



Jarosław Nęcki

SZACOWANIE
EMISJI METANU
NA TERENIE
WOJEWÓDZTWA
ŚLĄSKIEGO
PRZY UŻYCIU
ANALIZATORÓW
MOBILNYCH



WYDAWNICTWA AGH

KRAKÓW 2024



Jarosław Nęcki

SZACOWANIE
EMISJI METANU
NA TERENIE
WOJEWÓDZTWA
ŚLĄSKIEGO
PRZY UŻYCIU
ANALIZATORÓW
MOBILNYCH



WYDAWNICTWA AGH

KRAKÓW 2024

*Monografię dedykuję wszystkim walczącym
ze skutkami zmian klimatu
zachodzących na naszej planecie,
a także tym, którzy chcą wiedzieć więcej*

*Wiem, że to się wydaje łatwe –
powiedział Prosiaczek do siebie –
ale nie każdy to potrafi.*

(Alan Alexander Milne, „Chatka Puchatka”)

Wydawnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

© Wydawnictwa AGH, Kraków 2024

Publikacja może być rozpowszechniana zgodnie z licencją Creative Commons CC BY 4.0

ISBN 978-83-67427-72-2

e-ISBN 978-83-67427-73-9

<https://doi.org/10.7494/978-83-67427-73-9>

Dyrektor Wydawnictw AGH: *Jan Sas*

Komitety Naukowe Wydawnictw AGH:

Marek Gorgoń (przewodniczący)

Barbara Gąciarz

Elżbieta Pamuła

Bogdan Sapiński

Stanisław Stryczek

Tadeusz Telejko

Recenzenci: *dr hab. inż. Bogdan Chojnicki, prof. UPP*

prof. dr hab. inż. Jan Macuda

Afiliacja autora

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej

Redakcja: *Agnieszka Rusinek*

Projekt okładki i strony tytułowej: *Paweł Sepielak*

Zdjęcie na okładce: Pixabay (*tsaint*)

Skład: *ANDRE*

Wydawnictwa AGH

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. 12 617 32 28, 12 636 40 38

e-mail: redakcja@wydawnictwoagh.pl

www.wydawnictwo.agh.edu.pl

Spis treści

Wstęp	9
1. Wprowadzenie	11
1.1. Czynniki fizyczne wpływające na skład atmosfery	11
1.2. Badania atmosferycznego stężenia metanu w atmosferze Polski	13
1.3. Stacja pomiaru stężenia gazów śladowych KASLAB	14
1.4. Globalny i regionalny bilans metanu	17
2. Metody pomiaru stężenia atmosferycznego metanu	25
2.1. Chromatografia gazowa	25
2.1.1. Detektor FID	26
2.1.2. Detektor PDD	31
2.1.3. Detektor TCD	31
2.1.4. Dozowniki układu chromatograficznego	32
2.2. Niechromatograficzne metody pomiaru stężenia metanu	33
2.2.1. Czujniki pelistorowe	33
2.2.2. Czujniki półprzewodnikowe	36
2.2.3. Czujniki optyczne	38
2.3. Elementy budowy analizatorów laserowych	43
2.3.1. Źródła światła: lasery DFB i DBR	46
2.3.2. Źródła światła: lasery ECDL	47
2.3.3. Źródła światła: lasery QCL	48
2.3.4. Zasilanie i tryb pracy lasera	49
2.3.5. Oscylatory parametryczne	52
2.3.6. Detektory optyczne	52
2.3.7. Wnęki optyczne	53
2.4. Technika OF-CEAS	54
2.5. Technika OA-ICOS	57

2.6. Technika CRDS	62
2.7. Inne techniki pomiarowe	67
2.7.1. Techniki oparte na QCL	67
2.7.2. Technika OP-TDLAS	68
2.7.3. Technika CP-TDLAS	69
2.7.4. Analizatory fotoakustyczne	69
2.7.5. Analizatory FTIR	70
2.7.6. Kamery OGI i kamery hiperspektralne	72
2.8. Kalibracja pomiarów stężenia metanu	74
2.8.1. Niepewność oznaczenia stężenia – międzylaboratoryjne pomiary porównawcze	77
2.8.2. Kalibracja analizatorów spektrofotometrycznych	81
3. Metodyka badania emisji metanu	85
3.1. Zmienność przestrzenna i czasowa parametrów fizycznych atmosfery	85
3.2. Pośrednie metody badania wielkości emisji metanu	93
3.2.1. Kowariancja wirów	93
3.2.2. Tomografia atmosfery wykorzystująca laser	97
3.2.3. Metoda znacznikowa	98
3.2.4. Metoda odwrotnego modelu Gaussa (IGM)	99
3.2.5. Metoda OTM33A	105
3.2.6. Bilans masy	108
3.3. Bezpośrednie metody badania wielkości emisji metanu	111
3.4. Walidacja metod wyznaczania emisji metanu przez kontrolowane uwolnienie gazu	120
3.4.1. Określenie wielkości rzeczywistej szybkości uwalniania metanu	122
3.4.2. Metoda znacznikowa	124
3.4.3. Metoda odwrotnego modelu Gaussa	128
3.4.4. Metoda przesiewowa	128
4. Mobilne pomiary stężenia metanu	131
4.1. Historia badań stężenia metanu na Górnym Śląsku	131
4.2. Badania szczelności sieci dystrybucji gazu ziemnego metodą przesiewową (screening)	136
4.3. Badania przesiewowe w pobliżu potencjalnych punktowych źródeł emisji metanu związanych z dystrybucją gazu ziemnego	156

4.4. Badania emisji metanu	
związanej z zakończonymi pracami górniczymi	158
4.5. Badania emisji powierzchniowej metanu	
związanej z gospodarką odpadami	164
4.6. Badania emisji punktowej metanu z szybów wentylacyjnych	170
5. Pomiary bilansu metanu z wykorzystaniem platform satelitarnych	179
5.1. Satelita Sentinel-5P i spektrofotometr TROPOMI	180
5.2. Satelita GOSAT i spektrofotometr TANSO-FTS	190
5.3. Satelita GHGSat Claire (GHGSat-D)	193
5.4. Inne platformy satelitarne: PRISMA, WorldView-3, EnMAP	194
5.5. Planowane misje satelitarne do określania stężenia metanu	
w atmosferze (2024–2030)	196
6. Podsumowanie	198
Bibliografia	203

Wstęp

Niniejsza monografia skierowana jest do osób zainteresowanych prowadzeniem mobilnych i stacjonarnych pomiarów stężenia oraz emisji metanu. Może okazać się pomocnym narzędziem w rozwiązywaniu problemów, które mogą się pojawiać podczas wykonywania badań ilościowych lub jakościowych zarówno metanu, jak i innych gazów śladowych. Zawiera wskazówki przydatne do właściwej interpretacji wyników analiz stężenia metanu i gęstości strumienia tego ważnego dla gospodarki gazu. W publikacji przedstawiono historię pomiarów stężenia metanu w Polsce, informacje o dostępnych w 2023 roku technikach pomiarowych i metodach, które mogą być wykorzystane do określenia emisji lub uwolnień tego gazu z różnych źródeł. Obejmuje wskazania metodologiczne i pokaźny zbiór odniesień literaturowych, w których czytelnik odnajdzie więcej informacji dotyczących omawianych tematów. Dziedzina pomiarów stężenia i strumieni metanu rozwija się niezwykle dynamicznie w związku z podjętymi w ostatnich latach decyzjami na szczeblach politycznych, które wymagają badania uwolnienia metanu z instalacji przemysłowych. Rocznie ukazuje się ponad 500 publikacji naukowych związanych z tematyką pomiarów stężenia i emisji metanu. Podstawowym celem pracy było określenie wielkości emisji metanu spowodowanej procesami antropogenicznymi na przykładzie przeprowadzonych przez autora badań w latach 2018–2022. Monografia prezentuje mobilne metody pomiarowe, które zostały przez autora wykorzystane w trakcie licznych kampanii służących poszerzeniu udokumentowanego stanu wiedzy o skali uwalniania metanu w Polsce.

Praca jest podzielona na sześć rozdziałów.

- 1) Zadaniem pierwszego rozdziału jest wprowadzenie czytelnika w zagadnienie bilansowania metanu. Znajdują się tu informacje o pomiarach zawartości CH_4 w atmosferze prowadzonych przez autora na stacji KASLAB oraz ich znaczeniu w interpretacji zmienności czasowej stężenia tego gazu. Bilansowanie uwalniania i usuwania metanu przedstawiono dla procesów zachodzących w skali globalnej. Antropogeniczna składowa regionalnego budżetu atmosferycznego została omówiona szerzej na przykładzie Polski i Górnego Śląska.

- 2) W drugim rozdziale zaprezentowane zostały wykorzystane przez autora techniki pomiaru stężenia metanu. Omówiono chromatografię gazową, czujniki pelistorowe i półprzewodnikowe oraz metody optyczne oparte na spektrofotometrii. W tym rozdziale umieszczone zostały także informacje dotyczące kalibracji i obowiązującej skali odniesienia dla pomiarów stężeń metanu na atmosferycznym poziomie.
- 3) W części trzeciej pracy znajduje się opis parametrów mieszania atmosfery bazujący na przeprowadzonym przez autora modelowaniu dynamiki warstwy granicznej. Miały one podstawowe znaczenie w wyborze przez autora właściwej metodyki badań strumieni metanu. Zestawiono także aktualnie stosowane techniki oceny wielkości strumieni emisji metanu z użyciem dostępnych instrumentów wykorzystujących parametry mikrometeorologiczne atmosfery. Zaprezentowano jeden ze sposobów wykonania badania bezpośredniego, czyli zastosowane przez autora pomiary komorami statycznymi. Rozdział kończy się opisem przeprowadzonych eksperymentów kontrolowanego uwolnienia metanu, które służą do walidacji wybranych przez autora metod określania ilości uwalnianego metanu.
- 4) Czwarty rozdział zapozna czytelnika z metodą przesiewową określania wielkości uwolnienia metanu ze źródeł rozproszonych charakteryzujących się niewielkimi wartościami emisji metanu. Rozważania teoretyczne zostały uzupełnione przykładami pomiarów nieszczelności sieci dystrybucji gazu ziemnego w Katowicach, które autor prowadził w trakcie wielu kampanii pomiarowych. Pozostałe składowe antropogeniczne składowe bilansu metanu dla Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (GOP) także poddane zostały weryfikacji z wykorzystaniem mobilnych metod analizy rozkładu przestrzennego i czasowego stężenia metanu.
- 5) Rozdział piąty stanowi przegląd dostępnych platform satelitarnych mogących służyć do szacowania emisji metanu ze źródeł punktowych i powierzchniowych w różnych skalach przestrzennych. Autor wykorzystał dostępne dane satelitarne do uzupełnienia bilansu metanu z obszaru GOP. Przedstawił także planowane w najbliższej przyszłości misje satelitarne.
- 6) Ostatnia część jest zwięzłym podsumowaniem pracy autora i zawiera wnioski sformułowane na podstawie przeprowadzonych badań.

Zaprezentowane rozdziały stanowią autonomiczne fragmenty pracy. Do zrozumienia tematyki poszczególnych części nie jest konieczne przeczytanie ich wszystkich. Pojedyncze elementy pracy mogą być przydatne badaczom lub inżynierom różnych dziedzin. Na końcu monografii zestawiono spis literatury w niej wykorzystanej. Pozwoli ona czytelnikowi pogłębić wiedzę i wyszukać publikacje prezentujące w bardziej szczegółowy sposób najnowsze osiągnięcia nauki, techniki i metodyki związanych z pomiarami stężenia i emisji metanu do atmosfery Ziemi.

1. Wprowadzenie

Podstawowym przesłaniem do badania środowiskowego cyklu metanu jest jego związek z bilansem radiacyjnym Ziemi [1–3]. Jest to najważniejszy, lecz nie jedyny powód, dla którego ten gaz jest interesujący z naukowego punktu widzenia. Metan jest głównym składnikiem gazu ziemnego i jako surowiec energetyczny jest ciągle ważny we współczesnej ekonomii [4, 5]. Może być wykorzystywany do poszukiwania złóż węglowodorów przez identyfikację miejsc, w których występują emanacje metanu [6–8]. Ze względu na ryzyko wybuchu mieszanki metanu i powietrza (tlenu) urządzenia wykrywające podniesione stężenie metanu w atmosferze są stosowane powszechnie [9–11]. W branży górnictwa i gazownictwa poszukiwane są wciąż nowe rozwiązania techniczne detektorów metanu wykorzystywanych w celu poprawy bezpieczeństwa pracy [12–15].

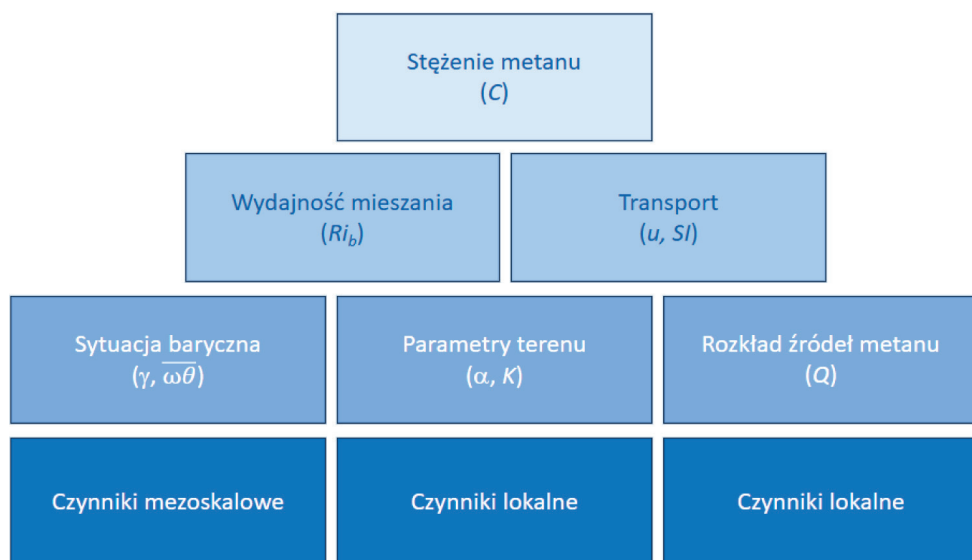
Ponieważ podstawowym celem pracy jest zaprezentowanie zdalnych i bezpośrednich metod wyznaczania ilości uwalnianego metanu, główny nacisk zostanie położony na przykłady zrealizowanych przez autora projektów na obszarze Górnego Śląska. Taki wybór jest podyktowany dużą liczbą źródeł przemysłowych związanych z wydobywaniem węgla, dystrybucją gazu ziemnego, składowaniem odpadów oraz innych źródeł na tym terenie. Wszystkie dokonane pomiary dotyczyły oznaczenia stężenia metanu w powietrzu. Następnie wykorzystywano modele dyspersji i akumulacji metanu do wyznaczenia natężenia emisji lub powierzchniowej gęstości strumienia tego gazu. Wkładem autora w rozwój tej dziedziny jest nie tylko najdłuższy zapis skalibrowanych i zgodnych z międzynarodową skalą stężeń metanu na stacji Kasprowy Wierch, ale także upowszechnienie na terenie kraju metodyki precyzyjnych spektrofotometrycznych pomiarów mobilnych stężenia metanu i zdalnego szacowania emisji tego gazu.

1.1. Czynniki fizyczne wpływające na skład atmosfery

Mimo powszechnie panującej opinii powietrze atmosferyczne nie jest mieszaniną jednorodną pod względem zawartości jego składników. Zmienność stężenia składników drugorzędnych i domieszek suchego powietrza osiąga znaczne rozpiętości i dotyczy

to nie tylko składników o wysokim stężeniu takich jak metan, ale także gazów o zawartości poniżej 1 ppt, np. we wprowadzonym do użycia środku gaśniczym HFC-227ea [16].

W tym rozdziale przedstawione zostaną czynniki mające wpływ na skład atmosfery, w szczególności na zawartość substancji gazowych występujących w śladowych ilościach. Zmiany stężenia obserwowane na stacjach pomiarowych mogą być spowodowane procesami fizycznymi i termodynamicznymi zachodzącymi w atmosferze. Zwykle pierwsze podejście do interpretacji wyników analiz stężenia polega na znalezieniu źródeł gazu i procesów natury chemicznej lub biochemicznej związanych z atmosferyczną częścią jego obiegu. Tymczasem procesy związane z mieszaniem atmosfery lub jego brakiem odgrywają często kluczową rolę w interpretacji krótkoterminowych zmian stężenia wielu gazów, aerozoli i substancji wpływających na jakość powietrza. Rysunek 1.1 ilustruje złożoność sytuacji prowadzącej do ustalenia się stężenia gazu (np. metanu) w powietrzu. Na stężenie metanu mają wpływ nie tylko rozkład i wydajność źródeł metanu (Q), ale także parametry pokrycia i ukształtowania terenu (albedo α , współczynnik szorstkości K), sytuacja baryczna będąca wynikiem procesów mezoskalowych, wpływająca na gradient temperatury potencjalnej $d\theta/dz$ oraz strumień ciepła jawnego $\overline{\omega\theta}$ i utajonego. Wydajność mieszania turbulentnego (reprezentowana przez liczbę Richardsona (Ri_b)) i adwekcja (u) są związane z kształtem i zasięgiem smugi metanu w zależności od indeksu stabilności (SI). Kluczowe znaczenie ma także wydajność mieszania atmosfery, która jest uzależniona od sytuacji barycznej, pory dnia lub roku. W przypadku związków reaktywnych istotne są także procesy chemiczne i fotochemiczne.



Rys. 1.1. Schematyczny diagram procesów wpływających na stężenie metanu (C) w atmosferze

Przed bardziej szczegółową analizą zmienności stężeń gazów śladowych w atmosferze należy nakreślić ramy obejmujące skalę zmian czasowych i przestrzennych ze względu na możliwe nieporozumienia wynikające z wprowadzenia dużej skali czasowej obejmującej procesy geologiczne lub rozszerzonej skali przestrzennej obejmującej warstwy atmosfery powyżej tropopauzy. W dalszej części pracy, o ile nie zostanie to inaczej określone, jako atmosferę będziemy rozumieć dolną troposferę (do wysokości 2 km), a zmienność czasowa obejmować będzie zarówno procesy, które zachodziły w ostatnich kilku dekadach, jak i te trwające zaledwie kilka sekund. Osobnym zagadnieniem jest stała czasowa zachodzących w atmosferze procesów, która może być zupełnie inna dla procesów fizycznych i chemicznych. Dla przykładu metan, pomimo zakwalifikowania do gazów krótkotrwałych, jest gazem relatywnie stabilnym o średnim czasie życia w atmosferze na poziomie od 9 do 12 lat [17–19]. Czas ten jest przede wszystkim związany ze stałą reakcji z rodnikami OH $\cdot$. Wartość tej stałej jest o wiele większa niż wielkości pozostałych charakterystyk reakcji usuwania metanu z atmosfery [20, 21]. Jego stężenie rejestrowane na Kasprowym Wierchu nie zmienia się w ciągu roku o więcej niż 25 ppb [22, 23], jednakże w bezpośredniej okolicy silnych źródeł takich jak np. szyby wentylacyjne kopalni węgla kamiennego jego stężenie może wahać się od 2 ppm do 1000 ppm w okresie kilku sekund [24, 25]. Jest to związane z procesami dyfuzji wirowej zachodzącymi w troposferze [26, 27]. Rozkład przestrzenny metanu nie jest jednorodny, mimo że czas życia w atmosferze Ziemi jest dziesięciokrotnie dłuższy niż czas mieszania powietrza między półkulami naszej planety [28, 29]. Dystrybucja źródeł metanu i skale czasowe procesów dyfuzji wirowej w atmosferze są wysoce niehomogeniczne zarówno przestrzennie, jak i właśnie pod kątem stałej czasowej. Istnieje inny rodzaj stężenia opisujący zawartość metanu w kolumnie powietrza znajdującej się ponad danym punktem, oznaczany często jako XCH $_4$. Takie stężenie jest także wyrażone przez ułamek molowy i należy go rozumieć jako wartość uśrednioną na drodze od powierzchni planety do wysokości, na której orbituje satelita pomiarowy [30]. Ponieważ gęstość powietrza ma rozkład eksponencjalny z wysokością, podkreślić należy, że przeważający wpływ ma stężenie metanu w kolumnie ma jego zawartość w troposferze.

1.2. Badania atmosferycznego stężenia metanu w atmosferze Polski

Pomiary stężenia atmosferycznego metanu w naszym kraju są prowadzone przez kilka grup badawczych. Jako pierwsze prowadzone były pomiary stężenia tego gazu w atmosferze Krakowa w latach 80. XX wieku przez dr. Bogdana Drozdowicza [31]. Następnie w latach 90. zapoczątkowano systematyczne pomiary stężenia metanu na

Kasprowym Wierchu [22]. W XX wieku podobne badania były wykonywane w Białymstoku [32], Lublinie [33], Wrocławiu [34], Łodzi [35], na torfowiskach wielkopolskich [36], nadbiebrzańskich [37] i w wielu innych miejscach w związku z badaniem procesów antropogenicznych i naturalnych.

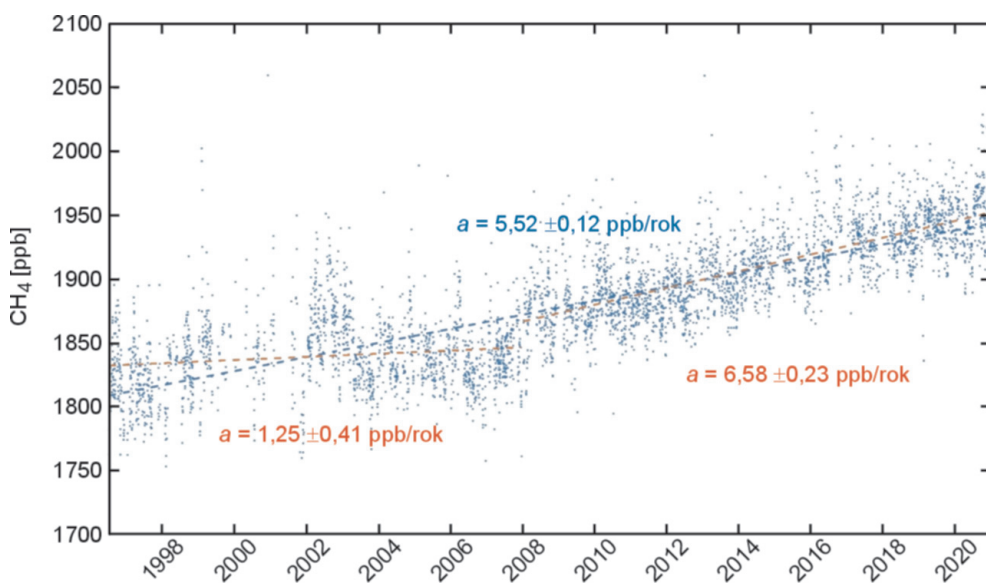
1.3. Stacja pomiaru stężenia gazów śladowych KASLAB

Stacja pomiaru składu atmosfery KASLAB znajduje się na szczycie Kasprowego Wierchu w Tatrach, na wysokości 1989 m n.p.m. Jest jedną z ośmiu stacji wysokogórskich położonych na terenie kontynentu europejskiego monitorujących skład atmosfery. Jest to unikatowy punkt pomiarowy o najdłuższym zapisie danych stężenia metanu w Polsce. Stacja ta ze względu na wysokość, na której jest usytuowana, ma obszar źródłowy (ang. *footprint*) obejmujący całość Europy Środkowej i dużą część Europy Zachodniej.

Pierwsze próbki powietrza zebrane zostały do szklanych pojemników próżniowych przed obserwatorium IMGW (Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej) na Kasprowym Wierchu w roku 1992. Analizy przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego Carlo Erba wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny. W tym okresie nie było jeszcze innej metody określenia stężenia metanu na poziomie atmosferycznym (wówczas około 1,825 ppm) z precyzją kilku części na miliard (ppb). Przy odpowiednio ustawionych parametrach pracy można było uzyskać dokładność pomiaru stężenia około 50 ppb, wliczając w to niepewność próbkowania i czynnik związany z niepewnością transferu skali odniesienia. Po uzyskaniu zgody dyrekcji IMGW w obserwatorium na Kasprowym Wierchu umieszczono zestaw składający się z pompki membranowej, rotametu, zaworu iglicowego i worka polietylenowego o objętości 50 dm³. Układ taki pozwalał pompować worek ze stałym przepływem przez okres dwóch tygodni. Następnie powietrzem zebrany w worku płukano szklane pojemniki o objętości 1 dm³, które pakowano i wysyłano do laboratoriów w Krakowie i Heidelbergu. Tym samym stacja KASLAB rozpoczęła pomiary stężenia gazów cieplarnianych w lecie 1994 roku. Do analiz chromatograficznych wykorzystano zakupiony w 1993 roku chromatograf Hewlett Packard, a skalę pomiarową stanowiły trzy wzorce wtórne wykonane w laboratorium w Heidelbergu, skalibrowane zgodnie z międzynarodową skalą odniesienia pomiarów stężenia metanu. Dwa lata później, w ramach projektu „ESCOBA” (4 Projekt Ramowy Unii Europejskiej) autor zainstalował na stacji zautomatyzowany już chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard regularnie analizujący skład powietrza zassanego z dachu obserwatorium IMGW w odstępach 30-minutowych [22]. Technika ta była stosowana na Kasprowym Wierchu przez kolejne 20 lat. W 2009 roku chromatograf został zamieniony na model Agilent 6890N także wykorzystujący detektor płomieniowo-jonizacyjny. Stacja na Kasprowym Wierchu otrzymała w 2012 roku oznaczenie skrótowe KAS, uży-

wane do rozróżniania stacji w ramach międzynarodowych baz danych udostępnionych np. przez CarbonTracker ObsPack (<https://gml.noaa.gov/ccgg/carbontracker>) lub ICOS (<https://stilt.icos-cp.eu/viewer/>). W 2016 roku na stacji KASLAB został zainstalowany analizator laserowy CRDS firmy Picarro (model G2101-i), który usprawnił znacząco badania gazów i zwiększył częstotliwość uzyskiwanych wyników analiz [23]. W 2022 roku zainstalowano tam nowy model analizatora laserowego Picarro G2401. Jest on przeznaczony do jednoczesnego określania stężenia dwutlenku węgla, metanu, tlenku węgla i pary wodnej. Pomiary stężeń CH_4 prowadzone na stacji KASLAB spełniają bardzo wymagające normy jakościowe europejskiej sieci badawczej ICOS. Ponadto badania prowadzone na Kasprowym Wierchu charakteryzują się bardzo wysokim parametrem pokrycia czasowego danymi, wynoszącym 95%.

Pełny zapis zmian stężenia metanu jest zilustrowany na rysunku 1.2. Stacja tak zlokalizowana jak KASLAB znajduje się pod olbrzymim wpływem źródeł rozmieszczonych na kontynencie europejskim. Są to nie tylko źródła antropogeniczne, ale także naturalne. Napływające w rejon Tatr masy powietrza wzbogacone w metan powodują znaczny rozrzut stężenia tego gazu rejestrowanego na stacji. Amplituda tych krótkoterminowych zmian to około 30 ppb, zatem bardzo trudno jest zaobserwować sezonowe wahania stężenia metanu o amplitudzie 10 ppb charakterystyczne dla podobnych szerokości geograficznych [38].



Rys. 1.2. Zapis zmian stężenia metanu obserwowany na stacji KASLAB od 1997 do 2020 roku (niebieskie punkty oznaczają średnią dobową). Zostały zaznaczone linie trendu wzrostu stężenia dla całego okresu (niebieska linia przerywana) oraz dla dwóch znacznie różniących się przedziałów czasu (1997–2008 i 2008–2021) – linie pomarańczowe przerywane

Stężenie metanu w atmosferze rejestrowane na stacjach położonych pomiędzy 45 a 60 stopniem szerokości geograficznej północnej cechuje się dużą zmiennością krótkoterminową związaną z wydajnym mieszaniem powietrza w północnej komórce Ferrela i intensywną cyrkulacją zachodnią łamaną przez układy antycyklonalne, często występujące na tych obszarach. Jeśli wymagane jest określenie tła stężenia, można odrzucić część wyników pomiarów uzyskanych w warunkach, kiedy na rejestrowany skład powietrza mają wpływ procesy zachodzące w bezpośrednim lub regionalnym otoczeniu stacji. W przypadku Kasprowego Wierchu takim procesem może być transport powietrza z dolin tatrzańskich przez wiatry bryzowe [39] lub transport wzbogaconych w metan mas powietrza przechodzących nad Górnym Śląskiem [23]. Najniższe stężenie metanu powinno być rejestrowane w lecie ze względu na reakcję z rodnikami $\text{OH}\cdot$ tworzonymi w reakcjach fotochemicznych [40]. Reakcja ta jest jedną z głównych przyczyn relatywnie krótkiego czasu życia metanu w atmosferze [17], a cykl aktywności tych rodników ma swoje maksimum w lecie ze względu na dłuższy czas występowania warunków sprzyjających reakcjom fotochemicznym, w których $\text{OH}\cdot$ powstaje [41]. W przeciwieństwie do metanu rodniki $\text{OH}\cdot$ podlegają silnemu dobowemu cyklowi tworzenia, a różnica ich średniego stężenia pomiędzy poszczególnymi latami nie jest obserwowana [42]. Stacje znajdujące się wewnątrz kontynentów odnotowują sezonowość redukcji stężenia metanu przez reakcje z rodnikiem $\text{OH}\cdot$ [43], jednakże rejestrują także wpływ akumulacji tego gazu w warstwie granicznej atmosfery (ang. *planetary boundary layer*, PBL) w sezonie zimowym i znacznie podniesione stężenia związane z wymianą gazów w strefie porywania.

Średni wzrost stężenia metanu w europejskiej troposferze to około 5 ppb/rok w okresie ostatnich 25 lat obserwacji. Pod względem średniej globalnej jest to 6 ppb/rok w ciągu ostatnich 35 lat [38]. Różnica bierze się z długości zapisu – przed rokiem 1997 roczny przyrost stężenia metanu w atmosferze naszej planety był na współczesnym poziomie (2023), podczas gdy w latach 1996–2007 bilans metanu uległ zdecydowanej zmianie [44–46]. Było to zaskoczeniem dla badaczy cyklu węglowego i powstało szereg hipotez dotyczących powodu zarejestrowanej na stacjach na całym świecie stagnacji wartości stężenia metanu [47–50]. Ostatecznie, zgodnie z analizami składu izotopowego metanu, głównym powodem zatrzymania wzrostu stężenia tego gazu okazała się redukcja aktywności biologicznej metanogenów w strefach wysokich szerokości geograficznych półkuli północnej [49, 51, 52]. Dane uzyskane na stacji KALSAB potwierdzają takie zmiany tempa wzrostu. Wyliczona wartość szybkości wzrostu stężenia metanu wynosi 5,52 ppb/rok dla pełnego zapisu z lat 1997–2021. Jeżeli weźmiemy pod uwagę tylko okres 2008–2021, to średnia szybkość wzrostu stężenia wynosi 6,58 ppb/rok, zatem jest spójna z danymi z innych stacji. Wdrożenie procedur kalibracji i interkalibracji dla stacji KASLAB ma zapewnić spójność pomiarów z międzynarodową skalą odniesienia.

W przypadku kontaminacji powietrza metanem ze źródeł znajdujących się w pobliżu można dokonać oznaczenia danych jako „lokalne”. Wykorzystanie danych „lokalnych” do badań aktywności źródeł CH_4 w okolicy stacji badawczej jest cenne z uwagi na ich bilansowanie. Metan rejestrowany na Kasprowym Wierchu pochodzi w niewielkiej części z uwalniania tego gazu przez szyby wentylacyjne kopalni węgla kamiennego na Górnym Śląsku. Składowa ta dochodzi do 50 ppb, w okazjonalnych przypadkach stanowi ponad 150 ppb (około 7% wartości mierzonej). Analizy modelu STILT wykazały, że masy powietrza dochodzące na Kasprowy Wierch, które były wcześniej w kontakcie z terenem Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, są odpowiedzialne za 60% obserwowanych przypadków wzrostu stężenia metanu na stacji. Analiza numeryczna macierzy danych wszystkich stacji europejskich raportujących zapis zmienności stężenia metanu wykazała, że stacja KASLAB należy do trzech najistotniejszych punktów pomiarowych w Europie pod względem analizy emisji metanu na tym kontynencie [53]. Oprócz Kasprowego Wierchu w tej trójce znalazły się także stacja na przełęczy Jungfraujoch w Alpach Berneńskich oraz stacja Pallas-Sammaltunturi w Finlandii. Zapis stężenia metanu ze stacji KASLAB znakomicie nadaje się do weryfikacji wielkości emisji metanu raportowanego do baz danych, ponieważ wykorzystuje stężenie zanotowane na Kasprowym Wierchu w modelach inwersyjnych. Stacja na Kasprowym Wierchu wzięła udział w eksperymencie, w którym różne kombinacje modeli zostały użyte do obliczeń rozkładu strumienia metanu na kontynencie europejskim, a podsumowanie tego porównania jest dostępne w pracy Bergamaschiego i współautorów [54].

Stężenie metanu zarejestrowane w 2021 roku na stacji KASLAB wskazuje na przyspieszenie tempa wzrostu zawartości tego gazu w atmosferze (rys. 1.2). Jest to zgodne z jego bilansem światowym, w którym wydajność źródeł zarówno pochodzenia biogenicznego, jak i antropogenicznego wyraźnie rośnie [55–58]. Już wcześniej zaobserwowano krótkie okresy wzrostu stężenia na stacji KASLAB w latach 2002 i 2016. Co prawda ani mediana, ani średnia ze stężeń metanu zaobserwowanych na Kasprowym Wierchu nie przekroczyła poziomu 2000 ppb, jednak należy się tego spodziewać jeszcze w tej dekadzie, a przy zachowaniu obecnego trendu – prawdopodobnie przed rokiem 2025.

1.4. Globalny i regionalny bilans metanu

Metan dostaje się do atmosfery zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Głównymi źródłami dostarczającymi ten gaz do atmosfery są procesy biologiczne związane z aktywnością mikroorganizmów określanych jako metanogeny [59–61]. Metanogeny wykorzystują różne podłoża do produkcji metanu [62]. W przypadku metanogenezy wodorotroficznej enzymy hydrogenazy wykorzystują cząsteczkowy wodór

i dwutlenek węgla jako substraty do produkcji metanu [63–65]. Metanogeneza wodoro-troficzna jest szeroko rozpowszechniona w środowiskach beztlenowych [66] takich jak mokradła [67, 68] czy pola ryżowe [69–71]. Z kolei metanogeneza octanotroficzna jest procesem, w którym metanogeny wykorzystują będący produktem fermentacji beztlenowej octan [72] jako substrat do produkcji metanu. Proces ten polega na przekształcaniu octanu w metan i dwutlenek węgla i często zachodzi na składowiskach odpadów [73–75]. W przypadku metanogenezy syntroficznej różne grupy mikroorganizmów „współpracują” ze sobą [75]. Bakterie syntroficzne fermentują złożone związki organiczne na prostsze związki, takie jak lotne kwasy tłuszczowe, alkohole i wodór [72]. Następnie metanogeny wykorzystują te produkty pośrednie do produkcji metanu [76]. Zarówno naturalne tereny podmokłe i bagienne, jak i uprawy ryżu, które razem z hodowlą bydła oraz gospodarką odpadami stanowią najwydajniejsze źródło antropogeniczne metanu, dzięki metanogenom dostarczają metan do atmosfery w olbrzymich ilościach. Wielkość emisji związana z wydobywaniem kopalin stanowi około 30% emisji związanej z procesami, na które ludzie oddziałują bezpośrednio. Wydajność naturalnych źródeł metanu jest określona z większą niepewnością. Różnice w ocenie wielkości strumieni związanych np. z wodami powierzchniowymi (stawami, jeziorami, rzekami) wynoszą od 117 Tg do 212 Tg metanu rocznie [77–81].

Pomimo wciąż znaczących rozbieżności pomiędzy modelami obliczającymi ilość uwalnianego metanu przez parametryzację emisji (ang. *bottom up*) a modelami, które dopasowują emisje tak, aby rozkład stężenia metanu był poprawnie odtworzony (ang. *top down*), w roku 2023 globalny bilans metanu określony został z dokładnością do około 25% [1, 2, 82–88]. Ilustrują go tabele 1.1–1.4. W tabelach tych oznaczenie BU odnosi się do modeli parametryzujących wydajność źródeł metanu (*bottom up*), a oznaczenie TD reprezentuje pośrednie oszacowanie uwalniania metanu dokonane na podstawie pomiarów stężenia metanu w atmosferze (*top down*). Jednostkami wszystkich wartości są teragramy metanu na rok [Tg/rok]. W nawiasach podano rozrzut otrzymanych wyników.

Nie zrównoważenie bilansu atmosferycznego metanu odzwierciedla wciąż istniejące braki odpowiednich statystyk parametryzacji procesów dostarczających i usuwających metan z atmosfery. Modele wymagają więcej danych związanych z poszczególnymi kategoriami źródeł. Dotyczy to w szczególności danych związanych z procesami antropogenicznymi, między innymi z emisją metanu związaną z wydobywaniem surowców energetycznych. Według danych Międzynarodowej Agencji Energii (International Energy Agency – www.iea.org) w 2021 roku emisja metanu związana z wydobywaniem węgla na świecie wyniosła 43,6 Tg. Podobne ilości metanu są przypisywane do wydobywania i transportu ropy naftowej (42,9 Tg) i gazu ziemnego (39,6 Tg) [89]. Niestety w skali poszczególnych państw czy regionów dane nie są spójne i różne publikacje podają czasem bardzo odmienne wartości.

Tabela 1.1

Podstawowa klasyfikacja naturalnych źródeł metanu wraz z ich wydajnością podaną dla lat 2000–2017 za pracą [3]

Źródło	2000–2009		2009–2017		2017	
	BU	TD	BU	TD	BU	TD
Tereny podmokłe i bagienne	147 (102–179)	180 (153–196)	149 (102–182)	181 (159–200)	145 (100–183)	194 (155–217)
Inne źródła naturalne	222 (143–306)	68 (21–130)	222 (143–306)	37 (21–50)	222 (143–306)	39 (21–50)
Wszystkie źródła lądowe	209 (134–284)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Wody powierzchniowe	159 (117–212)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Źródła geologiczne	38 (13–53)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Dzikie zwierzęta	2 (1–3)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Termity	9 (3–15)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Zmarzlina	1 (0–1)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Wszystkie źródła oceaniczne	13 (9–22)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Źródła geologiczne podmorskie	7 (5–12)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Źródła biogeniczne, morskie	6 (4–10)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

Tabela 1.2

Podstawowa klasyfikacja antropogenicznych źródeł metanu wraz z ich wydajnością podaną dla lat 2000–2017 za pracą [3]

Źródło	2000–2009		2009–2017		2017	
	BU	TD	BU	TD	BU	TD
Wszystkie źródła antropogeniczne	334 (321–358)	332 (312–347)	366 (349–393)	359 (336–376)	380 (359–407)	364 (340–381)
Roľnictwo i gospodarka odpadami	192 (178–206)	202 (198–219)	206 (191–223)	217 (207–240)	213 (198–232)	227 (205–246)
Hodowla bydła	104 (93–109)	b.d.	111 (106–116)	b.d.	115 (110–121)	b.d.
Gospodarka odpadami	60 (55–63)	b.d.	65 (60–69)	b.d.	68 (64–71)	b.d.
Uprawy ryżu	28 (23–34)	b.d.	30 (25–38)	b.d.	30 (24–40)	b.d.
Wydobycie kopalin	110 (94–129)	101 (71–151)	128 (113–154)	111 (81–131)	135 (121–164)	108 (91–121)
Wydobycie węgla	32 (24–42)	b.d.	42 (29–61)	b.d.	44 (31–63)	b.d.
Wydobycie ropy i gazu	73 (60–85)	b.d.	80 (68–92)	b.d.	84 (72–97)	b.d.
Źródła przemysłowe	2 (0–6)	b.d.	3 (0–7)	b.d.	3 (0–8)	b.d.
Transport	4 (1–11)	b.d.	4 (1–12)	b.d.	4 (1–13)	b.d.
Wytwarzanie, spalanie biomasy i biopaliw	31 (26–46)	29 (23–35)	30 (26–40)	30 (22–36)	29 (24–38)	28 (25–32)
Spalanie biomasy	19 (15–32)	b.d.	17 (14–26)	b.d.	16 (11–24)	b.d.
Spalanie biopaliw	12 (9–14)	b.d.	12 (10–14)	b.d.	13 (10–14)	b.d.

Tabela 1.3

Podstawowa klasyfikacja antropogenicznych procesów usuwania metanu z atmosfery wraz z ich wydajnością podaną dla lat 2000–2017 za pracą [3]

Procesy usuwania	2000–2009		2009–2017		2017	
	BU	TD	BU	TD	BU	TD
Wszystkie procesy usuwania z atmosfery	625 (500–798)	540 (486–556)	625 (500–798)	556 (501–574)	625 (500–798)	571 (540–585)
Reakcje chemiczne w atmosferze	595 (489–749)	505 (459–516)	595 (489–749)	518 (474–532)	595 (489–749)	531 (502–540)
Reakcje z rodnikami OH·	553 (476–677)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Reakcje w stratosferze	31 (12–37)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Reakcje z chlorem w troposferze	11 (1–35)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Reakcje uśrednienia w glebach	30 (11–49)	34 (27–41)	30 (11–49)	38 (27–45)	30 (11–49)	40 (37–47)

Tabela 1.4

Konstrukcja bilansu metanu dla lat 2000–2017 wykonana w 2020 roku dostępna w pracy [3]

Źródło	2000–2009		2009–2017		2017	
	BU	TD	BU	TD	BU	TD
Wszystkie źródła	703 (566–842)	547 (524–560)	737 (594–881)	576 (550–594)	747 (602–896)	596 (572–614)
Wszystkie procesy usuwania	625 (500–798)	540 (486–556)	625 (500–798)	556 (501–574)	625 (500–798)	571 (540–585)
Różnica	78	³ (? 10–38)	112	13 (0–49)	120	12 (0–41)
Tempo wzrostu stężeń atmosferycznych	b.d.	5,8 (4,9–6,6)	b.d.	18,2 (17,3–19)	b.d.	16,8 (14–19,5)

Antropogeniczna gałąź bilansu metanu może być badana także w Polsce, ponieważ nasz kraj jest znaczącym producentem węgla kamiennego. Posiada też eksploatowane złoża ropy naftowej i gazu ziemnego, a także bardzo gęstą sieć dystrybucji gazu. Wymienione gałęzie przemysłu związane były z emisją około 1250 kiloton (kt) metanu w roku 2021. W skali globalnej emisje te nie są znaczące ilościowo, jednakże w budżecie metanowym Polski są bardzo istotnym elementem, gdyż w roku 2021 stanowiły około 50% całkowitej emisji metanu do atmosfery (2372 kt) [90]. W tabeli 1.5 wyszczególniono podstawowe składowe antropogenicznego bilansu metanu dla Polski.

Na całym globie podejmowane są niezależne badania grup naukowych mające na celu weryfikację zgłaszanych do baz danych informacji przez odpowiedzialne podmioty [94–96]. Mimo że pomiary chwilowego stężenia czy strumienia metanu nie mogą być porównywane z rocznymi danymi o emisji CH_4 , wysoka rozdzielczość czasowa i przestrzenna jest głównym celem badaczy [97–99]. Takie badania w Polsce są bardzo potrzebne i obecnie prowadzi je kilka grup naukowców [23–25, 33–37, 100–105]. W antropogenicznej części globalnego bilansu metanu największe względne rozbieżności dotyczą emisji związanej z paliwami kopalnymi (około 30%). Nowoczesne metody analityczne pozwalają na wykorzystanie sprzętu pomiarowego w terenie i właśnie ta ich własność budzi największe zainteresowanie. Dzieje się tak, dlatego że ograniczenie emisji metanu, poza oczywistym wpływem na bilans radiacyjny planety, jest w szeroko pojętym interesie firm zajmujących się wydobywaniem i dystrybucją surowców energetycznych [106–108]. O ile prowadzenie zharmonizowanych pomiarów stężenia metanu w coraz liczniejszych stacjach monitorujących daje szansę na większą dokładność danych uzyskanych z modeli inwersyjnych, o tyle niezbędne są także badania w bezpośrednim otoczeniu źródeł emisji. Przykłady obu takich działań zostaną przedstawione w następnych rozdziałach tej pracy. Jako obszar testowy został wybrany Górnośląski Okręg Przemysłowy. Na początku wieku XX istniało wiele kontrowersji związanych z emisją metanu z instalacji przemysłowych występujących na tym obszarze [109–112]. Sama metodyka raportowania ilości metanu emitowanego z kopalń, sieci dystrybucji gazu ziemnego czy składowisk odpadów praktycznie do dzisiaj nie jest usystematyzowana, co oznacza, że operator infrastruktury może dokonywać oceny z dowolną rozdzielczością czasową i przy użyciu wybranej przez siebie metody.

Bilans metanu województwa śląskiego i regionu Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego powinien zawierać wszystkie dane o antropogenicznej emisji metanu z tego terenu. Dostępne informacje są zebrane jedynie w kilku bazach danych, do których raportuje się emisję z poszczególnych przedsiębiorstw (takie jak KOBIZE [113] lub PRTR [114]) lub które zawierają dane o wysokiej rozdzielczości przestrzennej (takie jak EDGAR [90]). Dane te opierają się zwykle na współczynnikach emisji [115, 116] i analizach statystycznych dotyczących wielkości produkcji lub innych wartościach charakteryzujących aktywność przemysłu w danym sektorze gospodarki. Część antropogenicznego bilansu metanowego została zestawiona w tabeli 1.6.

Tabela 1.5
 Antropogeniczne składowe bilansu metanu dla Polski (rok 2021).
 Wartości rocznego emisji metanu w roku 2021 wyrażone są w kilotonach [kt]

Sektor	Źródło danych				
	EDGARv7, Crippa et al. (2021) [90]	IEA [89]	O'Rourke et al. (2021) [91]	UNFCC (2022) [92]	FAO (2022) [93]
Rolnictwo	728	616	583	567	585
Produkcja energii	1231	865	840	816	206
Wydobycie węgla	401	716	605	579	206
Węgiel energetyczny		334			
Węgiel koksujący		288			
Inny węgiel		93			
Wydobycie ropy naftowej i gazu ziemnego	827	18	14	69	
Dystrybucja gazu ziemnego		55	93	38	
Biopaliwa	8	76	b.d.	b.d.	b.d.
Gospodarka odpadami	244	348	390	390	367
Inne	170	44	2	3	2
Łącznie	2372	1873	1815	1776	1160

Tabela 1.6

Roczne sumaryczne emisje metanu przypisane do terenu województwa śląskiego według danych z bazy EDGARv7, dla roku 2021 [90]. Podano wartości bezwzględne wyrażone w kilotonach oraz względne w procentach rocznej emisji ze wszystkich sektorów

Rodzaj źródła (kod bazy EDGAR)	Wartość rocznego uwolnienia metanu według danych z bazy EDGARv7 [kt]	Udział danej kategorii w całkowitej emisji antropogenicznej [%]
Hodowla bydła (ENF)	12,4	2,20
Kopalnie piasku, gliny i innych minerałów (MNM)	5,7	1,02
Energetyka (ENE)	0,7	0,12
Produkcja paliw, w tym wydobycie węgla (PRO)	499,3	88,77
Spalanie paliw w procesach przemysłowych (IND)	0,6	0,10
Dystrybucja gazu ziemnego (RCO)	15,9	2,83
Przemysł przetwórczy (TRF)	5,9	1,05
Transport drogowy (TRO)	0,7	0,12
Przemysł chemiczny (CHE)	0,1	0,01
Przetwarzanie ścieków (WWT)	11,2	1,99
Gospodarka odpadami (SWD)	10,1	1,79
Łącznie	562,6	100

Dominującym antropogenicznym źródłem metanu w województwie śląskim są kopalnie węgla kamiennego. Emisja z pozostałych sektorów przemysłu jest o rząd wielkości mniejsza. Inne źródła danych są zgodne w tym zakresie. Należy zauważyć, że nie są podawane przedziały ufności w przypadku danych regionalnych, zatem trudno jest ocenić możliwy zakres zmienności poszczególnych składowych bilansu. W następnych rozdziałach autor przedstawi własną ocenę wielkości emisji niektórych sektorów przemysłu dokonaną na podstawie przeprowadzonych przez siebie pomiarów mobilnych stężenia metanu w atmosferze.

2. Metody pomiaru stężenia atmosferycznego metanu

Pomiar stężenia metanu jest obecnie jednym z najprostszych problemów analitycznych, jaki można spotkać w dziedzinie badań środowiska. Na rynku istnieje bogata oferta aparatury pomiarowej, która jednak często jest dobierana przez badaczy nieadekwatnie do zakresu prowadzonych badań. Autor ma ogromne doświadczenie praktyczne w dokonywaniu pomiarów, którym chce się podzielić z czytelnikami w bieżącym rozdziale. Wykonywał on pomiary stężenia w zbiornikach wodnych, rzekach, na torfowiskach, w powietrzu glebowym i atmosferycznym. Korzystał z wszystkich dostępnych w 2023 roku metod pomiarowych: chromatografii gazowej, spektroskopii podczerwieni, spektroskopii FTIR, spektroskopii fotoakustycznej, metod katalitycznych, spektroskopii laserowej w bliskiej i średniej podczerwieni, kamer hiperspektralnych i innej dostępnej aparatury. Ten rozdział został poświęcony skrócowemu opisowi tych technik.

Najprostsze metody pomiaru wysokiego stężenia metanu (powyżej 0,1%) obejmują zastosowanie pellistorów i czujników półprzewodnikowych. Ich bardziej szczegółowy opis znajduje się w podrozdziałach 2.2.1 i 2.2.2. Mają one zastosowanie w przyrządach do pomiarów stężenia metanu w warunkach potencjalnego wybuchu metanu. W przypadku niskich stężeń metanu (poniżej 2 ppm) do określenia jego stężenia można posłużyć się chromatografią gazową (omówioną w podrozdziale 2.1) oraz spektrofotometrami opartymi na zjawisku absorpcji podczerwieni zachodzącej we wnękach optycznych (podrozdz. 2.3). O ile w latach 90. XX wieku chromatografia była najbardziej precyzyjną techniką określania stężenia metanu w atmosferze, o tyle współcześnie (rok 2023) analizatory optyczne, szczególnie operujące w zakresie średniej podczerwieni, stanowią grupę instrumentów analitycznych o największej dokładności.

2.1. Chromatografia gazowa

Chromatografia gazowa jest bardzo wszechstronną techniką pomiarową służącą do określania zawartości poszczególnych składników w mieszaninie gazowej. Należy podkreślić, że ze względu na szeroki zakres stężeń tego gazu spotykanych w różnych

zagadnieniach technologicznych oraz powolne zmiany w legislacji normatywnej technika ta jest powszechnie wykorzystywana pomimo istnienia mniej wymagających i bardziej precyzyjnych metod opisanych w dalszej części rozdziału.

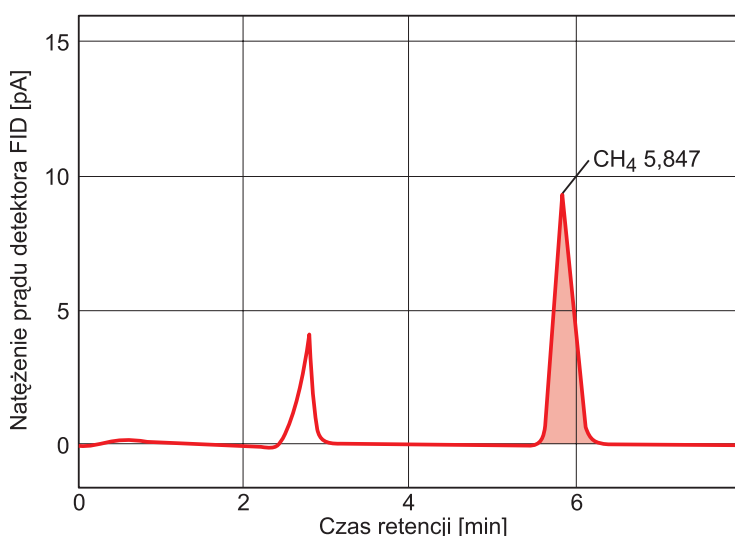
W przypadku metanu istnieje kilka detektorów do wyboru, jednakże najczęściej stosowany jest detektor płomieniowo-jonizacyjny (ang. *flame ionisation detector*, FID) [22, 117]. Popularne są także detektory TCD, PDD lub kwadrupolowy spektrometr masowy. Do rozdzielania mieszaniny na poszczególne składowe służy kolumna chromatograficzna. Na potrzeby analiz stężenia metanu mogą być stosowane kolumny pakowane, mikropakowane i kapilarne. Te ostatnie zwykle wykorzystuje się przy stężeniach wyższych niż atmosferyczne. Metan charakteryzuje się szczególną budową cząsteczki (średnica 3,988 Å) – nie ma ona elektrycznego momentu dipolowego odpowiedzialnego za potencjał wiązania jonowego w procesie adsorpcji cząsteczek metanu na powierzchni materiałów o budowie polarnej [118]. Do rozdzielania chromatograficznego metanu można używać kolumn wypełnionych węglem aktywowanym, sitem molekularnym [119] lub innymi niepolarnymi materiałami. Metan adsorbuje się na większości powierzchni (dzięki siłom van der Waalsa), jednak izoterma adsorpcji nie wpływa na wystąpienie efektu pamięci w pojemnikach do przechowywania powietrza [120]. Można używać wielokrotnie strzykawkę polietylenowych, worków aluminiowych czy też szklanych [121] lub metalowych [122] pojemników. Metan nie jest gazem reaktywnym w niskich stężeniach ze względu na silne wiązanie węgiel – wodór [123]. Zatem skład próbek powietrza nie zmienia się z czasem, o ile tylko nie zachodzą w nich przemiany fazowe lub reakcje biochemiczne.

2.1.1. Detektor FID

Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) przeznaczony jest do analiz węglowodorów [124], może być wykorzystany do prowadzenia oznaczeń zawartości metanu w powietrzu atmosferycznym [125] i glebowym w zakresie stężeń od 10 ppb do 3% [126, 127]. Obszar liniowej odpowiedzi detektora jest bardzo szeroki, dzięki czemu można kalibrować chromatograf nawet z wykorzystaniem jednego wzorca. Precyzja pomiarów na poziomie 2 ppb [22] nie jest trudna do osiągnięcia nawet przez osobę niemającą wpraw w analityce chromatograficznej.

Podstawowy zestaw chromatograficzny zawiera dozownik strzykawkowy, kolumnę wypełnioną sitem molekularnym 5A (alternatywnie kolumna PLOT – ang. *porous layer open tubular*) i detektor FID [128]. Dozownik pracuje w temperaturze 100°C, temperaturę pieca utrzymuje się pomiędzy 50°C a 150°C, rozdział prowadzimy w warunkach izotermicznych, temperatura detektora FID może być ustawiona na 200°C. Natężenia przepływów gazów powinny być zgodne ze specyfikacją wykorzystywanej kolumny. Jeśli zastosowano kolumnę pakowaną o średnicy 1/8", przepływ azotu może zostać

ustalony na 30 ml/min. Natężenie przepływu wodoru i tlenu nie powinno zaburzyć stechiometrii reakcji spalania wodoru w powietrzu nawet przy dużym stężeniu metanu (np. 30 ml/min H_2 , 400 ml/min powietrze syntetyczne). Wynikiem analizy będzie jedynie pik chromatograficzny metanu tak jak na rysunku 2.1. Na tym rysunku został przedstawiony chromatogram próbki powietrza z Krakowa otrzymany przy użyciu chromatografu SRI pracującego w pracowni WFiIS AGH wyposażonego w kolumnę pakowaną z sitem molekularnym 5A (60/80 mesh) o długości 2 m i średnicy 1/16" detektor FID i zawór sześciodrożny z manualnym sterownikiem. Przepływ azotu przez kolumnę: 5 ml/min, przepływ wodoru: 30 ml/min, przepływ powietrza syntetycznego 300 ml/min, analiza prowadzona w stałej temperaturze 60°C. Stężenie metanu wynosiło 1,89 ppm. Pik metanu zaznaczono kolorem bładoczerwonym (czas retencji 5,847 min).



Rys. 2.1. Przykładowy chromatogram uzyskiwany przy zastosowaniu kolumny wypełnionej sitem molekularnym 5A. Chromatogram wykonany w programie PeakSimple

Ponieważ kolumna wypełniona sitem molekularnym będzie adsorbowała parę wodną i dwutlenek węgla, wraz z upływem czasu jej sprawność rozdziału spadnie. Nie ma to większego znaczenia, jeśli kalibracja jest wykonywana odpowiednio często (np. zamienianie z każdą próbką gazu), ale jedynie do czasu przebicia objętości sorpcji CO_2 , po którym warunki rozdziału pogorszą się znacząco. Jeśli tylko w próbce powietrza nie znajdują się inne węglowodory, taki układ dalej może być używany do analiz metanu. Dlatego jeśli chce się zachować sprawność rozdziału bez konieczności regularnego wygrzewania kolumny w wysokiej temperaturze (400°C), lepiej wykorzystać kolumnę wypełnioną innymi adsorbentami opartymi na polimerach sorpcyjnych, takimi jak:

dwuetylobenzen (ang. *divinylbenzene*) oznaczony w nazwach kolumn literą Q (Porapak Q, Rt-Q-BOND, HayeSep Q, PoraPLOT-Q czy inne) [128, 129]. Alternatywne wypełnienie może zawierać pochodne węgla aktywowanego i sita molekularnego znane pod nazwami ShinCarbon ST, Carbosieve, Carboxen 1000 [130]. Zastosowanie Carboxenu 1000 w kolumnie o średnicy 1/16" i długości 5 m daje znakomite rozdzielenie składników powietrza lub próbki lotnych węglowodorów w temperaturze 60°C. Można zastosować powolny wzrost temperatury rozdziału aż do 200°C w przypadku obecności wyższych węglowodorów [25, 131]. Takim układem posługuje się autor w Laboratorium Analiz Gazów Ciepłarnianych WFIS AGH od wielu lat bezawaryjnie i bez konieczności kondycjonowania kolumny. Podobny zestaw pracuje w Laboratorium Chromatografii Gazowej, Katedry Surowców Energetycznych WGGiOŚ AGH [7, 131]. Dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie dozownika opartego na zaworze wielodrożnym (sześciostrożnym) i korzystanie z pętli dozującej o objętości 0,5 ml lub 1 ml. Jeśli sterownik do zaworu będzie elektryczny lub pneumatyczny, taki układ może pracować autonomicznie przez dłuższy okres bez konieczności interwencji użytkownika. W zestawie z układem selekcji próbki opartym na zaworze szesnastrożnym może wykonywać także automatyczne analizy wielu próbek.

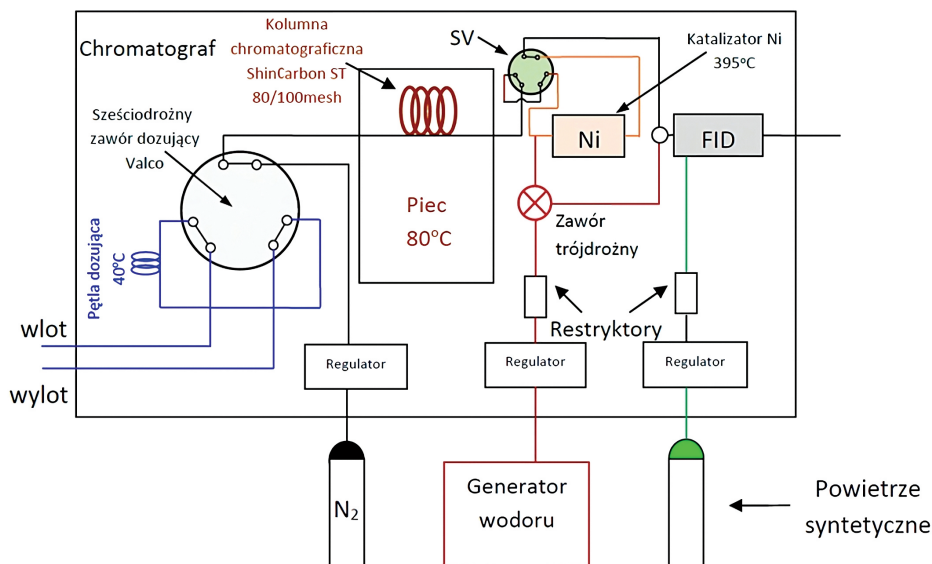
Wykorzystanie chromatografu gazowego wyposażonego w detektor FID oraz katalizator nikłowy z dopływem wodoru (potocznie nazywany „metanizerem”) w badaniach prowadzonych w Krakowie zostało rozpoczęte w latach 80. XX wieku przez dr. Adama Korusa [31]. W roku 1995 zakupiono chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard i skonfigurowano go na wzór instrumentu opracowanego przez Douglasa Worthy'ego, pracującego w stacji Alert w północnej Kanadzie [132]. Jego zadaniem był pomiar metanu i dwutlenku węgla na torze FID. Użycie „metanizera” było niezbędne ze względu na brak czułości detektora FID na dwutlenek węgla. Poziomą precyzję pomiarową układ chromatograficzny nie odbiegał od przyrządów absorpcji podczerwieni, a nawet – przy starannym wykonaniu kalibracji – mógł być nieco wyższy [22]. W ciągu jednej godziny można było uzyskać maksymalnie około czterech wyników, podczas gdy instrumenty optyczne pracowały z rozdzielczością czasową rzędu 0,5 Hz. Było to jednym z powodów, dla których często na stacjach pomiarowych pracowały oba instrumenty (chromatograf i spektrofotometr). Długi czas analizy oraz obowiązek częstych kalibracji układu chromatograficznego powodują znaczne trudności w analizie zmian stężenia metanu (także innych gazów analizowanych na tym samym chromatografie) o krótkiej stałej czasowej [23]. Powtarzalność pomiarów chromatograficznych metanu zazwyczaj wynosiła 2 ppb, co stanowi w przypadku powietrza atmosferycznego około 0,01% wartości mierzonej. Tak wysoka precyzja wymaga częstej kalibracji i zastosowania gazów o wysokiej czystości. Na precyzję pomiarów wpływ mają także czynniki zewnętrzne. Zaobserwowano znaczne pogorszenie się powtarzalności wyników przy

silnych wiatrach wiejących na Kasprowym Wierchu. Zmiany ciśnienia atmosferycznego są jednym z powodów wprowadzania tzw. roboczej mieszaniny wzorcowej (ang. *working standard*, WS) naprzemiennie z próbką pomiarową. W praktyce często stosowane są dwie mieszaniny WS o różnym stężeniu i mieszanina kontrolna (ang. *target gas*, TG). Dzięki takiemu cyklowi analitycznemu otrzymujemy możliwość kontroli czułości instrumentu, ponieważ wykorzystujemy zależność różnicy powierzchni pików WS od różnicy wartości stężeń metanu w WS. Wartości powierzchni dla obu mieszanin WS były wykorzystywane do obliczeń stężenia metanu w próbce. Dbając o powtarzalne warunki dozowania próbki (czas wyrównania ciśnienia w pętli jest tutaj kluczowy), czystość układu dozowania oraz czystość gazów roboczych, można uzyskać powtarzalność układu chromatograficznego na poziomie poniżej 1 ppb. Mieszanina TG służy do określania dokładności analizy przez weryfikację stężenia obliczonego dla TG i porównanie go z wartościami oznaczonymi podczas kalibracji. Należy podkreślić, że TG nie jest wykorzystywana do obliczania poprawek do wartości stężenia metanu, a stosowana jedynie w celach diagnostycznych układu.

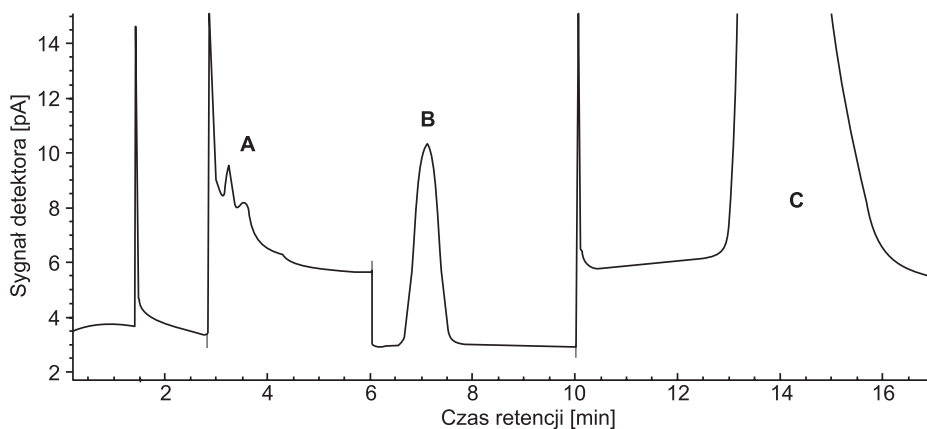
Innym poważnym problemem przy analizie wspólnej CH_4 i CO_2 jest tzw. zatrucie katalizatora niklowego tlenem. Trwa ono kilka minut po przejściu powietrza (azot nie jest rozdzielony od tlenu) przez katalizator. Bardzo precyzyjne analizy stężenia metanu wymagają w takim przypadku dodatkowego zaworu sześciopiętowego pracującego w trybie zaworu taktującego (ang. *shunting valve*, SV), który pozwala na ominięcie przez metan katalizatora niklowego. Ma on dwa zadania do wykonania. Po pierwsze, obniża opory przepływu podczas analizy stężenia metanu, wobec czego pik zachowuje swój kształt po wyjściu z kolumny. Po drugie, zatrucie katalizatora, które zwykle objawia się jako łagodnie opadające zbocze tzw. pik tlenowego, nie zniekształca podstawy pików metanowych. Przykładowy schemat takiego układu do oznaczania metanu (także CO i CO_2) pokazano na rysunku 2.2.

Tabela czasów zmian położenia poszczególnych zaworów zawiera czasy przełączeń zaworów, tak aby po dozowaniu mieszaniny na kolumnę tlen w jak najmniejszej ilości trafiał do katalizatora. Następnie SV zmienia pozycję i opuszczający kolumnę tlenek węgla dostaje się do „metanizera”, dzięki czemu jest rejestrowany przez detektor FID (pik A na rysunku 2.3). W 6 minucie analizy zawór SV znów zmienia pozycję i metan opuszczający kolumnę dostaje się bezpośrednio do detektora FID z pominięciem katalizatora (pik B na rysunku 2.3). W 10 minucie analizy zawór SV zmienia ponownie pozycję, kierując dwutlenek węgla do katalizatora, gdzie po redukcji do metanu (395°C) może być wykryty przez detektor FID (pik C). Po zakończeniu analizy SV po raz ostatni zmienia pozycję, odłączając katalizator od układu. Po każdej zmianie położenia rotora w zaworze SV pojawia się zaburzenie przepływu gazu nośnego widoczne na chromatogramie jako pionowa linia. Fluktuacje położenia linii bazowej w przypadku

włączania katalizatora w szereg elementów pracujących w torze gazowym jest związana ze zmianą ilości wodoru dochodzącego do detektora FID.



Rys. 2.2. Schemat układu chromatograficznego stosowanego w laboratorium WFIS AGH w Krakowie pracującego z wykorzystaniem techniki sześciodroźnego zaworu taktującego (SV) oraz sześciodroźnego zaworu dozującego. Układ zawiera cztery strefy grzejne: dozownik, piec, katalizator niklowy i detektor FID. Wykorzystuje azot jako gaz nośny oraz wódor jako związek redukujący dwutlenek węgla do metanu na katalizatorze



Rys. 2.3. Chromatogram otrzymany dla analizy CO (pik oznaczony literą A), CH₄ (pik B), CO₂ (pik C). Stężenie metanu wynosi 1,95 ppm. Chromatogram uzyskany za pomocą programu Chemstation. Objaśnienia A–C w tekście

2.1.2. Detektor PDD

Do oznaczeń zawartości metanu w powietrzu praktycznie na dowolnym poziomie stężeń można stosować detektor z wyładowaniem impulsowym w helu (ang. *pulsed discharge helium ionisation detector*, PDHID) [133]. Potencjał jonizacji metanu wynosi 12,615 eV [134], natomiast energia fotonów z przejścia pomiędzy stanem dwuatomowym cząsteczki helu $\text{He}_2 A^1\Sigma^+$ do stanu podstawowego $2\text{He} (1S^1)$ jest większa niż 13,5 eV [135], co pozwala na wykorzystanie tego detektora do określenia ilości metanu w próbkach powietrza. W przypadku tego detektora gazem nośnym w układzie chromatograficznym musi być hel o czystości 6,0 lub 5,0 z dodatkowymi katalitycznymi filtrami. Analizy z wykorzystaniem detektora PDD (ang. *pulsed discharge detector*) są niezwykle trudne ze względu na jego wysoką czułość na wszelkie zakłócenia innymi gazami. W praktyce – pomimo wszechstronności omawianego detektora – niewiele laboratoriów z niego korzysta [136]. Koszty związane z użyciem wysokiej czystości gazów nośnych i osłonowych wpływają na małą popularność detektora i pomimo teoretycznej możliwości oznaczenia metanu nie jest on powszechnie wykorzystywany w tym celu [137]. Używany jest do detekcji gazów szlachetnych, a także wodoru cząsteczkowego, a metan jest jedynie gazem składowym próbki wymagającym zastosowania tego detektora [138].

2.1.3. Detektor TCD

Mimo że detektor cieplno-przewodnościowy (ang. *thermal conductivity detector*, TCD) jest niezwykle popularny w badaniach zawartości metanu w rozmaitych mieszaninach gazów (np. w gazie ziemnym), jego próg wykrywalności ($\text{SNR} = 3$) dla metanu nie pozwala na wykorzystanie go do analiz stężeń tego gazu poniżej 10 ppm [139]. W monitorowaniu stężeń atmosferycznych nie może być zatem stosowany. Współczynnik przewodnictwa ciepła metanu w temperaturze 150°C wynosi 53,8 mW/(m·K), podczas gdy przewodność cieplna wodoru wynosi 0,243 W/(m·K), a helu 0,196 W/(m·K), więc detektor pracujący w takich warunkach jest wystarczająco czuły na metan [140]. Współcześnie (rok 2023) używane detektory TCD o bardzo małych objętościach wewnętrznych potrafią wykryć już atmosferyczne stężenie metanu, jednak sygnał detektora znajduje się poniżej progu oznaczalności. Oznaczalność rozumiana jest tutaj jako wysokość piku metanu odpowiadająca dziesięciokrotności amplitudy szumu linii bazowej w miejscu piku, przy dozowaniu próby ślepej. Podstawową zaletą detektora jest jego wszechstronność. Jest czuły na każdy gaz o przewodności cieplnej innej od gazu nośnego i w związku z tym może być używany przy oznaczaniu gazów wchodzących w skład mieszanin wieloskładnikowych. Operuje się nim szczególnie często w zakresie stężeń powyżej 0,05% (500 ppm).

2.1.4. Dozowniki układu chromatograficznego

Wybierany przez analityków układ dozujący jest zwykle związany z rodzajem próbek, którymi dysponują operatorzy sprzętu. W przypadku próbek powietrza można wykorzystywać zarówno dozowniki strzykawkowe, jak i układy pętli dozujących. Pętle mają zdecydowaną przewagę w przypadku automatyzacji pomiarów. Autor wykorzystywał zawory szesnasto-, dziesięcio- i sześciodrożne w wielu różnych konfiguracjach połączeń. Zdobyte doświadczenia w układach automatycznego poboru próbek pozwalają przedstawić następujące podstawowe zasady postępowania przy prowadzeniu pomiarów chromatograficznych metanu.

- 1) Nie warto skracać odstępów pomiędzy analizami, jeśli stosujemy pętle i zawory o małych średnicach gniazd – wyrównanie ciśnienia jest kluczowe dla powtarzalności analiz. Należy sprawdzić, czy przepływ ustął po odłączeniu pompki, bez względu na to, czy pętla jest w nadciśnieniu czy podciśnieniu. Można monitorować ciśnienie w pętli dozującej w momencie dozowania (nie jest wymagane wyrównywanie ciśnień).
- 2) W przypadku analiz chromatograficznych należy osuszać próbkę kriogenicznie lub za pomocą rurek nafionowych [141], ewentualnie rejestrować precyzyjnie temperaturę i wilgotność próbki, aby móc wprowadzić odpowiednie poprawki do wartości stężenia. Większość kolumn chromatograficznych traci zdolności rozdzielcze w przypadku dozowania próbek zawierających parę wodną.
- 3) W różnych ośrodkach naukowych operatorzy mają ograniczone zaufanie do zaworów wielodrożnych firmy Valco. Należy regularnie sprawdzać, czy nie ma efektu rozcieńczania próbki gazem nośnym. Jest to ważne w przypadku monitoringu ciągłego, który trwa kilka lat.
- 4) Przy analizie próbek o stężeniu naprzemiennie wysokim i niskim warto przepłukać pętle dozujące i cały układ dozowania powietrzem syntetycznym. Unikamy w ten sposób efektu pamięci.
- 5) W badaniach układy chromatograficzne należy kalibrować przynajmniej jeden raz na dzień, a sekwencja dozowania próbek powinna być przedzielona dozowaniem WS i TG.
- 6) Objętość pętli dozującej powinna być uzależniona od rodzaju kolumny. Należy starać się wybierać jak największe pętle dozujące pozwalające na rozdział mieszaniny na danej kolumnie.
- 7) Układ dozujący powinien być jak najprostszy. Trzeba wybierać zawory o najmniejszej wymaganej liczbie złącz gazowych. Pojedyncza pętla i zawór sześciodrożny są najlepszą opcją przy pomiarze stężenia metanu.

2.2. Niechromatograficzne metody pomiaru stężenia metanu

Stężenie objętościowe metanu w niektórych matrycach gazowych (np. w gazie ziemnym) może znacznie przekraczać 50%. W atmosferze swobodnej wartość stężenia molowego wynosi w przybliżeniu 2 ppm, a w powietrzu glebowym jego wartość może spaść praktycznie do zera. Chromatografia gazowa radzi sobie dobrze w każdym z tych przypadków. Istnieją jednak techniki konkurencyjne, które mają lepszą wykrywalność, powtarzalność i precyzję pomiarów w każdym z zakresów. Czujniki metanu mogą być miniaturowe, mogą wykonywać pomiary zdalne, nie wymagają gazów nośnych ani częstych kalibracji. Mogą również wykonywać pomiary z wysokimi częstotliwościami (do 40 Hz) i być montowane na dowolnych mobilnych platformach. Wykorzystanie konkretnej techniki lub wybranie konkretnego modelu analizatora metanu zależy od wielu kryteriów. Zwykle decydująca jest cena urządzenia i jego dostępność na rynku. Bardzo istotny jest zakres oczekiwanych w pomiarach stężeń metanu oraz wymagana precyzja pomiaru. Zdarza się, że głównym kryterium wyboru techniki jest wykrywalność gazu lub specyficzność analizatora, czyli jego czułość na inne składniki próbki. W wielu przypadkach stężenie metanu jest jedynie parametrem pośrednim wykorzystywanym do określenia emisji tego gazu z rozmaitych źródeł lub wydajności procesów technologicznych. Dobór odpowiedniej metody pomiaru stężenia metanu powinien być przemyślany pod każdym względem. Niestety zarówno przedsiębiorstwa przemysłowe, jak i badacze często korzystają z dostępnego im sprzętu, a nie z aparatury gwarantującej im dopasowanie parametrów pomiaru do napotkanego problemu.

2.2.1. Czujniki pelistorowe

W tym podrozdziale przedstawione zostały proste i niedroge czujniki metanu mogące pracować w relatywnie wysokich stężeniach od 500 ppm do 3%. Są powszechnie stosowane w górnictwie węgla kamiennego, a także w badaniach szczelności w gazownictwie. Przy wyborze konkretnego modelu należy zdawać sobie sprawę z ograniczeń sprzętu tej klasy nawet w przypadku certyfikowanych urządzeń do zastosowań przemysłowych.

Katalityczne detektory metanu, znane również jako czujniki pelistorowe (nazwa pochodzi od rezystora w postaci peletki), używane są do wykrywania niebezpiecznych stężeń metanu w powietrzu w związku z zagrożeniem wybuchem gazu. Wprowadzone w latach 60., były pierwszym rodzajem czujników metanu, które zastąpiły w górnictwie benzynowe lampy wskaźnikowe Davy'ego (używane od 1816 roku) lub dokładniejsze: lampy Wolfa (używane od roku 1880) i lampy Pielera (używane od roku 1883). Przykładem takiego rozwiązania był długo stosowany metanomierz MV-1 produkowany

w zakładach EMAG ZEG w Tychach [12, 142]. Technologia tych czujników opiera się na ogniotrwałym złożu, zwykle wykonanym z tlenku glinu o porowatej strukturze, przez który przechodzi spirala z platyny. Kształt peletki takiego elementu i jego niewielki rozmiar pozwalają na zabudowę w niewielkich głowicach detektorów oraz szybką reakcję na zmiany stężenia. Złoże jest podgrzewane przez przepływ prądu przez włókno platynowe do temperatury z zakresu 100–500°C, w zależności od zastosowanego rozwiązania technicznego. Materiał złoża pracuje jako katalizator, który dodatkowo nagrzewa się w wyniku egzotermicznej reakcji utleniania gazu na rozgrzanym złożu. Podgrzanie złoża powoduje z kolei zmianę oporu elektrycznego filamentu katalizatora platynowego. Jego wzrost w stosunku do rezystancji opornika referencyjnego, na którym nie zachodzi katalityczne utlenianie metanu, jest rejestrowany jako sygnał detektora. Oba elementy peletkowe (pomiarowy i odniesienia) są połączone w obwód mostka Wheatstone’a z opornikami równoważącymi. Wzrost zawartości metanu w powietrzu powoduje zmianę jednego z oporów i mostek przestaje być zrównoważony. Sygnał napięciowy mostka jest przeliczany na wartości stężenia lub częściej – na wartość procentową dolnego granicznego poziomu wybuchowości gazu (%LEL – ang. *lower explosive limit*). Czujniki te podlegały modyfikacjom prowadzącym do zmniejszenia energochłonności i wydłużenia czasu pracy przy zasilaniu akumulatorowym [143]. Modyfikacjom także podlegał sam katalizator [144]. Stosowane są mieszanki platyny i palladu, dzięki czemu obniża się temperatura procesu utleniania na katalitycznym złożu. Zadaniem złoża katalitycznego jest doprowadzenie do spalania metanu przy obniżonym progu energii aktywacji [145]. Przy założeniu całkowitego utlenienia metanu na złożu katalitycznym [146] opracowano równanie (2.1) opisujące sygnał detektora pelistorowego. Zakłada ono, że najwolniejszym procesem reakcji katalitycznej jest proces dyfuzji gazu do powierzchni katalizatora:

$$V_{LEL} = KD\Delta H_{LEL} \quad (2.1)$$

gdzie:

V_{LEL} – napięcie wygenerowane przy stężeniu metanu odpowiadającym progowi wybuchowości,

K – współczynnik proporcjonalności określany empirycznie,

ΔH_{LEL} – zmiana entalpii gazu w procesie utleniania (w przypadku metanu jest to –802,7 kJ/mol),

D – stała dyfuzji gazu (mieszaniny powietrza z metanem) w złożu zależna od temperatury zgodnie z równaniem (2.2) [147].

Równanie stałej dyfuzji jest wyprowadzone z teorii kinetycznej gazów:

$$D = \frac{aT^{1,5}}{\mu^{0,5}\sigma^2 O(T^*)} \quad (2.2)$$

gdzie:

- a – wartość stała,
- T – temperatura,
- T^* – temperatura zredukowana (zob. wzór (2.5)),
- μ – zredukowana masa cząsteczkowa mieszaniny metanu i powietrza,
- σ – przekrój czynny procesu zderzenia cząsteczek gazu.

Wielkość σ możemy uzależnić od objętości krytycznej V_K (dla powietrza 100,1 cm³/mol) i współczynnika ściśliwości gazu Z_K (dla powietrza $Z_K = 0,9581$) następującym równaniem:

$$\sigma = 0,1866 V_K^{0,3} Z_K^{-1,2} \quad (2.3)$$

Oznaczenie $O(T^*)$ występujące w równaniu (2.2) odnosi się do operatora kolizji – całki zderzeń [148] w temperaturze zredukowanej T^* – przybliżonego funkcją opisaną zgodnie z modelem Lennarda–Jonesa równaniem [149]:

$$O(T^*) = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} \quad (2.4)$$

Temperaturę zredukowaną możemy obliczyć, korzystając ze wzoru:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (2.5)$$

gdzie:

- k – stała Boltzmanna,
- ε – energia oddziaływania w modelu Lennarda–Jonesa [150].

Energia oddziaływania może być przybliżona przez funkcję temperatury krytycznej T_K (wynoszącej dla powietrza: 132,63 K) oraz współczynnika ściśliwości gazu za pomocą wyrażenia:

$$\frac{\varepsilon}{k} = \sqrt{78,6(65,3T_K Z_K^{3,6})} \quad (2.6)$$

W ten sposób, korzystając z parametrów pracy detektora oraz wartości krytycznych mieszaniny metanu i powietrza, można wyprowadzić funkcję sygnału napięciowego dla stężenia CH₄ w dolnej granicy wybuchowości. Poszczególne rozwiązania detektora wymagają wprowadzenia współczynnika proporcjonalności, wyznaczanego w badaniach w komorze z ustalonym stężeniem metanu. Przykładowo wartość współczynnika dyfuzji

metanu w temperaturze 300°C wynosi około 0,6851 cm²/s [151], zatem współczynnik K można obliczyć, mierząc napięcie detektora V_{LEL} przy stężeniu objętościowym metanu w powietrzu wynoszącym 4,4%:

$$K = \frac{V_{LEL}}{2421} \quad (2.7)$$

Detektory metanu oparte na pellistorach nie wymagają ponownych kalibracji, o ile pracują w takich samych warunkach. W praktyce z czasem dochodzi do zmian struktury złoża katalitycznego i zmian parametrów reakcji utleniania (np. temperatury). Kalibracja jest niezbędna do kompensacji tych efektów. Występuje także stopniowa degradacja złoża katalitycznego, a nawet możliwość przepalenia filamentu platynowego, jeśli czujnik jest narażony na pracę w środowisku o wysokim stężeniu węglowodorów. W efekcie skraca się żywotność czujnika, wymaga on dość częstych kontroli i kalibracji, a większość producentów gwarantuje ich stabilną pracę tylko przez pierwsze dwa lub trzy lata. Drugą poważną wadą technologii jest jej podatność na „zatrucie chemiczne” pozostałościami związków typowych dla przemysłu gazowego i naftowego: oparów siłkatów, różnych pochodnych węglowodorów, siarkowodoru i wielu innych. Zanieczyszczenia te stopniowo obniżają zdolność czujnika do efektywnego wykrywania gazu, przez co może dojść do niebezpiecznej sytuacji braku odczytu wysokich stężeń metanu. Metanomierze z takimi detektorami nie powinny pracować w szybach wentylacyjnych kopalni lub na wolnym powietrzu, gdy wilgotność względna przekracza 100% i dochodzi do skroplenia pary wodnej na siatkach przeciwplamieniowych, a tym samym – do ograniczenia dopływu gazu do pellistora. Duża zawartość pary wodnej zmienia również parametry krytyczne mieszaniny i równowagę cieplną ustaloną podczas katalitycznego utleniania metanu. Zmiany te nie są znaczące pod względem określenia stężeń bliskich dolnej granicy wybuchowości, jednak istotnie wpływają na odczyt wartości napięcia przy braku metanu. Po uwzględnieniu czułości metanomierza oznacza to zakres stężeń poniżej 0,1% [152]. Używany metanomierz polskiej produkcji (firmy Emag-Serwis) ma rekomendowany zakres wilgotności względnej podczas pracy do 95% [152]. Mierownik z czujnikiem pelistorowym ma w tym przypadku precyzję pomiaru stężenia metanu na poziomie 0,1%.

2.2.2. Czujniki półprzewodnikowe

Aktualnie na rynku komercyjnym dostępnych jest wiele urządzeń do wykrywania metanu lub gazu ziemnego, których zasada działania opiera się na utlenianiu gazów. Może to być utlenianie zachodzące na mocno rozgrzanych materiałach półprzewodnikowych. Czujniki te mogą mieć granicę wykrywalności bliską 10 ppm, a w podzespołach

elektronicznych tych urządzeń znajduje się kilka dostępnych czujników, między innymi elementy serii TGS 2611 produkowane przez japońską firmę Figaro. Te grubowarstwowe czujniki półprzewodnikowe przeznaczone są do wykrywania stężeń [153] o wartości powyżej 500 ppm, choć zmiany oporu powierzchniowego półprzewodnika mającego kontakt z gazem następują już przy stężeniu metanu 150 ppm. Czujnik może być zasilany napięciem stałym wynoszącym 5 V. Na jego elektrody podawane jest napięcie zasilające element grzejny (ang. *heater resistance*), także o wartości 5 V. Element grzejny przez przewodnictwo nagrzewa element gazoczuły, którym jest półprzewodnik – w większości przypadków stosowany jest tlenek cyny SnO_2 [154]. Nagrzewa się do temperatury w zakresie od 100°C do 200°C. Pojawienie się reakcji metanu z tlenem na powierzchni półprzewodnika zmienia bilans elektronowy warstwy powierzchniowej [155]. Dochodzi do tego ze względu na zmianę gęstości zaadsorbowanych cząsteczek tlenu [156] w trakcie reakcji spalania metanu oraz depozycję ładunku elektrycznego uwolnionego w procesach rodnikowych będących składowymi sumarycznej reakcji utleniania [157]. W związku ze zmianą potencjału bariery międzywarstwowej półprzewodnika [158] zmienia się oporność złącza, co jest kompensowane wzrostem sygnału napięciowego na oporniku służącym do odczytu sygnału.

Czujniki półprzewodnikowe są gałęzią stale rozwijającą się i są powszechnie dostępne w domowych detektorach gazów oraz prostych urządzeniach pomiarowych, które nie muszą spełniać wymogu niskiego progu wykrywalności. Na rynku pojawiły się elementy wykrywające metan, wykorzystujące tranzystory polowe, które potrafią zarejestrować wzrost stężenia metanu o 10 ppm [159]. Takim produktem jest np. detektor metanu produkowany przez firmę Riken Keiki [160]. Szczególnym przypadkiem są detektory MEMS (ang. *micro electromechanical systems*) [161]. Są to sensory z niezwykle małym elementem grzejnym, który stanowi warstwa platyny o grubości 80 nm napylona na krzem. Wymiary powierzchni czynnej takiego mikrogrzejnika to 1,5 mm². Podobną wielkość ma element czuły na gaz. Głównym atutem tego rozwiązania są jego niewielkie rozmiary pozwalające na użycie małej mocy elektrycznej do zasilania grzałki (poniżej 0,1 W) pozwalające na bardzo długą pracę (pięć lat) takiego czujnika zasilanego pojedynczym ogniwem baterii litowo-jonowej [162]. Udokumentowany poziom czułości takich detektorów na metan to stężenie 100 ppm. Takie rozwiązanie mogłoby przyczynić się do wprowadzenia na rynek odzieży zawierającej czujniki metanu dla pracowników sektora wydobywania ropy i gazu ziemnego lub górników w metanowych kopalniach węgla kamiennego.

Istnieje także mocno rozwijana gałąź czujników wykorzystujących procesy utleniania aktywowane na powierzchni półprzewodników za pomocą światła ultrafioletowego [163, 164]. Niestety na razie nie ma dostępnych wykonanych w tej technice elementów czułych na stężenie metanu, a mogą się one okazać bardzo obiecujące ze względu na niewielkie rozmiary i niską temperaturę procesu utleniania.

2.2.3. Czujniki optyczne

Pierwsze optyczne metanomierze powstały w latach 60. i bazowały na analizie przesunięcia prążków interferencyjnych światła związanego ze zmieniającym się współczynnikiem załamania mieszaniny powietrza i metanu wraz ze zmianą stężenia wykrywanego gazu. Przekładem takiego urządzenia jest metanomierz Szi-3, produkcji ZSRR. Jego precyzja przy pomiarach stężenia CH_4 wynosiła około 0,5%, a główną zaletą był brak elementów grzejnych.

Optyczne czujniki bazujące na absorpcji wiązki światła w zakresie podczerwieni pojawiły się jako alternatywa dla technologii pellistorów katalitycznych i metanomierzy interferencyjnych. Ich zasada działania opiera się na analizie ilości zaabsorbowanego światła wypromieniowanego ze źródła i odbitego od zwierciadeł wewnątrz komory pomiarowej czujnika gazu. Gazy wieloatomowe pochłaniają fale elektromagnetyczne o określonej energii odpowiadającej różnicy poziomów oscylacyjnych cząsteczek i ten fakt jest wykorzystany przy detekcji metanu. Podstawą sygnału detektora jest różnica pomiędzy wartością natężenia wiązki częściowo zaabsorbowanej przez molekuły gazu w komorze pomiarowej a wiązką referencyjną przechodzącą przez czyste powietrze. W czujnikach starszej generacji źródłem podczerwieni był żarnik, a wybór odpowiedniej długości fali był dokonywany przez interferometr Fabry’ego–Pérota. Współczesna technika najprostszych górniczych metanomierzy opartych na spektroskopii NDIR (ang. *nondispersive infrared*) rozwija tę koncepcję dzięki zastosowaniu nowoczesnej, taniej diody IR, która charakteryzuje się wyjątkowo niskim zużyciem energii i długą żywotnością. Podobnie jak poprzednie, czujniki te mierzą określone, ale węższe spektrum światła. W technice filtra korelacyjnego (ang. *gas filter correlation technique*) wiązka przechodzi przez filtr optyczny „wycinający” długości fali leżące w pasmie absorpcji metanu, tworząc sygnał pochodzący od wszystkich innych gazów (para wodna, dwutlenek węgla, inne węglowodory) poza metanem. Ostatecznie detektor określa wtedy stosunek sygnału niefiltrowanego do filtrowanego, niezależny od innych składników pochłaniających światło w próbce. Najłatwiej wykonać taki filtr, napełniając małą komorę referencyjną czystym metanem [165]. Niektóre konstrukcje czujników mają konfigurację dwuwiązkową (dwuodbiornikową) dla redundancji i bezpieczeństwa w razie awarii. Najnowocześniejsze metanomierze wykorzystujące NDIR oferują niezwykle niskie zużycie energii: poniżej 3 mW w porównaniu do ponad 200 mW typowych dla czujników katalitycznych [166]. Problemem może być ich czas reakcji związany z koniecznością przedostania się powietrza do optycznej komory pomiarowej.

Dla porównania dostępne metody pomiaru zawartości metanu w powietrzu oparte na absorpcji podczerwieni zostały zestawione w tabeli 2.1. Każda z wymienionych technik ma swój obszar zastosowania oraz charakteryzuje się progiem wykrywalności, zakresem pomiarowym i ceną zakupu odpowiedniego analizatora. Niektóre instrumenty pomiarowe są łatwe w użyciu, do zastosowania innych niezbędne jest duże doświadczenie i wiedza.

