












KOMPLEKSOWY SYSTEM MONITORINGU DWUTLENKU WĘGLA W OBSZARACH MIEJSKICH NA PRZYKŁADZIE KRAKOWA

Multi-approach carbon dioxide monitoring system for urban areas: test study from Kraków, Poland

ALINA JASEK-KAMIŃSKA^{1,2*} , PIOTR SEKUŁA^{1,2} , PAWEŁ JAGODA¹ , ALICJA SKIBA¹ ,
JAKUB BARTYZEL¹ , ŁUKASZ CHMURA^{1,2} , MIKITA MASLOUSKI¹ , MICHAŁ GAŁKOWSKI^{1,3} ,
ZBIGNIEW GORCZYCA¹ , JAROSŁAW NĘCKI¹ , MIROŚLAW ZIMNOCH¹ 

Zarys treści. Obszary miejskie stanowią istotne źródło niepewności w oszacowaniach bilansu węgla, spowodowane w głównej mierze przestrzennym i czasowym zróżnicowaniem źródeł jego emisji i pochłaniania. W Zespole Fizyki Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie rozwinięty został wielołątkowy system monitoringu dwutlenku węgla, na który składają się: 1) pomiary stężenia i składu izotopowego; 2) pomiary profili pionowych stężenia połączone z modelowaniem transportu gazu w atmosferze, oraz 3) pomiary strumieni wymiany z atmosferą metodą kowariancji wirów. Zastosowanie różnorodnych metod pomiarowych pozwoliło uzyskać niezależne, wzajemnie uzupełniające się dane dotyczące źródeł CO₂ i mechanizmów jego transportu na obszarach miejskich. W publikacji zaprezentowane zostaną wybrane wyniki badań pilotażowych prowadzonych w Krakowie w roku 2021.

Słowa kluczowe: atmosfera miejska, strumień CO₂, pionowe profile CO₂, radiowęgiel

Abstract. Urban areas contribute a significant uncertainty in carbon balance estimates, mainly due to spatial and temporal differences in emissions from distinct sources. A conglomerate carbon dioxide monitoring system for urban area was developed by Environmental Physics Group at the AGH University of Kraków. The system consists of 1) atmospheric CO₂ concentration and isotopic composition measurements, 2) vertical profiles of CO₂ combined with atmospheric transport modeling, and 3) direct measurements of CO₂ flux to the atmosphere with eddy covariance. Utilizing various measurement methods allowed to obtain independent, complementary data on the CO₂ sources and transport mechanisms in an urban area. The publication presents the pilot studies of the system conducted in Kraków in 2021.

Key words: urban atmosphere, CO₂ flux, CO₂ vertical profiles, radiocarbon

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: jasekkaminska@agh.edu.pl, ORCID: 0000-0001-9936-9913; e-mail: piotr.sekula@imgw.pl, ORCID: 0000-0001-7092-5402; e-mail: pjagoda@agh.edu.pl, ORCID: 0000-0002-2538-6355; e-mail: alicja.skiba@fis.agh.edu.pl, ORCID: 0000-0002-7346-8267; e-mail: jakub.bartyzel@fis.agh.edu.pl, ORCID: 0000-0001-8163-2680; e-mail: lukasz.chmura@fis.agh.edu.pl, ORCID: 0000-0003-4950-4827; e-mail: mikita.maslouski@fis.agh.edu.pl, ORCID: 0009-0003-2089-4996; e-mail: michal.galkowski@fis.agh.edu.pl, ORCID: 0000-0003-1681-3965; e-mail: zbigniew.gorczyca@agh.edu.pl, ORCID: 0000-0002-1643-4589; e-mail: necki@agh.edu.pl, ORCID: 0000-0002-0225-2581; e-mail: zimnoch@agh.edu.pl, ORCID: 0000-0002-0594-9376

² Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Podleśna 61, 01-673 Warszawa

³ Max Planck Institute for Biogeochemistry, Department of Biogeochemical Signals, Hans-Knöll-Straße 10, 07745 Jena, Niemcy

*autor korespondujący

Wstęp

Obszary miejskie stanowią źródło dwutlenku węgla (CO₂) dla atmosfery – szacuje się, że około 71% globalnej emisji tego gazu cieplarnianego pochodzi z obszarów zurbanizowanych (World Energy Outlook 2008). Zgodnie z porozumieniem paryskim przyjętym w 2015 roku jego strony, w tym wszystkie państwa Unii Europejskiej, co pięć lat zobowiązane są do przedstawienia zestawienia emisji CO₂ z podziałem na poszczególne kategorie źródeł (ONZ 2015). Istotną wadą takiego oszacowania jest możliwość nieuwzględnienia źródeł, które nie zostały ujęte w raportowanych zestawieniach. Do weryfikacji wyników tego oszacowania wykorzystywana jest niekiedy metoda alternatywna, polegająca na wykonaniu pomiaru wartości emisji CO₂ do atmosfery a następnie rozdzieleniu jej na poszczególne źródła. Bezpośredni pomiar usuwa problem pominięcia nieuwzględnionych w raportach emisji, ale z drugiej strony dostarcza jedynie wartość sumaryczną bez ustalenia wkładu poszczególnych źródeł. Uzupełnienie pomiarów dodatkowymi danymi statystycznymi (Järvi i in. 2012; Stagakis i in. 2019) lub wykorzystanie izotopów (Kuc i in. 2003; Jasek i in. 2014) pozwala na dokonanie rozdziału składowych emisji przynajmniej na biogeniczną i antropogeniczną. Numeryczne modele transportu w atmosferze pozwalają natomiast zidentyfikować konkretne źródła obserwowanych wysokich wartości stężenia (Brunner i in. 2023).

Tereny zurbanizowane są tematem licznych badań prowadzonych w miastach takich, jak Baltimore (Crawford i in. 2011), Helsinki (Järvi i in. 2012), Londyn (Björkegren, Grimmond 2018), Indianapolis (Turbnbull i in. 2019), Heraklion (Stagakis i in. 2019), Wiedeń (Matthews, Schume 2022), a w Polsce Łódź (Pawlak i in. 2011), Wrocław (Górka, Lewicka-Szczebak 2013), Kraków (Kuc i in. 2003; Zimnoch i in. 2010, Jasek i in. 2014; Jasek-Kamińska i in. 2020). Obserwowane w mieście stężenie CO₂ jest zauważalnie wyższe niż w powietrzu znajdującym się ponad warstwą graniczną (tak zwane tło atmosferyczne), a obecność biosfery wprowadza dodatkowe strumienie CO₂ do atmosfery związane z fotosyntezą (strumień o znaku ujemnym, skierowany ku powierzchni) i respiracją (rys. 1A). Stężenie dwutlenku węgla w atmosferze miejskiej posiada więc trzy podstawowe składowe (rys. 1C):

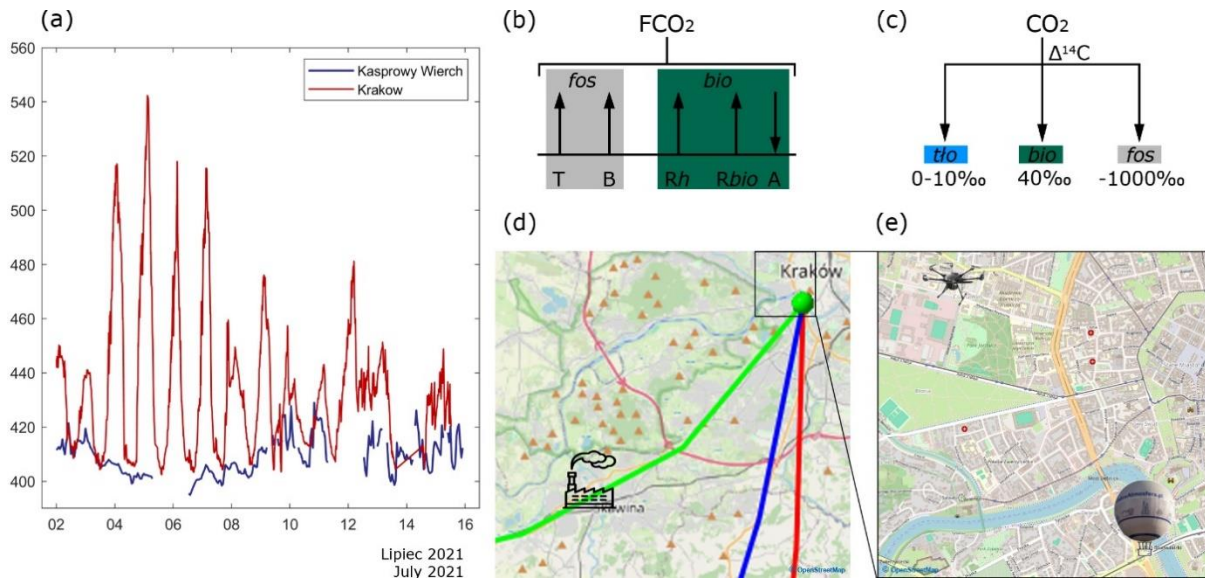
$$\text{CO}_2 = \text{CO}_{2\text{tło}} + \text{CO}_{2\text{bio}} + \text{CO}_{2\text{fos}} \quad (1)$$

