Ocena bilansu antropogenicznych gazów cieplarnianych (CO_2 i CH_4) w oparciu o pomiary atmosferyczne na przykładzie obszaru zurbanizowanego Krakowa

Autoreferat do postępowania habilitacyjnego

Załącznik nr 2 do wniosku

Mirosław Zimnoch

Kraków, 2016

Spis treści

1. Wstęp 5
1.1 Życiorys naukowy 5
1.2 Tematyka badawcza 5
1.3 Plany badawcze 6
2. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego 6
2.1 Wprowadzenie 8
2.1.1 Wstęp 8
2.1.2 Metody bilansowania obiegu węgla oparte na pomiarach składu izotopowego węgla i tlenu w CO_2 8
2.1.3 Metody określania wielkości emisji węgla do atmosfery 11
2.1.3.1 Metody bezpośrednie 11
2.1.3.2 Metody pośrednie 13
2.1.4 Cel prac 15
2.2 Omówienie prac składających się na cykl publikacji będących podstawą wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego 16
2.2.1 Metody bilansowania obiegu węgla wykorzystujące pomiary składu izotopowego węgla i tlenu 16
2.2.1.1 Bilansowanie w oparciu o model dwuskładnikowy 16
2.2.1.2 Bilansowanie w oparciu o pomiary radiowęgla 16
2.2.1.3 Bilansowanie w oparciu o pomiary izotopów stabilnych węgla i tlenu 18
2.2.2 Charakterystyka tła regionalnego oraz sygnatury izotopowej źródeł 19
2.2.2.1 Tło regionalne 19
2.2.2.2 Źródła antropogeniczne 19
2.2.2.3 Źródła biogeniczne 20
2.2.3 Metody określania wielkości emisji węgla do atmosfery 21
2.2.3.1 Metody bezpośrednie 21
2.2.3.2 Metody pośrednie 22
2.3 Podsumowanie 24
Literatura 25
3. Osiągnięcia naukowo-badawcze 28
3.1 Autorstwo lub współautorstwo publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* nie wchodzących w skład cyklu publikacji stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego 28
3.2 Pozostałe publikacje w czasopismach nie znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* ... 29

3.3 Autorstwo lub współautorstwo odpowiednio dla danego obszaru: opracowań zbiorowych, katalogów zbiorów, dokumentacji prac badawczych, ekspertyz, utworów i dzieł artystycznych 29

3.4 Wynalazki, wzory użytkowe i przemysłowe, które uzyskały ochronę i zostały wystawione na międzynarodowych lub krajowych wystawach lub targach 29

3.5 Sumaryczny impact factor publikacji naukowych według listy *Journal Citation Reports* (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania 29

3.6 Liczba cytowań publikacji według bazy *Web of Science* (WoS) 30

3.7 Indeks Hirscha opublikowanych publikacji według bazy *Web of Science* (WoS) 30

3.8 Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach 30

3.9 Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową 32

3.10 Wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach naukowych 32

1. Wstęp

1.1 Życiorys naukowy

W 1984 roku rozpocząłem studia na Wydziale Elektrotechniki Automatyki i Elektroniki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie na kierunku Podstawowe Problemy Techniki, Specjalność - Fizyka Techniczna. Studia ukończyłem w 1989 roku, broniąc pracę pod tytułem *„Program do symulacji zjawisk mikrohydrodynamicznych metodą dynamiki molekularnej. Badanie wariantów algorytmów wyznaczania sił"* napisaną wraz z Jerzym Tarbajem pod kierunkiem prof. dr. hab. Jacka Kitowskiego. W 1989 rozpocząłem roczny staż asystencki w Międzyresortowym Instytucie Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Zakładzie Fizyki Środowiska. W latach 1988-1990 studiowałem na drugim fakultecie kierunek „Elektronika", jednak ze względu na rozpoczęcie studiów doktoranckich studia te przerwałem. W 1990 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Fizyki i Techniki Jądrowej. Studia ukończyłem w 1995 r., przedstawiając pracę pt: *„Badanie składu izotopowego dwutlenku węgla w środowisku"*. Promotorem pracy doktorskiej był prof. dr hab. inż. Tadeusz Florkowski. Obrona pracy odbyła się w maju 1997. W roku 1995 zostałem zatrudniony na Wydziale Fizyki i Techniki Jądrowej na stanowisku asystenta, natomiast po obronie pracy w 1997 roku zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta.

1.2 Tematyka badawcza

Tematyka prowadzonych przeze mnie badań dotyczyła następujących zagadnień:

- pomiary atmosferycznych stężeń dwutlenku węgla oraz metanu na obszarach czystych oraz na obszarach będących pod silnym wpływem emisji antropogenicznych (A.1.3, A.1.6, A.2.2, A.2.4, A.2.5, A.2.6, B.2),
- pomiary składu izotopowego atmosferycznego CO_2 i CH_4 oraz wykorzystanie znaczników izotopowych do bilansowania obiegu węgla w skali lokalnej i regionalnej (A.1.3, A.1.7, A.1.8, A.1.9, A.1.10, A.2.1),
- pomiary sygnatury izotopowej CO_2 i CH_4 pochodzenia antropogenicznego oraz biogenicznego (A.1.1, A.1.5),
- szacowanie wielkości emisji CO_2 i CH_4 do atmosfery w oparciu o pomiary atmosferyczne tych gazów oraz charakterystykę dynamiki planetarnej warstwy granicznej (A.1.2, A.1.4, A.2.3, A.2.4, B.1, B.4),
- szacowanie wielkości emisji CO_2 i CH_4 do atmosfery z różnych źródeł z wykorzystaniem metod mikrometeorologicznych oraz komorowych (A.1.1),
- zastosowanie lagranżowskich modeli atmosferycznych do oceny reprezentatywności punktów pomiarowych oraz oceny charakterystycznych kierunków napływu mas powietrza (A.1.2).

1.3 Plany badawcze

- Kontynuacja pomiarów składu izotopowego atmosferycznego CO_2 i CH_4 oraz wykorzystanie znaczników izotopowych do bilansowania obiegu węgla w skali lokalnej i regionalnej.
- Zastosowanie metodologii pomiarów mobilnych do identyfikacji silnych źródeł zanieczyszczeń atmosferycznych.
- Zastosowanie mezoskalowych modeli atmosferycznych do symulacji stężeń wybranych gazów cieplarnianych i zanieczyszczeń oraz do oceny obszaru oddziaływania źródeł emisji oraz punktów pomiarowych.
- Zastosowanie bezzałogowych statków powietrznych do pomiarów atmosferycznych.

2. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Jako osiągniecie naukowe w rozumieniu art. 16, ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.) przedstawiam cykl dziesięciu publikacji powiązanych tematycznie pod tytułem **„Ocena bilansu antropogenicznych gazów cieplarnianych (CO_2 i CH_4) w oparciu o pomiary atmosferyczne na przykładzie obszaru zurbanizowanego Krakowa"**:

[H1] Jasek, A., **Zimnoch, M.**, Gorczyca, Z., Smula, E., Rozanski, K. (2014). Seasonal variability of soil CO_2 flux and its carbon isotope composition in Krakow urban area, Southern Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 50(2), 143-155, doi:10.1080/10256016.2014.868455.

[H2] **Zimnoch, M.**, Wach, P., Chmura, L., Gorczyca, Z., Rozanski, K., Godlowska, J., Mazur, J., Kozak, K., Jericevic, A. (2014). Factors controlling temporal variability of near-ground atmospheric Rn-222 concentration over central Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(18), 9567-9581, doi:10.5194/acp-14-9567-2014.

[H3] **Zimnoch, M.**, Jelen, D., Galkowski, M., Kuc, T., Necki, J., Chmura, L., Gorczyca, Z., Jasek, A., Rozanski, K. (2012). Partitioning of atmospheric carbon dioxide over Central Europe: insights from combined measurements of CO_2 mixing ratios and their carbon isotope composition. *Isotopes in Environmental and Health Studies,* 48(3), 421-433, doi:10.1080/10256016.2012.663368.

[H4] **Zimnoch, M.**, Godlowska, J., Necki, J. M., Rozanski, K. (2010). Assessing surface fluxes of CO_2 and CH_4 in urban environment: a reconnaissance study in Krakow, Southern Poland. *Tellus B*, 62(5), 573-580, doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00489.x.

[H5] **Zimnoch, M.** (2009). Stable isotope composition of carbon dioxide emitted from anthropogenic sources in the Krakow region, Southern Poland. *Nukleonika*, 54(4), 291-295.

[H6] Chmura, L., Rozanski, K., Necki, J.M., **Zimnoch, M.**, Korus, A., Pycia, M. (2008). Atmospheric Concentrations of Carbon Dioxide in Southern Poland: Comparison of Mountain and Urban Environments. *Polish Journal of Environmental Studies*, 17(6), 859-867.

[H7] Kuc, T., Rozanski, K., **Zimnoch, M.**, Necki, J., Chmura, L., Jelen, D. (2007). Two decades of regular observations of (CO_2)-C-14 and (CO_2)-C-13 content in atmospheric carbon dioxide in central Europe: Long-term changes of regional anthropogenic fossil CO2 emissions. *Radiocarbon*, 49(2), 807-816.

[H8] **Zimnoch, M.**, Florkowski, T., Necki, J., Neubert, R. (2004). Diurnal variability of delta C-13 and delta O-18 of atmospheric CO_2 in the urban atmosphere of Krakow, Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 40(2), 129-143, doi:10.1080/10256010410001670989.

[H9] Kuc, T., Rozanski, K., **Zimnoch, M.**, Necki, J.M., Korus, A. (2003). Anthropogenic emissions of CO_2 and CH_4 in an urban environment. *Applied Energy*, 75(3-4), 193-203, doi: 10.1016/S0306-2619(03)00032-1.

[H10] Kuc, T., **Zimnoch, M.** (1998). Changes of the CO_2 sources and sinks in a polluted urban area (southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition. *Radiocarbon*, 40(1), 417-423.

2.1 Wprowadzenie

2.1.1 Wstęp

Dynamika cyklu węglowego naszej planety stanowi obecnie obiekt intensywnych badań w kontekście możliwego wpływu ludzkości na postępujące zmiany klimatu na Ziemi. Głównym celem tych badań jest głębsze zrozumienie tegoż cyklu. Zdecydowana większość emisji antropogenicznych gazów cieplarnianych (ok. 70%) ma miejsce na terenach zurbanizowanych stanowiących zaledwie 2% powierzchni planety [1]. Obserwowany trend globalny wskazuje, że procent ten będzie rósł w kolejnych latach w związku z migracją ludności i globalnym wzrostem wielkości oraz liczby miast na wszystkich kontynentach. Okoliczności te sprawiają, iż niezwykle ważne staje się głębsze poznanie dynamiki obiegu węgla w środowisku miejskim. Ze względu na fakt, iż inwentarze emisji raportowane przez kraje-sygnatariusze Konwencji Narodów Zjednoczonych UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change) są oparte o statystyczne analizy typu bottom-up i ich niepewności są zwykle większe niż docelowe wartości redukcji emisji, jasnym jest, iż przyszłe strategie, których celem jest kontrola emisji węgla do atmosfery, muszą mieć do dyspozycji niezależne, naukowe metody weryfikacji tychże emisji. W szczególności, koniecznie jest wypracowanie alternatywnych metod badawczych opartych o pomiary atmosferyczne, umożliwiających określanie wielkości emisji głównych gazów cieplarnianych do atmosfery w rejonach zurbanizowanych oraz określających udział różnych rodzajów źródeł w tych emisjach. Uważa się, że metody takie mogą stanowić ważne uzupełnienie dla powszechnie obecnie stosowanych metodologii bilansowania emisji CO_2 i CH_4 wykorzystujących metody statystyczne.