Tabela 2.1

Lista wybranych, dostępnych komercyjnie analizatorów stężenia metanu w powietrzu atmosferycznym, których zasada działania oparta jest na absorpcji podczerwieni

Technika	Producent	Model	Długość fali	Zastosowanie	Zakres	Niepewność pomiaru	Odkrycie literaturowe
CRDS	Picarro	G2401 G2401-m G4301 G2301 G2307 G2308 G2311-f G2132-i G2203 G2204 G2201-i G2508 G2509	1,65	monitoring, badania mobilne, kowariancja wirów, platforma lotnicza, aircore, OTM33A, GPM, bL, komory statyczne i dynamiczne	50 ppb – 100 ppm	0,1–2 ppb	[167–170]
		GGA-24EP M-GGA-918 FMA-907 FMEA U-MA U-MAA MMA MCEA U-MCEA CH4/N2O MobilGuard SGA					
OA-ICOS	ABB (LGR)		1,65	badania mobilne, kowariancja wirów, platforma lotnicza, aircore, OTM33A, GPM, bL, komory statyczne i dynamiczne, gazy glebowe, platforma UAV	100 ppb – 0,5%	1–50 ppb	[171, 172]

Tabela 2.1 cd.

Technika	Producent	Model	Długość fali	Zastosowanie	Zakres	Niepewność pomiaru	Odnosnik literaturowy
OF-CEAS	LI-COR	LI-8710	1,65	badania mobilne, kowariancja wirów, OTM33A, GPM, bL, komory statyczne i dynamiczne	50 ppb – 100 ppm	0,25–2 ppb	[173, 174]
OP-TDLAS	LI-COR	LI-7700	1,65	kowariancja wirów	50 ppb – 25 ppm	5 ppb	[175, 176]
CEAS	Aeris	Pico Ultra Strato	3,3	badania mobilne, kowariancja wirów, platforma lotnicza, aircore, OTM33A, GPM, bL, komory statyczne i dynamiczne, gazy glebowe, platforma UAV	10 ppb – 1%	1–5 ppb	b.d.
TILDAS AMAC	Aerodyne	LTG	7,7	monitoring, badania mobilne, platforma lotnicza	0,5 ppb – 100 ppm	0,1–2 ppb	[177–180]
Bs TDLAS	Crowcon, Pergam Suisse	Mini Mini-G	1,65	pomiar zdalny, platforma UAV	10 ppm – 5%	10–100 ppm	[181, 182]
OP TDLAS	Boreal	Gas Finder 3	1,65	pomiar zdalny i monitoring przemysłowy	2 ppm – 50%	20 ppm	[183, 184]

Tabela 2.1 cd.

OP TDLAS	Unisearch	LasIR	1,65	pomiar zdalny i monitoring przemysłowy	2 ppm – 2%	20 ppm	[185, 186]
OP TDLAS	Cubic Ruiyi	GasTDL	b.d.	pomiar zdalny i monitoring przemysłowy	10 ppm – 10%	20 ppm	b.d.
TDLAS	Hanwei	HRLD600	b.d.	pomiar zdalny i monitoring przemysłowy	10 ppm – 10%	5 ppm	b.d.
TDLASN DIR	Campbell	TGA 200A	3,3	kowariancja wirów	1–50 ppm	7 ppb	[187, 188]
TDLAS	Zhongatan	S350AS	b.d.	monitoring przemysłowy	50 ppm – 0,5%	25 ppm	[189]
PAS	Gasera	One GHG	7,7	pomiar w przemyśle rolniczym	10 ppb – 50 ppm	10 ppb	[190, 191]
FTIR	Bruker	EM27	2–10	monitoring, pomiar interkalibracyjne	10 ppb – 10 ppm	0,5 ppb	[192–195]
FTIR	Gasmel	GT5000-Terra	2–10	monitoring terenowy, pomiar mobilne	20 ppm – 0,2%	10 ppm	[196]
OGI	Teledyne FLIR	GF320	3,2–3,4	monitoring przemysłowy	0,1–100%	0,05%	[197, 198]
NDIR	Eneva	MIR9000e MIR9000p	3,3	monitoring przemysłowy	10 ppm – 0,14%	b.d.	b.d.

Tabela 2.1 cd.

Technika	Producent	Model	Długość fali	Zastosowanie	Zakres	Niepewność pomiaru	Odnosnik literaturowy
NDIR	SGX	VQ31 VQ500 IR1	b.d.	sprzęt BHP	1–100%	0,5%	[199–201]
NDIR	Mikrosensorik	smartGAS	b.d.	monitoring przemysłowy	0,1–5%	220 ppm	[202]
NDIR	Winsen	MH-741A MH-L41	b.d.	monitoring procesowy	10–100%	1%	b.d.
DIAL	Lasen	ALPIS	3,3	monitoring nieszczelności	5 ppm – 0,1%	1 ppm	[203, 204]
DIAL	Ball Aerospace	ALDL-NG	1,65	monitoring nieszczelności	b.d.	b.d.	[205, 206]
FMCW Lidar	Bridger Photonics	Gas Mapping Lidar	b.d.	monitoring nieszczelności	b.d.	b.d.	[207]
TDLidar	QLM	Qlm-1	b.d.	monitoring nieszczelności	b.d.	b.d.	[208, 209]

2.3. Elementy budowy analizatorów laserowych

Spektroskopia absorpcji podczerwieni (ang. *infrared absorption spectroscopy*, IRAS) jest techniką powszechnie wykorzystywaną przy bardzo precyzyjnych pomiarach stężenia metanu w atmosferze. W związku z tym jest także często stosowana do ilościowego określenia mało wydajnych źródeł metanu niepowodujących wzrostu stężenia tego gazu w otoczeniu o więcej niż kilka części na milion (ppm). Analizator bazujący na absorpcji podczerwieni jest zbudowany ze źródła promieniowania (najczęściej lasera), komory ze ścieżką optyczną wyposażoną w zwierciadła oraz detektora. Wykorzystywane są różne długości fali wiązki laserowej. Szereg typologiczny laserów stosowanych do określenia stężenia metanu w szerokim zakresie stężeń został przedstawiony w tabeli 2.2. Objasnienia skrótów użytych w tabeli 2.2 są następujące:

- typ lasera: DL – dioda laserowa, ECDL – dioda laserowa z zewnętrzną wnęką, DB – dioda laserowa z monochromatorem Bragga, DFB – dioda laserowa z sygnałem zwrotnym, HCPBF – światłowody optyczne z pustym rdzeniem, VCEL – dioda laserowa z emisją powierzchniową, DFG – generator różnic częstotliwości, QCL – laser na kaskadzie kwantowej, ECQCL – laser na kaskadzie kwantowej z wnęką zewnętrzną, ICL – laser na kaskadzie międzypasmowej, CW ICL – laser na kaskadzie międzypasmowej w trybie ciągłej pracy, OPO – optyczny oscylator parametryczny, DROPO – optyczny oscylator parametryczny z podwojonym rezonansem, GaSb – dioda laserowa na antymonku galu;
- stosowana metoda: DAS – absorpcja bezpośrednia, SA-DAS – spektroskopia z wysyceniem wiązki, PAS – spektroskopia fotoakustyczna, PCF – spektroskopia wykorzystująca włókna kryształów fotonicznych, FCS – spektroskopia korelacji fluoroscencyjnej, WMS – spektroskopia z modulacją długości fali, WMF-2f – spektroskopia z modulacją częstotliwości, QEPAS – spektroskopia fotoakustyczna ze wzmocnieniem kwarcowym, OF-CEAS – spektroskopia wyrafinowanych wnęk optycznych ze sprzężeniem optycznym, RIMS – spektroskopia modulacji współczynnika załamania, HPSDS – spektroskopia dyspersji fazoczułej, CLaDS – spektroskopia dyspersji wiązki lasera impulsowego, OFPAS – spektroskopia fotoakustyczna ze wzmocnieniem optycznym;
- zastosowanie: techn – rozwiązania niewymagające pomiarów niskich stężeń metanu, atm – badania stężeń atmosferycznych, o&g – pomiary prowadzone na instalacjach wydobywania i dystrybucji gazu ziemnego, przem – pomiary prowadzone na instalacjach przemysłowych, uav – badania za pomocą dronów.

Tabela 2.2

Spis wybranych publikacji z zaznaczeniem metody i rodzaju lasera
(w kolejności rosnących długości fal) stosowanych przez autorów do detekcji metanu.
Uwzględniono zastosowanie analizatora oraz ewentualnie inne gazy,
których stężenie wyznaczano

Długość fali [nm]	Typ lasera	Stosowana metoda zasilania	Limit detekcji [ppb]	Czas uśredniania [s]	Zastosowanie	Odnosnik literaturowy
886	DL	WMF-2f	b.d.	b.d.	techn	[210]
1318	DL	WMS	25 000	b.d.	techn	[211]
1638	ECDL	WMS	b.d.	b.d.	techn	[212]
1650	VCEL	WMS	1000	b.d.	atm	[213]
1650	HCPBF	DAS	647 000	3	techn	[214]
1651	DFB	PAS	500	b.d.	atm	[215]
1651	DFB	WMS	1,2	b.d.	atm o&g	[216]
1653	DFB	WMS-2f	8600	85	o&g	[217]
1653	DFB	WMS	80	1	atm	[218]
1654	DFB	WMS	130	3000	atm	[219]
1654	DFB	WMS	11 000	b.d.	techn	[220]
1654	DFB	WMS	1400	b.d.	techn	[221]
1654	DFB	WMS	11 000	b.d.	atm	[222]
1654	DFB	WMS	12 000	b.d.	atm	[223]
1654	DFB	WMS	5	b.d.	atm	[224]
1654	DFB	WMF	480	0,1	atm	[225]
1654	DFB	WMS-2f	50 000	b.d.	atm	[226]
1654	DFB	WMS-2f	1,5	650	atm	[216]
1654	DFB	PAS	10 000	b.d.	techn	[227]
1654	DFB	DAS	48 000	6	techn	[228]
1695	DFB	DAS	100 000	b.d.	techn	[229]
2330	ECDL	WMS	81	350	atm	[230]
2330	DFB	QEPAS	15 000	12	techn	[231]
2330	DFB	WMS-2f	400	1	atm	[232]
2334	DFB	WMS	160	80	techn	[233]
3100	DFB	WMS	5000	6	atm	[234]

Tabela 2.2 cd.

3200	DFG	FCS	60	0,08	atm	[235]
3240	ICL	OF-CEAS	3	2	techn	[236]
3250	DROPO	FCS	4	0,015	atm	[237]
3260	DFB	WMS	15 000	b.d.	techn	[231]
3270	GaSb	WMS	13	b.d.	atm uav	[238]
3270	OPO	WMF-2f	0,09	20	atm	[239]
3291	ICL	WMS	2000	b.d.	o&g	[240]
3291	ICL	SA-DAS	6	40	atm	[241]
3291	ICL	WMS	2,25	2,5	atm	[240]
3291	ICL	DAS	1,4	60	atm	[242]
3291	ICL	WMS	13	2	atm	[243]
3291	ICL	DAS	5	1	atm	[244]
3291	ICL	WMS-2f	2,5	3	atm	[245]
3291	ICL	PCF	1700	b.d.	techn	[246]
3300	DROPO	FCS	40	0,002	atm	[247]
3300	ICL	DAS	15	60	atm	[248]
3314	ECDL	WMF-2f	7	1	atm	[249]
3337	CW ICL	WMS	18	4,6	atm	[250]
3345	ICL	QEPAS	90	1	o&g	[251]
3357	DL	WMF-2f	20	0,5	atm	[252]
3366	ICL	DAS	38 000	b.d.	przem	[253]
3390	OPO	FCS	b.d.	b.d.	techn	[254]
3392	ICL	WMS-2f	48	0,1	techn	[255]
3403	DFB	WMS	1300	b.d.	techn	[256]
3404	DFB	CLaDS	360	1	techn	[257]
3404	DFB	WMS	26	1	atm	[258]
3451	DFG	HPSDS	250	b.d.	techn	[259]
7300	QCL	WMS	b.d.	b.d.	techn	[260]
2500– 5000	OPO	FCS	2	b.d.	techn	[261]
7658	QCL	WMF-2f	20	b.d.	techn	[262]
7660	QCL	DAS	33	b.d.	atm	[263]

Tabela 2.2 cd.

Długość fali [nm]	Typ lasera	Stosowana metoda zasilania	Limit detekcji [ppb]	Czas uśredniania [s]	Zastosowanie	Oдноśnik literaturowy
7700	QCL	DAS	30 000	b.d.	przem	[264]
7710	QCL	DAS	23	1	atm	[265]
7791	QCL	CLaDS	60	100	atm	[266]
7800	QCL	WMS	2,5	b.d.	atm	[267]
7800	QCL	WMF-2f	6	1	atm	[268]
7830	QCL	WMS	1	1	atm uav	[269]
7880	QCL	WMF-2f	b.d.	b.d.	atm	[270]
7968	QCL	RIMS	0,2	110	techn	[271]
7971	QCL	DAS	33	218	techn	[272]
8000	ECQCL	WMF-2f	5	b.d.	atm	[273]

2.3.1. Źródła światła: lasery DFB i DBR

Wykorzystanie laserów do badań niskich stężeń gazów w powietrzu rozwinęło się wraz z pojawieniem się na rynku diodowych laserów telekomunikacyjnych TLD (ang. *tunable laser diode*), których długość emitowanej fali można regulować przez zmianę temperatury złącza oraz natężenia prądu zasilania. Zostały wprowadzone na rynek w latach 90. XX wieku w postaci laserów DFB (ang. *distributed feedback*) [274] pracujących w zakresie 0,95–1,5 μm [275]. Wiązka światła lasera diodowego jest modyfikowana przez układ rezonansowy Bragga [276] składający się z wielu warstw o różnym współczynniku załamania tworzących układ przepuszczający falę elektromagnetyczną w wąskim pasmie częstotliwości [277]. Komercyjnie dostępne są dwa podstawowe rozwiązania, w których laser DFB jest zintegrowany z rezonatorem Bragga, tworząc laser DBR (ang. *distributed Bragg reflector*). Pierwsze z tych rozwiązań zawiera siatkę w obszarze reflektora, drugie – w całym przekroju objętości czynnej rezonatora. Zadaniem siatki dyfrakcyjnej jest ograniczenie liczby modów fali rezonansowej, dzięki czemu układ jest odporny na zmianę częstotliwości przy wzroście temperatury. Po drugiej stronie rezonatora umieszczone jest lustro o niskim współczynniku odbicia. Taki układ może być zamontowany np. na laserze InGaAs/InGaAsP i wykorzystany w analizatorach metanu z użyciem długości fali 1,781 μm [278].

Współcześnie lasery wykorzystywane w analizatorach metanu pracują w temperaturze pokojowej, co znacznie upraszcza konstrukcję źródła światła stosowaną we

wcześniejszych rozwiązaniach z użyciem laserów opartych na solach ołowiu i pracujących w temperaturze ciekłego azotu [279]. Spadek ceny i możliwość emisji wiązki średniej podczerwieni pozwolił na rozwój precyzyjnych instrumentów pomiarowych dla stężeń metanu na poziomie atmosferycznym [280] i wyższym [281]. Sterowanie natężeniem prądu jest szybkie i precyzyjne, dzięki czemu możliwe jest zastosowanie tego typu laserów w analityce stężeń metanu z wykorzystaniem otwartej wiązki laserowej [282–284]. Istnieje jeszcze inny sposób na płynną modyfikację długości fali lasera, stosowany w laserach typu SSG (ang. *super structure grating*) wprowadzonych na rynek w latach 90. XX wieku [285]. Umieszczone w nich dwie siatki dyfrakcyjne po obu stronach obszaru czynnego pozwalają na powstawanie dwóch nakładających się widm dyskretnych o różnych przyrostach długości fali. Regulując natężenie prądu tylnej siatki, zmieniamy widmo dyscretne, tak aby podstawowa częstotliwość sygnału ją opuszczającego odpowiadała częstotliwości rezonansowej fali dla siatki przedniej. Dzięki temu jedynie bardzo wąskie pasmo długości fali światła jest propagowane i zasilają akcję laserową [285]. Jest to tzw. strojenie zgrubne (ang. *coarse tuning*) obejmujące nawet 100 nm [286–288]. Jeśli weźmiemy pod uwagę możliwość prądowego sterowania widmem siatki przedniej, otrzymamy dodatkowo strojenie precyzyjne (ang. *fine tuning*), które opiera się na niewielkich zmianach w natężeniu prądu sterującego oboma obszarami siatek dyfrakcyjnych [289].

2.3.2. Źródła światła: lasery ECDL

Innym kierunkiem rozwoju laserów jest wykorzystanie rezonatora w postaci zewnętrznej wnęki optycznej (często określanej terminem „etalon”) połączonej z laserem diodowym (ang. *external cavity diode laser*, ECDL), co wymagało większej stabilizacji częstotliwości wiązki rezonatora, bez której emisja wymuszona mogłaby być znacznie ograniczona. Problem rozwiązano dzięki zastosowaniu siatki dyfrakcyjnej pozwalającej na wybranie do akcji laserowej tylko modu TEM₀₀ i zwierciadeł o bardzo wysokiej odbiciowości. Na rynku pojawiły się dwa rozwiązania techniczne: Littmana–Metcalfa o węższej spektralnie wiązce i częściej stosowane w analityce gazów [290] oraz Littrowa, pozwalające na uzyskanie laserów o większej mocy.

Lasery ECDL CW (ang. *continous wave*) mogą działać w trybie ciągłego świecenia. W XX wieku ich zastosowanie było ograniczone maksymalnymi długościami fal, jakie mogą emitować – było to około 2 μm [290]. Ten rejon bliskiej podczerwieni nie jest silnie absorbowany przez metan, wobec czego lasery ECDL mogą służyć wyłącznie do produkcji urządzeń o niskiej czułości pracujących przy detekcji wyższych stężeń metanu, np. z wykorzystaniem metod fotoakustycznych [291, 292]. Alternatywnie, do detekcji metanu z wysoką precyzją w zakresie stężeń atmosferycznych można było

zastosować długą drogę optyczną analizatora [293–295] i wykorzystać technikę modulacji częstotliwości [212]. Pod koniec pierwszej dekady XXI wieku pojawiły się nowe rozwiązania pozwalające połączyć technikę zewnętrznej wnęki rezonansowej z laserami opartymi na kaskadzie kwantowej.

2.3.3. Źródła światła: lasery QCL

Cząsteczka metanu ma kształt tetraedru (ν_4 : 1310 cm^{-1} , ν_3 : 3020 cm^{-1} , ν_2 : 1530 cm^{-1} , ν_1 : 2913 cm^{-1}) [296, 297]. Wykorzystanie zakresu średniej podczerwieni jest możliwe dzięki źródłom światła laserowego o długościach około $3,3\text{ }\mu\text{m}$, $6,5\text{ }\mu\text{m}$ oraz $7,6\text{ }\mu\text{m}$ [298]. W tym obszarze widmowym metan pochłania światło wydajniej niż w bliskiej podczerwieni [299, 300] ze względu na różnicę częstotliwości pomiędzy rezonansowymi stanami wibracyjnymi. Absorpcja tych długości jest efektywna i pozwala na wykorzystanie znacznie krótszej ścieżki optycznej do detekcji metanu. W szczególności dwie długości fali są bardzo obiecujące: $3,3\text{ }\mu\text{m}$, która odpowiada rozciąganiu wiązań C–H, oraz $7,6\text{ }\mu\text{m}$, związana z wibracjami poprzecznymi atomów wodoru w cząsteczce metanu [301]. Wprowadzone na rynek pod koniec XX wieku [302] lasery oparte na kaskadzie kwantowej (ang. *quantum cascade laser*, QCL) znalazły zastosowanie w technikach analizy niskich poziomów stężenia metanu [265, 303]. Wraz z rozpowszechnieniem techniki projektowania i produkcji laserów QCL gwałtownie i nieustająco rośnie liczba publikacji dokumentujących zastosowanie tych laserów do pomiarów stężenia metanu. Ich zasada działania opiera się na tunelowaniu elektronów pomiędzy warstwami półprzewodnika o zmiennej szerokości tworzącymi studnie kwantowe o różnej wysokości potencjału. Tam dochodzi do zajęcia przez elektrony energetycznych stanów pośrednich wraz z emisją fotonu. Elektron może następnie tunelować do kolejnej studni. Dzięki temu możemy dokonać inwersji obsadzeń stanów o relatywnie niskiej energii względem stanu podstawowego [304]. Długość emitowanej fali może być zaprojektowana przez odpowiednie proporcje szerokości studni kwantowych w obszarze czynnym lasera. Takie lasery będą zatem emitować spójną wiązkę światła w średniej podczerwieni ($0,9\text{--}16,0\text{ }\mu\text{m}$), pozostając w temperaturze pokojowej. Pierwsze lasery QCL były wykonane z warstw InAlAs oddzielonych warstwami InGaAs [302], współcześnie tworzone są także z innych materiałów jak InAs/AlSb [305] lub GaN/AlGaIn [306]. Lasery QCL mogą pracować w trybie emisji ciągłej przy zastosowaniu wnęk optycznych zawierających siatki dyfrakcyjne (DFB-QCL), tak jak modele produkowane przez firmę Hamamatsu Photonics (np. L12007-1294H-C/-E) [307]. Mogą też działać w trybie impulsowym, jak np. produkowane przez firmę Alpes Laser zastosowane przez laboratorium Empa do konstrukcji lekkiego czujnika metanu montowanego na pokładzie niewielkiego drona [269]. Mogą być także skonfigurowane z siatkami Bragga (DBR-QCL) [303] lub z zewnętrznymi wnękami rezonansowymi (EC-QCL), stosowane

np. w analizatorach typu CRDS [308–310] lub w niezależnych konstrukcjach TILDAS (ang. *tunable infrared laser diode absorption spectroscopy*) wykorzystujących komory optyczne [311].

Szczególnością odmiany laserów QCL są lasery ICL (ang. *interband cascade lasers*) wykorzystywane w analizatorach stężenia metanu [250, 312]. Pracują one w długościach fal poniżej 4 μm i nie wymagają dużej mocy zasilania, nie dają jednak tak dużych natężeń wiązki jak QCL [313, 314]. Niektóre z nich pracują w niskich temperaturach, co uniemożliwia ich zastosowanie w terenie pomimo wysokiej czułości [248].

2.3.4. Zasilanie i tryb pracy lasera

Tryb zasilania lasera jest uwarunkowany rozwiązaniem technicznym zastosowanym w konkretnym analizatorze i istnieje kilka sposobów budowy spektrofotometrów dostępnych na rynku komercyjnym i konstruowanych w laboratoriach badawczych.

Metoda DAS

Bezpośrednia absorpcja światła DAS (ang. *direct absorption spectroscopy*), używana przy wysokich zakresach stężeń, stosowana jest od początku pojawienia się laserów półprzewodnikowych [315]. To najprostszy sposób wykorzystania lasera z użyciem prawa Lamberta–Beera:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot \exp(-\delta(\nu - \nu_0) \cdot S(T) \cdot n_0(T, P) \cdot C \cdot L) \quad (2.8)$$

gdzie:

- I – natężenie światła po przejściu przez mieszaninę gazów,
- I_0 – natężenie światła wychodzącego ze źródła,
- S – absorpcja światła przez metan w danej temperaturze,
- δ – funkcja zależna od kształtu linii absorpcji w okolicy częstotliwości największego pochłaniania ν_0 ,
- n_0 – stała Loschmidta, czyli liczba cząsteczek gazu przypadająca na objętość 1 mola w danych warunkach określonych przez temperaturę T i ciśnienie P ,
- L – długość drogi optycznej, jaką wiązka światła przebiega w mieszaninie gazów,
- C – stężenie metanu.

W przypadku niemonochromatycznej wiązki światła podczerwonego należy to równanie scałkować po częstotliwościach, uwzględniając kształt spektrum wiązki i widma absorpcji. Najczęściej do analiz metanu wybierana jest linia widmowa w okolicy 3,3 μm [316] lub bliska 7,7 μm [265, 269]. Przy trybie pracy lasera DAS mogą być wykorzystane dwie wiązki światła o różnej długości fali. Jest to możliwe dzięki przestrojeniu

długości fali za pomocą zmiany natężenia prądu zasilania lasera. Jedna wiązka służy do pomiaru natężenia światła, do czego wykorzystywana jest częstotliwość rezonansowa pochłaniania. Druga wiązka nie ma być zabsorbowana, zatem musi mieć długość fali poza pikiem absorpcji, zwykle o kilka nanometrów mniej lub więcej od jego wartości. W starszych urządzeniach wykorzystujących podczerwień stosowano dwie ścieżki optyczne oraz dwa różne źródła lub dwa detektory [229].

W celu poprawy czułości można w technikach DAS stosować zwierciadła wydłużające ścieżkę optyczną, gdzie po wprowadzeniu wiązki poza oś optyczną otrzymamy układ o długości optycznej kilkuset metrów mieszczący się w 15-centymetrowej wnęce. Analizatory oparte na technikach DAS charakteryzują się wysokim szumem sygnału detektora w przypadku niemodulowanej wiązki lasera lub światła diody [317]. Istnieją metody matematyczne redukujące szum sygnału detektora, które można stosować w takim przypadku [318, 319]. Polski zespół badaczy z Wojskowej Akademii Technicznej pod kierunkiem prof. Jacka Wojtasa opublikował prosty układ pomiarowy oparty na technice DAS, a pozwalający określić stężenie metanu z precyzją lepszą niż 100 ppb [263]. Zastosowany w układzie bardzo czuły detektor i staranny dobór długości fali lasera do pasm absorpcji metanu (7,66 μm oraz 7,92 μm) pozwoliły na otrzymanie progu detekcji metanu na poziomie 33 ppb.

Metody wykorzystujące modulację długości fali

Ta popularna metoda zasilania lasera polega na modulacji długości fali (ang. *wavelength modulation spectroscopy*, WMS), pozwalającej na zastosowanie techniki fourierskiej obróbki sygnału do obniżenia poziomu zaszumienia. Laser jest zasilany zmiennym prądem o częstotliwości kilku kiloherców. Zarówno długość światła, jak i jego natężenie zmienia się z wysoką częstotliwością. Modulowany sygnał z fotodetektora jest następnie przekazywany do wzmacniacza typu *lock-in* (wzmacniacz fazoczuły), którego zadaniem jest odfiltrowanie zaszumionego sygnału i pozostawienie jedynie jego częstotliwości bazowej lub jej wielokrotności [320]. Szczególnie istotna jest podwojona częstotliwość bazowa, dla której współczynnik Fouriera jest liniowo zależny od stężenia metanu [321]. Współczynnik transmisji w metodzie WMS może być wyznaczony za pomocą szeregu Fouriera:

$$\tau(\nu_0 + a \cdot \cos(\omega \cdot t)) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\nu_0, a) \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2.9)$$

gdzie:

- a – amplituda zmian sygnału,
- ν_0 – częstotliwość środka pasma absorpcji,
- ω – częstość modulacji,
- H_n – współczynniki Fouriera.

Poszczególne współczynniki Fouriera H_n (dla $n > 0$) można obliczyć jako:

$$H_n(v_0, a) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(v_0 + a \cdot \cos \theta) \cdot \cos(n \cdot \theta) d\theta \quad (2.10)$$

Jeśli absorpcja odbywa się na niewielkiej długości optycznej i możemy założyć, że prawo Lamberta–Beera ma uproszczoną liniową postać, to współczynnik transmisji może być przybliżony równaniem:

$$\tau = 1 - \delta(v - v_0) \cdot S(T) \cdot N_0(T, P) \cdot C \cdot L \quad (2.11)$$

Współczynniki Fouriera przyjmują uproszczoną postać, w szczególności dla $n = 2$, i otrzymujemy:

$$H_2(v, a) = \frac{S(T) \cdot N_0(T, P) \cdot C \cdot L}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(v_0 + a \cdot \cos \theta) \cdot \cos(n \cdot \theta) d\theta \quad (2.12)$$

Dla podwojonej częstotliwości modulacji sygnału natężenie światła po absorpcji I_{2f} jest faktycznie proporcjonalne do stężenia metanu C .

Dodatkowa zaleta działania takiego układu wiąże się z redukcją szumów lasera w przypadku stosowania wyższych częstotliwości ze względu na charakterystykę będącą funkcją $1/f$ [322]. Stosowanie wyższych częstotliwości jest w tym przypadku korzystne [311].

Jednym z rozwiązań opartych na WMS dostępnych na rynku jest analizator metanu LI-7700 produkowany przez firmę LI-COR Biosciences, USA. Został zaprojektowany do pracy w trybie kowariancji wirów wymagającym wysokich częstotliwości odczytu sygnału (20 Hz). Dioda laserowa DFB emituje wiązkę światła o długości fali 1,65 μm . Jest zasilana prądem o częstotliwości kilkudziesięciu kiloherców. Otwarta ścieżka optyczna wiązki laserowej krążącej w celi Herriotta ma długość 30 m [224]. Innym produktem jest detektor LaserGasTM III OP HF, produkowany przez firmę NEO Monitors [323]. Wykonuje on pomiary wysokich stężeń metanu w otwartej ścieżce na długości do 100 m. Na rynku pojawia się coraz więcej producentów wykorzystujących tę technologię do produkcji urządzeń wykrywających nieszczelności instalacji gazowej oraz przemysłowych badań procesowych.

Spektroskopia z modulacją częstotliwości

Spektroskopia z modulacją częstotliwości (ang. *frequency modulation spectroscopy*, FMS) jest techniką podobną do WMS, lecz wykorzystuje znacznie wyższe częstotliwości (mega- i gigahercowe) [324]. Stosuje się ją przede wszystkim w analizatorach wykonujących pomiary z otwartą wiązką światła, bazujących na laserach DFB [325]

oraz QCL [262]. Wiązka lasera może być kierowana na retroreflektor [320] lub na element topografii otoczenia [325]. Skuteczność redukcji szumów jest na tyle wysoka, że można stosować tę technikę do pomiarów składu izotopowego metanu [262]. Obiecującą odmianą metody FMS jest dwutonalna modulacja częstotliwości (ang. *two-tone frequency modulation*, TTFM) zaproponowana już w latach 80. XX wieku [326]. Wykorzystuje ona dwie wiązki laserowe, wysyłane przez dwa lasery ECDL, emitujące częstotliwości nieco odbiegające od maksimum pasma absorpcji metanu i częstotliwości terahercowe modulacji. Model analizatora wyposażonego w 13-metrową celę Herriottta i układ z optycznym oscylatorem parametrycznym przedstawiono w opracowaniu [249].

2.3.5. Oscylatory parametryczne

Na początku XX wieku jedną z dynamicznie rozwijających się metod uzyskiwania wiązki światła podczerwonego w obszarze średniej podczerwieni były optyczne oscylatory parametryczne (ang. *optical parametric oscillator*, OPO) [249, 327]. Są też używane obecnie (rok 2023) w układach detekcji zdalnej wymagającej mocniejszych laserów i wiązki o większym natężeniu dla długości bliskich $3,3\text{ }\mu\text{m}$ [328, 329]. Są to kryształy optycznie nieliniowe, np. LiNbO_3 (ang. *aperiodically poled lithium niobate*, APLN) lub KTiOPO_4 (ang. *periodically poled potassium titanyl phosphate*, PPKTP), których sieć krystaliczna posiada periodyczne właściwości pozwalające na wzmocnienie światła laserowego dla częstotliwości odpowiadającej pasmom podczerwieni, produkując wiązki o najniższej częstotliwości [330]. Lasery FSB-QCL są używane do „pompowania” układu z częstotliwością wymuszającą ν_1 (193 THz odpowiadająca długości fali 1550 nm). Po przejściu wiązki przez kryształ częstotliwość światła ulega rozdzieleniu na częstotliwości ν_2 (ang. *signal*) i ν_3 (ang. *idler*) tak, że spełniony jest warunek $\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$. W szczególnych kryształach częstotliwości ν_2 i ν_3 są sobie równe, a długość fali ulega podwojeniu (ang. *half harmonic generation*). W ten sposób można wytworzyć wiązkę o długości bliskiej maksimum pochłaniania światła przez metan i wykorzystać silne pasmo absorpcji do pomiarów stężenia tego gazu w atmosferze z pokładów platform satelitarnych [331] lub lotniczych [332]. Na rynku są dostępne gotowe zestawy wykorzystujące OPO, np. dostarczane przez firmę Toptica Photonics z Niemiec [333].

2.3.6. Detektory optyczne

Każdy spektrofotometr oprócz źródła światła potrzebuje także detektora, który będzie mierzył natężenie światła przepuszczonego przez mieszaninę gazów. Najbardziej popularne są detektory półprzewodnikowe (fotowoltaiczne), które mogą być dobierane zarówno pod względem długości fali, jak i wielkości pasma, które detektor rejestruje. Uniwersalne zastosowanie ma czujnik HgCdTe (ang. *mercure cadmium telluride*, MCT) [334], choć w zakresie pasma absorpcji $3,3\text{ }\mu\text{m}$ są dostępne detektory wykonane z InAsSb [335],

a dla długości fali 1,8 μm może być wykorzystany sensor InGaAs. Występują także modele z kaskadą kwantową (ang. *quantum cascade photodetector*, QCP) [336] lub detektory z supersieci drugiego rodzaju (ang. *superlattice*). Charakteryzują się one szerokim pasmem pokrywającym prawie całą średnią podczerwień [334, 337, 338] i bardzo liniową odpowiedzią na natężenie światła w zakresie od nanowatów do megawatów [338].

2.3.7. Wnęki optyczne

Na początku lat 80. XX wieku wykorzystywano układy zwierciadeł optycznych do analizy czasu życia fotonu odbijanego pomiędzy nimi. Na tej podstawie wnioskowano o precyzji pomiaru odbiciowości zwierciadła [339]. Dekadę później zauważono eksponencjalny zanik natężenia wiązki odbijanej pomiędzy tymi zwierciadłami, a także zmianę fazy wiązki laserowej [340]. W szczególności odkryto, że zamiana fazy $\Delta\phi$ jest związana z czasem połowicznego zaniku wiązki τ zgodnie z równaniem [341]:

$$\text{tg}(\Delta\phi) = \omega\tau \quad (2.13)$$

gdzie ω jest częstością kołową modulacji wiązki laserowej.

W tym przypadku wykorzystanie fazoczułego wzmacniacza do analizy sygnału fotoelektrycznego z detektora pozwala na określenie czasu zaniku wiązki bez konieczności pomiaru natężenia promieniowania. Niestety ilościowe określenie zmiany fazy wiązki laserowej jest wykonywane z tak niewielką dokładnością, że bardzo trudno osiągnąć precyzję pomiaru stężenia metanu poniżej 0,5 ppb. Wymaga to użycia zwierciadeł o bardzo wysokim współczynniku odbicia ($O > 0,999995$).

Konstrukcja analizatorów metanu o wysokiej wykrywalności wiąże się z zastosowaniem wysoce zaawansowanych wnęk optycznych (ang. *high finesse optical cavity*). Wszystkie konstrukcje zostały określone jako CEAS (ang. *cavity enhanced absorption spectroscopy*) [316]. W zależności od budowy wnęki, sposobu wprowadzania wiązki i metody analizy osłabionego sygnału laserowego można wydzielić poszczególne techniki stosowane w spektrofotometrach dostępnych na rynku komercyjnym.

Historycznie pierwszym typem wnęki jest znana od lat 30. XX wieku wnęka Augusta Pfunda składająca się z dwóch takich samych zwierciadeł wklęsłych o wspólnej osi optycznej, znajdujących się w odległości podwojonego promienia krzywizny [342]. Udoskonaloną wersję przedstawił w latach 40. John U. White [343], który wykorzystał trzecie zwierciadło tworzące z pozostałymi układ w kształcie litery V. W szóstej dekadzie XX wieku pojawiło się rozwiązanie Donalda Herriotta, pozwalające na wprowadzenie wiązki laserowej wzdłuż osi optycznej zwierciadła [344], co znacząco ułatwiło adiustację położenia i mocowania zwierciadeł w ruchomych analizatorach, gdzie idealna zbieżność osi optycznych jest na przykład narażona na vibracje. Wnęki takie można

także wykorzystywać do wprowadzania wiązki poza ośią optyczną. Istnieją jeszcze inne układy wnęk z długimi drogami optycznymi (ang. *multipass absorption cell*, MAC), np. układy o osiowej symetrii zwierciadła (ang. *circular cel*), stosowane w analizatorach niewielkich gabarytów [269].

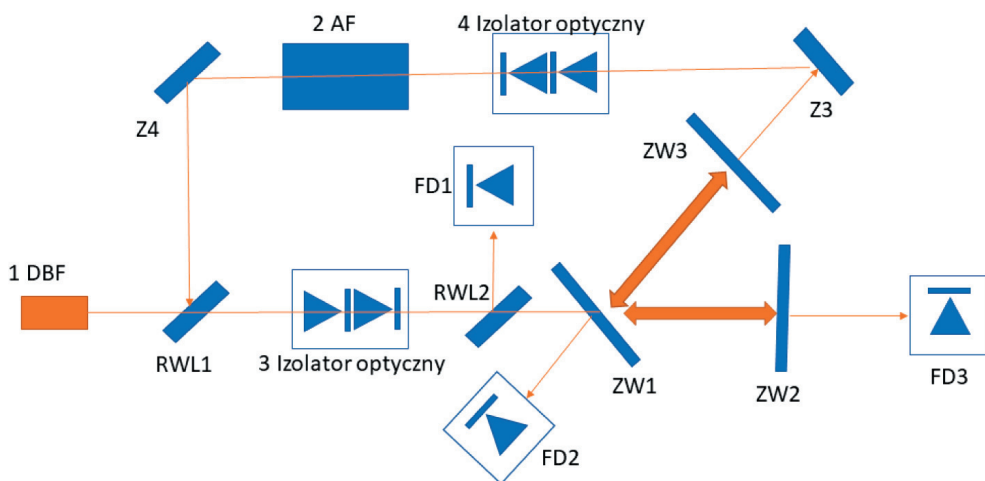
Komercyjnie dostępne w roku 2023 analizatory ECAS zostały opisane w następnych podrozdziałach. Jednym z podstawowych pojęć związanych z wnękami optycznymi jest parametr FSR (ang. *free spectra range*) – swobodny zasięg widmowy wnęki optycznej. Jest to odległość pomiędzy dwoma sąsiednimi częstotliwościami tworzącymi we wnęcie optycznej falę stojącą (częstotliwościami rezonansowymi) [345]. Jakość wnęk optycznych definiowana jest przez parametr dobroci (ang. *finesse*) określany jako stosunek FSR do szerokości połówkowej pasma przepuszczonego do detektora (w dziedzinie częstotliwości) [346]. Dla współczesnych wnęk optycznych FSR wynosi kilka tysięcy [347].

2.4. Technika OF-CEAS

Firma LI-COR ma w ofercie spektrofotometr LI-7810, który umożliwia równoczesny pomiar zawartości metanu, dwutlenku węgla i pary wodnej w powietrzu na poziomie tła atmosferycznego. Stężenie metanu może być oznaczane w zakresie od 0,1 ppm do 100 ppm [174]. Analizator taki był używany przez autora do badań mobilnych stężenia metanu. Spektrofotometr LI-7810 wykorzystuje laser DBF o długości fali 1651 nm i mocy wiązki nie większej niż 15 mW, pracując w trybie CW (ang. *continuous wave*). Wymaga on długiej ścieżki optycznej, która zapewniana jest przez wnękę w kształcie litery V z trzema lustrami. Określenie metody jako CEAS z optycznym sprzężeniem zwrotnym (ang. *optical feedback*, OF) oznacza wykorzystanie tego zjawiska do utrzymywania stabilnej długości fali przez laser zgodnie z parametrami rezonansowych częstotliwości wnęki. Zjawisko optycznego sprzężenia zwrotnego zostało opisane w literaturze poświęconej technikom laserowym w latach 80., początkowo jako niekorzystne zjawisko zakłócające pracę laserów [348]. Nieco później okazało się bardzo przydatne w konstrukcji laserów o wąskich pasmach spektralnych wiązki [349]. Jeśli do obszaru inwersji obsadzeń (aktywnej objętości lasera) zostanie wprowadzona wiązka z wnęki rezonansowej, to wymusi ona emisję światła o tej samej energii (długości fali) bez względu na parametry zasilania lasera. Wzmacniana jest też produkcja modu podstawowego TEM₀₀ wiązki [309]. Dzięki małej ilości światła przepuszczanego przez zwierciadło z powrotem do lasera można zmniejszyć niekorzystny wpływ nieuniknionych i niewielkich zmian natężenia prądu zasilania [350, 351]. Wobec tego uzyskiwana jest duża przepustowość złącz optycznych [352]. Efekt ten może także być wykorzystany w spektrofotometrach [236].

Jeśli podczas zmiany zasilania lasera wnęka optyczna będzie podawać do niego świetlny sygnał zwrotny, to laser pozostanie w „zablokowanej” długości fali. Ten stan trwa, dopóki zasilanie nie przekroczy ustalonej wartości natężenia prądu, przy której zjawisko OF nie jest już w stanie utrzymać długości fali. Powstaje wtedy rezonans przy następnej długości fali, dzięki czemu układ optyczny sam stabilizuje kolejne długości rezonansowe lasera [349]. Pojedynczy odczyt przy ustalonej długości fali trwa kilka mikrosekund [174]. Sterując w ten sposób natężeniem prądu lasera, można w ciągu 0,25 s przeskanować zakres zawierający pasma absorpcji kilku badanych gazów, o ile znajdują się w niewielkiej „odległości” od liczby falowej. Przy skanowaniu wąskich pasm absorpcji można w tej technice uzyskać znacznie krótszy czas skanowania i otrzymać wynik z częstotliwością 10 Hz. Istnieją rozwiązania dodatkowo umożliwiające zmianę długości drogi optycznej we wnękach CEAS dzięki zamontowaniu jednego ze zwierciadeł na elemencie piezoelektrycznym [173]. To rozwiązanie (skopiowane z układów FTIR) pozwala na uzyskanie mniejszych odległości pomiędzy rezonansowymi długościami fali oraz lepsze dopasowanie długości rezonansowej wnęki do środka pasma absorpcji badanego gazu.

Analizator, który schematycznie przedstawiono na rysunku 2.4, zawiera wnękę optyczną z trzema zwierciadłami (ZW1, ZW2, ZW3) oraz trzema fotodetektorami (FD1, FD2, FD3). Układ dostrojenia fazy oraz dodatkowe elementy (RWL1, RWL2) rozdzielające wiązkę światła współpracują z izolatorami magnetooptycznymi (ang. *optical isolator*) wykonanymi np. z $Y_3Fe_5O_{12}$ [353], zapewniając jednokierunkowe rozchodzenie się światła oraz pochłanianie fali odbitej od fragmentów układu.



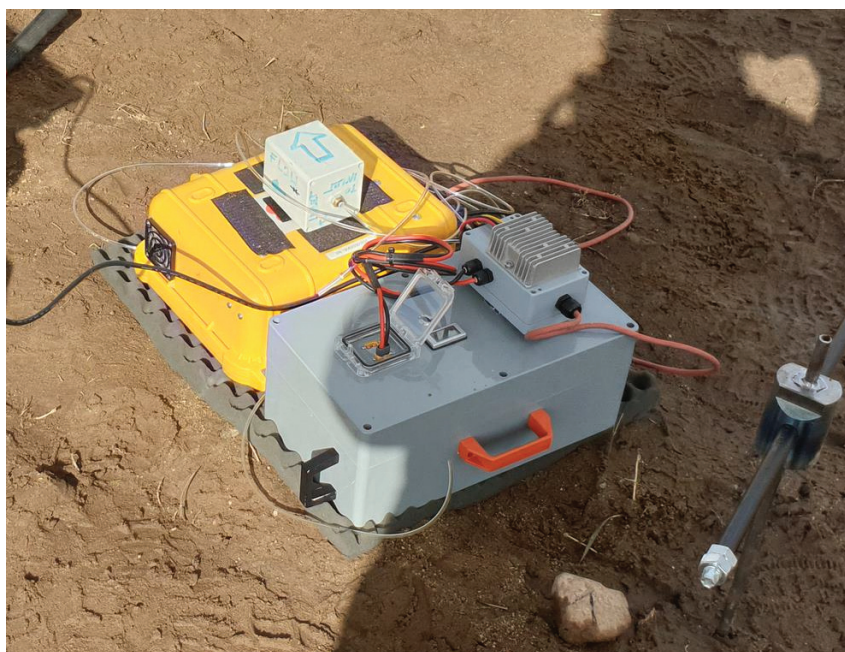
Rys. 2.4. Schemat ideowy wieloodbiciowej ścieżki optycznej wraz ze sprzężeniem zwrotnym uzyskiwanej w analizatorze LI-7810 [354]

Działanie układu przedstawionego na rysunku 2.4 jest następujące: laser (1 DBF) emituje wiązkę o długości fali zgodnej ze światłem przychodzącym z układu (2 AF). Element (2 AF) analizuje fazę światła (ang. *phasor*) po przejściu przez transparentne w tym kierunku zwierciadło (RWL1). Zwierciadło to pracuje w trybie rozdzielacza wiązki laserowej (ang. *beam splitter*, BS). Układ izolatorów optycznych zapewnia właściwy kierunek wiązki optycznej trafiającej na zwierciadło (RWL2). Część wiązki odbita od zwierciadła (RWL2) trafia do detektora (FD1), który służy do wyznaczania początkowego natężenia wiązki laserowej wchodzącej do wnęki pomiarowej. RWL2 przepuszcza także wiązkę na główne zwierciadło półprzepuszczalne (ZW1), gdzie jej część jest odbijana pomiędzy zwierciadłami (ZW1), (ZW2) i (ZW3). Druga część jest odbijana do detektora (FD2), który mierzy natężenie i długość fali z wnęki pomiarowej, trafiającej w sprzężeniu zwrotnym do lasera (1 DBF). Zwierciadło (ZW2) przepuszcza część wiązki z wnęki pomiarowej do detektora głównego (FD3) analizującego natężenie światła we wnęce pomiarowej. Zwierciadło (ZW3) przepuszcza także niewielką część wiązki do układu pomiarowego fazy światła (2 AF) i lasera (1 DBF). Natężenie światła wchodzącego do lasera jako wiązka sprzężenia zwrotnego jest niewielkie i związane z wielkością odbiciowości wiązki przez zwierciadła ZW w układzie. Firma LI-COR nie podaje żadnych ilościowych wielkości powyższego układu, a jedynie udostępnia jego graficzną prezentację [354].

Istotne jest natężenie światła docierającego z wnęki do detektora, które jest uśredniane w niewielkich odstępach czasowych, wtedy gdy wiązka o stałej rezonansowej długości fali trafia do detektora. Znając tę wielkość, można otrzymać osłabienie natężenia dla danej długości fali rezonansowej przy ustaleniu się stałego poziomu natężenia we wnęce. Aby móc skorzystać z prawa Lamberta–Beera, należy określić długość drogi optycznej światła we wnęce na podstawie parametrów transmisji i odbiciowości wiązki [346], które można wyznaczyć przy każdym pomiarze. W tym celu wystarczy określić czas życia fotonu na podstawie krzywej zaniku natężenia wiązki światła we wnęce po wyłączeniu lasera [355]. W pomiarze czasu zaniku wiązki stosuje się zasadę CRDS (ang. *cavity ring-down spectroscopy*) oraz przyjmuje, że nie jest potrzebna aż tak wysoka dokładność pomiaru długości fali jak w analizatorach CRDS firmy Picarro [356]. Takie podejście służy do sprawdzenia, o ile zmieniły się parametry dobroci i zysku optycznego wnęki podczas czasu prowadzenia pomiarów. Następnie wykonywana jest niezbędna korekta obliczeń. Analizator OF-CEAS dostarczany przez LI-COR, model LI-7810, jest podręcznym urządzeniem z możliwością zasilania akumulatorowego. Głównym obszarem jego zastosowania są mobilne badania niskich stężeń metanu wykonywane z bardzo wysoką precyzją. Ponieważ analizator waży jedynie 10 kg, może być przenoszony w rękach i na dowolnej mobilnej platformie, z dronami włącznie.

2.5. Technika OA-ICOS

W pierwszej dekadzie XXI wieku firma Los Gatos Research Inc. z USA dostarczała analizatory stężenia metanu w powietrzu atmosferycznym o wysokiej precyzji wykonywanych analiz. Założycielem firmy i jej długoletnim prezesem jest wynalazca metody CRDS Anthony O’Keefe, który w przypadku produkcji komercyjnej postanowił jednak oprzeć się na prostszej metodzie OA-ICOS (ang. *off-axis integrated cavity output spectroscopy*), czyli spektroskopii wiązki podanej poza oś optyczną wnęki. Zastosowanie tej techniki wiąże się ze znacznym uproszczeniem konstrukcji analizatora i zmniejszeniem wymagań dotyczących stabilnych warunków pracy wnęki (temperatura i ciśnienie) [357]. Kilkanaście lat później na rynek trafił pierwszy prawdziwie mobilny spektrofotometr tej firmy, w cenie bardziej przystępnej niż ceny analizatorów oferowanych przez konkurencyjne przedsiębiorstwa. Możliwość uzyskania dziesięciu wyników pomiarów stężenia metanu w ciągu jednej sekundy pozwalała także na zastosowanie go do prowadzenia pomiarów techniką kowariancji wirów. Analizator wykorzystywany przez autora, wyprodukowany przez firmę ABB, która przejęła produkcję analizatorów OA-ICOS w roku 2013, jest przedstawiony na rysunku 2.5.



Rys. 2.5. Zestaw do prowadzenia pomiarów mobilnych z wykorzystaniem analizatora M-GGA-918 firmy ABB (żółta walizka) zasilanego z zestawu zawierającego ogniwa Li-FePO₄ (szara skrzynka) umożliwiającego prowadzenie analiz bez dostępu do zasilania przez około tydzień

W technice OA-ICOS wykorzystuje się prostą wnękę z trzema lustrami ustawionymi współosiowo (w układzie Herriotta). Wiązka światła laserowego wprowadzana jest pod kątem przez pierwsze ze zwierciadeł w miejscu znajdującym się poza osią optyczną układu. Dzięki temu poszczególne odbicia nie rezonują ze sobą i układ nie wymaga stabilizacji modu lasera [358]. Nie ma więc potrzeby precyzyjnego justowania zwierciadeł. Nie jest także wymagana bardzo dokładna stabilizacja temperatury wnęki. Układ jest bardzo odporny na wibracje. W stosunkowo krótkim czasie laser „przemiatą” fragment widma zawierający pasmo absorpcji metanu. Podobnie jak w przypadku innych analizatorów rozwiązanie techniczne jest objęte patentem [359], w którym znajdujemy jedynie zarys idei działania urządzenia. Można się z niego dowiedzieć, że wiązka światła laserowego z lasera DBF o długości fali 1,6537 mm [357] przez otwór o średnicy około 5 mm wchodzi do pierwszej, wstępnej wnęki optycznej, której zadaniem jest uzyskanie wielopunktowego wejścia światła do właściwej wnęki pomiarowej. Wielokrotne odbicia (dochodzące nawet do kilkuset) pomiędzy zwierciadłami we wnęce wstępnej powodują „wstrzyknięcia” światła do wnęki pomiarowej w różnych punktach. W praktyce oznacza to, że kilkaset wiązek laserowych odbija się jednocześnie od zwierciadła półprzepuszczalnego. Jest to olbrzymie wzmocnienie absorpcji światła na drodze optycznej analizatora, ponieważ przy założeniu jedynie stu odbić każdej ze „wstrzykniętych” wiązek otrzymujemy kilkadziesiąt tysięcy odbić dla wszystkich wiązek światła laserowego wewnątrz wnęki. Stąd pochodzi określenie techniki – *integrated cavity output* (całkowity sygnał z wnęki optycznej). Każdy z odbijanych promieni lasera ma nieco inną fazę i jako całość nie tworzą spójnego światła i nie interferują ze sobą. Efektywna długość drogi światła poddawanego absorpcji przez metan znajdujący się we wnęce wynosi nawet kilka kilometrów. Wiązki przechodzące przez półprzepuszczalne zwierciadło wnęki pomiarowej są kierowane do detektora fotoelektrycznego przez układ optyczny soczewki. Detektor rejestruje całkowite natężenie wiązki lub czas jej zaniku. W artykułach naukowych publikowanych przez Los Gatos Inc., np. w pracy Leena i O’Keffe’a [360], możemy znaleźć kilka dodatkowych informacji na temat stosowanej techniki.

Stabilną wiązkę laserową, która nie nachodzi na siebie, można uzyskać w przypadku np. dwóch wklęsłych zwierciadeł o promieniach krzywizny R_1 i R_2 odległych od siebie o wartość d pod warunkiem, że spełniona jest nierówność (2.14), którą można wyznaczyć z czysto geometrycznej analizy obrazu.

$$0 < \left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right) < 1 \quad (2.14)$$

Pojedyncze odbicia będą tworzyły elipsę, a odległość kątowa pomiędzy poszczególnymi odbiciami jest związana z wymiarami wnęki równaniem (2.15) przy założeniu [361], że $R_1 = R_2 = R$:

$$\cos \theta = 1 - \frac{d}{R} \quad (2.15)$$

Gdy $m2\theta = n2\pi$ (m oznacza liczbę odbić wiązki od danego zwierciadła, a n jest dowolną liczbą naturalną), wiązka zaczyna interferować sama ze sobą. W niektórych przypadkach następuje to po kilku odbiciach, ale można tak dobrać rozmiary wnęki, że liczba odbić będzie dążyć do nieskończoności. W takim przypadku znacząco maleje FSR wnęki, co z kolei zwiększa jej dobroć. Dopasowując do objętości wnęki zwierciadła o odpowiedniej stałej astygmatyzmu, możemy drogę optyczną wydłużyć nawet kilka tysięcy razy, co poprawia dobroć układu optycznego około $m/2$ razy. Ponieważ przy każdym odbiciu część wiązki jest przekazywana do detektora przez półprzepuszczalne zwierciadło o odbiciowości O i współczynniku transmisji T , spadek natężenia wiązki światła I w czasie jednego pełnego cyklu odbić (odbicie od obu zwierciadeł wnęki pomiarowej) jest opisany równaniem [362]:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{c}{2d} (I_0 C_c T - 2I(1 - O)) \quad (2.16)$$

gdzie:

- I_0 – początkowa wartość natężenia wiązki iniekcji światła lasera do wnęki,
- c – prędkość światła,
- C_c – parametr sprzężenia wnęki (ang. *cavity coupling*) opisujący sprzężenie z wnęką rezonatora wnęki pierwszej lub w przypadku jednownękowego układu – z rezonatorem lasera [363] (zwykle dla laserów impulsowych wynosi około 0,1, ale dla lasera pracującego w trybie ciągłym może być bliski 1 [361]).

Pierwszy człon prawej strony równania (2.16) oznacza zastrzyk światła do wnęki, drugi – straty związane z odbiciem od dwóch półprzepuszczalnych zwierciadeł. Jeżeli przecałkujemy równanie (2.16) i założymy, że w chwili $t_0 = 0$ wnęki jest pusta, a laser jest dopiero włączany, to otrzymamy narost natężenia światła we wnęcie zgodny z równaniem:

$$I(t) = \frac{I_0 C T}{2(1 - O)} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) \quad (2.17)$$

Symbol τ w równaniu (2.17) oznacza stałą czasową narostu natężenia światła we wnętrzu pomiarowej. Jego wielkość zależy od długości wnęki d i odbiciowości luster O zgodnie z zależnością:

$$\tau = \frac{d}{c(1-O)} \quad (2.18)$$

Dla $d = 10$ cm wnęki optycznej i odbiciowości na poziomie 0,9996 otrzymamy stałą czasową τ równą 3 ms. Stan nasycenia zostanie osiągnięty, kiedy wartość natężenia wiązki będzie bliska wartości współczynnika przed nawiasem z eksponentą w równaniu (2.17). Przyjmując, że $T + O = 1$, możemy zauważyć, że ilość światła, które przechodzi przez jedno z półprzepuszczalnych zwierciadeł (np. do fotodetektora), jest w przybliżeniu równa $I_0CT/2$. W przypadku gdy we wnętrzu mamy stan ustalony, do detektora dostaje się połowa światła krążącego pomiędzy dwoma półprzepuszczalnymi zwierciadłami. Jest to wniosek oczywisty ze względu na prawo zachowania energii. Jeśli we wnętrzu pojawi się dodatkowa strata natężenia światła związana z jego absorpcją przez metan lub inny gaz, można uwzględnić to w równaniu (2.18) przez wprowadzenie pozornej pogorszonej odbiciowości O' , która przy zastosowaniu prawa absorpcji jest wyrażona równaniem:

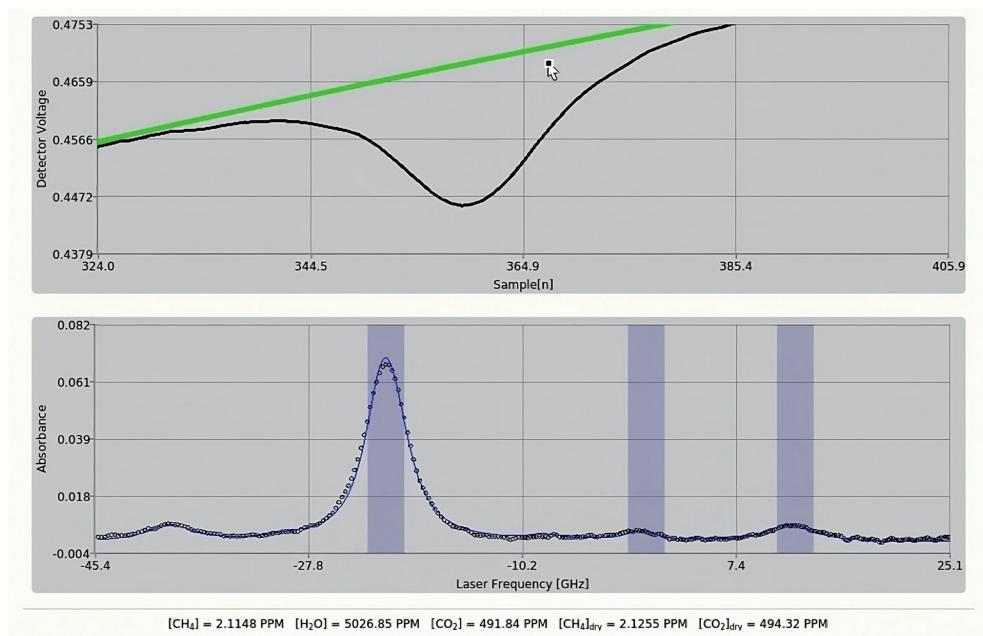
$$O' = Oe^{-\alpha(d)} \quad (2.19)$$

w którym $\alpha(d)$ reprezentuje absorpcję światła przy pokonaniu długości wnęki, czyli pojedynczym odbiciu od zwierciadła. Wprowadzamy parametr $A = 1 - \alpha(d)$ związany z niezaabsorbowanym światłem oraz współczynnik zysku wnęki (ang. *cavity gain*) $G = O/T$. Korzystamy z równań (2.19) i (2.18) i wnioskujemy, że zastosowanie absorpcji światła przez gaz powoduje zmianę (spadek) natężenia ΔI nasycenia wiązki we wnętrzu opisaną równaniem:

$$\Delta I = \frac{IGA}{1+GA} \quad (2.20)$$

W przypadku metanu możemy założyć, że absorpcja jest na tyle słaba, że $GA \ll 1$. Wtedy wnęka będzie przekazywała do detektora natężenie światła liniowo proporcjonalne do wielkości absorpcji nawet wtedy, gdy rezonans nie występuje. W praktyce wystarczy znać wartość parametru G , zmierzyć wartość I_0 oraz ΔI , aby móc wyznaczyć stężenie metanu we wnętrzu optycznej. Wykonuje się to przez pomiar natężenia światła dla różnych długości fali i dopasowanie krzywych widma absorpcji za pomocą modyfikowanych funkcji Gaussa. Istotna jest jedynie wysokość pików absorpcji, która zgodnie ze wzorem (2.20) odnosi się do stężenia metanu.

Układ OA-ICOS może pracować w trybie CRDS, korzystając z impulsów światła laserowego trwających kilkaset nanosekund [361], może też pracować w trybie ciągłym – CW [341]. W analizatorze metanu wykorzystano laser telekomunikacyjny zasilany w trybie ciągłym ze zmianą natężenia prądu z częstotliwością kilkuset herców [357], „przemiatający” zakres długości fal pokrywających widma absorpcji dla trzech badanych gazów (metan, dwutlenek węgla oraz para wodna). Można wybrać opcję częstotliwości odczytu sygnału wynoszącą 10 Hz, jednak będzie ona uśrednieniem jedynie około 60 widm absorpcji światła i precyzja pomiarów znacznie się pogorszy. Uśrednione widmo absorpcji może wyglądać tak jak zamieszczone na rysunku 2.6. Pojedynczy pomiar natężenia przy danej długości fali trwa około 5 μ s, a czas zaniku wiązki po zakończeniu pomiaru wynosi także kilka mikrosekund (w analizatorze M-GGA-918 używanym przez autora wynosił zwykle 3,25 μ s).



Rys. 2.6. Widmo absorpcji dla metanu uzyskane z detektora M-GGA-918 firmy ABB (górny panel). Sygnał odwrócony i pozbawiony skośności przez dopasowanie funkcji Gaussa, wykorzystywany do obliczenia stężenia metanu w analizatorze M-GGA-918 firmy ABB (dolny panel)

Aby móc zastosować prawo Lamberta–Beera do obliczenia stężenia metanu, należy widmo poddać obróbce cyfrowej [358]. Jego nachylenie (rys. 2.6) powodujące skośność pików absorpcji jest związane ze zmieniającym się natężeniem wiązki lasera, wymuszonym przez zasilacz wraz ze zmianą długości fali. Ze względu na odczyt całkowitego natężenia światła opuszczającego wnękę optyczną układ nie ma możliwości prostej

kompensacji natężenia światła. Do tego celu używane są metody matematyczne. Wykorzystanie absorpcji światła wymaga znajomości długości fali, dlatego ustala się referencyjne napięcie zasilania lasera, który emituje wtedy wiązkę światła o długości odpowiadającej maksimum pasma absorpcji przez metan [172]. Wielkość tę należy okresowo korygować, aby widma absorpcji mogły być poprawnie całkowane. W przypadku pracy analizatora w trudnych warunkach (wysoka lub bardzo niska temperatura, wysoka wilgotność) oprogramowanie może nie zidentyfikować piku metanowego. Brak elementów pomiaru długości fali obniża koszt analizatora i zmniejsza jego wagę.

2.6. Technika CRDS

Firma Picarro (USA) jest znanym producentem analizatorów metanu opartych na technice CRDS (ang. *cavity ring-down spectroscopy*), czyli spektroskopii strat we wnęcie optycznej. Analizator o takiej konstrukcji pozwala na prowadzenie jednoczesnych pomiarów stężenia i składu izotopowego metanu. Metoda CRDS opiera się na pomiarze czasu zaniku wiązki lasera krążącej pomiędzy zwierciadłami we wnęcie optycznej [362]. Ponieważ zwierciadła są półprzepuszczalne, poruszająca się między nimi wiązka traci część swojej energii przy każdym odbiciu zależnie od odbiciowości (O) i transmisji (T) światła przez zwierciadła. Jeśli we wnęcie optycznej znajdzie się gaz absorbujący światło, to zanik natężenia będzie szybszy niż w próżni (lub dla długości fali spoza pasma absorpcji). Dzięki temu wystarczy znać czas zaniku wiązki, aby móc wyznaczyć stężenie metanu bez konieczności precyzyjnego pomiaru maksimum natężenia światła [341]. Krzywą dopasowuje się do pierwszych kilku wartości natężenia wiązki w jego wyższym zakresie, przed zupełnym jego zanikiem. Wynik jest niezależny od wielkości początkowego i końcowego natężenia i dlatego fluktuacje emisji lasera do wnęki nie zmniejszają dokładności metody [346]. Mimo że idea jest prosta, to wymaga zaawansowanego sprzętu, którego wykonanie jest kosztowne, a precyzja justowania układu optycznego musi być bardzo wysoka. Zachowanie wymaganych odległości optycznych pomiędzy zwierciadłami umożliwiające rezonans optyczny poszczególnych modów światła laserowego (np. modu TEM_{00}) wymaga ustawienia temperatury wnęki optycznej z wysoką dokładnością ($0,01^{\circ}\text{C}$). Zwykle jest to 45°C [364]. Także ciśnienie gazu we wnęcie musi być precyzyjnie regulowane. Przeważnie utrzymywane jest podciśnienie równe 196 mbar ($19,6\text{ kPa}$). Jedną z najważniejszych zalet tej metody jest jej wysoka powtarzalność. Nie jest wymagana częsta kalibracja instrumentu [365], o ile parametry i warunki podczas pracy analizatora pozostaną niezmienione, a stężenie metanu i innych gazów o podobnych pasmach absorpcji (np. H_2O) nie przekracza wskazań producenta [233]. W praktyce kalibracja wykonywana jest regularnie w celu wykrycia poszerzeń pasm absorpcji lub sprawdzenia poprawności działania programu dopasowującego funkcję matema-

tyczną reprezentującą krzywą Lorenza do mierzonych zmian czasu zaniku wiązki. Stalbilność pomiarów była główną przyczyną wyboru tej techniki do wykonywania analiz na stacjach badawczych zrzeszonych w sieci pomiarowej ICOS (Integrated Carbon Observation System) [366]. Na powtarzalność pomiarów mogą mieć wpływ czynniki związane z parametrami wnęki i stanowiące szum wnęki (ang. *cavity baseline noise*). Są to np. zniekształcenia optyki, absorpcja na elementach wnęki, powstawanie interferencji widmowej z innymi gazami obecnymi w próbce, zmiany mocy lasera i szumy detektora. Występują także czynniki powodujące wzrost niepewności wraz z rosnącym stężeniem mierzonych gazów (szum proporcjonalny – ang. *proportional noise*). Może to być zmienność szerokości spektralnej lasera, złe dostrojenie długości fali do wnęki, powstawanie dodatkowych modów rezonansowych, zmiany liniowej odpowiedzi detektora, problemy z algorytmem dopasowania widma absorpcji i błędy w pomiarach temperatury lub ciśnienia wnęki, wreszcie zmiany długości optycznej wnęki związane z mechanicznymi odkształceniami [367].

Proces analizy podzielony jest na kilka etapów. Pierwszy z nich obejmuje ustalenie długości fali światła emitowanego przez laser DFB w rejonie $1,651\ \mu\text{m}$ [364]. Pomiar ten wykonuje się dla światła opuszczającego wnękę optyczną. Wyniki pomiaru długości fali służą do regulacji napięcia i natężenia prądu zasilania lasera, co umożliwia ustalenie długości fali światła odpowiadającej wartości rezonansowej dla modu podstawowego we wnęce pomiędzy trzema zwierciadłami. Analizator długości fali (ang. *wavelength monitor*) jest podstawowym narzędziem wykorzystywanym w optyce [368]. Dzięki niemu spektrofotometr może przypisać długość fali lasera do wyników pomiaru zmiany natężenia wiązki światła przechodzącego przez wnękę i oddziałującego z badanym gazem [369].

Fragment wiązki światła opuszczającej laser jest kierowany na siatkę dyfrakcyjną, a następnie trafia do detektora, który jest czuły na jej położenie [370]. Mogą to być np. dwa detektory (lub ich większa matryca), które umieszczone obok siebie rejestrują natężenie światła. Wiązka opuszczająca siatkę dyfrakcyjną o pewnej długości fali oświetla oba detektory równomiernie. Jeśli zmieni się jej długość, to zmieni się także kąt, pod którym opuszcza siatkę dyfrakcyjną, i jeden z detektorów będzie oświetlony w większym stopniu niż drugi. Stosując układy siatki Bragga o liniowej strukturze (ang. *fiber Bragg grating*, FBG) tworzące wnękę o zmiennych parametrach, możemy na podstawie prawa Bragga powiązać długość fali z natężeniami światła rejestrowanymi przez oba detektory. Kalibracja takiego układu jest niezbędna i najlepiej wykorzystać do tego np. taki sam laser DFB, jaki pracuje w analizatorze, ale zasilany źródłem stałoprądowym, czyli o stałej długości fali, lub też inne, nawet szerokopasmowe źródło światła [371]. W praktyce do precyzyjnych pomiarów długości fali stosuje się matryce detektorów [372]. Ponieważ laser DFB jest zasilany impulsowo [373], do uzyskania właściwej długości fali często wykorzystywany jest jeszcze jeden dodatkowy monochromator,

zanim wiązka dotrze do wnęki optycznej [346, 362]. Po przejściu światła do wnęki optycznej następuje dostrojenie (ang. *cavity coupling*) wszystkich częstotliwości rezonansowych, dla których wielokrotność długości fali odpowiada odległości pomiędzy zwierciadłami [362]. Po osiągnięciu właściwej częstotliwości rezonansowej następuje drugi etap pomiaru – wzrost natężenia światła we wnęcie (ang. *built-up*). Istotnym elementem jest tu wyłącznik optyczny wiązki lasera (ang. *optical switch*), potrafiący zablokować wiązkę laserową w czasie krótszym niż 10 ns. Jego zadaniem jest dostarczanie mikrosekundowych wiązek lasera budujących natężenie światła krążącego wewnątrz wnęki. Uzyskany w ten sposób poziom natężenia światła we wnęcie jest ograniczony przez występowanie zakłóceń oraz wielkość strat we wnęcie, wreszcie także średni czas impulsu laserowego. Po osiągnięciu wartości maksymalnej (nasycenia) natężenia światła wiązka jest przerywana i na trzecim etapie pomiaru następuje zanik światła we wnęcie (ang. *ring down*). Jest on spowodowany tym, że przynajmniej jedno ze zwierciadeł jest półprzepuszczalne i mała część natężenia światła jest przekazywana do detektora, który mierzy jego natężenie. Czas życia fotonu we wnęcie (ang. *ring down time*) jest zależny od wielkości strat optycznych na drodze wiązki i strat podczas odbicia od zwierciadeł. Objętość wnęki może być niewielka, ponieważ oddziaływanie światła z gazem znajdującym się wewnątrz niej zachodzi jedynie wzdłuż osi optycznej zwierciadeł [346]. Straty natężenia światła $L_{\text{całk.}}$ można podzielić na te, które zależą od stałej absorpcji metanu $L_{\text{absorpcji}}$, oraz pozostałą część strat wnęki $L_{\text{wnęki}}$, którą możemy wyznaczyć przez pomiar czasu życia fotonu o częstotliwości spoza pasma absorpcji gazu zgodnie z równaniem (2.21). Część zaabsorbowana światła jest związana ze współczynnikiem absorpcji $\alpha(\lambda)$, który można wyrazić jako iloczyn stężenia molowego gazu C i molowej stałej absorpcji (ekstynkcji) $\varepsilon(\lambda)$:

$$L_{\text{całk.}} = L_{\text{wnęki}} + L_{\text{absorpcji}} = L_{\text{wnęki}} + \alpha(\lambda)3d = L_{\text{wnęki}} + 3d\varepsilon(\lambda)C \quad (2.21)$$

Zanik natężenia światła we wnęcie opisany może być prostą zależnością czasową:

$$I(t, \lambda) = I(0, \lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\lambda)}\right) \quad (2.22)$$

Czas τ oznacza czas życia fotonu o długości λ we wnęcie optycznej i jest związany ze stratami przez zależność:

$$\tau(\lambda) = \frac{\frac{3d}{c}}{L_{\text{całk.}}} \quad (2.23)$$

gdzie c jest prędkością światła we wnęcie, a $3d/c$ jest czasem przelotu fotonu przez wnękę optyczną składającą się z trzech zwierciadeł umieszczonych w odległości d jedno

od drugiego. Podsumowując trzy powyższe zależności (oraz korzystając z własności logarytmu), otrzymamy równanie wiążące czas życia fotonu w pasmie absorpcji ze stężeniem:

$$\tau(\lambda)^{-1} = L_{\text{wnęki}} \left(\frac{c}{2d} \right) + c\alpha(\lambda) = \tau_0(\lambda)^{-1} + c\epsilon(\lambda)C \quad (2.24)$$

Łączy ono liniowo zanik natężenia światła we wnętrzu ze stężeniem molowym gazu znajdującego się na drodze optycznej wiązki laserowej. Ta zależność oznacza, że nie ma potrzeby wyznaczania różnicy pomiędzy I oraz I_0 , która jest bardzo niewielka, a fluktuacje natężenia lasera i procesów rozpraszania we wnętrzu mogą prowadzić do tego, że będzie niewykrywalna. Wystarczy określić czas życia fotonu we wnętrzu, mierząc stosunkowo dużą zmianę natężenia światła, a następnie dopasować eksponencjalną zależność i otrzymać wielkość stężenia gazu we wnętrzu. Nie jest potrzebna znajomość długości drogi optycznej światła. Podobnie jak w innych analizatorach CEAS, także i w rozwiązaniach CRDS wykorzystuje się dostępne na rynku komponenty. Pojedynczy skan widma absorpcji metanu trwa 0,5 s i w tym czasie wykonywanych jest około 100 pojedynczych pomiarów czasu życia fotonu dla różnych długości fali. Wyniki przynajmniej 20 pomiarów znajdują się w piku absorpcji metanu lub jego izotopologów [364].

Picarro G2301 to analizator do wykonywania pomiarów stężenia metanu i dwutlenku węgla. Precyzja analiz metanu jest lepsza niż 0,5 ppb przy uśrednianiu sygnału przez 5 s [374]. W praktyce jeśli pomiar jest wykonywany w powietrzu przy zmiennym stężeniu metanu, należy się spodziewać precyzji na poziomie 0,8 ppb. Oszacowanie to jest oparte na wykresie wariancji Allana [364, 375]. Analizator wcześniejszy G2101-i, także dostrojony do pomiarów stężenia metanu, pracował w laboratorium Katedry Zastosowań Fizyki Jądrowej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH (KZFiS WFiIS AGH), a następnie w roku 2014 został umieszczony w stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu [23], gdzie pracował do roku 2022. W tym czasie awarie były spowodowane przede wszystkim zużyciem łożysk wentylatorów pracujących przy kontroli nastaw temperaturowych wnętrza optycznej. Wymienione zostały także uszczelki w wyprodukowanej przez firmę KNF pompie utrzymującej podciśnienie we wnętrzu. Zaktualizowany został system operacyjny komputera i oprogramowanie sterujące pracą lasera.

G2401 – nazywany analizatorem czterogazowym – może analizować stężenia metanu, dwutlenku węgla, pary wodnej oraz tlenku węgla, który jest znakomitym znacznikiem emisji antropogenicznej związanej z niecałkowitym spalaniem [376]. Jego parametry są nieco gorsze niż analizatora G2301 ze względu na szersze pasmo skanowania długości fali i mniejszą liczbę skanów uśrednionych składających się na pojedynczy wynik stężenia. Jest to około 1 ppb przy pomiarze z częstotliwością 5 s [167]. Taki analizator pracuje od grudnia 2021 roku w stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu.

G2401-m – analizator przeznaczony do instalacji na pokładach samolotów. Wykonuje analizy w trudnych warunkach z wysokimi wibracjami i dużymi skokami ciśnienia atmosferycznego. Powtarzalność analiz jest zdecydowanie niższa (2 ppb przy 5-minutowym uśrednianiu). Taki model analizatora był używany przez autora w badaniach lotniczych stężenia metanu w trakcie kampanii pomiarowej „CoMet” (ang. *Carbon diOxide and METHane mission*) na Górnym Śląsku w 2018 roku [377] i podczas kampanii „Methane-to-Go Poland” w 2022 roku.

G2311-f – analizator przeznaczony do pomiarów z wykorzystaniem metody kowariancji wirów. Mierzone jest jedynie stężenie metanu, dwutlenku węgla i pary wodnej, za to z częstotliwością 10 Hz. W przypadku metanu wartość precyzji pomiaru spada do wartości powyżej 3 ppb przy wykorzystaniu trybu akwizycji danych z częstotliwością 10 Hz. Taki model analizatora CRDS pracuje w laboratorium KZFiJ WFiIS AGH od 2020 roku i służył do analiz pionowego profilu metanu w atmosferze Krakowa w czasie dobowych kampanii pomiarowych z użyciem drona i balonu turystycznego w ramach projektu ramowego Unii Europejskiej realizowanego w programie Horyzont 2020 o akronimie „COCO-2”.

G2201-i – to analizator stężenia i składu izotopowego metanu, a także dwutlenku węgla. Wykonuje on analizy zawartości metanu w atmosferze z precyzją 5 ppb (dla $^{12}\text{CH}_4$) oraz 1 ppb (dla $^{13}\text{CH}_4$). Relatywnie niska powtarzalność wynika z wykorzystania słabszych pasm absorpcji podczerwieni dla każdego z izotopomerów niezależnie. Jego podstawową zaletą jest określenie składu izotopowego metanu, dzięki czemu można zidentyfikować nieznane źródła wzbogacające powietrze w metan [378]. Ten model spektrofotometru w ramach współpracy z Państwowym Instytutem Geologicznym był wykorzystany w badaniach prowadzonych w projekcie 7PR UE „InGOS” na stacji Cabauw w Holandii [379]. Także w trakcie badań wykonanych na terenie Krakowa i Górnego Śląska w ramach projektu fundowanego przez Niemiecką Agencję Kosmiczną (DLR) o akronimie „CoMet” [380] i projektu programu Horyzont 2020, akronim „MeMo²” [381] posługiwano się tym analizatorem zamontowanym na samochodowej platformie mobilnej [377]. Za pomocą tego samego modelu badano skład i pochodzenie gazów wydobywających się z płonących hałd górniczych na Dolnym Śląsku [382].

G2203 – analizator zamontowany przez autora w samochodzie pomiarowym AGH podczas drugiej kampanii pomiarowej „ROMEO” (ang. *ROmanian Methane Emission from Oil and gas*) [383]. Ze względu na równoczesny pomiar stężenia metanu i acetylenu nadaje się znakomicie do prowadzenia badań znacznikowych z uwolnieniem acetylenu.

Zagadnienie jakości pomiarów metanu przy użyciu analizatorów CRDS firmy Picarro bardzo dobrze podsumowuje artykuł Yver Kwok i współautorów [375] napisany przez zespół naukowców z laboratorium CRNS pod Paryżem, które obecnie odgrywa rolę

centrum tematycznego (ang. *atmospheric thematic center*, ATC) sieci pomiarowej ICOS (Integrated Carbon Observation System). Przebadano tam około 40 analizatorów, omówiono wyniki jakości pomiarów kalibracyjnych i terenowych, biorąc pod uwagę także analizatory z pierwszej serii produkcyjnej G1. Przy starannym podejściu do pomiarów (wymiana informacji z fabryką w przypadku najdrobniejszych odchyłeń od założonych parametrów pracy) można oczekiwać od tych urządzeń precyzji pomiarów na poziomie 0,3 ppb przy uśrednianiu widm przez 1 s, i to bez względu na wykorzystywany model analizatora [375].

2.7. Inne techniki pomiarowe

Stężenie metanu można wyznaczać, korzystając także z innych metod pomiarowych, a dobór odpowiedniej techniki jest uwarunkowany obszarem zainteresowań, wielkością stężeń występujących w danym otoczeniu.

2.7.1. Techniki oparte na QCL

Analizatory wykorzystujące lasery oparte na kaskadzie kwantowej były do tej pory niezwykle drogie ze względu na wysoki koszt źródła światła i bardzo zaawansowaną budowę toru optycznego wiązki średniej podczerwieni (MIR) takich analizatorów. Jednym z producentów dostępnych na rynku jest firma Aerodyne. Wykorzystuje ona technikę TILDAS polegającą na absorpcji światła podczerwieni emitowanego przez lasery QCL [177]. Urządzenia firmy Aerodyne są wystarczająco czułe, aby prowadzić analizę składu izotopowego wszystkich mierzonych gazów (w tym metanu). Uwzględniają także cząsteczki izotopów podwójnie rzadkich (ang. *clumped isotopes*) coraz częściej wykorzystywanych w badaniach procesów tworzenia i usuwania metanu z atmosfery przez reakcje mikrobiologiczne, chemiczne i fotochemiczne [384, 385]. Wcześniej podobną możliwość dawały jedynie spektrometry masowe IRMS (ang. *isotope ratio mass spectrometry*). W drugiej dekadzie XXI wieku w prasie naukowej pojawiły się doniesienia o możliwości wykorzystania tańszych komponentów do konstrukcji analizatorów pracujących w zakresie średniej podczerwieni [267, 310]. Autor miał okazję badać emisję metanu ze składowiska odpadów w miejscowości Nauerna w Holandii oraz zmiany poziomu metanu na stacji pomiarowej Cabauw w Holandii.

Obecnie na rynku dostępne są analizatory wykorzystujące średnią podczerwień i lasery na kaskadzie kwantowej, które nie są zasadniczo droższe od instrumentów wykorzystujących technikę CEAS. Przykładem może być firma Aeris Technologies i model analizatora „Strato” z linii instrumentów „MIRA”. Pomimo niskiego kosztu

około 40 tysięcy euro i bardzo niewielkich gabarytów umożliwiających jego montaż na bezałogowych statkach powietrznych (dronach) o ładowności około 2 kg, powtarzalność wyników analiz stężenia metanu z wykorzystaniem tego instrumentu jest porównywalna z wartościami osiąganymi przy użyciu dostępnych na rynku analizatorów CRDS firmy Picarro [386]. Analizatory te mogą być wykorzystane do prowadzenia monitoringu niskich stężeń gazów szczególnie w rejonach miast, gdzie małe nieszczelności instalacji gazowych są źródłem obu gazów (metanu i etanu). Dzięki temu inne źródła metanu nie są brane pod uwagę podczas analizy przejazdów. Autor testował to urządzenie w Max-Planck-Institut für Biogeochemie w Jenie w Niemczech.

Także szwajcarska firma MIRO Analytical wprowadziła na rynek analizatory wielogazowe oparte na zastosowaniu QCL jako źródeł podczerwieni, pozwalające na prowadzenie pomiarów stężenia metanu na poziomie atmosferycznym. Jest to startup prowadzony przez byłych pracowników EMPA, Dübendorf w Szwajcarii. Najnowszy model analizatora MGA-10 wykonuje pomiary z częstotliwością nawet 10 Hz [387]. Firma MIRO Analytical otrzymała w roku 2020 grant Komisji Europejskiej na wybudowanie kompaktowego analizatora wielogazowego do zastosowania na stacjach monitoringu jakości atmosfery [388]. Autor miał okazję oglądać i testować to urządzenie na wystawie towarzyszącej konferencji PEFTEC w 2022 roku w Rotterdamie.

2.7.2. Technika OP-TDLAS

Rosnąca dostępność źródeł światła laserowego powoduje, że coraz więcej producentów wchodzi na rynek z rozwiązaniami OP-TDLAS (ang. *open path tunable diode laser absorption spectroscopy*), a ceny tych urządzeń zdecydowanie maleją. Dwie kanadyjskie firmy, Boreal Laser Inc. i Unisearch Associates Inc., wprowadziły na rynek analizatory optyczne pozwalające na analizę zdalną stężenia metanu w otwartej wiązce laserowej. Takie analizatory składają się z następujących elementów:

- źródła światła (lasera TDL),
- światłowodu doprowadzającego wiązkę laserową do miejsca, skąd poprzez zestaw kolimatorów jest wysyłana w przestrzeń,
- matrycy odbłaskowej (ang. *retroreflector*), od której wiązka się odbija,
- teleskopu, który zbiera odbity sygnał laserowy i przekazuje go do fotodetektora.

Urządzenie to można ustawić w terenie na statywie lub zamontować na stałe do elementów konstrukcyjnych instalacji przemysłowej. Przy otwartej wiązce o długości 50 m analizator Gasfinder 3 produkcji Boreal Laser Inc. potrafi uzyskać szum sygnału na poziomie 2 ppb przy atmosferycznych stężeniach rejestrowanych przez analizator. W czerwcu 2023 roku analizator LASIR firmy Unisearch Associates Inc. został przez

autora zamontowany na szybie wydechowym kopalni Pniówek należącej do JSW S.A. W czasie miesięcznych pomiarów zanotowano stężenia metanu w zakresie od 2,3 ppm (gdy dyfuzor nie pracował) do 6500 ppm (podczas pracy dyfuzora).

2.7.3. Technika CP-TDLAS

Firma Axetris AG wprowadziła na rynek analizator CP-TDLAS (ang. *closed path tunable diode laser absorption spectroscopy*) w wersji z zamkniętą ścieżką, pracujący w technice WMS-2f z wykorzystaniem lasera ICL o długości optycznej 3,3 mm. Precyzja pomiarów stężenia metanu w przypadku takiego analizatora wynosi około 0,1 ppm przy stosunkowo szerokim zakresie stężeń obejmującym nawet stężenie objętościowe 1% [389]. Jest to obecnie najtańszy produkt o parametrach pozwalających na prowadzenie monitoringu zmian stężenia metanu na poziomie atmosferycznym. Firma Axetris AG dostarcza urządzenia w wersji pozwalającej na jego montaż na dowolnej platformie pomiarowej (wersja OEM) w cenie poniżej 5 tysięcy euro (rok 2022). Urządzenia przeznaczone do badania zmian stężenia metanu mogą zawierać analizatory TDLAS jako części składowe. Takie rozwiązanie jest zastosowane w przenośnym mierniku strumieni gazów zbudowanym z niewielkiej komory statycznej i analizatora TDLAS, wyprodukowanym przez włoską firmę West Systems. Zakres pomiarowy obejmuje stężenia do 10% przy rozdzielczości 0,1 ppm [390, 391]. Analizator jest skonstruowany na wnęcie optycznej Herriotta [391]. Autor wykorzystywał te analizatory w 2023 roku do wstępnych pomiarów emisji metanu z instalacji wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego w Omanie.

2.7.4. Analizatory fotoakustyczne

Na rynku pojawiają się także inne urządzenia umożliwiające obserwacje zmian atmosferycznych stężeń metanu, bazujące na wykorzystaniu efektu fotoakustycznego (ang. *photoacoustic spectroscopy*, PAS). Zastosowanie laserów QCL średniej podczerwieni pozwoliło na znacznie szybsze dostarczanie energii do absorbującego gazu w wyniku pochłaniania wiązki laserowej w silnych pasmach absorpcji gazu [227, 231]. Dzięki temu sygnał akustyczny pochodzący od gazu jest znacznie mocniejszy, a zastosowanie odkrytego w 1880 roku przez Alexandra Grahama Bella efektu fotoakustycznego jest możliwe w odniesieniu do niskich stężeń metanu [392, 393]. Fińska firma Gasera wprowadziła na rynek serię analizatorów Gasera One GHG, które umożliwiają pomiar stężenia metanu z precyzją 10 ppb [394]. Ich dodatkową zaletą jest pomiar kilku gazów równocześnie (między innymi N_2O), co umożliwia zastosowanie ich do analiz w dziedzinie agrofizyki. Nie mogą one konkurować z techniką CRDS, jednakże w zastosowaniach

terenowych mają przewagę ze względu na niewielkie rozmiary wnęk fotoakustycznych [231, 393], które umożliwiają konstrukcję miniaturowych analizatorów do zastosowania na platformach dronów (ang. *unmanned aerial vehicle*, UAV) [395].

2.7.5. Analizatory FTIR

Ciekawą metodą używaną do analizy stężenia metanu w powietrzu jest technika FTIR (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Zastosowanie szerokopasmowych źródeł światła pozwala na wykorzystanie jednego instrumentu do analizy wielu związków i jest to przewagą tej techniki nad przedstawionymi wcześniej [396]. Zasada działania urządzenia opiera się na zastosowaniu interferometru (podobnego do interferometru Michelsona) i wprawieniu jednego ze zwierciadeł w ruch oscylacyjny z częstotliwością kilkudziesięciu kiloherców, tak aby uzyskiwać fale stojące i pełne osłabienia dla wszystkich interesujących nas długości fal. Jeżeli analizator ma wykonywać pomiary w zakresie od 2 μm do 15 μm , oznacza to, że amplituda ruchu oscylacyjnego zwierciadła musi wynosić przynajmniej 8 μm , aby uzyskać osłabienie i wzmocnienie najdłuższej fali. Do określenia wzmacnianej długości fali wykorzystuje się monochromatyczną wiązkę laserową o dowolnej, znanej długości fali. Można wykorzystać lasery na kaskadzie kwantowej (QCL), aby dobrze określić długości fali w zakresie najodpowiedniejszym pod względem pochłaniania przez metan. Detektorem światła jest szerokopasmowy detektor MCT chłodzony elementami Peltiera. Spektrofotometri bazujące na technice FTIR z założenia nie miały służyć do analiz niskich stężeń gazów w atmosferze, głównie ze względu na krótką drogę optyczną światła w interferometrze. Wykorzystano spektrofotometr FTIR jako detektor dołączony do wnęki optycznej [193, 194]. Był to spektrofotometr IRcube firmy Bruker [397] o zakresie 1,3–5,5 m i rozdzielczości 1 nm. Dołączona wnęka optyczna White'a o objętości 3,5 dm³ wydłuża ścieżkę optyczną światła do 24 m. Do określenia stężenia metanu wykorzystano zakres długości fal od 2,64 μm do 2,84 μm . Ze względu na znaczne gabaryty i duży ciężar analizatora urządzenie nie jest produkowane komercyjnie. Firma Bruker udostępnia analizator stężenia gazów MATRIX-MG5206 z wnęką optyczną o objętości 0,5 dm³, z krótszą drogą optyczną 5 m. Także inne firmy (np. fińskie przedsiębiorstwo Gasmeter Technologies), produkują analizatory o parametrach jakości pomiaru pozwalających na prowadzenie badań na składowiskach odpadów lub w rejonach o podniesionym stężeniu metanu [398]. Analizator FTIR GT5000 Terra jest lekkim i wodoodpornym (IP54) urządzeniem, które można przenosić w obudowie przyczepionej do plecaka. Dzięki temu jest przyrządem łatwym do zabrania w teren, pracującym z zasilaniem akumulatorowym przez 3 godziny [399]. Rozdzielczość spektralna tego analizatora wynosi 10 nm, a zakres pomiarowy widma od 2,4 μm do 11 μm . Do detekcji metanu wykorzystywany jest pik absorpcji 3,3 μm albo 7,7 μm [400]. Po określeniu widma absorpcji od wszystkich możli-

wych nakładających się widmowo gazów urządzenie nie wymaga dalszej kalibracji podczas pomiarów, o ile fizyczne parametry warunków pomiaru są zachowane [401]. Z tego względu to znakomite urządzenie jest zdecydowanie lepsze do badań referencyjnych od innych instrumentów pomiarowych. Jednym z założeń europejskiej sieci monitoringu gazów cieplarnianych ICOS jest wykorzystanie takiego analizatora do weryfikacji wskazań analizatorów CRDS instalowanych na stacjach pomiarowych zrzeszonych w sieci ICOS [195].

W metodach spektroskopowych FTIR do analizy stężeń w pionowym profilu atmosfery (XCH_4) można wykorzystywać światło słoneczne jako źródło podczerwieni. Na podstawie analizy widma światła słonecznego, wyznaczenia intensywności absorpcji dla poszczególnych gazów (w tym dla metanu) oraz odniesienia ich do hipotetycznego pełnego widma, dla którego nie ma absorpcji, można określić średnie stężenie metanu w atmosferze na drodze światła słonecznego [402, 403]. Istnieje cała sieć monitorująca stężenie metanu w kolumnie (XCH_4) – TCCON (Total Carbon Column Observing Network – <http://www.tccon.caltech.edu>), stanowiąca narzędzie walidacyjne do kalibrowania spektrofotometrów na platformach lotniczych [404] i satelitarnych [30, 405]. W Polsce przez kilka lat pracowała stacja monitoringu sieci TCCON w Krynicach pod Białymstokiem prowadzona przez dr. K. Katryńskiego [406]. W 2018 roku została przeniesiona poza granicę kraju.