gdzie lewa strona równania to wartość stężenia CO₂ mierzona w atmosferze, a poszczególne indeksy przy stężeniu po prawej stronie równania: „tło” – bez domieszek antropogenicznych i biogenicznych (tło atmosferyczne); „bio” – domieszka biogeniczna (suma CO₂ z oddychania wszystkich organizmów żywych, w tym ludzi, pomniejszona o ilość CO₂ zasymilowaną w procesie fotosyntezy (Zazzeri i in. 2023); „fos” – domieszka pochodząca ze spalania paliw kopalnych. Rozdzielenie poszczególnych składowych w równaniu 1 jest możliwe za pomocą pomiaru zawartości radiowęgla w atmosferycznym CO₂ w mieście i w tle regionalnym oraz wykorzystaniu izotopowego bilansu masy (Kuc i in. 2007). W przypadku Krakowa wartość przyjmowana za tło atmosferyczne utożsamiana jest ze stężeniem mierzonym w wysokogórskim obserwatorium meteorologicznym na Kasprovym Wierchu (Kuc i in. 2007; Zimnoch i in. 2012). Warto zauważyć, że przy tak przyjętej definicji tła regionalnego nie wyznaczamy dokładnego obszaru, z którego pochodzą domieszki CO_{2bio} i CO_{2fos}, a jedynie definiujemy je jako pochodzące z obszaru napływowego kontynentalnej Europy.

Obszar miejski jest scharakteryzowany przez różnorodność źródeł i ich niejednorodne rozmieszczenie w przestrzeni (rys. 1B). Każde z tych źródeł charakteryzuje z kolei odmienna zmienność czasowa. Bilans strumieni CO₂ z terenu zurbanizowanego można zapisać następująco:

$$\text{FCO}_2 = \text{T} + \text{B} + \text{R}_h + (\text{R}_{\text{bio}} - \text{A}) \quad (2)$$

gdzie FCO₂ to całkowity strumień netto CO₂ z rozważanego obszaru miasta, a prawa strona równania stanowi sumę wszystkich źródeł i pochłaniania na tym obszarze: emisji ze spalania paliw kopalnych w transporcie kołowym (T), w budynkach (B), respirację mieszkańców (R_h) i roślinności (R_{bio}) oraz asymilację w procesie fotosyntezy (A). Asymilacja fotosyntetyczna stanowi jedyny proces usuwający CO₂ z atmosfery. Powyższy bilans pozostaje prawdziwy przy założeniu braku źródeł przemysłowych (np. elektrociepłowni) w rozważanym obszarze miasta. Ponieważ strumień z definicji jest wyrażeniem pionowego transportu, powyższy bilans emisji nie bierze pod uwagę adwekcji CO₂. Dwutlenek węgla może zostać przetransportowany w badany obszar źródłowy ze źródeł, które się weń nie znajdują, na przykład z podmiejskiej elektrociepłowni. Pomiary strumienia CO₂ netto do atmosfery wykonywane są za pomocą metody kowariancji wirów (Burba 2022).



Rys 1. Elementy składowe systemu monitoringu CO₂ w atmosferze miejskiej

A – stężenie CO₂ w Krakowie i na Kasprowym Wierchu w lipcu 2021

B – schemat bilansu miejskich strumieni CO₂ z i do atmosfery (równanie 2)

C – schemat rozdziału atmosferycznego CO₂ w oparciu o wartość sygnatury izotopowej ($\Delta^{14}\text{C}$) radiowęglu na składowe tła (CO_{2tlo}; pomiar wykonywany na Kasprowym Wierchu), biogeniczną (CO_{2bio}; Zazzeri i in. 2023) i pochodzącą ze spalania paliw kopalnych (CO_{2fos}; Kuc i in. 2007) (równanie 1)

D – trajektorie wsteczne mas powietrza z modelu HYSPLIT wraz z zaznaczoną lokalizacją elektrociepłowni

E – lokalizacja pomiarów pionowych profili stężenia za pomocą balonu i drona

Urban CO₂ monitoring system elements

A – CO₂ concentration in Kraków and at the background station Kasprowy Wierch in July 2021

B – CO₂ flux to the atmosphere components

Explanations: T – transportation, B – buildings, Rh – human respiration, Rbio – respiration of biosphere, A – photosynthetic assimilation of CO₂

C – radiocarbon mass balance decomposition of atmospheric CO₂ in Kraków into background (CO_{2tlo}; measured at Kasprowy Wierch), biogenic (CO_{2bio}; Zazzeri *et al.* 2023) and fossil (CO_{2fos}; Kuc *et al.* 2007) components

D – HYSPLIT backward trajectories with the power plant location marked

E – balloon and UAV vertical CO₂ profiles measurement locations

Wyemitowany przez punktowe źródło dwutlenek węgla jest transportowany w polu wiatru i jednocześnie ulega dyspersji. Przyrządy pomiarowe umieszczone po zawietrznej są w stanie wykryć taką smugę nawet kilkadziesiąt kilometrów od silnego źródła (Brunner i in. 2023). Ponieważ źródła przemysłowe CO₂ zazwyczaj znajdują się ponad gruntem, a ponadto w trójwymiarowym polu wiatru smuga ulega dyspersji, dopiero pomiar pionowego profilu stężenia w lokalizacji zawietrznej od źródła – i to jedynie w warunkach wysokiej stabilności atmosfery – pozwala na jej wykrycie.

Kompleksowość zaprojektowanego systemu monitoringu CO₂ polega na jego wielowątkowości wynikającej z połączenia znanych metod pomiarowych. Każda składowa systemu wnosi nową informację o dwutlenku węgla w atmosferze miasta:

- wynik pomiaru strumienia CO₂ metodą kowariancji wirów ilościowo określa wielkość lo-

kalnej emisji CO₂ netto do atmosfery (por. równanie 2, rys. 1A);

- pomiary składu izotopowego pozwalają określić udział poszczególnych rodzajów źródeł w badanym CO₂ (por. równanie 1, rys. 1C);
- pionowy profil stężenia w połączeniu z analizą trajektorii wstecznych mas powietrza (rys. 1D) pozwala wykryć adwekcję dwutlenku węgla nad miasto, a w szczególnych przypadkach wskazać lokalizację jego źródła.

