

## SKŁAD IZOTOPOWY DWUTLENKU WĘGLA W ATMOSFERZE KRAKOWA

### Isotopic composition of carbon dioxide in the atmosphere of Krakow

ALINA JASEK\*, MIROSLAW ZIMNOCH\*, KAZIMIERZ RÓŻAŃSKI\*

**Zarys treści.** Izotopy trwałe stanowią doskonałe narzędzie do analizy źródeł pochodzenia gazów cieplarnianych. Znając specyficzne sygnatury izotopowe poszczególnych źródeł dwutlenku węgla można określić pochodzenie CO<sub>2</sub> nagromadzonego w miejskiej atmosferze. Kwasi-ciągłe pomiary stężenia i składu izotopowego węgla w atmosferycznym CO<sub>2</sub> prowadzone w 2013 roku w Krakowie pozwoliły na dokonanie analizy ich zmienności sezonowej oraz synoptycznej. Źródłem obserwowanych zimą zwiększonych stężeń CO<sub>2</sub> w atmosferze Krakowa było spalanie, w głównej mierze gazu ziemnego w celach grzewczych. Latem zaobserwowano wpływ suszy na stężenie CO<sub>2</sub> w miejskiej atmosferze – z powodu obumierania lokalnej biosfery zmalała jej wydajność fotosyntetyczna, prowadząc do wyższych niż normalnie stężeń tego gazu w miesiącach letnich. Przeprowadzono również dyskusję przyczyn krótkoterminowych wzrostów stężenia dwutlenku węgla, wykorzystując pomiary jego składu izotopowego oraz analizy trajektorii wstecznych mas powietrza. Zaprezentowane dwa przypadki ilustrują sytuacje, w których za chwilowy wzrost stężenia CO<sub>2</sub> odpowiadają źródła przemysłowe oraz komunikacyjne.

**Słowa kluczowe:** izotopy trwałe, dwutlenek węgla, izotopowy bilans masy

**Abstract.** Stable isotopes constitute a powerful tool to study the sources of greenhouse gases, especially CO<sub>2</sub>. Carbon dioxide derived from the burning of fossil fuels has a distinct <sup>13</sup>C isotopic composition depending on the type of fuel. Therefore, one can attribute contributions of different emission sources to the total CO<sub>2</sub> load in the urban atmosphere. Quasi-continuous measurements of the mixing ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> and its <sup>13</sup>C signature were performed in Krakow in 2013 to analyze its seasonal and synoptic variability. High CO<sub>2</sub> mixing ratios were observed in winter due to intensified burning of fossil fuels for heating purposes (mostly methane). During the summer of 2013, a slight increase in atmospheric CO<sub>2</sub> was observed following a drought event and a subsequent suppression of the photosynthetic activity of the local biosphere. A high temporal resolution of the measurements allowed to analyze short-term increases of the measured CO<sub>2</sub> mixing ratios. Two such events are presented and discussed. Isotopic mass balance combined with air backward trajectory analysis allowed to attribute local traffic and industry as potential sources of these events.

**Key words:** stable isotopes, carbon dioxide, isotope mass balance

## Wprowadzenie

Badania gazów cieplarnianych, w tym dwutlenku węgla, na terenach miejskich wykonywane są obecnie w wielu dużych miastach takich jak Baltimore (George i in. 2007), Essen (Henninger, Kuttler 2010), Helsinki (Järvi i in. 2012), Londyn (Font i in. 2013), Łódź (Pawlak i in. 2011), Phoenix (Idso i in. 2002), Rzym (Gratani, Varone 2005), Salt Lake City (Pataki i in. 2007) czy Wrocław (Górka, Lewicka-Szczepak 2013). Metody izotopowe wykorzystywane jednocześnie z pomiarami stężenia dostarczają dodatkowej informacji na temat pochodzenia obserwowanego dwutlenku węgla. Wykorzystując izotopowy bilans masy można dokonać podziału źró-

deł i zamknąć bilans węglowy miasta, wyznaczając ilościowo udział lokalnej biosfery i źródeł antropogenicznych w obserwowanym stężeniu CO<sub>2</sub> (Pataki i in. 2007; Zimnoch i in. 2012). Badając przestrzenną i czasową zmienność stężenia i składu izotopowego dwutlenku węgla w miastach można również zlokalizować emiter CO<sub>2</sub> (Górka, Lewicka-Szczepak 2013). Z rosnącą dostępnością precyzyjnych i szybkich instrumentów analitycznych coraz więcej badaczy sięga po tego typu narzędzia w poszerzaniu wiedzy na temat dynamiki obiegu węgla.

Zdecydowana większość izotopów naturalnych jest stabilna. Naturalne izotopy pierwiastków lekkich znalazły szerokie zastosowanie jako znaczniki w badaniach procesów środowiskowych. Przykładowo, analiza trwałych izotopów

\* Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: alina.jasek@fis.agh.edu.pl

węgla pozwoliła lepiej poznać procesy towarzyszące asymilacji CO<sub>2</sub> podczas procesu fotosyntezy (Farquhar 1989), a skład izotopowy tlenu posłużył do prześledzenia genezy tego gazu powstającego w jej wyniku (Guy i in. 1993). Charakterystyczna sygnatura izotopowa węgla w paliwach kopalnych pozwala na badanie antropogenicznego wkładu w rosnące stężenie CO<sub>2</sub> w atmosferze (Revelle, Suess 1957; Kuc i in. 2003; Keeling i in. 2011; Zimnoch i in. 2012).

Izotopy pierwiastków rozróżniane są poprzez ich masy atomowe. W zależności od miejsca i formy występowania danego pierwiastka w naturze spotyka się różne stężenia jego izotopów. Dla przykładu węgiel występujący w atmosferze pod postacią dwutlenku ma inny skład izotopowy niż ten uwięziony w postaci paliw kopalnych lub rozpuszczony w oceanie (Coplen i in. 2006). Ze względu na różnice składów izotopowych węgla w paliwach kopalnych i atmosferze, CO<sub>2</sub> powstały w wyniku ich spalania różni się składem izotopowym od atmosferycznego dwutlenku węgla. Stąd sygnatura izotopowa mieszaniny atmosferycznego i wyemitowanego ze spalania paliw CO<sub>2</sub> jest obecnie inna niż w okresie przedindustrialnym. Wraz ze wzrostem emisji paliw kopalnych tzw. efekt Suessa (Revelle, Suess 1957; Keeling i in. 2011) staje się coraz bardziej widoczny. Wpływ dwutlenku węgla emitowanego w wyniku spalania paliw kopalnych jest szczególnie widoczny na terenach miejskich. Przy niewielkiej zajmowanej powierzchni (ok. 2% powierzchni lądów), obszary zurbanizowane są odpowiedzialne za ok. 70% globalnych emisji dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania paliw kopalnych (Canadell i in. 2009). W związku z tym stężenie CO<sub>2</sub> w miastach może być nawet o kilkadziesiąt ppm wyższe niż na terenach pozamiejskich (np. George i in. 2007; Pataki i in. 2007).