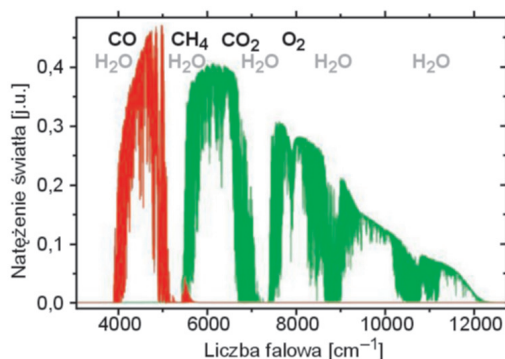
Spektrofotometry EM 27/SUN (rys. 2.7), najpopularniejsze kompaktowe analizatory, produkowane są przez firmę Bruker w kooperacji z KIT (Karlsruher Institut für Technologie). Projektantem tych urządzeń jest dr Frank Hase z Institut für Meteorologie und Klimaforschung KIT [407, 408]. Dzięki ich niskiej cenie można było stworzyć sieć pomiarową umożliwiającą wykonywanie pomiarów w dowolnym miejscu, zarówno w środowisku miejskim [403, 409], jak i w okolicy obiektów przemysłowych [410]. Wykorzystywano je między innymi na statkach badawczych [411]. Coraz większa popularność tych urządzeń była podstawą do walidacji niezależnej sieci obserwacji stężeń metanu w kolumnie o akronimie COCCON [412, 413].

W 2018 roku cztery spektrofotometry EM27/SUN zostały zastosowane w trakcie kampanii pomiarowej projektu „CoMet” na Górnym Śląsku do określenia wielkości uwolnienia metanu z szybów wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego [414, 410]. Ich mobilność została potwierdzona montażem na samochodzie ciężarowym, a wyniki badań na tej platformie zostały opublikowane przez zespół pracujący w projekcie „CoMet” [410]. Pomiary zostały powtórzone w ramach projektu „Methane-to-Go Poland” w 2023 roku. Na rysunku 2.7 przedstawione zostało nie tylko spektrum FTIR światła słonecznego rejestrowane przez analizator, ale także powiększony zakres widma z zaznaczonym pikiem absorpcji metanu w warunkach, gdy światło przechodziło przez smugę metanu wydobywającego się z szybu wentylacyjnego.

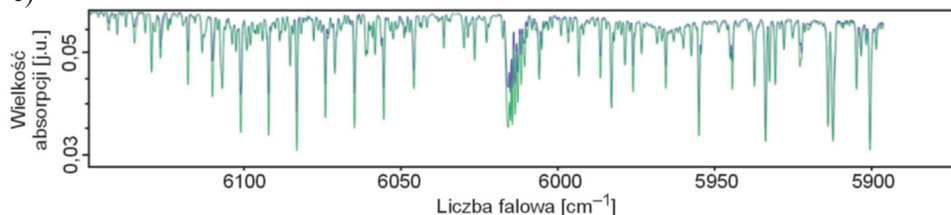
a)



b)



c)



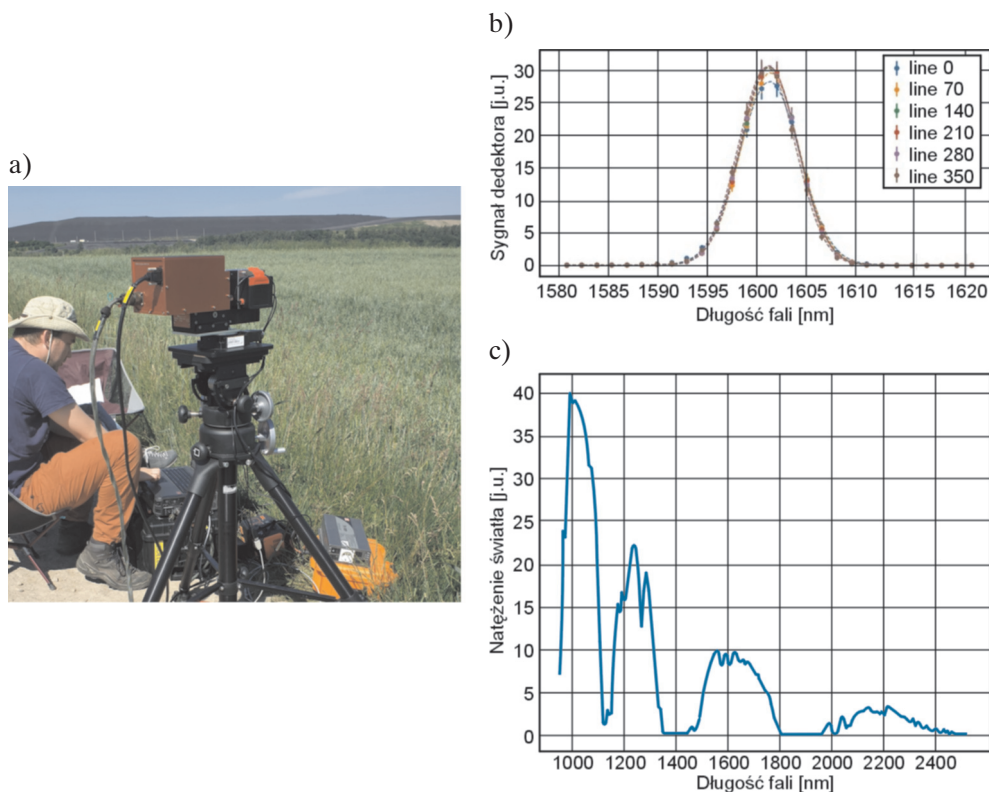
Rys. 2.7. Autor wykorzystujący spektrofotometr FTIR model EM 27/SUN w trakcie pomiarów terenowych stężenia metanu na Górnym Śląsku w trakcie kampanii „CoMet” w 2018 roku (a). Otrzymany obraz widma słonecznego z zaznaczonymi regionami absorpcji poszczególnych gazów (b). Różnica w widmie absorpcji pomiędzy powietrzem w pobliżu szybu wydechowego kopalni węgla kamiennego zawierającym podniesione stężenie metanu (krzywa niebieska) a powietrzem tła (krzywa zielona).

Widma otrzymano od dr. Andreasa Luthera (c)

2.7.6. Kamery OGI i kamery hiperspektralne

Bardzo znaną i szeroko stosowaną metodą pasywną pomiaru stężenia metanu w atmosferze jest zastosowanie kamer bolometrycznych lub bardziej zaawansowanych i znacznie droższych – kamer hiperspektralnych [316]. Operatorzy instalacji gazu ziemnego często używają kamer podczerwieni [415] do szybkiej weryfikacji dużych wycieków metanu [416]. Operator kamery GF320 (np. firmy Teledyne FLIR), która jest przeznaczona do detekcji metanu, a wraz z dodatkowym modulem QL320 – także do określania wielkości nieszczelności gazu ziemnego, potrafi wykonać monitoring kilkuset elementów instalacji dziennie. Znalezione nieszczelności mogą być następnie weryfikowane innymi narzędziami, np. urządzeniem HiFlo Sampler. Autor pracował z takimi kamerami podczas kampanii pomiarowej „ROMEO-B” w Rumunii w 2021 roku.

Bardziej skomplikowanymi optycznie i mechanicznie układami obrazującymi są kamery hiperspektralne (rys. 2.8) [417]. Mogą one być narzędziem do obserwacji stężeń gazów pochłaniających podczerwień [418]. W przypadku metanu można korzystać z kilku pasm absorpcji z zakresu obrazowania widmowego [419]. Rozdzielczość widmowa kamer zwykle jest gorsza niż 5 nm, dlatego absorpcja musi być wyraźna i poziom wykrywalności smug metanu ciągle jest stosunkowo duży [420]. Autor wykorzystywał kamerę hiperspektralną firmy HySpex podczas badań emisji z szybów wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego na Górnym Śląsku w latach 2022 i 2023. Na rysunku 2.8 zilustrowano zmianę piku absorpcji metanu dla obserwowanej smugi metanu. W tym przypadku kamera hiperspektralna w centrum pasma absorpcji metanu (ok. 1600 nm) wykazała natężenie światła mniejsze o około 8% w stosunku do obszarów, w których metan nie występował (pogodne niebo).



Rys. 2.8. Kamera hiperspektralna SWIR384 firmy HySpex (a) użyta podczas kampanii pomiarowej „Methane-to-Go Poland” na Górnym Śląsku w czerwcu 2022 roku. Widma absorpcji (b) otrzymano od dr. Marvina Knappa z Uniwersytetu w Heidelbergu. Widmo emisyjne pogodnego nieba (c) oraz pik absorpcji metanu dla jego różnego stężenia na drodze optycznej światła

2.8. Kalibracja pomiarów stężenia metanu

Zapewnienie wiarygodności badań wymaga pełnej kontroli jakości analiz stężenia metanu. Jednym z podstawowych elementów prac badawczych jest wykonywanie kalibracji układu pomiarowego. Gazy kalibracyjne nie są komercyjnie dostępne jako gotowe mieszaniny na atmosferycznym poziomie stężeń. Firmy branży chemicznej dostarczające mieszanki gazowe oferują wzorce gazowe (np. dla metanu czy dwutlenku węgla), jednak nie powinny być używane jako zestaw wzorców podstawowych dla laboratorium pomiarowego. Mogą posłużyć jedynie jako wzorce trzeciorzędne po wcześniejszym skalibrowaniu ich względem zestawu mieszanin wtórnych pozwalających na „dowiązanie” wartości w nich oznaczonych do skali grawimetrycznej.

Skala grawimetryczna [421] dla danego gazu opiera się na zestawie kilkunastu mieszanin wzorcowych zawierających dany gaz i suche powietrze, wcześniej dokładnie oczyszczone [422]. Mieszaniny te oznaczane są na podstawie wartości masy uzyskanej z pomiaru ciśnienia i temperatury gazów składowych w znanej objętości [423]. Jest zatem precyzyjnie określone stężenie molowe ich składników [424]. Istnieje jedynie kilka laboratoriów na świecie wytwarzających mieszaniny pierwotne i utrzymujących skalę grawimetryczną dla stężeń atmosferycznych zgodną z jednostkami i metodologią zawartymi w wytycznych układu SI [425–427]. Zwykle zajmują się one także prowadzeniem analiz kalibracyjnych dla wzorców wtórnych, udostępnianych innym laboratoriom prowadzącym pomiary. Dokładny opis otrzymania mieszanin pierwotnych dla skali grawimetrycznej znajduje się w opracowaniu udostępnionym przez NOAA (National Oceanographic and Atmospheric Administration) [428] oraz pracy Halla i współautorów [423]. W Europie takie laboratorium należy do Max-Planck-Institut für Biogeochemie (Jena, Niemcy). Jest ono producentem skali grawimetrycznej dla wodoru cząsteczkowego oraz laboratorium kalibracyjnym dla pozostałych gazów, w tym metanu [366]. Pierwsze serie wzorców stężenia metanu powstały w NIST (National Institute of Standard and Technology) w latach 70. XX wieku. Nadano im oznaczenia SRM1658 i SRM1659 (od ang. *standard reference material*). W roku 1983 NOAA wprowadziła swoją skalę pomiarową – CMDL83. Piętnaście lat później NIST opracował certyfikację wzorców stężenia metanu wraz z wprowadzeniem swojej nowej skali NIST1998. W roku 2005 nadzór nad skalami pierwotnymi przejęła Międzynarodowa Organizacja Meteorologiczna (World Meteorological Organization, WMO). W zeszytach WMO oraz nadzorowanej przez nią sieci pomiarów atmosferycznych GAW (Global Atmospheric Watch) można odnaleźć opis stosowanej metodyki, nomenklatury oraz aktualnych skal odniesienia używanych w analityce atmosferycznych stężeń większości gazów ważnych z uwagi na zmiany klimatu, np. w raporcie [429]. Głównym laboratorium kalibracyjnym wytypowanym przez WMO do utrzymywania skali grawimetrycznej dla pomiarów CO₂, CH₄, N₂O, CO, SF₆ jest laboratorium CMDL (Central Monitoring and Diagnostic La-

laboratory) należące do NOAA w Stanach Zjednoczonych. Najbardziej aktualną skalą odniesienia obowiązującą dla pomiarów atmosferycznych stężeń metanu jest WMO-X2004 (spotykana jest też jej stara nazwa NOAA-2004A) [430]. Co pewien czas skale pomiarowe są modyfikowane ze względu na zmiany stężeń gazów w butlach wykonanych ze stali lub aluminium [431], powstałe w wyniku procesów adsorpcji i desorpcji na powierzchni wewnętrznej butli [432]. Zmiana skali może także nastąpić z uwagi na nowo przygotowane wzorce, które modyfikują wartości skali pomiarowej. Nowe wartości przypisywane są do poszczególnych wzorców przez dopasowanie funkcji liniowej do wszystkich wartości wzorców przynależących do skali. Zdarza się więc, że wzorce zostają usunięte ze skali pomiarowej i zastąpione przez nowe. Właśnie ze względu na to, że metan jest bardzo stabilnym gazem i słabo oddziałuje z innymi składnikami mieszanin wzorcowych, nawet zaadsorbowany na powierzchni, jego skala nie została zmieniona od 2004 roku.

Każde laboratorium pomiaru stężeń gazów w atmosferze ma własne wzorce robocze (ang. *working standards*, WS), które wykorzystuje do możliwie częstych kalibracji analizatorów lub chromatografów. W laboratorium WFiIS AGH mieszaniny wzorcowe są wytwarzane przez autora za pomocą metody rozpuszczania czystych substancji w powietrzu syntetycznym. Procedura tej metody wygląda następująco.

1. Butla aluminiowa firmy Luxfer, wykonana ze stopu 6061, z zaworem Rotarex D200 wyposażonym w uszczelkę PCTFE (polichlorotrójfluoroetylen) [433], jest odpompowywana przez 12 godz. Następnie, jeśli butla była wcześniej wykorzystywana do przechowywania mieszanin gazów o wysokich stężeniach składników lub poddana próbie szczelności, odpompowywanie przez następne 6 godz. jest prowadzone przy jednoczesnym ogrzewaniu ścianek butli taśmą grzewczą do temperatury 100°C. Ostatnie 6 godz. odpompowywania odbywa się przy stygnięciu butli do temperatury pokojowej. Wykorzystanie innych stopów aluminium lub stali będzie się wiązało z wystąpieniem procesów adsorpcji na ściankach butli lub w skrajnym przypadku – reakcji katalitycznych prowadzących do zmian składu mieszaniny. Pozostawienie w butli niewielkich ilości pary wodnej może doprowadzić do jej skroplenia i także powodować ryzyko wystąpienia zmian stężenia metanu ze względu na rozpuszczalność tego gazu w skroplonej wodzie.
2. Odpowiednie objętości czystych gazów lub ich mieszanin o dużych stężeniach są przenoszone i wprowadzane do butli za pomocą gazoszczelnych strzykawek polietylenowych. W przypadku metanu może to być 15 ml metanu o czystości 99,95% w przypadku 50-litrowej butli wypełnionej do 150 barów (~15 MPa) i oczekiwanego stężenia 2000 ppb. Przed wprowadzeniem metanu do odpompowanej butli należy napełnić i opróżnić strzykawkę czystym gazem co najmniej 5-krotnie. Pozostawienie w strzykawce resztek gazu z poprzednich czynności wpłynie na skład mieszaniny dzięki zjawisku pamięci związanym z adsorpcją gazów na ściankach tłoka i strzykawki.

3. Do butli przenosi się powietrze syntetyczne, wypełniając ją do założonego ciśnienia. W tym celu używany jest reduktor na butlę umożliwiający transfer gazu do wysokich ciśnień (potocznie: „reduktor 1:1”). Cały osprzęt łączący wszystkie elementy jest wykonany ze stali nierdzewnej, dzięki czemu minimalizowana jest adsorpcja śladowych ilości gazów. Po napełnieniu reduktora jest on przepłukiwany powietrzem syntetycznym i gotowy do ponownego użycia.
4. Butla jest odstawiana na jak najdłuższy czas (zwykle na minimum dwa tygodnie) i montowany jest na niej regulator ciśnienia. Wyrównanie ciśnienia w mieszaninie w związku z mieszaniem się gazów w butli oraz zachodzącej adsorpcji (nawet w niewielkich ilościach) jest czasochłonne. Autor wykonał testy regulatorów ciśnienia Scott 14 M-14C i TESCOM z serii 64-3400 z uszczelkami wykonanymi z PCTFE [433]. Są to reduktory o niewielkich objętościach wewnętrznych. Wykonuje się je z materiałów o niskiej, stałej adsorpcji metanu. Następnie regulator ciśnienia jest 10-krotnie napełniany mieszaniną wzorcową, za każdym razem gaz jest wypuszczany, aż do zaprzestania przepływu. Umożliwia to adsorpcję równowagową na wewnętrznej powierzchni reduktora mieszaną gazu i dalszy przepływ gazu bez zmian stężenia.
5. Wszelkie połączenia pomiędzy reduktorem na butli WS są przepłukiwane wzorcem w ilości określonej jako 20-krotna objętość wszystkich łączników pomiędzy reduktorem a analizatorem lub chromatografem. Jest to związane z eksponencyjnym rozcieńczaniem stężenia gazu w objętościach wewnętrznych łączników.
6. Wykonuje się kalibrację wzorca WS względem wzorców podstawowych, zapewniających zgodność skali pomiarowej laboratorium z obowiązującą skalą WMO-X2004.
7. Jeżeli stężenie jest niezgodne z oczekiwanym i nie można wykorzystać takiej mieszaniny, istnieje możliwość rozcieńczenia stężenia przez wprowadzenie dodatkowej ilości powietrza syntetycznego. Można także wzbogacić zawartość metanu (podnieść stężenie – ang. *spiking*). Do tego celu służy układ oparty na zaworze sześciodrożnym Valco. Podłączoną do niego pętlę płucze się czystym gazem, a następnie wyrównuje ciśnienie z atmosferycznym i zmienia położenie zaworu, pozwalając, aby powietrze syntetyczne pod wysokim ciśnieniem wypłukało metan zgromadzony w pętli do butli z wzorcem WS.

Wykonanie wzorców roboczych jest czasochłonne, ale jeśli weźmiemy pod uwagę szybkość ich zużywania w procedurach kalibracji instrumentów analitycznych, okaże się to opłacalne. Obecnie u dowolnego dostawcy czystych gazów istnieje możliwość zamówienia mieszanin kalibracyjnych, a w razie potrzeby – opracowania skali laboratoryjnej od podstaw, należy się skontaktować z ICOS CAL [366], NOAA CMDL [430] lub laboratorium KZFJ WFiIS AGH.

2.8.1. Niepewność oznaczenia stężenia – międzylaboratoryjne pomiary porównawcze

Wykonanie analiz zawartości poszczególnych gazów w powietrzu atmosferycznym może być obarczone różnymi błędami pomiarowymi, wynikającymi zarówno z problemów napotkanych podczas pobierania próbki i jej analizy, jak i z niewłaściwej lub mało dokładnej kalibracji urządzenia pomiarowego (chromatografu, analizatora optycznego). Przy błędnej kalibracji analizatorów najczęściej pojawiają się błędy systematyczne, powodujące stałe przesunięcie wartości mierzonych. Przy pomiarze strumieni gazów lub amplitudy zmian stężenia na pojedynczej stacji pomiarowej wykrycie błędu systematycznego nie jest istotne, ponieważ pomiar ma charakter różnicowy, a wartość absolutna nie jest brana pod uwagę. Jeśli w trakcie procesu kalibracji źle oszacowano nachylenie lub parametr nieliniowości kalibracji, będzie to powodowało zafałszowanie amplitudy zmian lub wielkości strumienia danego gazu.

Wyeliminowanie błędów systematycznych staje się kluczowe przy wykorzystaniu danych pochodzących z pomiarów wykonywanych na wielu stacjach badawczych do modelowania wstecznego (ang. *inverse modeling*, IM) wielkości emisji i pochłaniania poszczególnych gazów w skali regionalnej bądź kontynentalnej, tym bardziej przy analizach globalnego cyklu obiegu gazów śladowych. Modelowanie to wykorzystuje wyniki analiz rzeczywistego składu atmosfery w poszczególnych miejscach do wykonania korekty współczynników emisji (lub pochłaniania), tak aby wynikające z modelu stężenie zgadzało się z rzeczywistym, np. obserwowanym na stacji KASLAB. Podstawowe znaczenie ma tu spójność zapisów danych pomiarowych uzyskanych z różnych stacji monitorujących stężenia. Jeżeli w zapisie danych pomiarowych pojawi się błąd systematyczny, to spowoduje on zafałszowanie pól emisji przez wprowadzenie niewłaściwych współczynników korygujących założony rozkład przestrzenny źródeł i obszarów pochłaniania. O trudności związanej z uniknięciem błędów systematycznych świadczy fakt, że do końca XX wieku modele inwersyjne nie były poważnie traktowane przez decydentów chociażby ze względu na poprawki, jakie modelujący badacze wprowadzali do zbiorów danych, aby zniwelować błędy systematyczne. Poprawki te były niezbędne, ponieważ bez nich modele generowały niespójne wyniki. Niestety wielkości wprowadzanych poprawek wybierane były arbitralnie i nie miały pokrycia w badaniach eksperymentalnych. Inną konsekwencją niespójności danych pomiarowych ze stacji prowadzonych przez rozmaite laboratoria było to, że do określania bilansu globalnego gazów śladowych (CO_2 , CH_4 , N_2O , freonów) badacze wykorzystywali wyniki uzyskane jedynie przez amerykańską sieć stacji NOAA [434, 435]. W Europie w tym czasie istniały jedynie cztery stacje współpracujące z NOAA dostarczające raz w tygodniu dwie próbki powietrza w szklanych zbiornikach, podczas gdy centra badawcze z poszczególnych krajów europejskich dysponowały zapisem z dziesięciu stacji pomiarowych, na których

prowadzone były ciągle pomiary stężeń gazów związanych z atmosferycznym obiegiem. Stacje te nie były brane pod uwagę właśnie ze względu na brak spójności pomiarów i niezwykle trudne oszacowanie niepewności pól emisji wyliczonych na podstawie danych z nich pochodzących. NOAA używało tej samej metody do pomiaru i tej samej skali odniesienia do wszystkich próbek i udostępniało informacje dotyczące spójności i niepewności danych pomiarowych.

Do zwiększenia dokładności oszacowania strumieni gazów śladowych konieczne jest wypracowanie przy pomiarach atmosferycznych stężeń na różnych stacjach pomiarowych spójnego, zharmonizowanego zbioru danych pomiarowych bez systematycznych różnic wartości stężeń pomiędzy poszczególnymi stacjami. W tym celu społeczność naukowa zajmująca się pomiarami gazów wypracowała standardy kontroli jakości pomiarów [436], które wszystkie laboratoria powinny realizować, aby dane pomiarowe z poszczególnych stacji były w pełni porównywalne. Jednym z działań wspierających kontrolę jakości jest międzynarodowa wymiana wzorców laboratoryjnych potocznie nazywana „interkalibracją” [437].

Historycznie pierwszą inicjatywą porównania międzylaboratoryjnego był program „Round Robin” zainicjowany w roku 1974. Nazwa pochodzi od angielskiego określenia listu, na którym wiele osób składało podpisy dookoła właściwego tekstu, aby uniknąć określenia głównego autora, słowo pochodzi z języka francuskiego określającego okrągłą wstążkę (fr. *rond ruban*) [438]. Program wymiany wzorców przeprowadzany przez WMO/GAW trwa od 49 lat. W 2016 roku miała miejsce ósma edycja wymiany wzorców interkalibracyjnych. Pierwsza edycja, z udziałem jedynie dziewięciu laboratoriów, została zakończona po roku od jej rozpoczęcia w 1974 roku. Jej głównym celem było określenie wpływu gazu nośnego (ang. *carrier gas*) – rozpuszczalnika, który był główną matrycą pomiarów CO₂ – na wyniki pomiarów analizatorami podczerwieni. Było to możliwe ze względu na wykonanie części mieszanin zawierających 400 ppm CO₂ w azocie, podczas gdy w innych zmieszano 400 ppm CO₂ w powietrzu syntetycznym. Doprowadziło to do znacznych rozbieżności między wynikami [439, 440] i określenia poprawki dla poszczególnych analizatorów NDIR. Jako ciekawostkę można dodać, że właśnie ten efekt spowodował poważne problemy w określeniu stężenia metanu i dwutlenku węgla w pierwszej polskiej skali pomiarowej dla badań gazów cieplarnianych przygotowanej przez autora w roku 1999. Ostatecznie pomiary kalibracyjne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Druga edycja programu interkalibracji, rozpoczęta w roku 1984, została prawie natychmiast zaprzestana ze względu na przeciek gazu z butli. Trzecia, rozpoczęta w roku 1991, dotyczyła porównania jedynie stężenia CO₂ i także obejmowała główne laboratoria prowadzące pomiary stężenia tego gazu [441]. Dopiero podczas szóstej edycji programu interkalibracji „Round Robin” zaproszono do udziału większą liczbę laboratoriów oraz wprowadzono analizy innych gazów (metanu, podtlenku azotu, sześćciofluorku siarki, tlenku węgla i wodoru

cząsteczkowego) oraz składu izotopowego CO₂ i stosunku O₂/N₂ [436]. Żadne polskie laboratorium do roku 2023 nie brało udziału w tym programie.

Okresowo istniały inne programy zachęcające uczestników do wymieniać się wzorcami pomiędzy laboratoriami, takie jak program interkalibracyjny metanu prowadzony przez JMA (Japan Meteorological Agency) [429] czy projekt „GOLLUM” koncentrujący się na pomiarach stosunku O₂/N₂. Podobne inicjatywy można rozpoznać przy większości międzynarodowych programów monitoringowych lub badań prowadzonych przez wiele laboratoriów np. w zakresie badań aktywności promieniotwórczej.

W ramach działań podjętych w trakcie międzynarodowych projektów „TACOS” i „XIOTTO”, wspieranych przez Unię Europejską (programy ramowe – PR UE), powstała inicjatywa wymiany mieszanin gazowych sprężonych w butlach pomiędzy poszczególnymi laboratoriami i stacjami pomiarowymi nazwana programem „cucumbers” („ogórki” – od zielonego koloru butli ze sprężonym powietrzem). Był to program wymiany łącznie 15 butli pomiędzy 31 laboratoriami. Pierwsze pomiary porównawcze zostały przeprowadzone 2005 roku podczas projektu „CarboEurope-IP”, w którym uczestniczyło wiele instytucji prowadzących pomiary stężenia dwutlenku węgla i metanu w atmosferze, w tym AGH w Krakowie. Zdecydowano się wtedy wyłonić laboratoria główne (ang. *hub laboratories*), stanowiące podstawową pętlę (Inter-1) obiegu butli z mieszanek kalibracyjnymi, i stacje pomiarowe skupione początkowo w czterech, później w pięciu pętlach wymiany mieszanin (EURO-1 do EURO-5). Każda z tych pętli zawierała jedno laboratorium główne, które nadzorowało harmonogram pomiarów wykonywanych wewnątrz pętli.

Ze względu na dużą liczbę laboratoriów biorących udział w pomiarach porównawczych, a także na brak jednolitych procedur pomiarowych, pierwsze rezultaty programu wskazywały na znaczną rozbieżność wyników analiz. Problemy techniczne podczas wykonywanych analiz w różnych laboratoriach wpłynęły na jakość pomiarów i duży rozrzut uzyskanych wartości. Wprowadzono wówczas jednolitą procedurę postępowania z butlami i regulatorami ciśnienia, dołączanymi od tej pory do butli. Głównym celem procedury było wyeliminowanie wpływu stosowanego regulatora na skład dozowanego powietrza, który ujawnia się bardzo wyraźnie przy niewielkich przepływach gazów i wysokiej precyzji oznaczeń.

Od samego początku głównym założeniem programu pomiarów porównawczych było wsparcie stacji pomiarowych i laboratoriów analitycznych w dążeniu do osiągnięcia jak najwyższego poziomu jakości prowadzonych analiz. Inicjatywa prowadzenia interkalibracji służyła jako dodatkowe narzędzie do wykrywania problemów analitycznych i kalibracyjnych pojawiających się okresowo na każdym urządzeniu pomiarowym. W żadnym wypadku nie należało zmieniać wartości podawanych przez stacje na podstawie różnic pomiędzy wynikami interkalibracji. Znaczne odstępstwo od pozostałych laboratoriów nigdy nie było też powodem do dyskwalifikacji stacji i pochodzącego

z niej zapisu, a miało przede wszystkim wspomóc diagnostykę układu pomiarowego na stacjach oraz zwiększyć świadomość o możliwych problemach związanych z niespójnością zapisów pochodzących z różnych stacji. Zasadniczym problemem okazał się bardzo długi czas pomiędzy wykonaniem analiz a dostarczeniem raportu do laboratorium głównego i otrzymaniem informacji zwrotnej pozwalającej na porównanie wyników z danej stacji z wynikami ze stacji pozostałych uczestników badań porównawczych. W skrajnych przypadkach zajmowało to cztery lata. Po takim czasie zapis stężeń bardzo trudno jest skorygować. Korekcja nie może odbywać się na podstawie samych badań porównawczych (tj. odchyłki poszczególniej stacji od pozostałych). W przypadku zaobserwowania znacznych odchyłek od wartości średnich uzyskanych przez laboratoria wiodące należy przeglądać zapisy pomiarów, wyniki kalibracji i zastanowić się nad możliwymi rzeczywistymi przyczynami takiego stanu. W przypadku np. efektu pamięci układu dozującego tak długie opóźnienie praktycznie uniemożliwiało uzyskanie poprawnych wyników z bieżącego zapisu, ich korekta nie była możliwa, a jedynym poprawnym oznaczeniem było „dane niepewne”. Długi czas oczekiwania na raporty z interkalibracji bardzo ograniczyły zastosowanie tych badań do poprawy jakości pomiarów na stacjach.

Nowy program badawczy wdrożony obecnie w Europie (ICOS) opiera się na zupełnie innych zasadach, a badania porównawcze pomiędzy siecią ICOS a laboratoriami zewnętrznymi nie będą kontynuowane. Takie akcje mogą być podejmowane jedynie na zasadach dobrowolności w laboratoriach i stacjach niezrzeszonych w ICOS (np. interkalibracje podczas realizacji projektów).

Stacja pomiarów gazów cieplarnianych na Kasprowym Wierchu KASLAB brała udział w badaniach porównawczych od samego początku swojego istnienia. Pierwsze analizy wykonane były w roku 2006 (marzec/kwiecień) na początku programu ramowego UE CarboEurope-IP. Laboratorium KASLAB otrzymało trzy butle aluminiowe Luxfer wykonane w USA wraz reduktorami o niskiej objętości wewnętrznej (Scott, model 14). Butle te zostały przetransportowane samochodem dostawczym na stację kolei linowej PKL (Kuźnice), wywiezione na górną stację (Kasprowy Wierch) i wniesione do budynku laboratorium KASLAB w Wysokogórskim Obserwatorium Meteorologicznym IMGW. Tam zostały zainstalowane reduktory przypisane do poszczególnych butli. Następnie wielokrotnie przepłukano reduktory mieszaną kalibracyjną znajdującą się w butlach zgodnie z procedurą przygotowawczą. Oznaczone zostały jako EU2LO (od ang. *low* – niski), EU2MID (od ang. *middle* – środkowy), EU2HI (od ang. *high* – wysoki) w zależności od stężenia dwutlenku węgla w danej mieszaninie. Stężenia gazów nie były udostępnione laboratorium biorącemu udział w projekcie na tym etapie badań. Jako mieszaniny odniesienia podczas określania zawartości „ogórków” służyły dwie mieszaniny wzorcowe, którymi dysponowało wówczas laboratorium KASLAB [22]: CA62 i CA94.

Nieznane stężenia dwutlenku węgla dla każdej z butli obliczone zostały jako średnia z około 160 analiz chromatograficznych dla naprzemiennie dozowanego powiet-

rza z butli o nieznanym stężeniu i mieszaniny wzorcowej (raz jednej, raz drugiej). Do obliczania stężenia w butli brano pod uwagę obie wartości powierzchni pików chromatograficznych dwutlenku węgla z dwóch kolejnych analiz mieszanin wzorcowych i estymowano interpolowane stężenie metodą „wagi wartości”. Różnice pomiędzy wartościami stężenia uzyskanymi na stacji KASLAB i określonymi przez laboratorium kalibracyjne NOAA (a także Max-Planck-Institut für Biogeochemie w Jenie) są statystycznie nieistotne. W przypadku stacji KASLAB średni rozrzut różnicy wyników (z trzech butli) nie przekroczył 2 ppb przy niepewności wyniku dla jednej butli estymowanej odchyleniem standardowym średniej z 80 pomiarów wynoszącym 0,5 ppb. Rozrzut różnic dla trzech analizowanych mieszanin nie był większy niż 1,5 ppb.

Stacja KASLAB brała udział w późniejszych badaniach porównawczych realizowanych w trakcie projektów ramowych EU („IMECC” – FP6EU, „InGOS” – FP7EU) w latach 2008–2015. W tym drugim przypadku nacisk był położony na spójność pomiarów stężenia metanu i podtlenu azotu, które znajdowały się w centrum zainteresowania uczestników projektu. Stężenie metanu oznaczane jest zwykle w zakresie od 1800 ppb do 2100 ppb. Powtarzalność pomiaru metanu przy pomiarach chromatograficznych często wynosi poniżej 1 ppb, a w przypadku analiz spektroskopowych dochodzi nawet do 10 ppt. Wyniki uzyskiwane na stacji KASLAB początkowo były obarczone błędem systematycznym wynikającym z założenia utrzymywania stałej wartości stężenia metanu w butlach definiujących skalę. W 2011 roku laboratoria wchodzące w skład pętli Euro-2 (w tym KASLAB) dokonały zalecanej recertyfikacji wzorców i razem z laboratorium centralnym tej pętli interkalibracyjnej otrzymały wartości stężeń zbliżone do nadanych przez NOAA. Z analiz porównawczych wykonanych w ramach projektu „InGOS” wynika, że większość stacji pomiarowych w Europie dostarcza wyniki spójne w granicach określonych przez WMO (mogą różnić się od siebie o maksymalnie 2 ppb).

Na stacji KASLAB pomiary kalibracyjne prowadzone były z początku regularnie w cyklu dobowym na podstawie zmieniającego się z czasem zestawu wzorców roboczych przechowywanych w stacji. Dotyczyło to pomiarów chromatograficznych, gdzie harmonogram kalibracyjny wymagał wykonywania kalibracji trzypunktowej raz dziennie, a wzorce robocze i gazy weryfikujące (ang. *target gas*) były analizowane co 30 min. Po zainstalowaniu spektrofotometrów kalibracje prowadzone są raz w tygodniu.

2.8.2. Kalibracja analizatorów spektrofotometrycznych

Metody spektrofotometryczne są obecnie podstawową techniką stosowaną do określania zmian atmosferycznych stężeń gazów śladowych czynnych w efekcie cieplarnianym. Ceny dostępnych na rynku analizatorów CEAS (ang. *cavity enhanced absorption spectroscopy*) nie odbiegają od cen układów chromatograficznych, jednakże oferują użytkownikom znacznie niższe koszty prowadzenia analiz. Kalibracja pomiarów CEAS może być wykonywana raz na tydzień, a pomiary roboczej mieszaniny odniesienia – jedynie raz dziennie [435]. Samo urządzenie ma gabaryty pozwalające na przenoszenie

sprzętu przez jedną osobę, co sprzyja wykonywaniu pomiarów mobilnych [378]. Pobór mocy przez CEAS jest także o wiele mniejszy niż w przypadku chromatografu, można więc zasilać go przez dłuższy czas z mobilnych stacji akumulatorowych [442]. Precyzja pomiarów CEAS jest znacznie wyższa od uzyskiwanej za pomocą chromatografów gazowych [23]. Powtarzalność pomiarów mieszanin wzorcowych analizatorem CRDS firmy Picarro przy uśrednianiu wyników przez pół minuty może wynosić nawet 30 ppt. Jest to próg nieosiągalny dla techniki chromatografii gazowej.

Obecnie stężenie metanu określone jest na stacjach monitoringowych techniką CRDS, która umożliwia także określenie zawartości izotopu ^{13}C w cząsteczce metanu. W tym przypadku maksymalna precyzja pomiaru może być osiągnięta przy prowadzeniu uśredniania pomiaru próbki przez 1000 s [168]. W praktyce podczas pomiarów powietrza atmosferycznego nie ma możliwości powtarzania analiz tej samej próbki, a układ CRDS pracuje w trybie stałego zasysania powietrza. Stosuje się zwykle uśrednianie 30-sekundowe, którego powtarzalność także jest zadowalająca.

W praktyce podczas dowolnych pomiarów wykonywanych w trakcie terenowych kampanii lub eksperymentu prowadzonego w laboratorium należy przeprowadzać wielopunktowe kalibracje aparatury pomiarowej, badając jakość układu analitycznego. Jest to niezbędne z następujących dwóch powodów.

- 1) Przy pomiarach, w których interesuje nas wzrost lub spadek stężenia metanu względem poziomu odniesienia, np. stężenia atmosferycznego, istotne jest poprawne określenie różnicy stężeń metanu. Analizując powietrze zebrane w butlach zawierających różne stężenia metanu, możemy ilościowo zbadać, jaka jest dokładność pomiaru różnicowego oraz ewentualnie poznać zakres liniowej odpowiedzi analizatora.
- 2) Przy pomiarach, w których istotny jest rozkład przestrzenny stężenia metanu analizowany przez kilka instrumentów w ramach badań lub kampanii pomiarowych, kalibracje wszystkich instrumentów względem tych samych wzorców dają możliwość korekty odczytów niektórych instrumentów, co poprawia spójność otrzymanych wyników.

Przykładem działań prowadzących do uzyskania spójności analiz stężenia metanu w trakcie trwania kampanii pomiarowej wykorzystującej różne urządzenia pomiarowe może być kalibracja dwunastu instrumentów biorących udział w międzynarodowym projekcie „ROMEO”. Każda z grup uczestniczących w kampanii w 2019 roku przywiozła ze sobą wzorce odniesienia, które były używane podczas wszystkich pomiarów przez nią prowadzonych. Kierowana przez autora grupa z AGH w Krakowie wykonała trzy mieszaniny wzorcowe o stężeniach około 2 ppm, 10 ppm i 50 ppm, które były codziennie analizowane dwukrotnie: na początku i pod koniec dnia pomiarów. Podczas pierwszego dnia kampanii każdym instrumentem wykonano także analizy stężenia metanu we wzorcach przywiezionych przez pozostałe grupy (tab. 2.3, na wklejce).

W wyniku przeprowadzonych pomiarów uczestnicy projektu zgodzili się na przypisanie poszczególnym analizatorom funkcji korekcyjnych mających na celu poprawienie spójności uzyskanych w projekcie rezultatów. W szczególności dotyczyły one wyższych mierzonych stężeń, często spotykanych w pobliżu instalacji naftowych. Jako wartości odniesienia arbitralnie przyjęto wyniki uzyskane przez laboratoria uniwersytetów w Heidelbergu i w Groningen. Nie było to jednak istotne, albowiem absolutne wartości stężeń nie były wykorzystywane w projekcie. Zwykle przy pomiarach stężeń atmosferycznych laboratorium AGH w Krakowie wykorzystuje swoje wzorce odniesienia do skali pomiarowej. Funkcje korekcyjne są wykorzystywane tylko przy pomiarach wykraczających poza skalę wzorców skali odniesienia.

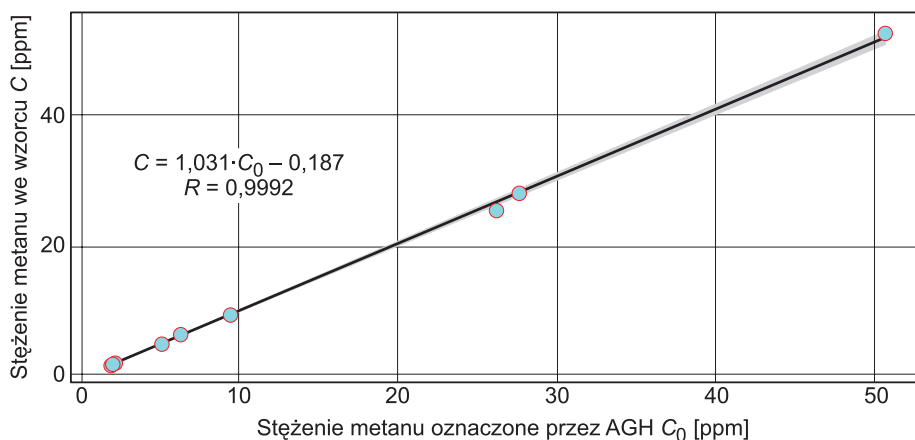
Do analizatora LGR (M-GGA-918) wykorzystującego technikę OA-ICOS przypisana została liniowa funkcja korekcyjna (rys. 2.9), która była stosowana do obliczenia stężenia metanu:

$$C = C_0 \cdot 1,031 - 0,187 \quad (2.25)$$

gdzie:

C_0 – wartość zmierzona stężenia metanu,

C – wartość ostatecznie używana w obliczeniach.



Rys. 2.9. Wyniki kalibracji dla analizatora LGR wykorzystywanego przez zespół AGH podczas kampanii pomiarowej projektu „ROMEO”. Stężenie metanu we wzorcu jest wyznaczone jako średnia wartość z pomiarów wszystkich uczestników kampanii i jest wyrażone w jednostce ppm

Do drugiego z analizatorów należących do grupy AGH przypisano na podstawie tych samych wzorców inną funkcję korekcyjną:

$$C = C_0 \cdot 0,996 - 0,000 \quad (2.26)$$

Współczynniki nachylenia prostych korekcyjnych uzyskane przez innych uczestników programu wahały się od 0,989 do 1,447. Dzięki przeprowadzonej interkalibracji można było wykorzystać nawet te instrumenty, które miały problemy techniczne i wymagały dużych poprawek, aby odwzorować spójne z innymi analizatorami wartości stężeń.

3. Metodyka badania emisji metanu

Omówienie wyników bilansowania metanu na Górnym Śląsku wymaga przedstawienia podstawowych założeń do wykorzystanej metodologii, a następnie opisanie metodyki wykonanych badań. W tym rozdziale zostaną po krótko przedstawione sposoby wyznaczania wielkości emisji metanu z zastosowaniem metod zdalnych i analiz *in situ*. Autor brał udział w wielu kampaniach pomiarowych, w których wielkość emisji metanu była wyznaczana przez analizę rozkładu przestrzennego stężenia tego gazu. Rozdział zakończy wykonana przez autora walidacja kilku stosowanych technik pomiarowych.

3.1. Zmienność przestrzenna i czasowa parametrów fizycznych atmosfery

Rejestrowane zmiany składu powietrza atmosferycznego mają związek z wydajnością i rozmieszczeniem źródeł gazów w niej zawartych oraz procesami usuwania ich z atmosfery. Jednak zdecydowanie kluczową rolę odgrywają cztery następujące zjawiska transportu tych gazów w atmosferze:

- 1) dyfuzja turbulentna wewnątrz pojedynczej warstwy atmosfery (mechaniczna bądź termiczna),
- 2) konwekcja wewnątrz warstwy atmosfery,
- 3) adwekcja wewnątrz warstwy atmosfery,
- 4) mieszanie warstw atmosfery.

Procesy te odbywają się w całej atmosferze, ale pod względem naziemnych obserwacji zmian stężenia gazów śladowych najbardziej istotna jest dolna troposfera obejmująca najniższe 2 km powietrza. Zgodnie z klasyfikacją zaprezentowaną przez Rolanda Stulla [443] atmosferyczna warstwa graniczna zawiera zarówno fragment tzw. swobodnej troposfery, jak i planetarną warstwę graniczną (ang. *planetary boundary layer*, PBL). Wewnątrz tej warstwy w ciągu dnia zawarta jest konwekcyjna warstwa graniczna (ang. *convective boundary layer*, CBL), a w nocy – warstwa graniczna utworzona w związku ze stabilnością atmosfery (ang. *stable stratified boundary layer*, SBL). W literaturze spotykane jest także pojęcie pokrewne: atmosferyczna warstwa graniczna (ang. *atmospheric boundary layer*, ABL) [444, 445]. Parametry tej warstwy mają duże

znaczenie dla określenia zmienności stężenia gazów śladowych w atmosferze. Pojawiająca się w nocy warstwa przypowierzchniowa (ang. *nocturnal boundary layer*, NBL) zazwyczaj ma wysokość od 300 m do 500 m i zatrzymuje wszystkie emitowane gazy w swojej objętości. Stężenia gazów, których strumienie powierzchniowe są największe, a których czas życia w atmosferze wynosi przynajmniej kilka dni (np. tlenek węgla), osiągają w tej warstwie najwyższe wartości. Wysokość konwekcyjnej warstwy granicznej określa objętość czynną atmosfery, do której emitowane są gazy uwalniane przy powierzchni. Strefa porywania (ang. *entrainment zone*, EZ) znajdująca się ponad konwekcyjną warstwą graniczną (CBL) umożliwia dodatkowe rozcieńczanie stężenia do poziomu wartości charakterystycznych dla atmosfery swobodnej. Jest to możliwe dzięki mieszaniu warstwy CBL z powietrzem znajdującym się powyżej [446, 447]. Swobodna atmosfera jest niejednorodna, a jej skład jest ściśle związany z historią masy powietrza.

W kolejnych podrozdziałach zostaną omówione przypadki obserwacji stężeń gazów śladowych wykonanych w różnych warunkach meteorologicznych, dlatego też niezbędne jest zdefiniowanie i omówienie podstawowych parametrów mających wpływ na zmienność stężenia gazów w atmosferze.

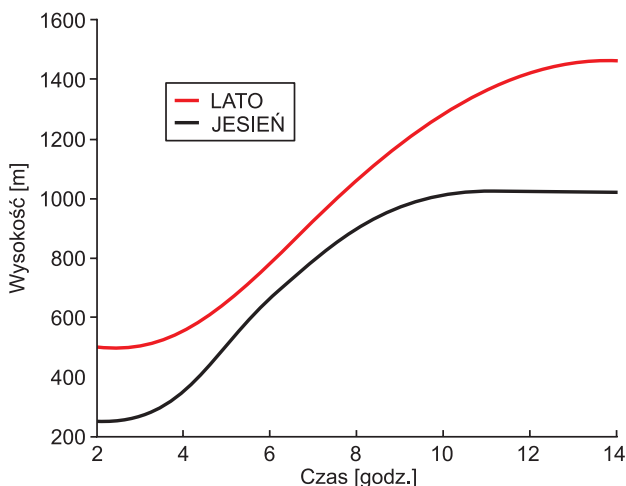
Nocna warstwa graniczna (NBL) i jej wysokość

Wysokość nocnej warstwy granicznej jest uzależniona od parametrów związanych z bilansem radiacyjnym i wymuszoną mechanicznie przez wiatr turbulencją najniższej warstwy atmosfery [448]. W literaturze definiuje się jej wysokość w zależności od gradientu pionowego temperatury lub gradientu prędkości i kierunku wiatru, lub też od parametrów związanych z energią kinetyczną turbulencji (ang. *turbulent kinetic energy*, TKE) [449, 450]. Można np. oszacować wysokość tej warstwy, znając tzw. wysokość Obuchowa i parametr związany z prędkością dynamiczną (ang. *shear velocity*) [449, 451]. W poszczególnych opracowaniach modeli komputerowych dynamiki atmosfery możemy spotkać wiele równań uwzględniających te parametry i empirycznie wyznaczone współczynniki [449, 452]. Z uwagi na stężenie gazów śladowych uwalnianych do atmosfery z obiektów zlokalizowanych na powierzchni badanego terenu (może to być np. nieszczelność instalacji gazowej) istotne jest, aby w interpretacji otrzymanych wyników uwzględnić parametry topograficzne terenu, który sąsiaduje z punktem pomiarowym, prędkość wiatru przypowierzchniowego oraz wilgotność powietrza [452]. Wysokość NBL w ciągu pojedynczych nocy nie zmienia się w znacznym stopniu [453]. Wyjątki mogą być związane z przejściem frontów atmosferycznych i innych meteorologicznych zjawisk mezoskalowych. Ze względu na możliwe zmiany parametrów masy powietrza (TKE, kierunek adwekcji, wilgotność, zachmurzenie) w dłuższym okresie czasu różnice w wysokościach NBL podczas poszczególnych nocy mogą być znaczne [454–456]. Istotny dla interpretacji wyników pomiarów stężeń gazów w powietrzu jest także czas utrzymywania się NBL nad punktem pomiarowym. Zależy on od sezonu (w zimie może wynosić nawet kilka dni) i topografii okolicznego terenu. Doliny rzek, góry i niecki sprzyjają tworzeniu się długotrwałych inwersji termicznych [456, 457]. Należy wziąć

także pod uwagę, że niektóre gazy są usuwane z atmosfery w procesach zachodzących w przypowierzchniowej warstwie gleby (np. metan czy wodór). W takim przypadku stężenie tych gazów w NBL będzie malało z czasem, jeśli w pobliżu nie ma innych źródeł. W sytuacji istnienia źródeł metanu o stałym wydatku przewyższającym wydajność procesów metanotroficznych gleby będziemy obserwować narastanie stężenia od momentu powstania NBL aż do jej przejścia nad ranem w warstwę konwekcyjną. Może się zdarzyć, że po zmroku nowe źródła metanu również się pojawią (np. spalanie drewna w kominkach). W tym przypadku także one przyczynią się do wzrostu stężenia i aby móc oszacować wydajność ich emisji, trzeba przeanalizować parametry dotyczące samej warstwy NBL [458]. Stosowany jest znacznik mający stałe źródło na danym obszarze – np. ^{222}Rn , który może być stosunkowo łatwo mierzony metodami radiometrycznymi pomimo niezwykle niskiego stężenia w troposferze [459, 460].

Konwekcyjna warstwa graniczna (CBL) i jej wysokość

Wysokość konwekcyjnej warstwy granicznej jest zmienna w czasie – rozbudowa CBL rozpoczyna się po wschodzie słońca i jest związana ze strumieniami ciepła jawnego i utajonego oraz konwekcją. Rozbudowanie się warstwy konwekcyjnej zajmuje kilka godzin, podczas których objętość wymieszanego powietrza wzrasta kilkukrotnie, co powoduje obniżenie stężenia gazów zawartych w CBL. Zachodzi to jedynie pod warunkiem, że w atmosferze swobodnej stężenie tych gazów jest niższe niż w NBL [461]. Wysokość konwekcyjnej warstwy granicznej jest mniejsza od 2 km. W rejonie Polski południowej pozostaje w zakresie 1,0–1,5 km (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Zmiany wysokości konwekcyjnej warstwy CBL w funkcji czasu wygenerowane przez autora za pomocą modelu CLASS [462–465] dla rejonu Polski południowej.

Krzywe zostały wygenerowane dla typowych warunków meteorologicznych. Oś czasu jest przedstawiona od momentu wystąpienia warunków konwekcyjnych w drugiej godzinie symulacji

Liczba Richardsona

W opisie warstwy konwekcyjnej bardzo często stosuje się pojęcie liczby Richardsona (Ri) będącej stosunkiem wielkości pionowego gradientu gęstości powietrza do zmian prędkości wiatru w profilu wysokości [462]. Dzięki wartości tej liczby można przybliżyć zdolność do tworzenia się warstwy CBL dzięki pojawianiu się konwekcji [463]. W literaturze spotykane są także inne wyrażenia reprezentujące analogiczny parametr. Są to gradientowa liczba Richardsona Ri_f (ang. *flux Richardson number*) oraz masowa liczba Richardsona Ri_b (ang. *bulk Richardson number*). Ta ostatnia jest przybliżeniem liczby Richardsona [462] i ma zastosowanie w sytuacjach niskich i umiarkowanych prędkości wiatru [464], czyli w większości warunków, w jakich prowadzone są pomiary bilansowania metanu w atmosferze. Do wyliczenia liczby Richardsona można posłużyć się wzorem:

$$Ri_b = -\frac{B}{S} = \frac{g\Delta\theta_v z_{sl}}{\theta_v (u^2 + v^2)} \quad (3.1)$$

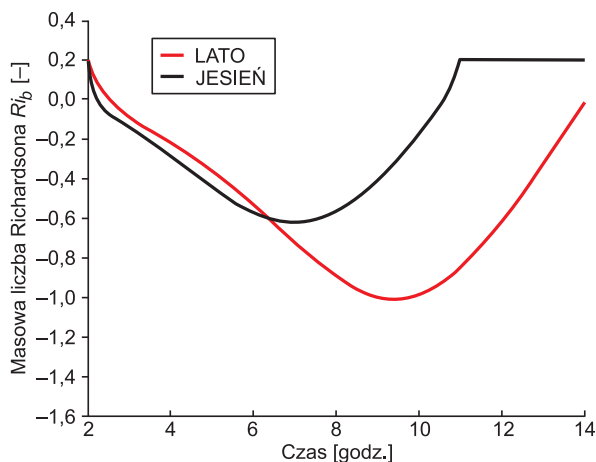
gdzie:

- Ri_b – masowa liczba Richardsona,
- B – energia potencjalna związana z siłą wyporu (ang. *buoyancy*),
- S – energia związana z turbulentnym ruchem wywołanym przez wiatr (ang. *shear*),
- g – przyspieszenie ziemskie,
- θ_v – potencjalna temperatura wirtualna,
- z_{sl} – wymiar charakterystyczny związany z szorstkością aerodynamiczną terenu,
- u, v – składowe poziome wiatru.

Dla Polski wartość liczby Ri_b zmienia się zwykle okresowo zarówno w cyklu dobowym, jak i sezonowym (rys. 3.2). W nocy jest dodatnia, natomiast w godzinach południowych ujemna. Zakłada się, że dla wartości poniżej 0,25 występują warunki sprzyjające rozwojowi warstwy konwekcyjnej [445, 465]. W zakresie 0–0,25 głównym czynnikiem powodującym konwekcję turbulentną będzie jedynie prędkość wiatru i szorstkość aerodynamiczna powierzchni [463, 466]. Przy ujemnych wartościach Ri_b siła wyporu związana z warunkami termicznymi na danym terenie staje się czynnikiem dominującym w zjawisku konwekcji wirowej. Model CLASS [465], będący sparametryzowanym modelem dynamiki atmosfery, pozwala na obliczenie liczby Ri_b dla bardzo uproszczonych powierzchni terenu (łąki, pastwiska, miejskie obszary otwartej zieleni, pola uprawne, płaskie tereny rolnicze). Przy wyższych wartościach liczby Richardsona ruch osiadający powietrza niweluje efekty związane z jego wznoszeniem się i pojawia się stan równowagi stałej obserwowany zwykle w godzinach nocnych.

Istnieją dwa odmienne podejścia do wykorzystywania modelowania dyspersyjnego w zależności od wartości liczby Richardsona. Pierwsze z nich zakłada, że smuga może być opisana równaniami jedynie dla warunków neutralnych lub konwekcyjnych [467–469].

W drugim podejściu pomiary prowadzi się w godzinach nocnych, kiedy w NBL nie występuje pionowa składowa dyspersji [470]. Badania wykonywane w nocy mogą służyć do obliczenia emisji metanu ze źródeł znajdujących się w niewielkich odległościach od analizatora (poniżej 100 m), a zakumulowany sygnał metanowy jest o wiele wyższy niż w dzień. Badania prowadzone w trakcie zachodzących procesów konwekcji dają znacznie dokładniejsze informacje o rzeczywistej wydajności źródła i są mniej zależne od pory dnia.



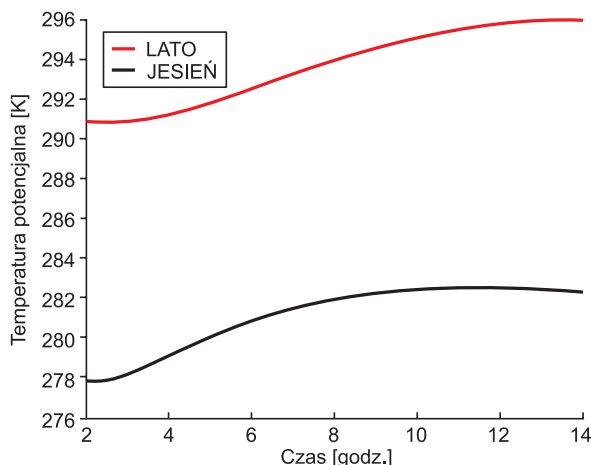
Rys. 3.2. Wartości masowej liczby Richardsona dla typowych sytuacji występowania CBL nad Polską południową. Wykres został utworzony na podstawie danych wymodelowanych przez autora za pomocą pakietu CLASS [465]. Znaczniki na osi czasu oznaczają godziny od początku symulacji, w drugiej godzinie symulacji wystąpiły warunki przełamania NBL. Uwzględniono wartości Ri_b poniżej 0,25

Temperatura potencjalna i jej gradient

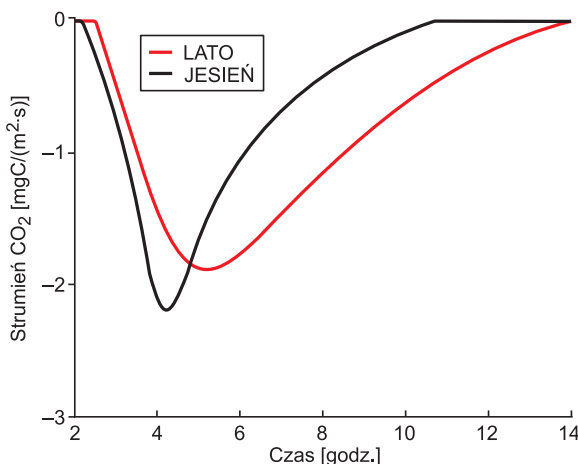
Pojęcie temperatury potencjalnej zostało wprowadzone, aby ułatwić zrozumienie zjawisk zachodzących w zależności od pionowego profilu temperatury rzeczywistej. Gdy powietrze się wznosi, ulega rozprężeniu adiabatycznemu i obniża temperaturę o około $8^{\circ}\text{C}/\text{km}$, jednak temperatura potencjalna, zgodnie z definicją, pozostaje stała. W praktyce gradient pionowy temperatury potencjalnej może być przyjęty jako zerowy wewnątrz konwekcyjnej warstwy granicznej występującej w ciągu dnia (rys. 3.3). Po zachodzie słońca temperatura potencjalna spada z wysokością w warstwie powierzchniowej, odcinając SBL od warstwy rezydualnej RL pozostającej po dziennej warstwie konwekcyjnej CBL. Często zakłada się bardzo słabą wymianę gazową pomiędzy NBL a RL ze względu na dużą różnicę energii obu warstw, choć wydajne mieszanie wewnątrz warstw NBL i RL może być związane z adwekcją i zjawiskami turbulencji mechanicznej.

Wysokość warstwy CBL w dzień związana jest z położeniem strefy porywania EZ, powyżej której temperatura potencjalna ma niezerowy gradient. EZ i zmiana jej położenia odgrywa także znaczącą rolę w mieszaniu atmosfery, a co za tym idzie – w zmianach

stężenia gazów śladowych. Strumień porywania, wyrażony w wartościach ujemnych dla stężeń gazów śladowych, jest znaczący i np. dla dwutlenku węgla w rejonie Krakowa może wynosić około $-2 \text{ mg C}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ (rys. 3.4). Stanowi to wartość o rząd wielkości większą od typowych strumieni respiracji glebowej i strumienia kinematycznego (związanego z turbulentnym mieszaniem przy powierzchni).



Rys. 3.3. Przykładowe zmiany temperatury potencjalnej w funkcji czasu wewnątrz CBL dla okresu letniego (lipiec) i jesiennego (październik) utworzone na podstawie danych uzyskanych przez autora za pomocą modelu CLASS [465] dla obszaru Polski południowej



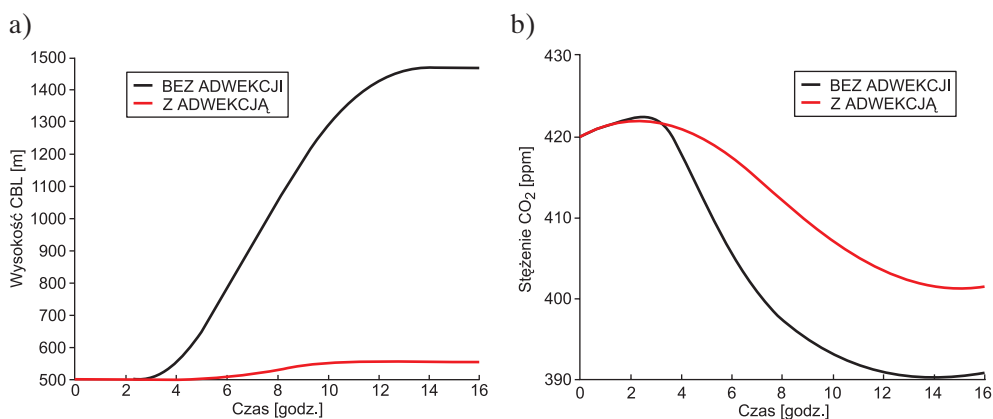
Rys. 3.4. Strumień dwutlenku węgla związanego z przemieszczaniem się warstwy porywania w ciągu dnia. Dane pochodzą z modelu CLASS [465] i wygenerowane zostały dla obszaru Polski południowej

Dobowy cykl zmian stężenia metanu obserwowany zarówno na Górnym Śląsku, jak i na Kasprowym Wierchu jest silnie uzależniony od pionowego profilu tempera-

tury [23]. Historia przepływu mas powietrza i ich wcześniejszy kontakt z obszarami, na których występują silne źródła metanu, są kluczowe dla interpretacji bilansu metanu w danym regionie [53, 471].

Adwekcja

Napływ mas powietrza wzbogaconego w jakikolwiek składnik będzie miał wpływ na poziom jego stężenia. Parametrem istotnym jest strumień porywania występujący pomiędzy CBL a atmosferą swobodną [472]. Jeśli źródło danego gazu znajduje się w niewielkiej odległości (do kilkunastu kilometrów) od punktu pomiarowego, to stężenie w godzinach nocnych może być podwyższone. Napływ smugi powietrza wzbogaconego o dany składnik ze źródła punktowego może wtedy powodować duże chwilowe wahania stężenia. Adwekcja znad źródła powierzchniowego będzie znacząco podnosiła średni poziom rejestrowanego stężenia. Zupełnie inny jest mechanizm wpływu adwekcji na stężenie, niezwiązany z zawartością gazów śladowych w napływającej masie powietrza. Jest on spowodowany unoszeniem się CBL lub jej opadaniem zgodnie z relacją pomiędzy gradientem termicznym w powietrzu napływającym nad dany teren a gradientem w powietrzu obecnym na tym terenie poprzednio oraz różnicą wilgotności właściwej w obu masach powietrza (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Przykład zamodelowanego wpływu adwekcji ciepłego suchego powietrza powodującego supresję CBL na wysokość warstwy granicznej (a) i łagodniejszy spadek stężenia dwutlenku węgla (b), dla warunków występujących w Krakowie w porze letniej przy użyciu modelu CLASS [465]. W obu przypadkach założone stężenie metanu w swobodnej atmosferze jest takie samo (1,9 ppm)

Promieniowanie krótkofalowe i długofalowe

Bilans energetyczny okolic punktu pomiarowego ma bezpośredni wpływ na stężenie gazów śladowych w powietrzu. Dzieje się tak ze względu na zmiany strumienia kinetycznego oraz strumienia porywania tych gazów zależące od temperatury potencjalnej,

wielkości konwekcji i wydajności turbulencji. Zmiany strumienia krótkofalowego docierającego zaraz po wschodzie słońca do powierzchni gruntu wywołują ogrzewanie się przygruntowych warstw atmosfery i inicjują proces konwekcji. Wtedy też strumień związany ze strefą porywania jest najwydajniejszy. W tym okresie obserwować będziemy najwyraźniejsze zmiany stężeń gazów śladowych, których uwalnianie bądź pochłanianie odbywa się blisko powierzchni gruntu.

Bilans radiacyjny będzie istotny dla interpretacji wyników pomiarów stężeń gazów śladowych, szczególnie jeśli chodzi o szacowanie wydajności źródeł znajdujących się w pobliżu miejsca pomiarów [473]. Strumień radiacyjny netto danego obszaru zależy także od innych parametrów, np. od wartości albedo powierzchni, która jest związana ze strukturą zabudowy, utrzymaniem powierzchni, rodzajem upraw, wielkością akwenów itp. [378, 474]. Część wymienionych czynników charakteryzuje się sezonową zmiennością. Drugim istotnym parametrem warunkującym dyspersję przez zmianę bilansu radiacyjnego jest zachmurzenie – na średnich szerokościach geograficznych jest ono bardzo zmienne zarówno w cyklu dobowym, jak i sezonowym. Także wysokość NBL związana jest z bilansem radiacyjnym. Wysokość warstwy, a co za tym idzie – wzrost (lub spadek) stężenia gazów jest ściśle związany z parametrami powierzchni sąsiadującej z punktem pomiarowym. Należy brać pod uwagę także obiekty znajdujące się w odległości do kilkunastu kilometrów (jeziora, pasma górskie, miasta). Przy analizie wzrostów stężenia uwzględniane będą również parametry mieszania turbulentnego związane z szorstkością powierzchni. Większość modeli numerycznych parametryzuje tę wielkość, a metodyka parametryzacji zależy od skali modelu. W rozważaniach bazujących na modelach dyspersyjnych autor wykorzystywał informacje o strumieniu jawnym ciepła do interpolacji klas stabilności Pasquilla, co pozwoliło uniknąć kwantowania wielkości strumieni.

Ukształtowanie i zagospodarowanie terenu

Ważnym parametrem podczas interpretacji pomiarów stężenia metanu jest ukształtowanie terenu w okolicy punktu pomiarowego. Jest to bardzo niedoceniany aspekt, który może zaważyć na ocenie uzyskanych wyników. Najbardziej reprezentatywne pomiary będą wykonywane tam, gdzie powietrze ulega efektywnemu mieszaniu ze względu na wszystkie procesy opisane powyżej. Umieszczenie punktu pomiarowego w głębokiej dolinie może prowadzić do znaczącego przeszacowania wielkości emisji źródeł zakumulowanego w dolinie gazu. Tak jak w przypadku Krakowa może służyć do wykrywania sygnału pochodzącego od metanu napływającego ze Śląska, a nie źródeł znajdujących się w bezpośredniej okolicy. W pomiarach prowadzonych w terenie o wysokich wartościach parametru szorstkości atmosfery należy się liczyć z występowaniem „efektu gromadzenia” (ang. *storage effect*) [475–479]. Zaburza on cykl krótkotermiowych zmian stężenia gazów lub wprowadza sztuczne strumienie tych gazów. Często

w dolinach śląskich stężenie metanu osiąga nad ranem wartość 5 ppm. Na obszarach zurbanizowanych występuje z kolei wiele zjawisk związanych z dynamiką lokalną atmosfery. Jest to np. efekt kanionu ulicznego (ang. *street canyon effect*) [480, 481], efekt bryzy drogowej, wiry zawietrzne, przewietrzanie tunelowe i mieszanie indukowane. Wszystkie te elementy, oprócz znacznej liczby i różnorodności samych źródeł tego gazu w miastach rejonu Górnego Śląska, wpływają na cykl dobowy i sezonowy obserwowanych zmian stężenia metanu [482].

3.2. Pośrednie metody badania wielkości emisji metanu

Znaczna część metod określania wielkości emisji metanu opiera się na pomiarach pośrednich. Nie wymagają one zbliżania się do źródeł ani instalacji mierników bezpośrednio na elementach infrastruktury przemysłowej. Mają zastosowanie zarówno przy badaniach źródeł przemysłowych (instalacje wydobywania surowców energetycznych [483, 377], przesyłania gazu [484, 485], produkcji biogazu [486, 487]), jak i naturalnych, którymi mogą być pomiary aktywności torfowisk [488] i mokradeł [489, 490]. Strumień metanu związany z produkcją rolną i hodowlą bydła [491, 492] może być określany zdalnie. Poniżej zostaną przedstawione wybrane techniki pomiarów zdalnych.

3.2.1. Kowariancja wirów

Jedną z szerzej stosowanych metod określenia wielkości strumienia metanu uwalnianego do atmosfery lub z niej jest technika kowariancji wirów [490, 224]. Została ona opisana w wielu pracach naukowych i podręcznikach [493, 494]. Pierwsze analizatory metanu mogące pracować z odpowiednio wysoką częstotliwością pomiarów (np. 10 Hz) wyprodukowała firma Aerodyne Research [224]. Wymagały one jednak chłodzenia ciekłym azotem, wobec czego były niezwykle mało wygodne w zastosowaniach środowiskowych [494, 495]. Podobnie pierwsze dostępne analizatory firmy Campbell Scientific nie mogły pracować bez chłodzenia detektora ciekłym azotem, ze względu na jego wysoki szum termiczny. Do pierwszej dekady XXI wieku firma LI-COR Biosciences (USA) była jedynym komercyjnym dostawcą niskokosztowego urządzenia pomiarowego (model LI-7700) o wysokiej precyzji pomiaru, służącego do określania strumienia metanu [224, 496]. Analizator LI-7700 zbudowany jest z otwartej wnęki optycznej Herriotta pozwalającej na wielokrotne odbicie wiązki światła laserowego o długości 1,61 μm pomiędzy zwierciadłami, między którymi może swobodnie przepływać powietrze [497]. Wykorzystuje modulację długości fali o megahercowej częstotliwości, dzięki czemu wykazuje niską wrażliwość na temperaturę i ciśnienie w przestrzeni pomiędzy zwierciadłami. W latach późniejszych pojawiły się analizatory OA-ICOS [498] oraz CRDS [499],

które także można wykorzystywać w tej technice. Są dostępne rozwiązania oparte na zastosowaniu laserów na kaskadzie kwantowej, operujących długością fali większą niż 7 μm . Obecnie kowariancja wirów jest szeroko stosowana zarówno w środowisku naturalnym [37, 497, 500], jak i miejskim [35, 501]. Nie jest wykorzystywana do badań emisji metanu ze źródeł przemysłowych i punktowych ze względu na jej założenia dotyczące homogeniczności strumienia w obszarze źródłowym. Podjęto natomiast próby wykorzystania tej techniki do określania strumienia metanu na składowiskach odpadów [502, 503]. W Polsce techniką tą posługuje się kilka zespołów naukowców, np. z Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu i Uniwersytetu Łódzkiego.

Niezbędnym w tej technice urządzeniem jest trójosiowy wiatromierz ultradźwiękowy, który znajduje się w ofercie kilku firm (np. GILL Instruments, METEK GmbH czy R.M. Young Company). Można je spotkać w zminiaturyzowanej formie, np. model TriSonica Mini, produkowany przez firmę Anemoment (obecnie przejętą przez LI-COR), w którym zastosowano retroreflektor akustyczny umieszczony w centralnej części układu. Wiatromierz dostarcza informacje o strukturze wirowej atmosfery, mierząc zmiany prędkości i kierunku wiatru. Dzięki wysokiej częstotliwości pomiarów można scharakteryzować nawet mniejsze wiry (ang. *eddies*). W uproszczeniu można powiedzieć, że jeżeli uwalnianie metanu czy innego gazu na dużym obszarze jest jednorodne, to uśrednienie stężenia w objętości warstwy granicznej odbywa się przez wirowy ruch powietrza w kierunku pionowym (prostopadłym do powierzchni). Pionowa składowa strumienia metanu jest związana z różnicą stężenia tego gazu w kierunku pionowym, reprezentowaną przez wiry przenoszące metan w górę, dalej od źródła. Jako ilustrację tego zjawiska stosuje się proste rozwiązanie równania ciągłości przepływu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(cu) = 0 \quad (3.2)$$

gdzie:

c – ilość gazu (reprezentowana np. przez stężenie metanu),

u – prędkość poruszania się gazu w przestrzeni, wyrażona jako prędkość wiatru w trzech kierunkach $u = (u, v, w)$ lub $u = (u_i, u_j, u_k)$.

Aby odzwierciedlić i uprościć rozwiązanie tego równania w przestrzeni ruchów wirowych o różnej skali w atmosferze, stosuje się uśrednianie Reynoldsa [504] przypisujące każdej zmiennej w pewnym okresie sumę wartości średniej i wielkości fluktuacji, np.:

$$c(z, t) = \overline{c(z, t)} + c'(z, t) \quad (3.3)$$

lub:

$$u_i(t) = \overline{u_i(t)} + u_i'(t) \quad (3.4)$$

w których wyrażenia „pod daszkiem” oznaczają średnie wartości dla czasu t , a wielkości oznaczone znakiem prim odpowiadają miarom amplitud zmian wielkości w danym okresie. Ten krok powoduje, że możemy przepisać równanie (3.2) jako:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial \overline{cu_i}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{c'u'_i}}{\partial x} = 0 \quad (3.5)$$

Drugi człon tego równania można rozdzielić, analizując dywergencję stężenia lub dywergencję prędkości wiatru, którą przyjmujemy jako zerową w warunkach makroskopowych, gdzie ściśliwość powietrza nie jest brana pod uwagę. Pozostaje nam jedynie człon związany ze stężeniem. Po przeniesieniu ostatniego członu równania (3.5) na drugą stronę otrzymamy:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \overline{u_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} = - \frac{\partial \overline{c'u'_i}}{\partial x} \quad (3.6)$$

Lewa strona tego równania jest różniczką zupełną zmian stężenia (w przestrzeni x, t):

$$\frac{\overline{dc}}{dt} = - \frac{\partial \overline{c'u'_i}}{\partial x} \quad (3.7)$$

Równanie to wiąże zmiany stężenia gazu z dywergencją fluktuacji strumienia. Można wykonać całkowanie równania (3.7) dla pionowej składowej stężenia i wiatru, otrzymując strumień gazu (całka z lewej strony równania) związany z przenoszeniem metanu przez pionowe fluktuacje wiatru (całka z prawej strony równania). Ponieważ na powierzchni gruntu nie dochodzi do zmian stężenia (o ile źródło gazu znajduje się w glebie), to zakładamy, że $\overline{c'u'_i}(0) = 0$. Wtedy:

$$Q = \overline{c'w'}(z) \quad (3.8)$$

gdzie Q oznacza strumień danego gazu, będący praktycznie homogeniczny w warstwie granicznej.

Podobne uproszczenia są wykorzystywane w modelach LES i modelach parametrycznych takich jak CLASS. W praktyce stosuje się równanie zawierające ułamek molarowy i gęstość atmosfery [505, 506], powstałe w wyniku przekształcenia powyższego równania do:

$$Q = \overline{\rho s'w'}(z) \quad (3.9)$$

gdzie ρ jest gęstością atmosfery na wysokości z , a s oznacza ułamek molowy danego gazu.

Przy bardzo rygorystycznie spełnionych warunkach wyprowadzenia wystarczy zmierzyć kowariancję pionowej składowej wiatru i stężenia metanu, aby móc obliczyć strumień emisji tego gazu na terenie będącym obszarem źródłowym wieży (stanowiska) kowariancyjnej. Obszar ten jest tym większy, im wyżej zamontowane są instrumenty (wiatromierz i analizator). Do obliczeń kowariancji oraz dokonywania poprawek związanych z niespełnianiem przez rzeczywiste warunki założeń techniki kowariancji wirów (jednorodność strumienia, stan ustalony, stała średnia prędkość wiatru, poziomy teren, źródło na poziomie gleby) wykorzystuje się nieodpłatnie oprogramowanie Eddy Pro udostępnione przez firmę LI-COR (USA) w roku 2014 [506].

Dane z wieży kowariancyjnej zawierającej czujnik stężenia metanu LI-7700 są analizowane za pomocą programu Eddy Pro (dostępnego także w repozytorium GitHub – pakiet REddyProc dla języka R). Jeżeli w obszarze źródłowym wieży kowariancyjnej znajdują się pojedyncze źródła metanu, to technika właściwie nie powinna być stosowana. Jednak za pomocą modelowania Lagrange’a (LS) można ten warunek ominąć [507]. Otrzymana z Eddy Pro wartość strumienia metanu F_{EC} jest przeskalowywana ze względu na „modelowaną” czułość wieży. Czułość jest obliczana na podstawie modelowania lagrange’owskiego sygnału, jaki powinien dotrzeć do wieży przy założonej w modelu wydajności emisji F_{Sym} . Kilka tysięcy cząsteczek zostaje uwolnionych ze źródła. Przemieszczają się one stochastycznie z dyskretnymi, losowymi zmianami prędkości i położenia wzdłuż średniego kierunku wiatru i prostopadle do niego. Losowanie wektora ruchu jest zgodne z wyznaczonym empirycznie podczas eksperymentu kierunkiem wiatru i wielkością odchyłeń standardowych prędkości wiatru 3D (σ_u , σ_w , σ_v). W tym momencie modele mogą korzystać z rozkładu normalnego kierunku i prędkości wiatru, ale mogą też wykorzystywać inne formy rozkładu prawdopodobieństwa. Modele LS uwzględniają parametry szorstkości powierzchni terenu. Uskok wiatru u^* (ang. *wind shear*) definiowany jest jako zmiana prędkości wiatru w odniesieniu do wysokości, na której ją obserwujemy, i obliczany za pomocą wzoru:

$$u^* = \frac{\kappa(u(z_2) - u(z_1))}{\ln\left(\frac{z_1 - d}{z_2 - d}\right)} \quad (3.10)$$

gdzie:

- κ – stała von Kármána (w przybliżeniu 0,41),
- $u(z)$ – prędkość wiatru na wysokości z ,
- d – poziom odniesienia.

Modele LS wykorzystują teorię podobieństwa Monina–Obuchowa, zakładając jednorodny przestrzennie rozkład strumienia ciepła, a co za tym idzie – jednorodny profil wiatru na modelowanym terenie. Jest on wyrażony równaniem:

$$u(z) = \frac{u^*}{\kappa} \ln \left(\frac{z-d}{z_0} \right) \quad (3.11)$$

Numerycznie przy modelowaniu można skorzystać z trójwymiarowego modelu Langevina [507] opartego na rozwiązaniu odwrotnego modelu gaussowskiego [508]. Następnie sumowane są wszystkie cząsteczki, które dotarły do receptora z właściwego kierunku. Po podzieleniu otrzymanej sumy przez liczbę wypuszczonych cząstek otrzymujemy parametr czułości detektora (tu: wieży kowariancyjnej) na wyemitowany z punktowego źródła strumień gazu. Dzięki temu metoda stosowana do określania emisji z jednorodnych dużych powierzchni może mieć zastosowanie do analizy wydajności emisji metanu ze źródeł o innym, niejednorodnym przestrzennie charakterze. Obliczony współczynnik czułości mnożymy przez wyznaczoną eksperymentalnie wartość strumienia metanu i otrzymujemy poprawną wartość dla źródła punkowego. Dla źródeł położonych blisko receptorów poprawiona tą metodą wartość wydajności emisji jest 1,2–2,5-krotnie większa od wartości wyznaczonej eksperymentalnie, podczas gdy dla źródeł położonych w dużych odległościach od receptorów zwykle obie wartości są do siebie zbliżone. Uskok wiatru definiuje się względem poziomu, gdzie przyjmuje się wiatr $u(d) = 0$ m/s, czyli np. dla lasu o wysokości drzew około 20 m będzie to 13 m (dla trawy – kilka centymetrów). Zgodnie z logarytmicznym profilem wiatru wyprowadzamy wartość uskoku wiatru, znając wartość prędkości na dwóch różnych wysokościach z_1 i z_2 . Na parametrach kowariancji wiatru można także bazować, jeśli dysponujemy anemometrem 3D [509]:

$$u^* = \sqrt[4]{u'w'^2 v'w'^2} \quad (3.12)$$

Model wykorzystujący trajektorie wsteczne (ang. *inverted bLS*) praktycznie wykonuje analogiczne obliczenia. Bierze pod uwagę jedynie te trajektorie, które przebiegały w obszarze źródłowym przez powierzchnię emisji i miały z nią kontakt bezpośredni (ang. *touchdown*). Ten model ma zastosowanie do źródeł powierzchniowych na tyle niewielkich, że nie można założyć jednorodnego rozkładu źródeł w całym obszarze źródłowym.

3.2.2. Tomografia atmosfery wykorzystująca laser

Wiązka lasera pracującego w pasmie podczerwieni zostaje odbita od szeregu retro-reflektorów i w wyniku absorpcji części wiązki obliczona zostaje wydajność emisji [510].

Jest to technika wprowadzona na rynek np. przez firmę MIRICO. Ma zastosowanie do obserwacji grupy obiektów w przypadku, gdy nie jest znana lokalizacja źródła metanu (np. jeden odwiert z wielu znajdujących się na małej przestrzeni o powierzchni 1 km²). Osłabienie sygnału wiązki występuje na różnych fragmentach ścieżki optycznej wiązki lasera w zależności od chwilowego kierunku wiatru i parametrów turbulencji [511]. Następnie, znając parametry dyspersji z dużą rozdzielczością czasową (stosując np. kilka wiatromierzy 3D), modeluje się położenie i wydajność źródła. Jest to także metoda oparta na modelowaniu ruchu stochastycznego cząsteczek przy użyciu łańcuchów Markowa w modelach Monte Carlo [512]. Około 2000 powtórzeń obliczeń pozwala określić lokalizację źródła z dokładnością do kilku metrów i oszacować jego emisję. Przykładowy kod do prowadzenia obliczeń numerycznych w języku Python, wykorzystany do analizy danych uzyskanych w eksperymencie AGFACE (ang. *Australian Grains Free Air CO₂ Enrichment*) lub w czasie testu uwolnienia metanu w Ginninderra w Australii przedstawione są w pracach [513, 514]. Można je odnaleźć w repozytorium GitHub [514]. Metoda tomografii atmosfery może być także zastosowana do analizy emisji przy użyciu platformy pomiarowej wyposażonej w analizator metanu (np. LGRTM M-GGA-918). W tym przypadku wykonuje się szereg pomiarów w dwóch miejscach równocześnie (w przeciwieństwie do metody odwrotnego modelu Gaussa), zbierając informacje o kształcie smugi w różnych warunkach wiatrowych (podobnie do metody OTM33A) i jednocześnie monitorując wartości tła na nawietrznej stronie przy użyciu drugiego analizatora. Od strony obliczeniowej problem rozwiązuje się w ten sam sposób, lecz czułość metody jest w tym przypadku niższa [515].

3.2.3. Metoda znacznikowa

Analizatory, które wykonują pomiar kilku gazów jednocześnie, lub grupy różnych analizatorów mogą być zastosowane w technice znacznikowej [516–521]. Polega ona na uwalnianiu innego gazu w pobliżu źródła metanu. Znacznikiem może być każdy gaz niewystępujący w danym miejscu, np. acetylen [517] lub podtlenek azotu. Jego uwalnianie jest kontrolowane, tak aby analizator mógł wykrywać zmiany stężenia metanu i gazu znacznikowego, a zmiany przypadały na zakres liniowej odpowiedzi detektora. W przypadku znaczników gazowych wykorzystuje się butlę z gazem sprężonym, wyposażoną w reduktor z regulacją przepływu ustawianą za pomocą rotametu lub masowego kontrolera przepływu. Butlę waży się przed eksperymentem trwającym około 20 min i po nim [518]. Długość wykonywania pomiarów dobiera się, tak aby zarejestrować ponad 20 współwystępujących sygnałów podniesionego stężenia (pików). Stężenie metanu i znacznika rośnie i spada w związku z fluktuacjami smugi gazowej. Znając ilość uwalnianego znacznika, można obliczyć wydatek źródła metanu. Zakładamy, że uwolnienie następuje w tym samym miejscu, a gazy poruszają się w smudze razem, podlegając procesom równoczesnego mieszania. Do tego celu wykorzystuje się korelację zmian

stężeń obu gazów lub metodę dopasowania funkcji Gaussa do obserwowanych zmian stężeń w czasie. Druga metoda pozwala wyeliminować przypadki rozwarstwienia smugi gazów, które mogą pojawić się w związku z różnym położeniem źródła metanu i miejsca uwalniania znacznika. Dzieje się tak w przypadku, gdy nie ma możliwości instalacji butli ze znacznikiem bezpośrednio w miejscu uwalniania metanu. Jeżeli oba gazy są uwalniane z tego samego punktu dzięki doprowadzeniu znacznika rurką w miejsce punktowego uwalniania metanu, metoda korelacji stężeń jest zupełnie wystarczająca. Jeśli natomiast źródło nie jest punktowe, konieczne jest zastosowanie modelowania dyspersyjnego lub w trudniejszych przypadkach – lagrange’owskiego [521].

3.2.4. Metoda odwrotnego modelu Gaussa (IGM)

Modelowanie odwrotne do gaussowskiego (ang. *inverse Gaussian plume model*, IGM) często jest stosowane do oceny wydajności emisji źródeł punktowych wtedy, gdy dysponujemy analizatorem metanu i informacją o stanie atmosfery. Model dyspersji Gaussa jest stosowany powszechnie od lat 40. XX wieku [522] do oceny rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze, a procedura jego użycia jest następująca.

1. Znamy wydajność emisji źródła Q (zwykle podawana w jednostce masy podzielonej przez jednostkę czasu, np. gram na sekundę). Znale jest także wyniesienie początkowe smugi, które wiąże się z początkową energią kinetyczną lub wypornością smugi w momencie uwolnienia (w związku z różną od otoczenia gęstością). Wiemy, z jakiej powierzchni metan lub inny gaz jest emitowany.
2. Wnioskujemy o współczynnikach dyfuzji wirowej w atmosferze na podstawie prędkości wiatru oraz natężenia promieniowania słonecznego lub potrafimy oszacować klasę stabilności według Pasquilla [523].
3. Zakładamy możliwość „odbicia” smugi od powierzchni ziemi, co jest szczególnie istotne przy pomiarach stężenia wykonywanych na niewielkich wysokościach.
4. Zakładamy, że ze względu na dyfuzję wirową w kierunku poziomym, poprzecznym do kierunku wiatru stężenie emitowanego składnika C przybiera rozkład normalny zgodnie ze wzorem:

$$C(y) = \frac{1}{\sigma_y \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (3.13)$$

gdzie σ_y^2 oznacza wariancję rozkładu normalnego, która jest związana z rozmyciem smugi.

Samo odchylenie standardowe jest współczynnikiem dyspersji o wartości zależnej od czasu, który upłynął od wyemitowania metanu, zgodnie z zależnością $\sigma_y^2 = 2D_w t$. Jest zatem ściśle związane ze współczynnikiem dyfuzji wirowej D_w .

Jeżeli smuga jest odległa od powierzchni terenu, to dyfuzja wirowa w każdym kierunku prostopadłym do prędkości wiatru, także pionowym, ma taki sam charakter. Dla bardzo krótkiego uwolnienia (ang. *instantaneous release*) masy gazu M , przy wietrze ze średnią prędkością u w kierunku osi x równanie dyfuzji ma postać zgodną ze wzorem:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.14)$$

Rozwiązanie jest zgodne z równaniem (3.15) reprezentującym model Gaussa [524], przy odpowiednich warunkach brzegowych:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \exp \left(-\frac{(x-ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{\sigma_y^2} - \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right) \quad (3.15)$$

Przy źródle, które uwalnia metan w sposób ciągły, po lewej stronie równania dyfuzji (3.14) znika człon związany z gradientem strumienia metanu, a pojawia się po prawej stronie wyraz związany z wielkością natężenia emisji. Rozwiązanie powstałej formy równania dyfuzji tworzy najbardziej znaną postać zależności stężenia C od wydajności emisji i odległości od źródła, czyli formułę Pasquilla [525]. Jest ona niezależna od czasu.

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp \left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2} \right) \quad (3.16)$$

Funkcja opisana powyższym równaniem ma symetrię osiową, o ile odchylenia standardowe w kierunkach y i z są takimi samymi funkcjami odległości. Dzieje się tak wtedy, gdy smuga porusza się w warstwie granicznej bez konwekcji. Zarówno σ_y , jak i σ_z mogą być opisane za pomocą funkcji [526]:

$$\sigma_i(x) = e^{(A_i + B_i \ln(x) + C_i \ln(x)^2)} \quad (3.17)$$

gdzie współczynniki A_i , B_i i C_i zależą od stanu równowagi PBL, związanego z dynamiką dyfuzji wirowej. Indeks i dotyczy współrzędnej pionowej lub poziomej, dla których współczynniki są inne.

Współczynniki dyspersji odgrywają najważniejszą rolę w analizie rozkładu stężenia i istnieje wiele empirycznych formuł, które mogą być stosowane do ich opisu. Z założenia dyspersję możemy przypisać do zjawiska turbulentnego przepływu powietrza, dla którego gęstość ośrodka i duże wymiary adwekcji wpływają na wirowy charakter ruchu nawet przy niskich prędkościach. Jeśli dodatkowo ze względów termicznych

smuga ulega podnoszeniu, dyspersja jest wzmacniana. Przy źródłach powierzchniowych należy dodać do poziomego współczynnika dyspersji parametr rozmycia początkowego smugi związany z wymiarami obszaru, z którego metan jest uwalniany. W literaturze znajdziemy współczynniki dyspersji opisane zależnościami Briggsa [527], uwzględniające klasy stabilności Pasquilla:

$$\sigma_y = \frac{\alpha x}{\sqrt{1 + \beta x}}, \quad \sigma_z = \alpha x(1 + \beta x)^\gamma \quad (3.18)$$

w których wartości α , β i γ są ustalone dla poszczególnych klas stabilności podobnie jak A , B i C w równaniu (3.17). Zalecane są także wzory Doury'ego stosowane w analizach prowadzonych w dużych odległościach od źródła [528]. W przypadku dysponowania danymi dotyczącymi prędkości wiatru z anemometru ultradźwiękowego 3D wskazane jest wykorzystanie zależności zaproponowanej w pracy Irwina [529] opartej na teorii podobieństwa Monina–Obuchowa:

$$\sigma_y = \frac{\sigma_v x F_y}{u}, \quad \sigma_z = \frac{\sigma_w x F_z}{u} \quad (3.19)$$

gdzie σ_v oraz σ_w są odchyleniami standardowymi dla kierunków wiatru odpowiednio y i z , można je wyznaczyć także na podstawie innych parametrów mikrometeorologicznych [530].

Zmienne F_y i F_z mogą być obliczone dla konwekcyjnych warunków atmosfery zgodnie z równaniami:

$$F_y = \frac{1}{\sqrt{1 + 0,5 \frac{x}{u\tau_L}}}, \quad F_z = \frac{1}{\sqrt{1 + 0,5 \frac{x}{u\tau_{Lz}}}} \quad (3.20)$$

w których τ_L oznacza lagrange'owską skalę czasu (ang. *Lagrangian time scale*) obliczaną na podstawie wysokości PBL oraz σ_v jako:

$$\tau_L = 0,15 \frac{h}{\sigma_v} \quad (3.21)$$

a τ_{Lz} jest obliczane w analogiczny sposób tylko dla przypadku pomiarów stężenia metanu na wysokości poniżej 20 m, czyli dla większości platform naziemnych, jakimi są samochód czy rower oraz dla pomiarów wykonywanych pieszo. Wyznaczanie współczynników dyspersji może być trudne w warunkach terenowych, jednak istnieje też inna metoda, przedstawiona poniżej.

Model odwrotny do gaussowskiego zakłada rozchodzenie się smugi zgodnie z równaniem (3.16). Po wykonaniu pomiarów rzeczywistego rozkładu stężenia wzdłuż osi prostopadłej do kierunku wiatru można dopasować krzywą Gaussa do punktów pomiarowych. Często przy badaniach wykonanych przy gruncie uwzględnia się „odbicie” smugi od powierzchni ziemi, wprowadzając dodatkowy człon do rozwiązania stacjonarnego. Równanie wygląda następująco [179]:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[\exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right] \quad (3.22)$$

gdzie H jest wysokością źródła nad powierzchnią terenu.