Każdy z wymienionych elementów systemu wprowadza nową informację o dwutlenku węgla w atmosferze terenu zurbanizowanego; uzupełniają się wzajemnie, tworząc holistyczny obraz miejskiego bilansu węgla. Niniejsza publikacja ma na celu zobrazowanie możliwości takiego systemu obserwacyjnego. Przedstawione zostaną przykładowe wyniki kampanii pomiarowych prowadzonych w roku 2021 w Krakowie w ramach projektu CoCO₂ (*Prototype System for a Coperni-*

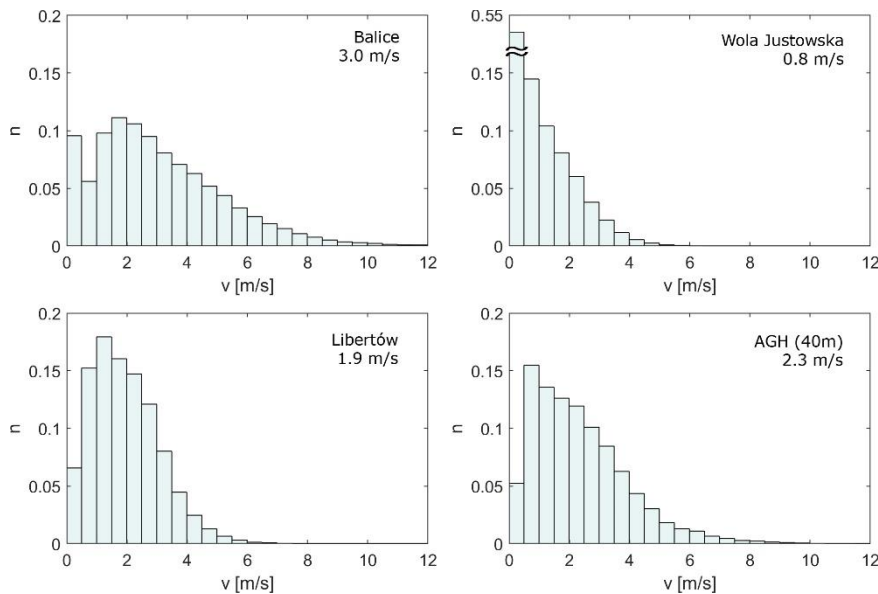
cus CO₂ Service). Wyniki pomiarów strumienia netto CO₂, składu izotopowego oraz profili pionowych stężenia prowadzonych w Krakowie w ramach projektu zamieszczone zostaną w poświęconych odpowiedniej tematyce publikacjach.

Obszar badań

Kraków z powierzchnią 327 km² oraz z 804 tysiącami mieszkańców stanowi drugie co do wielkości miasto w Polsce (US w Krakowie 2023). Położony jest w dolinie Wisły, która przebiega tu równoleżnikowo pomiędzy wzniesieniem Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, osiagającym na północ od miasta wysokość 300–400 m n.p.m., oraz Pogórzem Wielickim na południu, również sięgającym wysokości 300–400 m n.p.m. Przy wzniesieniu terenu wynoszącym w centrum Krakowa około 200 m n.p.m. względna głębokość doliny Wisły w tym obszarze zawiera się w przedziale 100–200 m. Topografia terenu determinuje w Krakowie główny kierunek przepływu mas powietrza, ale również, w połączeniu ze zwiększoną szorstkością terenu zurbanizowanego, ogranicza przewietrzanie miasta. Średnia prędkość wiatru w roku 2021 na stacji synoptycznej w Krakowie-Balicach wyniosła 3,0 m/s, wahając się pomiędzy ciszą wiatrową (prędkość wiatru od 0 m/s do 0,5 m/s) występującą w 9,6% czasu (rys. 2), a wartością 14,1 m/s, która została zanotowana dwukrotnie: 4.02. i 2.05., za każdym razem podczas przemiesz-

czania się przez Polskę ośrodka niżowego. Na stacji zlokalizowanej bliżej centrum miasta, w obszarze gęściej zabudowanym (Wola Justowska) cisza wiatrowa występowała w 53% czasu. W Libertowie, który znajduje się na najbliższych miastu wzniesieniach Pogórza Wielickiego na wysokości 318 m n.p.m., cisza występowała w 6,5% czasu, porównywalnie z AGH (5,2%), gdzie pomiar wykonywany jest na wysokości 40 m nad gruntem (rys. 2).

Stanowisko pomiarów stężenia i składu izotopowego dwutlenku węgla oraz jego strumienia do atmosfery mieści się na terenie Akademii Górniczo-Hutniczej, około 2 km na zachód od ścisłego centrum miasta. Na dachu budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej umieszczony został maszt kratownicowy, gdzie na wysokości 40,2 m n.p.g. zainstalowano wiatromierz i analizator stężenia CO₂ służące do pomiarów strumieni metodą kowariancji wirów. W tej samej lokalizacji, u podnóża masztu, umiejscowiony został punkt poboru prób powietrza do pomiarów składu izotopowego. Pomiarzy profili pionowych stężenia CO₂ wykonane zostały w dwóch lokalizacjach w zależności od zastosowanej metody: AGH, z punktem startu przed budynkiem Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej w przypadku pomiarów wykonywanych za pomocą bezzałogowego statku powietrznego (drona), oraz balon widokowy w ścisłym centrum miasta, w bezpośrednim sąsiedztwie rzeki Wisły.



Rys. 2. Znormalizowane histogramy prędkości wiatru (v) w 2021 roku dla stacji pomiarowych w Krakowie i na jego obrzeżach

Podano także wartość średniej prędkości w roku 2021 (dane IMGW-PIB i AGH)

Wind speed (v) normalised histograms for stations located in and on the outskirts of Kraków in 2021
Annual mean wind speed given for each location (data from IMWM-NRI and AGH University of Kraków)

Metody

Przedstawione w niniejszej publikacji dane zostały zebrane podczas kampanii pomiarowych prowadzonych w lipcu i grudniu 2021 roku, dzięki którym możliwy był ilościowy opis zmienności dobowej dynamiki CO₂ w atmosferze Krakowa. Strumień CO₂ mierzono w sposób ciągły z rozdzielczością czasową pół godziny; próby powietrza do pomiarów składu izotopowego węgla w CO₂ pobierano co cztery godziny; pomiar stężenia CO₂ w profilu pionowym wykonywany był przez analizator o rozdzielczości czasowej jednej sekundy. Loty wykonywano co godzinę lub częściej, aby wychwycić dobowe zmiany wysokości warstwy granicznej oraz potencjalne smugi adwekcji gazu ponad warstwą graniczną. W kolejnych akapitach pokrótce przedstawione zostaną poszczególne metodologie pomiarowe.

Metoda kowariancji wirów stosowana jest powszechnie do pomiarów strumieni energii i masy w różnych typach ekosystemów w każdym klimacie (Pastorello i in. 2020). Pomimo szeregu założeń teoretycznych, których spełnienie w terenie zurbanizowanym nie zawsze jest możliwe, jest wykorzystywana z powodzeniem również w miastach (Pawlak i in. 2011; Feigenwinter i in. 2012; Nordbo i in. 2012; Matthews, Schume 2022). Strumień CO₂ stanowi kowariancję fluktuacji pionowej prędkości wiatru i stężenia, stąd do jego pomiaru wymagane są ultraszybkie czujniki obu wielkości (Burba 2022). W Krakowie pomiary strumienia CO₂ do atmosfery tą metodą prowadzone są od roku 2021. Na wysokości 40,2 m n.p.g. zainstalowany jest anemometr soniczny WindMaster (Gill Instruments Limited, Lyvington, Wielka Brytania) oraz czujnik CO₂/H₂O LI-7500DS (LI-COR Biosciences, Lincoln, USA). Przyrządy z częstotliwością 10 Hz wykonują pomiary trzech składowych wektora prędkości wiatru oraz stężenia CO₂. Strumień CO₂ obliczany jest w półgodzinnych odcinkach czasowych z zastosowaniem niezbędnych przeliczeń i poprawek (Burba 2022) za pomocą dostarczonego przez producenta oprogramowania EddyPro 7.0.9, a następnie poddawany rygorystycznej analizie jakościowej (Mauder, Foken 2006; Papale i in. 2006).

Węgiel występuje w środowisku naturalnym w postaci trzech izotopów: najbardziej rozpowszechnionego węgla ¹²C, którego jądro składa się z 6 protonów i 6 neutronów, węgla ¹³C, posiadającego jeden dodatkowy neutron, oraz ¹⁴C (tzw. radiowęgiel), którego jądro zawiera 8 neutronów.

