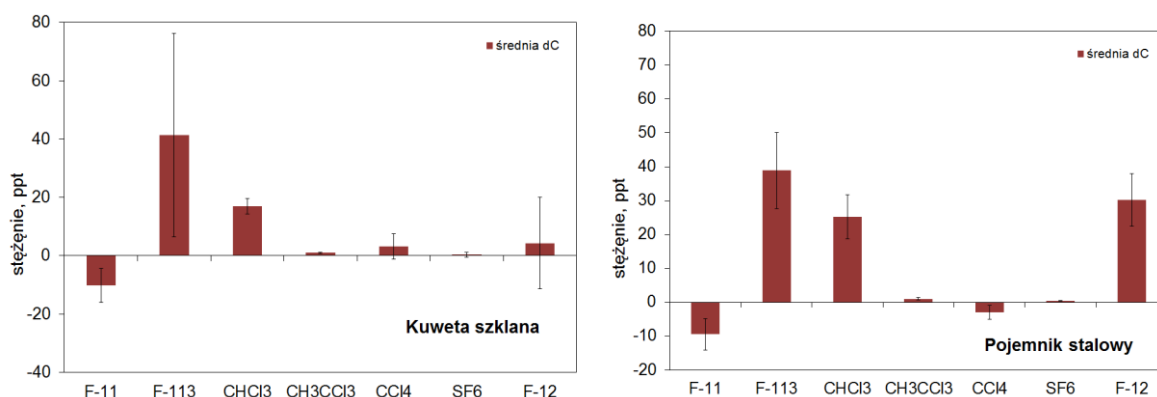
$$\Delta c = c_{kr} - c_{kw} \quad (3.1)$$

gdzie:

$c_{kr}$  – chwilowe stężenie dla Krakowa wyliczone w godzinie pobrania próbki powietrza na Kasprowym Wierchu, ppt,

$c_{kw}$  – stężenie w próbce powietrza pobranego na Kasprowym Wierchu, ppt.

W różnicy użyto chwilowych danych krakowskich obliczonych w godzinie pobrania próbki na Kasprowym Wierchu oraz stężenie oznaczone w powietrzu pobranym na dachu stacji Kaslab. Z obliczonych różnic  $\Delta c$  wyliczono wartość średnią ( $\Delta c_{sr}$ ) dla poszczególnych związków w celu określenia jak bardzo aglomeracja krakowska wpływa na stężenia oznaczanych w powietrzu związków CFCs i  $\text{SF}_6$ . Wyniki zaprezentowano na rysunku 3.9. Dane liczbowe wraz z odchyleniem standardowym wartości średniej zawarto w tabeli 3.2.



Rys 3. 9. Wyniki porównania chwilowych stężeń związków chlorowcowych i SF<sub>6</sub> dla Krakowa (obliczonych w tej samej godzinie, co pobrana próbka powietrza na Kasprowym Wierchu) z danymi pochodzącymi z pomiarów pojemnikowych oraz z kuwet szklanych na Kasprowym Wierchu. Wartości podane w ppt.

Dla kuwet szklanych średnia została wyznaczona z N=3 różnic pomiarowych, natomiast dla pojemników ze stali nierdzewnej na podstawie N=17.

**Tabela 3. 2. Wartości  $\Delta c_{sr}$  obliczone dla pomiarów z Kasprowego Wierchu (kuweta szklana i pojemnik ze stali nierdzewnej).**

Nazwa związku	$\Delta c_{sr}$ , kuwety szklane (N=3), ppt	$\Delta c_{sr}$ , pojemniki stalowe (N=17), ppt
F-11	-4,4 ± 1,1	-9,5 ± 4,6
F-113	57,9 ± 53,2	38,9 ± 11,2
CHCl <sub>3</sub>	17,0 ± 4,6	25,2 ± 5,5
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,4
CCl <sub>4</sub>	4,5 ± 7,2	-3,1 ± 2,1
SF <sub>6</sub>	1,0 ± 0,7	0,4 ± 0,1
F-12	9,3 ± 25,9	30,2 ± 7,7

## 4. Podsumowanie

Przeprowadzona została analiza atmosferycznego stężenia związków CFCs i SF<sub>6</sub> w powietrzu Krakowa począwszy od zmienności w ciągu doby poprzez zmiany sezonowe i roczne. Zmienność dobową charakteryzuje duży wzrost stężenia w godzinach 6-18, przeważnie w sezonie jesienno-zimowym. Głównie spowodowane jest to zwiększonym występowaniem dni w miesiącu z obserwowaną inwersją temperaturową. Sezonowa zmienność stężenia związków CFCs i SF<sub>6</sub> nie jest obserwowana przez krakowską stację pomiarową.