Ponieważ emisje metanu występują albo bezpośrednio przy powierzchni ziemi albo na niewielkich wysokościach w porównaniu z odległościami między źródłem a receptorem, raczej nie wykorzystuje się poprawki na odbicie. Jeżeli pomiary stężenia metanu prowadzone są przy powierzchni terenu ($z = 0$), powyższe równanie przyjmuje uproszczoną postać:

$$C(x, y) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (3.23)$$

Stężenie metanu w środku smugi można obliczyć, przyjmując, że eksponenta w powyższym równaniu ma maksymalną wartość (dla $H^2 = \sqrt{2}\sigma_z$), oraz podstawiając $y = 0$:

$$C(x, 0) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \quad (3.24)$$

Jeśli dodamy założenie, że źródło metanu znajduje się na powierzchni terenu, otrzymamy rozkład stężenia metanu przy gruncie spełniający równanie:

$$C(x, y) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (3.25)$$

Oba powyższe równania stanowią znaczące uproszczenia równania smugi pozwalające na szybkie obliczanie wydajności emisji przy pomiarach wykonywanych z wykorzystaniem naziemnych platform mobilnych. Równanie (3.25) znakomicie nadaje się do estymacji wydajności emisji prowadzonej przy użyciu badań przesiewowych (ang. *screening*) przedstawionych w rozdziale 4.

Przy założeniu niewielkich odległości pomiędzy źródłem metanu a punktem pomiaru oraz pomiaru w godzinach dziennych, kiedy zachodzi mieszanie PBL, można posłużyć się przybliżeniami [531]:

$$\sigma_i = x \frac{0,6w_*}{u} \quad (3.26)$$

gdzie w_* jest wielkością określaną jako współczynnik skali prędkości konwekcji (ang. *convective velocity scale*).

Parametr w_* jest ściśle związany z dyfuzją wirową i energią termalną, które mogą wspierać konwekcję [532] zgodnie z równaniem [533]:

$$w_* = 3 \sqrt{\frac{gH_e h}{\theta_0}} \quad (3.27)$$

gdzie:

- g – przyspieszenie ziemskie,
- H_e – strumień ciepła jawnego na powierzchni terenu,
- h – wysokość warstwy mieszania,
- θ_0 – temperatura potencjalna powietrza.

Maksymalna wartość parametru w_* uzyskiwana dla zdecydowanie konwekcyjnych parametrów może być przybliżona za pomocą zależności [533]:

$$w_{*m} = 4,74 \sqrt{H_e^{\text{maks.}}} \quad (3.28)$$

w której $H_e^{\text{maks.}}$ oznacza maksymalny strumień radiacji krótkofalowej docierający do powierzchni terenu. Alternatywnie parametr w_{*m} można obliczyć z wykorzystaniem tylko informacji o wysokości PBL:

$$w_{*m} = 0,00112h \quad (3.29)$$

Maksymalna wartość współczynnika skali prędkości konwekcji występuje zazwyczaj wczesnym popołudniem. Dla Polski współczynnik ten jest zawarty w przedziale od 0,5 m/s w okresie chłodnym do 2,5 m/s w lecie (obliczenia modelem CLASS). Możemy zatem przyjąć, że jeśli pomiary stężenia metanu są wykonywane w okresie letnim przy klasie stabilności B lub C, to parametry dyspersji σ_y i σ_z są liniową funkcją odległości wyrażoną przez $\sigma_y = \sigma_z = 0,9x/u$. Dla szczególnego przypadku przeciętnej prędkości wiatru wynoszącej 3 m/s sprowadzi się to do prostej zależności współczynników dyspersji $\sigma_y = \sigma_z = 0,3x$ (np. dla odległości 100 m będą one wynosić 30 m). Należy zaznaczyć,

że współczynnik dyspersji poziomej wyznaczany doświadczalnie faktycznie jest liniową funkcją odległości, podczas gdy funkcja zależności współczynnika dyspersji pionowej ma postać najbardziej zbliżoną do liniowej tylko dla klasy stabilności C. Dla większych odległości pomiędzy źródłem a receptorem pionowy współczynnik dyspersji nie będzie zachowywał się zgodnie z uproszczoną formułą. Można stosować pełne zależności zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa [534]. Gotowe kody w różnych językach obliczeniowych, w tym w R i Python, znajdujemy w istniejących repozytoriach [535–537]. Można także posłużyć się zaawansowanymi modelami takimi jak przykładowo Polyphemus [538]. Osobnym problemem jest wyniesienie smugi, które w przypadku większości źródeł metanu nie występuje. Jeśli emisja pochodzi z niekompletnego spalania gazu w pochodni lub jest związana z pożarem lasów, należy stosować poprawki na wyporność gazu. Model smugi gaussowskiej służy do szacowania stężeń gazów w zadanych odległościach od źródła o określonej wydajności emisji. Model odwrotny ma za zadanie obliczenie aktywności źródła metanu, jeśli znamy powierzchniowy rozkład stężenia. Należy tak dobrać wartość prędkości uwalniania gazu w modelu dyspersyjnym, aby kształt modelowy smugi był potwierdzony eksperymentalnie. W praktyce po scałkowaniu przestrzennego rozkładu smugi można obliczoną wartość porównać do pola powierzchni pod krzywymi Gaussa dla modelu dyspersyjnego. W takim przypadku stosunek powierzchni pola obliczonego z danych pomiarowych A_r do powierzchni uzyskanej z krzywej modelowej A_m pomnożony przez założoną w modelu wydajność emisji źródła Q_m da nam szacowaną wielkość rzeczywistą wydajności emisji Q_r zgodnie z zależnością [539]:

$$Q_r = \frac{A_r}{A_m} Q_m \quad (3.30)$$

Zastosowanie modelu dyspersyjnego opartego na smudze gaussowskiej wymaga wielokrotnego powtórzenia pomiarów rozkładu przestrzennego stężenia metanu w smudze, w kierunku jak najbardziej prostopadłym do jej osi symetrii. Zwykle należy się poruszać prostopadłe do kierunku wiatru. Zgodnie z centralnym twierdzeniem granicznym model ten będzie dobrze pracował przy uśrednieniu przynajmniej dziesięciu przejazdów [540] – wtedy można się spodziewać niepewności na poziomie 25% wartości oznaczonej wydajności emisji. Teoretycznie niepewność szacowania wielkości emisji metanu spada poniżej 10% przy uśrednianiu wyników uzyskanych podczas 20 wykonanych przejazdów przecinających smugę. Podobne wnioski zostały przedstawione przez Anję Rażnjević na spotkaniach roboczych projektu „MeMo²” (projekt Horyzont 2020: *MEthane goes MOBILE MEasurement and MOdeling*), wynikają one z obliczeń modelowych symulacji emisji ze źródeł punktowych dla różnych parametrów warstwy granicznej, prędkości wiatru i szybkości uwolnienia metanu [178]. Przy dużych wielkościach

emisji szacowanie wykonane tą techniką z odległości poniżej 200 m prowadzi do zaniżenia wydajności emisji [541]. Różnica osiąga znaczące wartości ze względu na to, że część smug może zostać poderwana z ziemi przez wiry pionowe o dużych rozmiarach. Jeżdżąc samochodem w odległości 100 m od źródła, możemy nie trafić na smugę w ogóle, szczególnie jeśli pomiędzy samochodem a źródłem umieszczone są przeszkody zaburzające przepływ powietrza i wytwarzające dodatkowe zawirowania. Problem występuje nawet wtedy, gdy źródło znajduje się blisko powierzchni terenu i obliczenia komplikują się, jeśli receptor jest w zasięgu wielu źródeł metanu [539].

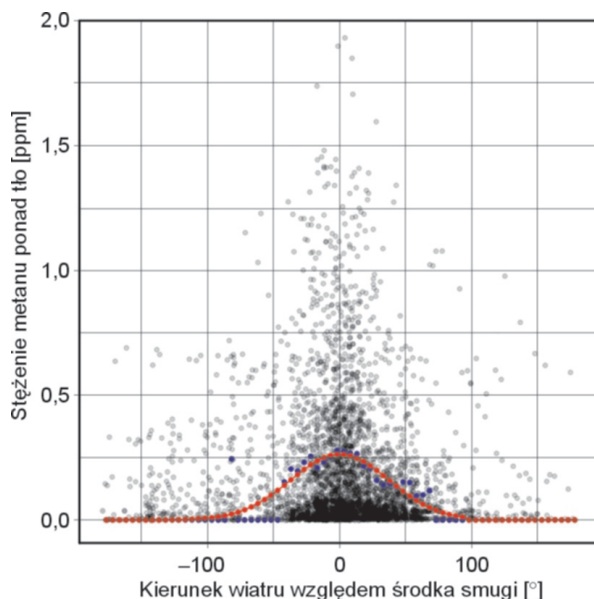
Jednym z podstawowych powodów, dla których prosty model gaussowski jest współcześnie ciągle wykorzystywany, jest jego prostota obliczeniowa. Obliczenia emisji można dokonywać w arkuszu obliczeniowym lub za pomocą bardzo prostego oprogramowania, które oblicza wydajność źródła metanu na bieżąco podczas prowadzonych pomiarów. W trudniejszych przypadkach można posługiwać się zaawansowanymi modelami Gaussa dostępnymi za darmo (np. NEMS) lub po wykupieniu licencji (np. CALPUFF). Dla metanu większość analiz można wykonać, opierając obliczenia na uproszczonym modelu przedstawionym powyżej, lub w – przypadkach emisji obejmującej większe obszary – wykorzystać model Lagrange’a (np. FLEXPART, NAME).

Do zgrubnego i skutecznego w bliskich odległościach szacowania emisji można także wykorzystać szybkie modele przesiewowe (ang. *screening models*). Są one udostępniane nieodpłatnie, tak jak np. model SCREEN. Ich zastosowanie sprowadza się do wyznaczania stężenia w funkcji odległości od źródła zgodnie z równaniami przedstawionymi powyżej.

3.2.5. Metoda OTM33A

Jeśli dysponujemy jedynie stacjonarnym sprzętem lub prowadzenie badań w terenie z wykorzystaniem metody IGM nie jest możliwe, należy wtedy rozważyć możliwość zastosowania metodyki opisanej w raporcie EPA nazwanej OTM33A [542]. OTM pochodzi z języka angielskiego i oznacza „inną metodę testowania” (ang. *other test method*). Litera „A” w nazwie metody jest istotna, ponieważ technika IGM jest opisana jako metoda OTM33 [543]. Technika OTM33A jest stosowana np. podczas postoju samochodu z mobilną stacją pomiarową w rejonie centrum smugi metanu wydobywającego się ze znanego źródła, do którego nie można bezpośrednio podejść i wykonać innych pomiarów wydajności emisji. Stosowanie tej techniki wymaga użycia wiatromierza ultradźwiękowego. Przy braku podstaw do parametryzacji pionowej składowej wiatru należy wykorzystać anemometr 3D. Metoda OTM33A opiera się na chwilowej zmienności (fluktuacjach) kierunku wiatru powodującej, że środek smugi znajduje się raz z lewej, a raz z prawej strony receptora. W związku z tym smuga przemiana analizator, powodując rejestracje raz wyższych, raz niższych stężeń w zależności od

chwilowego kierunku wiatru. Dobrze jest prowadzić pomiary z wysoką częstotliwością (np. 10 Hz), lecz badania za pomocą analizatora wykonującego pomiar raz na 10 s także są możliwe i dają poprawne wyniki [544]. W takim przypadku, aby uzyskać odpowiednią liczebność wyników niezbędną do statystycznego opracowania danych, należy eksperyment prowadzić dłużej. Można zatem wykorzystać np. Picarro G2401, LI-COR LI-7810 lub LGR M-GGA-918 jako analizator metanu. Wysoka precyzja pomiaru jest tu esencjonalna, ponieważ zmiany stężenia, które rejestrujemy, mają amplitudę jedynie kilkuset części na miliard (ppb). Przykładowy zapis zmian stężenia metanu w zależności od kierunku wiatru łącznie z obliczonymi średnimi wartościami stężenia w poszczególnych „binach” kierunku wiatru zaprezentowano na rysunku 3.6.



Rys. 3.6. Przykładowy rozkład stężenia metanu zebrany podczas pomiarów przeprowadzonych w okolicy kopalni gazu w Mirocinie na Podkarpaciu.

Czarne punkty to wyniki pomiaru stężenia metanu w pojedynczym punkcie pomiarowym podczas 30-minutowych pomiarów. Niebieskie punkty odpowiadają wartościom średnim stężenia metanu zgrupowanego w poszczególnych kierunkach wiatru (w przedziałach kątów o szerokości 5°). Czerwona krzywa jest dopasowaną do niebieskich punktów krzywą Gaussa

Zastosowanie techniki OTM33A jest skuteczne w przypadku, gdy źródło jest blisko powierzchni terenu ($H = 0$), nie jest zasłonięte przez żaden element terenu (np. zabudowę, ogrodzenie, drzewo, krzaki) oraz możemy ustawić analizator po zawietrznej stronie źródła gazu. Konieczne jest wystąpienie wiatru w miejscu pomiaru, optymalnie wiewącego z prędkością 2–5 m/s. Im bardziej kierunek wiatru jest zmienny, tym mniej

danych z podwyższonym stężeniem trafi do analizatora. Agregacja danych polega na przyporządkowaniu wartości stężeń metanu do kierunku wiatru. Zakładając, że kierunek wiatru wyznaczamy nie we współrzędnych geograficznych, ale względem osi łączącej źródło i receptor, po uśrednieniu stężenia metanu otrzymujemy rozkład normalny stężenia w funkcji kierunku wiatru. Jeśli odchylenie standardowe tego rozkładu nie pokrywa się ze współczynnikiem dyfuzji smugi, to maksimum wartości stężenia odpowiada największej zawartości metanu obserwowanej w środku smugi (dla $x = 0$ i $z = 0$):

$$C_{\text{maks.}}(x_0, 0, 0) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y(x_0) \sigma_z(x_0)} \quad (3.31)$$

Po przemnożeniu powyższej zależności obustronnie przez mianownik prawej strony otrzymamy wzór, na którym opiera się estymacja wydajności emisji:

$$Q = 2\pi u \sigma_y(x_0) \sigma_z(x_0) C_{\text{maks.}}(x_0, 0, 0) \quad (3.32)$$

W przypadku analiz przeprowadzanych dla metanu uwalnianego ponad powierzchnią terenu poprawka do wzoru (3.32) polega na zamianie liczby 2 na podstawę logarytmu naturalnego e . Współczynniki dyspersji są wyznaczone na podstawie stabelaryzowanych wartości wskaźnika stabilności atmosfery (ang. *atmospheric stability indicator*, ASI) dla siedmiu klas Pasquilla. ASI jest determinowany na podstawie wartości współczynnika turbulencji (ang. *turbulence index*, TI) i odchylenia standardowego kąta wiatru σ_θ . Współczynnik ten wyznaczany jest na podstawie średniej prędkości wiatru U_w i odchyłeń standardowych poszczególnych składowych wiatru σ_i (i jest indeksem kierunku wiatru) zgodnie z równaniem:

$$TI = \sqrt{\frac{\frac{1}{3}(\sigma_u^2 + \sigma_v^2 + \sigma_w^2)}{U_w}} = \sqrt{\frac{(\sigma_u^2 + \sigma_v^2 + \sigma_w^2)}{3(u^2 + v^2 + w^2)}} \quad (3.33)$$

Odchylenie standardowe kąta wiatru można odczytać z krzywej Gaussa dopasowanej do zagregowanych danych stężenia metanu. ASI przyjmuje wartości od 1 do 7 wraz z malejącymi wartościami TI oraz σ_θ od wartości $TI = 0,205$ i $\sigma_\theta = 27,5^\circ$ oddzielających klasę 1 od 2 z dekrementami $\Delta TI = 0,025$ oraz $\Delta \sigma_\theta = 4^\circ$ aż do wartości $TI = 0,08$ i $\sigma_\theta = 7,5^\circ$ oddzielających klasę 6 od 7. Klasy stabilności Pasquilla odpowiadają wskaźnikom ASI zgodnie z intuicją: 1 = A, 2 = B itd. Wartości współczynników dyspersji we wzorze (3.33) są stabelaryzowane dla różnych odległości i klas stabilności. Można je odnaleźć np. w pracy McMullena [545], gdzie podane są współczynniki A_i , B_i , C_i wykonywane we wzorze (3.17). Dopuszcza się stosowanie wartości przybliżonych.

Proste oprogramowanie w języku R dostępne jest w repozytorium GitHub [546]. Istnieje wiele ograniczeń w zastosowaniu metody zarówno w jej wersji opublikowanej przez EPA [542], jak i w pracach dotyczących wyznaczenia uwolnienia metanu z sieci gazowej [547, 544].

3.2.6. Bilans masy

Bilans masy jest jedną z metod służących do wyznaczenia ilości wyemitowanego metanu w stosunkowo krótkim przedziale czasu nawet z bardzo złożonych źródeł. W przypadku pojedynczego źródła metoda wymaga dokonania pomiaru pełnego przekroju smugi pozwalającego na obliczenie scałkowanego stężenia. Jeżeli źródeł na danym terenie jest więcej, należy uwzględnić także pomiary stężenia po nawietrznej stronie obszaru badań, aby móc oszacować poziom zawartości metanu w atmosferze przed jego wzbogaceniem przez emisję ze źródeł na danym terenie. Można tego dokonać za pomocą bezałogowego statku powietrznego (ang. *unmanned aerial vehicle*, UAV) [483], samolotu [377], platformy satelitarnej [548] lub naziemnej wykorzystującej technikę DIAL [549] lub FTIR [410].

Jeśli jest możliwe scałkowanie sygnału w kolumnie powietrza, tak jak to ma miejsce w przypadku badań satelitarnych (rozdz. 5) lub pomiarów wykonywanych z użyciem niektórych platform lotniczych, metodę należy oprzeć na zasadzie zachowania masy. Na początku odejmujemy stężenie tła (zmierzone po nawietrznej stronie źródła lub grupy źródeł) od stężenia smugi (zmierzonego po zawietrznej stronie źródła). Otrzymujemy w ten sposób wartość wzbogacenia powietrza metanem, którą następnie mnożymy przez prędkość wiatru zarejestrowanego w PBL dla konkretnego położenia kolumny lub przez prędkość wiatru uśrednioną w całej szerokości smugi. Przy punktowych źródłach należy modelować średnią prędkość poruszania się powietrza, korzystając z wyników pomiaru prędkości wiatru przy poziomie gruntu. Można do tego wykorzystać prawo potęgowe [550]:

$$v(z) = v(z_{\text{odn.}}) \left(\frac{z}{z_{\text{odn.}}} \right)^{\alpha} \quad (3.34)$$

w którym $v(z)$ oznacza prędkość wiatru na danej wysokości z , $v(z_{\text{odn.}})$ jest znaną wartością prędkości na wysokości odniesienia $z_{\text{odn.}}$. α jest w tym przypadku wartością zależną od szorstkości terenu, a w przypadku lądowych odkrytych terenów łąkowych (do wysokości około 50 m) można uznać, że $\alpha = 0,143$. Jeśli smuga metanu przebiega na wyższym pułapie, współczynnik α może mieć nieco odmienne wartości w zależności od

klasy stabilności atmosfery. Dla smugi poruszającej się przy powierzchni dokładniejszy wynik otrzymamy, stosując prawo logarytmiczne [551], opisane przez formułę (3.35), wyprowadzoną z teorii podobieństwa Monina–Obuchowa [552]:

$$v(z) = u^* \kappa^{-1} \ln \left(\frac{z - d_0}{z_0} \right) \quad (3.35)$$

W przedstawionej formule κ oznacza stałą von Kármána, a d_0 jest wysokością stagnacji (ang. *zero-plane displacement*), zwykle przyjmowaną jako $d = 0,7h_D$, gdzie h_D oznacza średnią wysokość „zadaszenia” (ang. *canopy height*) związaną z wysokością przeszkód na drodze wiatru. Parametr u^* jest wielkością określaną jako prędkość tarciowa (ang. *friction velocity*), a z_0 odnosi się do współczynnika szorstkości powierzchni (ang. *surface roughness*). Zależność ta powinna być stosowana w warunkach równowagi stałej atmosfery i w przypadku wysokich przeszkód (drzewa, budynki), choć sprawdza się także na otwartej przestrzeni, kiedy z_0 jest bardzo niewielkie (rzędu milimetrów) [553]. W przypadku badań prowadzonych w niestabilnej atmosferze we wzorze (3.35) należy uwzględnić czynnik ϕ_e związany ze zmianą prędkości wirowej u_e (ang. *eddy velocity*) oraz lepkości wirowej K_e (ang. *eddy viscosity*). Parametr ϕ_e jest jednocześnie funkcją z/L (L – długość Monina–Obuchowa).

$$v(z) = u^* \kappa^{-1} \left[\ln \left(\frac{z - d_0}{z_0} \right) - \phi_e \right] \quad (3.36)$$

W warunkach niestabilnych, w których wykonywane są pomiary, czynnik ϕ_e jest opisany przez funkcję wynikającą z całkowania profilu pionowego:

$$\phi_e(x) = \ln \left[\left(\frac{1+x^2}{2} \right) \left(\frac{1+x}{2} \right)^2 - 2\text{tg}^{-1}x + \frac{\pi}{2} \right] \quad (3.37)$$

przy czym:

$$x = 4 \sqrt{1 - \frac{\gamma z}{L}} \quad (3.38)$$

Optymalnie jest wykorzystać rzeczywiste pomiary rozkładu prędkości wiatru, które są możliwe do wykonania dzięki lidarom wiatrowym. Przykładem takiego urządzenia jest WindCube produkowany przez firmę Leosphere wchodzącą w skład fińskiego koncernu Vaisala [554]. Mając informacje o wielkości uśrednionego wiatru dla

poszczególnych n kolumn powietrza, do obliczenia strumienia metanu Q_{CH_4} można zastosować wzór:

$$Q_{CH_4} = f \sum_i^n \Delta C_i \Delta x_i u_i \cos(\alpha) \quad (3.39)$$

gdzie:

- f – stała związana z konwersją jednostek,
- u – prędkość wiatru (po uśrednieniu w kolumnie),
- Δx – szerokość kolumny, dla której wyznaczany jest ΔC ,
- ΔC – wzbogacenie w metan kolumny powietrza wyrażane w różnych jednostkach w zależności od metody pomiaru,
- α – kąt wyznaczany przez u i normalną do Δx .

W przypadku analizy małych przestrzennie smug można założyć stałość prędkości wiatru w przekroju smugi i wyprowadzić ją przed sumę.

Istnieją metody pomiarowe takie jak DIAL (lidar różnicowy), dzięki którym można wyznaczyć stężenie metanu na różnych wysokościach smugi, i wtedy składniki sumy z równania (3.39) oszacujemy bez wykorzystania modelu warstwy granicznej [555, 556]. Choć zdarza się, że także przy pomiarach DIAL prędkość wiatru jest mierzona w jednym miejscu i uśredniana na całej szerokości (i wysokości) smugi.

Bilans masy można wykonać znacznie precyzyjniej za pomocą bezzałogowego statku powietrznego (ang. *unmanned aerial vehicle*, UAV). Ograniczeniem badań wykonywanych do tej pory jest udźwig (ang. *payload*) platformy UAV wynoszący jedynie kilkadziesiąt gramów lub dla współczesnych dronów około 2 kg. Istnieją konstrukcje UAV o znacznie większym udźwigu, ale ich cena nie pozwala na wykorzystanie ich w badaniach prowadzonych przez jednostki naukowe. Rozwiązania, które były stosowane do tej pory, to: system aircore oraz rurka podczepiona do UAV. Układ pomiarowy aircore został opisany w 2010 roku w pracy Karion i współautorów [557]. Składa się z pompki, zaworu iglicowego, rurki o niewielkiej średnicy wewnętrznej i zestawu przejściówek pozwalających na podłączenie analizatora. Technika ta wykorzystuje laminarny przepływ tłokowy występujący w rurkach o niewielkim przekroju wewnętrznym (średnica wewnętrzna rzędu 3 mm). Powietrze jest wpompowywane do dłuższej (około 50 m) rurki podczas próbkowania przez czas kilkunastu minut [558]. Dzięki pompce i zaworowi iglicowemu prędkość powietrza zasysanego do rurki jest stała i wynosi kilka centymetrów na sekundę. Po zaprzestaniu pompowania powietrza i wylądowaniu UAV podłączany jest gaz wzorcowy o stałym stężeniu metanu. Za pomocą zaworu iglicowego i nadciśnienia przykładanego do przeciwnej strony rurki względem punktu zasysania powietrze jest wypychane do analizatora CRDS, który wykonuje pomiar stężenia metanu.

W ten sposób otrzymujemy krzywą zmian stężenia metanu w czasie, która odpowiada rozkładowi stężenia w rurce aircore. Ten z kolei jest przeliczany na zmiany stężenia metanu w trakcie lotu. Korzystając z urządzenia GPS, możemy odtworzyć rozkład przestrzenny stężenia metanu zarejestrowany w trakcie przelotu UAV. Taki układ był wykorzystany w 2018 oraz 2019 roku do badań wielkości uwalniania metanu z szybów wentylacyjnych kopalni węgla kamiennego na Górnym Śląsku [483] oraz na obszarach wydobywania ropy naftowej w Rumunii [269, 559].

3.3. Bezpośrednie metody badania wielkości emisji metanu

Stosowaną powszechnie techniką określenia strumienia metanu z gleb lub do nich jest zastosowanie komór. Ze względu na zasadę działania dzielimy je na statyczne [560, 561] i dynamiczne [562, 563]. Metoda komór statycznych polega na obserwacji wzrostu bądź spadku stężenia gazu śladowego w objętości naczynia przykrywającego szczelnie powierzchnię terenu, z której wydostaje się metan. Zarówno wymiary, jak i rozwiązania techniczne komór statycznych są bardzo zróżnicowane i zależą od rodzaju analizowanego gazu oraz od sposobu zagospodarowania badanej powierzchni. Stosowanie komór jest powszechne, choć ma wiele wad i ograniczeń [564, 565]. W przypadku metanu prowadzone badania wstępne wykazały, że najbardziej skuteczna jest komora o dużym stosunku powierzchni do objętości (mała wysokość komory). Ze względów transportowych wymiary komór stosowanych do analiz metanu zostały wybrane, tak aby waga komory wykonanej ze stali nierdzewnej i poliwęglanu nie przekraczała 10 kg. Aby poznać zmienność stężenia gazu pod komorą w czasie, należy pobrać próbki powietrza z zamkniętej objętości w odpowiednio dobranych interwałach czasowych lub wykonywać pomiar ciągły stężenia [566].

Wzrost stężenia pod komorą może mieć różny charakter w zależności od wydajności procesu, jaki steruje produkcją bądź pochłanianiem metanu w glebie, oraz od wydajności procesów dyfuzji [567, 568]. Aby uniknąć powstania poziomego gradientu stężenia metanu mogącego spowodować dodatkowy horyzontalny strumień gazu [567], stosuje się stalowe posadowienia kołnierzone wciskane w grunt na głębokość do 25 cm. W optymalnych warunkach należy kołnierz pozostawić w glebie na okres pozwalający skompensować zaburzenie gęstości gleby w trakcie instalowania kołnierza. Komora jest wyposażona w szereg połączeń oraz system rozprowadzenia powietrza wewnętrznego, który tworzą nawiercone miedziane rurki. Ma także otwory wyrównujące ciśnienie w jej wnętrzu [569].

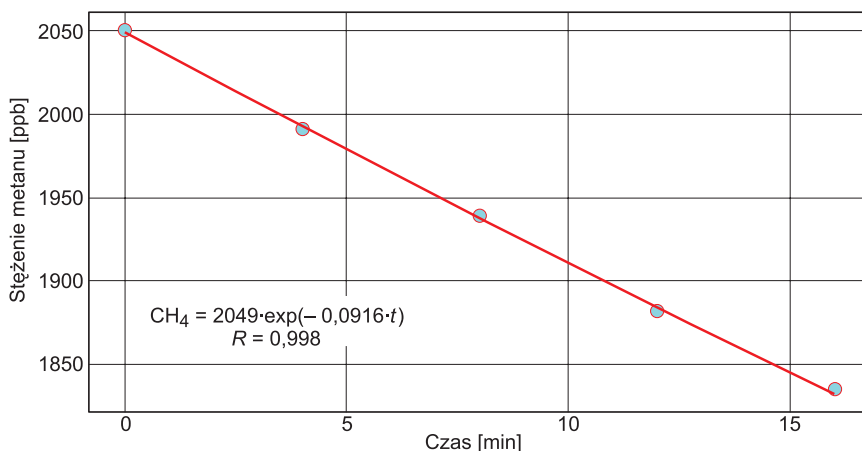
Strumień metanu do gleby generowany jest przez dyfuzję (pierwszego rzędu) powodowaną gradientem stężenia metanu w glebie. Zmiana stężenia w czasie opisywana jest równaniem różniczkowym (3.40):

$$\frac{dC}{dt} = -bC \quad (3.40)$$

gdzie C oznacza stężenie metanu pod komorą, stała b ma wymiar s^{-1} . Znak „-” oznacza, że zwiększenie stężenia metanu w powietrzu powoduje ujemne sprzężenie zwrotne usuwające metan proporcjonalnie do jego stężenia. Rozwiązanie równania ma postać:

$$C(t) = C_0 \exp(-bt) \quad (3.41)$$

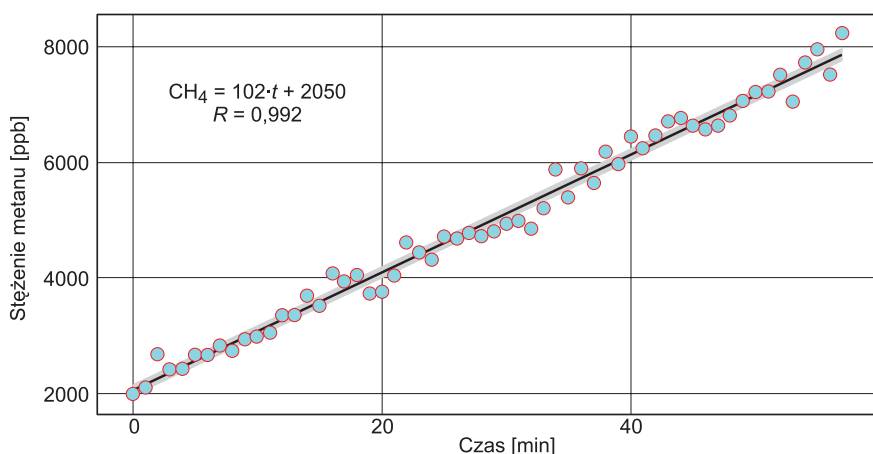
W badaniach przedstawionych w pracy Pihlatie i współautorów [570] obliczenia prowadzone przy założeniu liniowej zmiany stężenia metanu pod komorą prowadziły do statystycznie istotnego zaniżenia strumienia metanu nawet o 50%. Przykładowy przebieg zmian stężenia CH_4 pod komorą uzyskany podczas pomiarów na terenie krakowskich Błóń w 2005 roku przedstawiono na rysunku 3.7. Zaobserwowano zanik stężenia metanu potwierdzający ujemny strumień o wartości $-12 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{godz.})$.



Rys. 3.7. Zapis zmian stężenia pod komorą statyczną posadowioną na glebie krakowskich Błóń pochłaniającej metan z wydajnością około $12 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{godz.})$. Próbkę pobierane były za pomocą strzykawek co 4 min, analizy stężenia metanu wykonano z użyciem chromatografu gazowego z detektorem FID

W przypadku znaczącej produkcji metanu (np. przy aktywności górniczej) zachodzącej pod powierzchnią ziemi różnica stężeń pomiędzy warstwą gleby a powietrzem

jest duża. Gromadzący się metan pod komorą nie wpływa na zmianę wielkości strumienia i w początkowej fazie pomiaru obserwowane zmiany mają charakter liniowy [571]. Taka sytuacja miała miejsce na hałdzie węglowej w rejonie Jastrzębia-Zdroju (obszar nieczynnej kopalni Jas-Mos) w roku 2021. Była ona związana z przedostawaniem się gazu złożowego bogatego w metan (96%) przez źle zasypany szyb wentylacyjny. Przykładowy zapis zmian stężenia metanu wewnątrz komory zilustrowano na rysunku 3.8.



Rys. 3.8. Zapis zmian stężenia pod komorą statyczną posadowioną na stanowisku zlokalizowanym na hałdzie kopalni Jas-Mos emitującej metan z wydajnością około $3 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{godz.})$. Analizy stężenia metanu wykonano z użyciem analizatora laserowego LGR M-GGA-918 pracującego w obiegu zamkniętym z komorą

W sytuacji gdy oprócz reakcji usuwającej metan zachodzi również niezależna reakcja produkcji tego gazu, zmiana stężenia wodoru w komorze w czasie opisywana jest równaniem różniczkowym:

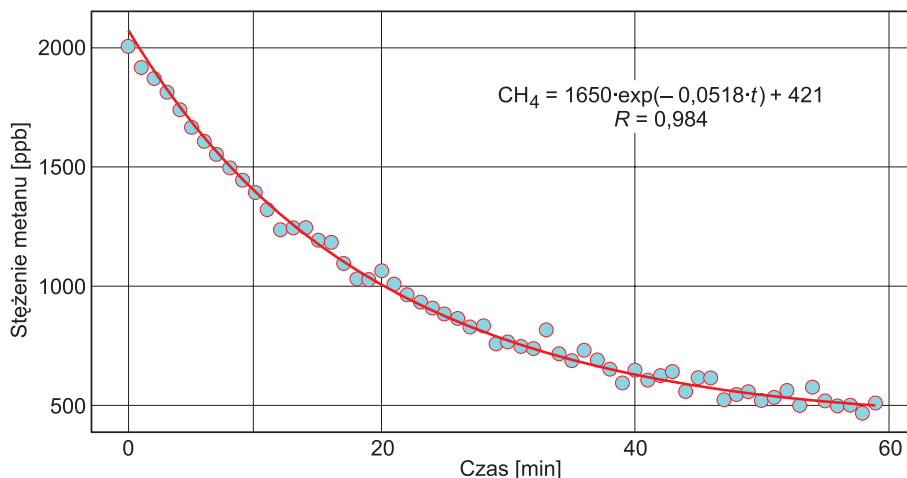
$$\frac{dC}{dt} = -bC + \varphi \quad (3.42)$$

Rozwiązanie równania tego typu ma postać:

$$C(t) = \left(C_0 - \frac{\varphi}{b} \right) \exp(-bt) + \frac{\varphi}{b} \quad (3.43)$$

Czynnik φ/b oznacza stężenie, do którego dąży układ w stanie ustalonym. Jednostką współczynnika φ jest ppb/s, oznacza on bezpośrednio wielkość strumienia dodatniego

wyrażonego w tych jednostkach. Otrzymamy przebieg podobny do zilustrowanego na rysunku 3.9.



Rys. 3.9. Zapis zmian stężenia pod komorą statyczną posadowioną na stanowisku zlokalizowanym na zreultywowanym składowisku odpadów przy ul. Kapelanka w Krakowie.

Metan jest pochłaniany w glebie z wydajnością około $10 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{godz.})$

przy jednoczesnej produkcji przez składowisko na poziomie $8 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{godz.})$.

Analizy stężenia metanu wykonano z użyciem analizatora laserowego LGR M-GGA-918 pracującego w obiegu zamkniętym z komorą

Przebieg uzyskano na starym zreultywowanym składowisku odpadów w Krakowie. Wielkość strumienia powierzchniowego (często określanego w literaturze gęstością strumienia F_H) obliczono, znając funkcję zmian stężenia w czasie i określając jej wartość ekstrapolowaną do chwili umieszczenia komory na kołnierzu. Do otrzymania wyniku należy precyzyjnie wyznaczyć wielkość samej komory (wysokość h lub objętość „czynną” komory V oraz powierzchnię przykrytego gruntu A). Wykonujemy pomiary parametrów mikrometeorologicznych powietrza pod komorą (ciśnienie P i temperatura T) i wykorzystujemy wzór:

$$F_H = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} \left(\frac{PVC_{CH_4}}{RT} \right) = \frac{PV}{RTA} \frac{dC_{CH_4}}{dt} = \frac{Ph}{RT} \frac{dC_{CH_4}}{dt} \quad (3.44)$$

C_{CH_4} oznacza stężenie metanu w powietrzu znajdującym się w komorze. Interesuje nas wartość pochodnej zmian stężenia w chwili początkowej, którą obliczamy przez linearyzację dopasowanej do danych doświadczalnych zależności (3.43). Niepewność

wyznaczonego strumienia metanu wyliczana jest z wykorzystaniem prawa przenoszenia niepewności (wzór (3.45)):

$$\frac{u(F_H)}{F_H} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u\left(\frac{dC}{dt}(t=0)\right)}{\frac{dC}{dt}(t=0)}\right)^2} \quad (3.45)$$

Niepewności oznaczenia ciśnienia i temperatury określane są na podstawie charakterystyki urządzeń pomiarowych, natomiast niepewność powierzchni i objętości wyznaczana jest za każdym razem w zależności od ukształtowania i rodzaju podłoża warunkującego między innymi głębokość osadzenia kołnierza komory w glebie. Ostatni człon wzoru (3.45) wyznaczany jest numerycznie i wynika przede wszystkim z precyzji dopasowania krzywych do zmian stężenia metanu pod komorą, a także od precyzji i dokładności wykonywanych analiz stężenia metanu. W tym przypadku wykorzystanie konkretnego sposobu próbkowania lub rodzaju analizatora może być uwzględnione w niepewności strumienia przez rozbudowanie ostatniego członu równania (3.45) zgodnie z następującą formułą:

$$u\left(\frac{dC}{dt}(t=0)\right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta C}{t}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon}{t}\right)^2 + u\left(\frac{dc}{dt}\right)^2} \quad (3.46)$$

gdzie:

ΔC – niepewność standardowa pomiaru stężenia wraz z niepewnością próbkowania i transferu powietrza,

t – czas rozdzielający poszczególne analizy,

ε – niepewność wzorcowania wraz z transferem i ewentualnym rozszerzeniem skali pomiarowej na zakres obserwowany pod komorą, ε jest niedocenianym przyczynkiem do niepewności strumienia, często pomijanym w obliczeniach, choć zwykle stężenia metanu pod komorą mogą znacznie przekraczać stężenia we wzorcach odniesienia ujętych w skali referencyjnej danego laboratorium (mogą być także niższe),

$u(dc/dt)^2$ – dopasowania właściwej krzywej do zmian stężenia.

W razie konieczności można pobrać próbki gazu spod komory statycznej, aby w laboratorium móc wykonać analizy zmian zawartości innych gazów (np. N_2O) lub składu izotopowego metanu. Najprościej jest wykorzystać do tego celu poliwęglanowe gazoszczelne strzykawki. Są one dostępne u producentów sprzętu laboratoryjnego, np. Vici [572], SGE (obecnie sprzedawane przez firmę Trajan [573]). Dostępne są

objętości od jednego mikrolitra do dwóch litrów. W strzykawkach takich gaz może być przechowywany dłużej, ponieważ materiał, z którego są wykonane, ma niską stałą adsorpcji. Alternatywą są strzykawki polipropylenowe o objętościach od 0,5 ml do 60 ml [574]. Autor wykonał wiele testów tych strzykawek pod kątem dłuższego przechowywania gazów. Ostatecznie ustalił, że optymalna procedura pobierania i analizy próbek z ich wykorzystaniem składa się z następujących kroków.

1. Przepłukanie strzykawek powietrzem syntetycznym (około pięciu razy napęlić, zostawić na około 3 min, opróżnić strzykawkę). Czynność tę należy wykonać, zwłaszcza gdy strzykawki miały kontakt z wysokimi stężeniami gazów. W przypadku mokrych lub brudnych należy je wcześniej dokładnie wyczyścić i osuszyć.
2. Strzykawki zostawić wypełnione powietrzem syntetycznym pod ciśnieniem atmosferycznym do objętości 50 ml, zatkać strzykawkę koreczkiem. Nie należy napęlić ich do połowy ani pozostawiać w nich powietrza w nadciśnieniu, gdyż ulegają wtedy odkształceniom.
3. W takiej formie strzykawki można transportować w nieprzezroczystym i nienagrzewającym się zamkniętym opakowaniu. Szczególną uwagę należy zwrócić na zmiany temperatury i ciśnienia zewnętrznego (wysokie ciśnienie może wprowadzać do strzykawek powietrze zewnętrzne).
4. Tuż przed pobraniem należy opróżnić strzykawkę lub wprowadzić powietrze syntetyczne do komory. Należy wtedy wziąć poprawkę na zmianę stężenia przy obliczaniu strumienia. Wstrzyknięcie objętości v powietrza syntetycznego obniży stężenie wewnątrz komory zgodnie ze wzorem:

$$C_n = C_{n-1} \left(\frac{V}{V+v} \right) \quad (3.47)$$

gdzie:

- C_n – stężenie po wstrzyknięciu powietrza syntetycznego z n -tej strzykawki,
- C_{n-1} – stężenie zmierzone przed wstrzyknięciem powietrza ze strzykawki,
- V – objętość komory,
- v – objętość strzykawki.

- 5) Pobrać próbkę gazu z komory statycznej. Powietrze powinno być zasysane bardzo wolno, aby nie dopuścić do powstawania podciśnienia w komorze. Może ono wywołać dodatkowy, nienaturalny strumień gazu. Jeśli komora ma niewielką objętość w porównaniu z objętością pobranego gazu, należy także wziąć poprawkę na zmianę stężenia wewnątrz komory, która będzie związana z uzupełnieniem pobranej objętości z zewnątrz. Ponieważ do komory będzie się dostawało powietrze o stężeniu atmosferycznym C_0 , bilans masy będzie wyglądał następująco:

$$C_n V = m_n = m_{n-1} + m_0 = C_n (V - v) + C_0 \cdot v \quad (3.48)$$

Oznacza to, że:

$$C_n = C_{n-1} + (C_0 - C_{n-1}) \frac{v}{V} \quad (3.49)$$

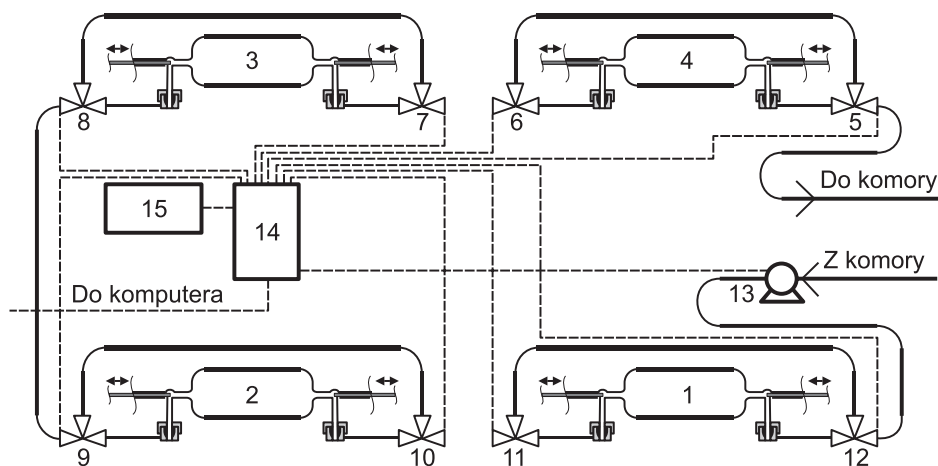
W komorze statycznej może przybywać metanu, jeśli jest badana emisja np. z torfowiska lub składowiska odpadów. Będzie go ubywać, jeśli badane są zwykłe gleby z aktywną strefą metanotroficzną. Pobieranie próbki będzie odpowiednio zwiększało lub zmniejszało chwilową wartość stężenia metanu w komorze. Istnieje także możliwość równoczesnego uzupełniania powietrza znajdującego się w komorze w trakcie pobierania próbki – wówczas należy korzystać z dwóch oddzielnych połączeń strzykawek z komorą. Atutem takiej procedury jest możliwość szybkiego pobierania próbek powietrza komorowego, co ma znaczenie przy dużych zmianach stężenia będących nieliniową funkcją czasu. Jeśli będziemy uzupełniać objętość komory powietrzem atmosferycznym, równanie (3.49) zachowa ważność, jeśli jednak do komory będziemy dodawać powietrze syntetyczne, należy we wzorze (3.49) przyjąć $C_0 = 0$.

- 6) Strzykawki z próbką należy przetransportować do laboratorium w czasie nie dłuższym niż 72 godz. i poddać natychmiastowej analizie. Te, które są dłużej przechowywane razem z próbką w warunkach zapewniających izolację od światła i źródeł ciepła, mogą być analizowane ze względu na zawartość metanu do tygodnia od momentu pobrania, jeśli niepewność pomiaru stężenia CH_4 jest podniesiona do wartości 20 ppb, lub nawet do dwóch tygodni od pobrania przy niepewności rozszerzonej do 100 ppb.

O ile przechowywanie przez dłuższy czas powietrza w strzykawkach polietylenowych nie jest możliwe, o tyle stosowanie worków Tedlar lub ich aluminiowych, wielowarstwowych odpowiedników powlekanych FEP (mieszanka czterofluoroetyleny i sześćiofluoropropylenu) daje możliwość przechowywania próbek powietrza przez okres do jednego miesiąca [575, 576]. Należy wziąć pod uwagę możliwość zachodzenia zmian w składzie próbek podczas dłuższego, nieprawidłowego przechowywania worków w wysokich temperaturach. Nie wolno schładzać worków do niskich temperatur ze względu na możliwe rozszczelnienie zaworów. Worki są bardzo wygodnym materiałem do transportu i przechowywania próbek, ich zastosowanie jest związane z koniecznością wykorzystania pompki (także ręcznej) do ich napełnienia. Można skorzystać z pompki wbudowanej w przenośny analizator CEAS (np. LGR M-GGA-918) do napełniania worków. Przewagą w tym przypadku jest możliwość określenia zawartości metanu w trakcie pobierania próbki gazu.

Innym materiałem nadającym się do długotrwałego przechowywania próbek gazowych jest szkło. Pojemniki szklane mogą być zaopatrzone w jeden zawór lub dwa zawory.

W tym drugim przypadku można je przepłukiwać powietrzem i zamknąć w żądanym momencie zawory, odcinając pojemnik od toru gazowego. Aby wykorzystywać duże komory statyczne także do pobierania próbek metanu w celu analiz izotopowych wymagających przesłania próbek do laboratorium, można użyć szklanych pojemników z dwoma zaworami. Podczas projektu związanego z bilansowaniem metanu z uwzględnieniem pochłaniania glebowego oraz produkcji na terenach podmokłych skonstruowano próbnik pozwalający zarówno na zebranie próbek stężenia atmosferycznego, jak i na przeprowadzenie pomiarów strumienia metanu do gieb za pomocą komór statycznych. Schemat budowy próbnika został przedstawiony na rysunku 3.10.



Rys. 3.10. Schematyczny rysunek próbnika terenowego używanego do pobierania próbek powietrza i oznaczania stężeń metanu: 1–4 – szklane pojemniki do poboru próbek o objętości 0,5 l, 5–12 – zawory elektromagnetyczne trójdrożne firmy Danfoss zasilane napięciem stałym 12 V, 13 – pompka membranowa firmy KNF zasilana napięciem 12 V, 14 – karta analogowo-cyfrowa z elektronicznym układem wzmacniającym, 15 – akumulator 12 V (schemat przygotowany przez dr. inż. J. Bartyzela i zamieszczony za jego zgodą)

Podczas prac terenowych próbnik jest kontrolowany sygnałem cyfrowym z komputera przenośnego dzięki wykorzystaniu przetwornika analogowo-cyfrowego firmy LabJack (labjack.com). Sterowanie ośmioma zaworami trójdrożnymi pozwala na napełnianie kolejnych pojemników i odizolowywanie ich od układu w przypadku pracy w obiegu zamkniętym z komorą statyczną. Należy wziąć pod uwagę zmianę objętości „czynnej” komory, która na początku jest powiększona o 2 dm³ (objętość czterech pojemników). Podczas poboru każdej próbki objętość zmniejsza się o 0,5 dm³. Pierwsza próbka nie będzie wymagała więc dodatkowych przeliczeń. W przypadku obliczania

strumienia powierzchniowego trzeba wprowadzić poprawkę na wyznaczone stężenia w drugiej i każdej następnej próbce zgodnie ze wzorem:

$$C_{\text{popr.}} = C_n \frac{V - (n-1)v}{V} \quad (3.50)$$

gdzie:

$C_{\text{popr.}}$ – stężenie, jakie powinno być stosowane przy wyliczaniu strumienia uwzględniającym objętość „czynną” komory wyznaczoną jako sumę objętości rzeczywistej V i objętości pojemników na próbki v ,

C_n – stężenie zmierzone w pobranej n -tej próbce.

Podczas stosowania komór statycznych ulegają zmianie warunki mieszania oraz dynamiki przepływu gazów panujące w zakrytej warstwie powietrza nad powierzchnią terenu. Komora ogranicza mieszanie powietrza zgromadzonego w jej wnętrzu. Badania na stanowisku imitującym komorę wykazały, że stosowanie w niej wiatraków i wentylatorów ma pozytywny wpływ na poprawność pomiaru strumienia metanu [570, 577]. Konstrukcja komory pozwalająca na pobieranie powietrza z wielu punktów jednocześnie i wprowadzająca powietrze z wielu punktów wspiera mieszanie, nie zaburza przepływu, pozwalając na homogenizowanie stężenia pod komorą i w pobieranych próbkach. W przypadku obiegu zamkniętego wielopunktowe wprowadzanie strumienia zwrotnego uzupełniającego powietrze pod komorą wpływa na bardziej jednorodne rozprowadzenie tego powietrza. Minimalizuje to stratyfikację warstw w komorze, szczególnie istotną przy pomiarach przeprowadzanych w ciepłych porach roku, kiedy powierzchnia komory może się nagrzewać. Jest to też jeden z powodów wykorzystywania do badań strumieni metanu komór z transparentną pokrywą.

Alternatywne metody badania strumienia glebowego metanu zakładają wykorzystanie próbnika glebowego opartego na żerdziach stalowych z dołączonym stożkiem pozostającym w gruncie [578] lub z wkładką kapilarną, jak w przypadku sondy S-2388 [579]. Tym sposobem można pobierać próbki powietrza glebowego z wybranej głębokości od 20 cm do 1,5 m poniżej poziomu powierzchni, o ile pozwala na to poziom wód gruntowych oraz skład gleby (zawartość kamieni). Do sondy można także podpiąć analizator ECAS i odczytywać praktycznie na bieżąco stężenie metanu na sondowanej głębokości (rys. 3.11). Jednym z podstawowych ograniczeń jest wysokie stężenie dwutlenku węgla, osiągające nawet kilka procent. Jedynie analizator LGR M-GGA-918 ma odpowiednio wysoki zakres pomiaru, kosztem jednak relatywnie niskiej czułości na zmiany stężenia dwutlenku węgla. Czas pomiaru jest ograniczony ze względu na objętość powietrza zasysanego przez pompkę analizatora. Objętość ta rośnie z czasem, a co za tym idzie – poziom, z którego pobieramy próbkę, zbliża się do powierzchni gruntu.

Najslabszym punktem tej metody jest podatność na przepływ powietrza atmosferycznego wzdłuż zewnętrznej powierzchni sondy. Zagęszczenie gruntu poruszonego podczas wbijania sondy nie powinno być pomijane, zwłaszcza w badaniach prowadzonych na niewielkich głębokościach.

a)



b)



Rys. 3.11. Analiza stężenia metanu w powietrzu glebowym z wykorzystaniem sondy żerdziowej (PIG-PIB) oraz analizatora LGR M-GGA-918 pozwalającego na natychmiastowy odczyt stężenia metanu z rozdzielczością 10 ppb i precyzją 100 ppb: a) układ analizatora wraz z zasilaczem; b) sonda wbita w grunt.

Pomiary wykonane na stanowisku po szczelinowaniu pokładów gazu ziemnego w miejscowości Wysin w 2021 roku

Określenie gęstości powierzchniowej strumienia CH_4 z gleby do atmosfery jest możliwe dzięki badaniom stężenia metanu w glebie na różnych głębokościach – tzw. profilowi glebowemu. W przypadku pochłaniania istotne są parametry gleby i zmiany stężenia metanu bezpośrednio pod powierzchnią gruntu. Następnie można wykorzystać model migracji gazów w glebie, np. bazujący na dyfuzji fickowskiej (model dyspersyjny) [580, 581].

3.4. Walidacja metod wyznaczania emisji metanu przez kontrolowane uwolnienie gazu

Testy kontrolowanego uwolnienia powinno przeprowadzać się praktycznie przed każdą większą kampanią pomiarową. Pozwalają one także na sprawdzenie działania aparatury, kompletności ekwipunku weryfikującego pracę układów zasilania akumulatorowego oraz szczelności układów pneumatycznych poboru próbki. W trakcie kampanii pomiarowych prowadzonych w latach 2017–2021 wykonano cztery testy kontrolowanego uwolnienia metanu, a wyniki poszczególnych technik pomiaru szybkości uwolnienia metanu wraz z ich niepewnościami oraz wartościami określonymi bezpośrednio zebrano w tabeli 3.1.

Tabela 3.1

Wyniki analiz szybkości uwalniania metanu podczas testów kontrolowanego uwolnienia w trakcie kampanii pomiarowych, przeprowadzonych w latach 2017–2021

Data/ projekt	Wartość zmierzona bepośrednio C_A [g/godz.]	$U(C_A)$ [g/godz.]	Screening C_S [g/godz.]	$U(C_S)$ [g/godz.]	OTM33A C_O [g/godz.]	$U(C_O)$ [g/godz.]	IGM C_G [g/godz.]	$U(C_G)$ [g/godz.]	Znacznik C_Z [g/godz.]	$U(C_Z)$ [g/godz.]
4.06.2017 „FOAM-Silesia”	102	13	80	45	b.d.	b.d.	79	38	b.d.	b.d.
4.06.2018 „CoMet”	27	2	20	20	b.d.	b.d.	21,6	6,5	b.d.	b.d.
11.06.2018 „CCAC”	10 000	1000	8700	2800	b.d.	b.d.	8571	437	b.d.	b.d.
6.09.2021 „ROMEO-B”	168	29	134	91	177	63	132	43	181	70
15.10.2021 „ROMEO-B”	303	47	248	117	89	58	244	61	297	35

Wartości szybkości uwolnienia oraz jej niepewności są wyrażone w gramach na godzinę. Wartość szybkości uwolnienia jest reprezentowana przez medianę wyników, a niepewność szybkości uwolnienia jest obliczona jako wartość znormalizowanego odchylenia medianowego obliczonych wartości. Wartość zmierzona jest średnią ważoną z wyników dwóch metod wyznaczania tej wielkości. Niepewność wartości zmierzonej bezpośrednio została obliczona jako niepewność średniej ważonej.

Podstawowe problemy występujące podczas eksperymentów polowych z kontrolowanym uwolnieniem metanu, sposoby ich rozwiązywania i ewentualne alternatywne podejścia do analizy wyników zostaną omówione poniżej na podstawie kontrolowanego testu uwolnienia wykonanego 6.09.2021 w Krakowie.

3.4.1. Określenie wielkości rzeczywistej szybkości uwalniania metanu

Do przeprowadzenia testu autor wykorzystał butlę stalową z metanem o czystości 99,95% dostarczoną przez firmę Air Liquide, ważoną na początku i końcu eksperymentu na wadze o dokładności 0,01 kg. Ważenie wykonano dwukrotnie – zarówno przed rozpoczęciem eksperymentu, jak i po jego zakończeniu. W przypadku eksperymentu przeprowadzonego 6.09.2021 w Krakowie zmiana masy butli z metanem wyniosła 100 g podczas uwalniania trwającego 35 min. Przy założeniu niepewności odczytu wagi równej 10 g otrzymano wielkość średniej szybkości uwalniania wynoszącą 171 g/godz. z niepewnością rozszerzoną 34 g/godz.

Niezależnie od weryfikacji szybkości uwolnienia wykorzystano dwustopniowy reduktor gazowy wyprodukowany w latach 90. XX wieku przez firmę Hewlett Packard umożliwiający uwalnianie gazów z przepływem od 0,1 dm³/s do 12 dm³/s (około 4–500 g/godz.). Był on połączony z rotametrem firmy Key Instruments model FR2000 (zakres 50–500 g/godz.), wskazującym przepływ wyrażony w decymetrach sześciennych na minutę [dm³/min] i przeskalowany na odczyt przepływu metanu zgodnie z zależnością:

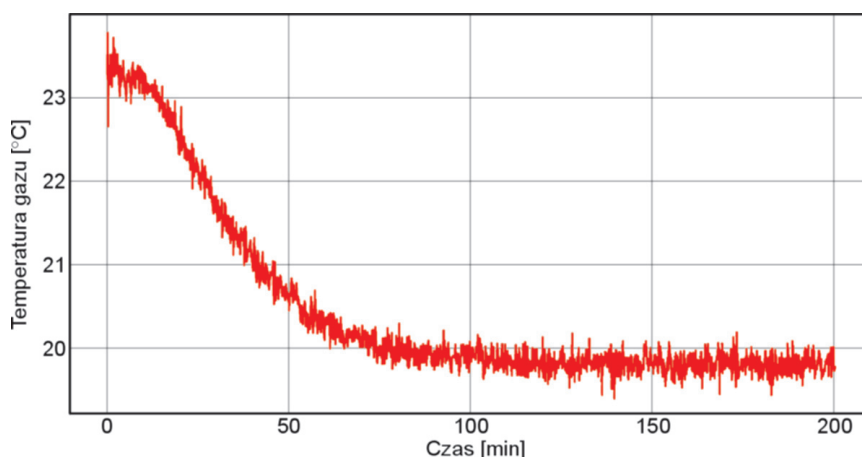
$$Q_{CH_4} = Q_{\text{rotametr}} \sqrt{\frac{\rho_{\text{pow.}} T_{\text{skali}}}{\rho_{CH_4} T_{\text{eksp.}}}} \quad (3.51)$$

gdzie:

- Q_{CH_4} – rzeczywisty przepływ metanu uwalnianego z butli przy wskazaniu Q_{rotametr} ,
- $\sqrt{(\rho_{\text{pow.}} T_{\text{skali}})/(\rho_{CH_4} T_{\text{eksp.}})}$ – współczynnik korygujący gęstości metanu ρ_{CH_4} i powietrza $\rho_{\text{pow.}}$, dla którego rotametr był oryginalnie kalibrowany,
- T_{skali} – temperatura wzorcowania rotametru umieszczona na skali,
- $T_{\text{eksp.}}$ – temperatura metanu wydostającego się z reduktora.

Ten ostatni parametr wymagał przeprowadzenia dodatkowych pomiarów temperatury w trakcie kontrolowanego uwolnienia. Wykonano je za pomocą termopary typu K

wyprodukowanej przez Testo, model 915i. W trakcie uwalniania temperatura metanu spadła względem otoczenia o około $3,7^{\circ}\text{C}$ (rys. 3.12), wobec czego wprowadzenie poprawki temperaturowej wielkości wskazań rotametru zmieniłoby wartości szybkości uwalniania jedynie o 0,6%. Z uwagi na niepewność odczytu przepływu (5%) poprawka spowodowana wahaniem wskaźnika rotametru miała niewielką wartość. W innych eksperymentach zaniechano jej stosowania i do wykorzystania w równaniu (3.51) przyjmowano temperaturę otoczenia. W tym przypadku poprawka temperaturowa w opisanym przykładzie wyniosła $-1,5\%$. Cechowanie rotametrów prowadzone jest w temperaturze 20°C (293 K). Jeśli eksperyment kontrolowanego uwolnienia prowadzony jest w tej samej temperaturze, to we wzorze (3.51) można pominąć temperatury. Poprawka ze względu na gęstość gazu (metanu) wyniosła 34,5%. W czasie opisywanego eksperymentu należało sumarycznie skorygować odczytaną wartość przepływu gazu, mnożąc ją przez liczbę 1,325. Niepewność odczytu została ustalona na 15% wartości mierzonej i uwzględniała też wskazania rotametrów w czasie. Przez większość czasu rotametr wskazywał wartość $3\text{ dm}^3/\text{min}$, czyli po przeskalowaniu $170\text{ g CH}_4/\text{godz}$. Przyjmując niepewność wskazania na poziomie 15%, otrzymujemy wartość 26 g/godz. , a po rozszerzeniu 52 g/godz.



Rys. 3.12. Zmiana temperatury metanu podczas procesu uwalniania go do atmosfery przez reduktor i rotametr zmierzona za pomocą termopary w trakcie eksperymentu kontrolowanego uwolnienia w Krakowie 6.09.2021

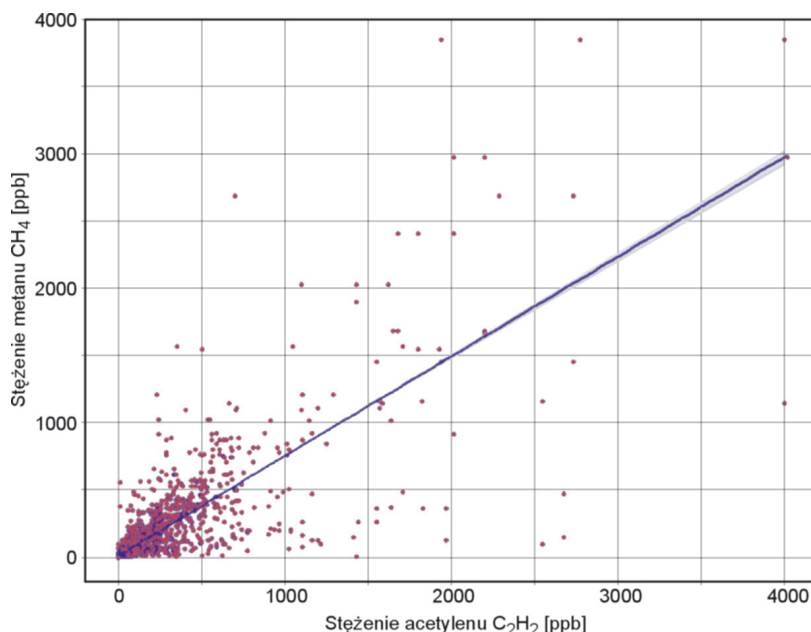
Rzeczywista szybkość uwalniania metanu została określona jako wartość średnia ważona z obu pomiarów z wagami będącymi kwadratami niepewności (nierozszerzanych) mierzonych wielkości i wyniosła w opisywanym eksperymencie 171 g/godz . Zgodnie z prawem przenoszenia niepewności otrzymamy wartość $u(Q_{\text{CH}_4})$ równą 14 g/godz. , a po jej rozszerzeniu 29 g/godz .

W przypadku stosowania metody znacznikowej z wykorzystaniem acetyleny procedura obliczania rzeczywistej wartości szybkości uwalniania C_2H_2 była dokładnie taka sama jak w przypadku metanu. Obie butle zostały umieszczone obok siebie. Reduktor

ciśnienia założony na 40-litrową butlę z acetylenem był gorszej jakości (Perun, Polska, model W212-7711) i pozwalał na stosunkowo dużą szybkość uwalniania (5 kg/godz.), dlatego ze względów bezpieczeństwa nie został wykorzystany. Do regulatora został dołączony rotametr z zaworem regulacyjnym, a szybkość uwalniania była utrzymywana na poziomie 376 g/godz. z niepewnością rozszerzoną 65 g/godz.

3.4.2. Metoda znacznikowa

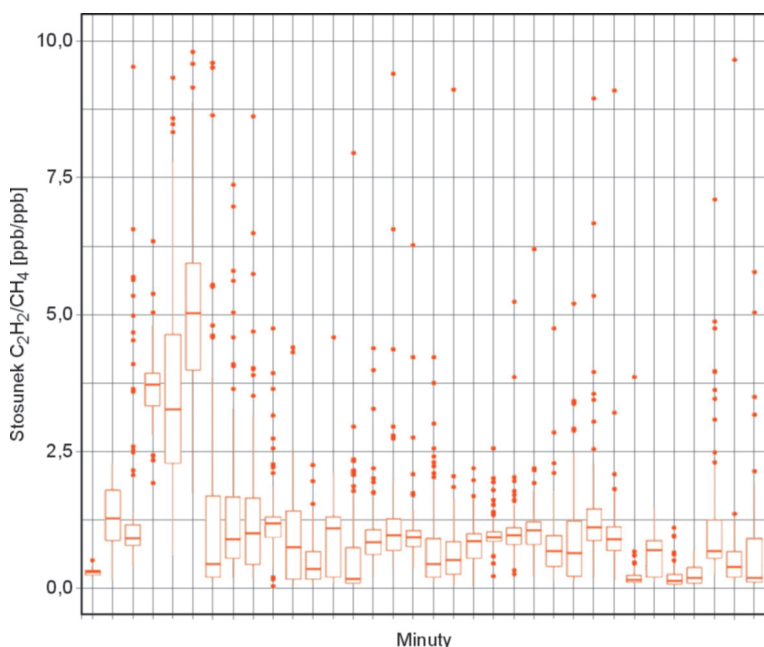
Pomiary stężenia obu gazów (metanu i acetyleny) prowadzone były przy użyciu jednego instrumentu pomiarowego, analizatora CRDS Picarro G2301, w odległości 35 m od umiejscowienia butli z gazami uwalniającymi metan i acetylen. Przebiegi stężeń obu gazów zanotowane w ciągu połowy pierwszej godziny zostały zilustrowane na rysunku 3.13. Pomimo doprowadzenia rurki z acetylenem w pobliżu miejsca uwalniania metanu mieszanie się gazów nie było idealnie homogeniczne i zmiany stężenia obu gazów słabo korelowały ze sobą (współczynnik korelacji mniejszy niż 0,85). Wartość średniego uwolnienia metanu obliczona przy założeniu, że nachylenie prostej regresji zmian stężenia obu gazów jest także stosunkiem ich strumieni, wyniosłaby 278 ± 50 g/godz. w przypadku uwolnienia dokonywanego 6.09.2021 pomiędzy godziną 12:00 a 12:30.



Rys. 3.13. Współmienność zmian stężenia metanu i acetyleny podczas eksperymentu kontrolowanego uwolnienia. Zaznaczono także prostą regresji o współczynniku nachylenia $0,410 \pm 0,007$ ppb CH_4 /ppb C_2H_2 .

Wartość współczynnika korelacji wyniosła $R = 0,82$

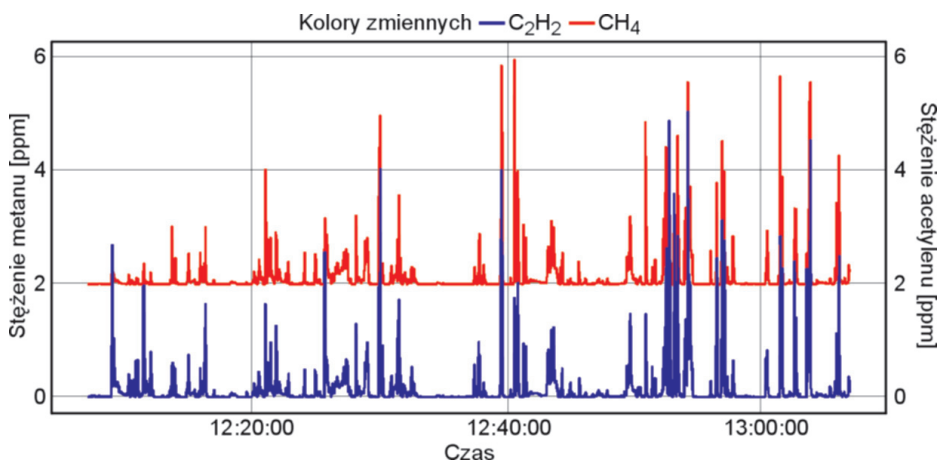
Alternatywnie przyjmujemy, że średni stosunek obserwowanego wzrostu stężenia acetyleny do wzrostu stężenia metanu jest taki sam podczas eksperymentu uwalniania gazów. Dla połowy pierwszej godziny uwolnienia wynosił on $1,13 \pm 0,02$ ppb C_2H_2 /ppb CH_4 (rys. 3.14). Takie podejście prowadzi do oszacowania średniej szybkości uwalniania metanu na poziomie 276 ± 85 g/godz. Jest ona zgodna w granicach niepewności z wielkością wyznaczoną metodą regresji liniowej. Nie pokrywa się z wartością rzeczywistą uwolnienia, zmierzoną bezpośrednio. Obarczona jest także większą niepewnością. Wyodrębnienie podzbioru danych, w których zanotowano wartości stężenia acetyleny większe niż 100 ppb, prowadzi do obniżenia obliczonego poziomu wielkości uwolnienia. Otrzymujemy wtedy 266 ± 39 g/godz., po zastosowaniu obliczeń bazujących na wykorzystaniu regresji liniowej pomiędzy stężeniem metanu i acetyleny. Oszacowana wartość przy założeniu stałego stosunku zmian stężenia acetyleny do zmian stężenia metanu spadła do poziomu 149 ± 47 g/godz. Ta ostatnia wartość jest już zgodna z uwolnieniem wyznaczonym z pomiarów bezpośrednich. Żadna z wyżej opisanych metod nie uwzględnia braku idealnego mieszania się obu gazów w powietrzu w trakcie ich transportu od miejsca uwolnienia. Zdarzają się przypadki, kiedy stężenie jednego z gazów rośnie, a stężenie drugiego pozostaje na poziomie tła lub zmienia się w sposób proporcjonalnie mniejszy. Te niejednorodności są główną przyczyną słabej zgodności wyników zdalnego pomiaru z bezpośrednimi pomiarami uwolnienia.



Rys. 3.14. Wykres pudełkowy zmian stosunku stężeń acetyleny i metanu zanotowany przez analizator CRDS Picarro G2301 w poszczególnych minutach podczas pierwszych 30 min uwalniania gazów w trakcie eksperymentu kontrolowanego uwolnienia obu gazów 6.09.2021

W metodzie znacznikowej zamiast korzystania ze współczynnika nachylenia funkcji regresji zmian stężeń obu gazów wykorzystuje się pola powierzchni krzywych gaussowskich pod zmianami stężeń każdego z gazów niezależnie. Przyjmuje się wtedy, że do dalszych obliczeń akceptujemy jedynie takie wartości stosunku pola powierzchni pod krzywą zmian metanu do pola powierzchni pod krzywą zmian stężenia acetyleny, dla których obie krzywe Gaussa są dopasowane do przebiegów czasowych stężenia ze współczynnikami dopasowania wynoszącymi co najmniej 0,9. Drugim warunkiem jest występowanie krzywych Gaussa równocześnie dla obu gazów – znacznika i metanu. Wartość korelacji pomiędzy zmianami stężeń obu gazów nie powinna być niższa niż 0,9. Takie sytuacje występują wtedy, gdy oba gazy tworzą mieszaninę homogeniczną w smudze. Wydatek uwolnienia metanu jest obliczany jako średnia z wartości wyznaczonych dla poszczególnych dopasowanych krzywych Gaussa. W metodzie znacznikowej duża część wyników pomiarów jest odrzucana i dlatego pomiary dokonywane z jej wykorzystaniem nie powinny trwać krócej niż pół godziny. Czas pomiaru zależy od zmienności kierunku wiatru i rozkładu położenia środka smugi.

W czasie prowadzenia badań większość badaczy przemieszcza się wzdłuż możliwie prostopadłego kierunku do smugi (wiatru). Jeśli warunki są sprzyjające (wyż, wiatr stały o prędkości 3–5 m/s), można wykonać trzydzieści przejazdów w ciągu pół godziny, wykonując pomiary stężenia. Około połowa wyników będzie spełniała warunki przedstawione powyżej i nadawała się do dalszych obliczeń. Alternatywnie można pozostawić analizator w jednej lokalizacji, a zmieniający się kierunek wiatru i fluktuacje smugi spowodują wzrost i spadek rejestrowanego stężenia gazów (rys. 3.15). W tym przypadku dopasowanie krzywych gaussowskich z wysokim współczynnikiem regresji nie jest możliwe.



Rys. 3.15. Obserwowane zmiany stężenia metanu i acetyleny podczas pierwszej pół godziny eksperymentu kontrolowanego uwolnienia metanu 6.09.2021

Można założyć graniczną wartość na dowolnym poziomie, jednak głównym kryterium powinna być miara wariancji rozkładu wyników. Odchylenie standardowe wartości średniej obliczanej szybkości uwalniania metanu nie powinno być większe niż podwojona wartość niepewności szybkości uwalniania acetyleny wyznaczona metodami bezpośrednimi. W przypadku połowy pierwszej godziny eksperymentu przeprowadzonego 6.09.2021 otrzymamy wartość 207 ± 53 g/godz. Jest ona zgodna statystycznie z wartościami określonymi przez pomiary bezpośrednie.

Powtarzalność metody znacznikowej została określona na podstawie kontrolowanego uwolnienia metanu trwającego ponad dwie godziny. Okres ten został podzielony na cztery 30-minutowe fragmenty. Przez cały czas trwania eksperymentu wartość kontrolowanej szybkości uwolnienia metanu pozostawała niezmienną. Wyniki zebrano w tabeli 3.2. Warunki meteorologiczne nie zmieniały się w sposób wymagający przeniesienia stanowiska pomiarowego.

Tabela 3.2

Wyniki testu powtarzalności metody znacznikowej wykonanego 6.09.2021. W kolumnach znajdują się wartości wyrażone w gramach na godzinę. Wiersz zawierający dane łączne dla wszystkich okresów zawiera wyniki testu dla dwóch godzin pomiaru.
Wartość rzeczywista uwolnienia wynosiła 171 ± 29 g/godz.

Nr okresu pomiaru	Liczba zarejestrowanych pików	Wartość minimalna uwolnienia	Wartość maksymalna uwolnienia	Wartość średnia	Odchylenie standardowe	Mediana
1	34	38	312	207	53	207
2	41	87	387	236	60	165
3	30	115	492	191	75	165
4	30	47	525	149	96	133
Łącznie dla wszystkich pomiarów	135	38	525	194	88	186

Rezultaty uzyskane w poszczególnych fragmentach eksperymentu podlegają rozkładowi normalnemu na podstawie twierdzenia granicznego. Największa różnica pomiędzy wynikami wynosi 87 g/godz. Jest to 45% wartości średniej. Podobną wartość osiąga odchylenie standardowe średniej z całego dwugodzinnego czasu badań. Największe odchylenie standardowe wyznaczone przy użyciu danych z pojedynczego okresu 30-minutowego wyniosło 96 g/godz., co stanowiło 65% oznaczonej wartości uwolnienia w tym czasie. Najmniejsze odchylenie standardowe otrzymano w czasie drugiego półgodzinnego okresu pomiarowego. Odchylenie standardowe wyniosło 25% wartości

oznaczonej. Metoda znacznikowa daje najbardziej zbliżone wartości szybkości uwalniania do wielkości określonej bezpośrednio. Można oczekiwać, że wartości niepewności będą niskie, gdy wydatek uwalniania acetyleny będzie określony z większą dokładnością. Można to uzyskać, stosując np. masowe kontrolery przepływu, skalibrowane do pomiarów acetyleny.

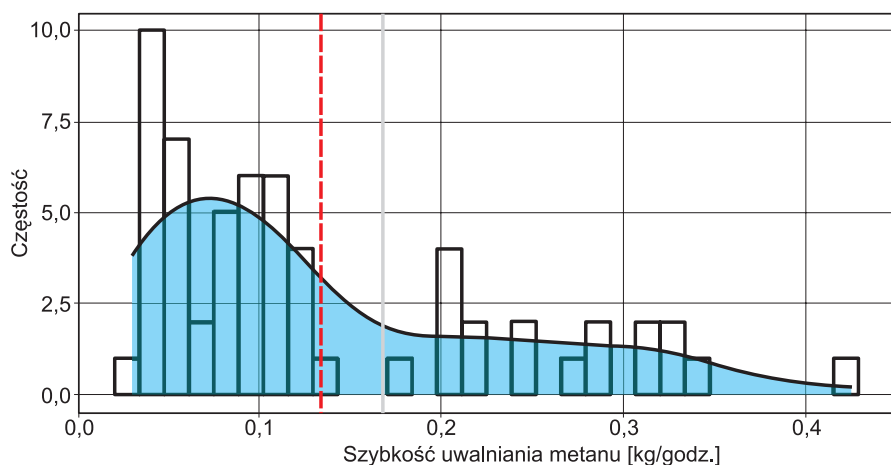
3.4.3. Metoda odwrotnego modelu Gaussa

Półilościowa technika modelowania smugi Gaussa jest powszechnie stosowaną metodą określania wielkości stężenia gazu emitowanego ze źródeł punktowych dla poszczególnych klas Pasquilla równowagi atmosfery. W mobilnych badaniach wydajności źródeł stosujemy tę technikę w sposób odwrotny: znając rozkład średniego stężenia źródła w okolicy oraz kierunek i prędkość średnią wiatru, można wyznaczyć wielkość wydatku uwalniania gazu. Poważnym problemem jest określenie części smugi znajdującej się powyżej punktu pomiarowego, która silnie zależy od własności warstwy granicznej, a także od wielkości konwekcji. Prosty model dyspersji nie odwzorowuje prawidłowo dynamicznie zmieniających się warunków i powinien być stosowany do szacowania minimalnych wielkości szybkości uwolnienia metanu. Należy zakładać, że część smugi metanu mogła przejść nad punktem pomiarowym. Istnieje niewielka szansa na to, że w trakcie przemieszczania się prostopadle do kierunku wiatru napotkamy tę samą smugę wielokrotnie, co spowoduje zawyżenie wyniku. Jednak przy odpowiednio długim prowadzeniu badań (co najmniej 1 godz.) takie sytuacje nie będą się powtarzały na tyle często, aby istotnie wpływać na wartość średnią obliczonego strumienia emisji metanu. W przypadku eksperymentu kontrolowanego uwolnienia metanu przeprowadzonego 6.09.2021 wykonano 60 przejazdów w poprzek smugi w czasie 2 godz. Wartość średnia wielkości uwolnienia obliczona na podstawie wzoru (3.25) wyniosła 132 g/godz., a odchylenie standardowe 43 g/godz. Założono klasę stabilności B.

3.4.4. Metoda przesiewowa

Metoda przesiewowa (ang. *screening*) może być uważana jedynie za metodę wskaźnikową, bardziej jakościową niż ilościową. Jest stosowana do określania wielkości emisji metanu z punktowych źródeł naziemnych. Zostanie ona szczegółowo opisana w rozdziale 4. W praktyce, ze względu na znaczącą liczbę niskich wartości uwolnienia metanu ze źródeł przemysłowych rozkład wyników estymacji szybkości uwalniania metanu dla metody przesiewowej nie jest rozkładem normalnym, ale w przypadku eksperymentu kontrolowanego uwolnienia w dniu 6.09.2021 nie był też rozkładem logarytmiczno-normalnym. Przy zastosowaniu testu Shapiro–Wilka do szybkości emisji

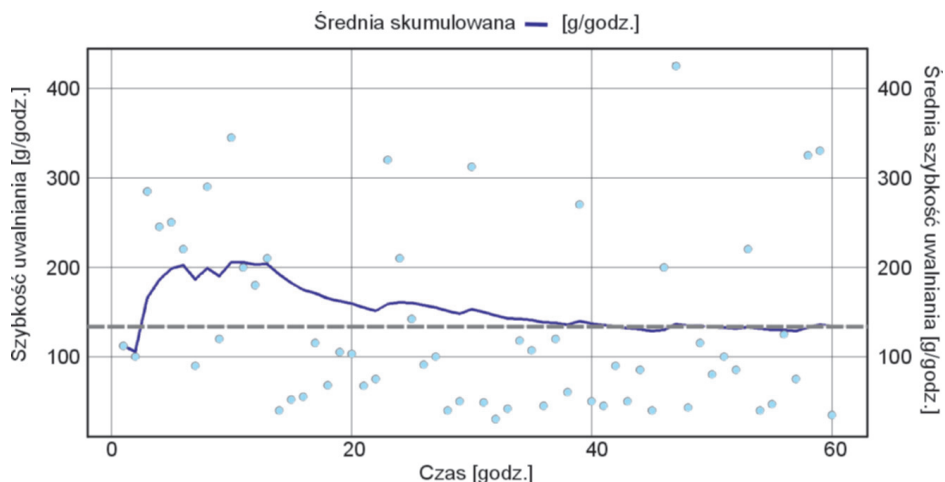
hipoteza o zgodności z rozkładem normalnym została odrzucona (poziom istotności statystycznej p wyniósł $3 \cdot 10^{-6}$). Dla zlogarytmowanych wartości hipoteza zerowa testu Shapiro–Wilka także została odrzucona ($p = 0,013$). Podobne wnioski można sformułować po zastosowaniu testu Kołmogorowa–Smirnowa. Jedyne test Jarque’a–Bery dla zgodności skośności i kurtozy z odpowiednimi momentami rozkładu normalnego nie pozwolił na odrzucenie hipotezy o wartościach tych momentów dla logarytmu szybkości uwalniania metanu szacowanej za pomocą metody przesiewowej. Rozkład gęstości prawdopodobieństw dla wyników uzyskanych przy zastosowaniu tej metody zilustrowano na rysunku 3.16.



Rys. 3.16. Rozkład gęstości prawdopodobieństwa dla wartości szybkości uwalniania metanu szacowanej metodą przesiewową. Wyróżniono wartości średniej uzyskanych wyników (linia przerywana) i wartość otrzymaną dla bezpośredniego szacunku szybkości uwalniania metanu (linia ciągła)

Wartość oczekiwana oszacowanej emisji wynosi 134 g/godz. i nie należy do obszaru zgodności z wartością wyznaczoną bezpośrednio z prawdopodobieństwem wynoszącym 0,95. Najbardziej prawdopodobna wartość szybkości uwalniania wyniosła 89 g/godz., czyli dwukrotnie mniej niż najbardziej prawdopodobna wartość rzeczywista. Odchylenie standardowe średniej szybkości uwalniania jest relatywnie duże i wynosi 91 g/godz. Wyniki porównania wartości średnich z metod bezpośredniej i przesiewowej, zgodnie z hipotezą statystyczną weryfikowaną testem t -Welcha (liczba stopni swobody – 69, parametr istotności statystycznej $p = 0,0096$), nie mogą być uznane za różne. Nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o zgodności wyników uzyskanych obiema metodami. Jedyne 11% z nich, otrzymanych metodą przesiewową, znajduje się w zaznaczonym na rysunku 3.16 obszarze możliwych wartości rzeczywistych. Jeśli znane są wyniki

pomiarów stężenia metanu z wielokrotnych przejazdów w poprzek smugi, to zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi wartość średnia emisji wyznaczonej metodą przesiewową będzie dążyła do wartości wyznaczonej metodą Gaussa. Zostało to przedstawione na rysunku 3.17. W zilustrowanym przypadku wyniki, które początkowo zawyżały szybkość emisji, zbliżają się sukcesywnie do wartości 134 g/godz. przy uśrednianiu coraz większej liczby wyników.



Rys. 3.17. Wyniki estymacji wartości szybkości uwalniania metanu uzyskane z metody przesiewowej. Każdy punkt oznacza wartość średnią uzyskaną podczas wszystkich wcześniejszych przejazdów w poprzek smugi metanu wypuszczonej podczas eksperymentu kontrolowanego uwalniania z wydajnością 171 g/godz. Linia pozioma kreskowana jest wartością oszacowaną za pomocą odwrotnego modelu Gaussa 132 g/godz.

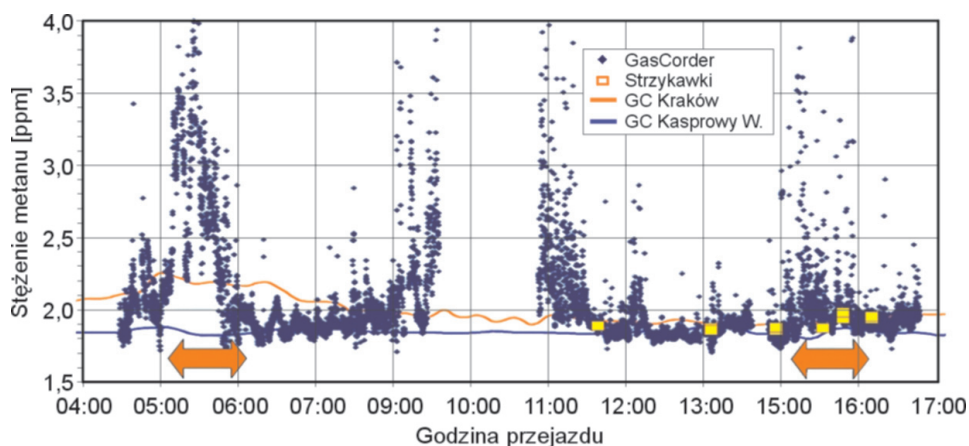
4. Mobilne pomiary stężenia metanu

W tym rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań stężenia i emisji metanu prowadzone przez autora z wykorzystaniem platform mobilnych. Omówione zostaną problemy, które można napotkać podczas wykonywania takich pomiarów, oraz zweryfikowane przez autora metody ich rozwiązywania. Opublikowane wyniki prac z udziałem autora związanych z poniższą tematyką są zaprezentowane w kilku artykułach naukowych [378, 382, 483, 576, 582–586].

4.1. Historia badań stężenia metanu na Górnym Śląsku

Pierwsze mobilne badania metanu wykonane przez autora przeprowadzono w latach 90. XX wieku z wykorzystaniem analizatora GasCorder firmy MSA (us.msasafety.com), obecnie już nieprodukowanego, wypartego przez analizatory pelistorowe (rozdz. 2). Urządzenie to było w istocie autonomicznym detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Zawierało pojemniki na wodór i powietrze syntetyczne, detektor FID, pompkę do zasysania powietrza, elektrometr oraz komputer do obrazowania sygnału. Sygnał pomiarowy pochodził od wszystkich gazów, na które czuły jest detektor FID – wszystkie lotne związki organiczne mogły powodować wzrost sygnału, dlatego też podczas pomiarów pobierano próbki gazów do strzykawk gazoszczelnych i po powrocie do laboratorium analizowano zawartość metanu w zebranych powietrzu za pomocą chromatografu gazowego (rozdz. 2). Analizator umieszczany był wewnątrz samochodu osobowego lub zabierany w teren w rękach, na co pozwalały niewielkie gabaryty i waga sprzętu. Następnie porównywano sygnał GasCordera do wyników analiz chromatograficznych stężenia metanu w powietrzu zebranym w strzykawkach. Takie rozwiązanie nie gwarantowało poprawności prowadzonych badań ze względu na to, że GasCorder wykrywa także inne związki organiczne, w szczególności inne węglowodory. Ich stężenie w atmosferze jest zdecydowanie niższe niż stężenie metanu, jednakże mogło wpływać na całkowity sygnał rejestrowany przez to urządzenie. Analizator nie wymagał dużej mocy zasilania i mógł być podpięty do gniazda zapalniczki samochodowej. Pomiary

były prowadzone na terenie Małopolski, Górnego Śląska, Opolszczyzny i okazjonalnie także na Dolnym Śląsku. Dokonywano ich głównie w czasie przejazdu na trasie Kraków – Wrocław – Kraków wzdłuż autostrady A4. Okresowo wykonywano przejazdy wokół kopalni węgla kamiennego i w pobliżu szybów wentylacyjnych. Podniesione stężenie metanu było zwykle rejestrowane w rejonie Jaworzna i utrzymywało się do granic Gliwic. Stężenie CH_4 zależało od miejsca i czasu prowadzonych pomiarów i bardzo wyraźnie zarysowany był dobowy schemat przebiegu zmian stężenia (rys. 4.1). Najwyższe wartości były obserwowane w godzinach porannych, podczas występowania nocnej warstwy inwersyjnej. Stężenie metanu na dużym obszarze Śląska wynosiło około 3 ppm, wzrastając nawet do 12 ppm. Quasi-homogenicznie wzbogacona warstwa nocna w godzinach południowych ulegała wymieszaniu z atmosferą swobodną dzięki procesom porywania (ang. *entrainment*), powodując chwilowe podnoszenie się stężenia metanu w trakcie przejazdu przez smugi gazu transportowanego ze źródeł znajdujących się w pobliżu trasy przejazdu samochodu pomiarowego. Maksymalne wartości rejestrowanych stężeń były w dalszym ciągu wysokie, jednakże wartość średnia stężenia dla obszaru Śląska była zdecydowanie niższa i pozostawała poniżej poziomu 2 ppm.



Rys. 4.1. Przebieg zmian stężenia metanu zarejestrowany w trakcie przejazdu samochodem na trasie Kraków – Wrocław – Kraków 12.07.1991 roku. Romby oznaczają dane dostarczone przez analizator GasCorder firmy MSA. Strzałką zaznaczono wyniki analiz na terenie Górnego Śląska. Kwadraty reprezentują wyniki analiz powietrza zebranego do strzykawek podczas postoju w drodze powrotnej do Krakowa (pary strzykawek). Linia pomarańczowa odpowiada wynikom zebranym za pomocą chromatografu w Krakowie (AGH), a linia niebieska jest wytyczona przez stężenia metanu zmierzone na Kasprowym Wierchu (KASLAB)

W ramach badań wykonano wiele przejazdów samochodem po Śląsku w latach 1991–2005, jednak nigdy nie dokonano porównania uzyskanych wyników z wartościami modelowanymi z poszczególnych źródeł ani też nie dokonano modelowania

odwrotnego (inwersyjnego) pozwalającego na określenie wielkości emisji w tamtym czasie. Przejazdy nie były nakierowane na wykrywanie pojedynczych smug, a jedynie na ocenę poziomu stężenia metanu. Wpływ na niego mogą mieć inne źródła związane z procesami górnictwami [25, 117], a także nieszczelności sieci gazowych [587, 588], składowiska odpadów na danym terenie [589, 590] i źródła naturalne [35]. Ponieważ zauważono istnienie korelacji pomiędzy natężeniem ruchu na drogach a wysokością rejestrowanego stężenia, od roku 2000 samochód był wyposażony także w dużą lodówkę wypełnioną suchym lodem (temperatura -78°C) pozwalającą na umieszczenie w niej pułapek kriogenicznych na cięższe węglowodory. Etan pozostaje w stanie gazowym do -88°C , zatem pułapka kriogeniczna nie mogła go zatrzymać. Podobnie jest w przypadku etylenu i acetyleny. Zawartość cięższych węglowodorów (głównie propanu i butanu) uwalnianych przez jadące samochody i mijane instalacje LPG była jednak w ten sposób ograniczana praktycznie do niewykrywalnego poziomu. Stężenia atmosferyczne etanu w swobodnej atmosferze wynosiły około 25 ppt [591], chociaż większości antropogenicznych emisji metanu towarzyszy także uwolnienie mniejszych ilości etanu [592, 593]. W przypadku węgla kamiennego ilości uwalnianego etanu nie są istotne dla poprawności prowadzenia pomiarów emisji metanu [594, 595], jednak niewielkie ilości nienasyconych węglowodorów związanych z kontaktem węgla i powietrza atmosferycznego mogą być obecne w szybach wentylacyjnych [594, 596].