Radiowęgiel jest niestabilny – ulega spontanicznemu rozpadowi promieniotwórczemu z czasem połowicznego zaniku 5730 lat. Zawartość radiowęgla w środowisku jest śladowa – z reguły abundancja cięższego izotopu pierwiastka jest znacznie mniejsza od abundancji lżejszego, a w przypadku ¹⁴C dodatkowo maleje z czasem w wyniku rozpadu promieniotwórczego. Innymi słowy, w próbce, w której początkowo znajdowała się pewna ilość radiowęgla, po 10 czasach połowicznego zaniku, czyli po 57 tysiącach lat znajdzie się mniej niż 0,1% jego początkowej ilości. Dlatego w paliwach kopalnych, których wiek liczony jest w skali milionów a nawet miliardów lat, zawartość radiowęgla jest tak mała, że znajduje się poniżej progu wykrywalności przyrządów pomiarowych. Dwutlenek węgla, który powstaje w wyniku ich spalania również jest zubożony w ¹⁴C w porównaniu z tym, który został wyemitowany do atmosfery, na przykład w procesie oddychania. Wykorzystując izotopowy bilans masy w atmosferycznym CO₂ oraz zakładając sygnatury izotopowe poszczególnych źródeł (rys. 1), można jednoznacznie określić, jaka ilość CO₂ w badanej próbce powietrza pochodzi ze spalania paliw kopalnych (Kuc i in. 2007; Zimnoch i in. 2012). Sygnatury Δ¹⁴C poszczególnych źródeł CO₂ zostały przyjęte zgodnie z definicją (fos), zgodnie z literaturą (bio) lub zmierzone (powietrze w Krakowie oraz „tło”). Pobór prób powietrza do trzylitrowych szklanych kulet odbywał się w sposób zautomatyzowany za pomocą zaprojektowanego i zbudowanego w Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH próbnika wyposażonego w osuszacz i pompkę. Z kolei próbki reprezentujące stężenie CO₂ tło, a więc stężenie tła atmosferycznego, pobierane były w Wysokogórskim Obserwatorium Meteorologicznym na Kasprowym Wierchu za pomocą metody bazującej na sorpcji CO₂ na sitach molekularnych (Kuc i in. 2007). Pomiar radiowęgla w próbkach zebranych w czasie kampanii pomiarowych wykonywany był za pomocą akceleratorowego spektrometru masowego (AMS), model 1,5 SDH-Pelletron „Compact Carbon AMS” w Poznańskim Laboratorium Radiowęglowym (Goslar i in. 2004). Przed analizami za pomocą spektrometrii mas przeprowadzono ekstrakcję CO₂ z pobranych wcześniej próbek powietrza za pomocą dedykowanej linii ekstrakcyjnej w WFiIS AGH.

Pomiary stężenia CO₂ w pionowym profilu atmosfery wykonano za pomocą spektrometru laserowego Picarro G2311f (Picarro Inc., Santa Clara, Kalifornia, USA), wykorzystującego optyczne właściwości gazów do precyzyjnego po-

miaru ich stężenia. W przypadku lotów balonem analizator wraz z akumulatorem i czujnikami meteo umieszczano w koszu balonu, który przemieszczał się w górę i w dół zakotwiczony do podłoża. Pomiary parametrów meteorologicznych wykonywane były za pomocą czujników: termopara typu T (temperatura), BME280 (Bosch Sensortec GmbH, Reutlingen, Niemcy; ciśnienie, wilgotność, temperatura), a do ustalenia lokalizacji przestrzennej systemu wykorzystano urządzenie (GPS) NEO-7 GNSS (u-blox AG, Thalwil, Szwajcaria). Rozmiary układu pomiarowego wykluczyły jego instalację na dronie, przymocowano więc do niego rurkę o długości całkowitej 200 m, której drugi koniec połączony był z analizatorem stężenia umiejscowionym w laboratorium. Czujniki meteorologiczne i GPS zostały umieszczone bezpośrednio na dronie (rys. 1D). Maksymalny zasięg pionowy lotów dronem wyniósł 100 m n.p.g., lotów balonem – 270 m n.p.g.

Trajektorie wsteczne mas powietrza na różnych wysokościach nad poziomem gruntu można wyznaczyć za pomocą dowolnego numerycznego modelu transportu w atmosferze o rozdzielczości przestrzennej i czasowej ograniczonej jedynie możliwościami obliczeniowymi. Ewaluacja numerycznych modeli transportu ma miejsce poprzez wykonanie faktycznych pomiarów (Brunner i in. 2023). Do obliczenia trajektorii wstecznych dla smugi przedstawionej w niniejszej publikacji posłużono się modelem HYSPLIT (NOAA) bazującym na modelu GFS (*Global Forecasting System*) o rozmiarze siatki 0,25 stopnia (rys. 1D). Ten powszechnie stosowany model transportu i dyspersji pozwala określić pochodzenie mas powietrza, ale także wskazać prawdopodobną lokalizację źródeł oraz obszar depozycji zanieczyszczeń powietrza, takich jak: pierwiastki promieniotwórcze, pył wulkaniczny, dym z pożarów, pył pustynny i inne (Stein i in. 2015).

Wyniki

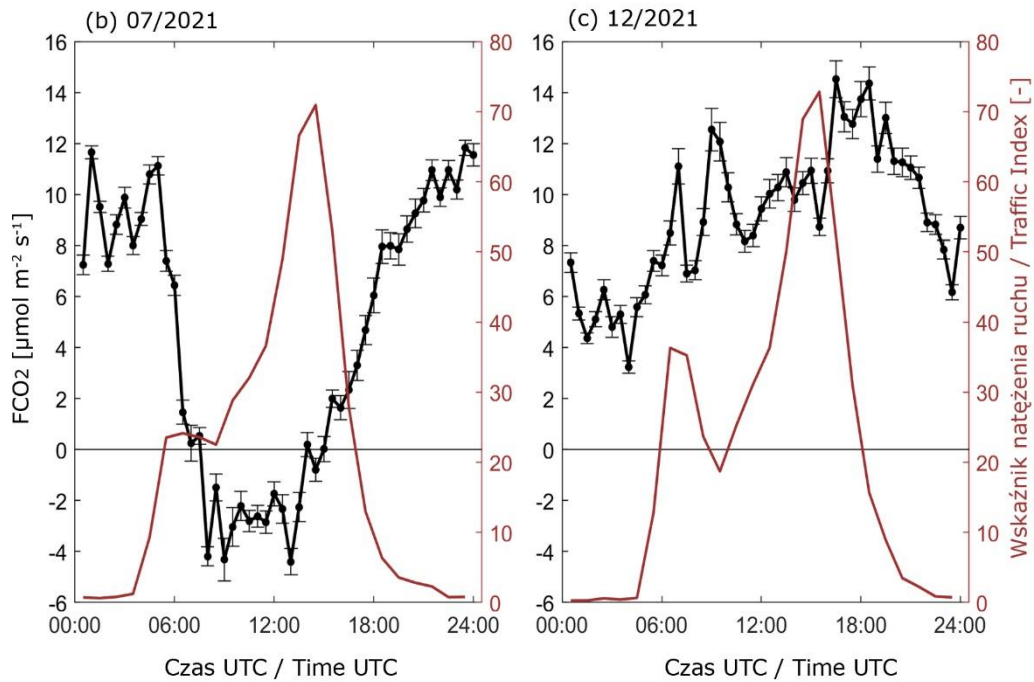
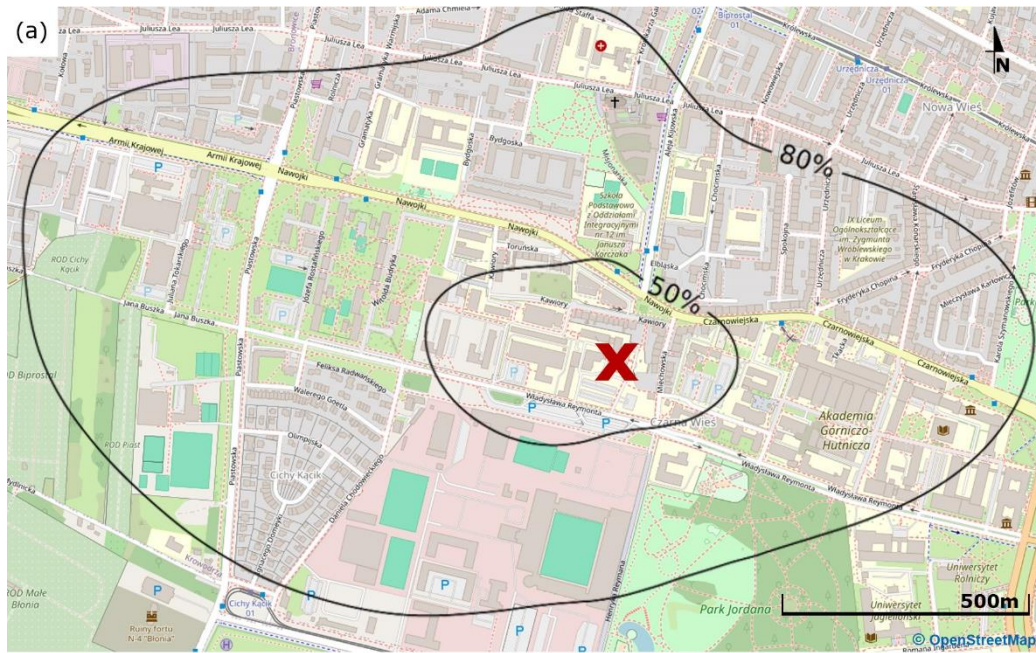
W obszarze źródłowym pomiarów strumienia netto CO₂ (Kljun i in. 2004; Fortuniak 2009; Burba 2022) zlokalizowane są różnorodne źródła CO₂, zarówno punktowe (pojedyncze budynki), liniowe (ulice), jak i obszarowe (tereny zielone), nie ma natomiast źródeł przemysłowych (rys. 3A). Bilans strumieni dla tego obszaru można opisać za pomocą równania 2. Obszar, z którego pochodzi 80% mierzonego strumienia, pokryty jest w 61% zielenią, w 16% zabudowaniami, w 23% powierzchnią nieprzepuszczalną, do której zaliczają