Wśród metod uzupełniających i wzbogacających informację o dynamice obiegu węgla w miastach należy wymienić pomiary strumienia powierzchniowego CO<sub>2</sub> do atmosfery (np. Järvi i in. 2012; Pawlak i in. 2011), wyznaczanie pionowych profili stężenia dwutlenku węgla w atmosferze (np. Font i in. 2013), badania zmienności stężenia CO<sub>2</sub> w zależności od odległości od centrum miasta (George i in. 2007; Pataki i in. 2007; Henninger, Kuttler 2010) oraz badania transportu gazów i zanieczyszczeń w miejskich kanionach (Rotach i in. 2005).

Zarówno antropogeniczna, jak i biogeniczna składowa atmosferycznego dwutlenku węgla na terenie zurbanizowanym, podlega wahaniom sezonowym. Aktywność respiracyjna i wydajność

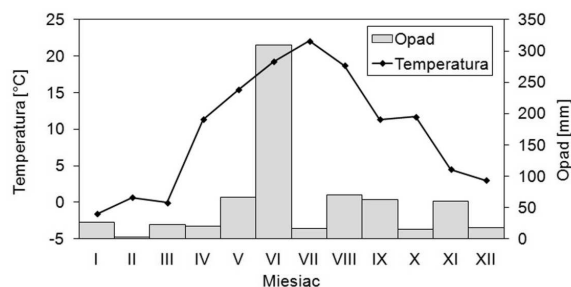
fotosyntezy lokalnej biosfery wykazuje dużą zależność od pory roku. Zimą większość roślinności pozostaje w stanie uśpienia, a ze względu na niską temperaturę ulega zahamowaniu także aktywność bakterii glebowych, produkujących CO<sub>2</sub> w wyniku rozkładu materii organicznej. Natomiast zwiększone zapotrzebowanie mieszkańców na energię ciepłą w tej porze roku skutkuje zwiększonym spalaniem paliw kopalnych i wynikającymi stąd zwiększonymi emisjami CO<sub>2</sub> do atmosfery. Badając stężenie i skład izotopowy dwutlenku węgla w atmosferze miejskiej można określić jego źródło, ponieważ każdy emiter – zarówno biosfera, jak i źródła antropogeniczne – posiada specyficzne sygnatury izotopowe pierwiastków wchodzących w skład CO<sub>2</sub>. Analiza zmienności czasowej obu tych parametrów pozwala na wysunięcie wniosków dotyczących pochodzenia nadmiarowego dwutlenku węgla zakumulowanego w miejskiej atmosferze.

## Obszar badań

Kraków (powierzchnia 327 km<sup>2</sup>, 759 tysięcy mieszkańców) jest drugim co do wielkości miastem w Polsce. Położenie w dolinie Wisły, która w rejonie Krakowa płynie równoleżnikowo, determinuje główny kierunek przepływu mas powietrza, jednocześnie ograniczając przewietrzanie miasta. Rzeźba terenu sprzyja występowaniu zjawiska inwersji temperaturowej, szczególnie w okresie zimowym. Prowadzi ono do akumulacji emitowanych na terenie miasta zanieczyszczeń i gazów cieplarnianych w warstwie granicznej atmosfery. W analizowanym 2013 roku średnia roczna temperatura powietrza w Krakowie wyniosła 9,68°C, a roczna suma opadów – 691 mm (dane ze stacji meteorologicznej Zespołu Fizyki Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej). Zmienność sezonowa wymienionych charakterystyk klimatu została przedstawiona na rys. 1.

Stanowisko do pomiarów stężenia i składu izotopowego CO<sub>2</sub> zlokalizowane zostało na terenie kampusu Akademii Górniczo-Hutniczej, położonego około 2 km na zachód od centrum miasta. Na dachu budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej zainstalowano dwudziestometrowy maszt kratownicowy, osiągając wysokość punktu poboru prób powietrza 39,7 m nad poziomem gruntu. W promieniu jednego kilometra od stanowiska znajdują się tereny zielone (park miejski im. H. Jordana oraz Błonia Krakowskie, zlokalizowane w kierunku południowym i południowo-wschodnim), ruchliwe ulice (szczególnie

w kierunku północnym) oraz zabudowania kampusu uczelnianego i budynki mieszkalne.



Rys. 1. Średnie miesięczne wartości temperatury i miesięczna suma opadów w 2013 roku w Krakowie (dane stacji meteorologicznej Zespołu Fizyki Środowiska AGH)

Monthly mean air temperature and precipitation recorded in 2013 in Krakow (data: meteorological station, Environmental Physics Group, AGH-UST)

## Metody badań

Przedstawiony w niniejszej publikacji zapis stężenia i składu izotopowego węgla w atmosferycznym dwutlenku węgla obejmuje pełny rok pomiarów ciągłych, począwszy od stycznia 2013 roku. Pomiar wykonywano za pomocą spektrometru laserowego Picarro G2101i (Picarro Inc., Santa Clara, California, USA), wykorzystującego technikę spektroskopii strat we wnęce – CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*). W odróżnieniu od powszechnie stosowanej spektrometrii masowej, technika CRDS pozwala na natychmiastowy pomiar stężenia i składu izotopowego CO<sub>2</sub> bezpośrednio w próbce powietrza. Wykorzystanie własności absorpcyjnych molekuł sprawia, że nie wymaga ona czasochłonnej preparatyki, a sam pomiar przeprowadzany jest w sposób natychmiastowy.

Z reguły abundancja cięższych izotopów pierwiastków jest dużo mniejsza od abundancji izotopów lżejszych. Przykładowo na tysiąc molekuł CO<sub>2</sub> z atomami izotopu węgla <sup>12</sup>C przypada około jedenastu molekuł CO<sub>2</sub> z atomami izotopu <sup>13</sup>C. Pomiar bezwzględnej wartości stężenia izotopowego jest trudny i obciążony znaczną niepewnością. W związku z tym wykonuje się pomiary stosunku izotopu cięższego do izotopu lżejszego (np. stosunek izotopowy <sup>13</sup>R = <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C). Powszechnie stosuje się pomiar względny, odnosząc mierzony stosunek izotopowy do takiego samego stosunku w ogólnie przyjętym standar-

dzie. Wyniki pomiarów podawane są jako względne odchylenie (wielkość delta) wyrażone w promilach:

$$\delta = \frac{R_{\text{próbki}} - R_{\text{standardu}}}{R_{\text{standardu}}} [\times 1000\text{‰}], \quad (1)$$

gdzie:

$\delta$  – sygnatura izotopowa (skład izotopowy) próbki,

R – stosunek izotopowy badanego pierwiastka w próbce lub standardzie.