2.1.2 Metody bilansowania obiegu węgla oparte na pomiarach składu izotopowego węgla i tlenu w CO_2

Węgiel występujący w atmosferze przede wszystkim pod postacią dwutlenku węgla znajduje się w ciągłym obiegu pomiędzy głównymi jego rezerwuarami (atmosferą, biosferą oraz oceanem). Świadomie pominięte są tu pokłady węgla zgromadzone w litosferze, których udział w globalnym obiegu w skalach czasowych rzędu kilkuset lat (w takich skalach oceniane są możliwe przyszłe zmiany klimatu na Ziemi) nie odgrywają większej roli. Wyjątek stanowi strumień węgla pochodzący ze spalania paliw kopalnych oraz z produkcji cementu zwany powszechnie strumieniem antropogenicznym. Pojawienie się go na początku ery przemysłowej początkowo było pomijalne, jednak obserwowany ekspotencjalny charakter wzrostu wielkości emisji spowodował, że jego udział w obiegu jest obecnie znaczący [2], powodując szereg niekorzystnych efektów, jak wzrost stężenia atmosferycznych gazów śladowych powodujący nasilenie efektu cieplarnianego wywołującego globalne ocieplenie, czy inne niekorzystne efekty związane z emisją do atmosfery różnych substancji produkowanych podczas spalania (tlenki siarki, tlenki azotu, pyły itp.), degradujące jakość powietrza i wpływające niekorzystnie na zdrowie ludzi. Wynika z tego, że atmosferyczny CO_2 stanowi mieszankę pochodzącą z różnych źródeł, zarówno naturalnych (odgazowanie oceanów, oddychanie biosfery lądowej) jak i antropogenicznych (emisja ze spalania paliw kopalnianych, produkcja cementu). Określenie udziału tych źródeł w całkowitym stężeniu tego gazu w atmosferze w różnych skalach

przestrzennych i czasowych pozwala na zidentyfikowanie najsilniejszych emitorów na danym terenie oraz określenie trendów zmian powodowanych przemianami gospodarczymi czy wdrażaniem programów mających na celu zapobieganie zmianom klimatycznym.

Jednym z możliwych narzędzi pozwalających na taką analizę jest wykorzystanie informacji o składzie izotopowym węgla i tlenu tworzących molekuły CO_2. W przypadku węgla w naturze występują trzy jego izotopy (^{12}C-98.93%, ^{13}C-1.07% oraz ^{14}C-ok.10^{-10}%)[3]. Izotopy ^{12}C oraz ^{13}C są izotopami trwałymi, natomiast izotop ^{14}C, zwany potocznie radiowęglem, jest izotopem promieniotwórczym produkowanym w reakcjach neutronów z jądrami azotu przez promieniowanie kosmiczne w górnych warstwach atmosfery. Izotop ten rozpada się spontanicznie poprzez rozpady β^- z czasem połowicznego zaniku wynoszącym 5730±40 lat [4]. W przypadku tlenu mamy do czynienia z trzema izotopami trwałymi (^{16}O-99,757%, ^{17}O-0,038% oraz ^{18}O-0,205%)[3]. Z powodu występowania mechanizmów frakcjonowania izotopowego opisanych szczegółowo m. in. przez W.G. Mooka [5], każde ze źródeł emisji CO_2 do atmosfery ma własny charakterystyczny udział poszczególnych izotopów zwany sygnaturą izotopową.

Zawartość atmosferycznego dwutlenku węgla w warstwie granicznej jest kontrolowana poprzez procesy mieszania zmieniające się w cyklu dobowym wraz z pojawianiem się i zanikiem przypowierzchniowej inwersji temperatury oraz zmianę wielkości strumieni emisji ze źródeł antropogenicznych oraz biosfery. Ponieważ zmiana intensywności procesów mieszania w warstwie granicznej ma znikomy wpływ na zawartość izotopów tworzących molekuły CO_2, to udział tego gazu emitowanego przez różne źródła posiadające swoją własną charakterystyczną sygnaturę izotopową determinuje skład izotopowy atmosferycznego CO_2. Dzięki temu, pomiar stężenia i składu izotopowego oraz zastosowanie równań bilansu masowo-izotopowego (1-4) umożliwia określenie procentowego udziału poszczególnych źródeł emisji.

$$c_{atm}=c_{bg}+c_{bio}+c_{ant} \quad (1)$$

$$c_{atm} \cdot \delta^{13}C_{atm} = c_{bg} \cdot \delta^{13}C_{bg} + c_{bio} \cdot \delta^{13}C_{bio} + c_{ant} \cdot \delta^{13}C_{ant} \quad (2)$$

$$c_{atm} \cdot \delta^{18}O_{atm} = c_{bg} \cdot \delta^{18}O_{bg} + c_{bio} \cdot \delta^{18}O_{bio} + c_{ant} \cdot \delta^{18}O_{ant} \quad (3)$$

$$c_{atm} \cdot \Delta^{14}C_{atm} = c_{atm} \cdot \Delta^{14}C_{atm} + c_{atm} \cdot \Delta^{14}C_{atm} + c_{atm} \cdot \Delta^{14}C_{atm} \quad (4)$$

gdzie:

c_{atm}- stężenie CO_2 w próbce atmosferycznej
c_{bg}- stężenie CO_2 w powietrzu napływającym znad obszarów czystych
c_{bio}- stężenie CO_2 pochodzenia biosferycznego
c_{ant}- stężenie CO_2 pochodzenia antropogenicznego
$\delta^{13}C_{atm}$-skład izotopowy węgla-13 w próbce atmosferycznej
$\delta^{13}C_{bg}$- skład izotopowy węgla-13 w powietrzu napływającym znad obszarów czystych
$\delta^{13}C_{bio}$- sygnatura izotopowa węgla-13 w CO_2 emitowanym przez biosferę
$\delta^{13}C_{ant}$- sygnatura izotopowa węgla-13 w CO_2 emitowanym ze źródeł antropogenicznych
$\delta^{18}O_{atm}$- skład izotopowy tlenu-18 w próbce atmosferycznej
$\delta^{18}O_{bg}$- skład izotopowy tlenu-18 w powietrzu napływającym znad obszarów czystych
$\delta^{18}O_{bio}$- sygnatura izotopowa tlenu-18 w CO_2 emitowanym przez biosferę
$\delta^{18}O_{ant}$- carbon sygnatura izotopowa tlenu-18 w CO_2 emitowanym ze źródeł

antropogenicznych
$\Delta^{14}C_{atm}$- skład izotopowy radiowęgla w próbce atmosferycznej
$\Delta^{14}C_{bg}$- skład izotopowy radiowęgla w powietrzu napływającym znad obszarów czystych
$\Delta^{14}C_{bio}$- zawartość radiowęgla w CO_2 emitowanym przez biosferę
$\Delta^{14}C_{ant}$- zawartość radiowęgla w CO_2 emitowanym ze źródeł antropogenicznych

Należy tu nadmienić, że skład izotopowy podawany jest w notacji delta oznaczającej względne odchylenie stosunku badanego izotopu do izotopu o największej abundancji od przyjętego wzorca i wyrażane w promilach.

Zastosowanie powyższego układu równań najczęściej jest ograniczane do wybranych izotopów (np. tylko radiowęgla) i wymaga znajomości sygnatury izotopowej poszczególnych źródeł. Konkretne przypadki użycia bilansu izotopowo-masowego do identyfikacji lub określenia wielkości emisji z poszczególnych źródeł zostaną omówione poniżej.

Najbardziej uproszczonym podejściem zaproponowanym przez Keelinga [6], powszechnie stosowanym do określania sygnatury izotopowej lokalnego źródła, jest przyjęcie modelu mieszania dwuskładnikowego. W modelu tym zakładamy, że mamy do czynienia z sytuacją, w której masy powietrza napływające nad badany obszar odzwierciedlające regionalne tło, stanowią pierwszy składnik. Drugim składnikiem jest emisja określonego gazu ze źródeł powierzchniowych, przy czym zakładamy, że emisja ta reprezentuje wszystkie występujące źródła. W takim przypadku przekształcenie równań (1) i (2) prowadzi do zależności liniowej pomiędzy składem izotopowym atmosferycznego CO_2 lub metanu a odwrotnością jego stężenia.

$$\delta^{13}C_{atm} = \left[c_{bg} \cdot \left(\delta^{13}C_{bg} - \delta^{13}C_{src}\right)\right] \cdot \frac{1}{c_{atm}} + \delta^{13}C_{src} \qquad (5)$$

gdzie:

$\delta^{13}C_{src}$ - sygnatura izotopowa średniego źródła na badanym obszarze

Ekstrapolując zależność liniową do wartości $1/c_{atm}=0$ można wyznaczyć sygnaturę izotopową średniego źródła na badanym obszarze jako wartości wyrazu wolnego we wzorze (5).

Radiowęgiel, jako naturalny izotop promieniotwórczy, ze względu na swój czas połowicznego zaniku, który jest znacznie krótszy od okresu formowania się złóż paliw kopalnych, jest często wykorzystywanym znacznikiem do określenia udziału składowej antropogenicznej w obiegu węgla [7], [8]. Udział ten obliczany jest na podstawie równania bilansu masy (6) dla poszczególnych składników, w którym zakłada się, że paliwa kopalne są całkowicie pozbawione radiowęgla ($\Delta^{14}C_{ant} = -1000‰$), natomiast CO_2 pochodzący z oddychania roślin zawiera ilość atomów ^{14}C zbliżoną do tej obserwowanej w atmosferze ($\Delta^{14}C_{bio} \approx \Delta^{14}C_{bg}$). Stosując powyższe założenia, można wyprowadzić z równań (1) i (4) formułę pozwalającą na obliczenie udziału składowej antropogenicznej pochodzącej ze spalania paliw kopalnych w atmosferycznym CO_2.

$$c_{ff} = c_{atm} \cdot \frac{\Delta^{14}C_{bg} - \Delta^{14}C_{atm}}{\Delta^{14}C_{bg} + 1000} \qquad (6)$$

gdzie:

c_{ff} – udział składowej antropogenicznej (ppm)
c_{atm} – atmosferyczne stężenie CO_2 (ppm)
$\Delta^{14}C_{bg}$- skład izotopowy radiowęgla w CO_2 pozbawionym składowej antropogenicznej (mierzony na tzw. "czystej" stacji)
$\Delta^{14}C_{atm}$- skład izotopowy radiowęgla w mierzonym CO_2

Metoda radiowęglowa wyznaczania udziału antropogenicznego traktowana jest jako referencyjna ze względu na dużą dokładność, jaką zapewnia bardzo duża różnica zawartości radioizotopu węgla w powietrzu atmosferycznym oraz w dwutlenku węgla emitowanym przez źródła antropogeniczne. Wadą jej jest natomiast wysoki koszt analiz (w przypadku wykorzystania akceleratorowej spektrometrii mas), bądź duża pracochłonność i czasochłonność (w przypadku pomiarów opartych na absorpcji CO_2 w roztworze wodorotlenku sodu [8] lub na sicie molekularnym [9]). W związku z tym, podejmowane są próby użycia innych znaczników izotopowych, jak połączenie izotopów stabilnych węgla i tlenu [10], [H8], lub zastosowania innych substancji jako znaczników składowej antropogenicznej (CO, APO[1], WWA[2]) [11]. W metodach tych wymagane są jednak dodatkowe informacje dotyczące wartości i zmienności stosunku CO, APO lub WWA do antropogenicznego CO_2 lub sygnatury izotopowej komponentów składających się na lokalny bilans atmosferycznego dwutlenku węgla.