się jezdnie, chodniki, parkingi (Gmina Miejska Kraków 2023). Można zatem spodziewać się, że strumienie netto biosferycznego CO₂ ($R_{\text{bio}} - A$) będą miały znaczący udział w całkowitym bilansie emisji tego gazu.

Na rysunku 3 przedstawiono średni dobowy przebieg strumienia CO₂ zmierzonego w lipcu i grudniu 2021. Zauważalne są różnice pomiędzy sezonem ciepłym i chłodnym. Latem obserwowana jest większa amplituda zmienności dobowej strumieni netto CO₂ z wartościami maksymalnymi występującymi nocą oraz minimum w ciągu dnia osiągającym wartości ujemne (pochlaniające netto) (rys. 3B). Zimą ujemne wartości strumienia były rejestrowane rzadko. Amplituda zmienności dobowej była mniejsza niż latem, a w przebiegu czasowym niższe wartości strumienia CO₂ obserwowano w nocy. Ponadto w godzinach porannych (między 06:00 a 08:00 UTC) i później ponownie pod wieczór (w godzinach 16:00–18:00 UTC) rejestrowano krótkotrwały wzrost wartości strumienia CO₂ (rys. 3C). Podobnego efektu w lipcu nie zaobserwowano (rys. 3B). Poranny wzrost strumienia CO₂ pokrywał się czasowo ze wzrostem natężenia ruchu kołowego w godzinach szczytu komunikacyjnego, ale wieczorny wystąpił już po popołudniowych godzinach szczytu (wskaźnik natężenia ruchu obliczony został na podstawie odpowiedniej warstwy mapy Google w obszarze obejmującym centrum Krakowa za pomocą algorytmu Traffic Index; Bastea 2023).

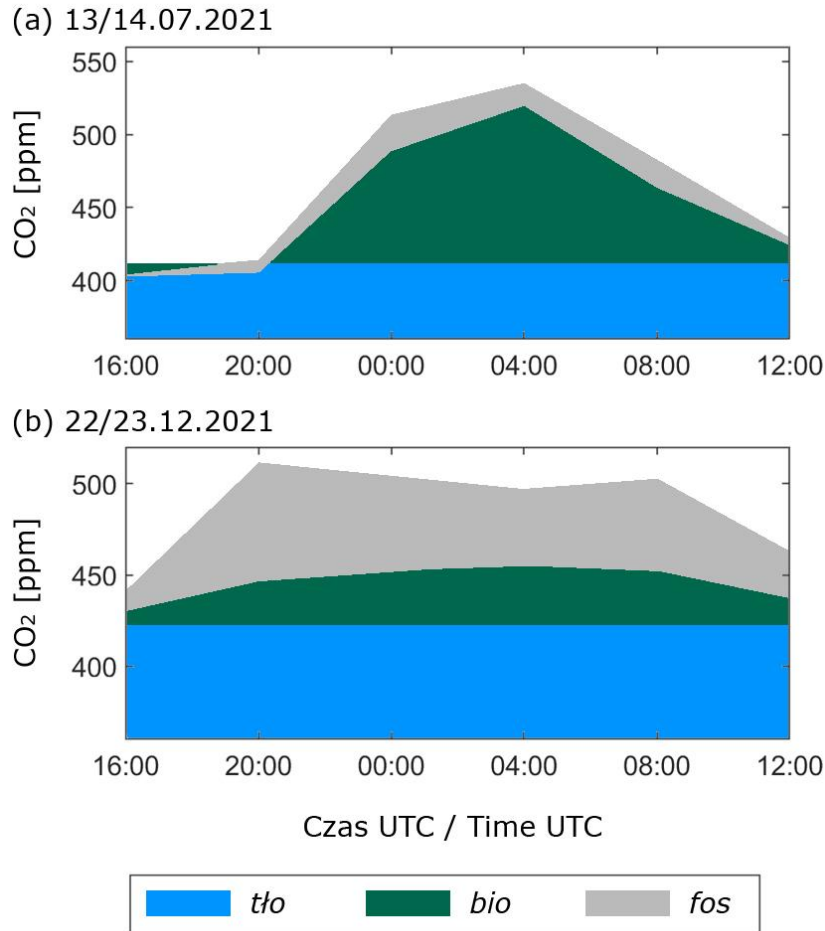
Wartość średnia strumienia w lipcu wyniosła $4,40 \pm 0,80 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ z odchyleniem standardowym średniej będącym konsekwencją dużej amplitudy dobowej. W grudniu wartość średnia strumienia była większa i wyniosła $9,16 \pm 0,41 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; mniejsze odchylenie standardowe jest wynikiem mniejszej amplitudy dobowej FCO₂. Różnica wartości średnich strumienia pomiędzy grudniem i lipcem wyniosła $4,76 \pm 0,89 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ i jest istotna statystycznie (wartości średnie strumieni CO₂ osiągają zgodność przy poziomie istotności odpowiadającym 5,4 odchylenia standardowego).