Powszechnie przyjętymi standardami dla węgla są NBS-19 (węglan wapnia) oraz LSVEC (węglan litu). Są one oparciem dla skali izotopowej Vienna-PDB (Coplen 1994). Zgodnie z definicją wielkości delta, jej dodatnia wartość oznacza, że materiał mierzonej próbki jest cięższy izotopowo od standardu, natomiast ujemna – lżejszy. Przykładowe wartości składu izotopowego węgla w dwutlenku węgla w skali V-PDB wynoszą: atmosferyczny CO<sub>2</sub> ok. -8‰, biogeniczny CO<sub>2</sub> (roślinność typu C<sub>3</sub>) ok. -26‰ (np. Yakir 2004), antropogeniczny CO<sub>2</sub> od -24‰ do -53‰, w zależności od źródła (Zimnoch 2009).

Mieszanie dwutlenku węgla emitowanego z danego źródła (np. ze spalania paliwa w silnikach samochodowych) z atmosferycznym CO<sub>2</sub> prowadzi do stopniowej zmiany składu izotopowego mieszaniny. Można obserwować dynamikę procesu mieszania analizując np. dobową zmienność stężenia i składu izotopowego atmosferycznego dwutlenku węgla (rys. 2). Zwiększeniu stężenia CO<sub>2</sub> towarzyszy obniżenie jego sygnatury izotopowej. Takie dwuskładnikowe mieszanie można opisać analitycznie za pomocą równań bilansu masy (Keeling 1958):

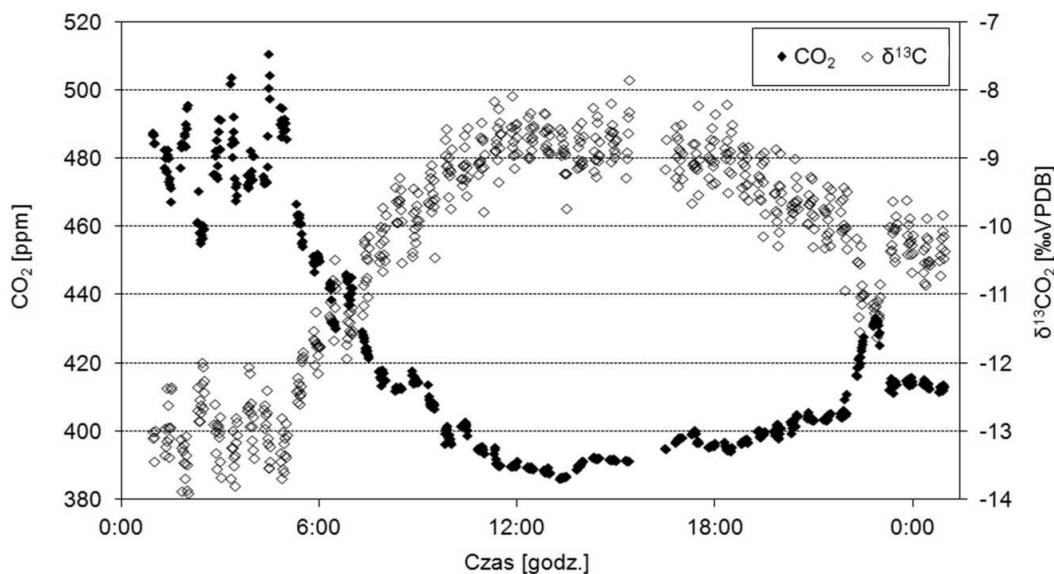
$$C_{\text{mix}} = C_{\text{atm}} + C_{\text{src}}, \quad (2a)$$

$$\delta^{13}C_{\text{mix}} \cdot C_{\text{mix}} = \delta^{13}C_{\text{atm}} \cdot C_{\text{atm}} + \delta^{13}C_{\text{src}} \cdot C_{\text{src}}, \quad (2b)$$

gdzie:

$C_{\text{atm}}$ ,  $C_{\text{src}}$  oraz  $C_{\text{mix}}$  [ppm] – odpowiednio: stężenie CO<sub>2</sub> w niezaburzonym powietrzu atmosferycznym, przyczynek do stężenia CO<sub>2</sub> pochodzący z emisji oraz stężenie sumaryczne CO<sub>2</sub> w mierzonej próbce powietrza,

$\delta^{13}C_{\text{atm}}$ ,  $\delta^{13}C_{\text{src}}$  oraz  $\delta^{13}C_{\text{mix}}$  [‰] – odpowiednie wartości sygnatur izotopowych  $\delta^{13}C$  dla tych trzech stężeń.



Rys. 2. Przykładowy przebieg dobowej zmienności stężenia i składu izotopowego  $\delta^{13}\text{C}$  atmosferycznego dwutlenku węgla w Krakowie, obserwowany 21 czerwca 2013 roku

Diurnal variability of  $\text{CO}_2$  concentration and its carbon isotopic signature  $\delta^{13}\text{C}$  recorded on June 21, 2013

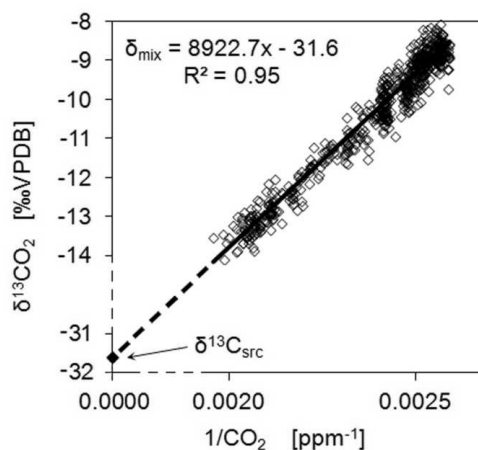
Rozwiązując układ równań (2) można wyrowadzić zależność na skład izotopowy  $\delta^{13}\text{C}$  mieszaniny:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{mix}} = \left( \delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{src}} \right) \frac{C_{\text{atm}}}{C_{\text{mix}}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{src}} \quad (3)$$

Jak wynika z zależności (3), w procesie mieszania dwuskładnikowego skład izotopowy mieszaniny  $\delta^{13}\text{C}_{\text{mix}}$  zależy liniowo od odwrotności mierzonego stężenia  $C_{\text{mix}}$ . Ekstrapolacja funkcji liniowej  $\delta_{\text{mix}}$  od  $(1/C_{\text{mix}})$  do hipotetycznej, nieskończonej wartości stężenia źródłowego ( $1/C_{\text{mix}} = 0$ ), wyznacza skład izotopowy ( $\delta_{\text{src}}$ ) źródłowego  $\text{CO}_2$  emitowanego do atmosfery. Wizualizacja zależności  $\delta_{\text{mix}} = f(1/C_{\text{mix}})$  nosi nazwę 'wykresu Keelinga' (Keeling 1958), przedstawionego na rys. 3. Niepewność wartości  $\delta_{\text{src}}$  stanowi niepewność wyznaczenia wyrazu wolnego w regresji liniowej zależności  $\delta^{13}\text{C}$  od odwrotności stężenia. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na pewną nieścisłość w nomenklaturze, w szczególności polskojęzycznej: określenie 'wykres Keelinga' często odnoszone jest do krzywej wzrostu stężenia atmosferycznego  $\text{CO}_2$  na stacji Mauna Loa na Hawajach, po raz pierwszy opublikowanej również przez Keelinga (Keeling 1958).