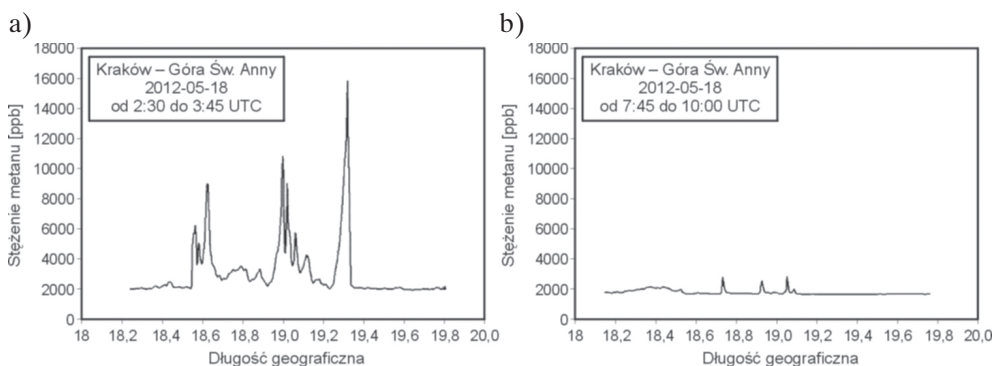
Potrzeba monitoringu metanu oraz dostępu do odpowiednich części elektronicznych i optycznych sprawiła, że firmy zajmujące się produkcją analizatorów gazów śladowych (SO_x , NO_x , CO) wprowadziły na rynek analizatory wyposażone w detektor FID. Mogły one służyć także do badań stężenia metanu. Analizator APHA-370 firmy Horiba jest współczesnym odpowiednikiem instrumentu GasCorder. Od 2012 roku autor wykonywał przejazdy w okolicach szybów wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego samochodem wyposażonym w analizator CRDS Picarro 2101-i (rys. 4.2). Był on zasilany z inwertera podłączonego do dodatkowego akumulatora pozwalającego na kilkugodzinną pracę analizatora. Celem tych przejazdów było przede wszystkim wykrycie pojedynczych smug metanu na powierzchni terenu oraz scharakteryzowanie składu izotopowego metanu potwierdzającego pochodzenie smugi [582, 597]. Pomiary izotopowe były prowadzone na próbkach zbieranych podczas postojów samochodu w miejscach wykrytych smug metanowych. próbki powietrza w szklanych kuwetach i w tedlarowych workach były pobierane i wysyłane do laboratorium izotopowego RHUL w Londynie. Skład izotopowy metanu z polskich pokładów węgla kamiennego ma sygnaturę izotopową zbliżoną do sygnatury metanu atmosferycznego [576], a nawet przesuniętą w stronę sygnatury izotopów lekkich, co wiąże się z aktywnością mikrobiologiczną w historii transformacji polskich złóż [598, 599]. Wykorzystanie analizatora laserowego jest korzystniejsze ze względu na jego wysoką czułość i precyzję pomiarów stężenia metanu.



Rys. 4.2. Analizator CRDS w bagażniku samochodu osobowego wraz z systemem zasilania i ładowania akumulatorów. Po lewej stronie leży niewielki analizator TDLAS otwartej ścieżki (pomarańczowa część) używany podczas pomiarów terenowych

Oprócz zalet, wykorzystanie analizatora w badaniach mobilnych było obarczone pewnymi niedoskonałościami. Jednym z problemów była długość uśredniania sygnału laserowego przez analizator powodująca duże odstępy pomiędzy poszczególnymi wynikami pomiaru dochodzące do 5 s, a przy wyższych stężeniach dwutlenku węgla nawet do 10 s. Samochód poruszający się z prędkością 60 km/godz. pokonuje w ciągu 5 s około 83 m, co oznacza, że układ pomiarowy przy takiej prędkości może „nie zauważyć” smugi metanowej o mniejszych rozmiarach. Badania składu izotopowego metanu podczas jazdy z wykorzystaniem analizatora CRDS Picarro G2201-i są bardzo wymagające. Jeżeli smuga metanu nie jest szersza niż 100 m, a wyniki nie są rzetelne ze względu na wysoką niepewność pomiaru składu izotopowego, to nie można otrzymać wiarygodnej sygnatury izotopowej źródła smugi metanowej. Aby osiągnąć precyzję pomiaru $d^{13}\text{CH}_4$ wynoszącą 1%, należy uśredniać pomiar przynajmniej przez 20 s, a stężenie metanu powinno być wyższe niż 10 ppm. W praktyce zatem jest to możliwe tylko przy bardzo silnych źródłach znajdujących się w znacznej odległości od pojazdu, kiedy smuga ma szerokość ponad 200 m. Rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie instalacji typu aircore, która po przejechaniu przez smugę metanu pozwala na jej powtórny pomiar przez znacznie

dłuższy czas [483, 557]. System ten, pierwotnie zaprojektowany na potrzeby badań górnej troposfery i stratosfery, może być stosowany także w samochodach [169, 600], poprawiając precyzję oznaczenia składu izotopowego źródła metanu. Znacznie podniesione stężenie metanu może być związane ze źródłem powierzchniowym, jakim jest składowisko odpadów znajdujące się w niewielkiej odległości od szybów kopalni węgla kamiennego. Taki przypadek jest zilustrowany na rysunku 4.3, gdzie obserwujemy wzrost stężenia metanu na długości geograficznej 19,3°E. Jest to wynik uwalniania się metanu ze składowiska odpadów Balin. Smuga metanu jest widoczna na dystansie 10 km i rozciąga się na wschód, zgodnie z kierunkiem spływu katabatycznego powietrza. Skład izotopowy może być w przypadku takich źródeł dodatkową informacją potwierdzającą pochodzenie smugi metanu. Przy pomiarach w nieznanym terenie zdecydowanie należy starać się dokonywać pomiarów składu izotopowego, stężenia innych węglowodorów lub pobierać próbki do dowolnych pojemników.



Rys. 4.3. Przykładowe wyniki stężenia metanu zanotowane w maju 2012 roku podczas przejazdu samochodem wyposażonym w analizator CRDS na trasie: a) Kraków – Góra Świętej Anny; b) Góra Świętej Anny – Kraków

Drugim poważnym problemem przy pomiarach mobilnych na platformie samochodowej jest opóźnienie pomiędzy przejazdem przez smugę metanu i rejestracją podwyższonego stężenia, związane z czasem, jaki zasysane powietrze spędza w rurkach, zanim dotrze do wnęki optycznej analizatora. W przypadku wykorzystywanych modeli analizatorów CRDS firmy Picarro (G2101-i, G2201-i) są to czasy rzędu 45 s. Wyznacza się je eksperymentalnie przed każdym przejazdem, podając do wlotu powietrza wysokie stężenie CO₂, zwykle dmuchając w kierunku wlotu. Następnie przy łączeniu danych z urządzenia GPS oraz analizatora metanu należy wziąć ten czas pod uwagę. Opóźnienie to utrudnia interpretację odczytów stężenia przez osobę kierującą pojazdem. Pojawiający się sygnał smugi metanowej oznacza, że minęliśmy smugę 750 m wcześniej. Dlatego w badaniach mobilnych bardziej wskazane jest stosowanie modelu analizatora CRDS ze zwiększoną częstością odczytu stężenia i wysokim przepływem gazu przez

układ pomiarowy (np. G2311-f lub G2401-m). Można też stosować dodatkową pompkę wymuszającą wysoki przepływ przez rurki doprowadzające powietrze do wlotu analizatora, jednakże czas retencji powietrza w tych rurkach jest niewielki ze względu na ich małą objętość wewnętrzną. Typowy układ doprowadzający powietrze ma długość około 4 m i średnicę wewnętrzną rurki około 2 mm, co daje objętość wewnętrzną 12 ml. Przy przepływie ustalonym na 30 ml/min otrzymamy czas retencji powietrza w rurce wynoszący 25 s. Stosując dodatkową pompkę i rurkę o nieco większej średnicy wewnętrznej (w celu zmniejszenia oporu pneumatycznego rurki), można ten czas skrócić nawet do kilku sekund. Pozostały czas opóźnienia sygnału (20 s) jest związany z konstrukcją analizatora i nie mógł być wyeliminowany w stosowanych modelach analizatorów CRDS bez ingerencji w ustawienia serwisowe niedostępne z poziomu użytkownika sprzętu. Wykorzystanie innych analizatorów może dawać przewagę w tym przypadku. Analizator OA-ICOS firmy ABB, model M-GGA-918 ma znacznie większy przepływ powietrza przez wnękę optyczną wymuszany przez wbudowaną pompkę. Czas opóźnienia w tym przypadku wynosił jedynie 6 s. Odpowiadająca mu odległość pokonana z prędkością 60 km/godz. wynosi już tylko 100 m. Z punktu widzenia kierowcy dawało to znacznie większe możliwości przypisania smugi metanowej do jej źródła już podczas wykonywanych pomiarów. Analizator potrafi przetwarzać widma z czasem uśredniania pozwalającym na uzyskiwanie wyników stężenia z rozdzielczością czasową na poziomie 0,2 s, co umożliwia rozdzielczość przestrzenną na poziomie 3 m. Zwykle w pobliżu źródeł samochodów porusza się z mniejszą prędkością. Utrzymując prędkość 20 km/godz. podczas przejazdów, zwiększamy rozdzielczość przestrzenną pomiarów do 1 m. Tak duża rozdzielczość przestrzenna pozwala na zastosowanie najprostszej metodyki szacowania wielkości emisji metanu ze źródeł punktowych, jaką jest screening, czyli pomiary przesiewowe.

4.2. Badania nieszczelności sieci dystrybucji gazu ziemnego metodą przesiewową (screening)

Badania przesiewowe (ang. *screening*) mogą być prowadzone w rejonie ze znaną lokalizacją potencjalnych źródeł metanu lub na obszarach o nieznanym rozkładzie emisji. Autor miał do czynienia z oboma sytuacjami podczas badania nieszczelności sieci dystrybucji gazu ziemnego, składającej się z wielu rozproszonych źródeł oraz grupy stacji redukcyjno-pomiarowych (źródeł punktowych). W przypadku znanej lokalizacji stacji gazowych samochodów wyposażony w analizator przejeżdża w wyznaczonej odległości od potencjalnego źródła. Pozwala to na weryfikację właściwych warunków turbulencji i dyspersji w warstwie granicznej dzięki porównaniu szerokości smugi wyznaczonej

modelowo (równania (3.22) i (3.25)) i zmierzonej podczas przejazdu. Wpływa to na zmniejszenie niepewności oznaczenia ilościowego szybkości uwalniania metanu z danego elementu infrastruktury gazowej wyznaczonego za pomocą równania (3.25). W badaniach znacznie częściej identyfikowano wzbogacenie powietrza w metan bez danych dotyczących miejsca jego uwalniania. W takim przypadku otrzymane przy zastosowaniu równania (3.25) wyniki należy traktować wskaźnikowo – w szczególnych przypadkach do określenia niepewności można wykorzystać metody statystycznej estymacji.

Badania takie były wykonywane przez autora np. w ramach projektu zleconego przez UNEP (United Nations Environment Programme – jednostka ONZ finansująca projekty środowiskowe, działająca w ramach ONZ w USA [601] i Europie). W trakcie projektu pomiary były wykonywane równolegle w dwunastu miastach Europy oraz w kanadyjskim mieście Toronto. We wszystkich tych punktach analizatory przewożone samochodami osobowymi wykonywały ciągłe pomiary stężenia metanu. Następnie w zbiorach danych wyszukiwano ślady przejazdu przez smugi metanu i określano amplitudę zmian stężenia metanu do nich przypisaną. Korzystając z empirycznie wyprowadzonego wzoru, można było określić wielkość uwolnienia związanego ze smugą [601, 602]. Alternatywną metodą jest zastosowanie modelowania dyspersyjnego lub lagrange’owskiego, jednakże wymagają one oceny odległości od źródła, która nie była znana. Przy nieokreślonej lokalizacji nieszczelności instalacji gazowej modelowanie nie jest wykorzystywane. Empirycznie wyznaczono możliwą zależność pomiędzy wartością obserwowanego stężenia w smudze metanu a wydatkiem emisji z poszczególnych źródeł punktowych metanu. Pierwsze literaturowe doniesienia bazujące na pomiarach mobilnych wykonywanych w USA i późniejszej weryfikacji bezpośredniej pozwoliły ilościowo określić wielkość uwolnienia za pomocą zależności empirycznej [588]:

$$\log_{10} Q = 0,1178 + 0,08267 \cdot C_{\text{CH}_4} - 0,005175 \cdot A + 0,08626 \cdot K_u \quad (4.1)$$

gdzie:

- Q – wielkość szybkości uwalniania metanu,
- C_{CH_4} – maksymalna wartość amplitudy zmian stężenia metanu zmierzonego w przeciętej smudze,
- A – powierzchnia pola pod wykresem zmian stężenia w funkcji odległości,
- K_u – stosunek powierzchni A do sygnału C_{CH_4} oznaczony jest literą K z indeksem u ze względu na jego interpretację podobną do kurtozy rozkładu.

Odpowiednie wymiary stałych są tak dobrane, aby równanie było poprawne pod względem zgodności jednostek. Ponieważ w przypadku dobrze dopasowanych funkcji Gaussa, czyli przy małej deformacji pików stężenia, istnieje zależność pomiędzy powierzchnią i wysokością krzywej, to wszystkie trzy zmienne występujące w równaniu (4.1)

można powiązać liniowymi zależnościami uwzględniającymi wielkość odchylenia standardowego σ krzywej Gaussa. Równanie to można przekształcić do postaci:

$$Q = \exp\left(-2,3026 \cdot \ln\left[0,1178 + 0,08267 \cdot C_{\text{CH}_4} - 0,0129718 \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot \sigma + 0,2162218 \cdot \sigma\right]\right) \quad (4.2)$$

w której C_{CH_4} oznacza amplitudę stężenia metanu w smudze o odchyleniu standardowym równym σ . Równanie jest wyrażone w jednostce ppm. Zgodnie z opisaną przez von Fischera i współautorów [588] metodyką wzór (4.1) wykorzystuje się pod warunkiem wzrostu stężenia metanu do co najmniej 110% wartości tła, zwykle wynoszącego około 2 ppm. W takim przypadku przy stężeniu na poziomie 2,2 ppm można wykorzystać wzór (4.2) do ilościowego określenia uwolnienia metanu. Przy założeniu szerokości smugi (4σ) wynoszącej 4 m można wyliczyć, że najmniejszy wykrywalny wydatek uwalniania wynosi wówczas około 100 g/godz. (lub około 0,8 t CH_4 na rok). Zatem metoda ta ma także zastosowanie do relatywnie dużych źródeł metanu. Jednak przy bardzo szerokich smugach metanu równanie (4.2) nie nadaje się do zastosowania. Autorzy pracy [588] argumentowali, że równanie (4.2) ma zastosowanie w badaniach, w których pomiary były dokonywane z mobilnych platform w pojazdach pozostających w czasie przejazdów w odległości od źródeł nie większych niż 20 m. Autor potwierdził ten warunek eksperymentalnie podczas testów kontrolowanego uwalniania. Stosowanie tego równania dla odległości między platformą mobilną a źródłem większej niż 20 m znacznie zaniżało obliczaną emisję.

Dla $x < 20$ m wartość parametru σ może wskazywać na odległość pomiędzy punktem pomiaru a źródłem. Zwykle samochody pomiarowe są wyposażone w wiatromierz ultradźwiękowy [383, 603], zatem jest określony kierunek, z którego pochodzi sygnał metanu. W połączeniu z identyfikacją położenia pojazdu za pomocą urządzeń GPS daje to możliwość ustalenia wstępnej pozycji źródła metanu. W przypadku pomiarów wykonanych podczas kontrolowanego uwalniania metanu (rozdz. 3) zmieniono współczynniki we wzorze (4.2), tak aby obliczone wartości były najbardziej zbliżone do ustalonych podczas uwalniania metanu. Równanie przyjęło postać:

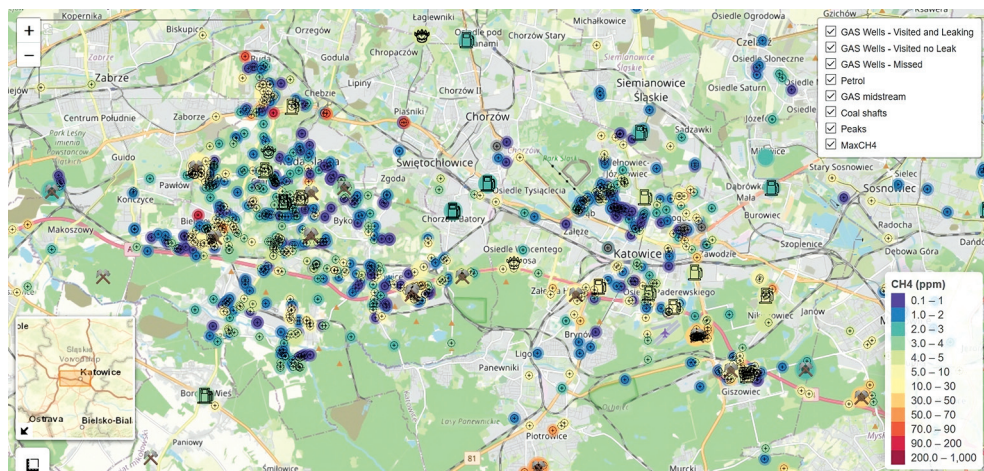
$$Q = \exp\left(-2,3026 \cdot \ln\left[0,52 + 0,08267 \cdot C_{\text{CH}_4} - 0,0129718 \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot \sigma + 0,0518 \cdot \sigma\right]\right) \quad (4.3)$$

Autor nie używał tego równania podczas prowadzonych analiz. Alternatywnie można zastosować równanie (4.4), zaprezentowane w pracy Wellera i współautorów [604], opisującej udostępniony przez autorów algorytm do identyfikacji i estymacji wielkości wycieków z sieci gazu ziemnego w USA:

$$Q = \exp\left(\frac{\ln\left[C_{\text{CH}_4}\right] + 0,988}{0,817}\right) \quad (4.4)$$

Podobnie jak w równaniu (4.1) także i tu C_{CH_4} oznacza średnią amplitudę stężenia w zarejestrowanej smudze metanu wyrażoną w jednostce ppm, a Q jest szybkością uwolnienia [604] wyrażoną w decymetrach sześciennych na minutę. W tym wzorze nie występuje najmniejsza wartość amplitudy stężenia, dla której estymowana jest szybkość uwalniania. Wzory (4.3) i (4.4) nie są tożsame, estymowany wynik uzyskany po zastosowaniu równania (4.3) silnie zależy od szerokości smugi. Oba równania zostały wyprowadzone na drodze eksperymentalnej na podstawie pomiarów wykonanych w sytuacji, kiedy znana była szybkość uwalniania metanu zmierzona w innych badaniach bezpośrednich, w tym podczas eksperymentu kontrolowanego uwalniania wykonanego w USA [601, 604]. Eksperyment powtórzono w Toronto w dwóch lokalizacjach, uwalniając metan na terenie parkingu lub w skrajni drogi. Wyniki otrzymane na podstawie równania (4.4) zaniżały wartość otrzymanej szybkości uwalniania na terenie zabudowanym, a dobrze oddawały wartości zmierzone bezpośrednio w przypadku otwartej przestrzeni (parkingu). Badania przeprowadzone przez autora zarówno na dużych placach parkingowych, jak i w zwartej zabudowie nie potwierdzają wcześniejszych wniosków. Podczas testów kontrolowanego uwalniania stosowanie tej funkcji skutkowało otrzymaniem dwukrotnie wyższych wyników niż wynosiły wartości rzeczywiste szybkości uwalniania metanu. Wyniki uzyskane dla niewielkich odległości pomiędzy źródłem a analizatorem zawyżają wielkość emisji. Dla większych odległości natomiast otrzymano wartość znacznie zaniżoną. Podczas gdy receptor zbliża się do miejsca uwalniania metanu, stężenie rośnie gwałtownie. Funkcję (4.4) można wykorzystywać dla odległości 30–50 m w terenie odsłoniętym i 20–45 m przy przejazdach w centrum małych miast o niskiej zabudowie, gdzie smugi metanu są znacznie szersze i stężenie szybciej spada. Autor nie testował tego podejścia do obliczania emisji metanu wewnątrz obszarów miejskich o wysokiej, zwartej zabudowie. W założeniu powyższe równania można stosować jedynie w badaniach prowadzonych w ciągu dnia i przy słonecznej pogodzie oraz prędkościach wiatru nieprzekraczających 6 m/s. Smugi nie może także „przecinać” trajektoria pojazdu pomiarowego w dużej odległości od silnego źródła. Łatwo zauważyć, że użycie wzoru (4.3) w przypadku stężeń zarejestrowanych w trakcie przejazdu nocnego, którego wyniki są zaprezentowane na rysunku 4.3, otrzymalibyśmy wielkości emisji metanu na poziomie 3500 g/godz., podczas gdy w trakcie dnia emisja spadłaby do wartości 150 g/godz. Wzór (4.4) możemy stosować jedynie w przypadku obliczeń emisji ze źródeł przy powierzchni terenu. Czyni go to szczególnie użytecznym w obszarach zabudowanych, do wstępnej ilościowej analizy emisji związanej z nieszczelnością sieci gazowych [602, 604]. Autor nie zdecydował się na zastosowanie go do określenia wielkości emisji metanu z instalacji gazu ziemnego na terenie Górnego Śląska przedstawionej w niniejszej pracy. Był używany przez konsorcja naukowe w projektach opierających się na badaniach prowadzonych na obszarach wydobywania ropy i gazu ziemnego w Polsce, Rumunii [383], Francji [605], Zjednoczonych Emiratach Arabskich i Omanie.

Dane uzyskane dla Górnego Śląska były zbierane w trakcie dnia podczas przejazdów zwykle trwających od trzech do sześciu godzin, pomiędzy 11:00 i 17:00. Okres ten został wybrany ze względu na powtarzalność warunków konwekcji podczas przejazdów, ułatwiającą interpretację wyników. Samochód pomiarowy był wyposażony w anemometr ultradźwiękowy 2D, dzięki czemu można było dodatkowo wykorzystywać dane o kierunku i prędkości wiatru podczas pomiarów. Zaobserwowane amplitudy zmian stężenia CH_4 (rys. 4.4) były przeliczane na szybkość uwalniania metanu z nieuszczelnności instalacji gazowych z wykorzystaniem równania (3.25).



Rys. 4.4. Centralna część aglomeracji górnośląskiej z naniesionymi oznaczeniami wskazującymi wykrycie smug gaussowskich metanu na tym terenie, sporządzona w trakcie przejazdów wykonanych w dniach 1–14.06.2018.

Mapa w tle pochodzi z serwisu OpenStreetMap

Do oszacowania szybkości uwalniania metanu autor stosował także wypracowaną przez siebie metodę półilościową opartą na modelu dyspersji Gaussa w uproszczonej postaci (wzór (3.25)). Wykorzystuje ona równanie zależności stężenia metanu C w smudze (równanie (3.22)) od szybkości uwalniania Q . Do zarejestrowanego sygnału zmian stężenia metanu od położenia analizatora (pojazdu) dopasowywana jest funkcja rozkładu przestrzennego Gaussa w postaci:

$$C(x = x_0, y, z = 0) = C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.5)$$

gdzie $C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}}$ jest amplitudą sygnału stężenia metanu w smudze, natomiast σ jest dopasowywanym parametrem związanym z szerokością smugi. Na podstawie kierunku wia-

tru mierzonego podczas pomiarów następuje korekta szerokości σ ze względu na kąt α , pod którym trajektoria analizatora przecina smugę:

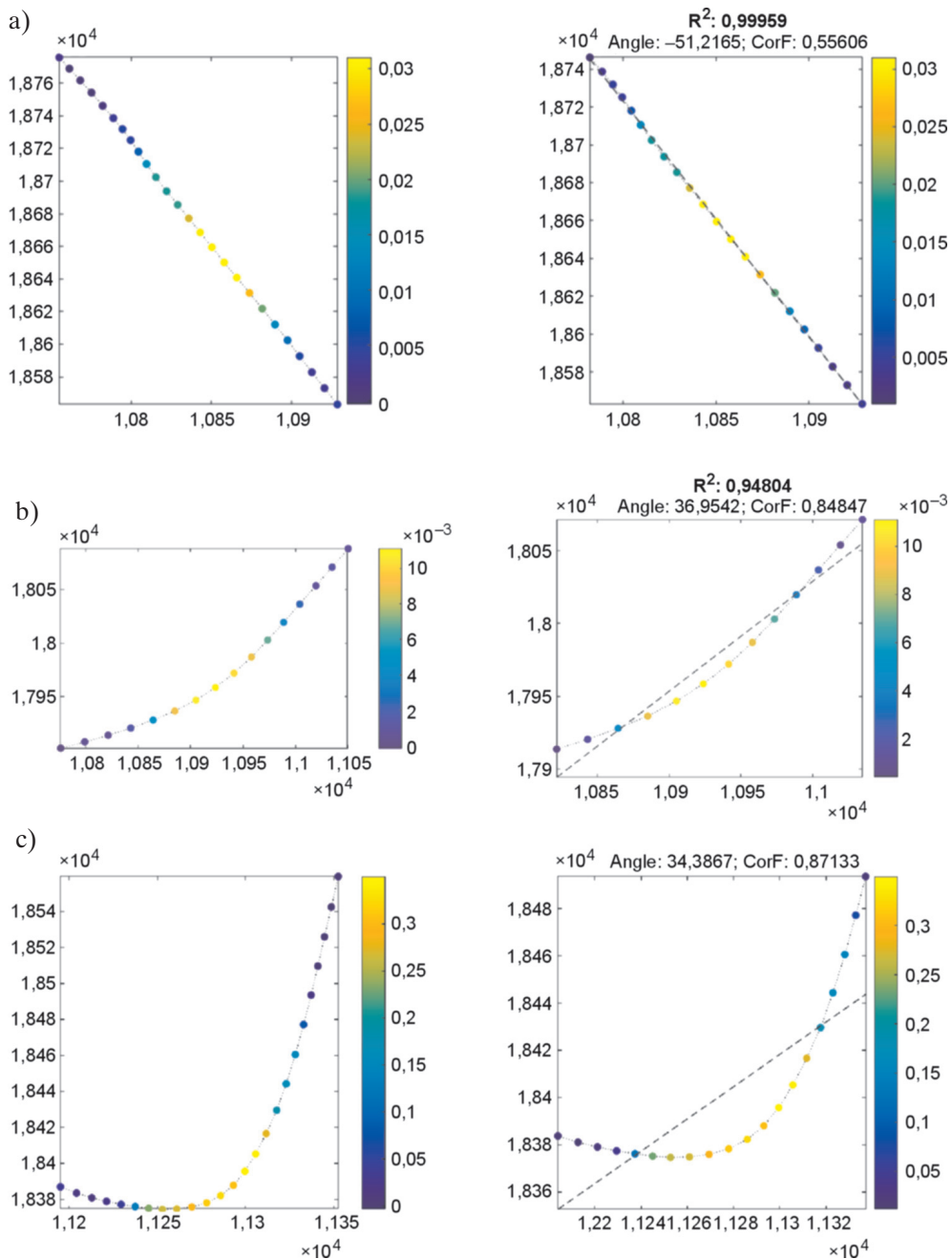
$$\sigma_{\text{corr}} = \sigma \sin \alpha \quad (4.6)$$

gdzie σ_{corr} jest zrzutowanym parametrem określającym rzeczywistą szerokość smugi. Przy przejazdach samochodem zwykle nie ma możliwości przecinania smugi pod kątem prostym. Poprawka na szerokość smugi może być bardzo istotna, szczególnie jeśli analizator poruszał się wzdłuż linii wiatru. W takim przypadku nie ma możliwości stosowania metody przesiewowej. Można jednak dopasować krzywą będącą zależnością $C(x)$. Istnieje także możliwość, że samochód wykonywał skręt w czasie przecinania smugi metanu. W takim przypadku do przestrzennego rozkładu punktów pomiaru dopasowywano linię prostą. Decyzja o wykorzystaniu wyników pomiaru do obliczeń szybkości uwalniania metanu była podejmowana na podstawie współczynnika korelacji. Przyjęto arbitralnie warunek $R^2 > 0,81$ determinujący zastosowanie metody przesiewowej do analizy piku metanowego zarejestrowanego na zakręcie. Przykładowe dopasowania prostych do trasy przejazdu zostały zilustrowane na rysunku 4.5. W pierwszym przypadku kwadrat współczynnika dopasowania jest na poziomie wyższym niż 0,99, w drugim wynosi 0,95, choć skręt jest zauważalny. W trzecim przypadku, w trakcie pomiarów samochód wykonał skręt o 90° i współczynnik R^2 wynosił 0,59. Jest to sytuacja, która uniemożliwia zastosowanie metody przesiewowej. Zwykle w takich przypadkach analiza opierałaby się tylko na fragmencie smugi.

Wielkość skorygowanego odchylenia standardowego smugi σ_{corr} możemy utożsamiać z σ_y w równaniu (3.25). Znając prędkość wiatru u , szacujemy odległość od źródła uwalniającego metan na podstawie wzoru (3.26). Jest to powszechnie stosowana procedura dla takiego zestawu danych [606]. Parametr σ_z otrzymujemy po zastosowaniu równania Briggsa [526] (wzór (3.18)) albo przybliżenia opartego na skali prędkości konwekcji (wzór (3.26)). Następnie można zastosować równanie (3.25) do obliczenia szybkości uwalniania metanu Q , które dla środka smugi ($y = 0$) przyjmuje bardzo wygodną do obliczeń postać:

$$Q = 2\pi u \sigma_{\text{corr}} \sigma_z C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \quad (4.7)$$

Co prawda, jest to równanie wymagające uśrednienia wyników pomiaru stężenia przez wielokrotny przejazd w poprzek smugi zgodnie z założeniem równania dyspersyjnego dla warunków dyfuzji wirowej, jednakże ze względu na prawo zachowania masy można z niego korzystać także w przypadku pojedynczego przejazdu przez smugę.



Rys. 4.5. Różne przypadki dopasowania prostej do trajektorii przejazdu na podstawie danych zarejestrowanych podczas kampanii pomiarowej na Śląsku 2.06.2018: (a, b) przypadki zaakceptowane do dalszej analizy ($R^2 > 0,81$); (c) przypadek odrzucony do wyznaczania szybkości uwalniania ($R^2 < 0,81$)

W uśrednianiu wartości stężenia metanu w smudze bierze się pod uwagę dwa podstawowe procesy związane z dyfuzją wirową: dyspersję względną (ang. *relative dispersion*) oraz meandrowanie smugi (ang. *meandering*) [607, 608]. Pierwszy proces jest związany z wielkością wirów porównywalną lub mniejszą niż wielkość $4\sigma_y$, wyznaczona dla smugi metanu, drugi bierze pod uwagę wiry o rozmiarach większych niż przekrój poprzeczny smugi. W zastosowaniu równania (4.7) do określenia wielkości emisji metanu w niewielkich odległościach od źródła znajdującego się na powierzchni terenu istotne jest określenie szerokości pojedynczej smugi w stosunku do wartości szerokości $4\sigma_y$ dla smugi uśrednionej. Przy pomiarach wielokrotnych bierze się pod uwagę zmienność (fluktuacje) kierunku wiatru związaną z największymi wirami. Maksymalne stężenie metanu w centrum pojedynczej smugi jest zwykle znacznie wyższe niż w przypadku smugi uśrednionej. Zatem przy pomiarach pozyskanych w czasie jednego przejazdu przez smugę metanu należy wziąć pod uwagę możliwe odstępstwo parametrów mierzonych od parametrów dla smugi idealnej. Problem ten został szczegółowo opisany w literaturze naukowej związanej z badaniami odorów [609, 610]. Najprostsze podejście zakłada, że chwilowa wartość jest czterokrotnie większa niż wartość średnia [611]. Jednak najpopularniejszym rozwiązaniem jest zastosowanie podejścia „stężenia w pikie do wartości średniej” (ang. *peak to mean*) [610, 612]. Zakłada ono, że w przypadku pomiaru chwilowego stężenia składnika wydostającego się z odległego źródła stosunek amplitudy zarejestrowanego sygnału $C_{maks.}$ do wartości średniej wyznaczonej podczas dłużej trwających pomiarów $C_{\text{sr.}}$ może być przedstawiony jako funkcja stosunku czasów prowadzonych pomiarów stężenia w danym miejscu:

$$\frac{C_{maks.}}{C_{\text{sr.}}} = \left(\frac{t_{maks.}}{t_{\text{sr.}}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

gdzie:

$t_{maks.}$ – czas krótkotrwałych pomiarów (także pomiar pojedynczy);

$t_{\text{sr.}}$ – czas uśredniania pomiarów, które trwają dłużej; dla niektórych stanów równowagi atmosfery lub dla różnej klasy szorstkości terenu wykładnik może być inny [610, 613] niż $-0,5$; w przypadku stabilności absolutnej w dolnej troposferze wartość wykładnika może wynieść jedynie $-0,18$, podczas gdy przy warunkach wzmózonej konwekcji aproksymuje się go wartością $-0,68$ [613].

Istnieją także prace wprowadzające rozkład przestrzenny stosunku chwilowego i średniego stężenia [614, 615], jednakże najbardziej istotna dla metody przesiewowej jest wartość w środku smugi.

$$C_{\text{sr.}} = C_{maks.} \left(\frac{t_{maks.}}{t_{\text{sr.}}} \right)^{\frac{1}{2}} \equiv C_{maks.} \left(\frac{4\sigma_{\text{corr}}}{Vt_{\text{sr.}}} \right)^p \quad (4.9)$$

Jako V przyjmujemy prędkość samochodu wyrażoną w jednostce zgodnej z $\sigma_{\text{corr}}/t_{\text{sr}}$. Wykładnik $p = 0,55$ można zastosować za pracą Beychoka [616], zakładając bliską odległość receptora od źródła. Biorąc pod uwagę, że czas pojedynczego przejazdu przez smugę o rozciągłości 100 m ($\sigma_{\text{corr}} = 25$ m) wynosi zwykle około 10 s oraz przy założeniu 10-minutowego uśredniania uwzględnionego w modelu dyspersyjnym, dla którego można stosować równanie (4.7), otrzymujemy wzór:

$$C_{\text{sr}} \equiv C_{\text{maks.}} \cdot 0,1 \quad (4.10)$$

Pomiary szybkości uwalniania metanu wykonywane metodami OTM33A oraz IGM w trakcie eksperymentów znacznikowych (rozdz. 3) potwierdzają możliwość stosowania równania (4.10). Jednak w przypadku danych o lokalizacji pomiarów, otrzymanych z urządzeń GPS, można raczej stosować wzór (4.7). Podczas pomiarów prowadzonych w godzinach rannych i wieczornych w równaniu (4.9) należy wykorzystać wartość wykładnika wynoszącą 0,3, stosowaną dla klas stabilności Pasquilla [616] od D do F. Znając odległość pomiędzy analizatorem a źródłem metanu oraz klasyfikując stan równowagi atmosfery, skorzystamy z równania (4.11) do obliczenia szybkości uwalniania metanu ze źródła:

$$Q \equiv 2\pi u \sigma'_y \sigma'_z C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \left(\frac{4\sigma_{\text{corr}}}{V t_{\text{sr}}} \right)^p \quad (4.11)$$

W tym równaniu zostały zastosowane parametry dyspersyjne dla wartości średnich, które są inne niż wartości zmierzone dla chwilowej postaci smugi. Z uwagi na brak uwzględnionego meandrowania, które wymaga dłuższych czasów pomiaru, wartość parametru σ_y będzie także zaniżona w stosunku do wartości średniej σ'_y . Opierając się na bilansie masy danego składnika smugi, można założyć, że relacja wiążąca powierzchnię pod pikiem metanu z szerokością zarejestrowanej smugi będzie zależna jedynie od parametrów procesów dyspersji względnej. Obserwator jest na tyle blisko źródła, że może pominąć w rozważaniach procesy meandrowania przy pojedynczym przecięciu smugi. Dyspersja względna, kontrolowana przez niewielkie wiry o maksymalnej skali porównywalnej z σ_y , jest taka sama w przypadku pomiarów krótkotrwałych i uśrednionych ze względu na niską stałą czasową tego procesu [526, 617]. Badania przeprowadzone na modelach dynamiki przepływu potwierdzają, że różnica pomiędzy średnim a chwilowym rozkładem stężenia metanu w kierunku poprzecznym do rozchodzenia się smugi wynika przede wszystkim z meandrowania smugi [618, 619]. Jest ona na tyle istotna, że tylko pojedynczy przejazd będzie prowadził do znaczącego zaniżenia wartości zarówno parametru σ'_y , jak i parametru σ'_z [620]. Związek σ z czasem uśredniania pomiarów był analizowany już w latach 70. XX wieku przy wyprowadzaniu wzorów na zastosowanie modelu smugi gaussowskiej [621, 622].

Zależność:

$$\sigma_y \sigma_z \sim \tau^p \quad (4.12)$$

w której τ jest czasem prowadzenia pomiarów stężenia, a p jest wartością przyjętą arbitralnie dla konkretnych warunków stabilności atmosfery, została sprawdzona eksperymentalnie na otwartym terenie bez barier zwiększających dyspersję pionową [620]. Jest ona konsekwencją prawa zachowania masy i można ją wykorzystać także w modelu przesiewowym do estymacji szybkości uwalniania metanu ze źródeł punktowych. Parametr σ_y jest wyznaczany eksperymentalnie podczas przejazdów z uwzględnieniem poprawki z równania (4.6). Reprezentując pionową dyspersję σ_z jest wyznaczane na podstawie klasy stabilności Pasquilla dla właściwej odległości pomiędzy źródłem metanu a analizatorem stężenia tego gazu. Istnieje jednak związek pomiędzy wartościami σ_z i σ_y dla poszczególnych warunków stabilności, który można wyprowadzić po przekształceniu równań Briggsa (alternatywnie dla przybliżenia Doury'ego) przedstawionych w rozdziale 3. Przyjmując relację ciągłą między parametrami dyspersji a prędkością wiatru wynikającą z liniowej regresji współczynników σ_z i σ_y dla różnych klas stabilności oraz odpowiadającym im średnim wartościom prędkości wiatru, otrzymamy związek pomiędzy nimi w postaci:

$$\sigma_z = \sigma_{\text{corr}} \left(\frac{\alpha u + \beta}{\gamma u + \delta} \right) \quad (4.13)$$

w której α , β , γ , δ są parametrami zebranymi w tabeli 4.1.

Tabela 4.1

Wartości parametrów we wzorach (4.13) i (4.14). Parametry α , β , γ , δ wynikają z regresji liniowej wielkości σ_z i σ_y w zależności od prędkości wiatru dla klas stabilności Pasquilla A, B, C wykonanej przez autora dla niewielkich odległości (poniżej 100 m) na podstawie danych z prac [526, 621, 622]. Parametry A_m , A_n , m i n dotyczą transportu w „stabilnych” warunkach meteorologicznych odpowiadających klasom stabilności Pasquilla D, E, F przy niewielkich odległościach od źródła (powyżej 16 m, a poniżej 80 m) [528]

Parametr	Wartość
α	-0,024
β	0,229333
γ	-0,022
δ	0,251333
A_m	0,200
A_n	0,405
m	0,500
n	0,859

W przypadku braku informacji o prędkości wiatru należy założyć klasę stabilności odpowiadającą sytuacji zaobserwowanej podczas pomiarów i odpowiadającą jej prędkość wiatru, np. dla klasy A jest to 1,5 m/s, dla B wynosi ona 4 m/s, a dla klasy C przyjmujemy 6,5 m/s. Równanie (4.13) nie ma zastosowania w odniesieniu do pozostałych klas stabilności, szczególnie w przypadku pomiarów nocnych można wykorzystać przybliżenia Doury'ego [623, 624], które prowadzą do zależności nieco przeszacowujących stężenia uwalnianych gazów:

$$\sigma_z = \sigma_{\text{corr}}^{\frac{m}{n}} \left(\frac{A_m}{A_n} \right)^m \quad (4.14)$$

gdzie stałe m , n , A_m , A_n są stabelaryzowane dla poszczególnych klas stabilności [528, 623]. Parametryzacja Doury'ego nie daje rezultatów, które mogłyby być potwierdzone eksperymentalnie [538, 625], jednakże rozbieżności pojawiają się dla niewielkich odległości od źródła. Ma to związek z faktem, że ta parametryzacja powstała z myślą o dyspersji w transporcie dalekiego zasięgu radionuklidów uwalnianych podczas awarii elektrowni jądrowych.

W przypadku pomiarów prowadzonych w porze letniej w ciągu dnia można zatem zastosować wzór:

$$Q \equiv 2\pi u \sigma_{\text{corr}}^2 \left(\frac{\alpha u + \beta}{\gamma u + \delta} \right) C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \quad (4.15)$$

Jeśli pomiary są prowadzone w trakcie występowania inwersji temperatur, równanie przyjmie postać:

$$Q \equiv 2\pi u \sigma_{\text{corr}}^{\frac{m}{n}+1} \left(\frac{A_m}{A_n} \right)^m C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \quad (4.16)$$

Podczas prób kontrolowanego uwolnienia przetestowano także te równania. Wartości szybkości uwalniania metanu otrzymane w wyniku zastosowania wzorów (4.15) oraz (4.16) były najbliższe wynikom uzyskanym metodami bezpośrednimi. Wartości obliczone z wykorzystaniem wzoru (4.15) zostaną użyte w dalszej części opracowania właśnie ze względu na wysoką spójność wyników uzyskanych podczas przejazdów w różnej odległości od pojedynczego źródła. Jeżeli prędkość i kierunek wiatru nie są znane lub są niereprezentatywne dla smugi metanu, można kierować się jakością dopasowania symetrycznego i wykonać korektę szerokości smugi, opierając się na dopasowanej funkcji Gaussa zmodyfikowanej eksponencjalnie (przez parametr eksponenty τ), świadczącej o przecinaniu smugi pod kątem różnym od 90°:

$$C(x = x_0, y, z = 0) = \frac{C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \sigma}{2\tau} \exp \left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{y^2}{\sigma^2} \right) \quad (4.17)$$

Wyznaczona w ten sposób wartość σ odpowiadająca parametrowi σ_y może być wykorzystana do określenia wielkości σ_z za pomocą równania (4.14). Służy ona do oszacowania prędkości wiatru u w wyniku modyfikacji relacji opisanej wzorem (3.26), co można zapisać jako:

$$u = x \frac{0,6w_*}{\sigma_z} \quad (4.18)$$

Współczynnik skali prędkości konwekcji w_* można określić na podstawie szybkiego modelowania (model CLASS – rozdz. 3) stanu atmosfery w warunkach panujących w warstwie granicznej podczas pomiaru [533] lub uzyskać z danych modelowych modeli zaawansowanych takich jak WRF [627–630].

Zatem jeśli nie dysponujemy wartościami prędkości wiatru w miejscu pomiaru stężenia metanu, to w celu oszacowania szybkości uwalniania ze źródła o znanym położeniu można posłużyć się równaniem wyprowadzonym z zależności opisanych w rozdziale 3:

$$Q \cong 1,2\pi x w_* \sigma_y C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \quad (4.19)$$

Po przyjęciu bardzo ogólnych, uśrednionych założeń przedstawionych w rozdziale 3 ($\sigma_y = \sigma_z = 0,16x$, $w_* = 0,9$ m/s) otrzymamy relację:

$$Q \cong 0,5426 x^2 C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \quad (4.20)$$

Zależność (4.20) nie wymaga dopasowania krzywych Gaussa do smugi, ale jest oszacowaniem objętym znacznymi uproszczeniami. Jeśli x nie jest znane, możemy je estymować, korzystając z szerokości napotkanej smugi σ_y i parametrów stabilności atmosfery obliczanych za pomocą przybliżeń wzorów Briggsa dla niewielkich odległości (poniżej 100 m):

$$Q \cong 1,2\pi w_* \phi \sigma_y^2 C_{\text{CH}_4}^{\text{maks.}} \quad (4.21)$$

Parametr ϕ we wzorze (4.21) jest odwrotnością współczynnika Briggsa dla danej klasy stabilności według Pasquilla i wynosi: dla klasy A 4,54, dla klasy B 6,25 i dla klasy C 9. Klasę stabilności musimy określić podczas wykonywania eksperymentów lub odczytać z modelu. Alternatywnie równanie (4.21) można zastąpić równaniem (4.16), wprowadzając wartość prędkości wiatru z dowolnego modelu lub uśredniając wartości z najbliższych punktów pomiarowych. Z tej drugiej możliwości skorzystał autor w obliczeniach szybkości uwalniania metanu ze źródeł punktowych na Górnym Śląsku, ze względu na istniejące stacje pomiarów prędkości wiatru w województwie śląskim.

W badaniach przeprowadzonych w ramach wspomnianego projektu UNEP na Śląsku mapowano pod kątem wykrycia nieuszczelności gazu fragmenty terenu Katowic (rys. 4.6).



Rys. 4.6. Mapa poglądowa z zaznaczonymi wynikami pomiaru stężenia metanu na badanym w trakcie projektów obszarze Katowic wykonana w 2018 roku na zlecenie UNEP. Pomiary wykonano z użyciem analizatora LGR M-GGA-918 z ustawioną 1-sekundową rozdzielczością czasową. Mapa w tle pochodzi z serwisu OpenStreetMap

W tym celu połączono stężenie metanu otrzymane z wykorzystaniem analizatora Picarro G2201-i z położeniem geograficznym pomiaru rejestrowanego za pomocą urządzenia GPS i otrzymano rozkład przestrzenny stężenia metanu. W grupach realizujących projekt w innych miastach Europy opracowano kilka wariantów wykonywanych obliczeń ze względu na fakt, że analizator odczytuje wartość stężenia w innym momencie niż urządzenie pozycjonujące. Przyjęty algorytm może mieć znaczenie dla końcowej interpretacji wyników. Ponieważ sygnał GPS jest uzyskiwany z częstotliwością większą niż 1 Hz, warto wybierać jedynie położenia samochodu w czasie, w którym wykonywany był pomiar stężenia metanu. Przy dopuszczeniu różnicy czasu rejestracji obu typów wartości (położenia i stężenia) o wielkości 0,5 s, położenie odczytu na mapie może się różnić od faktycznego o maksymalnie 10 m. Przy łączeniu danych należy oczywiście uwzględnić czas opóźnienia sygnału związany z transferem powietrza do wnęki optycznej, zwykle wynoszący około 40 s. Najprecyzyjniejszym rozwiązaniem jest interpolacja wartości koordynat położenia i wartości stężenia uzyskanych przy zastosowaniu analizatora LGR M-GGA-918 dla okresów 0,5-sekundowych. W takim przypadku lokalizacja miejsc odczytów stężenia jest określona z dokładnością do 1 m. Ograniczeniem dokładności powiązania danych stężenia i położenia jest niestabilny przepływ gazu generowany przez pompki zasysające powietrze do analizy oraz uśrednianie stężenia w trakcie przepływu powietrza przez wnękę optyczną wewnątrz analizatora, która działa jak objętość „buforowa”. Analizator może wykonywać pomiary stężenia

z częstotliwością do 10 Hz. W praktyce precyzja wyników znacznie spada i pomiary nie są niezależne, a współczynnik autokorelacji zbioru danych wzrasta.

Zastosowanie dowolnego wzoru z wymienionych powyżej prowadzi do oszacowania chwilowej wartości emisji metanu Q , a wybór konkretnego zależy od tego, jakie dodatkowe pomiary były wykonywane podczas przejazdów w okolicy źródeł. Część badań szybkości uwolnienia gazu do atmosfery została określona na podstawie modelowania parametrów dyfuzji wirowej za pomocą modelu CLASS. Podczas części wyjazdów wykorzystano wiatromierz ultradźwiękowy. Końcowy zbiór danych jest wynikiem zastosowania większości przedstawionych powyżej równań. Aby zilustrować ich spójność, autor – stosując odpowiednie równania – porównał wyniki uzyskane z kilku pomiarów przesiewowych z 6.06.2018 i zestawiał je w tabeli 4.2. Wyniki w pierwszych trzech kolumnach odnoszą się do tego samego źródła metanu, ale różnych odległości, w których smuga była rejestrowana (x). Wyniki w ostatnich dwóch kolumnach zostały uzyskane podczas kontrolowanego uwolnienia metanu i są wybrane na podstawie najlepszego dopasowania do uwolnienia rzeczywistego

Tabela 4.2

Porównanie wyników otrzymanych po zastosowaniu metody przesiewowej opartej na równaniach przedstawionych przez autora do obliczenia wydajności emisji metanu z tego samego źródła. Jednostką uwolnienia jest gram na godzinę

	Data i czas zarejestrowanego uwolnienia				
	6.06.2018 13:12	6.06.2018 13:14	6.06.2018 13:17	15.10.2021 kontrolowane uwolnienie	6.09.2021 kontrolowane uwolnienie
Uwolnienie rzeczywiste	b.d.	b.d.	b.d.	303	168
$C_{maks.}$ – dane pomiarowe [ppb]	520	33	120	2800	1960
x – sygnał GPS [m]	21	120	53	35	35
σ_y – dane pomiarowe [m]	3,8	18,5	42	9	8
U – wiatromierz 3D [m/s]	2,92	2,90	2,95	3	3,25
w_* (model CLASS) [m/s]	0,75	0,75	0,75	0,5	0,75
Klasa stabilności	B	B	B	C	B
Wzór (4.3)	17	27	20	29	25
Wzór (4.4)	65	2	11	506	327
Wzór (4.7)	11	16	18	330	182
Wzór (4.11) (CLASS)	10	32	26	452	236
Wzór (4.15)	10	16	17	311	172
Wzór (4.16)	15	11	16	308	179
Wzór (4.19) (CLASS)	29	53	47	428	399
Wzór (4.20)	29	66	47	479	335
Wzór (4.21) (CLASS)	35	66	59	495	593

W interpretacji wyników wielkości emisji metanu podanych w powyższej tabeli powinno się brać pod uwagę charakter pomiarów przesiewowych. Z założenia liczby podane w tabeli mają być jedynie wskaźnikami jakościowymi i istotne jest zachowanie przez nie monotoniczności określonej szybkości uwalniania, a nie wyznaczenie wielkości absolutnej. Prawie wszystkie stosowane wzory (z wyjątkiem równania (4.3)) spełniały ten warunek. Dane zebrane w tabeli 4.2 potwierdzają zatem zasadność zastosowania metody przesiewowej do określania rozkładu i szacowania wielkości emisji metanu. Obliczona emisja może być wyrażona za pomocą gęstości powierzchniowej strumienia bądź gęstości liniowej strumienia metanu. W tym pierwszym przypadku określa się średnią wartość ilości i wydajności źródeł metanu na jednostkę powierzchni. W drugim wydajność źródeł odnosi się do długości drogi, na której wykonano pomiary. W niektórych rozwiązaniach bierze się pod uwagę także długość sieci gazowej wzdłuż dróg, po których porusza się samochód pomiarowy. Wyniki wszystkich wielkości zastosowane do obliczeń przeprowadzonych przez autora zostały zebrane w tabeli 4.3. Obliczenia emisji odniesionej do długości sieci dystrybucji gazu są na Górnym Śląsku bardzo trudne ze względu na brak dostępu do map sieci gazowych dla wszystkich gmin. Z tego powodu tabela 4.3 zawiera dane z obszaru miasta Katowic. W latach 2018–2020 wykonano szereg dokładnych analiz na terenie Katowic i innych miast Górnego Śląska. Ze zbioru danych usunięto sygnały związane z szybami wentylacyjnymi kopalń węgla kamiennego oraz sygnały rejestrowane w pobliżu stacji benzynowych. Nie uwzględniono także sygnału rejestrowanego w pobliżu rzek, cieków wodnych, oczyszczalni ścieków, składowisk odpadów oraz miejsc, w których podniesione stężenie metanu zostało przypisane do przepompowni i zlewni ścieków. W latach 2020–2021 wykonano analizę rozmieszczenia przestrzennego źródeł metanu w takich dzielnicach Katowic jak Dąb i Koszutka.

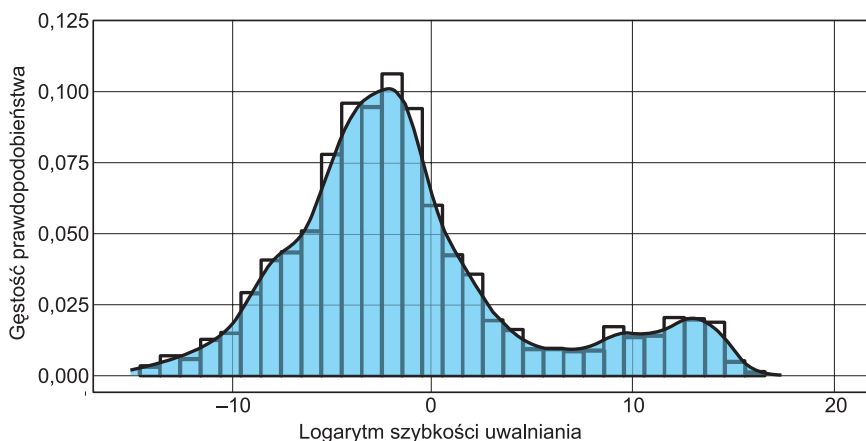
Tabela 4.3

Wartości gęstości strumienia metanu w odniesieniu do powierzchni terenu lub długości inwentaryzowanych dróg albo długości inwentaryzowanej instalacji sieci gazu ziemnego dla obszaru zawartego w granicach Katowic. Wykorzystano wzory (4.16) oraz (4.21).

Dane dotyczące prędkości wiatru pozyskano podczas pomiarów z wiatromierza znajdującego się na dachu samochodu. Za powierzchnię Katowic przyjęto 165 km^2 , a jako długość gazowej sieci dystrybucyjnej przyjęto dla wszystkich lat 815 km [631]

Rok badań	Średnia liczba zinventaryzowanych wycieków gazu na 1 km zbadanej drogi [szt./km]	Średnia roczna gęstość powierzchniowa strumienia metanu [kg/km^2]	Średnia roczna emisja metanu na 1 km sieci dystrybucji gazu [kg/km]
2018	$6,1 \pm 2,3$	1840	370
2019	$8,3 \pm 1,9$	2390	480
2020	$14,0 \pm 5,4$	3500	700
2021	$10,7 \pm 3,8$	2900	590

Niepewność oszacowania wielkości uwalniania metanu z sieci gazowej jest związana zarówno z parametrami rozkładu wielkości nieszczelności napotkanych podczas przejazdów, jak i rozkładem liczby nieszczelności napotkanych w trakcie pomiarów. Ponieważ pomiarów przejazdowych nie dokonano na wszystkich drogach w mieście, a jedynie na wybranych dostępnych trasach, niezbędne jest założenie, że średnia gęstość i wielkość nieszczelności na pozostałym terenie podlega takiemu samemu rozkładowi jak na badanym obszarze. Rozkłady te mają zwykle charakter logarytmiczno-normalny, co jest związane z częstym powstawaniem małych nieszczelności na drobnych elementach instalacji sieci gazowych i stosunkowo niewielką liczbą dużych wycieków, spowodowanych awariami sieci gazowej. Większe nieszczelności są wykrywane relatywnie wcześniej i mimo że przyczyniają się do największych emisji metanu, nie są częste. Na rysunku 4.7 przedstawiony został rozkład wielkości wszystkich wykrytych źródeł metanu w trakcie kampanii pomiarowej przeprowadzonej na Górnym Śląsku w lecie 2018 roku.

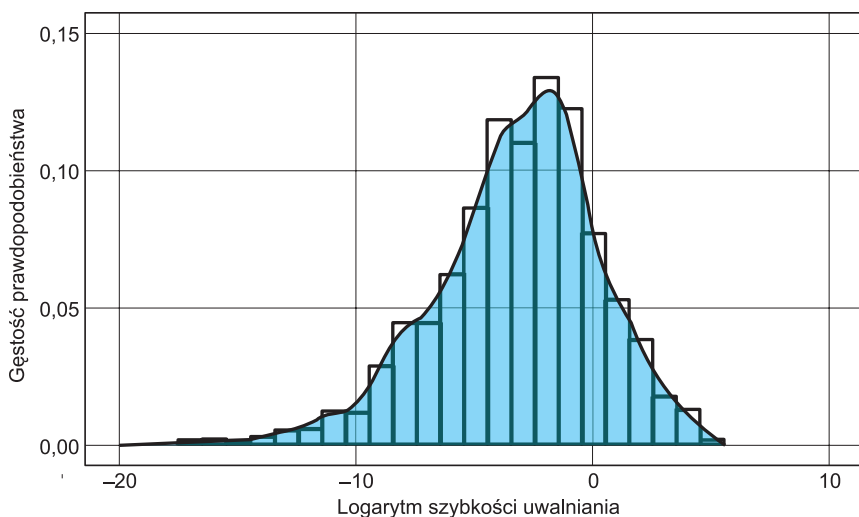


Rys. 4.7. Rozkład prawdopodobieństwa wystąpień uwolnienia metanu z napotkanych źródeł podczas kampanii pomiarowej prowadzonej na Śląsku w roku 2018 o danej wartości emisji.

Oś pionowa jest logarytmem naturalnym z szybkości uwalniania metanu wyrażonego w kilogramach na rok

Zlokalizowano wtedy ponad 3700 miejsc o zwiększonym stężeniu metanu. Zauważalny jest charakter dwumodalny rozkładu. Po odfiltrowaniu danych związanych z sygnałem zarejestrowanym w okolicy szybów wentylacyjnych kopalni węgla kamiennego znajdujących się na badanym terenie (podrozdz. 4.6) oraz wykonaniu pomiarów w rejonie stacji benzynowych, oczyszczalni ścieków i składowisk odpadów (podrozdz. 4.5), wreszcie po odrzuceniu danych pochodzących z miejsc o glebowej emisji metanu niezwiązanej z dystrybucją gazu ziemnego (podrozdz. 4.4) otrzymano rozkład o charakterze jednomodalnym (rys. 4.8). Nie ulega wątpliwości, że największymi emitentami

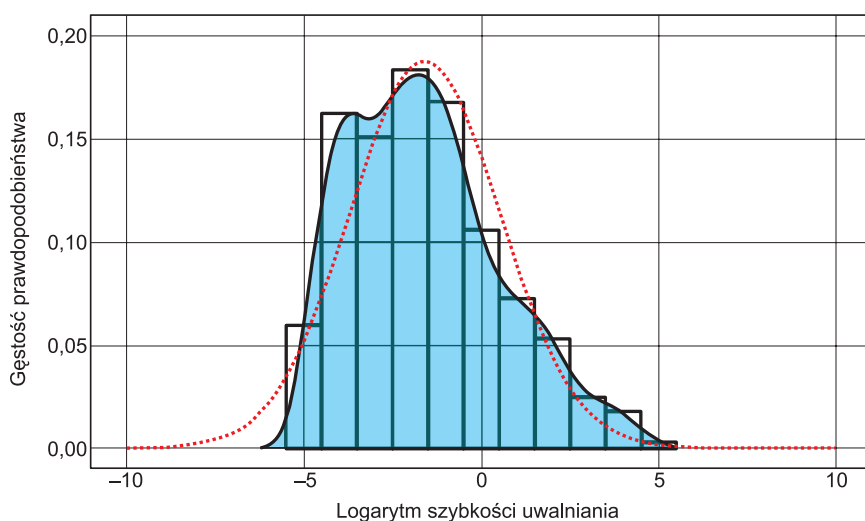
metanu na terenie Śląska są kopalnie węgla i składowiska odpadów. W przeciwieństwie do nieszczelności sieci dystrybucyjnych gazu ziemnego nie można ich kwantyfikować za pomocą metod przesiewowych. Zawężono także obszar poszukiwań nieszczelności sieci gazowej do obrębu miasta Katowic. Pozostały jedynie 402 punkty, dla których możliwe było zastosowanie algorytmu wyszukującego wzbogacenie powietrza w metan związane z nieszczelnością sieci dystrybucji gazu ziemnego (szerokość sygnału nie większa niż 25 m). Założono, że sygnały o większej szerokości pochodzą z bardziej oddległych źródeł metanu niż elementy sieci dystrybucyjnej rozmieszczone zazwyczaj wzdłuż dróg, którymi poruszał się pojazd z analizatorem.



Rys. 4.8. Rozkład prawdopodobieństwa znalezienia statystycznie istotnej wielkości nieszczelności sieci dystrybucyjnej gazu uzyskany w 2018 roku podczas kampanii pomiarowej UNEP w obrębie Katowic wykonany jedynie dla sygnałów o szerokości mniejszej niż 25 m. Na osi poziomej znajduje się wartość logarytmu naturalnego z szybkości uwalniania metanu wyrażonej w kilogramach na rok

Do określenia wielkości szybkości uwolnienia metanu rozważane było zastosowanie wartości oczekiwanej rozkładu logarytmiczno-normalnego przedstawionego na rysunku 4.8. Krzywa rozkładu wartości logarytmu z wielkości uwolnienia nie miała charakteru rozkładu Gaussa (test Shapiro–Wilka, $p < 0,0001$, test Kołmogorowa–Smirnowa, $p < 0,0001$, test Lillieforsa, $p < 0,01$). Było to spowodowane bardzo dużą liczbą niewielkich nieszczelności o wydatku uwolnienia metanu mniejszym niż 5 g/rok. Są to wartości odpowiadające wzrostowi stężenia molowego metanu o 50 ppb na długości 1 m. Ze względu na niepewność pomiaru stężenia metanu wynoszącą około 20 ppb w przypadku wykorzystania analizatora laserowego LGR (OA-ICOS) można przyjąć, że wszystkie wyniki wzrostów stężenia poniżej 50 ppb uznawane są za nieistotne staty-

stycznie. W takim przypadku zdecydowano się na odrzucenie 25% najniższych wartości, dla których szybkość uwalniania jest mniejsza niż 5 g/rok. W celu normalizacji rozkładu logarytmu szybkości uwalniania należało także odrzucić z dalszej analizy trzy najwyższe wyniki (25 t/rok, 1,5 t/rok, 1 t/rok). Są one niewidoczne na rysunku 4.8, dzięki czemu pozostały zbiór danych mógł reprezentować właściwy rozkład. Usunięcie tych trzech nieszczelności zredukowałoby emisję metanu związaną z dystrybucją gazu ziemnego o 99,5%.



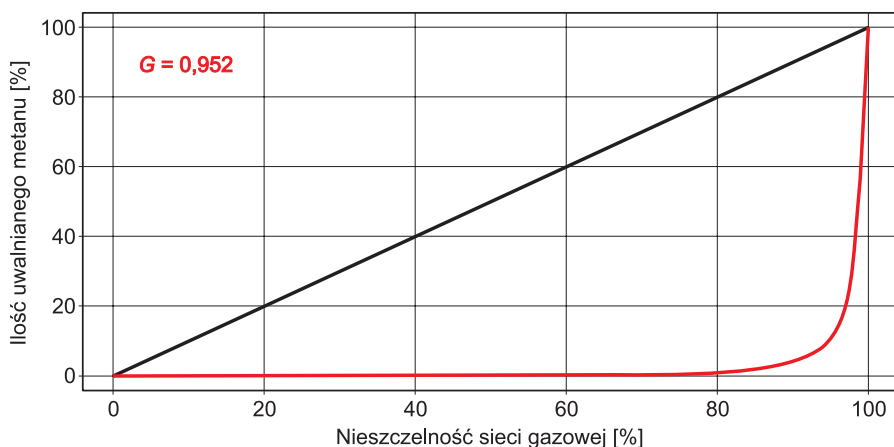
Rys. 4.9. Rozkład prawdopodobieństwa znalezienia statystycznie istotnej wielkości nieszczelności sieci dystrybucyjnej gazu uzyskany w 2018 roku podczas kampanii pomiarowej UNEP w obrębie Katowic. Na osi poziomej znajduje się wartość logarytmu naturalnego z szybkości uwalniania metanu wyrażonej w kilogramach na rok. Linia czerwoną przerywaną zaznaczono przebieg idealnego rozkładu logarytmiczno-normalnego o takiej samej wartości oczekiwanej i odchyleniu standardowym

Przeprowadzone na pozostałym zbiorze testy statystyczne nie prowadzą do odrzucenia hipotezy o logarytmiczno-normalnym charakterze zaobserwowanego rozkładu (test Shapiro–Wilka, $p > 0,05$, test Kołmogorowa–Smirnowa, $p > 0,05$, test Lillieforsa, $p > 0,25$). Przedstawiony na rysunku 4.9 rozkład może być zatem traktowany jako logarytmiczno-normalny. Wartością oczekiwaną logarytmu szybkości uwalniania jest wielkość opisana równaniem:

$$EQ = \exp \left(\mu + \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad (4.22)$$

gdzie μ jest wartością przeciętną logarytmu z szybkości uwalniania, a σ reprezentuje odchylenie standardowe logarytmu szybkości uwalniania metanu. W przypadku roku 2018

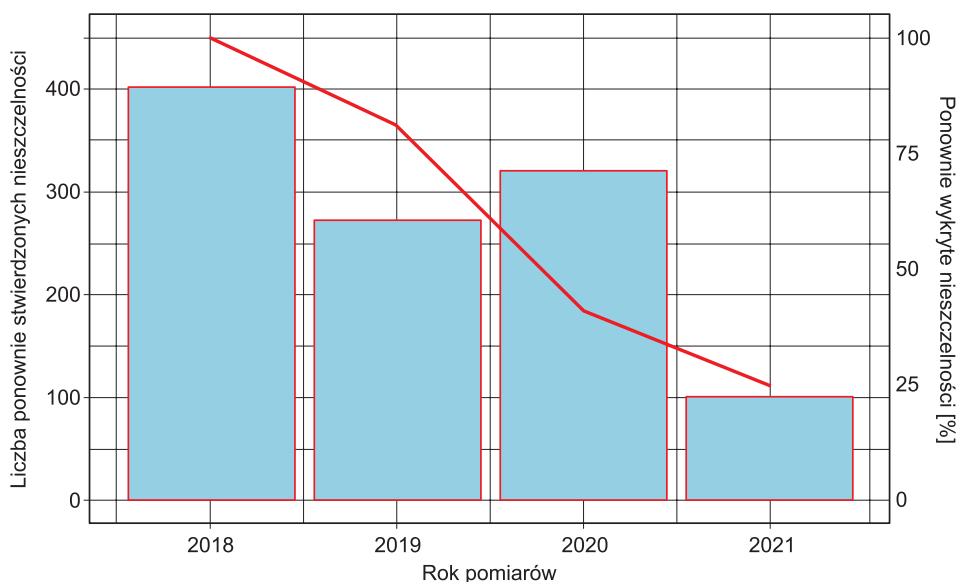
wartość oczekiwana szybkości uwalniania obliczona zgodnie ze wzorem (4.22) wyniosła 750 kg/rok. Do szacowania niepewności szybkości uwalniania nie można stosować odchylenia standardowego, ponieważ rozkład jest niesymetryczny względem wartości oczekiwanej. Można podać przedział ufności wartości oczekiwanej dla prawdopodobieństwa wynoszącego 95%. Dla danych uzyskanych w roku 2018 wyniósł on w kilogramach na rok: (320, 21 680). Oznacza to, że usunięcie 10% największych nieszczelności może ograniczyć emisję metanu o 90%. Krzywa Lorenza dla sumarycznych wartości szybkości uwalniania metanu została przedstawiona na rysunku 4.10. Emisja metanu z nieszczelności sieci dystrybucyjnej jest zdominowana przez większe, łatwe do wykrycia „przecieki”, które powinny być na bieżąco usuwane przez operatora sieci dystrybucyjnej. Dlatego należałoby się spodziewać, że w następnych latach sumaryczna ilość emitowanego do atmosfery metanu będzie mniejsza. Niestety kampanie prowadzone w latach 2019, 2020 oraz 2021 nie potwierdzają takiego trendu (tab. 4.3).



Rys. 4.10. Krzywa kumulacji nieszczelności (krzywa Lorenza) dla sieci dystrybucji gazu w obrębie granic Katowic na podstawie danych z roku 2018. Wartość współczynnika Giniego wyniosła 0,952. Krzywą liniowej proporcjonalności 1:1 zaznaczono kolorem czarnym

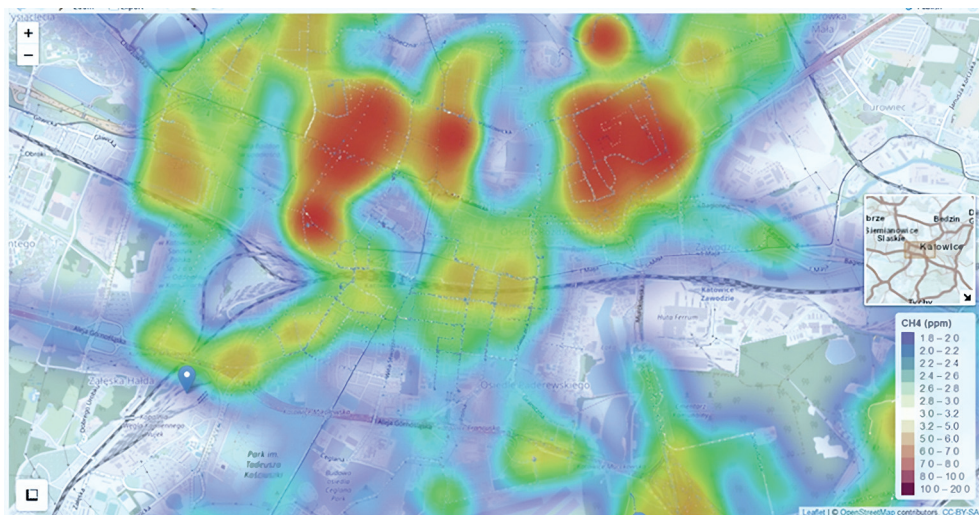
W trakcie badań prowadzonych w kolejnych latach sprawdzono powtarzalność występowania nieszczelności w tych samych miejscach, poruszając się po tych samych terenach w podobnych warunkach meteorologicznych. Wzbogacenie powietrza w metan wykryte w odległości mniejszej niż 75 m od miejsca zlokalizowanego w roku 2018 przypisywano do tego samego źródła (rys. 4.11). W roku 2019 wykryto o 25% więcej nieszczelności niż rok wcześniej. Jedynie 19% ze sprawdzonych ponownie prawie 300 lokalizacji nieszczelności z roku 2018 nie powtórzyło się w roku 2019. W roku 2020 sytuacja znacznie się pogorszyła. Lokalizacje nieszczelności stwierdzono dwukrotnie

więcej niż w 2018 roku. Co prawda aż 60% nieszczelności zarejestrowanych w roku 2018 nie zostało potwierdzonych w roku 2020 podczas pomiarów w tych samych miejscach, jednak zastosowany analizator OF-CEAS firmy LI-COR, model LI-7810 wykrył kilka-set mniejszych nieszczelności oraz kilka nowych znaczących nieszczelności w regionach wcześniej nieinwentaryzowanych. W roku 2021 wykonano badania przesiewowe podczas jednej kampanii pomiarowej obejmującej obszar Katowic. Uzyskane wyniki wskazują na znaczną redukcję liczby nieszczelności (75%). Ze względu na inne aktywności, w ostatnim roku badań (2021) zweryfikowano jedynie 101 lokalizacji nieszczelności z roku 2018.



Rys. 4.11. Statystyka powtarzalności wykrytych nieszczelności sieci dystrybucji gazu ziemnego na terenie Katowic. Oś po lewej stronie dotyczy wykresu słupkowego. Oś po prawej stronie dotyczy czerwonej linii. W 2018 roku zidentyfikowano 402 punkty o podniesionym stężeniu metanu i jest to też rok referencyjny (100%) do skali na osi po prawej stronie wykresu

Do interpretacji jakościowej wyników badań mobilnych można wykorzystywać skrypty pozwalające na tzw. mapowanie, czyli przedstawienie graficzne rozkładu przestrzennego stężeń metanu na tle mapy. Można tu zastosować interpolację liniową lub inne formy funkcyjnej zależności stężenia od odległości. Taka mapa wraz z przybliżonymi stężeniami metanu interpolowanymi metodą gaussowskiego krigingu dla rejonu centrum Katowic wykorzystująca dane z 2018 roku jest przedstawiona na rysunku 4.12. Powstała ona w wyniku trzech kampanii wieczornych przejazdów samochodem. Ilustruje rejony o znacznie podwyższonym stężeniu metanu (czerwone obszary).



Rys. 4.12. Obszary o podniesionym stężeniu metanu w centrum Katowic – mapa wykonana na podstawie mobilnych badań stężenia metanu oraz interpolacji danych metodą krigingu gaussowskiego. Mapa w tle pochodzi z serwisu OpenStreetMap

4.3. Badania przesiewowe w pobliżu potencjalnych punktowych źródeł emisji metanu związanych z dystrybucją gazu ziemnego

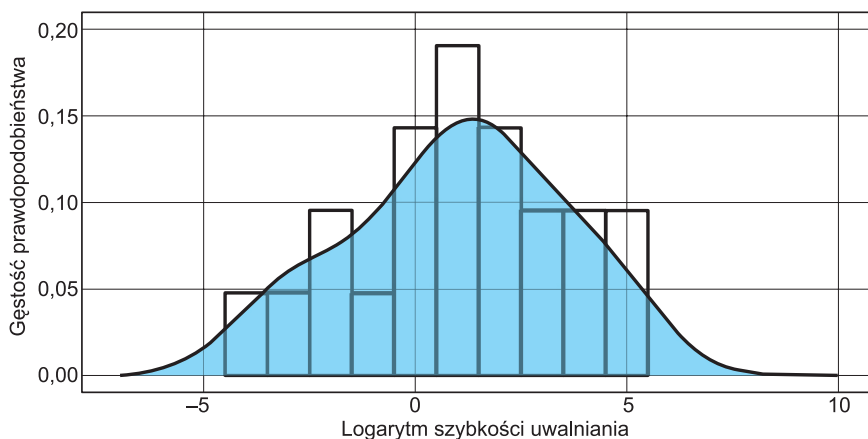
Podstawowymi elementami łańcucha dystrybucji gazu ziemnego są stacje pomiarowe, zasuwy nawierzchniowe i stacje redukcyjno-pomiarowe. Gaz ziemny podlega redukcji ciśnienia do niskich wartości pozwalającej użytkownikom w bezpieczny sposób podłączyć odbiorniki gazu do sieci [632]. Z doświadczenia autora wynika, że prawie wszystkie takie stacje przyczyniają się do mniejszego lub większego uwalniania metanu do atmosfery [633]. Im starsze instalacje, tym większe wycieki metanu na nich się pojawiają [602]. Stacje redukcyjne mogą znajdować się w przestrzeniach zamkniętych (budynki, kontenery) lub na terenach otwartych i ogrodzonych. W tym pierwszym przypadku do monitorowania szczelności nie ma potrzeby stosowania czułych technik pomiarowych. Obecnie minimalnym poziomem interwencyjnym stężenia metanu jest wartość 10% granicy wybuchowości, czyli stężenie objętościowe wynoszące 0,5% (stężenie molowe około 4600–5000 ppm w zależności od wilgotności powietrza). Przy skutecznej wentylacji pomieszczenia (wymiana 1,5 objętości pomieszczenia w ciągu godziny) stężenie 0,5% może oznaczać dopuszczalne wycieki na poziomie 0,25 kg/godz. (około 2,3 t/rok). Elementy infrastruktury gazowej znajdujące się na wolnym powietrzu

mogą być nieszczelne w niezauważalny dla operatora sposób. Prosty rachunek pozwala określić, że nieszczelności o wydatku 1 kg/godz. w stu stacjach redukcyjnych i pomiarowych mogą oznaczać uwolnienie ponad 1 kt rocznie, czyli wielkość porównywalną z emisją z szybu wentylacyjnego działającej kopalni węgla kamiennego. Ponieważ takich stacji na Górnym Śląsku jest bardzo dużo (w samych Katowicach jest ich 48), to sumaryczna ilość uwalnianego metanu w skali województwa śląskiego może sięgać nawet 10 kt metanu rocznie. W praktyce należy się spodziewać występowania pojedynczych nieszczelności o wydatku o wiele większym niż 1 kg/godz. [106, 634, 635].

W 2018 roku autor odwiedził 34 stacje redukcyjno-pomiarowe w Katowicach. Czternastu stacji nie można było odnaleźć lub nie było możliwości wykonania pomiarów w ich pobliżu. Osiem stacji znajdowało się po zawiętrznej stronie lub wyniki nie nadawały się do ilościowego określenia szybkości uwalniania metanu. Emisję metanu zinwentaryzowano w 26 stacjach. Poziom stężenia metanu w okolicy czterech stacji w czasie każdego z przejazdów nie był większy niż stężenie tła lokalnego, określonego na podstawie pomiarów wykonanych w najbliższym rejonie pozbawionym zabudowy mieszkaniowej i budynków przemysłowych. W pobliżu pozostałych 22 stacji stężenie metanu było wyższe przynajmniej o 0,25 ppm od poziomemu tła lokalnego. Korzystając z metody przesiewowej, wykonano obliczenia wydatku uwalniania metanu. Najwyższa oszacowana wartość szybkości uwalniania metanu w roku 2018 wyniosła około 200 g/godz. (stacja przy ul. Górnośląskiej oznaczona jako SRPI-4). Ta wybudowana w 1980 roku stacja w założeniu miała mieć przepustowość nominalną na poziomie 5000 m³/godz. (około 3500 kg/godz.), jednak przepustowość rzeczywistą ma ponad dwukrotnie mniejszą (1600 kg/godz.). Oznacza to, że nieszczelność na tej stacji może sięgnąć 0,0125% przepustowości rzeczywistej. W skali roku ta jedna stacja może uwalniać do atmosfery do 2 t metanu. Trzy inne stacje redukcyjno-pomiarowe znajdujące się w bezpośredniej okolicy ul. Górnośląskiej, tj. przy ul. Pięknej (SRPI-3), ul. Plebiscytowej (SRPI-5) oraz przy ul. Francuskiej (SRPI-6) zostały także zinwentaryzowane i szybkość uwalniania metanu wyniosła dla nich odpowiednio 0,004 g/godz., 0,1 g/godz. oraz 2,3 g/godz.

Całkowita emisja metanu z odwiedzonych stacji redukcyjno-pomiarowych zlokalizowanych na terenie miasta Katowice wyniosła 480 g/godz., czyli około 4 t/rok. Rozkład wielkości nieszczelności (rys. 4.13) ma charakter logarytmiczno-normalny (test Shapiro-Wilka, $p > 0,4$). Uszczelnienie instalacji na dwóch stacjach redukcyjno-pomiarowych zmniejszyłoby emisję metanu o 60%. Sumaryczna ilość metanu uwalnianego z elementów zlokalizowanych na terenie całego województwa śląskiego może być oszacowana z wykorzystaniem wzoru (4.21). Zakładając, że 15% stacji gazowych nie emituje mierzalnych ilości metanu, wartość oczekiwana rozkładu logarytmiczno-normalnego wynosi 1,54, a odchylenia standardowego 2,47, otrzymamy wartość oczekiwaną emisji metanu ze stacji redukcyjno-pomiarowych na poziomie 100 g/godz. Ze

względu na brak informacji o całkowitej liczbie stacji redukcyjnych na obszarze Górnego Śląska przyjęto do dalszych obliczeń liczbę wynikającą z proporcji ludności zaopatrywanej w gaz (Katowice – 85%, Górny Śląsk – 80%) oraz liczebność populacji.



Rys. 4.13. Rozkład prawdopodobieństwa wystąpienia nieszczelności na stacji pomiarowo-redukcyjnej gazu ziemnego uzyskany w 2018 roku podczas kampanii pomiarowej UNEP w obrębie Katowic. Na osi poziomej znajduje się wartość logarytmu naturalnego z szybkości uwalniania metanu wyrażonej w kilogramach na rok

Całkowita liczba stacji została oszacowana na 336. Emisja metanu związana z nieszczelnościami na stacjach redukcyjno-pomiarowych na Górnym Śląsku może sięgać 33 kg/godz., co oznacza około 300 t/rok (przedział ufności dla $p = 0,95$ obejmuje wartości od 4 t do 18 kt rocznie).

4.4. Badania emisji metanu związanej z zakończonymi pracami górniczymi

Badania wykonane w późniejszym czasie wykazały, że emisja metanu na obszarze Górnego Śląska jest związana nie tylko z nieszczelnościami sieci gazowych, ale także z zakończonymi pracami górniczymi. Płytkie pokłady węgla mogą ulegać samozapłonom [636–639]. Jest to zjawisko towarzyszące wszystkim regionom eksploatacji, często także kopalniom węgla brunatnego [640]. Należy brać zatem pod uwagę, że część nieszczelności wykrytych przy zastosowaniu metody przesiewowej może być w istocie niezwiązana z siecią dystrybucji gazu ziemnego. W latach 2018–2021 w Katowicach wykonano pomiary, podczas których przeprowadzono szereg badań stężenia metanu w strukturach gleby. Przeliczenie zanotowanych stężeń metanu na strumień tego gazu do atmosfery wymaga założeń związanych z transportem gazów pod powierzchnią terenu. Jest on regulowany zarówno przez parametry permeacji gleby, jak i gradientu

ciśnienia. Często można zaobserwować pojawianie się „efektu kominowego” w okolicach istniejących spękań nadkładu nad płytkimi, zapożarowanymi pokładami węgla. Reguluje on natężenie strumienia wylotu spalin oraz dopływ tlenu do złoża, umożliwiając dalsze rozprzestrzenianie się pożarów w pokładach węgla. Gorący gaz ma mniejszą gęstość niż chłodny gaz wlotowy, dlatego na spaliny działa siła wyporu i unoszą się one do góry. Różnica ciśnień powoduje, że chłodne, świeże powietrze jest zasysane do strefy pożaru, podczas gdy gorące gazy spalinowe poruszają się do góry. Efekt ten staje się silniejszy, jeśli temperatura lub długość pionowa słupa gorących gazów wzrasta. Różnica ciśnień pomiędzy strefą pionowej wymiany gazu (obszaru „komina”) a atmosferą istnieje na całej długości komina i osiąga maksimum w pobliżu strefy zapłonu, gdzie temperatura jest najwyższa. Jeśli ciśnienie w „kominie” jest niższe od ciśnienia atmosferycznego, gaz będzie miał tendencję do przedostawania się do „komina” na wszystkich poziomach. Jeśli zaś ciśnienie w strefie zapłonu jest wyższe – „komin” będzie odprowadzał produkty utlenienia i fazę lotną z degazacji pokładu na powierzchnię. Aby obliczyć emisję metanu związaną z „efektem kominowym”, należy między innymi sprawdzić, czy występują następujące czynniki i procesy:

- czy „komin” jest w rzeczywistości wydłużoną strefą wzdłuż uskoku pożaru,
- czy powietrze dostaje się do „komina” na nieprzewidywalnych poziomach,
- czy chłodny gaz, który dostaje się do środka, zmienia gęstość gazu w kominie,
- czy chłodzenie spalin przez skałę nadkładową zmienia ich gęstość,
- czy ilość spalane go węgla jest lokalnie różna,
- czy grubość nadkładu (długość komina) jest lokalnie różna.

Dlatego konstrukcja modelu emisji z palących się pokładów węgla wymaga znajomości budowy geologicznej obszaru złoża, wielkości spękań i uskoków, określenia położenia dodatkowych kanałów dostarczania powietrza (nieszczelne szyby, źle zamknięte szybiki i nieprawidłowo zlikwidowane otwory wiertnicze). Wymaga też wiedzy na temat możliwych połączeń pomiędzy pokładami na różnych głębokościach oraz parametrów fizycznych i chemicznych węgla w zapalonych pokładach.

Najprostszy model przepływu gazów przez strefy „kominowe” przedstawiono za pomocą wzoru (4.23) [641], w którym przepływ jest proporcjonalny do różnicy ciśnień pomiędzy złożem a atmosferą:

$$\Delta p = p_0 - (\rho_0(T_0) - \rho_1(T)) \cdot g \cdot l \quad (4.23)$$

gdzie:

Δp – różnica ciśnień pomiędzy strefą pożaru a ciśnieniem atmosferycznym na powierzchni,

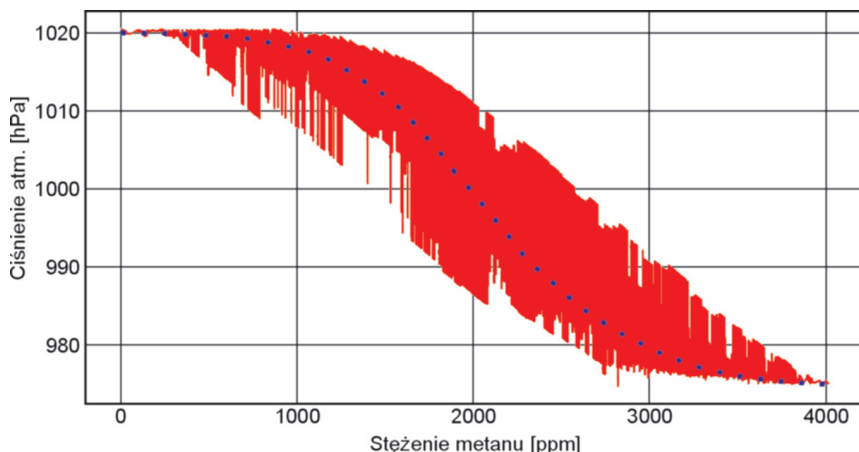
l – głębokość zapożarowanego pokładu,

p_0 – ciśnienie atmosferyczne przy powierzchni terenu,

ρ_0 – gęstość powietrza atmosferycznego będąca funkcją temperatury powietrza T_0 ,

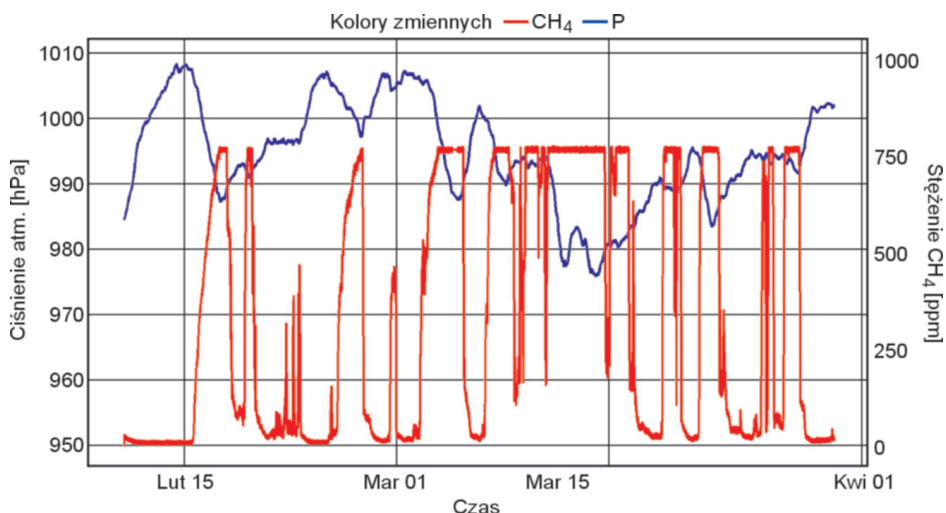
ρ_1 – gęstość gorących gazów pożarowych o temperaturze T .

Taki model został potwierdzony przez pomiary przeprowadzone w jednej z lokalizacji emisji metanu oraz dwutlenku węgla. Krzywa przejścia, sigmoidalna zależność pomiędzy stężeniem w przypowierzchniowej warstwie gruntu a ciśnieniem atmosferycznym jest zilustrowana na rysunku 4.14.



Rys. 4.14. Wpływ poziomu ciśnienia atmosferycznego na rejestrowany poziom stężenia metanu w gazie znajdującym się w zaworze wylotowym dawnego szybu wentylacyjnego kopalni Moszczenica. Czerwony obszar ilustruje wyniki pomiarów, kropkowana krzywa sigmoidalna jest funkcją przejścia stosowaną w modelu kominą wykorzystanego do obliczenia emisji metanu

Różnica ciśnień między złożem a atmosferą będzie uwzględniała także temperaturę i skład gazów uwalnianych ze strefy pożaru, które w równaniu (4.23) zawarte są w gęstościach gazów. Jest to o tyle istotne, że strefa kominowa może być oddalona od strefy pożarowej o dziesiątki, a nawet setki metrów i temperatura gazów wylotowych może znacznie opadać w wyniku kontaktu ze skałą nadkładu. Oznacza to, że w wykonanych lub powstałych naturalnie „kominach” odprowadzających spaliny i doprowadzających tlen do palącego się złoża przepływ gazów może się znacząco zmieniać przy wahaniami ciśnienia atmosferycznego [642, 643]. W skrajnych wypadkach, podczas wyżowej pogody „kominy” mogą zasysać powietrze, a podczas niżów wyprowadzać znaczące ilości gazów spalinowych (rys. 4.15). Im dalej położony jest region wymiany gazowej od strefy zapożarowania, tym większą rolę odgrywa ciśnienie atmosferyczne. W otworach lub szczelinach położonych bezpośrednio nad palącym się pokładem dzienny przepływ dwutlenku węgla może sięgać olbrzymich wartości 10 t na dzień, a metanu kilku kilogramów [638]. Na terenie Katowic stężenie tych gazów w spalinach wynosiło odpowiednio dla CO_2 i CH_4 nawet 16% i 800 ppm. W tym przypadku wstępne kalkulacje zawierające informacje o przepływie gazu i jego stężeniu mogą szacować ilość spalanego materiału w palącym się pokładzie węgla.



Rys. 4.15. Wpływ poziomu ciśnienia atmosferycznego na rejestrowany poziom stężenia metanu w gazie znajdującym się w otworze pomiarowym nad zapożarowanym złożem węgla

Z badań opisanych w pracy [638] wynika, że istnieje znacząca korelacja pomiędzy składem i temperaturą gazów wylotowych w odwiertach znajdujących się ponad zapożarowanym złożem. Wynika ona z transportu ciepła pożaru na powierzchnię wraz ze strumieniem gazów. Temperatura gazów wylotowych będzie zależała od głębokości pożaru, odległości strefy ognia od odwiertu oraz szybkości przepływu tych gazów. W wielu sytuacjach rzeczywistych pożarów istnieje kilka stref zasilania złoża i proste obliczenia bazujące na wzorze (4.23) mogą się nie sprawdzać. W takim przypadku strefa zasilania najbliższej zapożarowania jest najaktywniejszym kominem wylotowym, w dalszych strefach dochodzi do zasilania pożaru tlenem (powietrzem). Jeśli celem pomiarów stężenia metanu jest wyznaczenie emisji z podziemnych rezerwuarów gazu (nieczynnych sztolni, podziemnych gazociągów, magazynów), pomiary wykonywać należy w trakcie przechodzenia niżów atmosferycznych. Obniżenie atmosferycznego ciśnienia powoduje wzrost gradientu ciśnienia pomiędzy powierzchnią terenu a rezerwuarem podziemnym i zwiększenie strumieni gazów glebowych. Podniesione ciśnienie atmosferyczne może skutkować całkowitym zatrzymaniem uwalniania metanu ze źródeł podziemnych, nawet tych stosunkowo wydajnych. Badania przeprowadzone w latach 2018–2021 na Górnym Śląsku potwierdziły silną zależność strumieni gazów związanych z zapożarowaniem złóż węgla w obserwowanych otworach wiertniczych od tendencji ciśnienia (rys. 4.15). Gaz znajdujący się w górotworze ma tendencję do wyrównywania ciśnienia z atmosferą i przepływy gazu są opóźnione względem zmian ciśnienia atmosferycznego [643, 644]. Przy nagłych i lekkich wzrostach ciśnienia po długotrwałym okresie niżowym strumienie wyraźnie się zmniejszały. Zostało to zaobserwowane za pomocą zainstalowanych w otworach przepływomierzy umożliwiających pomiar natężenia przepływu.