Podobnie jak w przypadku strumienia CO₂, dobowy przebieg stężenia dwutlenku węgla w atmosferze Krakowa był odmienny w sezonie ciepłym i chłodnym. W lipcu rejestrowano wyraźniej większą amplitudę dobową: w ciągu dnia stężenie CO₂ znacząco malało, osiągając wartości nawet poniżej tła atmosferycznego, wieczorem następował wzrost aż po maksimum około świtu. Izotopowy bilans masy wskazuje na zdecydowaną przewagę w tym okresie roku dwutlenku węgla pochodzącego z biosfery nad antropogenicznym



Rys. 3. A – Obszar źródłowy strumienia CO₂, sumaryczny dla chwiejnej i stabilnej stratyfikacji atmosfery (Kljun i in. 2004) na poziomie 50% i 80%, zaznaczono także lokalizację punktu pomiarowego
 B – średni dobowy przebieg czasowy strumienia CO₂ w lipcu 2021
 C – średni dobowy przebieg czasowy strumienia CO₂ w grudniu 2021
 Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe średniej, kolorem czerwonym zaznaczono średnią dobową zmienność wskaźnika natężenia ruchu w każdym z miesięcy (Bastea 2023)

A – FCO₂ source area (Kljun *et al.* 2004) for all non-neutral atmospheric conditions with measurement site location marked 'x'
 B – mean diurnal FCO₂ in July 2021
 C – mean diurnal FCO₂ in December 2021
 Error bars indicate standard deviation of the mean value; red line denotes Traffic Index (Bastea 2023) diurnal variation in each month



Rys. 4. Dobowa zmienność stężenia dwutlenku węgla w Krakowie latem (A) i zimą (B) z podziałem na składowe za pomocą izotopowego bilansu masy: tło (tło), biogeniczną (bio) i antropogeniczną (fos) (por. rys. 1C; równanie 1)

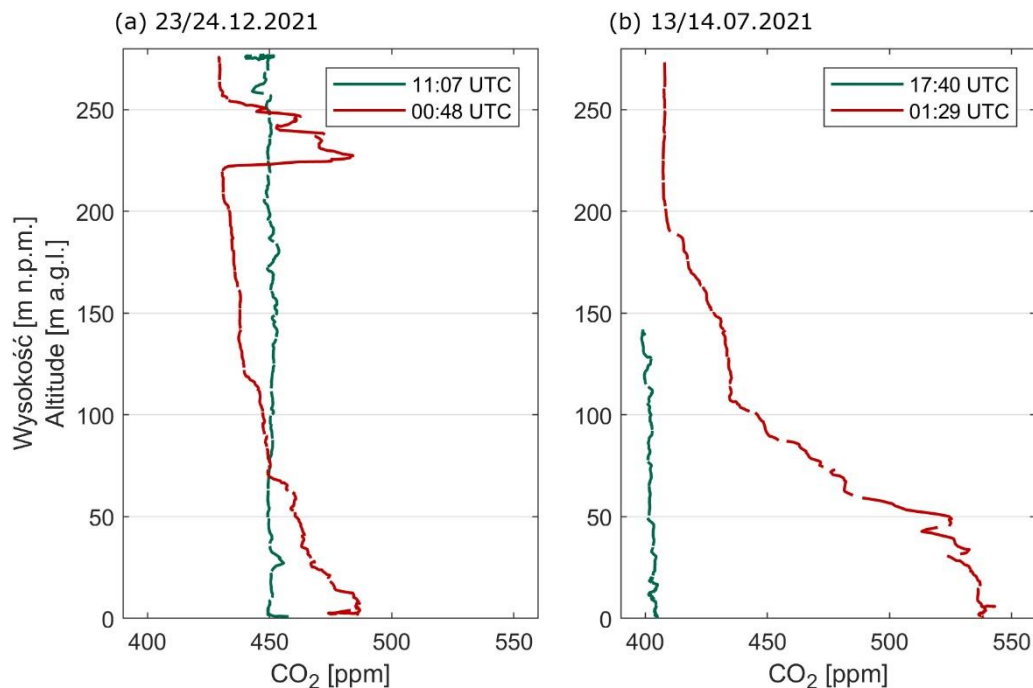
Diurnal CO₂ variability in summer (A) and winter (B) divided into background (tło), biogenic (bio), and anthropogenic (fos) components with isotope mass balance (see Fig. 1C; Eq. 1)

(rys. 4A). W grudniu składowa biogeniczna była zauważalnie mniejsza, a emisje antropogeniczne miały znacznie większy udział w domieszce CO₂ ponad wartość tła. Wieczorem (17:00 UTC) oraz rano (08:00 UTC), podobnie jak w przypadku strumienia, notowano w grudniu wzrost stężenia CO₂, a izotopowy bilans masy wskazał jego pochodzenie ze spalania paliw kopalnych (rys. 4B).

Dobowa zmienność pionowego profilu CO₂ w Krakowie miała podobny przebieg w sezonie chłodnym i ciepłym. W dzień nie obserwowano zmiany stężenia z wysokością, a różnica pomiędzy latem i zimą objawiła się wyłącznie jako zmiana jego wartości, wyższej zimą niż latem (krzywe zielone na rys. 5). W nocy stężenie CO₂ przy ziemi wzrastało w porównaniu z wartością notowaną za dnia, a następnie malało z wysokością (krzywe czerwone na rys. 5). W miejscu,

gdzie gradient stężenia z wysokością osiągał minimum, można było zaobserwować górną granicę przyziemnej warstwy granicznej (zimą na wysokości około 70 m n.p.g., latem na wysokości około 110 m n.p.g.).

Zimą na wysokości około 230 m w nocy (rys. 5A) zaobserwowano wzrost stężenia wskazujący na obecność smugi CO₂ na tej wysokości. W celu lokalizacji źródła rejestrowanego CO₂ obliczono trajektorie wsteczne mas powietrza docierającego do miejsca prowadzonych pomiarów na wysokości 230 m n.p.g. w czasie obserwacji smugi. Powietrze napływało przeważnie z kierunków południowych, ale także z południowego zachodu. W tym kierunku w odległości 12 km od punktu wykonywania pomiarów (balonu widokowego) znajduje się elektrociepłownia Skawina (rys. 1D).



Rys. 5. Przykładowe pionowe profile stężenia CO₂ w dzień (kolor zielony) i w nocy (kolor czerwony) zimą (A) i latem (B) 2021 roku

Example vertical profiles of CO₂ during daytime (green) and nighttime (red) in winter (A) and summer (B) of 2021

Dyskusja

Bilans dwutlenku węgla w atmosferze miejskiej różni się pomiędzy sezonem ciepłym i chłodnym. Jest to konsekwencja sezonowej zmienności emisji CO₂ z poszczególnych źródeł w obszarze miasta. W sezonie wegetacyjnym dominującym elementem wpływającym na stężenie CO₂ w atmosferze jest aktywność biosfery, przede wszystkim roślinności. W lipcu obserwowano w dzień spadek stężenia CO₂ nawet poniżej wartości tła atmosferycznego (rys. 1A; rys. 4A) w wyniku asymilacji fotosyntetycznej; obserwowane w ciągu dnia ujemne wartości strumienia netto do atmosfery jednoznacznie wskazały dominację tego jedynego w obszarze źródłowym procesu (równanie 2) usuwającego CO₂ z atmosfery (rys. 3B). Nocą następował wyraźny wzrost stężenia CO₂ w wyniku połączenia dwóch przyczyn: 1) ustania procesu fotosyntezy, czyli jedynego mechanizmu usuwania CO₂ z warstwy przyziemnej (równanie 2), oraz 2) zaprzestania pionowego mieszania atmosfery i w konsekwencji akumulacji emitowanego z pozostałych źródeł CO₂ wewnątrz nocnej warstwy granicznej (rys. 5B). Nocny wzrost stężenia CO₂ latem (rys. 4A) pochodził w głównej mierze ze

źródeł biogenicznych – został on uwolniony do atmosfery w procesie respiracji roślin, gleby oraz innych organizmów żywych (w tym ludzi). Zimą aktywność biosfery maleje, a procesy fotosyntezy i respiracji ulegają ograniczeniu. W Krakowie nie zaobserwowano całkowitego ich zahamowania – w grudniu rejestrowano nieliczne ujemne wartości strumienia w ciągu dnia (rys. 3C), a w obserwowanym stężeniu istniała składowa biogeniczna, choć w znacznie mniejszej ilości niż latem (rys. 4B).