Przeprowadzono analizę tendencji zmiany w czasie atmosferycznego stężenia oznaczanych związków w powietrzu Krakowa. Patrząc na krótko czasowe tendencje (2 letnie) zauważyć można, że różnią się one od siebie, a w niektórych przypadkach nawet znacząco. Powodowane jest to głównie występującymi wielomiesięcznymi wzrostami atmosferycznego

stężenia oznaczanych zanieczyszczeń. W szczególności ciekawe jest zachowanie w czasie stężenia sześćfluorku siarki ( $\text{SF}_6$ ). Otóż do roku 2011 obserwowana była jego ciągła tendencja wzrostowa (średnio  $+0,35$  ppt/rok) i wydawało się, że przez następne lata tendencja ta nie ulegnie zmianie. Natomiast w latach 2012-2013 zaobserwowano zmianę i odnotowano tendencję spadkową stężenia wynoszącą  $-0,15$  ppt/rok. Wskazywać to może, że państwa, które przystąpiły do Protokołu z Kioto, w tym Polska, konsekwentnie realizują jego postanowienia.

Przeanalizowano zależności pomiędzy średnimi dobowymi i ważonymi średnimi miesięcznymi stężenia związków CFCs i  $\text{SF}_6$  z analogicznymi danymi prędkości wiatru, a także ważonymi średnimi miesięcznymi stężeń ze średnimi miesięcznymi temperatury powietrza. Nie można jednak jednoznacznie stwierdzić bezpośredniego powiązania wymienionych parametrów meteorologicznych ze wszystkich zmianami w czasie stężenia związków chlorowcowych i  $\text{SF}_6$  w powietrzu Krakowa. Możliwe jest ewentualne przypuszczenie, w których porach roku można spodziewać się podwyższonego atmosferycznego stężenia omawianych związków w powietrzu, jednak nie daje to jednoznacznej odpowiedzi czy rzeczywiście tak jest. Aby próbować wyciągać wnioski łącząc wybrane parametry meteorologiczne ze zmianami czasowych charakterystyk stężenia związków chlorowcowych i  $\text{SF}_6$  należy skupić się na napływie mas powietrza (np. w systematyce prof. T. Niedźwiedzia) lub analizie trajektorii wstecznych, a w szczególności korelacji tych parametrów z incydentalnymi przekroczeniami linii bazowej.

Dzięki finansowemu wsparciu projektu przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) pozyskano aktualny wzorzec ze stacji Mace Head w Irlandii uczestniczącej w światowym programie AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment), dzięki czemu możliwe było uaktualnienie głównego wzorca laboratorium Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN. Jest to kluczowy element z punktu widzenia prowadzenia poprawnych oznaczeń stężeń związków CFCs i  $\text{SF}_6$  w powietrzu. Wykonano również porównanie wyników krakowskiej stacji pomiarowej w postaci średniej miesięcznej i rocznej z analogicznymi danymi pozyskanymi z programu AGAGE. Pozwoliło to na określenie wpływu wewnątrzkontynentalnych źródeł tych gazów na skład przyziemnej warstwy atmosfery Europy centralnej i wschodniej. Przedstawiony rekord danych krakowskich pomiarów odznacza się długimi okresami o podwyższonym atmosferycznym stężeniu, co stanowi odzwierciedlenie występowania w przeszłości dużej ilości lokalnych lub regionalnych źródeł emisji tych gazów do atmosfery.