Wykonane pomiary wilgotności właściwej (także wilgotności względnej) oraz temperatury pozwoliły na określenie gęstości spalin. Z kolei zastosowanie modelu bazującego na wzorze (4.23) posłużyło do wyznaczenia wielkości uwolnienia metanu związanego ze strumieniem glebowym metanu na terenie Górnego Śląska w 2020 roku. Dla badanego rejonu w obrębie Katowic zarejestrowano trzy miejsca o silnej, mierzalnej emisji metanu na obszarze 1,5 km². Każde z nich charakteryzowało się inną wydajnością uwalniania metanu (tab. 4.4) zmierzoną podczas krótkich kampanii pomiarowych. Na tej podstawie wyprowadzono współczynniki proporcjonalności pomiędzy przepływem gazu o zadanych parametrach a ciśnieniem atmosferycznym. Inne rejon miasta nie były badane, jednak założono wartość gęstości powierzchniowej strumienia metanu na około 150 kg/km² rocznie. Sumarycznie dla powierzchni miasta wynoszącej 165 km² autor otrzymał wartość szacunkową 25 t/rok. W tym przypadku przeskalowanie wyników z obszaru Katowic na cały region nie było możliwe. Przyjęto, że emisje metanu na obszarze Katowic są porównywalne z tymi, które występują na terenie Dąbrowy Górniczej, Chorzowa, Rudy Śląskiej, Zabrza, Rybnika i Mikołowa (łącznie 440 km²), gdzie pokłady węgla dochodzą do powierzchni terenu i były eksploatowane w pierwszej połowie XX wieku [645]. Całkowita emisja metanu z zapożarowanych i nieszczelnych złóż węgla na terenie województwa śląskiego może sięgać 70 t metanu rocznie. Określenie niepewności uwalniania metanu z tego źródła jest praktycznie niewykonalne. Podane liczby można traktować jedynie wskaźnikowo. Na niepewność mają wpływ nie tylko parametry meteorologiczne powietrza, ale przede wszystkim brak dobrze określonego położenia wszystkich miejsc, w których dochodzi do uwalniania metanu. Takie prace będą prowadzone w przyszłości w innych dzielnicach Katowic, co pozwoli na wykorzystanie metod statystycznych do oceny zarówno ilości uwalnianego metanu, jak i jej niepewności. Emisja metanu z zapożarowanych złóż węgla nie ma znaczącego udziału w bilansie metanu w skali województwa.

Tabela 4.4

Wydajności uwalniania metanu z płytkich zapożarowanych złóż węgla na terenie wybranych lokalizacji w Katowicach wyrażone w gramach na godzinę.
Niepewności wielkości emisji są o trzy rzędy wielkości mniejsze niż wartość wariancji szybkości uwalniania w każdym z badanych miejsc

Miejsce	Wartość minimalna	Wartość maksymalna zmierzona	Wartość maksymalna (model)	Średnia (model)
Lokalizacja 1	0	2,4	27	5,2
Lokalizacja 2	0	15,5	113	17,2
Lokalizacja 3	0	13,8	35	9,2

Innym ważnym źródłem metanu są zwałowiska górnicze, na których dochodzi do samozapłonu [382]. Metan uwalnia się z pozostałości węgla zawartego w składowanym

materiale w wyniku rozkładu termicznego pozostałości węgla. Na terenie Górnego Śląska prowadzone były badania strumienia metanu na hałdach podczas realizacji projektu Horyzont 2020 UE o akronimie „MeMo²”. Celem projektu były badania emisji metanu związanego z pracami górniczymi, jednak jedyna hałda górnicza badana w różnych porach roku znajdowała się na Dolnym Śląsku [382]. Na tym obszarze zawartość węgla w składowanych pozostałościach po wydobytcu może być inna niż w hałdach Górnego Śląska, gdzie zawartość węgla pozostaje w szerokim zakresie (3–42% objętościowo) [646]. Niemniej jednak badania w latach 2018–2021 górnos Śląskich zwałowisk wykazały emisję metanu. Badania ilościowe oparte były na metodyce komór statycznych. Wykonano około 30 oznaczeń na trzech zwałowiskach, a badania gęstości powierzchniowej strumienia metanu prowadzono głównie w okolicach zaobserwowanych aktywności termicznych na hałdach. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 4.5. Średnia wartość gęstości strumienia metanu została wyznaczona na podstawie otrzymanych wyników, jednak nie jest ona reprezentatywna dla całej hałdy, a jedynie dla kilku procent jej powierzchni, gdzie można dostrzec efekty termicznej aktywności zwałowiska. Na Górnym Śląsku zapożarowane zwałowiska są powszechne [647–650]. Powierzchnia wszystkich hałd górniczych wynosi około 10 tysięcy hektarów, z czego znaczna część jest dotknięta zapożarowaniem [651, 652].

Tabela 4.5

Wyniki badań gęstości strumienia metanu z powierzchni zwałowisk Górnego Śląska wykonanych za pomocą techniki komory statycznej w latach 2018–2021

Hałda	Powierzchnia [m ²]	Najmniejsza zanotowana gęstość strumienia [g/(m ² ·s)]	Największa zanotowana gęstość strumienia [g/(m ² ·s)]	Średnia gęstość strumienia na hałdzie [g/(m ² ·s)]	Część hałdy aktywna termicznie (szacunkowo) [%]	Gęstość strumienia [kg/(ha·rok)]
Szarłota, Rydułtowy	750 000	0,00031	0,0182	0,00127	10	11,1
Wełnowiec, Katowice	180 000	0	0,0052	0,00081	5	3,54
Mokry, Bytom	15 000 000	0,00001	0,0113	0,00086	1	0,75

Gęstość powierzchniowa strumienia jest parametrem zmiennym i zdecydowanie należy podjąć próbę określenia jej dla wszystkich zwałowisk aktywnych termicznie na obszarze Górnego Śląska (około 140 szt. [653]). Przyjmując wartość średnią z wielkości otrzymanych podczas badań komorowych, autor oszacował całkowitą szybkość uwalniania metanu z tego rodzaju źródła na 51 t rocznie. Rachunek niepewności związany z rozrzutem otrzymanych doświadczalnie wartości strumienia można określić przez rozstęp i oszacować go na 6,13 kg/(ha·rok). Oznacza to, że wartość szybkości uwalniania

metanu związanej z aktywnymi termicznie hałdami górniczymi jest mniejsza niż 120 t rocznie. Jest to także wielkość nieistotna w bilansie metanu województwa śląskiego.

Inna droga uwalniania metanu do atmosfery jest związana z transportem i składowaniem węgla na placach i dużych przykopalnianych magazynach [654]. Węgiel po wydobyciu ciągle uwalnia metan i autor mógł wielokrotnie zauważyć znaczne podniesienie poziomu stężenia metanu w atmosferze w pobliżu przejeżdżającego pociągu towarowego wiozącego duże ilości węgla. Niestety żadne ilościowe badania nie zostały przeprowadzone w tym zakresie. Protokół raportowania Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change) przewiduje uwalnianie do $0,2 \text{ m}^3$ (140 g) metanu na tonę składowanego węgla przy założonej najwyższej metanonośności [655, 656]. Zakładając, że wydobyty węgiel jest składowany średnio przez pół roku i tylko połowa wydobywanego węgla cechuje się wysoką metanonośnością, można oszacować ilość uwolnionego tą drogą metanu w 2021 roku na 2 kt.

4.5. Badania emisji powierzchniowej metanu związanej z gospodarką odpadami

Na obszarze Górnego Śląska działa dwanaście składowisk odpadów o łącznej powierzchni [657] 142 ha. Autor nie badał uwalniania metanu na składowiskach odpadów z tego rejonu. Pomiary wykonał w następujących kilku innych lokalizacjach: Balin (woj. małopolskie), Bolesław (woj. małopolskie), Gać (woj. dolnośląskie) oraz Rusko (woj. dolnośląskie). We wszystkich przypadkach pierwszym etapem było wykonanie mapowania powierzchni składowiska w celu określenia miejsc, w których metan wydostaje się do atmosfery. Po terenie składowisk poruszano się pieszo z przenośnymi analizatorami i ręcznym próbnikiem pozwalającym na prowadzenie pomiaru stężenia tuż przy powierzchni terenu i w jego zagłębieniach.

Zarówno na częściach zrehabilitowanych z istniejącym systemem zbierania gazu składowiskowego, jak i na terenie aktywnego składowania odpadów występują punktowe źródła metanu. Ich wydajność charakteryzuje się dużą rozpiętością wartości. Badania strumienia z wykorzystaniem komór statycznych wykazały, że największe strumienie na powierzchni składowiska mogą sięgać $120 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{godz.})$. Przeciętna wartość gęstości strumienia metanu wyznaczona w punktach o wyraźnej nieszczelności jest dwukrotnie niższa – wynosi $63 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{godz.})$. Ponieważ dla pojedynczego źródła punktowego (tab. 4.6) jest to wartość zmienna zarówno w skali dobowej, synoptycznej, jak i sezonowej oraz nie jest reprezentatywna dla całej powierzchni składowiska, nie należy jej skalować liniowo na większe powierzchnie i dłuższy czas.

Do przeprowadzenia obliczeń niezbędne jest piesze „mapowanie” rozmieszczenia źródeł metanu. Można taki rozkład wykonać np. w skali pojedynczego składowiska odpadów (rys. 4.16). W takim przypadku wyniki wskazują miejsca, w których metan przedostaje się na powierzchnię przez membranę składowiska oraz nie jest utleniany przez

powierzchniowe warstwy gleby na fragmentach rekultywowanych [658]. Na rysunku 4.17 przedstawiono przykładowe badania rozkładu stężenia metanu na składowisku odpadów oraz pomiary szczelności instalacji odprowadzających gaz składowiskowy.

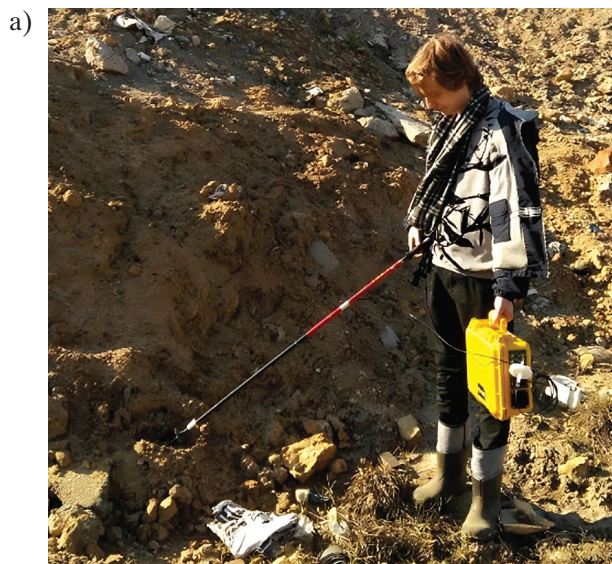
Tabela 4.6

Wartości powierzchniowej gęstości strumienia metanu zmierzone komorami statycznymi w wybranych punktach składowisk odpadów, powtarzane w różnych warunkach atmosferycznych i w różnym sezonie. Wybrano punkty o największym strumieniu, w których można było wykonać badania komorowe

Składowisko	Największa wartość gęstości strumienia metanu zmierzona podczas niżu [g/(m ² ·godz.)]	Największa wartość gęstości strumienia metanu zmierzonego podczas wyżu [g/(m ² ·godz.)]	Wartość gęstości strumienia metanu po opadzie deszczu [g/(m ² ·godz.)]	Najniższa wartość strumienia metanu w sezonie zimowym [g/(m ² ·godz.)]
Bukowno	119	37	26	18
Balin	78	11	21	5
Rusko	65	25	18	23
Gać	42	31	b.d.	b.d.



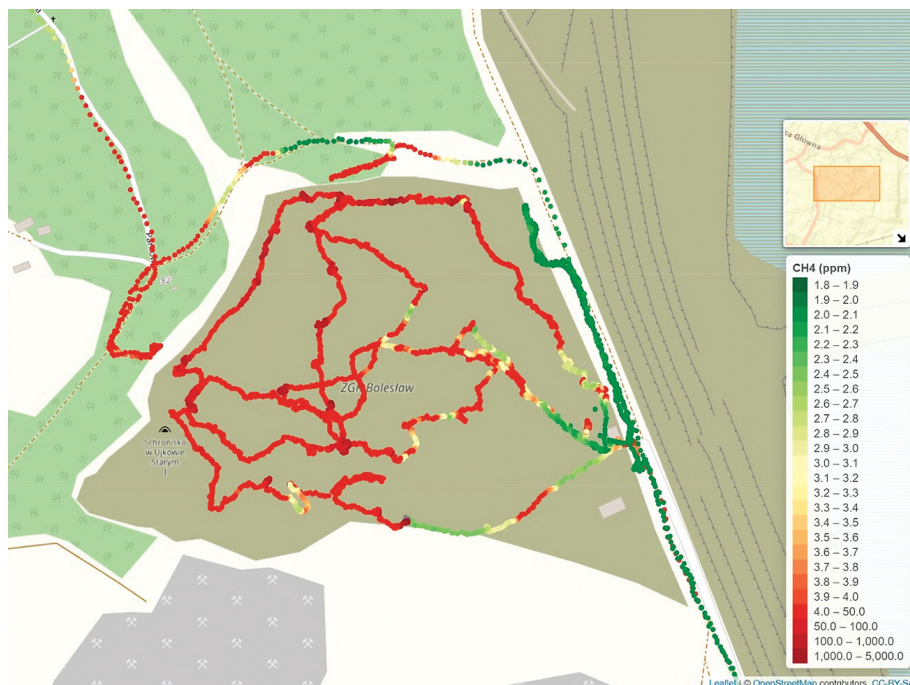
Rys. 4.16. Mapa stężenia metanu w przypowierzchniowej warstwie powietrza nad składowiskiem odpadów ZGO Gać, część składowiska nie była badana ze względu na prowadzone prace budowlane



Rys. 4.17. Pomiary mobilne stężenia metanu na składowisku odpadów w Bukownie ilustrujące badanie emisji metanu z przysypanej części składowiska (a) oraz badanie szczelności układu odprowadzania gazów (b)

Jedną z kilkudziesięciu map rozmieszczenia stref o podniesionym stężeniu metanu na składowiskach odpadów komunalnych wykonanych w trakcie badań prowadzonych w latach 2016–2021 zilustrowano na rysunku 4.18. Na większej części składowiska stężenie metanu osiąga wartości pomiędzy 10 ppm a 50 ppm. W szczególnych punktach wartość ta może podnieść się nawet do 5000 ppm (0,5%). Uwalnianie gazów ze składowisk odpadów jest procesem zależnym od wieku składowiska, wielkości frakcji organicznej w odpadach [659, 660], potencjału utleniającego w glebie przykrywającej skła-

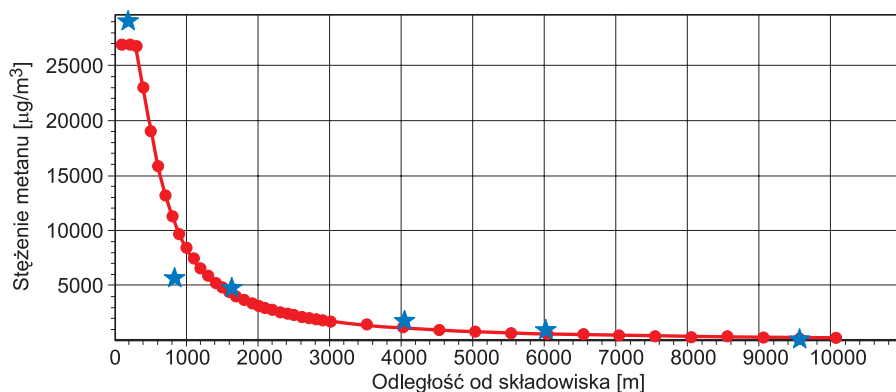
dowisko [661, 662], wreszcie od ciśnienia atmosferycznego decydującego o wielkości różnicy ciśnienia pomiędzy gazem w składowisku a atmosferą [663, 664]. Niezależnie od powyższych czynników nieszczelności związane z pęknięciem membrany, nieszczelności instalacji odprowadzającej gaz ze składowiska do spalarni oraz zła obsługa spalarni są dodatkowym źródłem uwalniania się metanu, które można łatwo usunąć [665, 666].



Rys. 4.18. Obszar składowiska odpadów ZGK Bolesław w Bukowni z naniesioną trajektorią przejścia osoby wykonującej pomiary stężenia metanu. Widoczna jest także smuga metanu na kierunku NW od składowiska. Mapa w tle pochodzi z serwisu OpenStreetMap

Ponieważ metan jest doskonałym znacznikiem gazowym pozwalającym na łatwe określenie zasięgu oddziaływania składowisk na otoczenie, przez mobilne śledzenie smugi metanu można przyporządkować zmiany poziomu stężenia związków aromatycznych. Często zdarza się, że składowiska odpadów mają uciążliwy dla mieszkańców pobliskich wsi i miast zapach. Smuga metanu jest w takim przypadku znacznikiem źródła odoru i może być wykrywana na poziomie, przy którym zapach nie jest już wyczuwalny. Dzięki temu mobilne pomiary stężenia metanu mogą wskazywać nie tylko na wielkość emisji, ale także na potrzebę przeprowadzenia zmian w gospodarowaniu odpadami [667, 668]. Ilość uwalnianego metanu można określić jedną z metod [669, 670] opisanych w rozdziale 3. Autor korzystał z trzech metod: opisanych wcześniej komór

był wykorzystany jako składnik niepewności emisji wyznaczonej tą metodą. Niezależnie korzystano z uproszczonego modelu dyspersyjnego SCREEN (Lakes Environmental Software [672]). Dobierano tak wartość emisji i warunki meteorologiczne, aby wartość stężenia w funkcji odległości jak najlepiej była dopasowana do wartości zmierzonych (rys. 4.20). Wyniki obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem modelu dyspersji Gaussa do określenia wielkości emisji metanu z badanych składowisk odpadów są zestawione w tabeli 4.7.



Rys. 4.20. Wykres zmian stężenia z odległością od źródła punkowego metanu uzyskany za pomocą modelu SCREEN (czerwone kółka) dla warunków atmosferycznych panujących podczas pomiarów wykonywanych w okolicy składowiska odpadów w Rusku (woj. dolnośląskie). Na wykresie zaznaczono wyniki pomiarów (uśrednione) dla przejazdów w różnych odległościach od składowiska (niebieskie gwiazdki)

Tabela 4.7

Wyniki obliczenia wielkości emisji metanu z badanych składowisk odpadów metodą odwrotnego modelowania dyspersyjnego wraz z niepewnościami (w nawiasach)

Składowisko	Powierzchnia składowania [ha]	Roczna masa przetwarzanych odpadów [t]	Największa wartość wyznaczonej emisji metanu ze składowiska [kt/rok]	Średnia wartość emisji metanu ze składowiska [kt/rok]
Bukowno	12,3	50 000	12,7 (2,4)	3,8 (2,2)
Balin	11,5	65 000	7,5 (1,1)	2,6 (1,7)
Rusko	36,6	240 000	10,3 (2,7)	4,2 (2,3)
Gać	19,8	100 600	2,1 (1,7)	b.d.

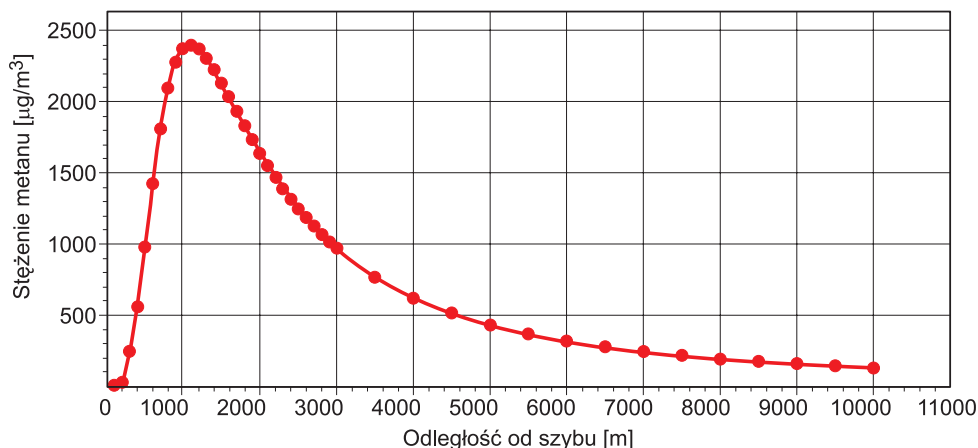
Najwyższe wartości emisji metanu są obarczone niepewnością związaną z fluktuacjami rozkładu prędkości wiatru podczas uśredniania, co prowadzi do wyraźnych różnic w położeniu maksimum stężenia dla różnych odległości. Wariancja wartości emisji

uzyskanych w różnych odległościach prowadzi do niepewności na poziomie 15% wyznaczanej wartości. Wzrost niepewności estymowanych wartości strumienia metanu jest spowodowany także przez samo uśrednianie wartości stężenia. W przypadku składowiska ZGO Gać wykonano tylko jeden pomiar podczas wyżu atmosferycznego i otrzymana emisja jest znacząco niższa niż w przypadku pozostałych składowisk. Dla składowisk odpadów istnieje oficjalna metodyka obliczeń uwolnienia metanu określona w zaleceniach IPCC [673, 674] bazująca na informacji o zawartości frakcji organicznej i sposobie składowania odpadów. Jednakże celem tej pracy jest doświadczalne podejście oparte na pomiarach. Należy tu podkreślić, że sposób gospodarki odpadami w Polsce uległ znacznej poprawie i zarówno szczelność pokryw zrehabilitowanych części, jak i odzysk gazu składowiskowego znacznie się polepszyły i dane z roku 2018 mogą być nieaktualne. Jeśli przyjmiemy, że średnia wartość uwalniania metanu wynosi 44,5 g na rok na każdą tonę składowanych odpadów, to otrzymamy dla województwa śląskiego wartość rocznego uwalniania metanu 80 ± 52 kt. Obliczenia zostały wykonane na podstawie danych planu gospodarki odpadami dla województwa śląskiego z 2006 roku [675]. Ponieważ Górny Śląsk stanowi jedynie część województwa, wartość ta prawdopodobnie będzie mniejsza, proporcjonalnie do liczby ludności, a roczne uwolnienie metanu wyniesie zatem 64 ± 42 kt rocznie. Przy znanej powierzchni składowisk na terenie Górnego Śląska (142 ha) oraz uwzględnieniu faktu przekazywania przez ościennie gminy swoich odpadów do jednostek w innych województwach otrzymamy inną wartość uwolnienia: 31 ± 20 kt metanu rocznie. Obie podane wartości nie różnią się od siebie w sposób statystycznie istotny. Jeśli szacunek będzie oparty na proporcji liczebności populacji zamieszkującej Górny Śląsk w stosunku do całego kraju, otrzymamy wartość 58 ± 10 kt rocznie, natomiast jeśli wybierzemy powierzchnię składowania odpadów, to wartość wyniesie 28 ± 5 kt rocznie.

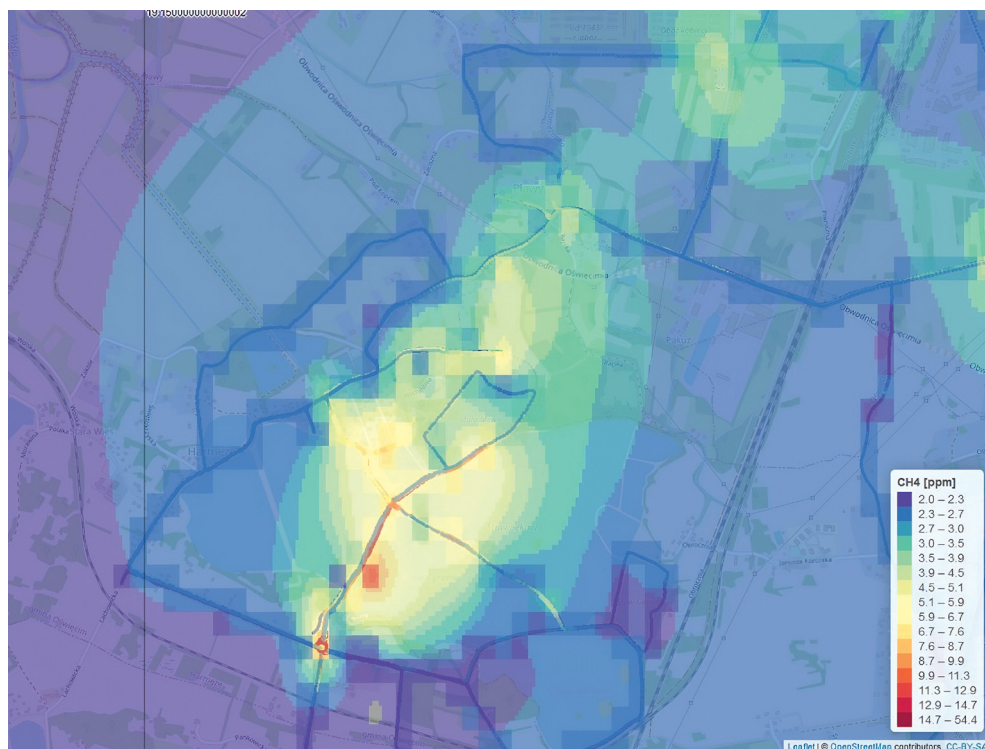
4.6. Badania emisji punktowej metanu z szybów wentylacyjnych

Autor podjął wiele prób określenia szybkości uwalniania metanu z szybów wentylacyjnych na terenie Górnego Śląska metodami pośrednimi. Wykorzystywał zarówno metody bazujące na modelu dyspersyjnym, jak i bilans masy, który był możliwy dzięki zastosowaniu kamer hiperspektralnych [583, 676] i spektrofotometrów FTIR [410, 677], dronów [483, 585], helikopterów, samolotów [377, 676] i platform satelitarnych [678]. Część z nich zostanie opisana w rozdziale 5.

Mobilne pomiary naziemne w tym przypadku są znacznie trudniejsze ze względu na to, że smuga metanu wznosi się do góry i w bezpośrednim sąsiedztwie szybów nie można wykryć sygnału związanego z emisją. Zwykle smuga jest wykrywalna w odległości powyżej 300 m od szybu, a jeśli przyjąć klasę stabilności Pasquilla C i prędkość wiatru równą 3 m/s, to maksimum stężenia jest odnotowywane w odległości około 1,2 km od szybu wentylacyjnego kopalni (rys. 4.21). Większość szybów wydechowych jest zlokalizowana w terenie leśnym lub pokrytym niską zabudową i ta część smugi metanu, która jest przy samej ziemi, bywa mocno zaburzana przez przeszkody i niehomogeniczny rozkład pola wiatru. Powstająca smuga jest asymetryczna i zwykle nie przypomina smug dyspersyjnych (rys. 4.22). Obszary o podwyższonym stężeniu występują na większym terenie, często bez symetrii osiowej. Nawet uśrednianie wyników uzyskanych w trakcie kilkugodzinnych badań nie prowadzi do poprawy obrazu rozkładu średniego stężenia metanu. Rysunek 4.22 przedstawia ekstrapolowany i uśredniony rozkład stężenia metanu na powierzchni terenu na północ od szybu wydechowego Andrzej IX. Zastosowano tu kriging gaussowski oddający w najlepszy sposób dyspersyjny charakter, jaki powinien mieć rozkład przestrzenny stężenia metanu. Zaznaczono także wyniki pomiarów chwilowego stężenia metanu w postaci kropek, których kolor odpowiada stężeniu metanu. W centrum smugi można dostrzec także niebieskie kropki, będące wynikiem meandrowania smugi metanu omijającej czasem punkty poprzednio znajdujące się w jej wewnętrznej części. Wobec tego w pobliżu źródła metanu wartości zmierzone w czasie badania należą do zakresu od 2 ppm do 50 ppm.



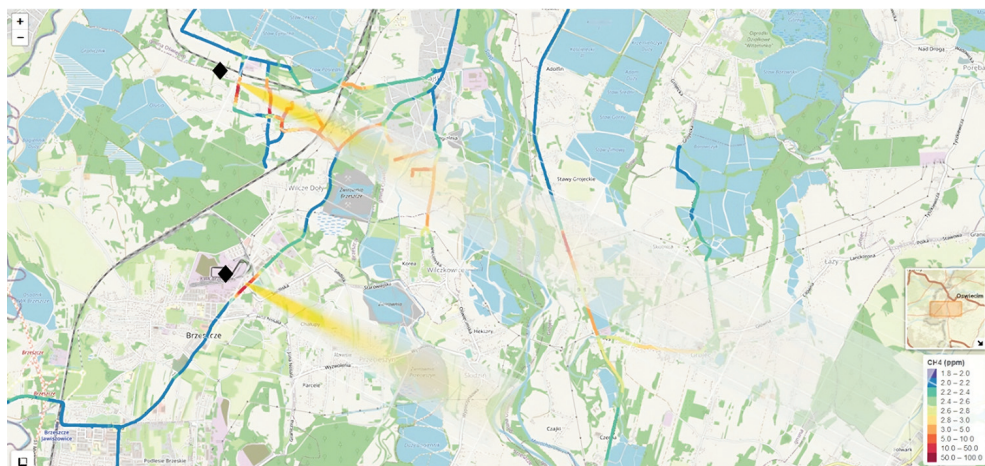
Rys. 4.21. Wynik modelowania dyspersyjnego stężenia metanu w środku smugi rozchodzącej się z szybu wentylacyjnego uwalniającego metan z szybkością 0,5 kg/s. Założono klasę stabilności Pasquilla C, prędkość wiatru 3 m/s, prędkość pionową powietrza wydobywającego się z szybu 10 m/s, poziom pomiaru stężenia 2 m nad powierzchnią gruntu



Rys. 4.22. Rozkład stężenia metanu w okolicy szybu wentylacyjnego kopalni KWK Brzeszcze – Andrzej IX w dniu 11.10.2022.
Mapa w tle pochodzi z serwisu Google.com

Dla szybu wydechowego kopalni węgla, który uwalnia średnio 15 kt metanu rocznie (około 475 g/s), równania modelu dyspersyjnego prowadzą do wniosku, że maksymalne stężenie metanu zanotowane przez analizator zamontowany w samochodzie będzie wynosiło 5,4 ppm. Przeprowadzone przez autora pomiary w terenie zwykle wykazywały znacznie wyższe chwilowe stężenia metanu już w pobliżu szybów wydechowych (10–100 ppm w odległości około 100 m). Taki wpływ na rozkład stężenia mają wiry powietrza o promieniach pomiędzy 10 a 100 m. Wiry te powodują meandrowanie smugi, zarówno w kierunku pionowym, jak i w poziomym [606]. Dlatego do obliczeń szybkości uwalniania metanu wykorzystano inną taktykę pomiarową. Mobilne pomiary były wykonywane w czasie jednej godziny na jak największym terenie (rys. 4.23). Przy okazji zauważono smugę od innego szybu wydechowego tej kopalni (Andrzej II – zaznaczony czarnym rombem niżej na rysunku). Na mapę nałożono zarys modelowej smugi stężenia metanu (w kolorze żółtym) dopasowanej do wyników pomiarów stężenia. Maksimum stężenia metanu w zamodelowanych smugach wynosiło 8 ppm. Do mo-

delu przyjęto klasę stabilności C oraz prędkość wiatru 3,5 m/s. Następnie wykonywano modelowanie dyspersyjne z parametrami odpowiadającymi warunkom pomiarów oraz przyjętą a priori wartością szybkości uwalniania metanu. Obliczano różnicę pomiędzy wartościami zamodelowanymi a zmierzonymi. Dokonywano korekty szybkości uwalniania, opierając się na minimalizacji funkcji kosztu δ , opisanej równaniem (4.24). Była to metoda ważonych najmniejszych kwadratów, w której wagami są wartości zmierzonego stężenia.



Rys. 4.23. Wyniki pomiarów mobilnych stężenia metanu z szybu wydechowego kopalni KWK Brzeszcze (Andrzej IX – zaznaczony czarnym rombem wyżej na mapie). Mapa w tle pochodzi z serwisu OpenStreetMap

Taki dobór funkcji kosztów faworyzuje wyższe stężenia metanu. Dzięki temu funkcja kosztów jest szybko zbieżna do wartości minimalnej oraz szacuje „od góry” wartość szybkości uwalniania.

$$\delta = \frac{\sum_i F_i \cdot (C_i - F_i)^2}{\sum_i F_i} \quad (4.24)$$

gdzie C_i oznacza średnie zmierzone stężenie w punkcie i , a F_i jest wartością stężenia obliczonego przez model.

Opisany powyżej sposób pozwolił na wyznaczenie chwilowej szybkości uwalniania metanu w odniesieniu do wybranych szybów wentylacyjnych. Wyniki badań prowadzonych w latach 2021 oraz 2022 zostały zebrane w tabeli 4.8. Wykazują one zadziwiająco zgodność z raportowanymi wielkościami. Autor był przekonany wcześniej, że wielkości te będą się różnić nawet o 50% ze względów wyjaśnionych poniżej.

Tabela 4.8

Wyniki pośrednich mobilnych pomiarów szybkości uwalniania metanu z wybranych szybów wydechowych kopalń węgla kamiennego wraz z szacunkową wielkością wynikającą z raportowanej ilości uwolnionego metanu w latach 2020 i 2021 (raporty E-PRTR)

Szyb wentylacyjny	Wartość szybkości uwalniania metanu wyznaczona podczas pomiarów mobilnych (w nawiasach podano wartości niepewności) [kg/godz.]	Wartość szybkości uwalniania metanu wyliczona na podstawie średniej rocznej szybkości uwalniania metanu raportowanej do E-PRTR (w nawiasach podano wartości dla lat 2020, 2021) [kg/godz.]
Andrzej IX	1890 (230), 1820 (290), 1730 (210)	1600 (1660, 1540)
Pniówek V	2200 (450), 2950 (370)	1820 (2000, 1630)
Szczygłowie IV	1750 (190), 1940 (220)	4200 (4040, 4360)
Agnieszka – Powietrzny V	730 (150), 680 (100), 290 (100)	390 (470, 310)

Obliczenia dyspersji smugi metanowej zwykle dawały wyższe wyniki niż przeskalowane czasowo wartości raportowane przez poszczególne kopalnie. Tak oczywiście może być, ponieważ:

- istnieje znaczna zmienność czasowa ilości uwalnianego metanu [679–681], w momencie pomiaru wartość była wyższa od średniej,
- w tygodniowym cyklu wydobywania ilości uwalniane w robocze dni tygodnia są większe niż w dni weekendu [583],
- dane przeskalowano z raportów kopalni do E-PRTR w założeniu, że raportowana emisja rozkłada się równo na wszystkie szyby, co nie jest prawdą, ponieważ dany szyb może uwalniać metan w większej ilości niż pozostałe,
- algorytm obliczeń faworyzuje większe stężenia i istnieje możliwość zawyżenia szybkości uwalniania.

Wyjątkiem są obliczenia przeprowadzone z wykorzystaniem pomiarów uzyskanych w okolicy szybu wentylacyjnego kopalni KWK Knurów-Szczygłowie: Szczygłowie IV. Ze względu na połączenie szybem dwóch kopalni odprowadzana nim do atmosfery jest jedynie część powietrza z rejonów wydobywania kopalni Szczygłowie. Prowadzi to do zawyżenia emisji dla pojedynczego szybu względem raportowanych do E-PRTR ilości metanu jako odniesienie.

Określenie niepewności szybkości uwalniania metanu z szybów wydechowych jest oparte na wariancji stężenia metanu w poszczególnych punktach, które obliczane jest także

z wagą zależną od stężenia podobnie jak funkcja kosztu we wzorze (4.24). Wykorzystamy tu również średnie stężenie zmierzone w poszczególnych punktach $\bar{C}_i$ zgodnie z poniższym równaniem.

$$u(C) = \sqrt{\frac{\sum_i \left(F_i \sum_j (C_j - \bar{C}_i)^2 \right)}{n(n-1) \sum_i F_i}} \quad (4.25)$$

gdzie indeks i odnosi się do liczby miejsc, w których wykonano pomiary stężenia, a indeks j odnosi się do liczby pomiarów wykonanych w tym samym punkcie. Ta liczba oznaczona jest we wzorze (4.25) jako n . Drugi składnik niepewności wynika z wariancji różnicy pomiędzy wartością zmierzona i zamodelowaną zgodnie z równaniem:

$$u(C - F) = \sqrt{\frac{\sum_i (C_i - F_i)^2}{m(m-1)}} \quad (4.26)$$

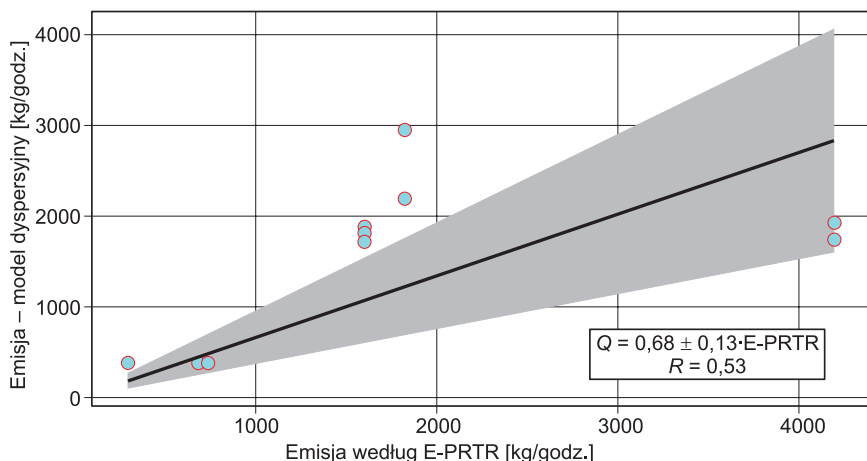
Parametr m jest liczbą punktów, w których wykonano pomiar stężenia metanu. Autor dokonywał obliczeń dla siatki powierzchni, zwykle uśredniając wszystkie wykonane analizy dla obszaru $10 \text{ m} \times 10 \text{ m}$. Z taką rozdzielczością przestrzenną wykonywane było także modelowanie dyspersyjne. Jako ostatnia brana jest pod uwagę niepewność stężenia modelowanego, wynikająca ze skwantowanych klas stabilności i wariancji parametrów meteorologicznych uwzględnionych w modelu. Tę niepewność obliczamy za pomocą wzoru:

$$u(F) = \sqrt{(\Delta F(kl.st))^2 + (\Delta F(V))^2 + (\Delta F(\Delta Q))^2} \quad (4.27)$$

W tym równaniu pierwszy wyraz wiąże się z klasą stabilności – przyjmowano dwie sąsiednie klasy do oceny wpływu na modelowane stężenie. Drugi wyraz wiąże się z prędkością wiatru – wykonywano obliczenia dla średniej prędkości wiatru oraz dla prędkości o 1 m/s mniejszej i prędkości o 1 m/s większej. W przypadku znacznej zmienności prędkości wiatru obliczano rozkład stężenia dla skrajnych, zanotowanych wartości. Ostatni czynnik pod pierwiastkiem jest najmniejszą różnicą szybkości uwalniania, która była wykorzystywana przez algorytm dopasowujący – 1 kg/godz. i jest statystycznie nieistotny w porównaniu z innymi składnikami niepewności.

Na podstawie tabeli 4.8 wykonano obliczenia regresji liniowej pomiędzy wartościami zadeklarowanymi a wyznaczonymi z pomiarów mobilnych (rys. 4.24). Otrzymano kwadrat współczynnika regresji $0,68 \pm 0,13$, istotny statystycznie ($p = 0,95$, liczba

stopni swobody 8). Badania wskazują na niższe wartości emisji metanu niż te przekazywane przez kopalnie do bazy E-PRTR. Niska liczba przebadanych szybów powoduje, że dane z kopalni Szczyglowice mają decydujące znaczenie przy interpretacji tej relacji.



Rys. 4.24. Porównanie wyników pomiarów mobilnych emisji metanu, uzyskanych przy wykorzystaniu modelowania dyspersyjnego opartego na wielokrotnym przecięciu smug metanu, z wartościami emisji metanu raportowanymi przez kopalnie do bazy E-PRTR

Obliczenia szybkości uwalniania metanu uwzględniające tylko jeden przejazd w pobliżu szybu prowadzą do tak dużego rozrzutu wyników, że wnioskowanie ilościowe na ich podstawie nie daje statystycznie istotnych wyników. Opisana wcześniej metoda przesiewowa nie powinna być stosowana w przypadku, gdy emisja nie zachodzi przy powierzchni terenu. Autor przeprowadził obliczenia dla przejazdów realizowanych przez uczestników projektu „MeMo²” podczas kampanii pomiarowej „CoMet”. Zebrane wyniki zostały umieszczone w tabeli 4.9. Nie można uśrednić wartości stężenia przy przecinaniu smugi ze względu na to, że czas pomiędzy przejazdami często wynosił jedną godzinę. Większość otrzymanych rezultatów jest obarczona niepewnością przekraczającą 100% wartości szacowanej, a także przekraczającą 100% wartości nominalnej wynikającej z raportowania przez kopalnie uwolnienia metanu. Autor nie dysponował danymi z poszczególnych szybów wentylacyjnych, a jedynie danymi o średnim rocznym uwolnieniu metanu. W takim przypadku założył, że każdy szyb wydechowy danej kopalni uwalnia taką samą ilość metanu, co z pewnością nie jest prawdą. W ostatniej kolumnie umieszczone zostały emisje obliczone na podstawie raportów do bazy E-PRTR. Zostały pokazane jedynie jako wartość odniesienia do rozstępu otrzymanych wartości, a nie dla porównania z samą wyznaczaną emisją.

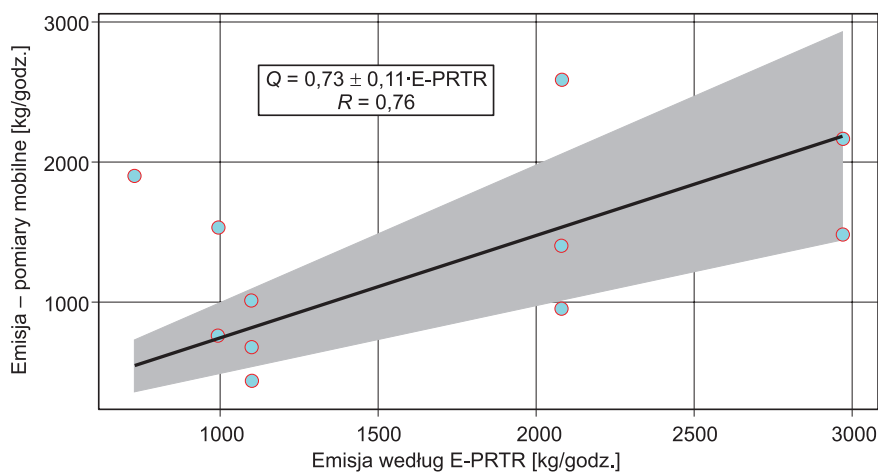
Tabela 4.9

Wyniki modelowania przesiewowego (model dyspersji dla pojedynczego przejazdu przez smugę) dla poszczególnych szybów wydechowych kopalni węgla kamiennego na Górnym Śląsku. Tabela zawiera także dane oszacowane na podstawie raportów poszczególnych kopalni do bazy E-PRTR

Kopalnia/ szyb	Data przejazdu	Oszacowana szybkość uwalniania metanu z pojedynczego przejazdu [kg/godz.]	Wartość średnia/ mediana [kg/godz.]	Rozstęp wyników/ odchylenie standardowe [kg/godz.]	Dane na podstawie raportów do E-PRTR (2018) [kg/godz.]
KWK Brzeszcze/ Andrzej II	24.05.2018	270, 360, 800, 1620	760/580	660/530	994
KWK Brzeszcze/ Andrzej IV	24.05.2018	450, 355, 2230, 2500, 2150, 1080, 1980	1530/1980	790/820	994
KWK Budryk/ Szyb V	11.08.2019	1650, 1900, 1170, 3960	2170/1770	1360/1070	2970
KWK Budryk/ Szyb II	11.08.2019	1170, 680, 2600	1480/1170	1130/810	2970
KWK Silesia/ Szyb I	28.02.2019	510, 355	1010/950	620/680	1100
KWK Silesia/ Szyb V	24.05.2018	1750, 290, 1400, 490, 1800, 260	520/270	640/56	1100
KWK Pniówek/ Szyb V	23.05.2018	2580, 5040, 4030, 520, 780	2590/2580	2200/1770	2080
KWK Pniówek/ Szyb IV	1.06.2018	1690, 522, 2700, 1740, 495, 780, 1902	1400/1690	820/770	2080
KWK Pniówek/ Szyb III	26.05.2018	430, 390, 2430, 600, 910	950/600	880/760	2080
KWK Borynia/ Szyb IV	23.05.2018	1560, 990, 460, 4580	1900/1270	2000/1600	730
KWK Zofiówka/ Szyb IV	08.06.2018	310, 620, 1100	670/620	310/210	1100

Na podstawie tabeli 4.9 można porównywać wielkości deklarowane przez kopalnie z wynikami badań mobilnych przeprowadzonych na wybranych szybach wentylacyjnych (rys. 4.25). Obliczony kwadrat współczynnika korelacji pomiędzy tymi zbiorami wynosi 0,81. Nachylenie prostej regresji liniowej bez wyrazu wolnego wyniosło $0,73 \pm 0,11$. Współczynnik korelacji jest statystycznie istotny z założonym poziomem prawdopodobieństwa ($p = 0,95$) przy dziewięciu stopniach swobody. Oznacza to, że badania mobilne wskazują około 3/4 wartości emisji dokumentowanej przez kopalnie, bez względu

na to, czy bierzemy pod uwagę obliczenia modelu dyspersyjnego, czy obliczenia wykorzystujące dane uzyskane z pojedynczego przecięcia smugi. Należałoby uznać, że kopalnie zawyżają emisje. Dane z badań mobilnych nie mogą być tak interpretowane ze względu na duże niepewności przypisane do każdej z uzyskanych wartości (50–100%). Biorąc pod uwagę niepewności pomiarów oraz fakt, że rozkład otrzymanych wartości jest nieznany, nie należy wprowadzać żadnych korekt do wartości umieszczonych w bazie E-PRTR. Autor przyjął, że dane z mobilnych pomiarów stężenia metanu nie wprowadzają zmian statystycznie istotnych do bilansu metanowego kopalni węgla przedstawionego w E-PRTR (500 kt/rok).



Rys. 4.25. Relacja pomiędzy uwolnieniem metanu deklarowanym przez kopalnie (dane z bazy E-PRTR) a wynikami pomiarów mobilnych prowadzonych za pomocą szacowania opartego na wynikach uzyskanych w trakcie pojedynczych przecięć smug metanu w okolicy wybranych szybów wentylacyjnych

5. Pomiary bilansu metanu z wykorzystaniem platform satelitarnych

W zakresie badań lotniczych obiegu metanu autor współpracuje od 2017 roku z następującymi niemieckimi jednostkami naukowymi: Technische Universität Braunschweig, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Freie Universität Berlin, Universität Bremen oraz Max-Planck-Institut für Biogeochemie w Jenie. Wszystkie wymienione grupy mają lub wynajmują samoloty, którymi przewożone są analizatory stężenia metanu, kamery hiperspektralne lub lidary. Jednym z obszarów, nad którymi wykonano szereg lotów, jest Górnośląski Okręg Przemysłowy. Wyniki tych badań są przedstawione w pracach [332, 377, 380, 676]. W trakcie kampanii pomiarowych w lecie 2017 i 2018 roku autor uczestniczył także w badaniach szybkości uwalniania metanu z szybów wydechowych kopalni węgla z wykorzystaniem dronów [483, 585]. Podczas bilansowania regionalnego emisji metanu autor uzyskał interesujące wyniki, korzystając z dostępnych danych satelitarnych opisanych w tym rozdziale, a także współpracując z innymi zespołami badawczymi [678].

Badania satelitarne leżą u podstaw współczesnej wiedzy na temat rozkładu przestrzennego gazów na kuli ziemskiej. Metodologia satelitarnych badań strumieni metanu uwalnianego do atmosfery może wykorzystywać bilans masy, modele dyspersyjne i bardziej zaawansowane modele lagrange'owskie, może pracować także z wyspecjalizowanymi modelami transportu w trybach „do przodu” i „odwrotnym”. Pomiary prowadzone na powierzchni ziemi, zwłaszcza te, które dostarczają dane o rozkładzie pionowym stężeń, są niezwykle pomocne w walidacji modeli przyjętych w analizie sygnałów satelitarnych i przeliczaniu ich na stężenie gazów. Pomiary mogą być wykonywane w miejscach, w których stosowanie metod naziemnych nie jest możliwe, z regularnością pozwalającą na obserwację chwilowej aktywności źródeł, często ukrywanych przed opinią publiczną. Razem z badaniami lotniczymi i naziemnymi tworzą komplementarny zespół technik pomiarowych atmosferycznego stężenia metanu i emisji tego gazu do atmosfery. W tym rozdziale zostaną omówione dostępne dane satelitarne o stężeniu metanu pochodzące z aktywnych wciąż instrumentów (TROPOMI – ang. *tropospheric monitoring instrument*, TANSO – ang. *thermal and near infrared sensor for carbon observation*, GHGSat), a także ekspedycje planowane w przyszłości względem roku 2023.

Misje zakończone, jak np. misja satelity ENVISAT ze spektrofotometrem SCIAMACHY na pokładzie, nie zostaną omówione, choć ich udział w rozwoju zastosowania technik satelitarnych do pomiaru stężenia gazów śladowych w ziemskiej atmosferze jest nieoceniony. Ze względu na planowane w najbliższym czasie misje: MethaneSat oraz Merlin, a także rozszerzenie konstelacji GHGSat, można spodziewać się w przyszłości znacznej poprawy precyzji tych pomiarów i znaczącego zwiększenia wykrywalności emisji metanu. Zebrane, pracujące obecnie i planowane w przyszłości misje satelitarne związane z pomiarami stężenia metanu w atmosferze zostały przedstawione w tabeli 5.1.

Tabela 5.1

Instrumenty na platformach satelitarnych, które udostępniają lub mają w przyszłości dostarczać dane o stężeniu metanu w kolumnie powietrza

Platforma satelitarna	Rok wystrzelenia	Wielkość piksela [km × km]	Szerokość skanowania – <i>swath</i> [km]	Precyzja [ppb]
Terra	1999	1 × 1	2330	b.d.
Aqua	2004	0,25 × 1	2300	b.d.
GOSAT	2009	10 × 10	punkt	8
Suomi NPP	2011	0,4 × 0,75	3060	b.d.
WorldView-3	2015	0,004 × 0,004	13	b.d.
GHGSat-D	2016	0,05 × 0,05	12	50
Sentinel-5P	2017	7 × 7	2600	11
GOSAT-2	2018	10 × 10	punkt	8
PRISMA	2019	0,03 × 0,03	30	25
EnMAP	2022	0,03 × 0,03	30	b.d.
GHGSat (C6, C7, C8)	2023	0,05 × 0,05	12	50
MethaneSat	2024	1,4 × 1,4	200	2
Carbon Mapper	2024	0,03 × 0,03	18	30
GeoCarb	2024	3 × 6	2800	18
MERLIN	2027	0,01 × 0,01	punkt	5

5.1. Satelita Sentinel-5P i spektrofotometr TROPOMI

Obecnie (rok 2023) jedną z najprecyzyjniejszych platform pomiaru satelitarnego stężenia metanu jest wprowadzona na orbitę w 2017 roku sonda Sentinel-5P. Jest to

„prekursor” grupy satelitarnych sond nadzorowanych przez Europejską Agencję Kosmiczną wchodzący w skład satelitarnego systemu monitoringu środowiska Copernicus. Sonda ta wyposażona jest w pasywny spektrofotometr o wysokiej rozdzielczości monitorujący pasma absorpcji odpowiadające poszczególnym gazom, o nazwie TROPOMI. Urządzenie to rejestruje odbite od powierzchni ziemi światło słoneczne w zakresie ultrafioletu, w pasmach: widzialnym (270–500 nm), bliskiej podczerwieni (675–775 nm) i podczerwieni krótkofalowej (ang. *short wave infrared*, SWIR) w zakresie 2305–2385 nm. Rejestruje także widmo słoneczne. Rozdzielczość spektralna mieści się w zakresie 0,225–0,650 nm, przy czym w pasmie SWIR wynosi 0,227 nm. Zawartość metanu jest obliczana na podstawie analizy obrazu przy długościach fali z zakresu 2305–3245 nm [682].

Obraz wytworzony przez teleskop zwierciadlany o poprzecznym kącie widzenia 108° pada na szczelinę ograniczającą aperturę optyczną o szerokości wynoszącej 308 mm. Następnie wiązka światła trafia na krzemową siatkę dyfrakcyjną o współczynniku załamania równym 3,44, wykonaną w procesie selektywnego trawienia płytki krzemowej, wcześniej poddanej procesowi immersyjnej litografii (opisanej w pracy [683]). Ta część detektora jest termostатовana w temperaturze 205 K. Na kolejnym etapie światło trafia do detektora półprzewodnikowego MCT o modyfikowanej przerwie energetycznej wykonanego przez firmę Sofradir we Francji [684]. Detektory te były rozwijane od lat 50. XX wieku i stanowią sprawdzoną grupę czujników matrycowych stosowanych w spektroskopii podczerwieni [685]. W TROPOMI chłodzona do 140 K matryca [683] składa się z 1000 kolumn (z których oświetlane jest 975) oraz 256 rzędów elementów światłoczułych (w tym 217 oświetlonych) [686]. Przy rozdzielczości przestrzennej w pasmie SWIR wynoszącej aż $7 \text{ km} \times 3,5 \text{ km}$ i w trybie obserwacji z nadiru (z wysokości 824 km) TROPOMI ma potencjał do wykrywania zwiększonego stężenia gazów śladowych o pasmach absorpcji w wyżej wymienionych przedziałach z niespotykaną dotychczas rozdzielczością mogącą obejmować nawet poszczególne miasta. Rozdzielczość przestrzenna jest o wiele lepsza niż w przypadku poprzednika, spektrofotometru OMI (ang. *ozone monitoring instrument*) umieszczonego na pokładzie satelity Aura. Rozmiar piksela OMI to około $24 \text{ km} \times 13 \text{ km}$. Także fotometr Metop na platformie satelitarnej GOME-2 miał znacznie gorszą rozdzielczość ($80 \text{ km} \times 40 \text{ km}$). Zarówno misja OMI, jak i Metop nie były przeznaczone do analiz zawartości metanu w atmosferze i był to produkt dodatkowy udostępniany w ramach tych misji. Spektrofotometr SCIAMACHY umieszczony na satelicie ENVISAT był przeznaczony do prowadzenia pomiarów zawartości metanu w atmosferze. Jego rozdzielczość wynosiła zaledwie $200 \text{ km} \times 30 \text{ km}$ [687].

Platforma satelitarna Sentinel-5P porusza się po orbicie bliskiej polarnej z prędkością ponad 7,5 km/s. Dzielne pokrycie globu jest zapewnione przez szerokość widzenia powierzchni Ziemi (ang. *swath*) wynoszącą 2600 km w trakcie pojedynczego przelotu.

Oznacza to również znacznie większą liczbę dostarczanych wyników pomiarów: 20 mln widm dziennie [688]. Minimalny okres jego eksploatacji jest zaplanowany na siedem lat. Spektrofotometr waży 204 kg, ma rozmiary 1,4 m × 0,65 m × 0,75 m i pobiera energię z mocą 155 W. Dane z instrumentu są w pełni dostępne. Komisja Europejska współpracuje z Królewskim Holenderskim Instytutem Meteorologicznym (KNMI – Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut), Holenderską Organizacją Zastosowań Nauki (TNO – Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek) oraz Niemiecką Agencją Kosmiczną (DLR – Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt) w celu udostępniania bieżących danych dla społeczności naukowej. Dzięki wynikom pochodzącym z Sentinel-5P można dokonać wstępnego monitoringu emisji metanu ze wszystkich większych źródeł zlokalizowanych na naszej planecie. Dotychczasowe publikacje dotyczą bilansowania emisji z pól gazowych i naftowych, a także z zagłębi węglowych [689–697].

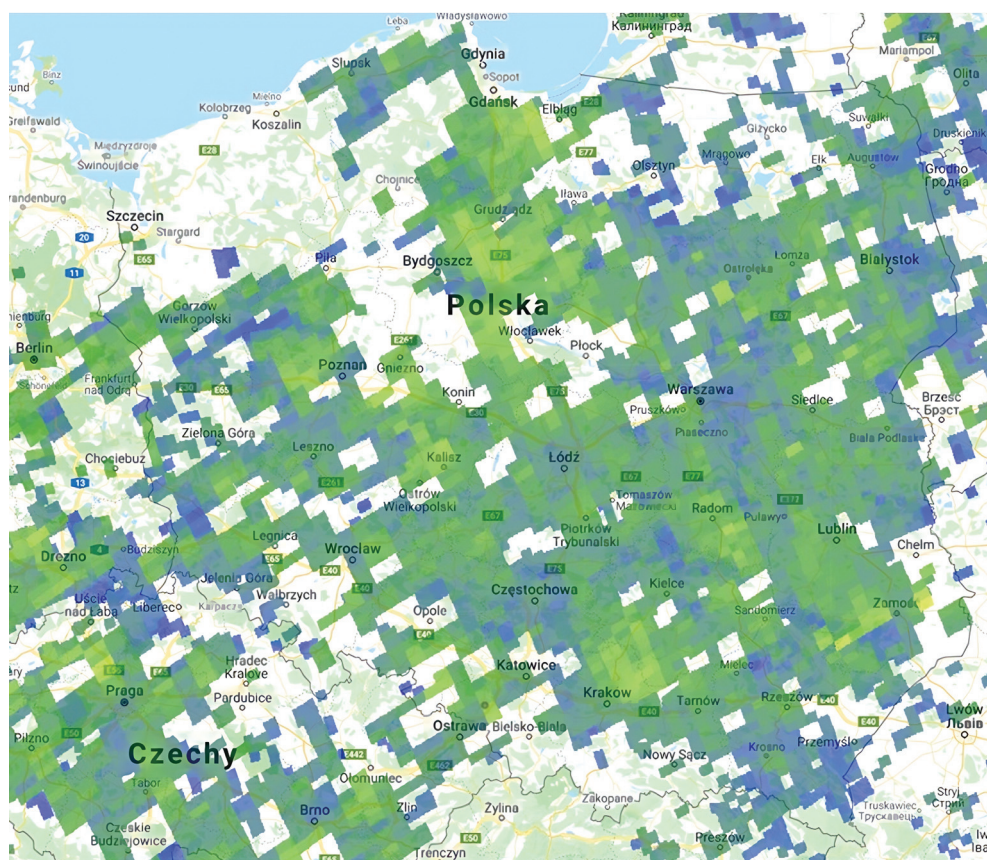
Dane surowe – poziomu pierwszego (ang. *level 1 products*) – składają się z wartości spektralnych funkcji natężenia światła odbitego od powierzchni Ziemi $I(\vartheta)$ i natężenia światła padającego ze Słońca $E_0(\vartheta)$. Na podstawie tych wielkości oraz przy znajomości kąta zenitalnego Słońca m_0 można wyznaczyć widmo względnej odbiciowości $R(\vartheta)$ fali elektromagnetycznej we wszystkich kanałach energetycznych mierzonych przez spektrofotometr (wzór (5.1)). Opis danych poziomu pierwszego uzyskiwanych z TROPOMI jest dostępny na stronach KNMI [698]:

$$R(\vartheta) = \frac{\pi I(\vartheta)}{\mu_0 E_0(\vartheta)} \quad (5.1)$$

Dane poziomu drugiego zawierają już wyliczone stężenia metanu w kolumnie powietrza pod satelitą (ang. *level 2 products*). Obróbka danych satelitarnych bazuje w tym przypadku na algorytmie absorpcji różnicowej w wersji modyfikowanej funkcją wagową (ang. *weighting function modified differential optical absorption spectroscopy*, WFM-DOAS), który opiera się na prawie absorpcji i jego zastosowaniu do wiązki światła odbitego. Natężenie światła jest modelowane z wykorzystaniem znanej funkcji gęstości, w zależności od ciśnienia i temperatury w profilu pionowym atmosfery [699]. Parametry niezbędne do modelu są wyznaczane z tabel irradacji dla różnego rodzaju pokrycia powierzchni i warunków panujących w atmosferze poniżej satelity [700, 701]. Profil ciśnienia i temperatury weryfikowany jest za pomocą pomiaru natężenia światła o długości 762,1 nm (środek pasma A absorpcji tlenu) [702]. Albedo jest wyliczane na podstawie natężenia światła dla długości fali 2313 nm, która nie leży w pasmie absorpcji żadnego z gazów zawartych w atmosferze. Zachmurzenie i zawartość pary wodnej wylicza się na podstawie długości fali 2370 nm [703], dla której światło pochłaniane jest

przez metan i parę wodną, oraz długości fali 2380 nm, dla której pochłanianie występuje jedynie dla cząsteczek CO i H₂O. Wykorzystywany jest do tego model SCIATRAN [704], który był stosowany także do obróbki danych uzyskanych z wcześniej wykorzystywanych platform, takich jak SCIAMACHY [705]. Dalej modelowe widmo poddaje się konwolucji, stosując parametr szerokości połówkowej zgodnej z rozdzielczością widmową spektrofotometru (0,225 nm) w zakresie kanału odpowiadającego pomiarom stężenia metanu (2330,0–2335,5 nm) [706]. Otrzymane widma optycznej grubości poddawane są poprawkom dotyczącym zawartości pary wodnej i porównywane z widmami otrzymanymi ze spektrofotometru TROPOMI. Stężenie pary wodnej w modelu dobierane jest, tak aby różnica pomiędzy modelowym i zmierzonym widmem była jak najmniejsza [703]. Numerycznie ma to formę modelu inwersyjnego, w którym większą wagę przyznaje się fragmentom widma z najniższym szumem pomiarowym. Model inwersyjny profilu atmosfery jest weryfikowany w trakcie przelotów nad stacjami naziemnymi prowadzącymi pomiary zawartości metanu w kolumnie powietrza z zastosowaniem techniki FTIR, podobnie jak było to wykonywane we wcześniejszych misjach. Dodatkowo w przypadku TROPOMI wykorzystywane są także dane z kolokacyjnych pomiarów przeprowadzanych przez satelitę [689] GOSAT-2.

Rozkład przestrzenny i czasowy stężenia metanu uzyskany przez satelitę Sentinel-5P jest ograniczony przez brak dostępności wartości odbiciowości światła od podłoża podczas przelotów. Oznacza to, że przy panującym nad powierzchnią terenu zachmurzeniu pomiary nie mogą być wykorzystane do obliczeń stężenia XCH₄. Obserwacje zachmurzenia dokonywane są w odstępach 3,5 min przez spektrofotometr VIIRS (ang. *visible infrared imaging radiometer suite*) umieszczony na satelicie Suomi-NPP, poruszającym się po tej samej orbicie co Sentinel-5P. Dane z VIIRS są dostępne w rozdzielczości przestrzennej 1 km × 1 km, co umożliwia dokładniejsze określenie powierzchni niepokrytej zachmurzeniem, niż można by uzyskać z wykorzystaniem danych z TROPOMI. Tylko w przypadku braku przerw w dostępności wyników pomiarów VIIRS algorytm wykluczający posługuje się wynikami absorpcji fali o długości 2370 nm i 2380 nm [707]. Informacje dotyczące struktury plików zawierających dane stężenia metanu w kolumnie z instrumentu TROPOMI znajdują się także na stronach misji Sentinel [708]. Są one dostępne przez serwis Copernicus Open Access Hub [709]. Poniżej przedstawione zostaną wyniki z tej platformy otrzymane dla obszaru Polski. Ze względu na położenie geograficzne teren Europy Środkowej często jest pokryty zachmurzeniem, wskutek czego nawet przy miesięcznym uśrednianiu wartości stężenia XCH₄, z pominięciem wartości „n.a.” (oznaczających brak danych dla poszczególnych pikseli/komórek), pokrycie terenu wartościami nie przekracza 80%. Przykładem dobrego pokrycia terenu może być mapa uzyskana dla marca 2019 roku przedstawiona na rysunku 5.1.



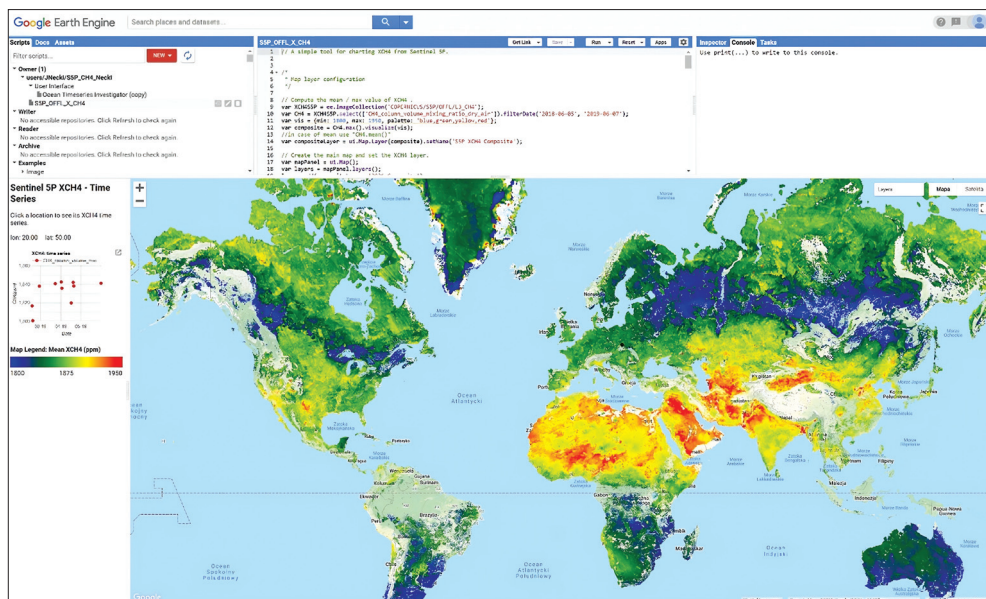
Map Legend: Mean XCH4 (ppm)



Rys. 5.1. Mapa pokrycia terenu danymi stężenia metanu obszaru Polski uzyskana z danych satelitarnych (TROPOMI) przez oprogramowanie Earth Engine [710, 711] w marcu 2019 roku

Najwyższe stężenie metanu w kolumnie było zarejestrowane dla gminy Miączyn pod Zamościem (1880 ppm, 8.03.2019), a najniższe w gminie Choszczno w województwie zachodniopomorskim (1781 ppm, 22.03.2019). Zdecydowana większość pokrycia powstała z uśrednienia dwóch wyników uzyskanych na początku miesiąca i w jego drugiej połowie. Sporadycznie pojawia się więcej wyników uzyskanych w tym miesiącu. W przypadku terenu Podkarpacia najlepiej reprezentowanym miesiącem w danych TROPOMI był dotychczas wrzesień 2020 roku, zanotowano aż siedem dni, dla których można odczytać stężenie metanu w kolumnie powietrza nad Jasłem. W grudniu tego samego roku nie udało się wykonać ani jednego pomiaru. Można przeprowadzić analizę zmian rozkładu stężenia, biorąc pod uwagę wartości stężenia uśrednione w czasie roku lub całego dotychczasowego, do-

stępnego okresu pomiarów satelitarnych platformy Sentinel-5P. Dane poziomu drugiego z zawartością metanu zmierzoną przez spektrofotometr TROPOMI są także dostępne za pośrednictwem strony Earth Engine (<https://code.earthengine.google.com/>). Po założeniu konta na tym serwisie można z pomocą prostego kodu JAVA uzyskać dostęp do map uśrednionego stężenia metanu całego globu. Przykładowy zrzut ekranu z portalu Earth Engine został pokazany na rysunku 5.2.

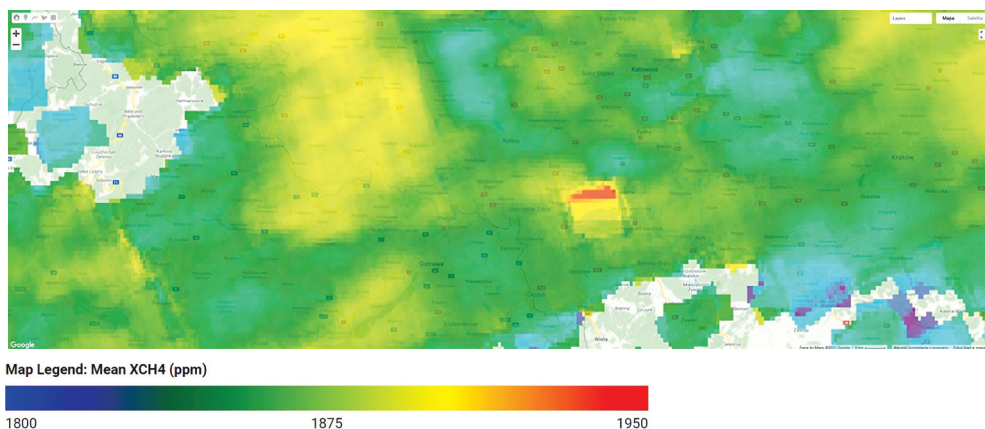


Rys. 5.2. Mapa stężenia XCH_4 otrzymanego z instrumentu TROPOMI edytowana w serwisie Earth Engine [710, 711]

Naturalnie korzyści z wyjątkowo wysokiej rozdzielczości będą widoczne po powiększeniu interesujących nas rejonów. Pod względem stężenia i źródeł metanu w Polsce najciekawszym obszarem jest Górnośląski Okręg Przemysłowy, głównie z uwagi na emisję metanu z szybów wentylacyjnych i stacji odmetanowania kopalń. Zbliżenie z poziomu kontynentalnego do regionalnego i wreszcie lokalnego pozwala dostrzec smugę metanu na obszarze, gdzie znajdują się metanowe kopalnie węgla kamiennego należące do Jastrzębskiej Spółki Węglowej (rys. 5.3). W tym przypadku dane zostały uśrednione z okresu od 1.06.2019 do 1.09.2021.

Uśrednianie wartości stężenia nie jest jedyną możliwością poszukiwania sygnału ze źródeł. Można wykreślić wartości maksymalne lub minimalne albo zsumować wszystkie wartości z danego piksela na przestrzeni czasu. Kwestią znacznie trudniejszą jest oszacowanie wydajności źródła. Uśredniony lub przetworzony zapis czasowy może być wykorzystany tylko wtedy, gdy profile pionowe wiatru są do siebie zbliżone, a wysokość PBL

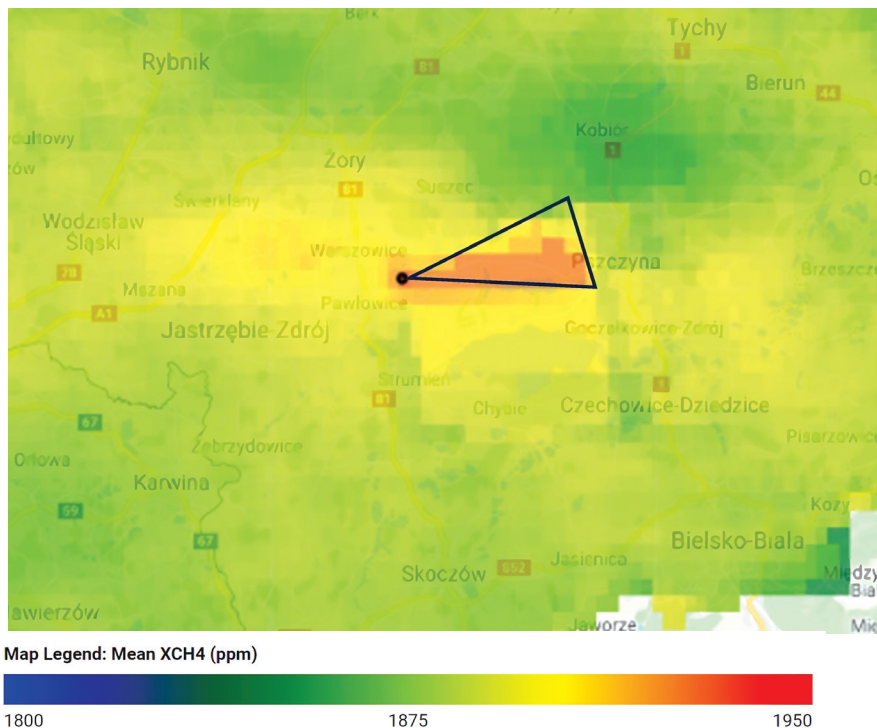
pozostaje na poziomie 1300 m, tak jak na mapie pokazanej na rysunku 5.4. Przy opracowaniu mapy uwzględniono jedynie pomiary wykonane przy cyrkulacji powietrza z przeważającymi wiatrami zachodnimi, dominującymi w Polsce. Wykonując najprostszy możliwy rachunek bilansu masy metanu, otrzymujemy emisję z kopalni należących do JSW w ilości $3,75 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{s}$, co odpowiada rocznej emisji 85 kt metanu. Deklarowana do KOBiZE ilość metanu uwalniana rocznie z KWK Pniówek, KWK Borynia-Zofiówka i zarządzana przez SRK KWK Jas-Mos wynosiła w 2018 roku 75,5 kt [712]. Wartość uzyskana w bilansie bazującym na danych z TROPOMI jest oparta na średniej prędkości wiatru 2,75 m/s (dla wiatrów z sektora od 250° do 300°) obliczonej za pomocą danych modelu GFS uzyskanych z serwisu meteoblue (<http://www.meteoblue.com/>) [713]. Wynik bilansu jest zależny wprost proporcjonalnie od tej danej, dlatego odchylenie standardowe średniej prędkości wiatru 0,55 m/s przekłada się na niepewność strumienia 20 kt CH_4 rocznie. Jeżeli dodamy niepewność związaną z określeniem wysokości PBL, otrzymamy następne 10 kt. W obliczeniach przyjęto średnią wysokość warstwy granicznej jako $H_{PBL} = 1300 \text{ m}$ na podstawie szacowań własnych z wykorzystaniem modelu CLASS dla wartości radiacji odpowiadającej bezchmurnym warunkom w dniach odczytu odbiciowości przez TROPOMI.



Rys. 5.3. Ilustracja możliwości obrazowania stężenia XCH_4 uzyskanego ze spektrofotometru TROPOMI w wysokiej rozdzielczości. Mapy edytowane w serwisie Earth Engine [710, 711], wybrane wartości dla wiatrów zachodnich. Fragment obszaru o podniesionych stężeniach w okolicach KWK Pniówek (segregowanych ze względu na występowanie wiatrów zachodnich) tworzy trójkątny kształt o podstawie 7 km, wysokości 20 km i kącie ostrym 50°

Analiza trendu czasowego zawartości metanu w miejscu oznaczonym czarną kropką (KWK Pniówek) na rysunku 5.4 wskazuje na tendencję wzrostu stężenia XCH_4 z szybkością 18 ppb/rok, podczas gdy w punkcie odniesienia zlokalizowanym w rejonie

Lublińca jest to jedynie 1,5 ppb/rok, podobnie jak dla większości kraju. Trudno mówić o niepewności wzrostu zawartości metanu w sensie statystycznym, dlatego że wyniki pojedynczych pomiarów dla punktu odniesienia mają rozrzut o odchyleniu standardowym na poziomie 15 ppb i nie należą do rozkładu normalnego (test Shapiro–Wilka, $p < 0,01$).



Rys. 5.4. Mapa rejonu o podniesionych stężeniach w okolicach KWK Pniówek (segregowanych ze względu na występowanie wiatrów zachodnich), tworzącego trójkątny obszar o podstawie 7 km, wysokości 20 km i kącie ostrym 50°. Mapy edytowane w serwisie Earth Engine [710, 711]

Bardzo podobna sytuacja ma miejsce w przypadku danych ze stacji KASLAB na Kasprowym Wierchu. Wzrost stężenia metanu wynosi około 5,5 ppb/rok, jednak odchylenie standardowe danych w dowolnych dwóch latach jest znacznie większe od 25 ppb, pomimo znacznej odległości od źródeł tego gazu. Trend rosnący w zapisie ze stacji KASLAB może być statystycznie uzasadniony dopiero przy analizie 20-letniej (rozdz. 1). Jest to o tyle istotna kwestia, że stężenie metanu w kolumnie powietrza przyjmuje niskie wartości w związku z relatywnie stałą zawartością metanu w wyższych warstwach atmosfery. Pomiar mobilne wykonane w 2018 roku w rejonie kopalni węgla Pniówek wskazywały stężenia dochodzące do 4 ppm w odległości powyżej kilometra od szybów wentylacyjnych i ponad 100 ppm bezpośrednio przy nich. Satelitarna platforma

rejestruje wartości stężenia XCH_4 uśredniane przestrzennie na obszarze 25 km^2 . Na podstawie pomiarów mobilnych wykonanych w okolicy szybu w czerwcu 2022 roku można pokazać, że średnia wartość stężenia metanu w południe dla takiego obszaru wynosi $2,23 \text{ ppm}$. W tym samym czasie w Bielsku-Białej średnie stężenie wyniosło $1,98 \text{ ppm}$.

Już w roku 2018 podczas kampanii projektu „CoMet” podjęto próby bilansowania metanu na tym terenie za pomocą danych TROPOMI [332]. Wykorzystano w niej prosty model smugi metanu, który nie był oparty na modelowaniu smugi gaussowskiej. Jest to prostsze podejście do bilansowania masy metanu zakładające, że bardzo wydajne źródło punktowe generuje smugę metanu wzdłuż wektora wiatru wiejącego w warstwie PBL [678]. Ponieważ kierunek wiatru ulega fluktuacjom w okresie zbierania informacji satelitarnych (uśrednianie kilku godzin, dni lub miesięcy), znormalizowana smuga tworzy trójkąt o kącie rozwarcia zgodnym ze zmiennością kierunku wiatru. Głównym założeniem jest dominacja procesu adwekcji nad dyfuzją wirową w dłuższym przedziale czasu. Do tego podejścia należy segregować dane satelitarne, kierując się wyborem preferowanego kierunku wiatru oraz wiatru przeciwnego. Metodyka takiego podejścia została opisana w pracy Tu i współautorów [678]. Wypuszczona ilość gazu ze źródła, która jest proporcjonalna do iloczynu wydajności emisji E i czasu uwalniania dt , jest rozprowadzana przez wiatr i układa się homogenicznie w wycinek pierścienia o powierzchni A , wytyczony przez kąt α i promień d (będący odległością fragmentu smugi od źródła) oraz odległość $V \cdot dt$, stanowiącą grubość wycinka pierścienia.

Przy założeniu, że dt jest bardzo małe i $d \gg V \cdot dt$, możemy wykorzystać równanie (5.2) do wyprowadzenia związku pomiędzy wydajnością emisji a wzbogaceniem stężenia metanu w kolumnie powietrza na wycinku pierścienia o powierzchni A :

$$E \cdot dt = A \cong \Delta XCH_4 \cdot \alpha \cdot d \cdot V \cdot dt \quad (5.2)$$

gdzie ΔXCH_4 jest wzbogaceniem w metan kolumny w odległości d od źródła względem stężenia metanu, jakie występuje, gdy wiatr wieje dokładnie w stronę przeciwną do wektora V , i kiedy w tym samym miejscu nie występuje wpływ badanego źródła na rejestrowane stężenie. Otrzymamy obraz, który będzie różnicowym rozkładem stężenia metanu [578]. Przy takim założeniu oraz dobrze uśrednionym stężeniu pozwalającym wyeliminować szum sygnału satelitarnego można wnioskować, że:

$$E \approx \Delta XCH_4 \cdot \alpha \cdot d \cdot V \quad (5.3)$$

Emisję metanu obliczamy przez porównanie obrazu satelitarnego i modelowego. W przypadku pojedynczego źródła nie ma takiej potrzeby, jednak jeśli źródeł na badanym terenie jest więcej, należy wygenerować obraz różnicowego rozkładu stężenia przez nałożenie na siebie rozkładów poszczególnych źródeł punktowych. Założone

emisję można przyjąć na podstawie bazy danych (np. KOBiZE). Wzbogacenie metanu w danym pikselu obliczamy z przekształcenia wzoru (5.3). Następnie sumujemy wzbogacenia z wszystkich źródeł. Poszczególne wydajności emisji źródeł punktowych modyfikowane są w celu jak najlepszego pokrycia obrazu modelowanego różnicowego stężenia z rozkładem satelitarnym. Sprowadza się to do problemu optymalizacji macierzy różnic, który można przeprowadzić numerycznie zgodnie z pracą [714].

Dla GOP emisja całkowita została oszacowana na $8,3 \cdot 10^{26}$ cząsteczek CH_4 na sekundę, co w przeliczeniu na roczną wartość emisji metanu oznacza 695 kt. Niepewność uwzględniająca dopasowanie rozkładu emisji i wariancję pola wiatru wyniosła 12% wartości emisji, czyli 83 kt. Większa liczba danych pozwoli nie tylko zwiększyć rozdzielczość przestrzenną tej techniki, tak aby estymować emisję z poszczególnych kopalni (lub grup kopalni takich jak JSW S.A.), ale też zastosować bardziej zaawansowane modele smugi metanowej (np. Flexpart [715, 716]).

Inne podejście zastosowała grupa z Institut für Umweltphysik Universität Bremen w Niemczech, z którą autor współpracował podczas projektów na Górnym Śląsku w latach 2017 i 2018 podczas realizacji projektu „CoMet” fundowanego ze środków ESA i DLR. Autor zyskał duże doświadczenie, kierując projektem „FOAM-Silesia” (ang. *Flight Over Area source of Methane – Silesia*) fundowanym przez EUFAR (European Facility for Airborne Research). Oba projekty korzystały z danych zebranych z instrumentu TROPOMI oraz z prostego modelu dyspersyjnego bazującego na uśrednieniu danych wiatrowych w domenie pomiaru. W warstwie granicznej przeprowadzano rotację układu współrzędnych oraz bilansowano masę metanu przechodzącą przez granice domeny w różnych odległościach od źródła [717, 718]. Bilans masy wykonywany jest dla wszystkich kierunków wiatru i uśredniany po wszystkich granicach domen dla różnych odległości od źródła [703, 715]. Do obliczenia uwolnienia metanu Q dla pojedynczej domeny (odległości od źródła) wykorzystywany jest wzór:

$$Q = \frac{v \Delta l M_{\text{CH}_4} \rho_s}{N_A A_{\text{CH}_4}} \sum (\Delta X_{\text{CH}_4}) \quad (5.4)$$

gdzie:

- v – prędkość wiatru,
- Δl – długość domeny,
- M_{CH_4} – masa molowa metanu (16,04 g/mol),
- ρ_s – gęstość suchej atmosfery,
- N_A – liczba Avogadra,
- A_{CH_4} – powierzchnia boczna domeny (bezwymiarowa, równa 1,02),
- ΔX_{CH_4} – średnie wzbogacenie wartości na bocznej powierzchni domeny względem powierzchni nawietrznej.

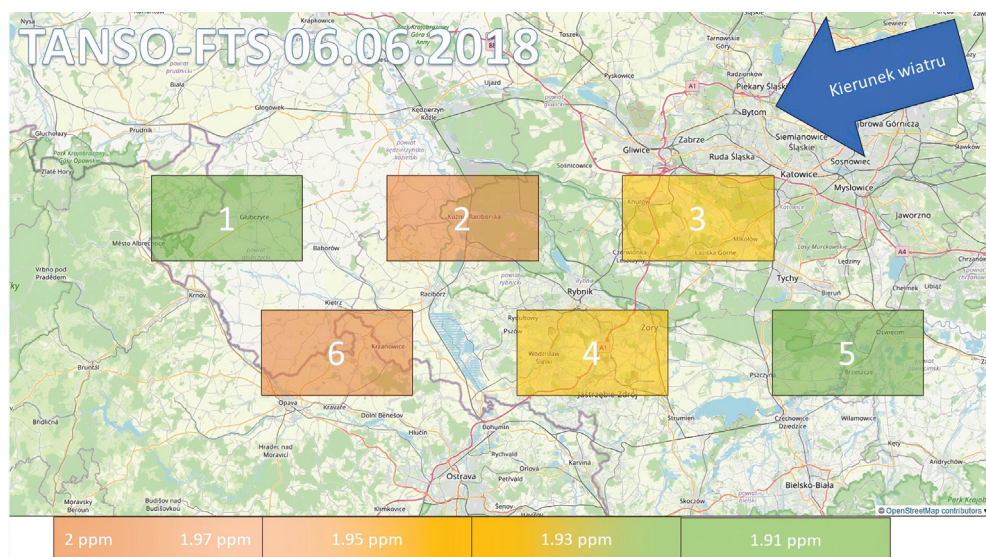
Niestety to podejście jest znacznie mniej precyzyjne ze względu na zaniedbanie odległości pomiędzy punktami, w których obliczany jest gradient stężenia od poszczególnych źródeł punktowych, przy różnych kierunkach wiatru. Mimo że jest to mniej skomplikowany matematycznie sposób niż opisany wcześniej, jest on bardzo skuteczny przy obserwacjach założonego terenu w dłuższej perspektywie czasu. Wartość średnia uzyskana dla GOP w latach 2019–2020 wyniosła 780 kt CH₄ rocznie, z niepewnością względną na poziomie 30% wartości emisji.

5.2. Satelita GOSAT i spektrofotometr TANSO-FTS

Korzystanie z danych poziomu drugiego, zawierających zmiany rozkładu przestrzennego stężenia metanu w kolumnie od roku 2018, jest bezpłatne. Trzeci poziom danych (ang. *level 3 products*) oznaczający między innymi wartości stężenia metanu na poszczególnych poziomach wysokości, także przy powierzchni, nie był jeszcze osiągalny w roku 2023. Niewykluczone, że w przyszłości taki produkt będzie udostępniany. Dane z tego poziomu można znaleźć w archiwach japońskiego satelity GOSAT [719]. Jest to platforma starszej generacji, która została umieszczona w roku 2009 na orbicie synchronicznej ze Słońcem, na wysokości 666 km. Na jej pokładzie został zamontowany spektrofotometr TANSO-FTS (ang. *thermal and near infrared sensor for carbon observation – Fourier transform spectrometer*), który dostarcza dane o stężeniu metanu, także korzystając z pasma SWIR. W repozytorium tego instrumentu można odnaleźć rozkład przestrzenny przypowierzchniowego stężenia metanu, jednak ze stosunkowo słabą rozdzielczością ($2,5^\circ \times 2,5^\circ$) [720]. Wytworzenie danych poziomu czwartego (ang. *level 4 products*) wymaga od modelu względnie gęstej sieci pomiarów naziemnych, które służą do kalibracji modelu pionowego rozkładu stężenia danego gazu. W przypadku satelitarnych platform z konstelacji GOSAT jednym z takich punktów jest obserwatorium KASLAB dostarczające dane do międzynarodowych baz danych, z których korzysta model dopasowujący rozkład. Jest to zilustrowane w publikacji [23], gdzie uzyskane z TANSO-FTS dane poziomu czwartego dla wysokości odpowiadającej ciśnieniu 850 hPa (1500 m n.p.m.), czyli atmosferze swobodnej, zostały porównane z wynikami pomiarów ze stacji KASLAB. Oba przebiegi są do siebie podobne właśnie ze względu na wykorzystanie stacji KASLAB do ewaluacji stężenia metanu na poziomie 850 hPa, uzyskiwanego z modelowania pionowego rozkładu stężenia metanu w kolumnie powietrza. Występujące różnice pomiędzy stężeniami są efektem krótkoterminowych zmian związanych z kontaminacją powietrza na Kasprowym Wierchu przez emiterzy znajdujące się w obszarze źródłowym stacji. Do modelowania rozkładu pionowego używa się jedynie przebiegów wygładzonych i w finalnej wersji rozkładu uwzględnione

są informacje ze wszystkich stacji na powierzchni (lub danej wysokości), które udostępniają swoje pomiary w ramach międzynarodowej sieci zrzeszonej w bazie danych ObsPack. W związku z tym poziom czwarty danych zawiera wyniki modelowania rozprzestrzeniania się smug metanowych ze zinwentaryzowanych źródeł metanu uzyskane na podstawie dopasowania pionowych rozkładów stężenia potwierdzone przez dane satelitarne. W szczególności wykorzystywane są do tego celu dane ze stacji KASLAB.

Od 2017 roku satelita GOSAT ma także tryb „celowania” teleskopem spektrofotometru w konkretną lokalizację, co pozwala na dłuższy odczyt odbiciowości i znacznie poprawia rozdzielczość przestrzenną pomiaru, nawet do $1\text{ km} \times 1\text{ km}$ [721]. Takim „celem” satelity GOSAT był w latach 2017–2020 Górny Śląsk, a konkretnie – wybrane sześć punktów z miejsc, w których możliwe było bilansowanie emisji za pomocą informacji o stężeniu tego gazu w kolumnie (produkt poziomu drugiego). W dniu 6.06.2018 roku nad Śląskiem nie występowało zachmurzenie i można było wykonać pomiary odbiciowości we wszystkich sześciu punktach i obliczyć stężenia metanu w kolumnie. Następnie dokonano analizy zawartości metanu w PBL (poniżej 900 hPa). Rozkład stężenia metanu w PBL przedstawiono na rysunku 5.5. W szczególności dla trzech punktów będących w linii wiatru można zaobserwować gradient stężenia. Są to punkty nr 3 (1,93 ppm), 4 (1,95 ppm) i 6 (1,98 ppm) [722]. W zwykłym trybie pracy TANSO-FTS stanowiłyby one jeden piksel z uśrednioną wartością.



Rys. 5.5. Ilustracja gradientu stężenia metanu w czasie kampanii pomiarowej projektu „CoMet”, 6.06.2018 roku, uzyskanego z pomiarów „celowanych” przez spektrofotometr TANSO-FTS [692] na platformie satelitarnej GOSAT. Mapa w tle pochodzi z serwisu OpenStreetMap [723]

W tym przypadku do oceny emisji metanu z Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego można wykorzystać jedynie najprostszy bilans masy. Wymaga on znajomości prędkości wiatru w PBL, wartości stężenia metanu dla tła (obszaru poprzedzającego źródła) oraz oszacowanej wysokości PBL. Wydatek emisji możemy obliczyć ze wzoru:

$$Q = \Delta C_{\text{CH}_4} H_{\text{PBL}} v d \quad (5.5)$$

gdzie:

- ΔC_{CH_4} – przyrost stężenia pomiędzy wartością tła na nawietrznej stronie obszaru źródeł metanu a stężeniem na jego zawietrznej stronie, po której wyemitowany metan podnosi zawartość tego gazu w smudze,
- H_{PBL} – wysokość warstwy granicznej będącej obszarem mieszania się smugi metanu,
- v – prędkość średnia wiatru w PBL,
- d – szerokość smugi w miejscu pomiaru stężenia.

Z całą pewnością nie jest to precyzyjny bilans, zawiera bowiem zbyt wiele uproszczeń dotyczących jednorodności smugi metanu. Zakładając wysokość PBL w tym dniu na 1200 m [414] i szerokość smugi na 48 km [377], przy prędkości wiatru wynoszącej 4,7 m/s [724] otrzymamy wartość wydatku emisji $Q = 15,5$ kg/s, co w przeliczeniu na roczną emisję z obszaru Górnego Śląska daje 490 kt CH_4 . Jej niepewność jest szacowana na 50% ze względu na dużą odległość pomiędzy punktami pomiarowymi i uproszczenia bilansu. Wartość ta jest bliska ilości raportowanej przez kopalnie węgla kamiennego znajdujące się w zasięgu obliczonej smugi i wynoszącej 540 kt/rok. Jako wartość stężenia masy powietrza napływającej do obszaru GOP przyjęto stężenie dla piksela odpowiadającego lokalizacji punktu nr 5 wynoszące 1,90 ppm. Jako wartość stężenia w masie powietrza znajdującej się po zawietrznej stronie GOP (opuszczającej ten obszar) przyjęto uśrednione stężenie z punktów nr 2 i 6 przyjęto 1,98 ppm.