2.1.3 Metody określania wielkości emisji węgla do atmosfery

W celu określenia wielkości emisji węgla do atmosfery można stosować zarówno metody szacowania oddolnego (*bottom-up*) polegające na wyznaczeniu wielkości emisji na podstawie danych statystycznych odnośnie zużycia paliw oraz odpowiednich współczynników emisji pozwalających na przeliczenie ilości zużytego paliwa na wielkość emisji do atmosfery, jak i metody oparte na bezpośrednich pomiarach wybranej substancji w atmosferze (*top-down*). Rozdział ten będzie poświęcony drugiej grupie, w której możemy wyróżnić metody bezpośrednie i pośrednie.

2.1.3.1 Metody bezpośrednie

Do metod bezpośrednich zaliczamy rodzinę metod komorowych, w których wspólnym elementem jest oddzielenie części atmosfery oddziałującej z badanym emiterem i obserwację zmian stężenia wybranego gazu śladowego powodowanego emisją, bądź usuwaniem danego gazu w badanej objętości powietrza. Wielkość strumienia obliczana jest na podstawie szybkości zmiany stężenia badanej substancji ze wzoru (7).

---

[1] Potencjał tlenu atmosferycznego (ang. *Atmospheric Potential Oxygen*) jest wielkością obliczaną na podstawie stężenia CO_2 oraz stosunku tlenu do azotu O_2/N_2 w atmosferze ($APO \approx O_2/N_2 + CO_2$) i jest niezmienniczy względem aktywności lądowej biosfery.
[2] Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) emitowane podczas procesów niekompletnego spalania.

$$F = \frac{kpha}{RT} \qquad (7)$$

gdzie:

F-mierzony strumień (mmol/m^{2}h)
k-stała empiryczna
p-ciśnienie w komorze (Pa)
h-wysokość komory (m)
a-tempo narostu stężenia badanego gazu (ppm/s)
R-stała gazowa
T-temperatura (K)

Zaletą tej grupy metod jest możliwość precyzyjnego określenia obszaru emisji oraz relatywnie prosta aparatura pomiarowa składająca się z komory o odpowiedniej geometrii oraz analizatora badanego gazu, który ze względu na bardzo duże sygnały nie musi być przyrządem bardzo precyzyjnym. Do wad należy zaliczyć ograniczony obszar pomiarowy oraz ograniczenia związane z wielkością komory. Najczęściej metody komorowe używane są do badania wymiany węgla lub innych pierwiastków, jak np. azot czy wodór, między glebą a atmosferą na obszarach pokrytych niską roślinnością (max. do kilkudziesięciu cm). Pomiary komorowe pozwalają na określenie wielkości strumienia dla powierzchni rzędu ułamków metra kwadratowego, dlatego aby pomiary takie były reprezentatywne, wymagane jest prowadzenie równolegle od kilku do kilkudziesięciu pomiarów pokrywających większy obszar badanego ekosystemu równocześnie. Kolejną wadą metod komorowych jest ograniczona rozdzielczość czasowa. Pojedynczy pomiar trwa od kilku do kilkudziesięciu minut, ograniczając możliwą rozdzielczość czasową od dołu. Ograniczeniem odgórnym jest duża pracochłonność prowadzonych długotrwale pomiarów. Wyjątkiem mogą być komory automatyczne, które ze względu na wysokie koszty wciąż stosowane są w ograniczonym zakresie. Drugą grupą metod zaliczanych do bezpośrednich są metody wykorzystujące turbulencje występujące w atmosferze. Najpowszechniej stosowana jest opracowana w połowie XX w. metoda kowariancji wirów [12], [13]. Metoda polega na szybkim pomiarze fluktuacji składowej pionowej wiatru oraz stężenia badanej substancji. Wielkość strumienia obliczana jest z równania (8).

$$F \approx \frac{1}{\rho} \cdot \overline{w's'} \qquad (8)$$

gdzie:

F - mierzony strumień (mmol/m^{2}s)
ρ - gęstość molowa powietrza (g/mol)
w' - fluktuacja pionowej składowej prędkości wiatru wokół wartości średniej (m/s)
s' - fluktuacja stężenia mierzonej substancji wokół wartości średniej (mg/m^3)

Zaletą metody kowariancji wirów jest znacznie większy obszar oddziaływania (rzędu setek metrów kwadratowych do kilometrów kwadratowych), dla którego wyznaczamy wielkość strumienia, natomiast wadą jest zmienność tego obszaru w czasie oraz konieczność spełnienia szeregu założeń, wśród których najważniejszym jest warunek występowania turbulencji w atmosferze. Ogranicza to możliwość stosowania metody w czasie stabilnych warunków występujących często w okresie nocy.

Odmianą metody kowariancji wirów stosowaną do pomiarów substancji, dla których nie dysponujemy szybkimi analizatorami stężenia, jest metoda akumulacji wirów. Metoda zaproponowana w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia przez Desjardinsa [14] polega na gromadzeniu powietrza unoszącego się do góry (*updraft*) i w dół (*down draft*) w osobnych zbiornikach przez określony czas a następnie pomiarze ich stężenia. Metoda początkowo okazała się trudna do zastosowania ze względu na konieczność ciągłej regulacji przepływu sterowanego wartością pionowej składowej wiatru. W 1990 Businger i Oncley [15] zaproponowali modyfikację polegającą na ustaleniu stałej prędkości pobierania obu strumieni powietrza i wprowadzeniu strefy martwej wokół zerowej wartości składowej pionowej wiatru. Po modyfikacji metoda z powodzeniem została zastosowana do pomiaru strumieni szeregu substancji [16], [17], [18], [19]. Wielkość strumienia dla zmodyfikowanej metody akumulacji wirów wyznacza się z zależności (9).

$$F = \beta\sigma_{\bar{\omega}}(c_x^{\bar{\omega}\uparrow} - c_x^{\bar{\omega}\downarrow}) \qquad (9)$$

gdzie:

F - wyznaczany strumień (mmol/m^{2}s)

β - współczynnik empiryczny

σ_{ω} - odchylenie standardowe pionowej składowej wiatru (m/s)

$c_x^{\bar{\omega}\uparrow}$ - stężenie mierzonej substancji w zbiorniku gromadzącym powietrze unoszące się (*up draft*)

$c_x^{\bar{\omega}\downarrow}$ - stężenie mierzonej substancji w zbiorniku gromadzącym powietrze opadające (*down draft*)

2.1.3.2 Metody pośrednie

Oprócz metod służących do bezpośredniego pomiaru wielkości strumieni dwutlenku węgla oraz metanu do atmosfery, stosowane są metody pośrednie wykorzystujące pomiary tych substancji w atmosferze oraz informacje o dynamice planetarnej warstwy granicznej (PBL). Do scharakteryzowania PBL używane są bezpośrednie pomiary za pomocą sondowań pionowych, lidaru bądź sodaru [20], [H4] lub informacje o dynamice zmian innych znaczników.

Radon, jako pasywny chemicznie gaz, jest jednym z częściej wykorzystywanych znaczników służących do określania dynamiki warstwy granicznej atmosfery [21], [22]. Jest to naturalny radioaktywny gaz szlachetny produkowany w rozpadach ^{226}Ra. Rad będący elementem szeregu uranowego powszechnie występuje w skorupie ziemskiej. Radon produkowany w glebie dyfunduje do atmosfery, gdzie ulega rozpadom alfa poprzez szereg krótkożyciowych izotopów Polonu, Ołowiu i Bizmutu do izotopu Ołowiu ^{210}Pb. Dzięki temu, na terenie kontynentów radon jest stale emitowany z gleb do atmosfery. Jego strumień jest kontrolowany poprzez zawartość radu w glebie oraz parametry fizyczne wpływające na wielkość dyfuzji tego gazu do atmosfery (porowatość gleby, nasycenie wodą, występowanie pokrywy śnieżnej czy występowanie defektów geologicznych). Ze względu na właściwości chemiczne radon nie wchodzi w żadne reakcje chemiczne w atmosferze, a za jego zanik w warstwie granicznej odpowiedzialny jest rozpad promieniotwórczy oraz proces wymiany ze

swobodną atmosferą. Wielkość strumienia emisji radonu do atmosfery nazywany jest ekshalacją i jest dobrze określony w szeregu publikacji [23], [24], [25], [26], [H2], [27].

Zakładając homogeniczny i do pewnego stopnia stały rozkład wielkości strumienia radonu do atmosfery, możliwe jest określenie strumienia innych gazów śladowych (np. CO_2 lub CH_4) w oparciu o równoległe pomiary narostu stężenia tych gazów w atmosferze w ciągu nocy, kiedy powstające zjawisko inwersji temperatury powoduje ich kumulację w warstwie granicznej. Wielkość strumienia badanego gazu można obliczyć z równania (10):

$$f_x = f_{Rn} \cdot \frac{dc_x}{dc_{Rn}} \qquad (10)$$

gdzie:

f_x - wyznaczany strumień badanego gazu,
f_{Rn} - założony strumień radonu,
$\frac{dc_x}{dc_{Rn}}$ - współczynnik nachylenia zależności przyrostu stężenia badanego gazu do przyrostu stężenia radonu.

Metoda ta znana w literaturze pod nazwą *Radon Tracer Method* (RTM), zaproponowana przez Levin [21], jest powszechnie wykorzystywana do szacowania strumieni CO_2, CH_4 czy N_2O przez wielu badaczy [22], [28], [26], [29].

Inne podejście *top-down* służące do określania wielkości emisji wybranych gazów do atmosfery jest oparte na pomiarze zmian stężenia badanego gazu w atmosferze oraz określeniu wysokości mieszania w warstwie granicznej. Wysokość ta jest określana na podstawie pomiarów lidarowych lub sodarowych. Zmiany dobowe dynamiki mieszania planetarnej warstwy granicznej powodują zmiany stężenia gazów śladowych emitowanych do atmosfery. Warstwa inwersyjna tworzy się w przyziemnej części atmosfery po zachodzie słońca, gdy energia cieplna wypromieniowywana przez powierzchnię prowadzi do obniżenia jej temperatury i w konsekwencji do odwrócenia kierunku gradientu termicznego. To z kolei powoduje ustanie ruchów konwekcyjnych i gromadzenie się substancji emitowanych do atmosfery przy powierzchni ziemi. Pomiary wysokości nocnej warstwy granicznej prowadzone równolegle z pomiarami stężenia badanego gazu pozwalają na obliczenie wielkości strumienia powierzchniowego za pomocą równania opisującego bilans masowy (11):

$$H \cdot \frac{d\langle c \rangle}{dt} = F_{in} - F_{out} \qquad (11)$$

gdzie:

H – wysokość nocnej warstwy granicznej,
<c> - średnie stężenie badanego gazu w warstwie granicznej,
F_{in} – strumień powierzchniowy badanego gazu,
F_{out} – strumień wywołany mechanizmami usuwania gazu (transport poziomy i pionowy, reakcje chemiczne, rozpad promieniotwórczy).