Antropogeniczna składowa dwutlenku węgla w Krakowie stała się wyraźnie widoczna poza sezonem wegetacyjnym, kiedy strumień netto biosfery (emisja w procesach respiracji oraz pochłanianie w wyniku fotosyntezy) przestawał dominować pozostałe strumienie CO₂ do atmosfery. Zarówno strumień (rys. 3C), jak i stężenie (rys. 4B) dwutlenku węgla zimą miały wyższe wartości bezwzględne niż latem, a w domieszce stężenia ponad wartość tła atmosferycznego zdecydowanie przeważał CO₂ pochodzący ze spalania paliw kopalnych (rys. 4B). Rano obserwowano krótkotrwały wzrost stężenia i jednocześnie większe wartości strumienia związane z transportem kołowym podczas porannych godzin szczytu komunikacyjnego (rys. 3C). W lipcu poranne godziny

szczytu charakteryzowało mniejsze natężenie ruchu niż zimą ze względu na trwający sezon wakacyjny (rys. 3A). Emisje związane z ruchem kołowym są więc niewielkie w porównaniu z zimą i dodatkowo maskowane są przez aktywność biosfery. W zimie popołudniowe zwiększenie strumienia CO₂ oraz będący jego konsekwencją wzrost stężenia w atmosferze nie jest skorelowany czasowo z godzinami szczytu. Analiza izotopowa wskazuje, że ten dwutlenek węgla pochodzi ze spalania paliw kopalnych (rys. 4B). Jeżeli założyć niezmienną wartość strumienia CO₂ z respiracji mieszkańców R_h w lipcu i grudniu, z bilansu strumieni (równanie 2) wynika, że wieczorny wzrost stężenia CO₂ w atmosferze ma swoje źródło w emisjach z budynków. Hipotezę wspiera fakt, że w bezpośrednim otoczeniu punktu pomiarowego znajdują się liczne kamienice ogrzewane gazem ziemnym.

Na zmiany stężenia CO₂ w pionowym profilu atmosfery miejskiej wpływają procesy emisji i pochłaniania zachodzące na powierzchni ziemi, ale istotne są także mechanizmy pionowego i poziomego transportu. W ciągu dnia nagrzewanie powierzchni przez promienie słoneczne generuje siły wyporu w atmosferze, dzięki czemu dobrze wymieszana warstwa graniczna sięga wysoko, ponad możliwości pomiarowe profili pionowych (tzw. równowaga chwiejna), a stężenie CO₂ nie zmienia się z wysokością (rys. 5, krzywe zielone). W nocy w wyniku radiacyjnego wychłodzenia powierzchni pionowy transport zostaje zredukowany i tworzy się stabilna nocna warstwa graniczna, wewnątrz której zatrzymane są zanieczyszczenia i gazy wyemitowane na powierzchni (rys. 5, krzywe czerwone). Zaobserwowana wysokość nocnej warstwy granicznej znajdująca się na około 100 m nad gruntem była porównywalna ze względną głębokością Doliny Wisły (100–200 m w zależności od obszaru). Na większej wysokości dwutlenek węgla jest transportowany poprzez adwekcję. Zaobserwowana w czasie grudniowej kampanii pomiarowej na wysokości 230 m n.p.g. smuga CO₂ pochodziła z elektrociepłowni znajdującej się w odległości 12 km od miejsca prowadzenia pomiarów (rys. 1D; rys. 5A).

Podsumowanie

Bilans dwutlenku węgla w atmosferze miejskiej jest dynamiczny i inaczej prezentuje się w zależności od sezonu. W cieplej porze roku dominującym elementem jest aktywność wegetacji, której

cykl dobowy ogranicza wpływ zmienności pozostałych źródeł emisji na przebieg wartości strumienia CO₂ obserwowany w mieście. Średnia wartość strumienia CO₂ do atmosfery mierzona latem w Krakowie ($4,40 \pm 0,80 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) była dwukrotnie niższa niż zimą ($9,16 \pm 0,41 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), w konsekwencji obserwowane różnice stężenia CO₂ sięgały około 50 ppm. Duża wartość odchylenia standardowego średniej mierzonego na przestrzeni doby strumienia obrazuje jego dobową amplitudę, latem większą (od $-4,4$ do $11,8 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) niż zimą (od $3,2$ do $14,5 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Poza sezonem wegetacyjnym składniki bilansu niezwiązane z biosferą przyczyniają się do wzrostu stężenia CO₂ w atmosferze. Pomiary ¹⁴C w atmosferycznym dwutlenku węgla nie pozostawiają wątpliwości, że podwyższona zimą wartość stężenia w Krakowie w porównaniu z wartościami obserwowanymi na Kasprowym Wierchu pochodzi ze spalania paliw kopalnych. Przebieg zmienności dobowej strumienia CO₂ sugeruje, że głównym źródłem emisji jest gaz ziemny spalany w zabudowaniach w celu pozyskania energii, a emisja CO₂ z ruchu kołowego zdaje się mieć drugorzędne znaczenie.

Pionowy profil stężenia dwutlenku węgla w atmosferze silnie zależy od stabilności atmosfery, która podlega zmianom w cyklu dobowym. W dzień w dobrze wymieszanej, chwiejnej warstwie granicznej wartości stężenia CO₂ nie zmieniają się z wysokością w całym profilu dolnej troposfery. W nocy w warunkach równowagi stałej następuje wzrost stężenia CO₂ przy powierzchni ziemi i dopiero po wschodzie słońca, w wyniku mieszania turbulencyjnego, ma miejsce ponowne wyrównanie jego wartości w profilu pionowym. Cykl dobowy profilu pionowego prezentuje się podobnie w ciepłym i chłodnym okresie roku, a różnica między sezonami jest zauważalna w wartości bezwzględnej stężenia CO₂ (większa wartość zimą).

W miarę postępu we wdrażaniu polityki Unii Europejskiej dotyczącej osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku (UE 2021) poszukiwane są sposoby ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, a w celu oceny ich efektywności zachodzi potrzeba niezależnego systemu monitoringu emisji. Wieloparametrowy charakter zaprezentowanego systemu obserwacyjnego pozwala na szerokie spojrzenie i umożliwia uzyskanie szczegółowej informacji o bilansie węgla w atmosferze miasta, które nie jest możliwe w przypadku stosowania osobno każdej z metod pomiarowych tworzących system monitoringu.

Prezentowane badania sfinansowano ze środków projektu CoCO₂ realizowanego w ramach Horizon 2020 (nr 958927) oraz dotacji MEiN. Wyniki zostały opracowane przy wykorzystaniu aparatury sfinansowanej ze środków programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Dziękujemy również Polskiej Infrastrukturze Komputerów Dużej Mocy PLGrid (Centra HPC: ACK Cyfronet AGH) za udostępnienie sprzętu komputerowego i wsparcie w ramach grantów obliczeniowych nr PLG/2022/015860 i PLG/2023/016669, oraz portalowi TrafficIndex.org za udostępnienie archiwalnych danych dotyczących natężenia ruchu w Krakowie. Dane pomiarowe prezentowane w niniejszej publikacji dostępne są pod adresem <https://doi.org/10.18160/8DSK-R4JS>.