W analizowanym 2013 roku dla każdego dnia obliczono średnie dobowe stężenie  $\text{CO}_2$  oraz średnią dobową sygnaturę źródła ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$ ). Ze względu na rosnącą niepewność  $\delta^{13}\text{C}_{\text{src}}$

z malejącą różnicą stężeń  $\text{CO}_2$  branych pod uwagę w wykresie Keelinga, w analizie uwzględniono tylko te doby, dla których odchylenie standardowe średniej dobowej stężenia  $\text{CO}_2$  wynosiło więcej niż 10 ppm.



Rys. 3. Zależność pomiędzy składem izotopowym ( $\delta^{13}\text{C}$ ) i odwrotnością stężenia  $\text{CO}_2$  w powietrzu atmosferycznym w Krakowie dla danych z 21 czerwca 2013 roku, zaprezentowanych na rys. 2

zaznaczono również prostą regresji liniowej oraz wyznaczony skład izotopowy  $\text{CO}_2$  emitowanego przez lokalne źródło, równy  $-31.6\text{‰}$

Relationship between the isotopic signature  $\delta^{13}\text{C}$  and the inverse concentration of atmospheric  $\text{CO}_2$  in Krakow on June 21, 2013 (see Fig 2)

linear regression fit is presented.  $\delta^{13}\text{C}$  signature of the local mean  $\text{CO}_2$  source is  $-31.6\text{‰}$

Do kalibracji analizatora Picarro wykorzystano trzy pierwotne standardy kalibracyjne: dwa dla stężenia CO<sub>2</sub>, pochodzące z głównego laboratorium kalibracyjnego w NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA) oraz jeden izotopowy o nazwie JRAC (*Jena Reference Air Cylinder*). W Zespole Fizyki Środowiska AGH opracowano także szereg standardów wtórnych, które wykorzystywano do codziennej kalibracji analizatora. Częsta kalibracja analizatora umożliwiła uniknięcie błędów systematycznych w stężeniu i składzie izotopowym CO<sub>2</sub>. Powtarzalność analiz (jedno odchylenie standardowe) wynosiła 0,1 ppm dla stężenia CO<sub>2</sub> oraz 0,2‰ dla δ<sup>13</sup>C.

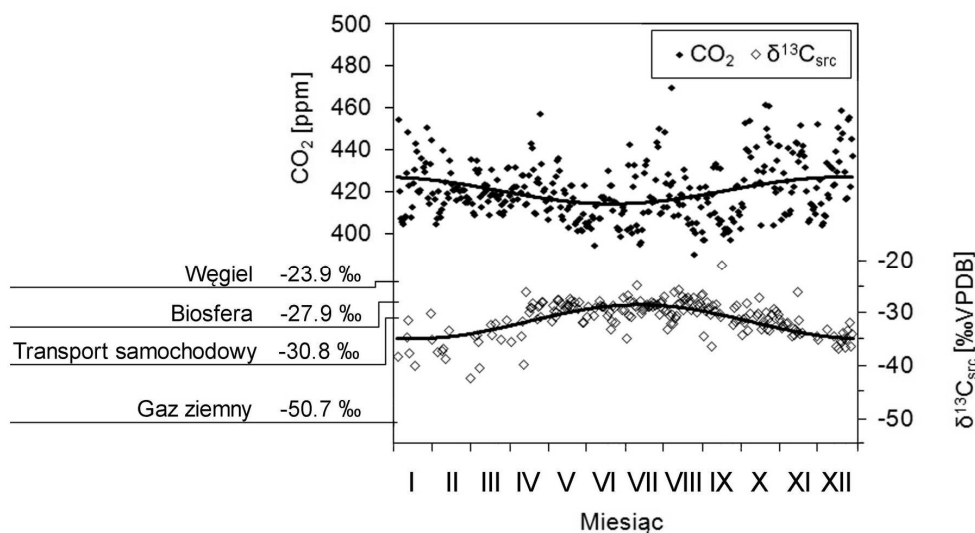
## Wyniki badań

### Sezonowa zmienność stężenia i sygnatury δ<sup>13</sup>C średniego źródła CO<sub>2</sub> w Krakowie

Sezonową zmienność średnich dobowych stężenia atmosferycznego CO<sub>2</sub> i jego sygnatury δ<sup>13</sup>C<sub>mix</sub> przedstawiono na rys. 4. Średnie dobowe stężenie CO<sub>2</sub> wahało się znacząco pomiędzy kolejnymi dniami, z różnicą dochodzącą nawet do kilkudziesięciu ppm. Jednak zauważalna jest ogólna reguła: w miesiącach zimowych średnie dobowe

stężenie CO<sub>2</sub> było znacząco wyższe niż w miesiącach letnich. Należy podkreślić, że każdy punkt przedstawiony na rys. 4 reprezentuje wartość średnią z pełnej doby. W tym okresie ze względu na dobowe cykle pogodowe (nocne inwersje temperatury), dobowe cykle aktywności biosfery, jak również wahania dobowe natężenia antropogenicznych emisji CO<sub>2</sub>, niejednokrotnie następowały dramatyczne zmiany stężenia. W kilkunastu przypadkach amplituda dobowa zmian stężenia CO<sub>2</sub> przekraczała 100 ppm. Duża amplituda dobowej zmienności stężenia wiąże się jednak z wyraźnie widocznymi zmianami składu izotopowego, a co za tym idzie – dużą precyzją obliczanej za pomocą bilansu masy sygnatury izotopowej średniego źródła CO<sub>2</sub> (równania 2 i 3).