Podczas stałego stanu równowagi atmosfery, któremu towarzyszą również niewielkie prędkości wiatru dla okresu kilku godzin obejmującego jedną noc, mechanizmy usuwające CO_2 lub CH_4 z warstwy granicznej mogą być pominięte. W takiej sytuacji, przy dodatkowych założeniach

dotyczących prędkości wiatru, można przyjąć, że cały dwutlenek węgla lub metan emitowany do atmosfery gromadzi się wewnątrz powstałej warstwy, prowadząc do systematycznego narostu jego stężenia. Szybkość tego narostu zależy od wysokości warstwy inwersyjnej oraz od wielkości emisji badanych gazów. Podczas tak wybranych nocy występuje jednak inne niekorzystne zjawisko polegające na tworzeniu się silnego pionowego gradientu stężenia badanego gazu. Dlatego też do określenia średniego stężenia w warstwie granicznej na podstawie pomiarów prowadzonych na konkretnej wysokości, konieczne jest wprowadzenie współczynnika korygującego wyznaczonego jako stosunek przyrostu stężenia na wysokości pomiaru do przyrostu stężenia średniego w warstwie granicznej. Współczynnik taki w ogólnym przypadku może być szacowany na podstawie teorii podobieństwa Monina Obokhova [30], jednak w tym zastosowaniu ze względu na niskie prędkości wiatru oraz skomplikowaną topografię terenów zabudowanych, które ograniczają stosowalność tej teorii [31], wykonano obliczenia dyspersji atmosferycznej bazując na modelu smugi gaussowskiej dla źródła powierzchniowego, bądź przy użyciu bardziej wyrafinowanych modeli dyspersyjnych (EMEP, HySplit, STILT). Po uwzględnieniu opisanych zjawisk strumień powierzchniowy może być wyznaczony ze wzoru (12).

$$F_{in} = \frac{H}{k} \cdot \frac{dc_{pom}}{dt} \qquad (12)$$

gdzie:

k – współczynnik korygujący pomiar stężenia

c_{pom} – stężenie badanego gazu na określonej wysokości

2.1.4 Cel prac

Cykl publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe będące podstawą niniejszego postępowania habilitacyjnego prezentuje szereg takich metod opartych na pomiarach atmosferycznych stężeń CO_2 i CH_4 prowadzonych od szeregu lat w Krakowie oraz pomiaru strumieni dwutlenku węgla pochodzenia biogenicznego oraz antropogenicznego. Oprócz stężeń w/w gazów przedstawione metody wykorzystują również naturalne znaczniki dostarczające informacji o źródłach badanych gazów ($\delta^{13}C_{CO2}$, $\Delta^{14}C_{CO2}$, $\delta^{18}O_{CO2}$, $\delta^{13}C_{CH4}$) oraz o dynamice lokalnej atmosfery (^{222}Rn, głębokość warstwy inwersyjnej). Część z nich zostało zaadoptowanych dla obszaru Krakowa na podstawie dostępnych danych literaturowych, pozostałe stanowią oryginalny wkład habilitanta w rozwój inżynierii środowiska.

2.2 Omówienie prac składających się na cykl publikacji będących podstawą wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

2.2.1 Metody bilansowania obiegu węgla wykorzystujące pomiary składu izotopowego węgla i tlenu

2.2.1.1 Bilansowanie w oparciu o model dwuskładnikowy

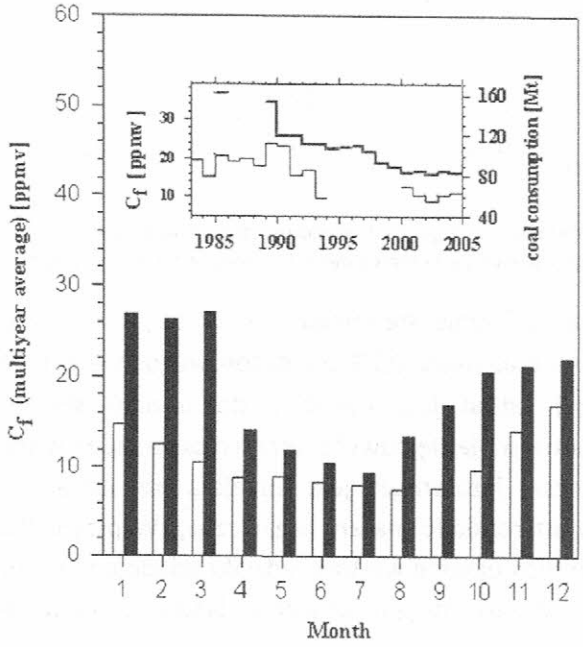
W publikacjach [H9] i [H1] można znaleźć przykłady wykorzystania modelu mieszania dwuskładnikowego wykorzystujące pomiary zawartości izotopu węgla ^{13}C do określenia sygnatury izotopowej źródła. W publikacji [H9] model został zastosowany do pomiarów atmosferycznych i posłużył do wyznaczenia sygnatury izotopowej średniego źródła CO_2 oraz CH_4 w atmosferze Krakowa. Wyznaczona średnia roczna wartość sygnatury izotopowej węgla w źródle CO_2 w Krakowie dla okresu 1996-1997 równa -24,4‰ wskazuje na spalanie węgla jako dominujące źródło dwutlenku węgla w mieście. Z kolei wartość sygnatury policzonej tylko dla miesięcy zimowych wynosi -39,9‰, co wskazuje na znaczący udział spalania metanu w emisji antropogenicznej. Wynik ten potwierdził efekt przemian gospodarczych jakie miały miejsce w Polsce po 1990 roku, które spowodowały spadek zużycia węgla i wzrost zużycia gazu ziemnego do ogrzewania mieszkań na terenie miasta. Analogiczne obliczenia przeprowadzone dla pomiaru stężenia i składu izotopowego metanu atmosferycznego nie wykazały zmienności sezonowej, a uzyskana wartość $\delta^{13}C$=-54,2‰ pozwoliła postawić hipotezę, że nieszczelności sieci gazowej są głównym źródłem emisji metanu do atmosfery na terenie Krakowa.

W publikacji [H1] ta sama metodologia pozwoliła na wyznaczenie sygnatury izotopowej dwutlenku węgla emitowanego do atmosfery pod wpływem oddychania korzeniowego oraz rozkładu materii organicznej w glebach na terenie miasta. Obliczenia wykonywane były w oparciu o parę próbek powietrza pobieranych podczas pomiaru strumienia CO_2 metoda komorową. Pierwsza próbka pobierana była na początku pomiaru, reprezentując skład izotopowy powietrza atmosferycznego. Druga próbka pobierana była na koniec cyklu pomiaru komorowego, pozwalając na pomiar składu izotopowego mieszaniny powietrza atmosferycznego i gazów emitowanych z gleby podczas pomiaru strumienia. Zastosowanie w tym przypadku modelu mieszania dwuskładnikowego pozwoliło na wyznaczenie składu izotopowego dwutlenku węgla emitowanego z gleby do atmosfery. Uzyskane wyniki omówione są w punkcie 2.2.2.3.

2.2.1.2 Bilansowanie w oparciu o pomiary radiowęgla

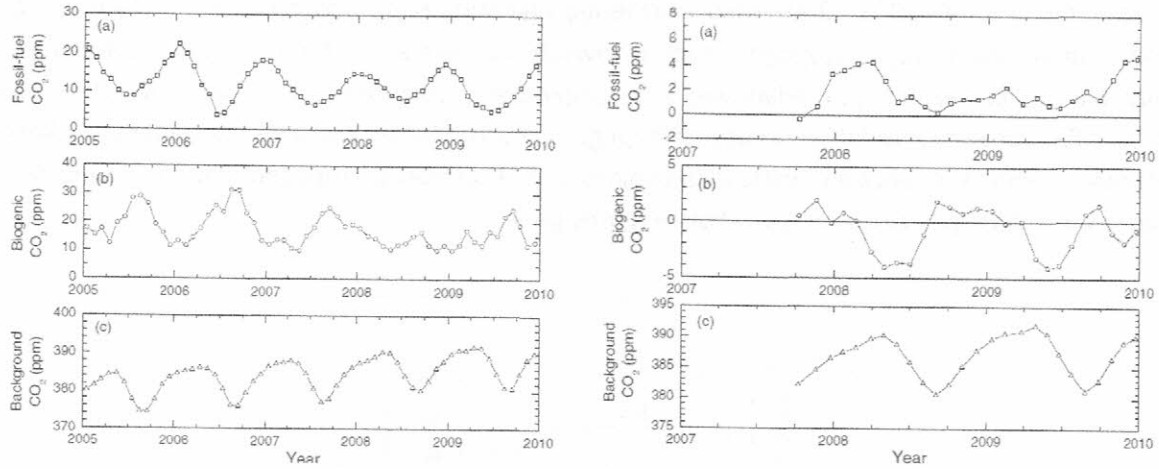
Publikacje [H10], [H9] i [H7] poświęcone są w głównej mierze analizie zmian długoterminowych zawartości składowej antropogenicznej dwutlenku węgla na terenie Krakowa. Analiza opiera się na długoterminowych pomiarach zawartości radiowęgla w atmosferycznym CO_2 prowadzonych w Krakowie od roku 1983, a na Kasprowym Wierchu od roku 2000 przez dr. T. Kuca. Analizy wykonywane są dla uśrednionych próbek powietrza pobieranych w okresach 2 tygodniowych w Krakowie oraz miesięcznych na Kasprowym Wierchu. Próbkowanie opiera się na absorpcji CO_2 na sicie molekularnym, a następnie, po desorpcji w laboratorium, na katalitycznej konwersji do benzenu i pomiarze aktywności ^{14}C w spektrometrze ciekło scyntylacyjnym [9]. Publikacje ukazały się

odpowiednio w 1998, 2003 i 2007 roku i zawierają zaktualizowaną i pogłębioną analizę dotyczącą trendu zmian składowej antropogenicznej w dwutlenku węgla na terenie polski południowej. Obliczenia zmian sezonowych składowej antropogenicznej obliczone dla 2 okresów (1983-1994 i 2000-2004) pokazują redukcję emisji antropogenicznych CO_2 w Krakowie w badanym okresie (Rysunek 1). Ponadto obliczone wartości średnioroczne składowej antropogenicznej pokazane są na tle zmian w ilości węgla zużywanego w Polsce (górny panel).



Rysunek 1 Główny panel: zmienność sezonowa składowej antropogenicznej dwutlenku węgla w Krakowie dla okresów 1983-1994 – czarne słupki oraz 2000-2004 – białe słupki; górny panel: średnie roczne wartości składowej antropogenicznej oraz roczna konsumpcja węgla kamiennego w Polsce w okresie 1983-2005.

Publikacja [H3] prezentuje wyniki pomiarów stężenia oraz składu izotopowego CO_2 prowadzone w okresie 2005-2009 na regionalnej stacji referencyjnej na Kasprowym Wierchu oraz w środowisku miejskim w Krakowie. Do analizy udziału źródeł antropogenicznych oraz biogenicznych zastosowano bilans izotopowo-masowy oparty na równoczesnych pomiarach składu izotopowego dwóch izotopów węgla (^{13}C i ^{14}C) w atmosferycznym CO_2. Do obliczenia udziału poszczególnych składowych posłużono się układem równań (1,2,4) zastosowanych do średnich miesięcznych wartości pomiarów, przy czym założono, że zawartość radiowęgla w składowej biogenicznej równa jest zawartości w atmosferze. Obliczone składowe bilansu węgla przedstawia Rysunek 2.



Rysunek 2 Podział atmosferycznego dwutlenku węgla na 3 składowe: (tło) - dolne panele, (biosfera) - środkowe panele oraz (składowa antropogeniczna) - górne panele dla Krakowa (lewa kolumna) oraz Kasprowego Wierchu (prawa kolumna).