Literatura

- Bastea T. 2023. Traffic Index. Online: <https://www.trafficindex.org/> (data ostatniego dostępu: 12.11.2023).
- Björkregren A., Grimmond C.S.B. 2018. Net carbon dioxide emissions from central London. *Urban Climate* 23: 131-158.
- Brunner D., Kuhlmann G., Henne S., Koene E., Kern B., Wolff S., Voigt C., Jöckel P., Kiemle K., Roiger A., Fiehn A., Krautwurst S., Gerilowski K., Bovensmann H., Borchardt J., Galkowski M., Gerbig C., Marshall J., Klonecki A., Prunet P., Hanfland R., Pattantyús-Ábrahám M., Wyszogrodzki A., Fix A. 2023. Evaluation of simulated CO₂ power plant plumes from six high-resolution atmospheric transport models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 23(4): 2699-2728.
- Burba G. 2022. Eddy Covariance Method For Scientific, Regulatory, and Commercial Applications. LI-COR Biosciences, Lincoln, Nebraska, USA.
- Crawford B., Grimmond C.S.B., Christen A. 2011. Five years of carbon dioxide fluxes measurements in a highly vegetated suburban area. *Atmospheric Environment* 45: 896-905.
- Feigenwinter R., Vogt R., Christen A. 2012. Eddy Covariance Measurements Over Urban Areas. W: M. Aubinet, T. Vesala, D. Papale (red.) *Eddy Covariance Practical Guide to Measurement and Data Analysis*. Springer Atmospheric Sciences: 377-397.
- Fortuniak K. 2009. Funkcja śladu i obszar źródłowy strumieni turbulencyjnych – podstawy teoretyczne i porównanie wybranych algorytmów na przykładzie Łodzi. *Prace Geograficzne Instytutu Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego* 122: 9-22.
- Gmina Miejska Kraków. 2023. Miejski System Informacji Przestrzennej – Portal Obserwatorium. Online: <https://msip.um.krakow.pl/> (data ostatniego dostępu: 18.11.2023).
- Goslar T., Czernik J., Goslar E. 2004. Low-energy ¹⁴C AMS in Poznań Radiocarbon Laboratory, Poland. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*: 223-224(5-11).
- Górka M., Lewicka-Szczebak M. 2013. One-year spatial and temporal monitoring of concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO₂ in Wrocław (SW Poland) city area. *Applied Geochemistry* 35: 7-13.
- Jasek A., Zimnoch M., Gorczyca Z., Smuła E., Róžański K. 2014. Seasonal variability of soil CO₂ flux and its carbon isotope composition in Krakow urban area, Southern Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 50(2): 143-155.
- Jasek-Kamińska A., Zimnoch M., Wachniew P., Róžański K. 2020. Urban CO₂ budget: spatial and seasonal variability of CO₂ emissions in Krakow, Poland. *Atmosphere* 11: 629(1-18).
- Kljun N., Calanca M., Rotach W., Schmid H.P. 2004. A simple parametrisation for flux footprint predictions. *Boundary-Layer Meteorology* 112: 503-523.
- Kuc T., Róžański K., Zimnoch M., Nęcki J.M., Korus A. 2003. Anthropogenic emissions of CO₂ and CH₄ in an urban environment. *Applied Energy* 75(3-4): 193-203.
- Kuc T., Rozanski K., Zimnoch M., Necki J., Chmura L., Jelen D. 2007. Two Decades of Regular Observations of ¹⁴CO₂ and ¹³CO₂ Content in Atmospheric Carbon Dioxide in Central Europe: Long-Term Changes of Regional Anthropogenic Fossil CO₂ Emissions. *Radiocarbon* 49(2): 807-816.
- Matthews B., Schume H. 2022. Tall tower eddy covariance measurements of CO₂ fluxes in Vienna, Austria. *Atmospheric Environment* 274: 118941.
- Mauder M., Foken T. 2006. Impact of post-field data processing on eddy covariance flux estimates and energy balance closure. *Meteorologische Zeitschrift* 15(6): 597-609.
- NOAA HYSPLIT Trajectory Model. 2023. Online: www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php (data ostatniego dostępu: 20.01.2024).

- Nordbo A., Järvi L., Haapanala S., Wood S., Vesala T. 2012. Fraction of natural area as main predictor of net CO₂ emissions from cities. *Geophysical Research Letters* 39: L20802.
- Organizacja Narodów Zjednoczonych (ONZ). 2015. Paris Agreement on Climate Change, UN Doc. FCCC/CP/2015/10/Add.1 Decision 1/CP.21.
- Papale D., Reichstein M., Aubinet M., Canfora E., Bernhofer C., Kursch W., Longdoz B., Rambal S., Valentini R., Vesala T., Yakir D. 2006. Towards a standardized processing of Net Ecosystem Exchange measured with eddy covariance technique: algorithms and uncertainty estimation. *Biogeosciences* 3: 571-583.
- Pastorello G., Trotta C., Canfora E., Cheah Y., Christianson D., Chu H., Poindexter C., Chen J., Elbashandy A., Humphrey M. i in. 2020. The FLUXNET2015 dataset and the ONEFlux processing pipeline for eddy covariance data. *Scientific Data* 7: 225.
- Pawlak W., Fortuniak K., Siedlecki M. 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: 232-243.
- Stagakis S., Chrysoulakis N., Spyridakis N., Feigenwinter C., Vogt R. 2019. Eddy Covariance measurements and source partitioning of CO₂ emissions in an urban environment: Application for Heraklion, Greece. *Atmospheric Environment* 203: 278-292.
- Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D., Stunder B.J.B., Cohen M.D., Ngan F. 2015. NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bulletin of the American Meteorological Society* 12(96): 2059-2077.
- Turnbull J.C., Karion A., Davis K.J., Lauvaux T., Miles L.N., Richardson S.J., Sweeney C., McKain K., Lehman S.J., Gurney K.R., Patarasuk R., Liang J., Shepson P.B., Heimbürger A., Harvey R., Whetstone J. 2019. Synthesis of Urban CO₂ Emission Estimates from Multiple Methods from the Indianapolis Flux Project (INFLUX). *Environmental Science & Technology* 53(1): 287-295.
- UE (Unia Europejska). 2021. Regulation 2021/1119 of the European Parliament and of the Council of 30 June 2021 establishing the framework for achieving climate neutrality and amending Regulations (EC) No 401/2009 and (EU) 2018/1999 ('European Climate Law').
- US w Krakowie (Urząd Skarbowy w Krakowie). 2023. Biuletyn statystyczny Krakowa, 3 kwartał 2023. Online: https://www.bip.krakow.pl/?sub_dok_id=708 (data ostatniego dostępu: 19.01.2024).
- World Energy Outlook 2008. International Energy Agency, Paris, France. Online: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2008> (data ostatniego dostępu: 19.01.2024).
- Zazzeri J., Graven H., Xu X., Saboya E., Blyth L., Manning A.J., Chawner H., Wu D., Hammer S. 2023. Radiocarbon Measurements Reveal Underestimated Fossil CH₄ and CO₂ Emissions in London. *Geophysical Research Letters* 50(15): e2023GL103834.
- Zimnoch M., Godłowska J., Necki J., Rozanski K. 2010. Assessing surface fluxes of CO₂ and CH₄ in urban environment: a reconnaissance study in Krakow, Southern Poland. *Tellus* 62B: 573-580.
- 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 CO₂ mixing ratios and their carbon isotope composition. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 48(3): 421-433.

Summary

The urban atmosphere carbon balance differs between the warm and cold part of the year as a consequence of seasonal variability in CO₂ emissions from respective sources within the city. During the warm season, biosphere activity drives the CO₂ concentration in Kraków. The average value of the net CO₂ flux to the atmosphere measured in July ($4.40 \pm 0.80 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) was half the level of December ($9.16 \pm 0.41 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) and, as a consequence, the observed differences in CO₂ concentration reached around 50 ppm. A significant standard deviation of the measured flux is a manifestation of the considerable daily amplitude, which was higher in summer (from -4.4 to $11.8 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) than in winter (from 3.2 to $14.5 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Outside the growing season, the remaining components of the carbon balance contribute to the increase in CO₂ concentration in the urban atmosphere. The elevated CO₂ in Kraków in winter compared to the reference station at Kasprowy Wierch undoubtedly comes from the burning of fossil fuels. Diurnal variation in the net CO₂ flux suggests that the main source of emissions is natural gas burned in buildings for heating purposes; CO₂ emissions from traffic seem to be of secondary importance.

The vertical profile of CO₂ in the atmosphere strongly depends on the atmospheric stability conditions, which change in a diurnal cycle. During

the day, in the well-mixed, unstable boundary layer, CO₂ concentration remains constant throughout the lower troposphere. At night, in stable conditions, pollutants accumulate near the ground and are released after sunrise on the onset of turbulent mixing. The daily cycle of the vertical profile is similar in the warm and cold part of the year, and the difference between the seasons is noticeable in the absolute value of CO₂ concentration, higher in winter.

The observed height of the nighttime boundary layer (approximately 100 m a.g.l.) was comparable to the relative depth of the Vistula Valley (100–200 m depending on the location). At higher altitudes, CO₂ is transported by advection within free troposphere. The CO₂ plume observed during the December measurement campaign at an altitude of 230 m above ground level came from a heat and power plant located 12 km upwind from the measurement site.

As the implementation of the European Union's policy on achieving climate neutrality by 2050 (EU 2021) progresses, ways to reduce greenhouse gas emissions are explored, and in order to assess their effectiveness there is a need for an independent emission monitoring system. The multi-threaded approach to the issue allows for a broad view that enables to obtain a detailed information on the carbon balance in the urban atmosphere, which would not be possible when using each of the measurement methods that make up the monitoring system separately.