Średnie miesięczne stężenia CO<sub>2</sub> i sygnatury izotopowej jego średniego źródła przedstawiono na rys. 5. Wyraźnie zaznacza się zmienność sezonowa stężenia dwutlenku węgla: latem (czerwiec–sierpień) jest ono najniższe, z wartością średnią dla tego sezonu równą 415,8 ± 1,7 ppm. Zieleń miejska w sezonie wegetacyjnym asymiluje emitowany CO<sub>2</sub> z dużą wydajnością. Krakowska biosfera pobiera w przybliżeniu dwa razy więcej dwutlenku węgla z atmosfery niż go do niej wydziela (badania własne, nieopublikowane), co pozostaje w zgodności z ogólnym

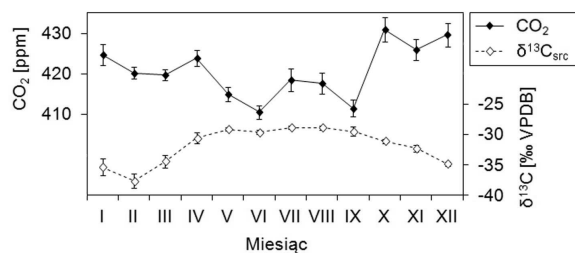


Rys. 4. Średnie dobowe stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla w Krakowie oraz średnie dobowe sygnatury δ<sup>13</sup>C średniego źródła CO<sub>2</sub> w 2013 roku (wartości dla odchylenia standardowego stężenia powyżej 10 ppm)

przedstawiono dane wraz z dopasowaniem sumy harmonicznej typu  $y = a_0 + a_1 \cos(\omega x) + b_1 \sin(\omega x)$  o okresie jednego roku; zaznaczono również wartości δ<sup>13</sup>C<sub>src</sub> dwutlenku węgla emitowanego z poszczególnych typów źródeł w Krakowie (por. tab. 1)

Mean diurnal concentration of atmospheric CO<sub>2</sub> in Krakow and δ<sup>13</sup>C signatures of the mean diurnal CO<sub>2</sub> source in 2013 (for diurnal CO<sub>2</sub> concentration standard deviation greater than 10 ppm)

data is presented along with a Fourier harmonic fit of  $y = a_0 + a_1 \cos(\omega x) + b_1 \sin(\omega x)$  with the period of one year. δ<sup>13</sup>C signatures for specific sources in Krakow are also marked (see Tab. 1)



Rys. 5. Zmienność sezonowa średniego dobowego stężenia CO<sub>2</sub> oraz średniej dobowej sygnatury δ<sup>13</sup>C<sub>src</sub> źródła CO<sub>2</sub> w Krakowie

punkty oznaczają wartość średnią dla poszczególnych miesięcy, słupki błędów – jej odchylenie standardowe

Seasonal variability of the mean diurnal CO<sub>2</sub> concentration and the mean diurnal δ<sup>13</sup>C<sub>src</sub> signature of the CO<sub>2</sub> source in Krakow

points denote mean values, error bars – standard deviation of the mean

poglądem (Stocker i in. 2013). Sezon zimowy wiąże się ze wzmożonym spalaniem paliw kopalnych w celach grzewczych i stowarzyszoną z nim emisją dodatkowego dwutlenku węgla oraz brakiem pochłaniania CO<sub>2</sub> przez biosferę. W efekcie obserwowany jest zauważalny wzrost jego stężenia: średnia dobowa z miesięcy zimowych (grudzień–luty) wyniosła w 2013 roku  $425,0 \pm 1,4$  ppm.

Wśród paliw kopalnych wykorzystywanych w Krakowie najbardziej ujemną wartość δ<sup>13</sup>C posiada metan: gaz ziemny sprowadzany z Rosji, mający sygnaturę izotopową δ<sup>13</sup>C ok. -51‰ (tab. 1). Przesunięcie wartości dobowej średniej sygnatury izotopowej lokalnego źródła w stronę bardziej ujemnych wartości wskazuje na zwiększony udział tego właśnie paliwa w emisji dwutlenku węgla w sezonie zimowym.

Tabela 1

Zestawienie sygnatur izotopowych węgla w dwutlenku węgla pochodzącym z różnych źródeł

Carbon isotopic signatures of CO<sub>2</sub> from different sources

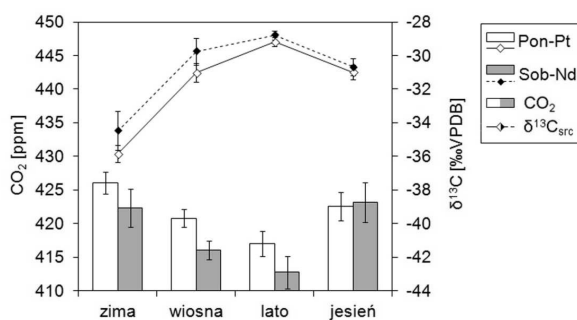
Rodzaj źródła	δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> [‰ VPDB]	Referencja
Antropogeniczne w Krakowie:		
wysoka emisja (węgiel)	-23,80 ± 0,03	Zimnoch 2009
niska emisja (węgiel)	-24,01 ± 0,07	
niska emisja (gaz ziemny)	-50,72 ± 0,28	
transport samochodowy	-30,81 ± 0,47	
Biosfera w Krakowie (emisje z gleb)	-27,94 ± 0,18	Jasek i in. 2014
δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> średniego źródła w Krakowie	-31,86 ± 0,21	Stała a <sub>0</sub> (por. rys. 4)

W lipcu i sierpniu 2013 roku zaobserwowano statystycznie znaczący wzrost stężenia CO<sub>2</sub>. Był on najprawdopodobniej skutkiem zmniejszenia aktywności fotosyntetycznej biosfery Krakowa w związku z panującą przez niemal sześć tygodni suszą, która doprowadziła do obumarcia części roślinności (por. rys. 1). Sierpniowe opady pozwoliły na stopniową odbudowę biosfery, dzięki czemu we wrześniu średnia wartość dobowego stężenia CO<sub>2</sub> zmalała do wartości sprzed suszy. Faktem potwierdzającym taką hipotezę jest skład izotopowy średniego źródła CO<sub>2</sub> – w okresie letnim pozostaje na poziomie  $-29,1 \pm 0,3$ ‰, nie ulegając znaczącym statystycznie fluktuacjom w kolejnych miesiącach. Ponieważ nie zaobserwowano zmiany rodzaju źródła CO<sub>2</sub>, wzrost stężenia można powiązać

z mniej skutecznie asymilującą go z atmosfery roślinnością.