Uzyskane wyniki pozwoliły na obliczenie średniego udziału CO_2 pochodzącego ze spalania paliw kopalnych na 3,4% dla Krakowa oraz około 0,7% dla Kasprowego Wierchu. W przypadku składowej biogenicznej dla Krakowa jej udział jest podobny do udziału składowej antropogenicznej, a równocześnie przez cały rok utrzymuje się powyżej zera, co oznacza, że w środowisku miejskim ilość węgla pochłanianego w procesie fotosyntezy jest mniejsza niż sumaryczna ilość emitowanego w wyniku oddychania roślin oraz rozkładu materii organicznej. W przypadku Kasprowego Wierchu zaobserwowano w okresach letnich ujemne wartości udziału składowej biogenicznej, co wskazuje na przewagę pochłaniania węgla nad jego emisją na obszarach lasów otaczających stacje pomiarową.

2.2.1.3 Bilansowanie w oparciu o pomiary izotopów stabilnych węgla i tlenu

Zastosowanie radiowęgla do obliczenia udziału składowej antropogenicznej w atmosferycznym dwutlenku węgla jest powszechnie uznawane za metodę referencyjną, aczkolwiek wymaga dużych nakładów finansowych oraz jest czasochłonne i pracochłonne. Dlatego trwają poszukiwania alternatywnych metod pozwalających na bilansowanie CO_2. Publikacja [H8] przedstawia alternatywną metodę opartą na znacznie tańszych pomiarach zawartości izotopów stabilnych węgla i tlenu w molekułach CO_2. W pracy zaprezentowane są wyniki 5-ciu kampanii pomiarowych prowadzonych w latach 1992-1994, mających na celu scharakteryzowanie zmienności dobowej składu izotopowego atmosferycznego dwutlenku węgla w Krakowie dla rożnych pór roku. Badania określające zmienność w/w parametrów w skali dobowej zostały przeprowadzone w Krakowie po raz pierwszy. Metodyka poboru prób oraz wydzielania CO_2 z próbek atmosferycznych została opracowana przez habilitanta w ramach realizacji doktoratu. Do analizy uzyskanych wyników zastosowany został bilans izotopowo-masowy oparty na równaniach 1-3. Uzyskane wyniki pokazały dominujący udział składowej biogenicznej w okresie letnim dochodzący do 100ppm, natomiast w okresie zimowym za podwyższone wartości stężenia CO_2 w Krakowie odpowiada głównie składowa antropogeniczna dochodząca do 30ppm. Artykuł zawiera również wyprowadzone przez habilitanta formuły pozwalające na oszacowanie udziału składowych antropogenicznej i biogenicznej na podstawie wyłącznie pomiarów składu izotopowego (bez pomiarów stężenia) oraz przyjęciu poziomu tła regionalnego na podstawie danych dostępnych z globalnej sieci monitoringu gazów cieplarnianych

prowadzonych przez *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), mającą siedzibę w Boulder, Colorado.

2.2.2 Charakterystyka tła regionalnego oraz sygnatury izotopowej źródeł

Zastosowanie równań 1-4 pozwalających na obliczenie udziału różnych źródeł emisji w bilansie lokalnym dwutlenku węgla wymaga znajomości regionalnego tła oraz sygnatury izotopowej poszczególnych składowych. Poniżej zostaną opisane 3 publikacje prezentujące badania mające na celu określenie potrzebnych parametrów dla Polski Południowej.

2.2.2.1 Tło regionalne

Publikacja [H6] miała na celu scharakteryzowanie zmienności czasowej stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla na regionalnej stacji referencyjnej na Kasprowym Wierchu oraz porównanie tych zmian z wartościami obserwowanymi w Krakowie reprezentującymi obszar o silnym wpływie emisji antropogenicznych. Analiza obejmuje określenie dobowego i sezonowego cyklu zmian oraz trendu długoterminowego. Ponadto przeanalizowane zostały przypadki zmienności synoptycznej wywoływanej zmianami cyrkulacji mas powietrza nad kontynentem europejskim. Określone wielkości średnich amplitud dobowych dla Krakowa i Kasprowego Wierchu wynoszą odpowiednio 45ppm i 3 ppm w okresie letnim oraz 20ppm i 1ppm w okresie zimowym. Ponadto zaobserwowano wpływ kontynentu na zmienność obserwowaną na Kasprowym Wierchu poprzez porównanie wyników ze stacji z referencyjną krzywą reprezentującą średnie globalne stężenie tego gazu dla szerokości geograficznej 50°N przygotowywanej przez NOAA na podstawie danych pochodzących z sieci punktów pomiarowych pozostających pod wpływem oceanicznych mas powietrza. Obserwowany efekt kontynentalny przejawia się wzrostem amplitudy zmian sezonowych powodowanym zwiększoną asymilacją CO_2 przez biosferę lądową w okresie lata oraz emisjami antropogenicznymi w zimie.

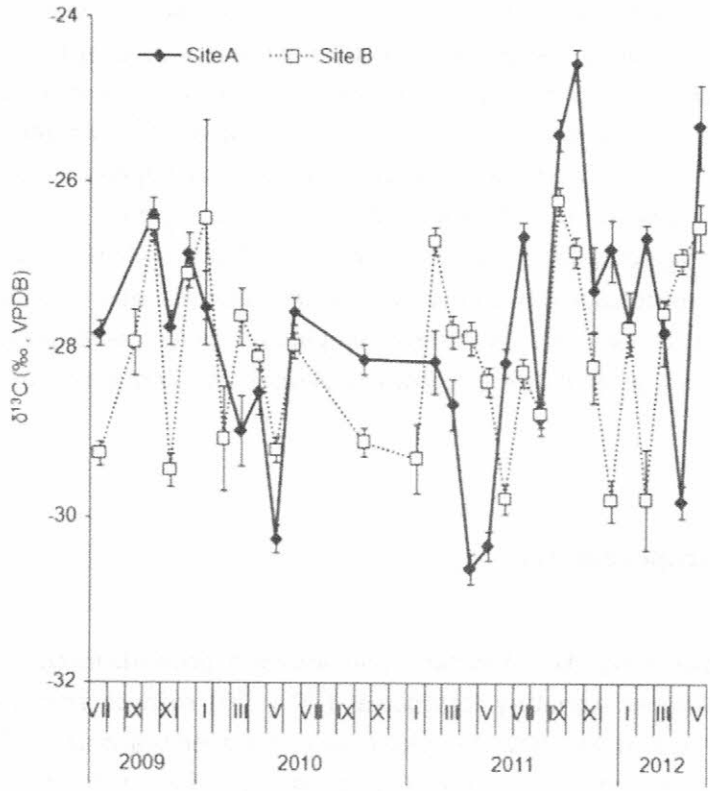
2.2.2.2 Źródła antropogeniczne

Pozycja [H5] podsumowuje wyniki 2 kampanii pomiarowych prowadzonych na przestrzeni 5 lat, mających na celu określenie sygnatury izotopowej (^{13}C i ^{18}O) różnych źródeł antropogenicznych występujących w rejonie Krakowa (tzw. wysoka emisja, niska emisja oraz źródła komunikacyjne). Uzyskane dane dotyczące izotopu ^{13}C pozwalają podzielić źródła antropogeniczne na 3 grupy o podobnej zawartości tego izotopu. Do pierwszej grupy można zaliczyć wszelkie emitory spalające węgiel kamienny. Dla nich uzyskano wyniki najcięższe izotopowo ($\delta^{13}C$ około -24‰). Drugą grupę stanowią źródła wykorzystujące spalanie płynnych produktów przetwórstwa ropy naftowej (benzyny, olej napędowy oraz skroplony gaz LPG), dla których otrzymano wartości $\delta^{13}C$ w okolicach -30‰.

Najlżejszym izotopowo źródłem CO_2 dla Krakowa okazało się spalanie gazu ziemnego, które dla obszaru Krakowa produkuje dwutlenek węgla o składzie $\delta^{13}C$ w granicach -52‰. Analogiczna analiza składu izotopowego tlenu rozgraniczyła źródła na motoryzacyjne, w których stosunek ilości tlenu do paliwa jest precyzyjnie kontrolowany w silnikach wewnętrznego spalania oraz źródła, w których spalanie odbywa się przy nadmiarze tlenu powodując zubożenie produkowanego dwutlenku węgla w izotop tlenu ^{18}O. Dodatkowo zaobserwowano regularne wzbogacenie tlenu ^{18}O w samochodach wyposażonych w katalizator. Uzyskane wyniki rzucają nowe światło na wartości sygnatury izotopowej tlenu, którą bardzo często przyjmuje się do obliczeń zakładając taką samą wartość $\delta^{18}O$, jaka występuje w atmosferycznym tlenie. Opublikowane wyniki mogą posłużyć do konstrukcji bilansów izotopowych dwutlenku węgla.

2.2.2.3 Źródła biogeniczne

Analiza sygnatury izotopowej źródeł biogenicznych na terenie Krakowa została przeprowadzona za pomocą pomiarów wykonywanych raz w miesiącu przez okres 3 lat (2009-2012) równocześnie z wyznaczeniem wielkości strumieni z tych źródeł z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanego systemu komorowego opisanego w publikacji [H1].



Rysunek 3 Sygnatura izotopowa węgla-13 strumienia biogenicznego CO_2 pochodzącego z respiracji glebowej zmierzona dla 2 lokalizacji o różnym wpływie emisji antropogenicznych na terenie Krakowa. Wartości uzyskane z modelu mieszania dwuskładnikowego.

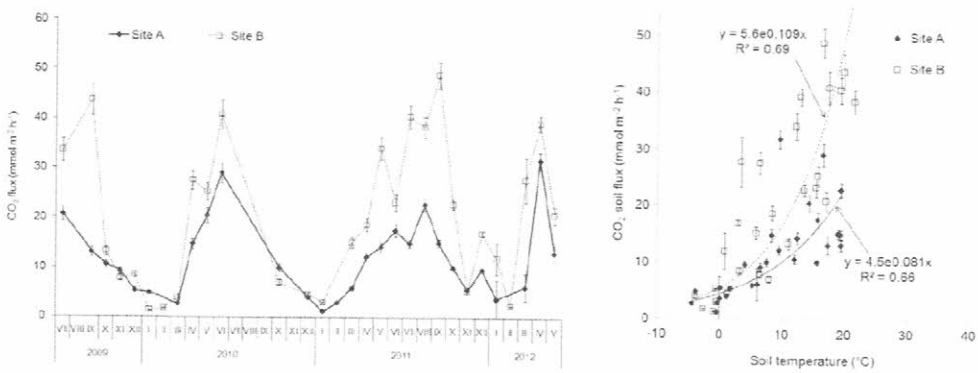
Otrzymane wartości sygnatury izotopowej węgla dla strumienia biogenicznego (Rysunek 3) nie wykazują statystycznie istotnej zmienności sezonowej. Wartość średnia sygnatury $\delta^{13}C_{bio}$ w Krakowie wynosi około -28,0±1,5‰. Szczegółowy opis wyników pomiaru strumienia CO_2 znajduje się w kolejnym punkcie.