Obecnie dostępne są dane z nowszej platformy satelitarnej GOSAT-2 umieszczonej w roku 2018 na orbicie o pułapie 613 km przez Japońską Agencję Eksploracji Aerokosmicznej JAXA. Na pokładzie tej jednostki znajduje się udoskonalony model spektrofotometru TANSO-FTS-2, który wykonuje obrazy w nieco większej rozdzielczości przestrzennej niż jego poprzednik (9,7 km × 9,7 km), ale w znacznie lepszej rozdzielczości spektralnej (0,2 cm⁻¹), a także w innych zakresach długości fali, między innymi w pasmie 5600–8400 nm wykorzystywanym do detekcji metanu. Dane poziomu drugiego mogą być pobrane z serwisu <ftp://gosat-ds.eo.esa.int/>. Poziom trzeci danych nie jest dostępny na powyższym serwisie, można go uzyskać za pośrednictwem JAXA: <https://data2.gosat.nies.go.jp> (rok 2023).

5.3. Satelita GHGSat Claire (GHGSat-D)

Umieszczona na orbicie w 2016 roku niewielka (15 kg) platforma GHGSat Claire (określana także jako GHGSat-D) pozwala na wykrywanie wydajnych źródeł emisji metanu nawet o niewielkich rozmiarach przestrzennych [725]. Jest to prywatna jednostka zarządzana przez firmę świadczącą usługi związane z szacowaniem emisji metanu do atmosfery. Wchodzi w skład konstelacji satelitarnej GHGSat liczącej pięć platform. W założeniu miała być bardzo tanim satelitarnym systemem obserwacji metanu poruszającym się na wysokości około 500 km, o wysokiej rozdzielczości przestrzennej (500 m), jednak stosunkowo niewielkiej dokładności (50 ppb). Nadaje się np. do wykrywania nieszczelności rurociągów w rejonach trudno dostępnych. Może uchwycić emisje CH_4 o wielkości rzędu 10 kt/rok i nieco niższych, czyli takie, które odpowiadają szybom wentylacyjnym kopalń na Górnym Śląsku. W październiku 2021 roku zarejestrowano i oszacowano emisję CH_4 z kopalni odkrywkowej węgla w okręgu węglowym Ekibastuz w Kazachstanie na 27,5 t/godz. [726].

Dane satelitarne z GHGSat są udostępniane odpłatnie, jednak istnieje możliwość darmowego podglądu map stężenia metanu w słabszej rozdzielczości czasowej i przestrzennej za pośrednictwem platformy PULSE gromadzącej przede wszystkim dane z satelity Sentinel-5P. Obraz uzyskany przez autora w lipcu 2021 roku wskazuje na kompletny brak źródeł metanu na terenie województwa śląskiego. Był to bezchmurny, lipcowy dzień z temperaturą bliską 25°C i lekkim południowo-zachodnim wiatrem o prędkości nieprzekraczającej 3 m/s. Ze względu na wysoki poziom górnej granicy PBL sięgający 1,5 km (model CLASS) stężenia troposferyczne są bardzo niskie. Badania mobilne przeprowadzone o tej samej porze roku wskazują istnienie wyraźnych smug metanu z szybów wentylacyjnych o sumarycznej wydajności około 500 kt/rok (rozdz. 4). Takie źródło rozproszone na powierzchni Górnego Śląska zwykle powoduje wzbogacenie PBL w metan na poziomie 10–50 ppb. Jest to wielkość nie do wykrycia dla instrumentu zamontowanego na platformie GHGSat Claire. Obraz grudniowy reprezentujący sytuację baryczną związaną z bardzo płytkim układem niskiego ciśnienia przechodzącym w godzinach popołudniowych nad Bałtykiem jest bardzo odmienny. Rozpiętość zmian średniego stężenia metanu w kolumnie na obszarze GOP wynosi około 120 ppb, co najprawdopodobniej jest artefaktem, nawet przy założeniu ogromnego efektu nagromadzenia się metanu w PBL ($h = 500$ m) w grudniu 2021 roku. Dane modelu wykorzystanego do wykonania darmowego, poglądowego pokazu działania platformy nie są dobrze skalibrowane pod kątem pionowego rozkładu gęstości powietrza i odbiciowości podłoża związanej ze zmianami temperatury. Na stronach GHGSat nie znaleziono opisu instrumentu i modelu oraz odniesień literaturowych do algorytmów używanych do

opracowywania obrazów. Nie jest wykluczone, że płatne mapy są przeliczane innym algorytmem uwzględniającym punkty kalibracyjne. Kanadyjskie przedstawicielstwo firmy ogłosiło w 2021 roku gotowość przystąpienia konstelacji GHGSat do IMEO (International Methane Emission Observatory). W 2023 roku podczas kampanii pomiarowej w okolicach KWK Pniówek GHGSat dostarczał dane o stężeniach metanu, jednakże ze względu na niekorzystne warunki atmosferyczne można wykorzystać dane jedynie z kilku pojedynczych dni. Przetworzone dane nie były dostępne w chwili publikacji niniejszej pracy. Pojawiły się także pierwsze publikacje naukowe związane z techniką pomiarową zastosowaną na tej platformie [727]. Na spotkaniu zorganizowanym przez United Nations Economic Commission for Europe UNECE [728] pracownicy firmy Cescio analizującej produkt cyfrowy GHGSat przedstawili dane z analiz strumieni metanu z obszaru Górnego Śląska (kopalnie JSW). Rezultaty opierały się na algorytmie wyszukiwania smug metanu z wcześniej wybranego regionu Polski. Wyniki emisji i przestrzennego ukształtowania smug metanu zostały wykryte i scharakteryzowane ilościowo w przypadku kilku szybów wentylacyjnych należących do JSW oraz składowiska odpadów Confico [729]. Mimo że na mapie znajduje się także szyb Pniówek V, który jest równie wydajnym szybem co pozostałe dwa należące do tej samej kopalni, algorytm nie wyszukiwał smugi metanu. Smuga ze składowiska odpadów Confico nie miała być brana pod uwagę, ale jej bliska lokalizacja spowodowała, iż algorytm wykrył zmiany stężenia metanu także w tym obszarze. Pomiary naziemne wykonane w 2017 i 2018 roku nie wskazywały na znaczące uwalnianie metanu przez to składowisko. Kształt smugi metanu jest w tym przypadku zupełnie inny i świadczy o powierzchniowym charakterze źródła, w przeciwieństwie do liniowych kształtów smug z szybów wentylacyjnych kopalni. Z tej prezentacji wynika, że przy wykorzystaniu algorytmów do detekcji smug metanu opartych na obserwacjach wybranych lokalizacji istnieje możliwość określenia emisji metanu nawet ze źródeł o wydajności poniżej 5 kt CH₄ rocznie. Oznacza to, że z jednoczesnym wykorzystaniem innych narzędzi i przy dogodnych warunkach meteorologicznych IMEO może dokonywać weryfikacji chwilowej wartości emisji metanu z kopalni węgla kamiennego.

5.4. Inne platformy satelitarne: PRISMA, WorldView-3, EnMAP

PRISMA (wł. *PRecursore IperSpettrale della Missione Applicativa*) jest platformą satelitarną umieszczoną na orbicie przez Włoską Agencję Kosmiczną (Agenzia Spaziale Italiana) w 2019 roku. Opis misji jest dostępny na stronach EOPortal

(<https://directory.eoportal.org/web/eoportal/satellite-missions/p/prisma-hyperspectral>). Jest to mała (42 kg) platforma wyposażona w kamerę hiperspektralną o rozdzielczości spektralnej 10 nm i rozdzielczości przestrzennej 30 m [730], opracowana na bazie kamery AVIRIS-NG (ang. *airborne visible/infrared imaging spectrometer – next generation*) umieszczonej na samolocie NASA [731–733], który do końca roku 2023 nie latał na Polskę. Dane satelitarne dostępne z kamery są opisane w serwisie internetowym misji [734] i dostępne na stronach ASI, po zarejestrowaniu i podpisaniu zgłoszenia licencyjnego: <https://prismauserregistration.asi.it/>. Do detekcji metanu można wykorzystać kanał SWIR (ang. *short wave infrared*). Pierwsze publikacje ukazały się w 2019 roku i pojawiły się także w następnych latach [58, 693, 732–735].

WorldView-3 jest prywatnym satelitą wyniesionym na orbitę przez firmę Digital Globe w 2014 roku. Na platformie umieszczony jest spektrofotometr analizujący osiem pasm widmowych w krótkofalowej podczerwieni. Rozdzielczość przestrzenna w tym zakresie wynosi 3,5 m, co jest najlepszym wynikiem w konstelacji platform satelitarnych wykorzystywanych do analiz stężenia metanu w atmosferze. Mimo że dane są odpłatne, to Europejska Agencja Kosmiczna udostępnia je w ramach projektów sponzorowanych. W publikacjach pojawiają się już pierwsze wyniki opracowań [736] stężenia metanu na podstawie danych z WorldView-3 [98]. Są one także dostępne na stronach komercyjnych operatorów takich jak Satelitycs [737].

Niemiecka Agencja Kosmiczna wspólnie z ESA i innymi jednostkami umieściła na orbicie satelitę EnMAP wyposażonego w spektrofotometr operujący w zakresie SWIR z rozdzielczością widmową 1 nm. Instrument „przemiana” 30-kilometrowy pas powierzchni Ziemi z rozdzielczością przestrzenną 30 m × 30 m. Stężenie metanu w kolumnie będzie jednym z dostępnych poziomów danych tej platformy. Optyka tego urządzenia potrafi pracować w trybie celowania w punkt na powierzchni, co pozwala na precyzyjniejszy pomiar stężenia metanu w danej lokalizacji. Ze względu na maksymalną długość fali wynoszącą 2450 nm należy spodziewać się precyzji poniżej 50 ppb [738].

Ponieważ część danych satelitarnych z różnego poziomu jest udostępniana bezpłatnie, powstają prywatne konsorcja opracowujące raporty i wizualizacje emisji metanu. Przykładem jest serwis internetowy SkyTruth (www.skytruth.org) wykorzystujący spektrofotometri VIIRS oraz MODIS (ang. *moderate resolution imaging spectroradiometer*) zainstalowane na satelitach Aqua i Terra. Platforma SkyTruth była przeznaczona do wykrywania wycieków ropy naftowej i mazutu na oceanach, lecz udostępniła w 2023 roku poziom danych związany z emisją metanu ze źródeł punktowych. W odniesieniu do regionu Śląska można zauważyć znaczącą ilość metanu uwalnianą przez koksownię Bytom i koksownię Jadwiga, należącą do JSW KOKS. Mniejsze ilości metanu uwalniane są także przez koksownię Radlin również będącą własnością JSW KOKS. Dane nie są udostępniane w formie ilościowej, ale znając własności rozdzielczości spektralnej

w kanałach MIR (około 30 nm) i przestrzennej (0,75 km × 025 km) i deklarowanej czułości na uwolnienia CO₂ [739–741], można przypuszczać, że zarejestrowane uwolnienia metanu muszą być – w przypadku koksowni Radlin – większe niż 10 kt rocznie. Sumaryczna emisja z wszystkich trzech punktów wynosi zatem co najmniej 50 kt metanu rocznie.

5.5. Planowane misje satelitarne do określania stężenia metanu w atmosferze (2024–2030)

W najbliższych latach planowane są misje satelitarne związane z działalnością IMEO (International Methane Emission Observatory) [742], ale także inne inwestycje w tym zakresie mogące wspierać monitorowanie na niższym poziomie przez precyzyjne sterowanie platform latających znajdujących się na niższym pułapie [743]. Te rozwiązania dają informacje o uwalnianiu metanu zarówno z instalacji wydobywania węgla kamiennego [697, 743–746], jak i środowisk miejskich [747, 748], a także w skali poszczególnych krajów i kontynentów [690, 749–752].

Platforma satelitarna do pomiarów stężenia metanu MethaneSAT jest obecnie najbardziej obiecującym projektem na najbliższą przyszłość. Jej umieszczenie na orbicie zostało przewidziane na 2024 rok. Ma być do tego wykorzystana jednostka dostarczona przez SpaceX. Obecnie (2023) trwają już prace konstrukcyjne, jednak poza ogólnymi założeniami bardzo trudno zdobyć informacje przybliżające techniczne specyfikacje instrumentu, który będzie wykonywał pomiar zawartości metanu w atmosferze. Wiadomo, że spektrofotometr będzie bazował na zakresie bliskiej podczerwieni, będzie miał bardzo wysoką rozdzielczość przestrzenną (około 300 m) i stosunkowo wąski pas skanowania (200 km) podczas przelotu. Przewiduje się możliwość wykrywania zmian stężenia metanu w kolumnie nawet na poziomie 2 ppb lub 3 ppb. Jeśli cel zostanie osiągnięty, to bilans masy uzyskany przy wykorzystaniu danych z MethaneSAT będzie pozwalał nie tylko na identyfikację pojedynczych szybów wentylacyjnych kopalni węgla lub nieszczelnych instalacji gazu naturalnego, ale da rzetelną ocenę wydajności emisji z nich pochodzącej. Dane z satelity MethaneSAT mają być powszechnie dostępne i darmowe – opracowane wyniki emisji posłużą do niezależnej weryfikacji raportów emisyjnych jednostek, które będą je udostępniać – zgodnie z założeniami IMEO. Dane satelitarne będą mogły być wykorzystane do niezbędnych korekt w wielkości przypisywanych emisji do poszczególnych źródeł metanu. EDF (Environmental Defense Funds) jest jednostką ONZ wspierającą finansowo badania emisji metanu, jest też głównym udziałowcem inicjatywy MethaneSAT.

W najbliższej przyszłości planowane jest także umieszczenie na orbicie satelity MERLIN (ang. *methane remote lidar mission*), która jako pierwsza platforma satelitar-na wyposażona będzie w aktywne urządzenie typu lidar na swoim pokładzie. Będzie w stanie wykryć emisję nawet pojedynczej instalacji gazu ziemnego takiej jak stacja kompresorowa lub większych nieszczelności gazociągów i kopalni gazu ziemnego. Lidar ten jest udoskonaleniem platformy CHARM operującej na platformach helikopterów od 2005 roku. Wykorzystuje on laser wysokiej mocy Nd:YAG pompowany długo-ścią fali 1064 nm oraz oscylator parametryczny zasilany laserem DFB konwertujący wiązkę do długości 1645 nm leżącą w pasmie absorpcji metanu lub 1668 nm leżącą poza pasmem absorpcji. Grupa badaczy z AGH wspólnie z badaczami z DLR prowadziła na terenie Górnego Śląska wstępne badania lidar umieszczonego na pokładzie samolotu HALO (ang. *high altitude, long range*), testując prototyp tego instrumentu (ang. *CH₄ atmospheric remote monitor – flugzeug*, CHARM-F) na szybach wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego w ramach opisanego wcześniej projektu „CoMet”.

MERLIN to inicjatywa Europejskiej Agencji Kosmicznej oraz francuskiego Pań-stwowego Ośrodka Badań Kosmicznych (Centre National d'Études Spatiales – CNES), które we współpracy z Niemiecką Agencją Kosmiczną wprowadzą na orbitę pierwszy aktywny system pomiarowy oparty na technice IPDA (ang. *integrated path differential absorption*) do pomiarów stężenia metanu. Wysła on dwie wiązki lasera: jedna z nich jest osłabiana przez metan zawarty w atmosferze, a druga jest wiązką referencyjną. Po-miary będą mogły być wykonywane nawet w nocy przy braku światła słonecznego na danym terenie. Niestety często obecne w Europie Środkowej zachmurzenie znacznie zmniejszy częstotliwość wykonywanych pomiarów.

Pozostałe planowane misje GeoCARB i Carbon Mapper są skierowane przede wszystkim na badanie obiegu węgla z uwzględnieniem pomiarów dwutlenku węgla, przez co stężenie metanu będzie monitorowane z mniejszą precyzją.

6. Podsumowanie

Mobilne naziemne badania rozkładu przestrzennego i czasowego stężenia metanu, które autor wykonywał lub w których współuczestniczył, dostarczają dane wcześniej nieuwzględniane w bilansie tego gazu przedstawionym w rozdziale 1. Większość szczegółowych informacji, które można odczytać w dostępnych bazach danych takich jak E-PRTR [114] czy EDGAR [753] pochodzi jedynie z parametryzowania procesów uwalniających metan do atmosfery. Przyjęte tam współczynniki są okresowo uaktualniane na podstawie danych dostarczanych przez podmioty odpowiedzialne za emisję tego gazu i wykonujące szacowania na podstawie badań przeprowadzonych za pomocą swojej infrastruktury (np. projekt firmy Marcogaz [754, 755]). Wprowadzane przez Unię Europejską regulacje emisji metanu biorą pod uwagę także weryfikacje tych współczynników wykonywane przez niezależne od operatorów instytucje. Będą one wykorzystywać zarówno metody bazujące na pomiarach bezpośrednich, jak i analizy wykonywane zdalnie, przetwarzane następnie przez modele dyspersji [756, 757], modele CFD (ang. *continuous fluid dynamics*) [758] i modele lagrange'owskie [759]. W niniejszej pracy do oceny wielkości emisji metanu ze źródeł punktowych zastosowano modele dyspersyjne bazujące na parametrycznych modelach stanu równowagi atmosfery. W ramach badań weryfikacyjnych zalecanych przez Komisję Europejską będą także prowadzone pomiary przesiewowe infrastruktur rozproszonych takich jak sieci dystrybucji gazu ziemnego czy pola wydobywania ropy naftowej. Autor zaprezentował taki przykład w rozdziale 3, wykorzystując do tego analizatory CEAS pracujące w poruszającym się samochodzie. Zadaniem pomiarów jest wskazanie tych elementów infrastruktury przemysłowej, które jako pierwsze powinny zostać poddane naprawie lub uszczelnieniu (program LDAR, ang. *leak detection and repair*). Określenie szybkości uwalniania metanu jest „produktem ubocznym” wykonywanych badań i może służyć do skalowania emisji. Rozkład wielkości nieszczelności na dużym zbiorze wyników szybkich pomiarów przesiewowych może być zastosowany do analizy ilościowej opartej na małej liczbie pomiarów bezpośrednich. Autor badał jedynie fragment atmosferycznego bilansu metanu i nigdy nie zajmował się badaniem emisji metanu związanej z hodowlą bydła. Część bilansowania CH_4 związana z procesami jego usuwania z atmosfery oraz inne naturalne składowe bilansu nie były także tematem tej pracy.

Techniki prowadzenia pomiarów stężenia CH_4 stosowane przez autora zostały przedstawione szczegółowo w rozdziale 2. Zaprezentowana została technika chromatografii gazowej jako najpopularniejsza w analityce stężeń metanu. Czytelnik znajdzie w tym rozdziale także opis czujników pelistorowych i półprzewodnikowych będących składowymi niskokosztowych, kompaktowych detektorów metanu. Autor używał ich podczas badań wysokich stężeń metanu, bliskich granicy wybuchowości. Dużo miejsca zostało poświęcone spektrofotometrii wykorzystującej rozbudowane wnęki optyczne (analityzatory CEAS). Są one bardzo czułe na metan i pozwalają na wykonywanie pomiarów mobilnych w otwartym terenie, ponieważ wykrywają emisję metanu na poziomie kilku miligramów na sekundę. Większość swoich badań autor przeprowadził, korzystając z dwóch analizatorów. Były to:

- 1) spektrofotometr OA-ICOS produkowany przez koncern ABB we współpracy z Los Gatos Research, model M-GGA-918,
- 2) analizator OF-CEAS dostarczony przez firmę LI-COR, model LI-7810.

Obszerny paragraf poświęcono technice CRDS umożliwiającej najbardziej precyzyjne pomiary stężenia metanu. W drugim rozdziale podkreślona została także potrzeba kalibracji urządzeń pomiarowych. Autor spędził wiele czasu, przygotowując mieszaniny kalibracyjne i wykonując pomiary porównawcze, pozwalające na współpracę krajowych i międzynarodowych zespołów badawczych w projektach naukowych.

Zarys metodyki prowadzenia badań gęstości strumienia metanu wraz z odniesieniem do parametrów równowagi atmosfery jest nakreślony w rozdziale trzecim. Rozdział ten ilustruje sposoby, jakich używał autor do wyznaczenia wydajności emisji metanu. Każda z technik ma swoje ograniczenia i jest przydatna w innej sytuacji. W swoich dalszych rozważaniach autor wykorzystywał przede wszystkim odwrotne modelowanie gaussowskie. Swoje doświadczenie oparł na wielu innych technikach pomiaru, między innymi na metodzie komór statycznych czy metodzie znacznikowej wykorzystanej podczas opisanego na końcu rozdziału kontrolowanego uwalniania metanu. Pod względem mobilnych sposobów określania wydajności emisji metanu szczególnie cenne są proste techniki obliczeniowe, niewymagające długiego czasu ani dużej mocy obliczeniowej. Można je stosować w badaniach do mapowania źródeł metanu, którym przypisuje się obliczoną szybkość uwalniania już w trakcie prowadzenia pomiarów terenowych. Autor skupił się na procedurach przystosowanych do badań terenowych polegających na przejazdach samochodem wyposażonym w analizatory stężenia metanu w okolicy miejsc, z których mogła zachodzić emisja tego gazu.

W rozdziale czwartym wyjaśniono statystyczne podejście do agregacji danych oraz zaprezentowano wyniki badań prowadzonych na obszarze Górnego Śląska. Uwzględniono różne typy źródeł – zarówno punktowe, jak i powierzchniowe. Największy nacisk położono na emisję związaną z nieszczelnościami sieci dystrybucji gazu ziemnego w Katowicach. Sumaryczna ilość metanu uwolnionego do atmosfery w roku 2021

wyniosła 9,05 kt. Została oszacowana na podstawie długości sieci dystrybucyjnej w województwie śląskim (15 400 km) i wyznaczonej gęstości liniowej strumienia metanu wynoszącej 590 kg CH₄/km sieci rocznie. Nieszczelności występujące na stacjach redukcyjno-pomiarowych stanowią bardzo trudne do określenia źródło ze względu na niewielką liczbę przebadanych miejsc. W pesymistycznym scenariuszu można szacować, że rocznie takie źródła uwalniają nawet 18 kt metanu. Opisana została także emisja towarzysząca wydobywaniu węgla, z uwzględnieniem zapożarowanych płytkich pokładów węgla, termicznie aktywnych hałd górniczych, opuszczonych, lecz źle zabezpieczonych szybów, oraz składowania wydobytego węgla na powierzchni. Na podstawie wyników tych pomiarów autor obliczył emisję sumaryczną z danego rodzaju źródeł metanu w skali całego regionu, korzystając z modelowania dyspersyjnego. Najbardziej wydajnym źródłem są szyby wentylacyjne wydechowe i stacje odmetanowania kopalń. Autor wykonał szereg pomiarów w okolicy poszczególnych szybów, jednak mimo wskazywania przez wyniki emisji niższej niż deklarowane przez kopalnie ilości uwalnianego metanu, nie ma statystycznych podstaw do zmodyfikowania tych wartości na bazie uzyskanego zbioru danych. Autor zatem przyjął, że to źródło, jakim są szyby wentylacyjne wydechowe, rocznie emituje 500 kt metanu. Składowanie węgla powoduje uwolnienie resztkowej zawartości tego gazu. Na podstawie współczynników zgodnych z zaleceniami IPCC i znanej ilości wydobytego węgla autor dokonał szacunku wielkości uwolnienia wynoszącego 2 kt rocznie. Jest to jedyna wartość wyznaczona przez autora bez wykonywania pomiarów. Zarówno zapożarowane płytkie pokłady węgla (około 70 t CH₄/rok), jak i aktywne termicznie hałdy górnicze (120 t CH₄/rok) nie stanowią istotnej pozycji w bilansie tego gazu. Trudnym zadaniem okazało się obliczenie ilości metanu uwalnianego ze składowisk odpadów. Autor wykonał pomiary na kilku składowiskach w różnych województwach (przyjmujących odpady także z województwa śląskiego). Na tej podstawie można jedynie wyznaczyć emisję metanu, korzystając z danych demograficznych badanego obszaru lub stosując w obliczeniach wielkość powierzchni składowisk, wreszcie można posłużyć się danymi o ilości odpadów otrzymywanych rocznie przez składowiska. Najwyższa oszacowana wielkość rocznego uwolnienia metanu to 80 kt. Jest to ośmiokrotnie wyższa wartość niż dane z modelu EDGARv7.

W ostatnim rozdziale zaprezentowano obliczenia wykorzystujące satelitarne badania profilu pionowego stężenia metanu do analizy budżetu tego gazu dla Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego na podstawie bilansu masy CH₄ i wielu dodatkowych założeń. Większość danych związanych z emisją metanu z tego rejonu można odnaleźć w wydanych już publikacjach [23, 377, 380, 382, 582, 583, 676, 677, 760–762]. Część wyników jest wciąż opracowywana i zostanie opublikowana w najbliższej przyszłości. Przedstawione platformy satelitarne dostarczają dane o stężeniu metanu w kolumnie powietrza (XCH₄). Wykorzystując tę informację w bilansie masy, można określić szybkość uwalniania tego gazu ze źródeł punktowych i powierzchniowych. Informacje te są udostępniane i coraz powszechniej wykorzystywane zarówno przez społeczność nauko-

wą, jak i organizacje pozarządowe (NGO) do bilansowania emisji z poszczególnych sektorów przemysłu.

Zaproponowany przez autora bilans antropogenicznej składowej metanu dla Górnego Śląska przedstawiono w tabeli 6.1. Wszystkie dane wyrażone są w kilotonach na rok. Niepewności obliczonych uwolnień także zostały wyznaczone w tej jednostce i odnoszą się do pojedynczego odchylenia standardowego wartości średniej. Zebrane w tabeli wielkości dotyczą lat 2018–2021.

Tabela 6.1

Wartość średniego rocznego uwolnienia metanu z poszczególnych rodzajów źródeł wyznaczona na podstawie wyników badań, które autor prowadził lub w których brał udział

Źródło metanu	Roczne uwolnienie/ niepewność (według obliczeń autora)	Przedział ufności (według obliczeń autora)	Roczne uwolnienie (według innych źródeł)	Niepewność/ przedział ufności (według innych źródeł)
Nieszczelności na stacjach redukcyjno-pomiarowych	0,3	0,004–18	15,9 [90]	b.d.
Nieszczelności sieci dystrybucyjnej (rozproszone)	9,05	3,55–12,25		
Zamknięte szyby i nieczynne wyrobiska górnicze	0,07	0,01–0,14	b.d.	b.d.
Hałdy górnicze czynne termicznie	0,12	0,10–0,24	b.d.	b.d.
Składowiska wydobytego węgla	2	b.d.	b.d.	b.d.
Składowiska odpadów	80/52	28–132	10,1 [90]	b.d.
	64/42	22–106		
	58/10	48–68		
	28/50	23–33		
Koksownie	50	b,d	b.d	b.d.
Szyby wentylacyjne i stacje odmetanowania	500	250	499,3 [90]	b.d.
			511,2 [681]	b.d.
			450,3 [585]	130 [585]
Łącznie	660	380–940	525,3 [90]	b.d.
Z badań satelitarnych	490 (GOSAT-2)	b.d	695 [678] (TROPOMI)	10 [678]
	780 (TROPOMI)			

Pozycja „łącznie” w tabeli 6.1 została wyznaczona przy założeniu niekorzystnego scenariusza obliczeń, w którym roczna masa metanu uwalniana ze stacji redukcyjno-pomiarowych wynosi 18 kt, a ze składowisk odpadów 80 kt. Wartość otrzymana w przypadku scenariusza optymistycznego (emisje odpowiednio 0,004 kt/rok, 28 kt/rok) wyniosłaby 590 kt rocznie.

Należy oczekiwać, że wartości te ulegną znaczącemu obniżeniu w przyszłości ze względu na konieczność ograniczenia emisji metanu do atmosfery, do której obliguje rozporządzenie Unii Europejskiej w 2023 roku.

Niniejsza publikacja na pewno nie ukazałaby się bez determinacji, wsparcia i pomocy mojej najwspanialszej żony Agaty.

Dziękuję wszystkim, z którymi miałem okazję współpracować w ramach opisanych w książce badań, a także Pani Agnieszce Rusinek z Wydawnictw AGH, bez której redakcyjnego szlifowania lektura monografii byłaby znacznie większym wyzwaniem.

Bibliografia

- [1] P. Friedlingstein, “Global carbon budgets: determining limits on fossil fuel emissions”, *Weather*, vol. 75, no. 7, s. 210–211, 2020, <https://doi.org/10.1002/wea.3734>.
- [2] X. Lan, E. G. Nisbet, E. J. Dlugokencky, S. E. Michel, “What do we know about the global methane budget? Results from four decades of atmospheric CH₄ observations and the way forward”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 379, no. 2210, article ID 20200440, 2021, <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0440>.
- [3] M. Saunio, A. R. Stavert, B. Poulter *et al.*, “The global methane budget 2000–2017”, *Earth System Science Data: Discussions*, vol. 12, issue 3, s. 1561–1623, 2019, <https://doi.org/10.5194/essd-2019-128>.
- [4] Y. Zhang, X. Wu, C. H. Guan, B. Zhang, “Methane emissions of major economies in 2014: A household-consumption-based perspective”, *Science of the Total Environment*, vol. 768, 2021, article ID 144523, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144523>.
- [5] O. Fernández-Amador, J. F. Francois, D. A. Oberdabernig, P. Tomberger, “Economic growth, sectoral structures, and environmental methane footprints”, *Applied Economics*, vol. 52, no. 13, 2020, s. 1460–1475, <https://doi.org/10.1080/00036846.2019.1676387>.
- [6] A. Twaróg, M. Stefaniuk, H. Sechman, P. Guzy, “Integrated analysis of geoelectric and surface geochemical data for exploration of subsurface hydrocarbon accumulations (Carpathian Foredeep, SE Poland)”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 167, s. 524–537, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.026>.
- [7] H. Sechman, P. Guzy, P. Kaszuba, A. Wojas, G. Machowski, A. Twaróg, A. Maślanka, “Direct and indirect surface geochemical methods in petroleum exploration: A case study from eastern part of the Polish Outer Carpathians”, *International Journal of Earth Sciences*, vol. 109, no. 5, s. 1853–1867, 2020, <https://doi.org/10.1007/s00531-020-01876-Y>.

- [8] J. Lu, T. E. Larson, R. C. Smyth, “Carbon isotope effects of methane transport through Anahuac Shale – A core gas study”, *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 148, s. 138–149, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.005>.
- [9] S. Wasilewski, “Integrated outburst detection sensor-model investigations”, *Mechanization and Automation of Mining*, vol. 462, s. 1951–1970, 2009.
- [10] J. Zhu, L. Ren, S. C. Ho, Z. Jia, G. Song, “Gas pipeline leakage detection based on PZT sensors”, *Smart Materials and Structures*, vol. 26, no. 2, 2017, article ID 025022, <https://doi.org/10.1088/1361-665x/26/2/025022>.
- [11] S. Schwiethke, M. Harrison, T. Lauderdale, “Aerially guided leak detection and repair: A pilot field study for evaluating the potential of methane emission detection and cost-effectiveness”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 69, no. 1, s. 71–88, 2019, <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1515123>.
- [12] W. Mironowicz, S. Wasilewski, “Hazard monitoring and control system of ventilation in a hard coal mine”, w: Z. Qingxuan, X. Xianping, W. Liqiong, Q. Xinming, “Progress in Safety Science and Technology: Proceedings of the 1998 International Symposium on Safety Science and Technology”, Beijing Institute of Technology, Beijing 1998, s. 727–732.
- [13] K. Warmuzinski, “Harnessing methane emissions from coal mining”, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 86, no. 5, 2008, s. 315–320, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.04.003>.
- [14] L. Zhang T. Pang, Z. Zhang *et al.*, “A novel compact intrinsic safety full range Methane microprobe sensor using ‘trans-world’ processing method based on near-infrared spectroscopy”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 334, 2021, article ID 129680, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129680>.
- [15] N. Szlązak, D. Obracaj, J. Swolkień, “Enhancing safety in the Polish high-methane coal mines: An overview”, *Mining, Metallurgy and Exploration*, vol. 37, no. 2, 2020, s. 567–579, <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00190-0>.
- [16] J. C. Laube, P. Martinerie, E. Witrant *et al.*, “Accelerating growth of HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane) in the atmosphere”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 13, s. 5903–5910, 2010, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5903-2010>.
- [17] E. J. Dlugokencky, L. P. Steele, P. M. Lang, K. A. Masarie, “The growth rate and distribution of atmospheric methane”, *Journal of Geophysical Research*, vol. 99, no. D8, s. 17021–17043, 1994, <https://doi.org/10.1029/94jd01245>.
- [18] I. J. Simpson, T. Y. Chen, D. R. Blake, F. S. Rowland, “Implications of the recent fluctuations in the growth rate of tropospheric methane”, *Geophysical Research Letters*, vol. 29, no. 10, s. 117–1–117–4, 2002, <https://doi.org/10.1029/2001gl014521>.
- [19] Q. Liang, M. P. Chipperfield, E. L. Fleming *et al.*, “Deriving global OH abundance and atmospheric lifetimes for long-lived gases: A search for CH₃CCl₃ Alternatives”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 122, no. 21, s. 11,914–11,933, 2017, <https://doi.org/10.1002/2017jd026926>.

- [20] M. Etminan, G. Myhre, E. J. Highwood, K. P. Shine, “Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing”, *Geophysical Research Letters*, vol. 43, no. 24, s. 12614–12623, 2016, <https://doi.org/10.1002/2016gl071930>.
- [21] M. Rigby, S.A. Montzka, R.G. Prinn *et al.*, “Role of atmospheric oxidation in recent methane growth”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 114, no. 21, s. 5373–5377, 2017, <https://doi.org/10.1073/pnas.1616426114>.
- [22] J. Necki, M. Schmidt, K. Rozanski, A. Korus, J. Lasa, R. Graul, I. Levin, “Six-year record of atmospheric carbon dioxide and methane at a high-altitude mountain site in Poland”, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, vol. 55, no. 2, s. 94–104, 2003, <https://doi.org/10.1034/J.1600-0889.2003.01446.x>.
- [23] J. M. Nęcki, M. Gałkowski, Ł. Chmura *et al.*, “Regional representativeness of CH₄ and N₂O mixing ratio measurements at High-Altitude Mountain Station Kasprowy Wierch, Southern Poland”, *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 16, no. 3, s. 568–580, 2016, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0357>.
- [24] J. Hendel, Ł. Łukańko, J. Macuda, P. Kosakowski, K. Łoboziak, “Surface geochemical survey in the vicinity of decommissioned coal mine shafts”, *Science of the Total Environment*, vol. 779, article ID 146385, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146385>.
- [25] H. Sechman, M. J. Kotarba, S. Kędzior, M. Dzieńiewicz, T. Romanowski, A. Twańóg, “Distribution of methane and carbon dioxide concentrations in the near-surface zone, genetic implications, and evaluation of gas flux around abandoned shafts in the Jastrzębie-Pszczyna area (southern part of the Upper Silesian Coal Basin, Poland)”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 204, s. 51–69, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.02.001>.
- [26] D. Buske, M. T. Vilhena, R. S. Quadros, B. Bodmann, T. Tirabassi, “An analytical model for contaminant dispersion release in the atmospheric boundary layer considering time variable eddy diffusivity”, *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, vol. 137, s. 611–616, 2013, https://doi.org/10.1007/978-94-007-5577-2_103.
- [27] H. Charnock, “Note on eddy diffusion in the atmosphere between one and two kilometres”, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 77, no. 334, s. 654–658, 1951, <https://doi.org/10.1002/qj.49707733408>.
- [28] E. M. Volodin, “Influence of methane sources in Northern Hemisphere high latitudes on the interhemispheric asymmetry of its atmospheric concentration and climate”, *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, vol. 51, no. 3, s. 251–258, 2015, <https://doi.org/10.1134/s0001433815030123>.
- [29] P. K. Patra, M. C. Krol, S. A. Montzka *et al.*, “Observational evidence for inter-hemispheric hydroxyl-radical parity”, *Nature*, vol. 513, no. 7517, s. 219–223, 2014, <https://doi.org/10.1038/nature13721>.

- [30] A. Liang, W. Gong, G. Han, C. Xiang, “Comparison of satellite-observed XCO₂ from GOSAT, OCO-2, and ground-based TCCON”, *Remote Sensing* 2017, vol. 9, no. 10, article ID 1033, 2017, <https://doi.org/10.3390/rs9101033>.
- [31] J. Lasa, A. Korus, B. Drozdowicz, “Gazy śladowe w atmosferze ziemskiej: zmiany stężenia w latach 1970–1995”, Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków 1996.
- [32] M. E. Popa, M. Gloor, A. C. Manning *et al.*, “Measurements of greenhouse gases and related tracers at Białystok tall tower station in Poland”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 3, no. 2, s. 407–427, 2010, <https://doi.org/10.5194/amt-3-407-2010>.
- [33] Z. Stępniewska, W. Goraj, A. Sochaczewska, A. Kuźniar, A. Pytlak, M. Malec, “Changes in atmospheric CH₄, O₃, NO₂, SO₂ concentration dynamics in Lublin in the years 2007–2009”, *Acta Agrophysica*, vol. 21, no. 3, s. 361–373, 2014.
- [34] M. Górka, D. Lewicka-Szczebak, R. Fuß, M. Jakubiak, M. O. Jedrysek, “Dynamics and origin of atmospheric CH₄ in a Polish metropolitan area characterized by wetlands”, *Applied Geochemistry*, vol. 45, s. 72–81, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.03.007>.
- [35] W. Pawlak, K. Fortuniak, “Eddy covariance measurements of the net turbulent methane flux in the city centre-results of 2-year campaign in Lodz, Poland”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 13, s. 8281–8294, 2016, <https://doi.org/10.5194/acp-16-8281-2016>.
- [36] N. Kowalska, B. H. Chojnicki, J. Rinne *et al.*, “Measurements of methane emission from a temperate wetland by the eddy covariance method”, *International Agrophysics*, vol. 27, no. 3, s. 283–290, 2013, <https://doi.org/10.2478/v10247-012-0096-5>.
- [37] K. Fortuniak, W. Pawlak, L. Bednorz, M. Grygoruk, M. Siedlecki, M. Zieliński, “Methane and carbon dioxide fluxes of a temperate mire in Central Europe”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 232, s. 306–318, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2016.08.023>.
- [38] NOAA, “Global Monitoring Laboratory – Data Visualization”, <https://gml.noaa.gov/dv/iadv/>.
- [39] J. Necki, L. Chmura, M. Zimnoch, “Influence of orography on variability of a non-CO₂ greenhouse gases concentrations measured at Kasprowy Wierch station, Tatra, Poland”, *Geophysical Research Abstracts*, vol. 14, EGU2012-3777, 2012, https://www.researchgate.net/publication/258616574_Influence_of_orography_on_variability_of_a_non-CO2_greenhouse_gases_concentrations_measured_at_Kasprowy_Wierch_station_Tatra_Poland.
- [40] Y. Zhao, M. Saunio, P. Bousquet *et al.*, “Influences of hydroxyl radicals (OH) on top-down estimates of the global and regional methane budgets”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, s. 1–45, 2020, <https://doi.org/10.5194/acp-2019-1208>.

- [41] P. Bousquet, D. A. Hauglustaine, P. Peylin, C. Carouge, P. Ciais, “Two decades of OH variability as inferred by an inversion of atmospheric transport and chemistry of methyl chloroform”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, no. 10, s. 2635–2656, 2005, <https://doi.org/10.5194/acp-5-2635-2005>.
- [42] S. A. Montzka, M. Krol, E. Dlugokencky, B. Hall, P. Jöckel, J. Lelieveld, “Small interannual variability of global atmospheric hydroxyl”, *Science*, vol. 331, no. 6013, s. 67–69, 2011, <https://doi.org/10.1126/science.1197640>.
- [43] Y. Zhao, “Inter-model comparison of global hydroxyl radical (OH) distributions and their impact on atmospheric methane over the 2000–2016 period”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 19, no. 21, s. 13701–13723, 2019, <https://acp.copernicus.org/articles/19/13701/2019/>.
- [44] R. L. Thompson, E. G. Nisbet, I. Pisso *et al.*, “Variability in atmospheric methane from fossil fuel and microbial sources over the last three decades”, *Geophysical Research Letters*, vol. 45, no. 20, s. 11499–11508, 2018, <https://doi.org/10.1029/2018gl078127>.
- [45] P. Bergamaschi, M. Krol, J. F. Meirink *et al.*, “Inverse modeling of European CH₄ emissions 2001–2006”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 115, no. D22, 2010, <https://doi.org/10.1029/2010jd014180>.
- [46] E. G. Nisbet, E. J. Dlugokencky, M. R. Manning *et al.*, “Rising atmospheric methane: 2007–2014 growth and isotopic shift”, *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 30, no. 9, s. 1356–1370, 2016, <https://doi.org/10.1002/2016gb005406>.
- [47] D. E. J. Worthy, E. Chan, M. Ishizawa *et al.*, “Decreasing anthropogenic methane emissions in Europe and Siberia inferred from continuous carbon dioxide and methane observations at Alert, Canada”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 114, no. D10, article ID D10301, 2009, <https://doi.org/10.1029/2008jd011239>.
- [48] E. J. Dlugokencky, S. Houweling, L. Bruhwiler, K. A. Masarie, P. M. Lang, J. B. Miller, P. P. Tans, “Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state?”, *Geophysical Research Letters*, vol. 30, no. 19, 1992, <https://doi.org/10.1029/2003gl018126>.
- [49] C. Li, J. Qiu, S. Frolking *et al.*, “Reduced methane emissions from large-scale changes in water management of China’s rice paddies during 1980–2000”, *Geophysical Research Letters*, vol. 29, no. 20, s. 33-1–33-4, 2002, <https://doi.org/10.1029/2002gl015370>.
- [50] A. M. Fiore, L. W. Horowitz, E. J. Dlugokencky, J. J. West, “Impact of meteorology and emissions on methane trends, 1990–2004”, *Geophysical Research Letters*, vol. 33, no. 12, 2006, article ID L12809, <https://doi.org/10.1029/2006gl026199>.
- [51] F. M. Kai, S. C. Tyler, J. T. Randerson, D. R. Blake, “Reduced methane growth rate explained by decreased Northern Hemisphere microbial sources”, *Nature*, vol. 476, no. 7359, s. 194–197, 2011, <https://doi.org/10.1038/nature10259>.

- [52] Q. Zhuang, J. M. Melillo, D. W. Kicklighter *et al.*, “Methane fluxes between terrestrial ecosystems and the atmosphere at northern high latitudes during the past century: A retrospective analysis with a process-based biogeochemistry model”, *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 18, no. 3, 2004, article ID GB3010, <https://doi.org/10.1029/2004gb002239>.
- [53] A. Berchet, I. Pison, F. Chevallier *et al.*, “Towards better error statistics for atmospheric inversions of methane surface fluxes”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, vol. 13, s. 3735–3782, 2013, <https://doi.org/10.5194/acpd-13-3735-2013>.
- [54] P. Bergamaschi, U. Karstens, A. J. Manning *et al.*, “Inverse modelling of European CH₄ emissions during 2006–2012 using different inverse models and reassessed atmospheric observations”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 2, s. 901–920, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-901-2018>.
- [55] Z. Qu, D. J. Jacob, L. Shen *et al.*, “Global distribution of methane emissions: a comparative inverse analysis of observations from the TROPOMI and GOSAT satellite instruments”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, vol. 21, no. 18, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-2021-309>.
- [56] D. Y. Chang, S. Jeong, E. Oh *et al.*, “Finding the missing link in methane emission inventories using aircraft and mobile observations”, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, vol. 58, s. 293–297, 2021, <https://doi.org/10.1007/s13143-021-00248-z>.
- [57] P. M. J. Douglas, E. Stratigopoulos, S. Park, D. Phan, “Geographic variability in freshwater methane hydrogen isotope ratios and its implications for global isotopic source signatures”, *Biogeosciences*, vol. 18, no. 11, s. 3505–3527, 2021, <https://doi.org/10.5194/bg-18-3505-2021>.
- [58] S. Ma, J. R. Worden, A. A. Bloom *et al.*, “Satellite constraints on the latitudinal distribution and temperature sensitivity of wetland methane emissions”, *AGU Advances*, vol. 2, no. 3, 2021, <https://doi.org/10.1029/2021av000408>.
- [59] R. K. Thauer, “Biochemistry of methanogenesis: a tribute to Marjory Stephenson”, *Microbiology*, vol. 144, no. 9, s. 2377–2406, 1998, <https://doi.org/10.1099/00221287-144-9-2377>.
- [60] J. L. Garcia, B. K. C. Patel, B. Ollivier, “Taxonomic, phylogenetic and ecological diversity of methanogenic archaea”, *Anaerobe*, vol. 6, no. 4, s. 205–226, 2000, <https://doi.org/10.1006/anae.2000.0345>.
- [61] R. K. Thauer, A. K. Kaster, H. Seedorf, W. Buckel, R. Hedderich, “Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation”, *Nature Reviews Microbiology*, vol. 6, no. 8, s. 579–591, 2008, <https://doi.org/10.1038/nr-micro1931>.

- [62] R. Conrad, “The global methane cycle: Recent advances in understanding the microbial processes involved”, *Environmental Microbiology Reports*, vol. 1, no. 5, s. 285–292, 2009, <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2009.00038.x>.
- [63] A. Kunkel, J. A. Vorholt, R. K. Thauer, R. Hedderich, “An *Escherichia coli* hydrogenase-3-type hydrogenase in methanogenic archaea”, *European Journal of Biochemistry*, vol. 252, no. 3, s. 467–476, 1998, <https://doi.org/10.1046/j.1432-1327.1998.2520467.x>.
- [64] A. Tersteegen, R. Hedderich, “*Methanobacterium thermoautotrophicum* encodes two multisubunit membrane-bound [NiFe] hydrogenases. Transcription of the operons and sequence analysis of the deduced proteins”, *European Journal of Biochemistry*, vol. 264, no. 3, s. 930–943, 1999, <https://doi.org/10.1046/j.1432-1327.1999.00692.x>.
- [65] J. Meuer, H. C. Kuettner, J. K. Zhang, R. Hedderich, W. W. Metcalf, “Genetic analysis of the archaeon *Methanosarcina barkeri* Fusaro reveals a central role for Ech hydrogenase and ferredoxin in methanogenesis and carbon fixation”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 99, no. 8, s. 5632–5637, 2002, <https://doi.org/10.1073/pnas.072615499>.
- [66] R. K. Thauer, “Hydrogenases and the global H₂ cycle”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2011, no. 7, s. 919–921, 2011, <https://doi.org/10.1002/ejic.201001255>.
- [67] B. Zhang, H. Tian, C. Lu, G. Chen, S. Pan, C. Anderson, B. Poulter, “Methane emissions from global wetlands: An assessment of the uncertainty associated with various wetland extent data sets”, *Atmospheric Environment*, vol. 165, s. 310–321, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.001>.
- [68] S. E. Chadburn, T. Aalto, M. Aurela *et al.*, “Modeled microbial dynamics explain the apparent temperature sensitivity of wetland methane emissions”, *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 34, no. 11, 2020, <https://doi.org/10.1029/2020gb006678>.
- [69] K. Kozicka, D. Gozdowski, E. Wójcik-Gront, “Spatial-temporal changes of methane content in the atmosphere for selected countries and regions with high methane emission from rice cultivation”, *Atmosphere*, vol. 12, no. 11, article ID 1382, 2021, <https://doi.org/10.3390/atmos12111382>.
- [70] J. Sheng, R. Tunnicliffe, A. L. Ganesan *et al.*, “Sustained methane emissions from China after 2012 despite declining coal production and rice-cultivated area”, *Environmental Research Letters*, vol. 16, no. 10, article ID 104018, 2021, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac24d1>.
- [71] K. Minami, H. U. Neue, “Rice paddies as a methane source”, *Climatic Change*, vol. 27, no. 1, s. 13–26, 1994, <https://doi.org/10.1007/bf01098470>.

- [72] Y. Yue, J. Wang, X. Wu, J. Zhang, Z. Chen, X. Kang, Z. Lv, “The fate of anaerobic syntrophy in anaerobic digestion facing propionate and acetate accumulation”, *Waste Management*, vol. 124, s. 128–135, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.038>.
- [73] M. H. Schroth, W. Eugster, K. E. Gómez, G. Gonzalez-Gil, P. A. Niklaus, P. Oester, “Above- and below-ground methane fluxes and methanotrophic activity in a landfill-cover soil”, *Waste Management*, vol. 32, no. 5, s. 879–889, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.11.003>.
- [74] N. J. Themelis, P. A. Ulloa, “Methane generation in landfills”, *Renewable Energy*, vol. 32, no. 7, s. 1243–1257, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2006.04.020>.
- [75] T. Mali Sandip, C. Khare Kanchan, H. Biradar Ashok, “Enhancement of methane production and bio-stabilisation of municipal solid waste in anaerobic bioreactor landfill”, *Bioresource Technology*, vol. 110, s. 10–17, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.027>.
- [76] R. Conrad, “Quantification of methanogenic pathways using stable carbon isotopic signatures: A review and a proposal”, *Organic Geochemistry*, vol. 36, no. 5, s. 739–752, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.09.006>.
- [77] F. Peeters, H. Hofmann, “Oxic methanogenesis is only a minor source of lake-wide diffusive CH₄ emissions from lakes”, *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, article ID 1206, 2021, <https://doi.org/10.1038/S41467-021-21215-2>.
- [78] M. Günthel, D. Donis, G. Kirillin *et al.*, “Reply to ‘Oxic methanogenesis is only a minor source of lake-wide diffusive CH₄ emissions from lakes’”, *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, article ID 1205, 2021, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21216-1>.
- [79] B. R. Deemer, M. A. Holgerson, “Drivers of methane flux differ between lakes and reservoirs, complicating global upscaling efforts”, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, vol. 126, no. 4, 2021, <https://doi.org/10.1029/2019jg005600>.
- [80] T. DelSontro, J. J. Beaulieu, J. A. Downing, “Greenhouse gas emissions from lakes and impoundments: Upscaling in the face of global change”, *Limnology and Oceanography Letters*, vol. 3, no. 3, s. 64–75, 2018, <https://doi.org/10.1002/lol2.10073>.
- [81] M. Günthel, D. Donis, G. Kirillin *et al.*, “Contribution of oxic methane production to surface methane emission in lakes and its global importance”, *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, article ID 5497, 2019, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13320-0>.
- [82] E. J. Dlugokencky, E. G. Nisbet, R. Fisher, D. Lowry, “Global atmospheric methane: Budget, changes and dangers”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 369, no. 1943, s. 2058–2072, 2011, <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0341>.

- [83] K. R. Lassey, D. M. Etheridge, D. C. Lowe, A. M. Smith, D. F. Ferretti, “Centennial evolution of the atmospheric methane budget: what do the carbon isotopes tell us?”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, no. 8, s. 2119–2139, 2007, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2119-2007>.
- [84] P. Friedlingstein, M. W. Jones, M. O’Sullivan *et al.*, “Global carbon budget 2021”, *Earth System Science Data*, vol. 14, no. 4, s. 1917–2005, 2022, <https://doi.org/10.5194/essd-14-1917-2022>.
- [85] G. Allen, “Rebalancing the global methane budget”, *Nature*, vol. 538, no. 7623, s. 46–48, 2016, <https://doi.org/10.1038/538046a>.
- [86] P. I. Palmer, L. Feng, M. F. Lunt *et al.*, “The added value of satellite observations of methane for understanding the contemporary methane budget”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 379, no. 2210, 2021, article ID 20210106, <https://doi.org/10.1098/rsta.2021.0106>.
- [87] A. L. Ganesan, S. Schwietzke, B. Poulter *et al.*, “Advancing scientific understanding of the global methane budget in support of the Paris Agreement”, *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 33, no. 12, s. 1475–1512, 2019, <https://doi.org/10.1029/2018gb006065>.
- [88] J. He, V. Naik, L. W. Horowitz, E. Dlugokencky, K. Thoning, “Investigation of the global methane budget over 1980–2017 using GFDL-AM4.1”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 20, no. 2, s. 805–827, 2020, <https://doi.org/10.5194/acp-20-805-2020>.
- [89] IEA – International Energy Agency, “Global methane emissions from the energy sector over time, 2000–2021”, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-methane-emissions-from-the-energy-sector-over-time-2000-2021> [21.05.2023].
- [90] M. Crippa, D. Guizzardi, E. Solazzo *et al.*, “GHG emissions of all world countries – 2021 Report”, Publications Office of the European Union, 2021, https://edgar.jrc.ec.europa.eu/report_2021#emissions_table [21.05.2023].
- [91] P. R. O’Rourke, S. J. Smith, A. Mott *et al.*, “CEDS v_2021_04_21 Release Emission Data”, 2021, <https://doi.org/10.5281/zenodo.4741285>.
- [92] UNFCCC, “Greenhouse Gas Inventory Data – Time Series – Annex I”, https://di.unfccc.int/time_series [21.05.2023].
- [93] FAO, “Climate Watch Historical GHG Emissions”. 2022. Washington, DC: World Resources Institute, https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end_year=2019&gases=ch4®ions=POL&source=Climate%20Watch&start_year=1990 [21.05.2023].
- [94] J. R. Worden, A. A. Bloom, S. Pandey *et al.*, “Reduced biomass burning emissions reconcile conflicting estimates of the post-2006 atmospheric methane budget”, *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, article ID 2227, 2017, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02246-0>.

- [95] R. L. Desjardins, D. E. Worth, E. Pattey *et al.*, “The challenge of reconciling bottom-up agricultural methane emissions inventories with top-down measurements”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 248, s. 48–59, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.09.003>.
- [96] J. Cooper, L. Dubey, A. Hawkes, “Methane detection and quantification in the upstream oil and gas sector: The role of satellites in emissions detection, reconciling and reporting”, *Environmental Science: Atmospheres*, vol. 2, no. 1, s. 9–23, 2022, <https://doi.org/10.1039/d1ea00046b>.
- [97] V. Yadav, R. Duren, K. Mueller *et al.*, “Spatio-temporally resolved methane fluxes from the Los Angeles Megacity”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 124, no. 9, s. 5131–5148, 2019, <https://doi.org/10.1029/2018jd030062>.
- [98] E. Sánchez-García, J. Gorroño, I. Irakulis-Loitxate, D. J. Varon, L. Guanter, “Mapping methane plumes at very high spatial resolution with the WorldView-3 satellite”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 15, no. 6, s. 1657–1674, 2022, <https://doi.org/10.5194/amt-15-1657-2022>.
- [99] F. Wang, S. Maksyutov A. Tsuruta *et al.*, “Methane emission estimates by the global high-resolution inverse model using national inventories”, *Remote Sensing*, vol. 11, no. 21, article ID 2489, 2019, <https://doi.org/10.3390/rs11212489>.
- [100] R. Juszczak, M. Acosta, J. Olejnik, “Comparison of daytime and night time ecosystem respiration measured by the closed chamber technique on a temperate mire in Poland”, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 21, no. 3, s. 643–658, 2012, https://www.researchgate.net/publication/232651488_Comparison_of_Daytime_and_Night_time_Ecosystem_Respiration_Measured_by_the_Closed_Chamber_Technique_on_a_Temperate_Mire_in_Poland.
- [101] J. Holewa-Rataj, E. Kukulska-Zajac, “Przegląd współczynników emisji metanu dla gazociągów”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 7, s. 4–10, 2017, <https://doi.org/10.15199/17.2017.7.1>.
- [102] G. Demusiak, “Wybrane metody szacowania emisji metanu na tłoczniach gazu”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 11, s. 414–416, 2014.
- [103] M. Dreger, “Changes in the methane emissions and hard coal output in the Brzeszcze mine (the Upper Silesian Coal Basin, Poland)”, *Geology, Geophysics and Environment*, vol. 46, no. 2, s. 159–174, 2020, <https://doi.org/10.7494/geol.2020.46.2.159>.
- [104] R. Bun, Z. Nahorski, J. Horabik-Pyzel *et al.*, “Development of a high-resolution spatial inventory of greenhouse gas emissions for Poland from stationary and mobile sources”, *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, vol. 24, no. 6, s. 853–880, 2019, <https://doi.org/10.1007/s11027-018-9791-2>.

- [105] H. Sechman, M. J. Kotarba, M. Dzieniewicz, T. Romanowski, J. Fiszer, “Evidence of methane and carbon dioxide migration to the near surface zone in the area of the abandoned coal mines in Wałbrzych District (Lower Silesian Coal Basin, SW Poland) based on periodical changes of molecular and isotopic compositions”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 183, s. 138–160, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.10.011>.
- [106] A. Brandt, G. Heath, D. Cooley, “Methane leaks from natural gas systems follow extreme distributions”, *Environmental Science & Technology*, vol. 50, no. 22, s. 12512–12520, 2016, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04303>.
- [107] A. J. Marchese, T. L. Vaughn, D. J. Zimerle *et al.*, “Methane emissions from United States natural gas gathering and processing”, *Environmental: Science and Technology*, vol. 49, no. 17, s. 10718–10727, 2015, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02275>.
- [108] R. W. Howarth, “A bridge to nowhere: Methane emissions and the greenhouse gas footprint of natural gas”, *Energy Science and Engineering*, vol. 2, no. 2, s. 47–60, 2014, <https://doi.org/10.1002/ese3.35>.
- [109] C. D. Holmes, M. J. Prather, O. A. Søvde, G. Myhre, “Future methane, hydroxyl, and their uncertainties: Key climate and emission parameters for future predictions”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 1, s. 285–302, 2013, <https://doi.org/10.5194/acp-13-285-2013>.
- [110] C. K. Gatley, L. R. Hutyr, “Large uncertainties in urban-scale carbon emissions”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 122, no. 20, s. 11242–11260, 2017, <https://doi.org/10.1002/2017jd027359>.
- [111] E. Solazzo, M. Crippa, D. Guizzardi, M. Muntean, M. Choulga, G. Janssens-Maenhout, “Uncertainties in the Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) emission inventory of greenhouse gases”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 21, no. 7, s. 5655–5683, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-21-5655-2021>.
- [112] A. Ito, M. Inatomi, “Use of a process-based model for assessing the methane budgets of global terrestrial ecosystems and evaluation of uncertainty”, *Biogeosciences*, vol. 9, no. 2, s. 759–773, 2012, <https://doi.org/10.5194/bg-9-759-2012>.
- [113] KOBiZE, Krajowa baza o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancji, <https://krajowabaza.kobize.pl/> [21.05.2023].
- [114] PRTR, Krajowy Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń, <https://www.gios.gov.pl/prtr/> [21.05.2023].
- [115] J. Sheng, S. Song, Y. Zhang, R. G. Prinn, G. Janssens-Maenhout, “Bottom-up estimates of coal mine methane emissions in China: A gridded inventory, emission factors, and trends”, *Environmental Science & Technology. Letters*, vol. 6, no. 8, s. 473–478, 2019, <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00294>.

- [116] J. Wolf, G. R. Asrar, T. O. West, “Revised methane emissions factors and spatially distributed annual carbon fluxes for global livestock”, *Carbon Balance and Management*, vol. 12, no. 1, article ID 16, 2017, <https://doi.org/10.1186/s13021-017-0084-y>.
- [117] H. Sechman, M. J. Kotarba, S. Kędzior, A. Kochman, A. Twaróg, “Fluctuations in methane and carbon dioxide concentrations in the near-surface zone and their genetic characterization in abandoned and active coal mines in the SW part of the Upper Silesian Coal Basin, Poland”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 227, article ID 103529, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103529>.
- [118] S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, S. Yoshida, “Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 98, no. 1–3, s. 62–69, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.05.018>.
- [119] S. S. Ashraf Talesh, S. Fatemi, S. J. Hashemi, P. Emrani, “Comparative study of carbon dioxide and methane adsorption by synthesized fine particles of SAPO-34 molecular sieve”, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 29, no. 3, s. 37–45, 2010, <https://doi.org/10.30492/ijcce.2010.6511>.
- [120] K. J. Korman, G. E. Decker, M. R. Dworzak *et al.*, “Using low-pressure methane adsorption isotherms for higher-throughput screening of methane storage materials”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, s. 40318–40327, 2020, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11200>.
- [121] B. I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, s. 1361–1403, 1918, <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [122] W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, T. Yildirim, “Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: A high-pressure volumetric study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 44, s. 16131–16137, 2007, <https://doi.org/10.1021/jp074889i>.
- [123] R. Crabtree, “Aspects of methane chemistry”, *Chemical Reviews*, vol. 95, s. 987–1007, 1995, <https://pire-ecci.ucsb.edu/pire-ecci-old/summerschool/papers/ChemRev.pdf> [16.12.2021].
- [124] A. J. Andreatch, R. Feinland, “Continuous trace hydrocarbon analysis by flame ionization”, *Analytical Chemistry*, vol. 32, no. 8, s. 1021–1024, 1960, <https://doi.org/10.1021/ac60164A038>.
- [125] NOAA National Centers of Environmental Information, “Earth System Research Laboratory Carbon Cycle and Greenhouse Gases Group Flask-Air Sample Measurements of CO₂, CH₄, CO, N₂O, H₂, and SF₆ from the Aircraft Program, 1992–Present”, <https://www.ncei.noaa.gov/access/metadata/landing-page/bin/iso?id=gov.noaa.ncdc:C01544> [16.12.2021].

- [126] J. Yu, R. M. A. Hahne, “Air Analysis – Workplace Air”, w: P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, “Encyclopedia of Analytical Science”, Second Edition, Elsevier 2004, s. 48–55, <https://doi.org/10.1016/b0-12-369397-7/00009-1>.
- [127] P. Q. Tranchida, L. Mondello, “Detectors and basic data analysis”, *Separation Science and Technology*, vol. 12, s. 205–227, 2020, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813745-1.00006-4>.
- [128] Y. Zhou, C. Wang, R. Firor, “Analysis of permanent gases and methane with the Agilent 6820 gas chromatograph application”, *Agilent Reference Methods*, 2003, <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5988-9260EN.pdf>.
- [129] C. Wang, “Simultaneous Analysis of Greenhouse Gases by Gas Chromatography”, Agilent Technologies, Shanghai 2010.
- [130] Sigma-Aldrich, “Efficient analyses of permanent gases and light hydrocarbons and light polar compounds by GSC”, Application note 10, <https://gcms.labrulez.com/labrulez-bucket-strap-i-h3hsga3/13c6de24fccd417aa165a20e8f542c92/4557.pdf> [16.12.2021].
- [131] H. Sechman, M. J. Kotarba, S. Kędzior, M. Dzieniewicz, T. Romanowski, A. Góra, “Distribution of methane and carbon dioxide concentrations in the near-surface zone over regional fault zones and their genetic characterization in the Pszczyna-Oświęcim area (SE part of the Upper Silesian Coal Basin, Poland)”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 187, article ID 106804, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106804>.
- [132] D. E. J. Worthy, N. B. A. Trivett, J. F. Hopper, J. W. Bottenheim, I. Levin, “Analysis of long-range transport events at Alert, Northwest Territories, during the Polar Sunrise Experiment”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 99, no. D12, s. 25329–25344, 1994, <https://doi.org/10.1029/94jd01209>.
- [133] M. T. Roberge, J. W. Finley, H. C. Lukaski, A. J. Borgerding, “Evaluation of the pulsed discharge helium ionization detector for the analysis of hydrogen and methane in breath”, *Journal of Chromatography A*, vol. 1027, no. 1–2, s. 19–23, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.08.083>.
- [134] W. A. Chupka, J. Berkowitz, “Photoionization of methane: Ionization potential and proton affinity of CH₄”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 10, s. 4256–4259, 2003, <https://doi.org/10.1063/1.1674669>.
- [135] Valco, “Pulsed Discharge Detector Models D-2 and D-2-I Instruction Manual”, 2010, <https://www.vici.com/support/manuals/d2.pdf> [16.12.2021].
- [136] Y. Weijun, “Trace analysis of impurities in bulk gases by gas chromatography-pulsed discharge helium ionization detection with heart-cutting technique”, *Journal of Chromatography A*, vol. 1167, no. 2, s. 225–230, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.047>.

- [137] J. C. Woo, D. M. Moon, H. Kawaguchi, “Design and characterization of a helium-discharge ionization detector for gas chromatography”, *Analytical Sciences*, vol. 12, no. 2, s. 195–200, 1996, <https://doi.org/10.2116/analsci.12.195>.
- [138] H. Saito, N. Suzuki, K. U. Takahashi, “Simultaneous and sensitive analysis of inorganic and organic gaseous compounds by pulsed discharge helium ionization detector (PDHID)”, *Geochemical Journal*, vol. 46, no. 3, s. 255–259, 2012, <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0169>.
- [139] Shimadzu, “Packed Column Analysis of Gases Using Nexis™ GC-2030 (TCD)”, Application News No. G323, https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com/an/files/pim/pim_document_file/applications/application_note/13403/jpc120011.pdf [17.12.2021].
- [140] V. D. Arp, R. D. McCarty, D. G. Friend, “Thermophysical Properties of Helium-4 from 0.8 to 1500 K with Pressures to 2000 MPa”, NIST Technical Note 1334, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, 1998, <https://doi.org/10.6028/nist.tn.1334>.
- [141] L. R. Welp, R. F. Keeling, R. F. Weiss, W. Paplawsky, S. Heckman, “Design and performance of a nafion dryer for continuous operation at CO₂ and CH₄ air monitoring sites”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussions*, vol. 5, s. 5449–5468, 2012, <https://doi.org/10.5194/amtd-5-5449-2012>.
- [142] S. Wasilewski, P. Jamróz, “Distribution of methane concentration in the ventilating area of the longwall”, *Journal of Mining Science*, vol. 54, no. 6, s. 1004–1013, 2019, <https://doi.org/10.1134/s1062739118065167>.
- [143] N. Samotaev, A. Pislakov, D. Filipchuk, M. Etrekova, F. Biro, C. Ducso, I. Bársony, “SOI based micro-bead catalytic gas sensor”, *Springer Proceedings in Physics*, vol. 255, s. 105–111, 2021, https://doi.org/10.1007/978-3-030-58868-7_12.
- [144] E. E. Karpov, E. F. Karpov, A. Suchkov, S. Mironov, A. Baranov, V. Sleptsov, L. Calliari, “Energy efficient planar catalytic sensor for methane measurement”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 194, s. 176–180, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.01.057>.
- [145] A. Doncaster, “A discussion on pellistor gas sensor responses”, 2009, <https://www.envirotech-online.com/article/gas-detection/8/clairair-ltd/a-discussion-on-pellistor-gas-sensor-responses/467> [4.12.2021].
- [146] J. G. Firth, A. Jones, T. A. Jones, “The principles of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices”, *Combustion and Flame*, vol. 20, no. 3, s. 303–311, 1973, [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(73\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(73)90021-7).
- [147] C. R. Wilke, C. Y. Lee, “Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors”, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 47, no. 6, s. 1253–1257, 1955, <https://doi.org/10.1021/ie50546A056>.

- [148] K. S. Yue, E. A. Mason, “Collision integrals for the transport properties of dissociating air at high temperatures”, *The Physics of Fluids*, vol. 5, no. 4, s. 380–386, 1962, <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19620005758> [4.12.2021].
- [149] P. D. Neufeld, A. R. Janzen, R. A. Aziz, “Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard–Jones (12–6) potential”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, no. 3, s. 1100–1102, 2003, <https://doi.org/10.1063/1.1678363>.
- [150] R. Tahery, H. Modarres, “Lennard–Jones energy parameter for pure fluids from scaled particle theory”, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 2, s. 1–8, 2007, <https://doi.org/10.30492/ijcce.2007.7647>.
- [151] S. Langenberg, T. Carstens, D. Hupperich, S. Schweighoefer, U. Schurath, “Technical note: Determination of binary gas-phase diffusion coefficients of unstable and adsorbing atmospheric trace gases at low temperature – arrested flow and twin tube method”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 20, no. 6, s. 3669–3682, 2020, <https://doi.org/10.5194/acp-20-3669-2020>.
- [152] “Metanomierz katalityczny – precyzyjny czujnik stężenia metanu”, 2021, <http://emagserwis.pl/metanomierz/> [5.12.2021].
- [153] “TGS 2611 – for the detection of methane”, 2013, [https://www.figarosensor.com/product/docs/TGS%202611C00\(1013\).pdf](https://www.figarosensor.com/product/docs/TGS%202611C00(1013).pdf) [5.12.2021].
- [154] W. Göpel, T. A. Jones, M. Kleitz, I. Lundström, T. Seiyama, J. Hesse, J. N. Zemel (Eds.), “Sensors – A Comprehensive Survey. Volume 2: Chemical and Biochemical Sensors”, Wiley, 1991, <https://www.wiley.com/en-us/Sensors%2C+A+Comprehensive+Survey%2C+Volume+2%2C+Part+I%2C+Chemical+and+Biochemical+Sensors-p-9783527620739> [5.12.2021].
- [155] D. Kohl, “Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices”, *Sensors and Actuators*, vol. 18, no. 1, s. 71–113, 1989, [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)87026-X](https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)87026-X).
- [156] N. Yamazoe, K. Shimano, “Receptor function and response of semiconductor gas sensor”, *Journal of Sensors*, vol. 2009, article ID 875704, 2009, <https://doi.org/10.1155/2009/875704>.
- [157] N. Yamazoe, K. Shimano, “Explicit formulation for the response of neat oxide semiconductor gas sensor to reducing gas”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 158, no. 1, s. 28–34, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.068>.
- [158] N. Yamazoe, K. Shimano, “Proposal of contact potential promoted oxide semiconductor gas sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, s. 162–167, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.048>.
- [159] X. Zhou, L. Yang, Y. Bian, X. Ma, N. Han, Y. Chen, “Coupling p+n field-effect transistor circuits for low concentration methane gas detection”, *Sensors*, vol. 18, no. 3, article ID 787, 2018, <https://doi.org/10.3390/s18030787>.

- [160] Riken Keiki, “Gas Detector with Signal Converter SD-3 Series. Technical Manual”, 2021, https://product.rikenkeiki.co.jp/assets/img/products/97/man/PT2E-2872_SD-3series_Technical_manual.pdf [16.12.2023].
- [161] I. Das, R. Bhattacharyya, H. Saha, S. Ghosh, “Enhanced response of co-planar MEMS microheater-based methane gas sensor”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 20, no. 23, s. 14132–14140, 2020, <https://doi.org/10.1109/jsen.2020.3009032>.
- [162] Figaro Engineering, “Figaro MEMS-type methane sensor TGS 8410”, <https://www.figaro.co.jp/en/product/feature/tgs8410.html> [5.12.2021].
- [163] E. Espid, “Sensor systems in mining industry”, *Nanotechnology Letters*, vol. 1, no. 1, 2017, <https://www.pulsus.com/scholarly-articles/sensor-systems-in-mining-industry.pdf> [16.12.2023].
- [164] K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, S. Clifford, “A review of gas sensors employed in electronic nose applications”, *Sensor Review*, vol. 24, no. 2, s. 181–198, 2004, <https://doi.org/10.1108/02602280410525977>.
- [165] EcoChem Analytics, “Tailored Gas Monitoring Solution for Industrial Facilities”, 2021, <https://pdf4pro.com/amp/view/tailored-gas-monitoring-solution-for-industrial-facilities-57252d.html> [16.06.2022].
- [166] MIPeX, “Ultra-low Power Infrared Gas Sensor”, 2019, <https://mipex-tech.com/ndir-gas-sensor/mipex-14/> [16.12.2023].
- [167] Picarro, “G2401 Analyzer Datasheet”, 2021, https://www.picarro.com/support/library/documents/g2401_analyzer_datasheet [17.01.2022].
- [168] G. Leggett, A. Farinas, E. Lai, A. Nottrott, J. Perez, C. Rella, S. Tan, S. Yasuhara, “Improvements to Picarro’s G2401 and G2301 – ICOS-Compliant Reproducibility, and Improved Drift Specifications in Response to Results from ICOS Instrument Comparison”, <https://picarro.app.box.com/s/2htvx0578aw95x8ifepvmwr-jgxnz82th> [23.04.2021].
- [169] S. M. Defratyka, J.-D. Paris, C. Yver-Kwok *et al.*, “Ethane measurement by Picarro CRDS G2201-i in laboratory and field conditions: Potential and limitations”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 14, no. 7, s. 5049–5069, 2021, <https://doi.org/10.5194/amt-14-5049-2021>.
- [170] C. Brandily, N. LeCuff, J.-P. Donval *et al.*, “A GC-SSIM-CRDS system: Coupling a gas chromatograph with a Cavity Ring-Down Spectrometer for onboard Twofold analysis of molecular and isotopic compositions of natural gases during ocean-going research expeditions”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 1184, article ID 339040, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339040>.
- [171] B. W. Clouser, E. J. Moyer, L. Sarkozy, “Improved light collection in OA-ICOS cells using non-axially-symmetric optics”, *Applied Optics*, vol. 57, no. 21, s. 6252–6259, 2018, <https://doi.org/10.1364/ao.57.006252>.

- [172] ABB, “LGR-ICOSTM M-GGA-918 Microportable Greenhouse Gas Analyzer”, 2018, https://www.sol-ma.net/wp-content/uploads/2018/07/DS_LGR-ICOS_MGGA-EN-Rev.-C.pdf [16.12.2023]
- [173] Z. Luo, Z. Tan, X. Long, “Application of near-infrared Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS) to the detection of ammonia in exhaled human breath”, *Sensors* 2019, vol. 19, no. 17, article ID 3686, 2019, <https://doi.org/10.3390/S19173686>.
- [174] LI-COR, “LI-7810 CH₄/CO₂/H₂O Trace Gas Analyzers”, https://www.licor.com/env/products/trace_gas/LI-7810 [3.01.22].
- [175] H. Iwata, Y. Kosugi, K. Ono, M. Mano, A. Sakabe, A. Miyata, K. Takahashi, “Cross-validation of open-path and closed-path eddy-covariance techniques for observing methane fluxes”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 151, no. 1, s. 95–118, 2014, https://www.academia.edu/18829710/Cross_Validation_of_Open_Path_and_Closed_Path_Eddy_Covariance_Techniques_for_Observing_Methane_Fluxes [9.12.2021].
- [176] C. J. P. P. Smeets, R. Holzinger, I. Vigano, A. H. Goldstein, T. Röckmann, “Eddy covariance methane measurements at a Ponderosa pine plantation in California”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, no. 21, s. 8365–8375, 2009, <https://doi.org/10.5194/acp-9-8365-2009>.
- [177] Aerodyne Research, “Laser Trace Gas and Isotope Gas Analyzers”, <https://www.aerodyne.com/product/laser-trace-gas-and-isotope-analyzers/> [21.05.2022].
- [178] A. Ražnjević, C. van Heerwaarden, B. van Stratum, A. Hensen, I. Velzeboer, P. van den Bulk, M. Krol *et al.*, “Technical note: Interpretation of field observations of point-source methane plume using observation-driven large-eddy simulations”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, s. 1–29, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-2021-614>.
- [179] A. Hensen, H. Scharff, “Methane emission estimates from landfills obtained with dynamic plume measurements”, *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, vol. 1, no. 5, s. 455–464, 2001, <https://doi.org/10.1023/A:1013162129012>.
- [180] T. I. Yacovitch, C. Daube, S. C. Herndon, “Methane emissions from offshore oil and gas platforms in the Gulf of Mexico”, *Environmental Science & Technology*, vol. 54, no. 6, s. 3530–3538, 2020, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07148>.
- [181] D. Hollenbeck, D. Zulevic, Y. Chen, “Advanced leak detection and quantification of methane emissions using sUAS”, *Drones*, vol. 5, no. 4, article ID 117, 2021, <https://doi.org/10.3390/drones5040117>.
- [182] Tokyo Gas Engineering, “SA3C50A Laser Methane mini-G. Operation Manual”, 2022, <https://www.crow-con.com/wp-content/uploads/2018/12/SA3C50A-Manual.pdf> [2.01.2022].

- [183] C. Hugenholtz, T. Barchyn, “A drone in search of methane”, 2022, <https://ventusgeo.com/wp-content/uploads/2018/02/UAS-Methane-Gas-Detection-White-Paper.pdf> [2.06.2022].
- [184] M. Hrad, M. Piringer, M. Huber-Humer, “Emissionsbewertung von biologischen Abfallbehandlungsanlagen mittels optischer Fernmesstechnik”, *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, vol. 68, no. 1–2, s. 31–37, 2016, <https://doi.org/10.1007/S00506-015-0282-3>.
- [185] Unisearch Associates, “LasIRTM Gas Analyzer. Rockmount Gas Analyzer”, 2022, <https://www.unisearch-associates.com/lasir-gas-analyzer.html> [2.06.2022].
- [186] Arcadis G., “Evaluation of Fugitive Emissions Using Ground-Based Optical Remote Sensing Technology”, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-07/032 (NTIS PB2008-101559), 2007.
- [187] O. Peltola, I. Mammarella, S. Haapanala, G. Burba, T. Vesala, “Field intercomparison of four methane gas analyzers suitable for eddy covariance flux measurements”, *Biogeosciences*, vol. 10, no. 6, s. 3749–3765, 2013, <https://doi.org/10.5194/bg-10-3749-2013>.
- [188] M. J. Deventer, T. J. Griffis, D. T. Roman *et al.*, “Error characterization of methane fluxes and budgets derived from a long-term comparison of open- and closed-path eddy covariance systems”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 278, article ID 107638, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2019.107638>.
- [189] H. Z. An, “S350as Handhold Laser Methane Telemeter”, https://www.zadetector.com/product/S350AS_Handhold_laser_methane_telemeter.html [2.06.2022].
- [190] J. Huang, G. Bekiaris, T. Fitamo, C. Scheutz, S. Bruun, “Prediction of biochemical methane potential of urban organic waste using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy and multivariate analysis”, *Science of The Total Environment*, vol. 790, article ID 147959, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147959>.
- [191] L. Furst, M. Feliciano, L. Frare, G. Igrejas, “A portable device for methane measurement using a low-cost semiconductor sensor: Development, calibration and environmental applications”, *Sensors*, vol. 21, no. 22, article ID 7456, 2021, <https://doi.org/10.3390/s21227456>.
- [192] Bruker, “MATRIX-MG5 Gas Analyzer”, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/gas-analysis/matrix-mg5-gas-analyzer.html> [29.05.2022].
- [193] D. W. T. Griffith, N. M. Deutscher, C. Caldow, G. Kettlewell, M. Riggenbach, S. Hammer, “A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 5, no. 10, s. 2481–2498, 2012, <https://doi.org/10.5194/amt-5-2481-2012>.

- [194] S. Hammer, D. W. T. Griffith, G. Konrad, S. Vardag, C. Caldw, I. Levin, “Assessment of a multi-species in-situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussions*, vol. 5, s. 3645–3692, 2012, <https://doi.org/10.5194/amtd-5-3645-2012>.
- [195] S. N. Vardag, S. Hammer, S. O’Doherty, T. G. Spain, B. Wastine, A. Jordan, I. Levin, “Comparisons of continuous atmospheric CH₄, CO₂ and N₂O measurements – Results from a travelling instrument campaign at Mace Head”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 16, s. 8403–8418, 2014, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8403-2014>.
- [196] Gasmeter Technologies OY, “FTIR Gas Analysis”, 2016, <https://www.unco.edu/nhs/biology/about-us/franklin-scott/lab/images/ftirgasanalysiswhitepapergasmeter.pdf> [29.05.2022].
- [197] Teledyne FLIR, “GF300/GF320, Infrared Camera for Methane”, <https://www.flir.eu/support/products/gf320/#Documents> [12.06.2022].
- [198] M. Rataj, M. Basiura, “Wykrywanie emisji gazów węglowodorowych przy wykorzystaniu kamery termowizyjnej FLIR GF320”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 9, s. 366–369, 2012.
- [199] SGX Sensortech, “VQ31 Series – Thermal Conductivity Gas Detector Elements”, 2007, https://www.sgxsensortech.com/content/uploads/2014/07/VQ311-VQ31-Thermal-Conductivity-Pellistor-Pair---3.5v_90mA.pdf [12.06.2022].
- [200] SGX Sensortech, “Natural gas module – Application note”, 2022, <https://www.sgxsensortech.com/content/uploads/2018/10/Natural-gas-module-application-note-v5-1.pdf> [20.12.2023].
- [201] SGX Sensortech, “SGX Catalogue_1620-21530-0030-E-0319”, https://sensorsandpower.angst-pfister.com/fileadmin/documents/catalogs/SGX-Catalogue_1620-21530-0030-E-0319_01.pdf [12.06.2022].
- [202] Mikrosensorik, “smartMODUL BASIC^{EVO}”, Note B3-042446-03000_1620-21491-0030-E-0818, 2017, https://sensorsandpower.angst-pfister.com/fileadmin/products/datasheets/188/B3-042446-03000_1620-21491-0030-E-0818.pdf [2.06.2022].
- [203] LASEN, “Airborne LiDAR Pipeline Inspection Service”, <https://www.lasen.com/helicopter-alpis> [4.06.2022].
- [204] “Small-scale DIAL for Methane Detection”, CAAP Final Report, University of Colorado at Boulder, 2017, <https://primis.phmsa.dot.gov/matrix/FilGet.rdm?fil=11643> [4.06.2022].
- [205] A. Yerasi, J. Bartholomew, W. Tandy, W. J. Emery, “Identifying methane sources with an airborne pulsed IPDA lidar system operating near 1.65 μm”, w: “American Geophysical Union, Fall Meeting”, article ID A23N-07, 2016, <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2016AGUFM.A23N..07Y/abstract> [4.06.2022].

- [206] D. McCormick, “Differential lidar catches ‘fugitive’ methane on the fly”, *IEEE Spectrum*, 2017, <https://spectrum.ieee.org/catching-fugitive-methane-on-the-fly#toggle-gdpr> [4.06.2022].
- [207] Bridger Photonics, “Gas Mapping LiDAR for Unparalleled Methane Emissions Detection”, <https://www.bridgerphotonics.com/gas-mapping-lidar-for-aerial-methane-detection> [4.06.2022].
- [208] UK National Quantum Technologies Programme, “First trial of a quantum gas camera at a real-world site”, <https://uknqt.ukri.org/success-stories/first-trial-of-a-quantum-gas-camera-at-a-real-world-site/> [4.06.2022].
- [209] J. Titchener, D. Millington-Smith, C. Goldsack, G. Harrison, A. Dunning, X. Ai, M. Reed, “Single Photon Lidar Gas Imagers for Practical and Widespread Continuous Methane Monitoring”, 2021, <https://qlmtec.com/assets/downloads/whitepaper.pdf> [4.06.2022].
- [210] D. S. Bomse, A. C. Stanton, J. A. Silver, “Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser”, *Applied Optics*, vol. 31, no. 6, s. 718–730, 1992, <https://doi.org/10.1364/ao.31.000718>.
- [211] Q. Gao, Y. Zhang, J. Yu *et al.*, “Tunable multi-mode diode laser absorption spectroscopy for methane detection”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 199, s. 106–110, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.05.012>.
- [212] W. Ma, W. Yin, L. Dong, L. Wang, C. Li, S. Jia, “High-sensitivity detection of methane near 6106 cm⁻¹ using tunable external-cavity diode laser”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 4A, s. 1961–1965, 2005, <https://doi.org/10.1143/jjap.44.1961>.
- [213] M. E. Paige, J. A. Silver, D. Petroski, D. S. Bomse, “Portable natural gas leak detector for survey inspections”, w: “Proceedings SPIE 6378, Chemical and Biological Sensors for Industrial and Environmental Monitoring II”, 63780Z, 2006, s. 222–226, <https://doi.org/10.1117/12.685230>.
- [214] Y. L. Hoo, S. Liu, H. L. Ho, W. Jin, “Fast response microstructured optical fiber methane sensor with multiple side-openings”, *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 22, no. 5, s. 296–298, 2010, <https://doi.org/10.1109/lpt.2009.2039016>.
- [215] J. P. Besson, S. Schilt, L. Thévenaz, “Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diodes”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, no. 14, s. 3449–3456, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.11.046>.
- [216] J. Xia, F. Zhu, S. Zhang, A. Kolomenskii, H. Schuessler, “A ppb level sensitive sensor for atmospheric methane detection”, *Infrared Physics and Technology*, vol. 86, s. 194–201, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2017.09.018>.

- [217] K. Zheng, C. Zheng, J. Li *et al.*, “Near-infrared methane sensor system using off-axis integrated cavity output spectroscopy with novel dual-input dual-output coupling scheme for mode noise suppression”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 308, article ID 127674, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127674>.
- [218] K. Liu, L. Wang, T. Tan, G. Wang, W. Zhang, W. Chen, X. Gao, “Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 220, s. 1000–1005, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.136>.
- [219] W. Liang, Y. Bi, Q. Zhou, X. Dong, T. Lv, “Developing CH₄ detection limit at $\lambda = 1.654 \mu\text{m}$ by suppressing optical interference fringes in wavelength modulation spectroscopy”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, s. 2614–2620, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.070>.
- [220] J. Q. Huang, C. T. Zheng, Z. L. Gao, W. L. Ye, Y. D. Wang, “Near-infrared methane detection device using wavelength-modulated distributed feedback diode laser around $1.654 \mu\text{m}$ ”, *Spectroscopy Letters*, vol. 47, no. 3, s. 197–205, 2013, <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790062>.
- [221] Y. Liu, J. Wu, M. Chen, X. Yang, C. Chen, “The trace methane sensor based on TDLAS-WMS”, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, vol. 36, no. 1, s. 279–282, 2016, [https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2016\)01-0279-04](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2016)01-0279-04).
- [222] C. T. Zheng, J. Q. Huang, W. L. Ye *et al.*, “Demonstration of a portable near-infrared CH₄ detection sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy”, *Infrared Physics and Technology*, vol. 61, s. 306–312, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.08.006>.
- [223] B. Li, H. Liu, Q. He, W. Ye, Y. Zhang, J. Pan, Y. Wang, “Development and measurement of a near-infrared CH₄ detection system using $1.654 \mu\text{m}$ wavelength-modulated diode laser and open reflective gas sensing probe”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 225, s. 188–198, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.037>.
- [224] D. McDermitt, G. Burba, L. Xu *et al.*, “A new low-power, open-path instrument for measuring methane flux by eddy covariance”, *Applied Physics B*, vol. 102, no. 2, s. 391–405, 2010, <https://doi.org/10.1007/S00340-010-4307-0>.
- [225] T. Iseki, H. Tai, K. Kimura, “A portable remote methane sensor using a tunable diode laser”, *Measurement Science and Technology*, vol. 11, no. 6, article ID 594, 2000, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/11/6/302>.
- [226] H. Yang, X. Bu, Y. Cao, Y. Song, “A methane telemetry sensor based on near-infrared laser absorption spectroscopy”, *Infrared Physics and Technology*, vol. 114, article ID 103670, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2021.103670>.
- [227] J. Wang, H. Wang, X. Liu, “A portable laser photoacoustic methane sensor based on FPGA”, *Sensors*, vol. 16, no. 9, article ID 1551, 2016, <https://doi.org/10.3390/s16091551>.

- [228] J. Wang, B. Li, G. Lin, Q. Ma, S. Wang, M. Piao, “Near-infrared methane sensor based on a distributed feedback laser”, *Spectroscopy Letters*, vol. 52, no. 2, s. 113–120, 2019, <https://doi.org/10.1080/00387010.2019.1569063>.
- [229] C. Massie, G. Stewart, G. McGregor, J. R. Gilchrist, “Design of a portable optical sensor for methane gas detection”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, no. 2, s. 830–836, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.105>.
- [230] T. Cai, G. Gao, M. Wang, “Simultaneous detection of atmospheric CH₄ and CO using a single tunable multi-mode diode laser at 2.33 μm ”, *Optics Express*, vol. 24, no. 2, s. 859–873, 2016, <https://doi.org/10.1364/oe.24.000859>.
- [231] M. Triki, T. Nguyen Ba, A. Vicet, “Compact sensor for methane detection in the mid infrared region based on quartz enhanced photoacoustic spectroscopy”, *Infrared Physics and Technology*, vol. 69, s. 74–80, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2015.01.016>.
- [232] J. Dang, L. Kong, C. Zheng, Y. Wang, Y. Sun, H. Yu, “An open-path sensor for simultaneous atmospheric pressure detection of CO and CH₄ around 2.33 μm ”, *Optics and Laser in Engineering*, vol. 123, s. 1–7, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2019.06.024>.
- [233] J. Dang, J. Zhang, Z. Piao *et al.*, “A compact self-calibration atmospheric CH₄ sensor based on NIR laser and new type multi-pass gas cell”, *Optics and Laser in Engineering*, vol. 151, article ID 106907, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2021.106907>.
- [234] C. T. Zheng, W. L. Ye, G. L. Li, X. Yu, C. X. Zhao, Z. W. Song, Y. D. Wang, “Performance enhancement of a mid-infrared CH₄ detection sensor by optimizing an asymmetric ellipsoid gas-cell and reducing voltage-fluctuation: Theory, design and experiment”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, no. 1, s. 389–398, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.067>.
- [235] F. Zhu, A. Bicer, R. Askar *et al.*, “Mid-infrared dual frequency comb spectroscopy based on fiber lasers for the detection of methane in ambient air”, *Laser Physics Letters*, vol. 12, no. 9, article ID 095701, 2015, <https://doi.org/10.1088/1612-2011/12/9/095701>.
- [236] K. M. Manfred, G. A. D. Ritchie, N. Lang, J. Röpcke, J. H. van Helden, “Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a 3.24 μm inter-band cascade laser”, *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 22, 2015, <https://doi.org/10.1063/1.4922149>.
- [237] A. Khodabakhsh, L. Rutkowski, J. Morville, A. C. Johansson, G. Soboń, A. Foltynowicz, “Continuous-filtering Vernier spectroscopy at 3.3 μm using a femto-second optical parametric oscillator”, w: “2017 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)”, San Jose, CA, USA, 2017, s. 1–2, <https://ieeexplore.ieee.org/document/8084442> [13.01.2022].

- [238] L. M. Golston, L. Tao, C. Broisy *et al.*, “Lightweight mid-infrared methane sensor for unmanned aerial systems”, *Applied Physics B*, vol. 123, article ID 170, 2017, <https://doi.org/10.1007/s00340-017-6735-6>.
- [239] I. Silander, T. Hausmaninger, W. Ma, F. J. M. Harren, O. Axner, “Doppler-broadened mid-infrared noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry based on an optical parametric oscillator for trace gas detection”, *Optics Letters*, vol. 40, no. 4, s. 439–442, 2015, <https://doi.org/10.1364/ol.40.000439>.
- [240] C. Zheng, W. Ye, N. P. Sanchez *et al.*, “Development and field deployment of a mid-infrared methane sensor without pressure control using interband cascade laser absorption spectroscopy”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 244, s. 365–372, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.146>.
- [241] F. Song, C. Zheng, W. Yan, W. Ye, Y. Wang, F. K. Tittel, “Interband cascade laser based mid-infrared methane sensor system using a novel electrical-domain self-adaptive direct laser absorption spectroscopy (SA-DLAS)”, *Optics Express*, vol. 25, no. 25, s. 31876–31888, 2017, <https://doi.org/10.1364/oe.25.031876>.
- [242] L. Dong, C. Li, N. P. Sanchez, A. K. Gluszek, R. J. Griffin, F. K. Tittel, “Compact CH₄ sensor system based on a continuous-wave, low power consumption, room temperature interband cascade laser”, *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 1, 2016, <https://doi.org/10.1063/1.4939452>.
- [243] F. Song, C. Zheng, D. Yu *et al.*, “Interband cascade laser-based ppbv-level mid-infrared methane detection using two digital lock-in amplifier schemes”, *Applied Physics B*, vol. 124, article ID 51, 2018, <https://doi.org/10.1007/S00340-018-6916-Y>.
- [244] L. Dong, F. K. Tittel, C. Li *et al.*, “Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing”, *Optics Express*, vol. 24, no. 6, s. A528–A535, 2016, <https://doi.org/10.1364/oe.24.00a528>.
- [245] C. Zheng, W. Ye, N. P. Sanchez *et al.*, “Infrared dual-gas CH₄/C₂H₆ sensor using two continuous-wave interband cascade lasers”, *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 28, no. 21, s. 2351–2354, 2016, <https://doi.org/10.1109/lpt.2016.2594028>.
- [246] M. Pi, C. Zheng, R. Bi *et al.*, “Design of a mid-infrared suspended chalcogenide/silica-on-silicon slot-waveguide spectroscopic gas sensor with enhanced light-gas interaction effect”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 297, article ID 126732, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126732>.
- [247] A. Khodabakhsh, V. Ramaiah-Badarla, L. Rutkowski, *et al.*, “Fourier transform and Vernier spectroscopy using an optical frequency comb at 3–5.4 μm ”, *Optics Letters*, vol. 41, no. 11, s. 2541–2544, 2016, <https://doi.org/10.1364/ol.41.002541>.
- [248] D. M. Sonnenfroh, R. T. Wainner, M. G. Allen, R. K. Varner, “Interband cascade laser-based sensor for ambient CH₄”, *Optical Engineering*, vol. 49, no. 11, article ID 111118, 2010, <https://doi.org/10.1117/1.3498769>.