Finansowanie z NCN pozwoliło również na przystosowanie układu ciągłego pomiaru gazów śladowych w atmosferze Krakowa do analizy próbek zewnętrznych, jak również na przetestowanie specjalnych pojemników próbnikowych ze stali nierdzewnej firmy Restek oraz na zbudowanie układu do ich czyszczenia. Możliwe było także wykonanie pilotażowego pobierania próbek powietrza w terenie tj. na Kasprowym Wierchu. Zebrane dane z wszystkich kampanii wyjazdowych pozwoliły

zauważyć, że dla freonu F-11 oraz CCl<sub>4</sub> obserwowane są lekko podwyższone (nieco powyżej błędu pojedynczego pomiaru) wartości stężenia aniżeli w Krakowie. Powodem tego może być zlokalizowany 30 m na wschód od szczytu Kasprowego Wierchu budynek stacji górnej kolejki linowej i restauracji z klimatyzowanymi pomieszczeniami i chłodnią. Natomiast stężenia pozostałych pięciu analizowanych związków (freon F-12, freon F-113, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>) jest poniżej stężenia uzyskanego w krakowskich pomiarach ciągłych lub stanowi dla nich linię bazową, co jest zgodne z oczekiwaniem. Ze względu na ciekawość tematu w przyszłości planuje się kontynuację pobierania próbek na Kasprowym Wierchu oraz wybranie innych, nowych lokalizacji, jednak jest to bezpośrednio uzależnione od uzyskania ponownego finansowania na tego typu badania.

*Autor dziękuje prof. R. Weiss z Scripps Oceanography Institute (CA, USA) za przygotowanie standardu pierwotnego CFCs (SIO1993) oraz dr M. Maiss z Max-Planck Institute (Niemcy) za kalibrację SF<sub>6</sub>. Autor również dziękuje prof. S. O'Doherty z University of Bristol (Anglia) za udostępnienie standardu CFCs i SF<sub>6</sub> (SIO2005) oraz dr hab. Ireneuszowi Śliwce, prof. nadzw. IFJ PAN za pomoc. Praca częściowo wspierana z projektu InGOS oraz finansowana w całości przez Narodowe Centrum Nauki decyzją nr DEC-2011/01/N/ST10/07621.*

## 5. Literatura

- Bielewski J., 2013: *Badanie wpływu parametrów meteorologicznych na czasowe charakterystyki stężenia wybranych związków chlorowcowych (CFCs) w powietrzu Krakowa w latach 1997-2012*, praca doktorska, IFJ PAN, Kraków;
- Bokwa A., 2010: *Wieloletnie zmiany struktury mezoklimatu miasta na przykładzie Krakowa*, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Jagielloński;
- Chmura Ł., 2009: *Antropogeniczny dwutlenek węgla w atmosferze Krakowa*, praca doktorska, AGH, Kraków;
- Dz.U. Nr 52 poz. 537, 2001: *O postępowaniu z substancjami zubożającymi warstwę ozonową*;
- EPA TO-15, 1999: *Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography*, EPA/625/R-96/010b;
- Falkowska L., Korzeniewski K., 1998: *Chemia atmosfery*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego;
- 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;
- Kłysik K., Wibig J., Fortuniak K., 2008: *Klimat i bioklimat miast*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego;
- 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;



- 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;
- Molina M.J., Rowland F.S., 1974: *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone*. Nature, 249, 810-812;
- 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.
- Reizian-Fouley A., Dat Y., Rault S., 1997: *Chlorofluorocarbon CFCs, Potential Alternative HCFCs and HFCs, and Related Chlorinated Compounds: Mass Spectral Study, Part II*, Ecotoxicology and Environ. Safety, 36, 197–204;
- 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;
- 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;
- 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., 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;
- 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., 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 SF<sub>6</sub> Concentration in Air*, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 19, No. 4, 811-815;
- Szczygłowski P., 2007: *Ocena przydatności wybranych modeli gaussowskich w obliczeniach stanu zanieczyszczeń powietrza*, praca doktorska, AGH, Kraków;
- Woodcock A., 2010: *The Montreal Protocol: getting over the finishing line?*, School of Translational Medicine, University of Manchester Vol. 373, February 28;

## **Strony internetowe:**

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

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

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

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

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