2.2.3 Metody określania wielkości emisji węgla do atmosfery

2.2.3.1 Metody bezpośrednie

Publikacja [H1] dotyczy bezpośredniego pomiaru wielkości strumienia biogenicznego dla obszaru Krakowa opisanego w punkcie 2.1.3.1. W publikacji badano zmienność sezonową strumienia oraz sygnatury izotopowej biogenicznego dwutlenku węgla oraz podjęto próbę oceny wpływu stopnia urbanizacji obszaru badań na wyznaczane wielkości. Badania były prowadzone w dwóch lokalizacjach znajdujących się w różnej odległości od ważnego dla obszarów miejskich źródła antropogenicznego dwutlenku węgla jakim jest emisja z motoryzacji. Lokalizacja pierwszego punktu pomiarowego znajdowała się na pasie zieleni w bezpośrednim sąsiedztwie jednej z najruchliwszych arterii komunikacyjnych Krakowa (Aleja Mickiewicza), natomiast drugi punkt znajdował się na krakowskich Błoniach w otoczeniu terenów rekreacyjnych z dala od ruchliwych arterii komunikacyjnych. Pomiary wielkości strumienia i sygnatury izotopowej respiracyjnego CO_2 prowadzone były w odstępach miesięcznych przez okres 3 lat (2009-2012). Pomiar strumienia wykonywany był metodą komorową, natomiast sygnatura izotopowa obliczana była z równania bilansu masowo-izotopowego dla mieszania dwuskładnikowego (5) na podstawie pomiaru stężenia i $\delta^{13}C$ w próbkach powietrza reprezentujących skład atmosferyczny (próbka pobierana na początku pomiaru komorowego) oraz mieszaninę powietrza atmosferycznego i glebowego (próbka pobierana na koniec pomiaru komorowego).

Uzyskane wyniki pokazały, że strumienie CO_2 występujące na Błoniach są średnio około 46% wyższe, niż te pochodzące z pasa zieleni rozdzielającego ruchliwą arterię komunikacyjną (Rysunek 4 po lewej).

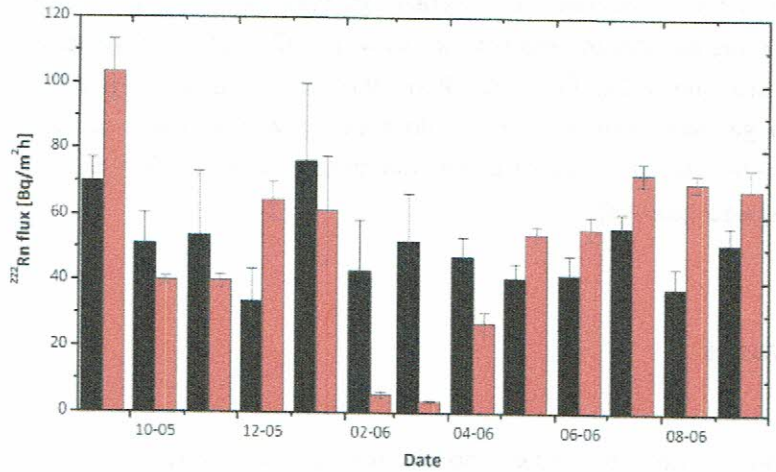


Rysunek 4. Zmienność sezonowa strumienia respiracyjnego CO_2 zmierzona dla pasa zieleni przy Alei Mickiewicza (A) oraz na Błoniach krakowskich (B) (lewy wykres) oraz zależność między wielkością strumienia a temperaturą gleby na głębokości 5cm (prawy wykres).

Zaobserwowano również wyraźny cykl sezonowy wielkości strumienia skorelowany z temperaturą gleby na głębokości 5cm (Rysunek 4 po prawej). Wartości maksymalne występują w miesiącach letnich, natomiast minima w zimowych. Uzyskana zależność między temperaturą a wielkością strumienia jest zgodna z zależnością zaproponowaną przez Mielnicka i Dugasa [32], jednak współczynniki dopasowania są różne dla poszczególnych punktów pomiarowych. Mimo wyraźnej różnicy wielkości strumieni, nie zaobserwowano istotnej statystycznie różnicy sygnatury izotopowej dla badanych miejsc.

2.2.3.2 Metody pośrednie

Publikacja [H2] dotyczy metodologii pośredniej oceny wielkości emisji wybranych gazów cieplarnianych do atmosfery w oparciu o wykorzystanie informacji o dynamice planetarnej warstwy granicznej nad miastem. Radon, będący obojętnym chemicznie gazem szlachetnym emitowanym homogenicznie na terenie kontynentów przez gleby jest znacznikiem powszechnie używanym w badaniach dynamiki najniższej warstwy atmosfery [33], [34], [35]. Artykuł zawiera dyskusję na temat wpływu różnych czynników związanych zarówno ze zmianą dynamiki atmosfery jak i zmiennością wielkości źródeł na obserwowane stężenia atmosferycznego radonu w różnych skalach czasowych i przestrzennych. Analiza oparta jest na 5-letnim rekordzie danych pomiarowych stężenia atmosferycznego radonu uzyskanych w dwóch miastach: Krakowie i Heidelbergu, położonych na podobnej szerokości geograficznej (około 50° szerokości geograficznej północnej), wzdłuż charakterystycznego dla Europy kierunku napływu mas powietrza w odległości około 1000km od siebie. Dzięki takiemu położeniu miasta reprezentują obszary o różnym wpływie emisji kontynentalnej, pozwalając w oparciu o uproszczony model pudełkowy połączony z analizą trajektorii mas powietrza wykonaną za pomocą modelu Hysplit (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) [36] oszacować średnią wartość strumienia radonu do atmosfery na obszarze Europy na 52 Bq/m^2h. Ponadto, dla Krakowa porównane są dwie metody oceny wielkości emisji radonu do atmosfery w skali lokalnej: pomiary komorowe prowadzone przez J. Mazur [37] oraz ocena wykorzystująca pomiary wysokości nocnej warstwy inwersyjnej za pomocą sodaru (Rysunek 5).



Rysunek 5. Porównanie średnich miesięcznych, nocnych wartości strumienia radonu do atmosfery dla Krakowa uzyskanych metodą komorową oraz poprzez pomiar wysokości nocnej warstwy inwersyjnej.

Metoda oparta na pomiarach wysokości warstwy inwersyjnej została zaproponowana po raz pierwszy przez habilitanta w pracy [H4], natomiast w tym artykule zaproponowana została nowa metoda oszacowania współczynnika korekcyjnego uwzględniającego występowanie wewnątrz warstwy inwersyjnej pionowego gradientu stężenia wykorzystująca symulację pionowych profili stężenia radonu wyliczonych za pomocą modelu EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*) [38]. Metoda ta, dzięki zastosowaniu w symulacji rzeczywistych pól meteorologicznych, zwiększyła dokładność obliczeń w stosunku do prostego modelu smugi gaussowskiej zaproponowanego w pracy [H4] i pozwoliła na oszacowanie niepewności związanej z występowaniem tego gradientu.

Pozycja [H4] prezentuje opracowaną przez habilitanta metodę *top-down* szacowania wielkości strumienia CO_2 i CH_4 dla obszarów miejskich opartą na pomiarach atmosferycznych stężeń tych gazów oraz wysokości warstwy inwersyjnej uzyskiwanej z pomiarów sodarowych. Zaproponowana metoda wykorzystuje równoległe pomiary stężenia badanych gazów w atmosferze na określonej wysokości oraz wysokości nocnej warstwy inwersyjnej. Pomiary stężeń wykonywane były za pomocą chromatografu gazowego, natomiast wysokość warstwy inwersyjnej określano poprzez analizę obrazów struktury pionowej atmosfery do maksymalnej wysokości 1000m uzyskiwanych za pomocą sodaru. Do obliczeń wykorzystano okres 4 lat (2005-2009). W obliczeniach wykorzystywane jest średnie stężenie badanego gazu w warstwie granicznej, natomiast pomiary wykonywane były na określonej wysokości. Ponieważ przy braku mieszania wewnątrz warstwy tworzy się w niej naturalny gradient pionowy, konieczne jest wprowadzenie współczynnika korekcyjnego uwzględniającego ten gradient. W omawianej publikacji współczynnik stanowiący iloraz przyrostu stężenia na wysokości pomiarowej do przyrostu stężenia średniego wewnątrz warstwy inwersyjnej został wyznaczony na podstawie analizy gradientu pionowego stężenia wyliczonego za pomocą modelu smugi gaussowskiej dla źródła rozproszonego o powierzchni 1km^2 przy minimalnej prędkości wiatru (1 m/s) i stałego stanu równowagi atmosfery, zakładając współczynnik szorstkości aerodynamicznej terenu przyjętego dla zabudowy wysokiej miasta powyżej 500 tys. mieszkańców. Obliczenia wykonane były zgodnie z metodyką opisaną w rozporządzeniu ministra środowiska z 26 stycznia 2010 w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. nr 16 poz. 87). Uzyskane wartości strumienia CO_2 dla Krakowa wykazują wyraźny cykl sezonowy, uzyskując wartości maksymalne około 20 mmol/m^{2}h w miesiącach letnich oraz minimalne około 2 mmol/m^{2}h dla miesięcy zimowych.

W przypadku metanu nie zaobserwowano wyraźnego cyklu sezonowego, natomiast wykorzystując średnią wartość strumienia policzonego dla okresu 4 lat (97μmol/m^{2}h) oszacowano wielkość emisji tego gazu w mieście na 6,2x10^{6}m^3/rok. Ponieważ wcześniejsze analizy izotopowe wskazały nieszczelności sieci gazowej jako główne źródło metanu w Krakowie, wartość ta w porównaniu z wcześniejszymi oszacowaniami wykonanymi dla okresu 1996-1997 [H9] wskazały na poprawę szczelności miejskiej sieci gazowej.

2.3 Podsumowanie

Połączenie charakterystyki punktów pomiarowych, uzyskanych wyników oraz metod zaprezentowanych w cyklu publikacji na przykładzie Krakowa pozwala na skonstruowanie lokalnego bilansu węgla oraz jego długoterminowego trendu dla terenów zurbanizowanych, wykorzystującego jako źródło danych pomiary atmosferyczne stężenia i składu izotopowego CO_2 i CH_4 uzupełnione dodatkowymi pomiarami (atmosferyczny radon, wysokość warstwy inwersyjnej). Cykl artykułów obejmuje kompleksowo różne aspekty związane z bilansowaniem emisji opartej na pomiarach atmosferycznych i wykorzystaniu znaczników. Prace zarówno prezentują różne metody podejścia do bilansowania [H3], [H4], [H7], [H8], prezentują metody określania wartości parametrów swobodnych wykorzystywanych w równaniach [H1], [H3], [H5], [H6], [H9] jak i dostarczają danych pozwalających na weryfikację wykonanych oszacowań [H1], [H2], [H7], [H9], [H10].

Do najważniejszych osiągnięć habilitanta należy zaliczyć:

- opracowanie metody poboru (w tym zaprojektowanie i budowę automatycznego pobornika), oraz preparatyki chwilowych próbek atmosferycznych, pozwalających na pomiar stężenia CO_2 i CH_4 oraz składu izotopowego węgla i tlenu w CO_2 ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ oraz $\Delta^{14}C$);
- opracowanie metody równoległego pomiaru strumieni i sygnatury izotopowej glebowego CO_2 i CH_4 za pomocą zestawu komór statycznych oraz analizatora stężeń;
- opracowanie metodologii szacowania emisji powierzchniowej CO_2 i CH_4 do atmosfery dla okresów nocnych, bazującej na pomiarach atmosferycznych w/w gazów oraz wysokości warstwy inwersyjnej, umożliwiającej ocenę wielkości emisji dla obszarów miejskich;
- opracowanie metodologii szacowania udziału różnych źródeł emisji CO_2 do atmosfery bazującej na pomiarach wyłącznie składu izotopów stabilnych węgla i tlenu na obszarze badań oraz wykorzystaniu danych pomiarowych stężenia pochodzących z tzw. „czystych" stacji;
- określenie sygnatury izotopowej źródeł antropogenicznych na terenie Krakowa.