Badania zmienności krótkoterminowej stężenia dwutlenku węgla w atmosferze miast wskazują na istnienie powiązania pomiędzy tym stężeniem a natężeniem ruchu drogowego (Idso i in. 2002; George i in. 2007). W celu przeanalizowania tej relacji obliczono wartości stężenia i δ<sup>13</sup>C<sub>src</sub> dla dni roboczych i weekendów w każdej z pór 2013 roku (rys. 6). Zimą, wiosną i latem stężenie CO<sub>2</sub> w ciągu tygodnia było wyższe niż w czasie dni wolnych. Szczególnie wiosną różnica była statystycznie znacząca. Jesienią wartość średnia stężenia była nieznacznie wyższa w czasie weekendów niż w ciągu tygodnia, jednak różnica była znacznie mniejsza od odchylenia standardowego średnich. Analiza izotopo-

wa wskazuje na nieznaczne przesunięcie sygnatury średniego źródła w stronę bardziej ujemnych wartości w czasie dni roboczych. Jednakże, ze względu na duży rozrzut wartości dobowych stężenia i składu izotopowego średniego źródła, można wykazać, iż nie ma statystycznie istotnej różnicy pomiędzy średnią sygnaturą źródła dla dni roboczych i wolnych. Brak zaobserwowanej w innych miastach zależności można tłumaczyć rozdzielczością czasową analizowanych danych: średnie dobowe stężenia mogą być niewystarczające do tego typu analizy. Fakt ten potwierdzają analizy dobowej zmienności stężenia CO<sub>2</sub>: niejednokrotnie obserwowano krótkoterminowe wzrosty stężenia CO<sub>2</sub> w czasie porannych i popołudniowych godzin szczytu. Dalsza analiza tych krótkoterminowych zmian pozwoli wyodrębnić zależność stężenia CO<sub>2</sub> od natężenia ruchu kołowego oraz różnice pomiędzy dniami roboczymi i wolnymi.



Rys. 6. Porównanie średnich sezonowych stężenia CO<sub>2</sub> w Krakowie i sygnatury δ<sup>13</sup>C<sub>src</sub> średniego źródła dla dni roboczych (poniedziałek – piątek) i dni wolnych (sobota – niedziela)

Comparison of seasonal mean CO<sub>2</sub> concentrations and δ<sup>13</sup>C<sub>src</sub> for workdays (Monday – Friday) and weekends (Saturday – Sunday)

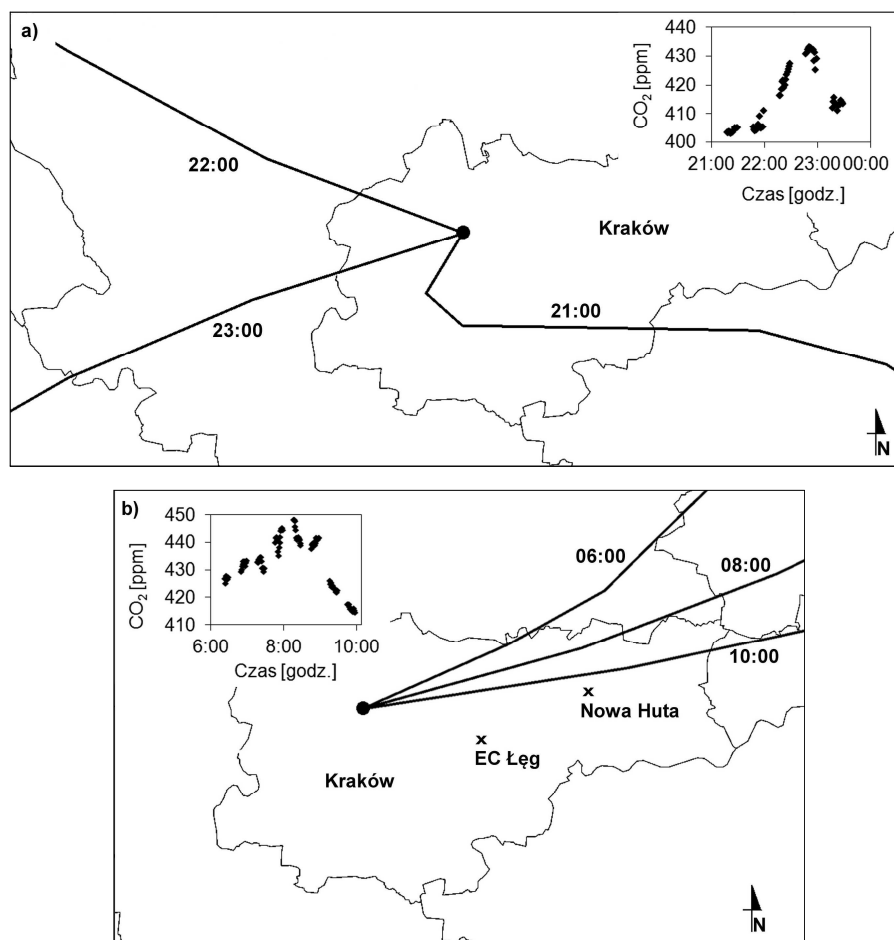
### Krótkoterminowe wzrosty stężenia CO<sub>2</sub>

Pomiary stężenia dwutlenku węgla w dużej rozdzielczości czasowej umożliwiają dostrzeżenie krótkich okresów, podczas których następuje gwałtowny wzrost stężenia. Na rys. 2 można zaobserwować takie zdarzenie w godzinach nocnych. Analiza trajektorii wstecznych mas powietrza pozwala na prześledzenie pochodzenia powietrza docierającego w czasie takiego zdarzenia do stacji pomiarowej, natomiast obliczony za pomocą bilansu masy skład izotopowy średniego

źródła CO<sub>2</sub> daje dodatkową informację na temat pochodzenia obserwowanego wzrostu stężenia dwutlenku węgla. Dodatkowo, wykorzystując pomiary stężenia innych gazów, można odróżnić wzrost stężenia CO<sub>2</sub> związany z warunkami meteorologicznymi od zdarzeń wynikających z obecności źródła tego gazu. W 90% zaobserwowanych w 2013 roku krótkoterminowych wzrostów stężenia CO<sub>2</sub> notowano niemal identyczny wzrost stężenia metanu, co wskazuje na dynamikę lokalnej atmosfery jako przyczynę obserwowanych zwiększonych wartości stężenia tych gazów. Na rys. 7 przedstawiono trajektorie wsteczne obliczone za pomocą modelu HY-SPLIT (np. Stein i in. 2015) dla dwóch wybranych epizodów, gdy stężenie CO<sub>2</sub> rosło w krótkim przedziale czasowym bez równoczesnego wzrostu stężenia metanu.

Rys. 2 pokazuje wzrost stężenia CO<sub>2</sub> w godzinach wieczornych 21 czerwca 2013 roku (od 21.40 do 23.20) o 29 ppm. Obliczone w godzinnym odstępnie czasowym trajektorie wsteczne (rys. 7a) wskazują na zmianę cyrkulacji powietrza: przed i po odnotowanym wysokim stężeniu CO<sub>2</sub> powietrze było transportowane z południa i południowego zachodu, natomiast podczas zdarzenia kierunek uległ zmianie na północno-zachodni, gdzie znajdują się ruchliwe ulice. Sygnatura izotopowa obliczona z równań bilansu masy jest równa  $-33,2 \pm 1,7\text{‰}$ , co wskazuje na ruch samochodowy jako główne źródło dwutlenku węgla.