Literatura

[1] Velasco, E. and Roth, M. (2010). Cities as net sources of CO_2: Review of atmospheric CO_2 exchange in urban environments measured by eddy covariance technique. *Geography Compass,* 4/9, 1238-1259.

[2] IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

[3] Nier, A.O. (1950). A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys. Rev.*, 77, 789-793.

[4] Godwin, H. (1962). Half life of radiocarbon, *Nature*, 195, 984.

[5] Mook, W.G. (2001). *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications,* Vol.1, IAEA-UNESCO 2001.

[6] Keeling, C.D. (1960). The concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere, *Tellus*, XII(2), 200-203.

[7] Vogel, J.C. and Uhlitzsch, I. (1975). Carbon-14 as an indicator of CO_2 pollution in cities, in *Isotope ratios as pollutant source and behavior indicators*: Vienna, IAEA-SM-191/15, 143-152.

[8] Levin, I., Munnich, K.O., Weiss, W. (1980). The Effect of Anthropogenic CO_2 and C-14 Sources on the Distribution of C-14 in the Atmosphere. *Radiocarbon*, 22(2), 379-391.

[9] Kuc T. (1992). Concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO_2 in southern Poland. *Tellus*, 43B, 373-378.

[10]Zondervan, A. and Meijer, H. A. J. (1996). Isotopic characterization of CO_2 sources during regional pollution events using isotopic and radiocarbon analysis. *Tellus,* 48B, 601–612.

[11]Pickers, P., Manning, A.C., Forster, G.L., van der Laan, S., Wilson, P. A., Wenger, A., Meijer, H.A.J., Oram, D.E. and Sturges, W.T. (2016), Quantifying fossil fuel CO_2 from continuous measurements of APO: a novel approach. *Geophysical Research Abstracts,* 18, EGU2016-469.

[12] Montgomery, R.B. (1948). Vertical eddy flux of heat in the atmosphere. *J Meteorol,* 5, 265–274.

[13] Swinbank, W.C. (1951). Measurements of vertical transfer of heat and water vapor by eddies in the lower atmosphere. *J. Meteorol.,* 8, 135–145.

[14] Desjardins, R.L. (1977). Description and evaluation of sensible heat flux detector. *Boundary-Layer Meteorology,* 11, 147–154.

[15] Businger, J.A., Oncley, S.P. (1990). Flux measurement with conditional sampling. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 7(2), 349-352.

[16] Bowling. D.R., Turnipseed. A.A., Delany. A.C., Baldocchi, D.D., Greenberg, J.P., Monson, R.K. (1998). The use of relaxed eddy accumulation to measure biosphere-atmosphere exchange of isoprene and other biological trace gases. *Oecologia*, 116, 306-315.

[17] Heilman, J.L., Cobos, D.R., Heinsch, F.A., Campbell, C.S., McInnes, J.J. (1999). Tower-Based Conditional Sampling for Measuring Ecosystem-Scale Carbon Dioxide Exchange in Coastal Wetlands. *Estuaries,* 22(3A), 584-591.

[18] Gaman. A., Rannik, U., Aalto, P., Pohja, T., Siivola, E., Kulmala, M., Vesala, T. (2004). Relaxed Eddy Accumulation System for Size-Resolved Aerosol Particle Flux Measurement. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 21(6), 933-943.

[19] Pattey. E., Strachan. I.B., Desjardins. R.L., Edwards. G.C., Dow. D., MacPherson. J.I. (2006). Application of a tunable diode laser to the measurement of CH_4 and N_2O fluxes from field to landscape scale using several micrometeorological techniques. *Agricultural and Forest Meteorology*, 136, 222-236.

[20] Gilbert, F., Schmidt, M., Cuesta, J., Ciais, P., Ramonet, M., Xueref, I., Lamanou, E., Flamant, P.H. (2007). Retrival of average CO_2 fluxes by combining in situ CO_2 measurements and backscatter lidar information. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D10), DOI: 10.1029/2006JD008190.

[21]Levin, I., Glatzel-Mattheier, H., Marik, T., Cuntz, M., Schmidt, M., Worthy, DE. (1999). Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D3), 3447-3456, DOI: 10.1029/1998JD100064.

[22] Vogel, F. R., Ishizawa, M., Chan, E., Chan, D., Hammer, S., Levin, I., Worthy, D. E. J. (2012). Regional non-CO_2 greenhouse gas fluxes inferred from atmospheric measurements in Ontario, Canada, *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 9, 41-55, DOI: 10.1080/1943815X.2012.691884.

[23] Levin, I., Born, M., Cuntz, M., Langendörfer, U., Mantsch, S., Naegler, T., Schmidt, M., Varlagin, A., Verclas, S., Wagenbach, D. (2002). Observations of atmospheric variability and soil exhalation rate of radon-222 at a Russian forest site. Technical approach and deployment for boundary layer studies. *Tellus*, B54, 462-475.

[24] Szegvary, T., Conen, F., and Ciais, P. (2010). European ^{222}Rn inventory for applied atmospheric studies. *Atmos. Environ.*, 43, 1536–1539, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.11.025.

[25] Griffiths, A.D., Zahorowski, W., Element, A., Werczynski, S. (2010). A map of radon flux at the Australian land surface, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8969–8982.

[26] Grossi, C. Vogel, F.R. Morguí, J. A. Curcoll, R. Àgueda, A. Batet, O. Nofuentes, M. Occhipinti, P. Vargas, A. Rodó, X. (2014). First estimation of CH_4 fluxes using the ^{222}Rn tracer method over the central Iberian Peninsula. *Air Pollution* XXII, WIT Press (ISBN:978-1-84564-782-7), 233-245.

[27] Karstens, U., Schwingshackl, C., Schmithüsen, D., Levin, I. (2015). A process-based ^{222}Radon flux map for Europe and its validation by long-term observations. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 17397–17448.

[28] Hirsch, A.I. (2007). On using radon-222 and CO_2 to calculate regional-scale CO_2 fluxes. *Atmos. Chem. Phys*, 7, 3737-3747.

[29] van der Laan, S., van der Laan-Luijkx, I.T., Zimmermann, L., Conen, F., Leuenberger, M. (2014). Net CO_2 surface emissions at Bern, Switzerland inferred from ambient observations of CO_2, $\delta(O_2/N_2)$, and ^{222}Rn using a customized radon tracer inversion. *Journal of Geophysical Research-Atmsphere*, 119, 1580-1591, doi:10.1002/2013JDO20307.

[30] Monin, A. S., and A. M. Obukhov, (1954). Basic laws of turbulent mixing in the surface layer of the atmosphere. Tr. Geofiz. Inst., Akad Nauk SSSR, 24, 1963–1967.

[31] Lobocki L. (2000). Calculation of Surface Fluxes under Convective Conditions by Turbulence Closure Models. Journal of Applied Meteorology, 40, 604-620.

[32]Mielnick, P.C., Dugas, W.A. (2000). Soil CO_2 flux in a tallgrass prairie. *Soil Biol Biochem.*, 32, 221–228.

[33]Williams, A. G., Zahorowski, W., Chambers, S., Hacker, J. M., Schelander, P., Element, A., Werczynski, S., and Griffiths, A. (2008, June). *Mixing and venting in clear and cloudy boundary layers using airborne radon measurements*. American Meteorological Society's 18th Symposium on Boundary Layers and Turbulence, 9–13 June 2008, Stockholm, Sweden.

[34] Zahorowski, W., Williams, A. G., Vermeulen, A. T., Chambers, S., Crawford, J., and Sisoutham, O. (2008, June). *Diurnal Boundary Layer Mixing Patterns Characterized by Radon-222*

Gradient Observations at Cabauw. American Meteorological Society's 18th Symposium on Boundary Layers and Turbulence, 9–13 June 2008, Stockholm, Sweden.

[35] Zahorowski, W., Chambers, S., Crawford, J., Williams, A. G., Cohen, D. D., Vermeulen, A. T., and Verheggen, B. (2011). *222Rn Observations for Climate and Air Quality Studies. Sources and Measurements of Radon and Radon Progeny Applied to Climate and Air Quality Studies*. Proceedings of a Technical Meeting, IAEA, Vienna, Austria, 77–96.

[36] Stein, A.F., Draxler, R.R, Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 2059-2077, http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1

[37] Mazur, J.: Dynamics of radon exhalation rates in relation to meteorological parameters and properties of soil. PhD Thesis, Henryk Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Science, Krakow, 140 pp., www.ifj.edu.pl/publ/reports/2008, 2008 (in Polish).

[38] Simpson, D., Benedictow, A., Berge, H., Bergström, R., Emberson, L. D., Fagerli, H., Flechard, C. R., Hayman, G. D., Gauss, M., Jonson, J. E., Jenkin, M. E., Nyíri, A., Richter, C., Semeena, V. S., Tsyro, S., Tuovinen, J.-P., Valdebenito, Á., and Wind, P. (2012). The EMEP MSC-W chemical transport model – technical description. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7825–7865, doi:10.5194/acp-12-7825-2012.

3. Osiągnięcia naukowo-badawcze

3.1 Autorstwo lub współautorstwo publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* nie wchodzących w skład cyklu publikacji stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

[1] Necki, J.M., Zimnoch, M., Miroslaw, J., Lasa, J. (1999). Construction of local atmospheric CH_4 and CO_2 balance in heavily polluted urban areas on the example of Krakow city. *Chemia Analityczna*, 44(5), 841-847.

[2] Necki, J. Schmidt, M., Rozanski, K., Zimnoch, M., Korus, A., Lasa, J., Graul, R., Levin, I. (2003). Six-year record of atmospheric carbon dioxide and methane at a high-altitude mountain site in Poland. *Tellus B*, 55(2), 94-104, DOI: 10.1034/j.1600-0889.2003.01446.x.

[3] Peters, W., Krol, M. C., van der Werf, G. R., Houweling, S., Jones, C. D., Hughes, J., Schaefer, K., Masarie, K. A., Jacobson, A. R., Miller, J. B., Cho, C. H., Ramonet, M., Schmidt, M., Ciattaglia, L., Apadula, F., Helta, D., Meinhardt, F., di Sarra, A. G., Piacentino, S., Sferlazzo, D., Aalto, T., Hatakka, J., Strom, J., Haszpra, L., Meijer, H. A. J., van der Laan, S., Neubert, R. E. M., Jordan, A., Rodo, X., Morgui, J. A., Vermeulen, A. T., Popa, E., Rozanski, K., Zimnoch, M., Manning, A. C., Leuenberger, M., Uglietti, C., Dolman, A. J., Ciais, P., Heimann, M., Tans, P. P. (2010). Seven years of recent European net terrestrial carbon dioxide exchange constrained by atmospheric observations. *Global Change Biology*, 16(4), 1317-1337, doi: 10.1111/j.1365-2486.2009.02078.x.