Zdarzenie z godzin porannych 19 czerwca 2013 roku, dla którego trajektorie wsteczne mas powietrza zaprezentowano na rys. 7b, miało zupełnie inny charakter. Wzrost stężenia CO<sub>2</sub> był bardziej rozciągnięty w czasie, co sugeruje większą odległość jego źródła od stacji pomiarowej. W czasie obserwowanego zdarzenia nie odnotowano drastycznej zmiany kierunku napływu mas powietrza – było ono transportowane z północnego wschodu. Na wschód od punktu pomiarowego znajdują się dwa źródła wysokiej emisji CO<sub>2</sub> – miejska elektrociepłownia Łęg oraz kompleks przemysłowy Nowej Huty (zob. rys. 7b). Sygnatura izotopowa źródła δ<sup>13</sup>C<sub>src</sub> wyniosła w tym przypadku  $-25,3 \pm 2,1\text{‰}$ , wskazując na spalanie węgla lub jego lżejszych izotopowo pochodnych (koks). Biorąc pod uwagę dyspersyjny transport emitowanego CO<sub>2</sub>, najbardziej prawdopodobnym jego źródłem jest kompleks przemysłowy w Nowej Hucie.



Rys. 7. Trajektorie wsteczne mas powietrza dla zaobserwowanych krótkoterminowych wzrostów stężenia CO<sub>2</sub> zarejestrowanych na stacji pomiarowej w Krakowie

(a) epizod z 21 czerwca 2013 roku w godzinach nocnych (por. rys. 2), (b) epizod z 19 czerwca 2013 roku w godzinach porannych; zaznaczono trajektorie kończące się w punkcie pomiarowym dla czasu zdarzenia, jedną godzinę przed zdarzeniem oraz jedną godzinę po nim; kontury na mapie oznaczają granice powiatów; znakiem „x” zaznaczono źródła wysokiej emisji CO<sub>2</sub> znajdujące się w granicach administracyjnych Krakowa

Backwards trajectories for events of high CO<sub>2</sub> concentration in the Krakow atmosphere

(a) nighttime event recorded on June 21, 2013 (see Fig. 2), (b) morning event on June 19, 2013; three trajectories ending in the measurement point are presented: trajectory representing peak CO<sub>2</sub> concentration, one hour prior and one hour after; contours denote administrative borders; industrial sources of high CO<sub>2</sub> emissions are marked with an “x”

## Podsumowanie

Zwiększone stężenie CO<sub>2</sub> obserwowane w atmosferze Krakowa w sezonie zimowym jest niewątpliwie pochodzenia antropogenicznego, ze wskazaniem na spalanie gazu ziemnego w celach grzewczych, przy jednoczesnym braku asymilacji dwutlenku węgla przez miejską biosferę. Średnie stężenie CO<sub>2</sub> w miesiącach letnich 2013 roku było o 10 ppm niższe od stężenia zarejestrowanego w okresie zimowym. Wynika to głównie z aktywności fotosyntetycznej lokalnej biosfery oraz redukcji antropogenicznego

strumienia CO<sub>2</sub>. Średni skład izotopowy lokalnego źródła CO<sub>2</sub> w okresie letnim wskazuje na dominujący udział biosfery oraz emisji komunikacyjnych. Rolę miejskiej biosfery w obniżaniu stężenia CO<sub>2</sub> wyraźnie można było zaobserwować w czasie występującej w lipcu i sierpniu 2013 roku suszy – przy stałej sygnaturze izotopowej źródła stężenie w tych miesiącach było znacząco wyższe niż w czerwcu i wrześniu, co można tłumaczyć obumarciem części zielonych roślin i w jego wyniku obniżenie wydajności asymilacji. Obserwowane obniżenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  średniego źródła CO<sub>2</sub> w miesiącach zimowych wskazuje na zwiększenie udziału emisji antropogenicznych (spalanie metanu), aczkol-



wiek udało się również zaobserwować pojedyncze epizody, potwierdzone analizą trajektorii wstecznych mas powietrza, wskazujące jako źródło zakłady przemysłowe spalające węgiel kamienny.

Zdecydowana większość obserwowanych krótkoterminowych wzrostów stężenia CO<sub>2</sub> wynika z dynamiki dolnej warstwy atmosfery (budowanie i zanikanie warstwy inwersyjnej). W takich przypadkach obserwowany wzrost CO<sub>2</sub> ma swoje źródło z reguły w najbliższym otoczeniu punktu pomiarowego. Analizując epizody, podczas których wzrost stężenia nie był spowodowany warunkami meteorologicznymi, wyodrębniono zarówno źródła związane z ruchem drogowym, jak i ze spalaniem węgla w zakładzie przemysłowym lub elektrociepłowni.

Prezentowane badania były finansowane z funduszy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt 817.N-COST/2010/1; badania statutowe), stypendium Krakowskiego Konsorcjum Naukowego im. Mariana Smoluchowskiego „Materia-Energia-Przyszłość” oraz projektów badawczych w ramach programów ramowych UE (TTorch, COST SIBAE). Autorzy dziękują recenzentom za uważną lekturę i wnikliwe uwagi.