[4] Chevallier, F., Deutscher, N. M., Conway, T. J., Ciais, P., Ciattaglia, L., Dohe, S., Froehlich, M., Gomez-Pelaez, A. J., Griffith, D., Hase, F., Haszpra, L., Krummel, P., Kyro, E., Labuschagne, C., Langenfelds, R., Machida, T., Maignan, F., Matsueda, H., Morino, I., Notholt, J., Ramonet, M., Sawa, Y., Schmidt, M., Sherlock, V., Steele, P., Strong, K., Sussmann, R., Wennberg, P., Wofsy, S., Worthy, D., Wunch, D., Zimnoch, M. (2011). Global CO_2 fluxes inferred from surface air-sample measurements and from TCCON retrievals of the CO_2 total column. *Geophysical Research Letters*, 38, Article Number: L24810, DOI: 10.1029/2011GL049899.

[5] Necki, J. M., Chmura, L., Zimnoch, M., Rozanski, K. (2013). Impact of Emissions on Atmospheric Composition at Kasprowy Wierch Based on Results of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Monitoring. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(4), 1119-1127.

[6] Rozanski, K., Necki, J.M., Chmura, L., Sliwka, I., Zimnoch, M., Bielewski, J., Galkowski, M., Bartyzel, J., Rosiek, J. (2014). Anthropogenic changes of CO_2, CH_4, N_2O, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CCl_2FCClF_2, $CHCl_3$, CH_3CCl_3, CCl_4, SF_6 and SF_5CF_3 mixing ratios in the atmosphere over southern Poland. *Geological Quarterly*, 58( )4, 673-684, DOI: 10.7306/gq.1163.

[7] Necki, J.M., Galkowski, M., Chmura, L., Gerbig, C., Zimnoch, M., Zieba, D., Bartyzel, J., Wolkowicz, W., Rozanski, K. (2016). Regional Representativeness of CH_4 and N_2O Mixing Ratio Measurements at High-Altitude Mountain Station Kasprowy Wierch, Southern Poland. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(3), 568-580, doi: 10.4209/aaqr.2015.05.0357.

[8] Grossi C., Àgueda A., Vogel F.R., Vargas A., Zimnoch M., Wach P., Martín J. E., López-Coto I., Bolívar J. P., Morguí J. A., et al., 2016, Analysis of ground-based ^{222}Rn measurements over Spain: Filling the gap in southwestern Europe, Journal of Geophysical Research – Atmospheres, 121(18),pp.11021–11037, DOI:10.1002/2016JD025196

[9] Zazzeri, G., Lowry, D., Fisher, R. E., France, J., Lanoisellé, M., Kelly, B. F. J., Necki, J. M., Iverach, C. P., Ginty, E., Zimnoch, M., Jasek, A., and Nisbet, E. G., 2016, Carbon isotopic signature of coal-derived methane emissions to atmosphere: from coalification to alteration, Atmos. Chem. Phys., 16, 13669-13680, doi:10.5194/acp-16-13669-2016

3.2 Pozostałe publikacje w czasopismach nie znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*

[1] L. Chmura, J.M. Necki, M. Zimnoch, D. Jeleń, K. Różański, Oddziaływanie emisji z rejonu Podhala na czystość powietrza na Kasprowym Wierchu na podstawie wyników monitoringu stężenia tlenku węgla, Materiały konferencji „Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego a Człowiek", 4–16 październik 2010, Zakopane.

[2] Ł. Chmura, J. Nęcki, M. Zimnoch, K. Różański, A. Korus. 16 lat monitoringu stężenia dwutlenku węgla i metanu w atmosferze Kasprowego Wierchu. Sympozja i Konferencje KKMU Nr. 6, Kraków (2011), 537-546

[3] K. Mielnik, M. Zimnoch_Zajęcia z fizyki w ramach pilotażu Małopolskiej Chmury Edukacyjnej – prezentacja dobrych praktyk. M. Pamuła-Behrens (red.). Małopolska Chmura Edukacyjna – nowe trendy i dobre praktyki nauczania, Tom II, Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego, Alnus Sp. Z o.o., Kraków, (2015), 91-98.

[4] M. Zimnoch, J. Necki, Ł. Chmura, A. Jasek, M. Gałkowski, T. Kuc, Z. Gorczyca, J. Bartyzel, K. Rozanski, Urban metabolism: atmospheric loads and fluxes of major greenhouse gases (CO_2, CH_4) in Krakow, southern Poland, Proceedings of 4th International Workshop on Uncertainty of Atmospheric Emissions, Krakow, Poland, 7-9 October 2015, ISBN 83-894-7557-X, EAN 9788389475572 (2015) 177-186.

3.3 Autorstwo lub współautorstwo odpowiednio dla danego obszaru: opracowań zbiorowych, katalogów zbiorów, dokumentacji prac badawczych, ekspertyz, utworów i dzieł artystycznych

Brak

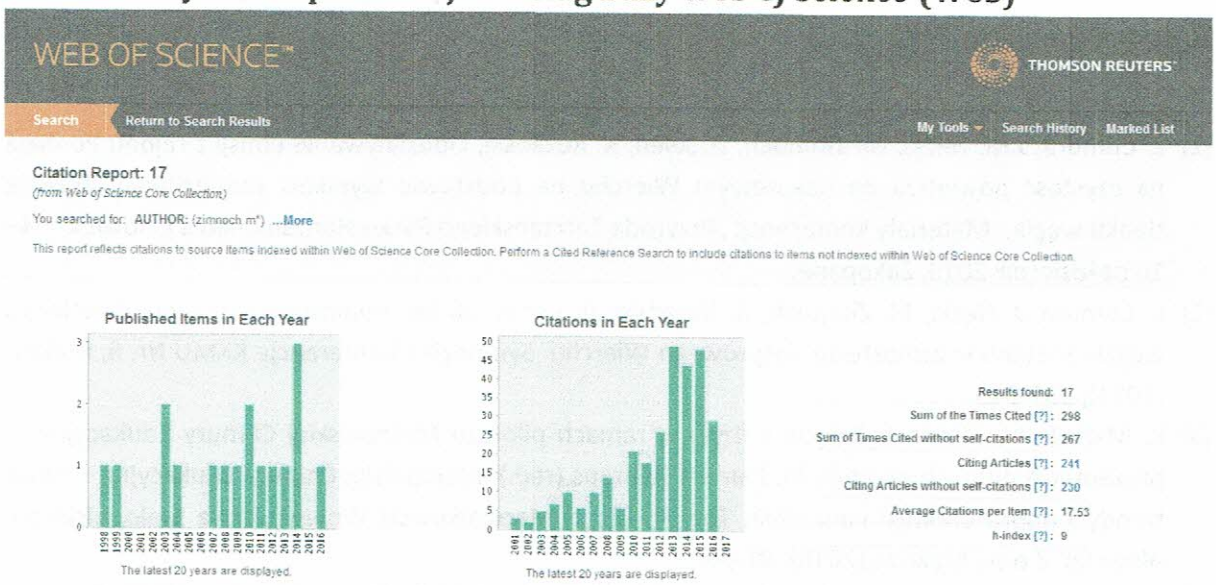
3.4 Wynalazki, wzory użytkowe i przemysłowe, które uzyskały ochronę i zostały wystawione na międzynarodowych lub krajowych wystawach lub targach

Brak

3.5 Sumaryczny impact factor publikacji naukowych według listy *Journal Citation Reports* (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

Sumaryczny *impact factor* moich prac na dzień 02.11.2016 wynosi 40,7

3.6 Liczba cytowań publikacji według bazy *Web of Science* (WoS)



3.7 Indeks Hirscha opublikowanych publikacji według bazy *Web of Science* (WoS)

Indeks Hirscha moich prac opublikowanych w czasopismach indeksowanych przez bazę WoS na dzień 02.11.2016 wynosi dziewięć.

3.8 Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach

Jako kierownik:

- Projekt międzynarodowy niewspółfinansowany NCN nr 817/N-COST/2010/0
  Ocena wielkości wymiany dwutlenku węgla między atmosferą, ekosystemami lądowymi i wodnymi na obszarze zurbanizowanym Krakowa
  realizowany w latach 2011-2013
- Projekt międzynarodowy współfinansowany MNiSW nr 554/6.PR UE/2008/7
  Infrastruktura do pomiaru obiegu węgla w skali Europy
  realizowany w latach 2007-2011
- Projekt badawczy w ramach VI PR Unii Europejskiej nr 026188
  IMECC – Infrastructure for Measurements of the European Carbon Cycle
  realizowany w latach 2007-2011
- Projekt badawczy MNiSW nr N305 2256 33
  „Ocena wielkości strumieni gazów śladowych na terenie Krakowa z wykorzystaniem pomiarów chromatograficznych i sodarowych."
  realizowany w latach 2007-2009

Jako wykonawca:

- Projekt badawczy w ramach VII PR Unii Europejskiej nr 284274
  INGOS - Integrated non-CO2 Greenhouse gas Observing System
  realizowany w latach 2012-2015
- Projekt badawczy MNiSW nr PBZ-MEiN-3/2/2006
  Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i cieplarnianych.
  realizowany w latach 2007-2010
- Projekt badawczy w ramach VI PR Unii Europejskiej nr 36916
  EUROHYDROS - A European Network for Atmospheric Hydrogen observations and studies
  realizowany w latach 2006-2009
- Projekt międzynarodowy współfinansowany MNiSW nr 296/6. PR UE/2006/7
  Europejska sieć do badań i obserwacji atmosferycznego wodoru
  realizowany w latach 2006-2009
- Projekt badawczy MNiSW nr 3T 09 038 29
  Opracowanie metody pomiaru stężenia wodoru w powietrzu atmosferycznym oraz wyznaczenie jego składu izotopowego
  realizowany w latach 2005-2008
- Projekt badawczy w ramach VI PR Unii Europejskiej nr GOCE-CT-2003-505572
  Carboeurope-IP – Assesment of the European Carbon Balance
  realizowany w latach 2004-2008
- Projekt międzynarodowy współfinansowany MNiSW nr 112E-356/SPB/6.PRUE/DIE 467/2004-2007
  Badanie obiegu węgla w Europie
  realizowany w latach 2004-2008
- Projekt badawczy w ramach VI PR Unii Europejskiej nr EVK2-CT-2002-00175
  Meth-Moniteur - Monitoring metanu na terenie Europy.
  realizowany w latach 2003-2005
- Grant KBN nr 6P 04G 105 20
  Wyznaczenie sezonowej zmienności składowej kontynentalnej stężenia i składu izotopowego atmosferycznego metanu i ditlenku węgla dla rejonu Polski i Europy Środkowej.
  realizowany w latach 2001-2003
- Projekt badawczy w ramach V PR Unii Europejskiej nr EVK1-CT-2000-00065
  PRIMROSE - Process based integrated management of constructed and riverine wetlands for optimal control of wastewater at catchment scale
  realizowany w latach 2001-2003
- Grant KBN nr 9T 12B 009 16
  Wyznaczenie rozkładu przestrzenno-czasowego stężenia i składu izotopowego metanu atmosferycznego w rejonie Polski Południowej.
  zakończony w 2000r.

3.9 Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową

- Nagroda Ministra Środowiska za szczególne osiągnięcia naukowo-badawcze w zakresie ochrony, kształtowania i użytkowania środowiska oraz jego zasobów – 2007
- Nagroda zespołowa rektora AGH III stopnia za działalność naukową – 2011

3.10 Wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach naukowych

W okresie od uzyskania stopnia doktora brałem udział w 33 konferencjach zagranicznych oraz 5 krajowych, na których wygłosiłem 3 referaty zaproszone, 13 prezentacji ustnych oraz byłem autorem, bądź współautorem 21 posterów. Szczegółowa lista wystąpień znajduje się w dodatku 4 w rozdziale C.