## Literatura

- Canadell Josep G., Philippe Ciais, Shobhakar Dhakal, Corinne Le Quéré, Anand Patwardhan, Michael R. Raupach. 2009. „The Human perturbation of the carbon cycle: the global carbon cycle II”. *UNESCO-SCOPE-UNEP Policy Briefs* 10: 1-6.
- Coplen Tyler B. 1994. „Reporting of stable carbon, hydrogen, and oxygen isotopic abundances (technical report)”. *Pure & Applied Chemistry* 66 (2): 273-276.
- Coplen Tyler B., Jessica A. Hopple, John K. Böhlke, H. Steffen Peiser, Stephanie E. Rieder, H. Roy Krouse, Kevin J. R. Rosman, Tiping Ding, Robert D. Vocke Jr., Kinga M. Révész, Andrée Lamberty, Philip Taylor, Paul De Bièvre. 2006. „Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents”. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4222. Reston, Virginia: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Farquhar Graham D., James R. Ehleringer, Kerry T. Hubick. 1989. „Carbon isotope discrimination and photosynthesis”. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 40: 503-537.
- Font Anna, Christine Susan B. Grimmond, Josep-Anton Morgui, Simone Kotthaus, Max Priestman, Benjamin Barratt. 2013. „Cross-validation of inferred daytime airborne CO<sub>2</sub> urban-regional scale surface fluxes with eddy-covariance observations and emissions inventories in Greater London”. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 13: 13465-13493.
- George Kate, Lewis H. Ziska, James A. Bunce, Bruno Quebedeaux. 2007. „Elevated atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and temperature across an urban-rural transect”. *Atmospheric Environment* 41 (35): 7654-7665.
- Górka Maciej, Dominika Lewicka-Szczebak. 2013. „One-year spatial and temporal monitoring of concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO<sub>2</sub> in Wrocław (SW Poland) city area”. *Applied Geochemistry* 35: 7-13.
- Gratani Loretta, Laura Varone L. 2005. „Daily and seasonal variation in the city of Rome in relationship with the traffic volume”. *Atmospheric Environment* 39 (14): 2619-2624.
- Guy Robert D., Marilyn L. Fogel, Joseph A. Berry. 1993. „Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon”. *Plant Physiology* 101 (1): 37-47.
- Henninger Sascha, Wilhelm Kuttler. 2010. „Near surface carbon dioxide within the urban area of Essen, Germany”. *Physics and Chemistry of the Earth* 35 (1-2): 76-84.
- Idso Sherwood B., Craig D. Idso, Robert C. Balling Jr. 2002. „Seasonal and diurnal variations of ear-surface atmospheric CO<sub>2</sub> concentration within a residential sector of the urban CO<sub>2</sub> dome of Phoenix, AZ, USA”. *Atmospheric Environment* 36 (10): 1655-1660.
- Jasek Alina, Mirosław Zimnoch, Zbigniew Gorczyca, Ewa Smula, Kazimierz Rozanski. 2014. „Seasonal variability of soil CO<sub>2</sub> flux and its carbon isotope composition in Krakow urban area, Southern Poland”. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 50 (2): 143-155.
- Järvi Leena, Annika Nordbo, Heikki Junninen, Anu Riikonen, Joonas Moilanen, Eero Nikinmaa, Timo Vesala. 2012. „Seasonal and annual variation of carbon dioxide surface fluxes in Helsinki, Finland, in 2006-2010”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12: 8475-8489.
- Keeling Charles D. 1958. „The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas”. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 13 (4): 322-334.
- Keeling Charles D., Stephen C. Piper, Timothy P. Whorf, Ralph F. Keeling. 2011. „Evolution of natural and anthropogenic fluxes of atmospheric CO<sub>2</sub> from 1957 to 2003”. *Tellus B* 63 (1): 1-22.
- Kuc Tadeusz, Kazimierz Rozanski, Mirosław Zimnoch, Jarosław M. Necki, Adam Korus.

2003. „Anthropogenic emissions of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in an urban environment”. *Applied Energy* 75 (3-4): 193-203.
- Pataki Diane E., Tao Xu, Yiqi Q. Luo, Jim R. Ehleringer. 2007. „Inferring biogenic and anthropogenic carbon dioxide sources across an urban to rural gradient”. *Oecologia* 152 (2): 307-322.
- Pawlak Włodzimierz, Krzysztof Fortuniak, Mariusz Siedlecki. 2011. „Carbon dioxide flux in the centre of Łódź, Poland – analysis of a 2-year eddy covariance measurement data set”. *International Journal of Climatology* 31 (2): 232-243.
- Revelle Roger, Hans E. Suess. 1957. „Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of increase of atmospheric CO<sub>2</sub> during past decades”. *Tellus* IX (1): 18-27.
- Rotach Mathias W., Roland Vogt, Christian Bernhofer, Ekaterina Batchvarova, Christen A., Clappier, Berend Feddersen, Sven-Erik Gryning, Gianni Martucci, Helmut Mayer, Valentin Mitev, Timothy R. Oke, Eberhard Parlow, Hans Richner, Matthias Roth, Yves-Alain Roulet, Dominique Ruffieux, Jennifer A. Salmond, Michael Schatzmann, James A. Voogt. 2005. „BUBBLE – an urban boundary layer meteorology Project”. *Theoretical and Applied Climatology* 81 (3): 231-261.
- Stein Ariel F., Roland R. Draxler, Glenn D. Rolph, Barbara J. B. Stunder, Cohen M.D., Fong Ngan. 2015. „NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system”. *Bulletin of the American Meteorological Society* 96 (12): 2059-2077.
- Stocker Thomas F., Dahe Qin, Gian-Kasper Plattner, Melinda M. B. Tignor, Simon K. Allen, Judith Boschung, Alexander Nauels, Yu Xia, Vincent Bex and Pauline M. Midgley (red.). 2013. Climate Change 2013. The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Summary for Policymakers. Bern, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Yakir Dan. 2004. The stable isotopic composition of atmospheric CO<sub>2</sub>. W: Ralph F. Keeling (red.) *Treatise on Geochemistry, vol. 4*, 175-212. Amsterdam: Elsevier.
- Zimnoch Mirosław. 2009. „Stable isotope composition of carbon dioxide emitted from anthropogenic sources in the Kraków region, Southern Poland”. *Nukleonika* 54 (4): 291-295.
- Zimnoch Mirosław, Dorota Jelen, Michał Galkowski, Tadeusz Kuc, Jarosław Necki, Lukasz Chmura, Zbigniew Gorczyca, Alina Jasek, Kazimierz Rozanski. 2012. „Partitioning of atmospheric carbon dioxide over Central Europe: insights from combined measurements of CO<sub>2</sub> mixing ratios and their carbon isotope composition”. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 48 (3): 421-433.

## Summary

The elevated concentrations of CO<sub>2</sub> observed in Krakow during the cold season are undoubtedly of anthropogenic origin – mainly the burning of natural gas for heating purposes. The impact of this source is more visible in winter due to the absence of the photosynthetic activity of the local biosphere. The mean CO<sub>2</sub> mixing ratio in summer (June–August) was 10 ppm lower than the one recorded in winter (December–February). This decrease stems from the enhanced activity of the local biosphere and the reduction of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions during the warm season. The mean δ<sup>13</sup>C signature of the local CO<sub>2</sub> source in summer indicates that biospheric and traffic emissions were the main source of excess CO<sub>2</sub> concentration observed in the local atmosphere. The role of urban biosphere in the local carbon balance became apparent during a long dry period (July–August 2013), when the increase in the observed CO<sub>2</sub> concentration was not reflected in the corresponding shift of the mean δ<sup>13</sup>C signature of the local CO<sub>2</sub> source. The slowing down of photosynthetic activity lead to the accumulation of CO<sub>2</sub> in the local atmosphere. The observed decreased values of the mean CO<sub>2</sub> source during winter indicate enhanced contribution of anthropogenic emissions, mainly the burning of natural gas. Isolated episodes of elevated CO<sub>2</sub> concentration could be also attributed, via a backwards air trajectory analysis, to coal burning by local industry (thermal power plant, ironworks).

Nevertheless, a vast majority of short-term events of high CO<sub>2</sub> concentration that have been observed during the analyzed period were related to the dynamics of lower atmosphere (build-up and decay of the inversion layer). In those cases, the increase in CO<sub>2</sub> concentration could be traced back to emissions originating in close proximity of the measurement site. An analysis of the events when the CO<sub>2</sub> concentration increases were not related to the suppression of vertical mixing of the local atmosphere pointed to the local industry as the main source of carbon dioxide.