- [249] P. Maddaloni, P. Malara, G. Gagliardi, P. De Natale, “Two-tone frequency modulation spectroscopy for ambient-air trace gas detection using a portable difference-frequency source around $3\ \mu\text{m}$ ”, *Applied Physics B*, vol. 85, no. 2, s. 219–222, 2006, <https://doi.org/10.1007/S00340-006-2299-6>.
- [250] W. Ye, C. Li, C. Zheng *et al.*, “Mid-infrared dual-gas sensor for simultaneous detection of methane and ethane using a single continuous-wave interband cascade laser”, *Optics Express*, vol. 24, no. 15, s. 16973–16985, 2016, <https://doi.org/10.1364/oe.24.016973>.
- [251] A. Sampaolo, S. Csutak, P. Patimisco *et al.*, “Methane, ethane and propane detection using a compact quartz enhanced photoacoustic sensor and a single interband cascade laser”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 282, s. 952–960, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.132>.
- [252] T. Güllük, H. E. Wagner, F. Slemr, “A high-frequency modulated tunable diode laser absorption spectrometer for measurements of CO_2 , CH_4 , N_2O , and CO in air samples of a few cm^3 ”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 1, s. 230–239, 1997, <https://doi.org/10.1063/1.1147814>.
- [253] I. J. Gomes Da Silva E. Tütüncü, M. Nägele, P. Fuchs, M. Fischer, I. M. Raimundo, Jr, B. Mizaikoff, “Sensing hydrocarbons with interband cascade lasers and substrate-integrated hollow waveguides”, *Analyst*, vol. 141, s. 4432–4437, 2016, <https://doi.org/10.1039/c6an00679e>.
- [254] M. Vainio, M. Merimaa, L. Halonen, “Frequency-comb-referenced molecular spectroscopy in the mid-infrared region”, *Optics Letters*, vol. 36, no. 21, s. 4122–4124, 2011, <https://doi.org/10.1364/ol.36.004122>.
- [255] L. Liu, B. Xiong, Y. Yan, J. Li, Z. Du, “Hollow waveguide-enhanced mid-infrared sensor for real-time exhaled methane detection”, *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 28, no. 15, s. 1613–1616, 2016, <https://doi.org/10.1109/lpt.2016.2559528>.
- [256] I. Armstrong, W. Johnstone, K. Duffin, M. Lengden, A. L. Chakraborty, K. Ruxton, “Detection of CH_4 in the mid-ir using difference frequency generation with tunable diode laser spectroscopy”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, no. 10, s. 1435–1442, 2010, <https://doi.org/10.1109/jlt.2010.2042789>.
- [257] K. Krzempek, K. M. Abramski, M. Nikodem, “All-fiber mid-infrared difference frequency generation source and its application to molecular dispersion spectroscopy”, *Laser Physics Letters*, vol. 14, no. 9, article ID 095702, 2017, <https://doi.org/10.1088/1612-202x/aa7d73>.
- [258] K. Krzempek, G. Soboń, G. Dudzik, J. Sotor, K. M. Abramski, “Difference frequency generation of Mid-IR radiation in PPLN crystals using a dual-wavelength all-fiber amplifier”, w: “Proceedings SPIE 8964, Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials Devices and Applications XIII”, 89641U, 2014, s. 256–263, <https://doi.org/10.1117/12.2040925>.

- [259] P. Martín-Mateos, B. Jerez, C. de Dios, P. Acedo, “Mid-infrared heterodyne phase-sensitive dispersion spectroscopy using difference frequency generation”, *Applied Physics B*, vol. 124, no. 4, s. 1–5, 2018, <https://doi.org/10.1007/s00340-018-6935-8>.
- [260] S. Borri, S. Bartalini, P. De Natale, *et al.*, “Frequency modulation spectroscopy by means of quantum-cascade lasers”, *Applied Physics B*, vol. 85, no. 2–3, s. 223–229, 2006, <https://doi.org/10.1007/S00340-006-2343-6>.
- [261] A. Marandi, K. L. Vodopyanov, M. W. Haakestad, N. Leindecker, T. P. Lamour, “Intracavity trace molecular detection with a broadband mid-IR frequency comb source”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 30, no. 3, s. 631–640, 2013, <https://doi.org/10.1364/josab.30.000631>.
- [262] G. Gagliardi, S. Borri, F. Tamassia *et al.*, “A frequency-modulated quantum-cascade laser for spectroscopy of CH₄ and N₂O isotopomers”, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, vol. 41, no. 4, s. 313–321, 2005, <https://doi.org/10.1080/10256010500384572>.
- [263] P. Martyniuk, J. Wojtas, K. Michalczewski, W. Gawron, J. Mikołajczyk, S. Krishna, “Demonstration of the long wavelength InAs/InAsSb type-II superlattice based methane sensor”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 332, article ID 113107, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113107>.
- [264] A. Diaz, B. Thomas, P. Castillo, B. Gross, F. Moshary, “Active standoff detection of CH₄ and N₂O leaks using hard-target backscattered light using an open-path quantum cascade laser sensor”, *Applied Physics B*, vol. 122, no. 5, s. 1–11, 2016, <https://doi.org/10.1007/S00340-016-6396-X>.
- [265] L. Dong, Y. Cao, N. P. Sanchez, R. J. Griffin, F. K. Tittel, “Mid-infrared detection of atmospheric CH₄, N₂O and H₂O based on a single continuous wave quantum cascade laser”, OSA Technical Digest, paper AF2J.3, 2015, https://doi.org/10.1364/cleo_at.2015.af2j.3.
- [266] N. S. Daghestani, R. Brownsword, D. Weidmann, “Analysis and demonstration of atmospheric methane monitoring by mid-infrared open-path chirped laser dispersion spectroscopy”, *Optics Express*, vol. 22, no. 107, s. A1731–A1743, 2014, <https://doi.org/10.1364/oe.22.0a1731>.
- [267] Y. Yu, N. P. Sanchez, R. J. Griffin, F. K. Tittel, “CW EC-QCL-based sensor for simultaneous detection of H₂O, HDO, N₂O and CH₄ using multi-pass absorption spectroscopy”, *Optics Express*, vol. 24, no. 10, s. 10391–10401, 2016, <https://doi.org/10.1364/oe.24.010391>.
- [268] W. Ren, W. Jiang, F. K. Tittel, “Single-QCL-based absorption sensor for simultaneous trace-gas detection of CH₄ and N₂O”, *Applied Physics B*, vol. 117, no. 1, s. 245–251, 2014, <https://doi.org/10.1007/S00340-014-5828-8>.

- [269] B. Tuzson, M. Graf, J. Ravelid *et al.*, “A compact QCL spectrometer for mobile, high-precision methane sensing aboard drones”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 13, s. 4715–4726, 2020, <https://doi.org/10.5194/amt-13-4715-2020>.
- [270] C. L. Schiller, H. Bozem, C. Gurk *et al.*, “Applications of quantum cascade lasers for sensitive trace gas measurements of CO, CH₄, N₂O and HCHO”, *Applied Physics B*, vol. 92, no. 3, s. 419–430, 2008, <https://doi.org/10.1007/S00340-008-3125-0>.
- [271] C. Boulart, M. C. Mowlem, D. P. Connelly, J.-P. Dutasta, C. R. German, “A novel, low-cost, high performance dissolved methane sensor for aqueous environments”, *Optics Express*, vol. 16, no. 17, s. 12607–12617, 2008, <https://doi.org/10.1364/oe.16.012607>.
- [272] R. Maamary, X. Cui, E. Fertein *et al.*, “A quantum cascade laser-based optical sensor for continuous monitoring of environmental methane in Dunkirk (France)”, *Sensors*, vol. 16, no. 2, article ID, 224, 2016, <https://doi.org/10.3390/S16020224>.
- [273] X. Cui, F. Dong, Z. Zhang, P. Sun, H. Xia, E. Fertein, W. Chen, “Simultaneous detection of ambient methane, nitrous oxide, and water vapor using an external-cavity quantum cascade laser”, *Atmospheric Environment*, vol. 189, s. 125–132, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.001>.
- [274] Y. Shimose, T. Okamoto, A. Maruyama, M. Aizawa, H. Nagai, “Remote sensing of methane gas by differential absorption measurement using a wavelength tunable DFB LD”, *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 3, no. 1, s. 86–7, 1991, <https://doi.org/10.1109/68.68057>.
- [275] M. G. Allen, “Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows”, *Measurement Science and Technology*, vol. 9, no. 4, p. 545, 1998, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/9/4/001>.
- [276] M. Yamaguchi, M. Kitamura, S. Murata, I. Mito, K. Kobayashi, “Wide range wavelength tuning in 1.3 μm DBR-DC-PBH-LDs by current injection into the DBR region”, *Electronics Letters*, vol. 21, no. 2, s. 63–65, 1985, <https://doi.org/10.1049/el:19850044>.
- [277] A. P. Larson, L. G. Sandstroem, S. E. Hojer, H. Ahlberg, B. Broberg, “Evaluation of distributed Bragg reflector lasers for high-sensitivity near-infrared gas analysis”, *Optical Engineering*, vol. 36, no. 1, s. 117–123, 1997, <https://doi.org/10.1117/1.601132>.
- [278] H. Yu, J. Pan, X. Zhou, H. Wang, L. Xie, W. Wang, “A widely tunable three-section DBR lasers for multi-species gas detection”, *Applied Sciences*, vol. 11, no. 6, article ID 2618, 2021, <https://doi.org/10.3390/app11062618>.
- [279] P. Bergamaschi, M. Schupp, G. W. Harris, “High-precision direct measurements of $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer”, *Applied Optics*, vol. 33, no. 33, s. 7704–7716, 1994, <https://doi.org/10.1364/ao.33.007704>.

- [280] P. Mahbub, A. Noori, J. S. Parry, J. Davis, A. Lucieer, M. Macka, “Continuous and real-time indoor and outdoor methane sensing with portable optical sensor using rapidly pulsed IR LEDs”, *Talanta*, vol. 218, article ID 121144, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121144>.
- [281] J. A. Nwaboh, S. Pratzler, O. Werhahn, V. Ebert, “Tunable diode laser absorption spectroscopy sensor for calibration free humidity measurements in pure methane and low CO₂ natural gas”, *Applied Spectroscopy*, vol. 71, no. 5, s. 888–900, 2017, 2021, <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=as-71-5-888> [29.12.2021].
- [282] H. Yu, P. Wang, J. Mi *et al.*, “1.8- μ m DBR lasers with over 11-nm continuous wavelength tuning range for multi-species gas detection”, w: “2017 Asia Communications and Photonics Conference (ACP)”, Guangzhou, China, s. 1–3, 2017, <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8649110> [29.12.2021].
- [283] H. Riris, K. Numata, S. Wu, J. Sherman, G. Morrison, H. Garrett, M. L. Mashanovitch, “A new laser transmitter for methane and water vapor measurements at 1.65 μ m”, w: “Proceedings SPIE 11410, Laser Radar Technology and Applications XXV”, 114007, 2020, s. 37–45, <https://doi.org/10.1117/12.2558816>.
- [284] P. Benoit, S. le Méhauté, J. Le Gouët, G. Canat, “All-fiber laser source at 1645 nm for lidar measurement of methane concentration and wind velocity”, *Optics Letters*, vol. 46, no. 1, s. 126–129, 2021, <https://doi.org/10.1364/ol.409327>.
- [285] Y. Tohmori, Y. Yoshikuni, H. Ishii, F. Kano, T. Tamamura, Y. Kondo, M. Yamamoto, “Broad-range wavelength-tunable superstructure grating (SSG) DBR lasers”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 29, no. 6, s. 1817–1823, 1993, <https://doi.org/10.1109/3.234439>.
- [286] M. Oberg, P.-J. Rigole, S. Nilsson *et al.*, “Complete single mode wavelength coverage over 40 nm with a super structure grating DBR laser”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 13, no. 9, s. 1892–1898, 1995, <https://doi.org/10.1109/50.464740>.
- [287] H. Ishii, H. Tanobe, F. Kano, Y. Tohmori, Y. Kondo, Y. Yoshikuni, “Quasicontinuous wavelength tuning in super-structure-grating (SSG) DBR lasers”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 32, no. 3, s. 433–440, 1996, <https://doi.org/10.1109/3.485394>.
- [288] S. Slivken, N. Bandyopadhyay, S. Tsao, S. Nida, Y. Bai, Q. Y. Lu, M. Razeghi, “Sampled grating, distributed feedback quantum cascade lasers with broad tunability and continuous operation at room temperature”, *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 26, article ID 261112, 2012, <https://doi.org/10.1063/1.4732801>.
- [289] G. Sarlet, G. Morthier, R. Baets, “Control of widely tunable SSG-DBR lasers for dense wavelength division multiplexing”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 18, no. 8, s. 1128–1138, 2000, <https://doi.org/10.1109/50.857759>.

- [290] M. W. Sigrist, R. Bartolome, D. Marinov, J. M. Rey, D. E. Vogler, H. Wachter, “Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes”, *Applied Physics B*, s. 289–300, 2008, <https://doi.org/10.1007/s00340-007-2875-4>.
- [291] A. Boschetti, D. Bassi, E. Iacob, S. Iannotta, L. Ricci, M. Scotoni, “Resonant photoacoustic simultaneous detection of methane and ethylene by means of a 1.63- μm diode laser”, *Applied Physics B*, vol. 74, no. 3, s. 273–278, 2002, <https://doi.org/10.1007/S003400200790>.
- [292] M. Scotoni, A. Rossi, D. Bassi, R. Buffa, S. Iannotta, A. Boschetti, “Simultaneous detection of ammonia, methane and ethylene at 1.63 μm with diode laser photoacoustic spectroscopy”, *Applied Physics B*, vol. 82, no. 3, s. 495–500, 2005, <https://doi.org/10.1007/S00340-005-2077-X>.
- [293] J. H. van Helden, N. Lang, U. Macherius, H. Zimmermann, J. Röpcke, “Sensitive trace gas detection with cavity enhanced absorption spectroscopy using a continuous wave external-cavity quantum cascade laser”, *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 13, article ID 131114, 2013, <https://doi.org/10.1063/1.4823545>.
- [294] P. Malara, P. Maddaloni, G. Gagliardi, P. De Natale, “Combining a difference-frequency source with an off-axis high-finesse cavity for trace-gas monitoring around 3 μm ”, *Optics Express*, vol. 14, no. 3, s. 1304–1313, 2006, <https://doi.org/10.1364/oe.14.001304>.
- [295] I. Bayrakli, “A single external cavity laser-based sensor for simultaneous detection and quantification of atmospheric methane and water vapor”, *Optical Quantum Electronics*, vol. 50, no. 12, s. 1–9, 2018, <https://doi.org/10.1007/S11082-018-1711-X>.
- [296] O. Ouardi, J. C. Hilico, M. Loete, L. R. Brown, “The hot bands of methane between 5 and 10 μm ”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 180, no. 2, s. 311–322, 1996, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1996.0254>.
- [297] S. N. Yurchenko, J. Tennyson, R. J. Barber, W. Thiel, “Vibrational transition moments of CH_4 from first principles”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 291, s. 69–76, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2013.05.014>.
- [298] T. D. Butterworth, B. Amyay, D. Bekerom *et al.*, “Quantifying methane vibrational and rotational temperature with Raman scattering”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 236, article ID 106562, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.07.005>.
- [299] L. R. Brown, M. Loete, J. C. Hilico, “Linestrengths of the ν_2 and ν_4 bands of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ ”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 133, no. 2, s. 273–311, 1989, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(89\)90194-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90194-X).
- [300] L. Féjard, J. P. Champion, J. M. Jouvard, L. R. Brown, A. S. Pine, “The intensities of methane in the 3–5 μm region revisited”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 201, no. 1, s. 83–94, 2000, <https://doi.org/10.1006/jmsp.2000.8065>.

- [301] J. K. Wilmschurst, H. J. Bernstein, “The infrared spectra of CH₄”, *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 35, s. 226–235, 1957, <https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v57-034> [30.12.2021].
- [302] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, “Quantum cascade laser”, *Science*, vol. 264, no. 5158, s. 553–556, 1994, <https://doi.org/10.1126/science.264.5158.553>.
- [303] A. S. Diba, F. Xie, B. Gross, L. C. Hughes, C. Zah, F. Moshary, “Application of a broadly tunable SG-DBR QCL for multi-species trace gas spectroscopy”, *Optics Express*, vol. 23, no. 21, s. 27123–27133, 2015, <https://doi.org/10.1364/oe.23.027123>.
- [304] R. Pecharromás-Gallego, “An overview on quantum cascade lasers: origins and development”, w: V. N. Stavrou, “Quantum Cascade Lasers”, IntechOpen 2017, <https://doi.org/10.5772/65003>.
- [305] K. Ohtani, K. Fujita, H. Ohno, “Room-temperature InAs/AlSb quantum-cascade laser operating at 8.9 μm ”, *Electronics Letters*, vol. 43, no. 9, s. 520–522, 2007, <https://doi.org/10.1049/el:20070251>.
- [306] G. Sun, R. A. Soref, J. B. Khurgin, “Active region design of a terahertz GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N quantum cascade laser”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 37, no. 2, s. 107–113, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2004.09.046>.
- [307] Hamamatsu, “Quantum Cascade Lasers (QCLs)”, 2021, <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/lasers/semiconductor-lasers/qcls.html> [30.12.2021].
- [308] A. De, G. D. Banik, A. Maity, M. Pal, M. Pradhan, “Continuous wave external-cavity quantum cascade laser-based high-resolution cavity ring-down spectrometer for ultrasensitive trace gas detection”, *Optics Letters*, vol. 41, no. 9, s. 1949–1952, 2016, <https://doi.org/10.1364/ol.41.001949>.
- [309] D. J. Hamilton, A. J. Orr-Ewing, “A quantum cascade laser-based optical feedback cavity-enhanced absorption spectrometer for the simultaneous measurement of CH₄ and N₂O in air”, *Applied Physics B*, vol. 102, no. 4, s. 879–890, 2011, <https://doi.org/10.1007/s00340-010-4259-4>.
- [310] A. Maity, M. Pal, G. D. Banik, S. Maithani, M. Pradhan, “Cavity ring-down spectroscopy using an EC-QCL operating at 7.5 μm for direct monitoring of methane isotopes in air”, *Laser Physics Letters*, vol. 14, no. 11, article ID 115701, 2017, <https://doi.org/10.1088/1612-202X/AA8584>.
- [311] J. H. Shorter, J. B. McManus, D. D. Nelson *et al.*, “A Widely Tunable Infrared Laser Spectrometer for Measurements of Isotopic Ratios of Carbon Cycle Gases”, 2005, <https://www.osti.gov/servlets/purl/836581> [30.12.2021].
- [312] J. H. Northern, S. O’Hagan, B. Fletcher *et al.*, “Mid-infrared multi-mode absorption spectroscopy using interband cascade lasers for multi-species sensing”, *Optics Letters*, vol. 40, no. 17, s. 4186–4189, 2015, <https://doi.org/10.1364/ol.40.004186>.

- [313] E. Tütüncü, M. Nägele, P. Fuchs, M. Fischer, B. Mizaikoff, “iHWG-ICL: methane sensing with substrate-integrated hollow waveguides directly coupled to interband cascade lasers”, *ACS Sensors*, vol. 1, no. 7, s. 847–851, 2016, <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00238>.
- [314] F. Wang, S. Jia, Y. Wang, Z. Tang, “Recent developments in modulation spectroscopy for methane detection based on tunable diode laser”, *Applied Sciences*, vol. 9, no. 14, article ID 2816, 2019, <https://doi.org/10.3390/app9142816>.
- [315] P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mücke, B. Jänker, “Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis”, *Optics and Laser in Engineering*, vol. 37, no. 2–3, s. 101–114, 2002, [https://doi.org/10.1016/s0143-8166\(01\)00092-6](https://doi.org/10.1016/s0143-8166(01)00092-6).
- [316] J. Hodgkinson, R. P. Tatam, “Optical gas sensing: a review”, *Measurement Science and Technology*, vol. 24, no. 1, article ID 012004, 2012, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>.
- [317] O. Hennig, R. Strzoda, E. Mágori *et al.*, “Hand-held unit for simultaneous detection of methane and ethane based on NIR-absorption spectroscopy”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, no. 1–3, s. 151–156, 2003, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00399-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00399-X).
- [318] J. Li, B. Yu, W. Zhao, W. Chen, “A review of signal enhancement and noise reduction techniques for tunable diode laser absorption spectroscopy”, *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 49, no. 8, s. 666–691, 2014, <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.903376>.
- [319] R. S. Disselkamp, J. F. Kelly, R. L. Sams, G. A. Anderson, “Signal-to-noise enhancement techniques for quantum cascade absorption spectrometers employing optimal filtering and other approaches”, *Applied Physics B*, vol. 75, no. 2–3, s. 359–366, 2002, <https://doi.org/10.1007/S00340-002-0944-2>.
- [320] L. Zhang, G. Tian, J. Li, B. Yu, “Applications of absorption spectroscopy using quantum cascade lasers”, *Applied Spectroscopy*, vol. 68, no. 10, s. 1095–1107, 2014, <https://doi.org/10.1366/14-00001>.
- [321] A. J. McGettrick, D. G. Moodie, G. Stewart, K. Duffin, W. Johnstone, “Tunable diode laser spectroscopy with wavelength modulation: A phasor decomposition method for calibration-free measurements of gas concentration and pressure”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 26, no. 4, s. 432–440, 2008, <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=jlt-26-4-432> [30.12.2021].
- [322] B. Lins, P. Zinn, R. Engelbrecht, B. Schmauss, “Simulation-based comparison of noise effects in wavelength modulation spectroscopy and direct absorption TDLAS”, *Applied Physics B*, vol. 100, no. 2, s. 367–376, 2010, <https://doi.org/10.1007/S00340-009-3881-5>.
- [323] NEO Monitors, “Open path detector – LaserGasTM III OP HF”, <https://www.direct-industry.com/prod/neo-monitors/product-188563-1844925.html> [31.12.2021].

- [324] E. A. Whittaker, J. M. Supplee, W. Lenth, “Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy”, *Applied Optics*, vol. 33, no. 27, s. 6294–6302, 1994, <https://doi.org/10.1364/ao.33.006294>.
- [325] B. van Well, S. Murray, J. Hodgkinson, R. Pride, R. Strzoda, G. Gibson, M. Padgett, “An open-path, hand-held laser system for the detection of methane gas”, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 7, no. 6, article ID S420, 2005, <https://doi.org/10.1088/1464-4258/7/6/025>.
- [326] G. R. Janik, C. B. Carlisle, T. F. Gallagher, “Two-tone frequency-modulation spectroscopy”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 3, no. 8, s. 1070–1074, 1986, <https://doi.org/10.1364/josab.3.001070>.
- [327] K. A. Tillman, R. R. J. Maier, D. T. Reid, E. D. McNaghten, “Mid-infrared absorption spectroscopy of methane using a broadband femtosecond optical parametric oscillator based on aperiodically poled lithium niobate”, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 7, no. 6, article ID S408, 2005, <https://doi.org/10.1088/1464-4258/7/6/023>.
- [328] O. A. Romanovskii, Ya. O. Romanovskii, S. A. Sadovnikov, O. V. Kharchenko, S. V. Yakovlev, “Remote sensing of methane in the atmosphere by the OPO lidar system in 3.30–3.43 μm spectral range”, w: “Proceedings SPIE 11152, Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere XXIV”, 1115211, 2019, s. 285–291, <https://doi.org/10.1117/12.2532111>.
- [329] S. Yakovlev, S. Sadovnikov, O. Kharchenko, N. Kravtsova, “Remote sensing of atmospheric methane with IR OPO lidar system”, *Atmosphere*, vol. 11, no. 1, article ID 70, 2020, <https://doi.org/10.3390/atmos11010070>.
- [330] G. M. Gibson, M. Ebrahimzadeh, M. J. Padgett, M. H. Dunn, “Continuous-wave optical parametric oscillator based on periodically poled KTiOPO_4 and its application to spectroscopy”, *Optics Letters*, vol. 24, no. 6, s. 397–399, 1999, <https://doi.org/10.1364/ol.24.000397>.
- [331] C. Stephan, M. Alpers, B. Millet, G. Ehret, P. Flamant, C. Deniel, „MERLIN: a space-based methane monitor”, *Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XII*, vol. 815908, 2011, <https://doi.org/10.1117/12.896589>.
- [332] A. Fix, A. Amediek, C. Büdenbender *et al.*, “CoMet: An airborne mission to simultaneously measure CO_2 and CH_4 using lidar, passive remote sensing and in-situ techniques”, w: “American Geophysical Union, Fall Meeting”, article ID A34G-01, 2018, <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2018AGUFM.A34G..01F/abstract> [12.12.2021].
- [333] Topica Photonics, “Enabling high-resolution spectroscopy over the molecular stretch region”, 2020, https://engage.physicstoday.org/acton/media/34092/top-ticawp?_ga=2.225962713.214820042.1596467738-1359600036.1579009459 [2.01.2022].

- [334] D. L. Smith, T. C. McGill, J. N. Schulman, “Advantages of the HgTe-CdTe superlattice as an infrared detector material”, *Applied Physics Letters*, vol. 43, no. 2, s. 180–182, 1983, <https://doi.org/10.1063/1.94272>.
- [335] Hamamatsu, “InAsSb Photovoltaic Detectors”, 2021, <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/optical-sensors/infrared-detector/inassb-photovoltaic-detector.html> [3.01.2022].
- [336] J. V. Li, R. Q. Yang, C. J. Hill, S. L. Chuang, “Interband cascade detectors with room temperature photovoltaic operation”, *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 10, article ID 101102, 2005, <https://doi.org/10.1063/1.1875758>.
- [337] D. L. Smith, C. Mailhot, “Proposal for strained type II superlattice infrared detectors”, *Journal of Applied Physics*, vol. 62, no. 6, s. 2545–2548, 1998, <https://doi.org/10.1063/1.339468>.
- [338] Hamamatsu Photonics, “Type II Superlattice Infrared Detector”, 2021, https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/ssd/p15409-901_kird1137e.pdf [3.01.2022].
- [339] J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, D. J. Benard *et al.*, “Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method”, *Applied Optics*, vol. 19, no. 1, s. 144–147, 1980, <https://doi.org/10.1364/ao.19.000144>.
- [340] M. Billardon, M. E. Couprie, J. M. Ortega, M. Velghe, “Fabry-Pérot effects in the exponential decay and phase shift reflectivity measurement methods”, *Applied Optics*, vol. 30, no. 3, s. 344–351, 1991, <https://doi.org/10.1364/ao.30.000344>.
- [341] G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, “Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications”, *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, no. 4, s. 565–607, 2000, <https://doi.org/10.1080/014423500750040627>.
- [342] R. Paschotta, “Multipass gas cells”, hasło w: “RP Photonics Encyclopedia”, <https://doi.org/10.61835/zks>.
- [343] J. U. White, “Long optical paths of large aperture”, *Journal of the Optical Society of America*, vol. 32, no. 5, s. 285–288, 1942, <https://doi.org/10.1364/josa.32.000285>.
- [344] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner, “Off-axis paths in spherical mirror interferometers”, *Applied Optics*, vol. 3, no. 4, s. 523–526, 1964, <https://doi.org/10.1364/ao.3.000523>.
- [345] N. Ismail, C. Calil Kores, D. Geskus, M. Pollnau, “The Fabry-Pérot resonator: Spectral line shapes, generic and related Airy distributions, linewidths, finesses, and performance at low or frequency-dependent reflectivity”, *Optics Express*, vol. 24, no. 15, s. 16366–16389, 2016, <https://doi.org/10.1364/oe.24.016366>.
- [346] B. J. Orr, Y. He, “Cavity-based absorption spectroscopy techniques”, w: M. Baudelet (Ed.), “Laser Spectroscopy for Sensing: Fundamentals, Techniques and Applications”, 2014, s. 167–207, <https://doi.org/10.1533/9780857098733.2.167>.

- [347] R. Hui, M. O'Sullivan, "Basic instrumentation for optical measurement", w: R. Hui, M. O'Sullivan, "Fiber Optic Measurement Techniques", Academic Press, 2009, s. 129–258, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373865-3.00002-1>.
- [348] R. Lang, K. Kobayashi, "External optical feedback effects on semiconductor injection laser properties", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 16, no. 3, s. 347–355, 1980, <https://doi.org/10.1109/jqe.1980.1070479>.
- [349] B. Dahmani, L. Hollberg, R. Drullinger, "Frequency stabilization of semiconductor lasers by resonant optical feedback", *Optics Letters*, vol. 12, no. 11, s. 876–878, 1987, <https://doi.org/10.1364/ol.12.000876>.
- [350] F. Grillot, B. Thedrez, G. H. Duan, "Feedback sensitivity and coherence collapse threshold of semiconductor DFB lasers with complex structures", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 40, no. 3, s. 231–240, 2004, <https://doi.org/10.1109/jqe.2003.823031>.
- [351] K. Kechaou, F. Grillot, J.-G. Provost, B. Thedrez, D. Erasme, "Self-injected semiconductor distributed feedback lasers for frequency chirp stabilization", *Optics Express*, vol. 20, no. 23, s. 26062–26074, 2012, <https://doi.org/10.1364/oe.20.026062>.
- [352] F. Grillot, B. Thedrez, J. Py, O. Gauthier-Lafaye, V. Voiriot, J. L. Lafragette, "2.5-Gb/s transmission characteristics of 1.3- μm DFB lasers with external optical feedback", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 14, no. 1, s. 101–103, 2002, <https://doi.org/10.1109/68.974175>.
- [353] D. Vojna, O. Slezák, R. Yasuhara, H. Furuse, A. Lucianetti, T. Mocek, "Faraday rotation of Dy_2O_3 , CeF_3 and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ at the mid-infrared wavelengths", *Materials*, vol. 13, no. 23, article ID 5324, 2020, <https://doi.org/10.3390/ma13235324>.
- [354] S. Koulikov, A. Kachanov, "Laser Based Cavity Enhanced Optical Absorption Gas Analyzer with Laser Feedback Optimization", United States Patent 8659758, <https://www.freepatentsonline.com/8659758.pdf> [4.01.2022].
- [355] C. M. Rushworth, J. Davies, J. T. Cabral, P. R. Dolan, J. M. Smith, C. Vallance, "Cavity-enhanced optical methods for online microfluidic analysis", *Chemical Physics Letters*, vol. 554, s. 1–14, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.009>.
- [356] M. Hippler, M. Quack, "Cw cavity ring-down infrared absorption spectroscopy in pulsed supersonic jets: nitrous oxide and methane", *Chemical Physics Letters*, vol. 314, no. 3–4, s. 273–281, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01071-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01071-4).
- [357] D. S. Baer, J. B. Paul, M. Gupta, A. O'Keefe, "Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy", *Applied Physics B*, vol. 75, no. 2, s. 261–265, 2002, <https://doi.org/10.1007/S00340-002-0971-Z>.
- [358] E. J. Moyer, D.S. Sayres, G.S. Engel *et al.*, "Design considerations in high-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy", *Applied Physics B*, vol. 92, no. 3, s. 467–474, 2008, <https://doi.org/10.1007/S00340-008-3137-9>.

- [359] A. O’Keefe, M. Gupta, T. Owano, D. Bear, “Absorption Spectroscopy Instrument with Increased Optical Cavity Power without Resonant Frequency Build-up”, United States Patent US 7468797, 2008, <https://www.freepatentsonline.com/7468797.pdf> [9.01.2022].
- [360] J. B. Leen, A. O’Keefe, “Optical re-injection in cavity-enhanced absorption spectroscopy”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 85, no. 9, article ID 093101, 2014, <https://doi.org/10.1063/1.4893972>.
- [361] J. B. Paul, L. Lapson, J. G. Anderson, “Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment”, *Applied Optics*, vol. 40, no. 27, s. 4904–4910, 2001, <https://doi.org/10.1364/ao.40.004904>.
- [362] A. O’Keefe, D. A. G. Deacon, “Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, no. 12, s. 2544–2551, 1988, <https://doi.org/10.1063/1.1139895>.
- [363] J. Courtois, J. T. Hodges, “Coupled-cavity ring-down spectroscopy technique”, *Optic Letters*, vol. 37, no. 16, s. 3354–3356, 2012, https://www.researchgate.net/publication/235401250_Coupled-cavity_ring-down_spectroscopy_technique [11.01.2022].
- [364] C. W. Rella, J. Hoffnagle, Y. He, S. Tajima, “Local- and regional-scale measurements of CH₄, δ¹³CH₄, and C₂H₆ in the Uintah Basin using a mobile stable isotope analyzer”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, s. 4539–4559, 2015, <https://d-nb.info/1142271471/34> [16.01.2022].
- [365] G. B. Rieker, J. B. Jeffries, R. K. Hanson, “Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments”, *Applied Optics*, vol. 48, no. 29, s. 5546–5560, 2009, <https://doi.org/10.1364/ao.48.005546>.
- [366] ICOS – Central Analytical Laboratories, “The Flask and Calibration Laboratory”, <https://www.icos-cal.eu/fcl> [17.12.2021].
- [367] B. Xiang, D. D. Nelson, J. B. McManus, M. S. Zahniser, S. C. Wofsy, “Towards a stable and absolute atmospheric carbon dioxide instrument using spectroscopic null method”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 6, no. 7, s. 1611–1621, 2013, <https://doi.org/10.5194/amt-6-1611-2013>.
- [368] T. Sze, B. Fidric, B. Paldus, E. Crosson, “Wavelength Control for Cavity Ring-down Spectrometer”, United States Patent US 7106763, 2006, <https://www.freepatents-online.com/7106763.pdf> [8.01.2022].
- [369] K. Sun, X. Chao, R. Sur, C. S. Goldenstein, J. B. Jeffries, R. K. Hanson, “Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers”, *Measurement Science and Technology*, vol. 24, no. 12, article ID 125203, 2013, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/12/125203>.

- [370] T. Staudt, P. Kiesel, J. Martini, N. M. Johnson, C. Urbina, E. Burlbaw, “Compact wavelength monitor for remote sensing applications suitable to precisely measure the wavelength of individual laser pulses”, w: “Proceedings SPIE 8720, Photonic Applications for Aerospace, Commercial, and Harsh Environments IV”, 87200P, 2013, s. 198–201, <https://doi.org/10.1117/12.2017959>.
- [371] J. Mora, J. L. Cruz, M. V. Andrés, R. Duchowicz, “Simple high-resolution wavelength monitor based on a fiber Bragg grating”, *Applied Optics*, vol. 43, no. 4, s. 744–749, 2004, <https://doi.org/10.1364/ao.43.000744>.
- [372] A. Kathman, J. Hammond, R. TeKolste, A. Cabrera, “Wavelength Monitor for Use with More than One Wavelength”, United States Patent US 7466729, 2008, <https://www.freepatentsonline.com/7466729.pdf> [15.01.2022].
- [373] J. J. Scheret, J. B. Paul, A. O’Keefe, R. J. Saykally, “Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams”, *Chemical Reviews*, vol. 97, no. 1, s. 25–51, 1997, <https://doi.org/10.1021/cr930048d>.
- [374] Picarro, “G2301 Analyzer Datasheet”, 2021, https://www.picarro.com/support/library/documents/g2301_analyzer_datasheet [15.01.2022].
- [375] C. Yver Kwok, O. Laurent, A. Guemri *et al.*, “Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H₂O, CO₂, CH₄ and CO”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, no. 9, s. 3867–3892, 2015, <https://doi.org/10.5194/amt-8-3867-2015>.
- [376] J. Necki, L. Chmura, M. Zimnoch, K. Rozanski, “Impact of emissions on atmospheric composition at Kasprowy Wierch based on results of carbon monoxide and carbon dioxide monitoring”, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 22, no. 4, s. 1119–1127, 2013, https://www.researchgate.net/publication/286745395_Impact_of_Emissions_on_Atmospheric_Composition_at_Kasprowy_Wierch_Based_on_Results_of_Carbon_Monoxide_and_Carbon_Dioxide_Monitoring [19.12.2021].
- [377] A. Fiehn, J. Kostinek, M. Eckl *et al.*, “Estimating CH₄, CO₂ and CO emissions from coal mining and industrial activities in the Upper Silesian Coal Basin using an aircraft-based mass balance approach”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 20, no. 21, s. 12675–12695, 2020, <https://doi.org/10.5194/acp-20-12675-2020>.
- [378] M. Menoud, C. van der Veen, J. Necki *et al.*, “Methane (CH₄) sources in Krakow, Poland: Insights from isotope analysis”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 21, no. 17, s. 13167–13185, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-21-13167-2021>.
- [379] T. Röckmann, S. Eyer, C. van der Veen *et al.*, “In situ observations of the isotopic composition of methane at the Cabauw tall tower site”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 16, s. 10469–10487, 2016, <https://doi.org/10.5194/acp-16-10469-2016>.

- [380] A. Fix, A. Amediek, C. Büdenbender *et al.*, “CH₄ and CO₂ IPDA Lidar measurements during the COMET 2018 airborne field campaign”, w: “EPJ Web Conferences 237”, ILRC 29, article ID 03005, 2020, https://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/pdf/2020/13/epjconf_ilrc292020_03005.pdf [6.06.2022].
- [381] M. Menoud, C. van der Veen, J. Necki *et al.*, “Measurement report: Methane (CH₄) sources in Krakow, Poland: insights from isotope analysis”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, article ID 146, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-2021-146>.
- [382] M. Górka, Y. Bezyk, D. Strapoć, J. Nęcki, “The origin of GHG’s emission from self-heating coal waste dump: Atmogeochemical interactions and environmental implications”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 250, article ID 103912, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103912>.
- [383] P. Korbeń, P. Jagoda, H. Maazallahi *et al.*, “Quantification of methane emission rate from oil and gas wells in Romania using ground-based measurement techniques”, *Elementa: Science of the Anthropocene*, vol. 10, no. 1, article ID 00070, 2022, <https://doi.org/10.1525/elementa.2022.00070>.
- [384] D. S. Gruen, D. T. Wang, M. Könneke *et al.*, “Experimental investigation on the controls of clumped isotopologue and hydrogen isotope ratios in microbial methane”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 237, s. 339–356, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.029>.
- [385] N. Zhang, G. T. Snyder, M. Lin *et al.*, “Doubly substituted isotopologues of methane hydrate (¹³CH₃D and ¹²CH₂D₂): Implications for methane clumped isotope effects, source apportionments and global hydrate reservoirs”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 315, s. 127–151, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.08.027>.
- [386] AERIS, “MIRA Mobile Methane/Ethane Analyzers”, <https://aerissensors.com/mira-pico-mobile-lds/> [21.05.2022].
- [387] MIRO Analytical AG, “MGA⁹ – MGA¹⁰ Series”, <https://miro-analytical.com/mga9-mga10/> [28.05.2022].
- [388] MIRO Analytical AG, “Horizon 2020 EIC Accelerator Pilot EnviroLAS”, <https://miro-analytical.com/home/horizon-2020/> [28.05.2022].
- [389] Axetris AG, “Application Note LGD Portable Leak Detection Challenges in the Industry”, 2022, www.axetris.jp [16.06.2022].
- [390] E. Giovenali, L. Coppo, G. Virgili, D. Continanza, I. Minardi, B. Raco, “The flux-meter: implementation of a portable integrated instrumentation for the measurement of CO₂ and CH₄ diffuse flux from landfill soil cover”, w: “Proceedings Sardinia 2013, Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 30 September – 4 October 2013”, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:211842180>.

- [391] WEST Systems “Diffuse Flux. Methane”, 2022, <https://www.westsystems.com/instruments/diffuse-flux/#methane> [5.08.2022].
- [392] H. Zheng, Y. Liu, H. Lin *et al.*, “Sub-ppb-level CH₄ detection by exploiting a low-noise differential photoacoustic resonator with a room-temperature interband cascade laser”, *Optics Express*, vol. 28, no. 13, s. 19446–19456, 2020, <https://doi.org/10.1364/oe.391322>.
- [393] J. Pangerl, M. Müller, T. Rück, S. Weigl, R. Bierl, “Characterizing a sensitive compact mid-infrared photoacoustic sensor for methane, ethane and acetylene detection considering changing ambient parameters and bulk composition (N₂, O₂ and H₂O)”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 352, article ID 130962, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130962>.
- [394] Gasera, “Photoacoustic gas analyzer GASERA ONE GHG. Reliable and simultaneous analysis of CH₄ and N₂O greenhouse gases”, 2022, https://www.gasera.fi/wp-content/uploads/2021/11/Gasera_brochure_GHG_11112021_web.pdf [22.05.2022].
- [395] Envirotech, “Compact OEM gas analyser modules based on quantum cascade laser technology”, 2019, <https://www.envirotech-online.com/news/environmental-laboratory/7/mir-sense/compact-oem-gas-analyser-modules-based-on-quantum-cascade-laser-technology/47984> [22.05.2022].
- [396] H. Warlo, K. Macháčová, N. Nordström, T. Laemmel, A. Roos, M. Maier, “Comparison of greenhouse gas analyzers-measurements using photoacoustic, laser, FTIR analyzers and gas chromatography”, https://www.geotechenv.com/pdf/white_papers/comparison_of_ghg_analyzers.pdf.
- [397] Bruker, “IR cube FT-IR OEM Spectrometer”, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-nir-for-process-control/ircube-ft-ir-analyzer.html> [29.05.2022].
- [398] X. Gaviria-Uribe, N. Chirinda, R. Barahona-Rosales, D. M. Bolívar-Vergara, T. Rosenstock, J. Arango, “Measurement of methane emissions in cattle with infrared gas analyzer and gas chromatography”, *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 23, no. 2, article ID e1365 2020, <https://doi.org/10.31910/rudca.v23.n2.2020.1365>.
- [399] Gasmeter, “GT5000 Terra – Splashproof multigas FTIR analyzer”, <https://www.gasmet.com/products/category/portable-gas-analyzers/gt5000-terra/> [29.05.2022].
- [400] Gasmeter, “Methane”, <https://www.gasmet.com/uk/products/tools/spectrum-library/methane/> [29.05.2022].
- [401] D. W. T. Griffith, “Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FT-IR spectra”, *Applied Spectroscopy*, vol. 50, no. 1, s. 59–70, 1996, <https://doi.org/10.1366/0003702963906627>.

- [402] E. Sepúlveda, M. Schneider, F. Hase, *et al.*, “Tropospheric CH₄ signals as observed by NDACC FTIR at globally distributed sites and comparison to GAW surface in situ measurements”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 7, no. 7, s. 2337–2360, 2014, <https://doi.org/10.5194/amt-7-2337-2014>.
- [403] F. Hase, M. Frey, T. Blumenstock *et al.*, “Application of portable FTIR spectrometers for detecting greenhouse gas emissions of the major city Berlin”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, no. 7, s. 3059–3068, 2015, <https://doi.org/10.5194/amt-8-3059-2015>.
- [404] M. C. Geibel, J. Messerschmidt, C. Gerbig *et al.*, “Calibration of column-averaged CH₄ over European TCCON FTS sites with airborne in-situ measurements”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 18, s. 8763–8775, 2012, <https://doi.org/10.5194/acp-12-8763-2012>.
- [405] M. K. Sha, B. Langerock, J.-F. L. Blavier *et al.*, “Validation of methane and carbon monoxide from Sentinel-5 Precursor using TCCON and NDACC-IRWG stations”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 14, no. 9, s. 6249–6304, 2021, <https://doi.org/10.5194/amt-14-6249-2021>.
- [406] N. Deutscher, J. Notholt, J. Messerschmidt, C. Weinzierl, T. Warneke, C. Petri, P. Grupe, “TCCON data from Bialystok, Poland, Release GGG2014R1”, 2014, <https://doi.org/10.14291/tccon.ggg2014.bialystok01.r1/1183984>.
- [407] F. Hase, “Improved instrumental line shape monitoring for the ground-based, high-resolution FTIR spectrometers of the Network for the Detection of Atmospheric Composition Change”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 5, no. 3, s. 603–610, 2012, <https://doi.org/10.5194/amt-5-603-2012>.
- [408] M. Gisi, F. Hase, S. Dohe, T. Blumenstock, “Camtracker: A new camera controlled high precision solar tracker system for FTIR-spectrometers”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 4, no. 1, s. 47–54, 2011, <https://doi.org/10.5194/amt-4-47-2011>.
- [409] T. S. Jones, J. E. Franklin, J. Chen *et al.*, “Assessing urban methane emissions using column-observing portable Fourier transform infrared (FTIR) spectrometers and a novel Bayesian inversion framework”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 21, no. 17, s. 13131–13147, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-21-13131-2021>.
- [410] A. Luther, R. Kleischek, L. Scheidweiler *et al.*, “Quantifying CH₄ emissions from hard coal mines using mobile sun-viewing Fourier transform spectrometry”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 12, no. 10, s. 5217–5230, 2019, <https://doi.org/10.5194/amt-12-5217-2019>.
- [411] F. Klappenbach, M. Bertleff, J. Kostinek, *et al.*, “Accurate mobile remote sensing of XCO₂ and XCH₄ latitudinal transects from aboard a research vessel”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, no. 12, s. 5023–5038, 2015, <https://doi.org/10.5194/amt-8-5023-2015>.

- [412] M. Mermigkas, C. Topaloglou, D. Balis *et al.*, “FTIR measurements of greenhouse gases over Thessaloniki, Greece in the Framework of COCCON and Comparison with S5P/TROPOMI Observations”, *Remote Sensing*, vol. 13, no. 17, article ID 3395, 2021, <https://doi.org/10.3390/rs13173395>.
- [413] M. Frey, M. K. Sha, F. Hase *et al.*, “Building the COllaborative Carbon Column Observing Network (COCCON): Long-term stability and ensemble performance of the EM27/SUN Fourier transform spectrometer”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 12, no. 3, s. 1513–1530, 2019, <https://doi.org/10.5194/amt-12-1513-2019>.
- [414] J. Kostinek, A. Roiger, M. Eckl *et al.*, “Estimating Upper Silesian coal mine methane emissions from airborne in situ observations and dispersion modeling”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 21, no. 11, s. 8791–8807, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-21-8791-2021>.
- [415] T. Log, W. B. Pedersen, H. Moumets, “Optical Gas Imaging (OGI) as a moderator for interdisciplinary cooperation, reduced emissions and increased safety”, *Energies*, vol. 12, no. 8, article ID 1454, 2019, <https://doi.org/10.3390/en12081454>.
- [416] S. N. Lyman, T. Tran, M. L. Mansfield, A. P. Ravikumar, “Aerial and ground-based optical gas imaging survey of Uinta Basin oil and gas wells”, *Elementa: Science of the Anthropocene*, vol. 7, no. 1, article ID 43, 2019, <https://doi.org/10.1525/elementa.381>.
- [417] R. Marion, R. Michel, C. Faye, “Measuring trace gases in plumes from hyperspectral remotely sensed data”, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, vol. 42, no. 4, s. 854–864, 2004, <https://doi.org/10.1109/tgrs.2003.820604>.
- [418] C. Crevoisier, D. Nobileau, A. M. Fiore, R. Armante, A. Chédin, N. A. Scott, “Tropospheric methane in the tropics – First year from IASI hyperspectral infrared observations”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, no. 17, s. 6337–6350, 2009, <https://doi.org/10.5194/acp-9-6337-2009>.
- [419] R. D. P. M. Scafutto, C. R. De Souza Filho, “Detection of methane plumes using airborne midwave infrared (3–5 μm) hyperspectral data”, *Remote Sensing*, vol. 10, no. 8, 2018, <https://doi.org/10.3390/rs10081237>.
- [420] C. Xiao, B. Fu, H. Shui, Z. Guo, J. Zhu, “Detecting the sources of methane emission from oil shale mining and processing using airborne hyperspectral data”, *Remote Sensing*, vol. 12, no. 3, 2020, <https://doi.org/10.3390/rs12030537>.
- [421] ISO 6142-1:2015, Gas Analysis – Preparation of Calibration Gas Mixtures – Part 1: Gravimetric Method for Class I Mixtures.
- [422] H. Budiman, M. R. Mulyana, O. Zuas, “Preparation of calibration standard gas mixtures by primary gravimetric method: A case study on 960 $\mu\text{mol/mol}$ of carbon dioxide in a nitrogen matrix”, *Engineering and Applied Science Research*, vol. 45, no. 3, s. 173–179, 2018, <https://doi.org/10.14456/easr.2018.29>.

- [423] B. D. Hall, A. M. Crotwell, D. R. Kitzis, T. Mefford, B. R. Miller, M. F. Schibig, P. P. Tans, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussion*, 2020, “Revision of the WMO/GAW CO₂ calibration scale”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussions*, 2020, <https://doi.org/10.5194/amt-2020-408>.
- [424] National Institute of Standards and Technology, “Gas Concentration Standards Supporting Atmospheric Monitoring”, 2009, <https://www.nist.gov/programs-projects/gas-concentration-standards-supporting-atmospheric-monitoring> [17.12.2021].
- [425] “International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM)”, Third Edition, International Organization of Legal Metrology, 2007, https://www.oiml.org/en/files/pdf_v/v002-200-e07.pdf.
- [426] R. J. C. Brown, P. J. Brewer, P. M. Harris, S. Davidson, A. M. H. van der Veen, H. Ent, “On the traceability of gaseous reference materials”, *Metrologia*, vol. 54, no. 3, s. L11–L18, 2017, <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa6ede>.
- [427] G. C. Rhoderick, “The National Institute of Standards and Technology ambient level methane in air Standard Reference Material historical record”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 405, no. 1, s. 369–375, 2013, <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6397-5>.
- [428] Global Monitoring Laboratory, “WMO GAW Central Calibration Laboratories”, <https://gml.noaa.gov/ccl/> [17.12.2021].
- [429] GAW Report 263, “Report of the Fifth Methane Reference Gas Inter-comparison experiment for Japan, from 2018 to 2019”, https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=10643 [18.12.2021].
- [430] E. J. Dlugokencky, R. C. Myers, P. M. Lang *et al.*, “Conversion of NOAA atmospheric dry air CH₄ mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 110, article ID D18306, 2005, <https://doi.org/10.1029/2005jd006035>.
- [431] M. C. Leuenberger, M. F. Schibig, P. Nyfeler, “Gas adsorption and desorption effects on cylinders and their importance for long-term gas records”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussions*, vol. 8, s. 8083–8112, 2015, <https://doi.org/10.5194/amtd-8-8083-2015>.
- [432] E. Satar, P. Nyfeler, B. Bereiter, C. Pascale, B. Niederhauser, M. Leuenberger, “Investigation of adsorption/desorption behavior of small volume cylinders and its relevance for atmospheric trace gas analysis”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussions*, 2019, <https://doi.org/10.5194/amt-2019-197>.
- [433] O. Laurent (Ed.), “ICOS RI, 2020. ICOS Atmosphere Station Specifications V2.0”, ICOS ERIC 2020, <https://doi.org/10.18160/GK28-2188>.
- [434] S. Houweling, T. Kaminski, F. Dentener, J. Lelieveld, M. Heimann, “Inverse modeling of methane sources and sinks using the adjoint of a global transport model”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 104, no. D21, 1999, <https://doi.org/10.1029/1999jd900428>.

- [435] A. E. Andrews, D. Kofler, M. E. Trudeau *et al.*, “CO₂, CO, and CH₄ measurements from tall towers in the NOAA Earth System Research Laboratory’s Global Greenhouse Gas Reference Network: instrumentation, uncertainty analysis, and recommendations for future high-accuracy greenhouse gas monitoring efforts”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 7, no. 2, s. 647–687, 2014, <https://doi.org/10.5194/amt-7-647-2014>.
- [436] C. L. Zhao, P. P. Tans, “Estimating uncertainty of the WMO mole fraction scale for carbon dioxide in air”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 111, no. 8, 2006, <https://doi.org/10.1029/2005jd006003>.
- [437] E. Flores, J. Viallon, T. Choteau *et al.*, “International comparison CCQM-K82: methane in air at ambient level (1800 to 2200) nmol/mol”, *Metrologia*, vol. 52, no. 1A, article ID 08001, 2015, <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/1a/08001>.
- [438] E. C. Brewer, I. H. Evans, “Brewer’s Dictionary of Phrase and Fable”. Harper & Row, 1981.
- [439] W. D. Komhyr, R. H. Gammon, T. B. Harris, L. S. Waterman, T. J. Conway, W. R. Taylor, K. W. Thoning, “Global atmospheric CO₂ distribution and variations from 1968–1982 NOAA/GMCC CO₂ flask sample data”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 90, no. D3, s. 5567–5596, 1985, <https://doi.org/10.1029/jd090id03p05567>.
- [440] G. I. Pearman, J. R. Garratt, B. Pearman, “Errors in atmospheric CO₂ concentration measurements arising from the use of reference gas mixtures different in composition to the sample air”, *Tellus*, vol. 27, no. 1, s. 62–66, 1975, <https://doi.org/10.3402/tellusa.v27i1.9885>.
- [441] G. I. Pearman, J. T. Peterson, “Report of the seventh WMO meeting of experts on carbon dioxide concentration and isotopic measurement techniques”, 1993, <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/228272> [1.08.2022].
- [442] H. Maazallahi, J. M. Fernandez, M. Menoud, *et al.*, “Methane mapping, emission quantification, and attribution in two European cities: Utrecht (NL) and Hamburg (DE)”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 20, no. 23, s. 14717–14740, 2020, <https://doi.org/10.5194/acp-20-14717-2020>.
- [443] R. B. Stull, “An introduction to boundary layer meteorology”, *An introduction to Boundary-Layer Meteorology*, 1988, <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3027-8>.
- [444] A. P. van Ulden, J. Wieringa, “Atmospheric boundary layer research at Cabauw”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 78, no. 1–2, s. 39–69, 1996, <https://doi.org/10.1007/bf00122486>.
- [445] J. Kaimal, J. Finnigan, “Atmospheric Boundary Layer Flows – Their Structure and Measurement”, Oxford University Press, 1994.
- [446] F. S. Binkowski, “A simple model for the diurnal variation of the mixing depth and transport flow”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 27, no. 3, s. 217–236, 1983, <https://doi.org/10.1007/bf00124999>.

- [447] R. K. Singh, G. H. Pandya, “Atmospheric mixing-height measurements and ambient air quality near a coastal industrial area: A case study from Mangalore”, *Environmental Quality Management*, vol. 22, no. 4, s. 61–78, 2013, <https://doi.org/10.1002/tqem.21343>.
- [448] F. T. M. Nieuwstadt, “The steady-state height and resistance laws of the nocturnal boundary layer: Theory compared with Cabauw observations”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 20, no. 1, s. 3–17, 1981, <https://doi.org/10.1007/bf00119920>.
- [449] M. I. Gassmann, N. A. Mazzeo, “Nocturnal stable boundary layer height model and its application”, *Atmospheric Research*, vol. 57, no. 4, s. 247–259, 2001, [https://doi.org/10.1016/s0169-8095\(01\)00072-2](https://doi.org/10.1016/s0169-8095(01)00072-2).
- [450] R. B. Stull, “A heat-flux history length scale for the nocturnal boundary layer”, *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography*, vol. 35, no. 3, s. 219–230, 1983, <https://doi.org/10.3402/tellusa.v35i3.11435>.
- [451] L. Mahrt, R. C. Heald, D. H. Lenschow, B. B. Stankov, I. B. Troen, “An observational study of the structure of the nocturnal boundary layer”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 17, no. 2, s. 247–264, 1979, <https://doi.org/10.1007/bf00117983>.
- [452] S. Pournazeri, A. Venkatram, M. Princevac, S. Tan, N. Schulte, “Estimating the height of the nocturnal urban boundary layer for dispersion applications”, *Atmospheric Environment*, vol. 54, s. 611–623, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.024>.
- [453] A. D. Surridge, D. J. Swanepoel, “On the evolution of the height and temperature difference across the nocturnal stable boundary layer”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 40, no. 1–2, s. 87–98, 1987, <https://doi.org/10.1007/bf00140069>.
- [454] J. R. Garratt, B. F. Ryan, “The structure of the stably stratified internal boundary layer in offshore flow over the sea”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 47, no. 1–4, s. 17–40, 1989, <https://doi.org/10.1007/bf00122320>.
- [455] J. R. Garratt, B. B. Hicks, “Micrometeorological and PBL experiments in Australia”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 50, no. 1–4, s. 11–29, 1990, <https://doi.org/10.1007/bf00120516>.
- [456] C. Tomasi, “The nocturnal surface inversion height in the Po valley”, *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 17, no. 6, s. 1123–1129, 1983, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90335-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90335-9).
- [457] M. Maki, T. Harimaya, “The effect of advection and accumulation of downslope cold air on nocturnal cooling in basins”, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, vol. 66, no. 4, s. 581–597, 1988, https://doi.org/10.2151/jmsj1965.66.4_581.
- [458] I. Levin, H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt, D. E. Worthy, “Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 104, no. D3, s. 3447–3456, 1999, <https://doi.org/10.1029/1998jd100064>.

- [459] A. Wada, H. Matsueda, S. Murayama *et al.*, “Quantification of emission estimates of CO₂, CH₄ and CO for east asia derived from atmospheric radon-222 measurements over the western North Pacific”, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, vol. 65, no. 1, 2013, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.18037>.
- [460] I. Levin, U. Karstens, S. Hammer, J. DellaColetta, F. Maier, M. Gachkivskiy, “Limitations of the Radon Tracer Method (RTM) to estimate regional Greenhouse Gases (GHG) emissions – a case study for methane in Heidelberg”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, s. 1–34, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-2021-661>.
- [461] Z. Jiang, D. B. A. Jones, H. M. Worden *et al.*, “Impact of model errors in convective transport on CO source estimates inferred from MOPITT CO retrievals”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 118, no. 4, s. 2073–2083, 2013, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50216>.
- [462] D. Pino, J. P. Kaikkonen, J. Vilà-Guerau de Arellano, “Quantifying the uncertainties of advection and boundary layer dynamics on the diurnal carbon dioxide budget”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 118, no. 16, s. 9376–9392, 2013, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50677>.
- [463] D. Pino, J. Vilà-Guerau de Arellano, W. Peters, J. Schröter, C. C. van Heerwaarden, M. C. Krol, “A conceptual framework to quantify the influence of convective boundary layer development on carbon dioxide mixing ratios”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 6, s. 2969–2985, 2012, <https://doi.org/10.5194/acp-12-2969-2012>.
- [464] J. Vilà-Guerau de Arellano, B. Gioli, F. Miglietta *et al.*, “Entrainment process of carbon dioxide in the atmospheric boundary layer”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 109, no. D18, 2004, <https://doi.org/10.1029/2004jd004725>.
- [465] J. Vilà-Guerau de Arellano, C. C. van Heerwaarden, B. J. H. van Stratum, K. van den Dries, *Atmospheric Boundary Layer: Integrating Air Chemistry and Land Interactions*, Cambridge University Press, 2015.
- [466] B. Galperin, S. Sukoriansky, P. S. Anderson, “On the critical Richardson number in stably stratified turbulence”, *Atmospheric Science Letters*, vol. 8, no. 3, s. 65–69, 2007, <https://doi.org/10.1002/asl.153>.
- [467] G. Boffetta, I. M. Sokolov, “Relative dispersion in fully developed turbulence: the Richardson’s law and intermittency corrections”, *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 9, article ID 094501, 2002, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.094501>.
- [468] Y. Zhang, Z. Gao, D. Li, Y. Li, N. Zhang, X. Zhao, J. Chen, “On the computation of planetary boundary-layer height using the bulk Richardson number method”, *Geoscientific Model Development*, vol. 7, s. 2599–2611, 2014, <https://doi.org/10.5194/gmd-7-2599-2014>.

- [469] J. C. Kaimal, J. C. Wyngaard D. A. Haugen, O. R. Coté, Y. Izumi, S. J. Caughey, C. J. Readings, “Turbulence structure in the convective boundary layer”, *Journal of the Atmospheric Sciences*, vol. 33, no. 11, s. 2152–2169, 1976, https://journals.ametsoc.org/view/journals/atsc/33/11/1520-0469_1976_033_2152_tsitcb_2_0_co_2.xml.
- [470] M. Bourgoïn, N. T. Ouellette, H. Xu, J. Berg, E. Bodenschatz, “The role of pair dispersion in turbulent flow”, *Science*, vol. 311, no. 5762, s. 835–838, 2006, <https://doi.org/10.1126/science.1121726>.
- [471] M. B. Bertagni, M. Marro, P. Salizzoni, C. Camporeale, “Level-crossing statistics of a passive scalar dispersed in a neutral boundary layer”, *Atmospheric Environment*, vol. 230, article ID 117518, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117518>.
- [472] A. Dosio, J. Vilà-Guerau de Arellano, “Statistics of absolute and relative dispersion in the atmospheric convective boundary layer: A large-eddy simulation study”, *Journal of the Atmospheric Sciences*, vol. 63, no. 4, s. 1253–1272, 2006, <https://doi.org/10.1175/jas3689.1>.
- [473] Picarro, “Picarro Surveyor™. Smart Gas Detection™”, 2017, www.picarro.com/sites/default/files/2017-03/Picarro_Surveyor_Brochure_0.pdf [20.05.2022].
- [474] A. Shashkov, K. Higuchi, D. Chan, “Aircraft vertical profiling of variation of CO₂ over a Canadian Boreal Forest Site: A role of advection in the changes in the atmospheric boundary layer CO₂ content”, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2007, vol. 59B, s. 234–243, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2006.00237.x>.
- [475] K. R. Mylne, P. J. Mason, “Concentration fluctuation measurements in a dispersing plume at a range of up to 1000 m”, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 117, no. 497, s. 177–206, 1991, <https://doi.org/10.1002/qj.497-11749709>.
- [476] H. Takimoto, A. Inagaki, M. Kanda, A. Sato, T. Michioka, “Length-scale similarity of turbulent organised structures over surfaces with different roughness types”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 147, no. 2, s. 217–236, 2013, <https://doi.org/10.1007/s10546-012-9790-x>.
- [477] L. Yao, C. H. Liu, Z. Mo, W. C. Cheng, G. P. Brasseur, C. Y. H. Chao, “Statistical analysis of the organized turbulence structure in the inertial and roughness sublayers over real urban area by building-resolved large-eddy simulation”, *Building and Environment*, vol. 207, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108464>.
- [478] J. Finnigan, “The storage term in eddy flux calculations”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 136, no. 3–4, s. 108–113, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2004.12.010>.
- [479] K. Xu, S. Metzger, A. R. Desai, “Surface-atmosphere exchange in a box: Space-time resolved storage and net vertical fluxes from tower-based eddy covariance”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 255, s. 81–91, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.10.011>.

- [480] P. Kastner-Klein, E. J. Plate, “Wind-tunnel study of concentration fields in street canyons”, *Atmospheric Environment*, vol. 33, no. 24–25, s. 3973–3979, 1999, [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(99\)00139-9](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(99)00139-9).
- [481] G. T. Johnson, L. J. Hunter, “Some insights into typical urban canyon airflows”, *Atmospheric Environment*, vol. 33, no. 24–25, s. 3991–3999, 1999, [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(99\)00164-8](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(99)00164-8).
- [482] M. A. K. Khalil, C. L. Butenhoff, R. A. Rasmussen, “Atmospheric methane: Trends and cycles of sources and sinks”, *Environmental Science & Technology*, vol. 41, no. 7, s. 2131–2137, 2007, <https://doi.org/10.1021/es061791t>.
- [483] T. Andersen, K. Vinkovic, M. de Vries *et al.*, “Quantifying methane emissions from coal mining ventilation shafts using an unmanned aerial vehicle (UAV)-based active AirCore system”, *Atmospheric Environment: X*, vol. 12, article ID 100135, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100135>.
- [484] P. P. Neumann, H. Kohlhoff, D. Hüllmann *et al.*, “Aerial-based gas tomography – from single beams to complex gas distributions”, *European Journal of Remote Sensing*, vol. 52, sup. 3, s. 2–16, 2019, <https://doi.org/10.1080/22797254.2019.1640078>.
- [485] D. Fu, T. J. Pongetti, J.-F. L. Blavier *et al.*, “Near-infrared remote sensing of Los Angeles trace gas distributions from a mountaintop site”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 7, no. 3, s. 713–729, 2014, <https://doi.org/10.5194/amt-7-713-2014>.
- [486] A. Groth, C. Maurer, M. Reiser, M. Kranert, “Determination of methane emission rates on a biogas plant using data from laser absorption spectrometry”, *Bioresource Technology*, vol. 178, s. 359–361, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.bior-tech.2014.09.112>.
- [487] T. Reinelt, A. Delre, T. Westerkamp, M. A. Holmgren, J. Liebetrau, C. Scheutz, “Comparative use of different emission measurement approaches to determine methane emissions from a biogas plant”, *Waste Management*, vol. 68, s. 173–185, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.053>.
- [488] G. X. Wong, R. Hirata, T. Hirano *et al.*, “Micrometeorological measurement of methane flux above a tropical peat swamp forest”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 256–257, s. 353–361, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.03.025>.
- [489] J. X. Sheng, D. J. Jacob, A. J. Turner *et al.*, “High-resolution inversion of methane emissions in the Southeast US using SEAC⁴RS aircraft observations of atmospheric methane: Anthropogenic and wetland sources”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 9, s. 6483–6491, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6483-2018>.
- [490] E. Nemitz, I. Mammarella, A. Ibrom *et al.*, “Standardisation of eddy-covariance flux measurements of methane and nitrous oxide”, *International Agrophysics*, vol. 32, s. 517–549, 2018, <https://doi.org/10.1515/intag-2017-0042>.

- [491] A. Hensen, T. T. Groot, W. C. M. van den Bulk, A. T. Vermeulen, J. E. Olesen, K. Schelde, “Dairy farm CH₄ and N₂O emissions, from one square metre to the full farm scale”, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, vol. 112, no. 2–3, s. 146–152, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.08.014>.
- [492] K. R. Lassey, “Livestock methane emission: From the individual grazing animal through national inventories to the global methane cycle”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 142, no. 2–4, s. 120–132, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2006.03.028>.
- [493] G. Burba D. Anderson, “A Brief Practical Guide to Eddy Covariance Flux Measurements”, LI-COR Biosciences, Lincoln, NE, 2010, <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1626.4161>.
- [494] O. T. Denmead, “Novel meteorological methods for measuring trace gas fluxes”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 351, no. 1696, s. 383–396, 1995, <https://doi.org/10.1098/rsta.1995.0041>.
- [495] M. S. Zahniser, D. D. Nelson, J. B. McManus, P. L. Keabian, D. Lloyd, “Measurement of trace gas fluxes using tunable diode laser spectroscopy”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 351, no. 1696, s. 371–382, 1995, <https://doi.org/10.1098/rsta.1995.0040>.
- [496] K. J. Hargreaves, D. Fowler, C. E. R. Pitcairn, M. Aurela, “Annual methane emission from Finnish mires estimated from eddy covariance campaign measurements”, *Theoretical and Applied Climatology*, vol. 70, no. 1–4, s. 203–213, 2001, <https://doi.org/10.1007/s007040170015>.
- [497] J. Rinne, T. Riutta, M. Pihlatie *et al.*, “Annual cycle of methane emission from a boreal fen measured by the eddy covariance technique”, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, vol. 59, no. 3, s. 449–457, 2007, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00261.x>.
- [498] D. M. D. Hendriks, A. J. Dolman, M. K. van der Molen, J. van Huissteden, “A compact and stable eddy covariance set-up for methane measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, no. 2, s. 431–443, 2008, <https://doi.org/10.5194/acp-8-431-2008>.
- [499] B. Tuzson, R. V. Hiller, K. Zeyer, W. Eugster, A. Neftel, C. Ammann, L. Emmenegger, “Field intercomparison of two optical analyzers for CH₄ eddy covariance flux measurements”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 3, no. 6, s. 1519–1531, 2010, <https://doi.org/10.5194/amt-3-1519-2010>.
- [500] M. A. Taylor, G. Celis, J. D. Ledman, R. Bracho, E. A. G. Schuur, “Methane efflux measured by eddy covariance in Alaskan upland tundra undergoing permafrost degradation”, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, vol. 123, no. 9, s. 2695–2710, 2018, <https://doi.org/10.1029/2018jg004444>.

- [501] K. Fortuniak, W. Pawlak, A. Podstawczyńska, M. Siedlecki, J. Wibig, S. Wilk, “Łódzkie badania klimatu miasta”, *Acta Geographica Lodziensia*, vol. 108, s. 35–49, 2019, <https://doi.org/10.26485/agl/2019/108/3>.
- [502] D. C. Hovde, A. C. Stanton, T. P. Meyers, D. R. Matt, “Methane emissions from a landfill measured by eddy correlation using a fast response diode laser sensor”, *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 20, no. 2, s. 141–62, 1995, <https://doi.org/10.1007/bf00696555>.
- [503] T. Laurila, J.-P. Tuovinen, A. Lohila *et al.*, “Measuring methane emissions from a landfill using a cost-effective micrometeorological method”, *Geophysical Research Letters*, vol. 32, no. 19, s. 1–5, 2005, <https://doi.org/10.1029/2005gl023462>.
- [504] D. D. Baldocchi, B. B. Hicks, T. P. Meyers, “Measuring biosphere-atmosphere exchanges of biologically related gases with micrometeorological methods”, *Ecology*, vol. 69, no. 5, s. 1331–1340, 1988, <https://doi.org/10.2307/1941631>.
- [505] G. Fratini, M. Mauder, “Towards a consistent eddy-covariance processing: An intercomparison of EddyPro and TK3”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 7, s. 2273–2281, 2014, <https://doi.org/10.5194/amt-7-2273-2014>.
- [506] LI-COR, “EddyPro Software. Instruction Manual. Version 7.0”, 2020, <https://licor.app.boxenter-prise.net/s/1ium2zmwm6hl36yz9bu4> [30.05.2022].
- [507] T. W. Coates, T. K. Flesch, S. M. McGinn, E. Charmley, D. Chen, “Evaluating an eddy covariance technique to estimate point-source emissions and its potential application to grazing cattle”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 234–235, s. 164–171, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2016.12.026>.
- [508] T. K. Flesch, J. D. Wilson, L. A. Harper, B. P. Crenna, “Estimating gas emissions from a farm with an inverse-dispersion technique”, *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 27, s. 4863–4874, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.032>.
- [509] Z. H. Levine, A. L. Pintar, J. T. Dobler, N. Blume, M. Braun, T. S. Zaccheo, T. G. Pernini, “The detection of carbon dioxide leaks using quasi-tomographic laser absorption spectroscopy measurements in variable wind”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, no. 4, s. 1627–1636, 2016, <https://doi.org/10.5194/amt-9-1627-2016>.
- [510] R. Humphries, C. Jenkis, R. Leuning *et al.*, “Atmospheric tomography: A Bayesian inversion technique for determining the rate and location of fugitive emissions”, *Environmental Science & Technology*, vol. 46, no. 3, s. 1739–1746, 2012, <https://doi.org/10.1021/es202807s>.
- [511] B. Hirst, P. Jonathan, F. González del Cueto, D. Randell, O. Kosut, “Locating and quantifying gas emission sources using remotely obtained concentration data”, *Atmospheric Environment*, vol. 74, s. 141–158, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.044>.

- [512] T. Kuske, C. Jenkins, S. Zegelin, M. Mollah, A. Feitz, “Atmospheric tomography as a tool for quantification of CO₂ emissions from potential surface leaks: signal processing workflow for a low accuracy sensor array”, *Energy Procedia*, vol. 37, s. 4065–4076, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.307>.
- [513] A. Feitz, I. Schroder, F. Phillips *et al.*, “The Ginninderra CH₄ and CO₂ release experiment: An evaluation of gas detection and quantification techniques”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 70, s. 202–224, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.11.018>.
- [514] GeoscienceAustralia/atmospheric_tomography_laser, https://github.com/GeoscienceAustralia/atmospheric_tomography_laser [25.12.2021].
- [515] A. K. Luhar, D. M. Etheridge, R. Leuning, Z. M. Loh, C. R. Jenkins, E. Yee, “Locating and quantifying greenhouse gas emissions at a geological CO₂ storage site using atmospheric modeling and measurements”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 119, no. 18, s. 10959–10979, 2014, <https://doi.org/10.1002/2014jd021880>.
- [516] C. E. Y. Kwok, D. Müller, C. Caldow *et al.*, “Methane emission estimates using chamber and tracer release experiments for a municipal waste water treatment plant”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, no. 7, s. 2853–2867, 2015, <https://doi.org/10.5194/amt-8-2853-2015>.
- [517] S. Ars, G. Broquet, C. Y. Kwok, Y. Roustan, L. Wu, E. Arzoumanian, P. Bousquet, “Statistical atmospheric inversion of local gas emissions by coupling the tracer release technique and local-scale transport modelling: A test case with controlled methane emissions”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 10, no. 12, s. 5017–5037, 2017, <https://doi.org/10.5194/amt-10-5017-2017>.
- [518] C. W. Rella, E. Crosson, R. Green *et al.*, “Quantifying methane fluxes simply and accurately: The tracer dilution method”, w: *EGU General Assembly 2010*, Vienna, Austria, article ID EGU20120-5729-1, <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-5729-1.pdf>.
- [519] R. Green, G. Hater, N. Swan *et al.*, “Application of a tracer dilution method using cavity ring down spectroscopy to quantify landfill methane emissions”, w: *Air Quality Measurement Methods and Technology Symposium*, Los Angeles, CA, USA, 2010.
- [520] R. B. Green, G. R. Hater, E. D. Thoma *et al.*, “Methane emissions measured at two California landfills by OTM-10 and an acetylene tracer method”, w: “*Proceedings, Global Waste Management Symposium*, San Antonio, TX, October 3–6 2010”, Penton Business Media, Stamford, CT, 2010.
- [521] J. G. Mønster, J. Samuelsson, P. Kjeldsen, C. W. Rella, C. Scheutz, “Quantifying methane emission from fugitive sources by combining tracer release and downwind measurements – A sensitivity analysis based on multiple field surveys”, *Waste Management*, vol. 34, no. 8, s. 1416–1428, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.025>.

- [522] O. G. Sutton, "The theoretical distribution of airborne pollution from factory chimneys", *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 73, no. 317–318, s. 426–436, 1947, <https://doi.org/10.1002/qj.49707331715>.
- [523] P. Kumar, M. Sharan, "Parameterization of the eddy diffusivity in a dispersion model over homogeneous terrain in the atmospheric boundary layer", *Atmospheric Research*, vol. 106, s. 30–43, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.10.020>.
- [524] L. Ren, J. Chen, Z. Du, J. Bai, "Dispersion prediction model for instantaneous release of hazardous chemicals under variable wind conditions", *Advanced Materials Research*, vol. 610–613, s. 597–602, 2013, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.610-613.597>.
- [525] M. Chodorowski, Z. Malinowski, "Porównanie modelu Pasquilla z trójwymiarowym rozwiązaniem metodą elementów skończonych. Zagadnienie dyfuzji atmosferycznej", *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, vol. 33, s. 5–9, 1999, https://www.researchgate.net/publication/262375319_Porownanie_modelu_Pasquilla_z_trojwymiarowym_rozwiazaniem_metoda_elementow_skonczonych_Zagadnienie_dyfuzji_atmosferycznej [28.01.2022].
- [526] S. R. Hanna, G. A. Briggs, R. P. Jr. Hosker, "Handbook on Atmospheric Diffusion", Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, <https://doi.org/10.2172/5591108>.
- [527] D. B. Turner, "Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates", Second Edition, Boca Raton: Taylor & Francis Inc., 1994.
- [528] A. Doury, "A Practical and General Method of Calculation for Forecasting Pollution Carried by the Atmosphere", Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay, 1972.
- [529] J. S. Irwin, "Scheme for estimating dispersion parameters as a function of release height. Report for Jul 77 - Jun 79", Oak Ridge, TN (United States), 1979.
- [530] S. R. Hanna, R. J. Paine, "Hybrid plume dispersion model (HPDM) development and evaluation", *Journal of Applied Meteorology*, vol. 28, no. 3, s. 206–224, 1989, https://journals.ametsoc.org/view/journals/apme/28/3/1520-0450_1989_028_0206_hpmda_2_0_co_2.xml.
- [531] Z. Yang, Q. Yao, M. D. Buser *et al.*, "Modification and validation of the Gaussian plume model (GPM) to predict ammonia and particulate matter dispersion", *Atmospheric Pollution Research*, vol. 11, no. 7, s. 1063–1072, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.03.012>.
- [532] D. Pino, J. Vilà-Guerau de Arellano, "Effects of shear in the convective boundary layer: Analysis of the turbulent kinetic energy budget", *Acta Geophysica*, vol. 56, no. 1, s. 167–193, 2008, <https://doi.org/10.2478/s11600-007-0037-z>.
- [533] A. Venkatram, "Estimating the convective velocity scale for diffusion applications", *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 15, no. 4, s. 447–452, 1978.
- [534] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 3 września 1998 r. w sprawie metod obliczania stanu zanieczyszczenia powietrza dla źródeł istniejących i projektowanych (Dz.U. 1998 nr 122 poz. 805).

- [535] P. K. Tiwari, “Plotting Dispersion of Dust Particles Emerging from Chimney Stacks Using Gaussian Plume Dispersion Model”, <https://github.com/pktparticle/gaussianPlume> [28.01.2022].
- [536] J. Wang, “Code for Gaussian Plume Model Calculations for Downwind Distance between 10–10000 m”, https://github.com/Janewyx/Gaussian_plume [28.01.2022].
- [537] J. Nunn, “Implementation of a Simple In-browser Atmospheric Dispersion Model Using JavaScript”, <https://github.com/joshuanunn/really-simple-dispersion> [28.01.2022].
- [538] I. Korsakissok, V. Mallet, “Comparative study of gaussian dispersion formulas within the Polyphemus platform: Evaluation with Prairie Grass and Kincaid experiments”, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, vol. 48, no. 12, s. 2459–2473, 2009, <https://doi.org/10.1175/2009jame2160.1>.
- [539] E. Lushi, J. M. Stockie, “An inverse Gaussian plume approach for estimating atmospheric pollutant emissions from multiple point sources”, *Atmospheric Environment*, vol. 44, no. 8, s. 1097–1107, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.039>.
- [540] D. R. Caulton, Q. Li, E. Bou-Zeid *et al.*, “Quantifying uncertainties from mobile-laboratory-derived emissions of well pads using inverse Gaussian methods”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 20, s. 15145–15168, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-15145-2018>.
- [541] L. Vervecken, J. Camps, J. Meyers, “Accounting for wind-direction fluctuations in Reynolds-averaged simulation of near-range atmospheric dispersion”, *Atmospheric Environment*, vol. 72, s. 142–150, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.005>.
- [542] “Draft Other Test Method 33A: Geospatial Measurement of Air Pollution, Remote Emissions Quantification – Direct Assessment (GMAP-REQ-DA)”, 2014, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-08/documents/otm33a.pdf> [29.01.2022].
- [543] “Draft Other Test Method 33: Geospatial Measurement of Air Pollution, Remote Emissions Quantification”, 2014, <https://www3.epa.gov/ttnemc01/prelim/otm33.pdf> [29.01.2022].
- [544] R. S. Heltzel, M. T. Zaki, A. K. Gebreslase, O. I. Abdul-Aziz, D. R. Johnson, “Continuous OTM 33A analysis of controlled releases of methane with various time periods, data rates and wind filters”, *Environments*, vol. 7, no. 9, article ID 65, 2020, <https://doi.org/10.3390/environments7090065>.
- [545] R. W. McMullen, “The change of concentration standard deviations with distance”, *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 25, no. 10, s. 1057–1058, 1975, <https://doi.org/10.1080/00022470.1975.10470179>.
- [546] GitHub, “Man pages for bvenner/OTM33A”, <https://github.com/bvenner/OTM33A/tree/master/man> [30.01.2022].

- [547] C. S. Bell, T. L. Vaughn, D. Zimmerle *et al.*, “Comparison of methane emission estimates from multiple measurement techniques at natural gas production pads”, *Elementa: Science of the Anthropocene*, vol. 5, article ID 79, 2017, <https://doi.org/10.1525/elementa.266>.
- [548] Q. Tu, F. Hase, M. Schneider *et al.*, “Quantification of CH₄ emissions from waste disposal sites near the city of Madrid using ground- and space-based observations of COCCON, TROPOMI and IASI”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 22, no. 1, s. 295–317, 2022, <https://doi.org/10.5194/acp-22-295-2022>.
- [549] F. Innocenti, R. Robinson, T. Gardiner, A. Finlayson, A. Connor, “Differential Absorption Lidar (DIAL) measurements of landfill methane emissions”, *Remote Sensing*, vol. 9, no. 9, article ID 953, 2017, <https://doi.org/10.3390/rs90-90953>.
- [550] S. M. Robeson, K. A. Shein, “Spatial coherence and decay of wind speed and power in the North-Central United States”, *Physical Geography*, vol. 18, no. 6, s. 479–495, 1997, <https://doi.org/10.1080/02723646.1997.10642631>.
- [551] N. J. Cook, “The Designer’s Guide to Wind Loading of Building Structures: Part 1 Background, Damage Survey, Wind Data and Structural Classification”, Butterworths, 1985, https://books.google.pl/books/about/The_Designer_s_Guide_to_Wind_Loading_of.html?id=T0LJzgEACAAJ&redir_esc=y [6.02.2022].
- [552] C. Bretherton, “Lecture 5. The logarithmic sublayer and surface roughnes”, [materiały do wykładów], <https://atmos.washington.edu/~breth/classes/AS547/lect/lect5.pdf> [6.02.2022].
- [553] J. D. Holmes, *Wind Loading of Structures*, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 2017.
- [554] Vaisala, “Onshore, offshore, worldwide”, ebook, <https://www.vaisala.com/en/wind-lidars/wind-energy> [6.02.2022].
- [555] N. Cezard, S. Le Mehaute, J. Le Gouët *et al.*, “Performance assessment of a coherent DIAL-Doppler fiber lidar at 1645 nm for remote sensing of methane and wind”, *Optics Express*, vol. 28, no. 15, s. 22345–22357, 2020, <https://doi.org/10.1364/oe.394553>.
- [556] N. Cézar, S. Le Mehaute, P. Benoit *et al.*, “Fiber-based coherent DIAL/Doppler Lidar at 1645 nm for remote sensing of methane plumes”, w: “19th Coherent Laser Radar Conference (CLRC 2018)”, Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences (CIRES), Boulder, CO, 2018.
- [557] A. Karion, C. Sweeney, P. Tans, T. Newberger, “AirCore: An innovative atmospheric sampling system”, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, vol. 27, no. 11, s. 1839–1853, 2010, <https://doi.org/10.1175/2010jtecha1448.1>.

- [558] T. Andersen, B. Scheeren, W. Peters, H. Chen, “A UAV-based active AirCore system for measurements of greenhouse gases”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 11, no. 5, s. 2683–2699, 2018, <https://doi.org/10.5194/amt-11-2683-2018>.
- [559] R. Morales, J. Ravelid, K. Vinkovic *et al.*, “Controlled-release experiment to investigate uncertainties in UAV-based emission quantification for methane point sources”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 15, no. 7, s. 2177–2198, 2022, <https://doi.org/10.5194/AMT-15-2177-2022>.
- [560] R. W. Healy, R. G. Striegl, T. F. Russell, G. L. Hutchinson, G. P. Livingston, “Numerical evaluation of static-chamber measurements of soil-atmosphere gas exchange: identification of physical processes”, *Soil Science Society of America Journal*, vol. 60, no. 3, s. 740–747, 1996, <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.0361-5995006000030009x>.
- [561] P. Weishampel, R. Kolka, “Measurement of methane fluxes from terrestrial landscapes using static, non-steady state enclosures”, w: C. M. Hoover (Ed.), “Field Measurements for Forest Carbon Monitoring. A Landscape-scale Approach”, Springer, Dordrecht, s. 163–170, 2008, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8506-2_12.
- [562] F. Thalasso, K. W. Anthony, O. Irzak *et al.*, “Technical note: Mobile open dynamic chamber measurement of methane macroseeps in lakes”, *Hydrology and Earth System Sciences*, vol. 24, no. 12, 2020, <https://doi.org/10.5194/hess-24-6047-2020>.
- [563] W. G. Bain, L. Hutyrá, D. C. Patterson, A. V. Bright, B. C. Daube, J. W. Munger, S. C. Wofsy, “Wind-induced error in the measurement of soil respiration using closed dynamic chambers”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 131, no. 3–4, s. 225–232, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2005.06.004>.
- [564] E. A. Davidson, K. Savage, L. V. Verchot, R. Navarro, “Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 113, no. 1–4, s. 21–37, 2002, [https://doi.org/10.1016/s0168-1923\(02\)00100-4](https://doi.org/10.1016/s0168-1923(02)00100-4).
- [565] R. Juszczak, “Biases in methane chamber measurements in peatlands”, *International Agrophysics*, vol. 27, no. 2, s. 159–168, 2013, <https://doi.org/10.2478/v10247-012-0081-z>.
- [566] M. Pavelka, M. Acosta, R. Kiese *et al.*, “Standardisation of chamber technique for CO₂, N₂O and CH₄ fluxes measurements from terrestrial ecosystems”, *International Agrophysics*, vol. 32, no. 4, s. 569–587, 2018, <https://doi.org/10.1515/intag-2017-0045>.
- [567] R. T. Venterea, T. B. Parkin, “Quantifying biases in non-steady-state chamber measurements of soil-atmosphere gas exchange”, w: M. A. Liebig, A. J. Franzluebbers, R. F. Follet (Eds.), “Managing Agricultural Greenhouse Gases”, Academic Press, 2012, s. 327–343, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386897-8.00019-x>.

- [568] H. Yue, Ch. Liu, W. Zhang *et al.*, “How to improve cumulative methane and nitrous oxide flux estimations of the non-steady-state chamber method?”, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, vol. 127, no. 3, 2022, <https://doi.org/10.1029/2021Jg006641>.
- [569] G. L. Hutchinson, G. P. Livingston, “Vents and seals in non-steady-state chambers used for measuring gas exchange between soil and the atmosphere”, *European Journal of Soil Science*, vol. 52, no. 4, s. 675–682, 2001, <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00415.x>.
- [570] M. K. Pihlatie, J. R. Christiansen, H. Aaltonen *et al.*, “Comparison of static chambers to measure CH₄ emissions from soils”, *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 171–172, s. 124–136, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2012.11.008>.
- [571] F. Conen, K. A. Smith, “An explanation of linear increases in gas concentration under closed chambers used to measure gas exchange between soil and the atmosphere”, *European Journal of Soil Science*, vol. 51, no. 1, s. 111–117, 2000, <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2000.00292.x>.
- [572] Vici, “Gas/Liquid Syringes”, <https://www.vici.com/syr/gas-liq.php> [9.04.2022].
- [573] Trajan Scientific and Medical, “SGE jumbo syringes”, <https://www.trajanscimed.com/collections/sge-jumbo-syringes> [9.04.2022].
- [574] Margomed, “Wyroby medyczne”, <http://www.margomed.com/wyroby/> [9.04.2022].
- [575] J. M. Fernandez, H. Maazallahi, J. L. France *et al.*, “Street-level methane emissions of Bucharest, Romania and the dominance of urban wastewater”, *Atmospheric Environment X*, vol. 13, article ID 100153, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100153>.
- [576] M. Menoud, C. van der Veen, D. Lowry *et al.*, “Global inventory of the stable isotopic composition of methane surface emissions, augmented by new measurements in Europe”, *Earth System Science Data: Discussion*, 2022, <https://doi.org/10.5194/essd-2022-30>.
- [577] J. R. Christiansen, J. F. J. Korhonen, R. Juszczak, M. Giebels, M. Pihlatie, “Assessing the effects of chamber placement, manual sampling and headspace mixing on CH₄ fluxes in a laboratory experiment”, *Plant and Soil*, vol. 343, no. 1–2, s. 171–185, 2011, <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0701-y>.
- [578] Z. Gorczyca, K. Rozanski, T. Kuc, B. Michalec, “Seasonal variability of the soil CO₂ flux and its isotopic composition in southern Poland”, *Nukleonika*, vol. 48, no. 4, s. 187–196, 2003.
- [579] GEOLAB, “Przyrządy i aparatura pomiarowa GEOTECHNIKA”, 2021, www.geolab.com.pl [15.04.2022].
- [580] T. K. K. Chamindu Deepagoda, K. M. Smits, C. M. Oldenburg, “Effect of sub-surface soil moisture variability and atmospheric conditions on methane gas migration in shallow subsurface”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 55, s. 105–117, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.10.016>.

- [581] C. M. Oldenburg, “EOS7CA Version 1.0: TOUGH2 Module for Gas Migration in Shallow Subsurface Porous Media Systems”, 2015, <https://www.osti.gov/servlets/purl/1225362> [12.06.2022].
- [582] G. Zazzeri, D. Lowry, R. E. Fisher *et al.*, “Carbon isotopic signature of coal-derived methane emissions to atmosphere: from coalification to alteration”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, vol. 16, no. 21, s. 13669–13680, 2016, <https://doi.org/10.5194/acp-2016-235>.
- [583] M. Knapp, L. Scheidweiler, F. Külheim, R. Kleinschenk, J. Necki, P. Jagoda, A. Butz, “Spectrometric imaging of sub-hourly methane emission dynamics from coal mine ventilation”, *Environmental Research Letters*, vol. 18, no. 4, article ID 044030, 2023, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/acc346>.
- [584] T. Andersen, W. Peters, M. de Vries *et al.*, “Quantifying methane emissions from coal mining shafts in Silesia, Poland, using an active AirCore system”, *Geophysical Research Abstracts*, vol. 21, s. 2019–5667, 2019.
- [585] T. Andersen, Z. Zhao, M. de Vries *et al.*, “Local-to-regional methane emissions from the Upper Silesian Coal Basin (USCB) quantified using UAV-based atmospheric measurements”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 23, no. 9, s. 5191–5216, 2023, <https://doi.org/10.5194/acp-23-5191-2023>.
- [586] M. Menoud, C. van der Veen, D. Lawry *et al.*, “New contributions of measurements in Europe to the global inventory of the stable isotopic composition of methane”, *Earth System Science Data*, vol. 14, no. 9, s. 4365–4386, 2022, <https://doi.org/10.5194/essd-14-4365-2022>.
- [587] B. Gao, M. K. Mitton, C. Bell, D. Zimmerle, T. K. K. Chamindu Deepagoda, A. Hecobian, K. M. Smits, “Study of methane migration in the shallow subsurface from a gas pipe leak”, *Elementa: Science of the Anthropocene*, vol. 9, no. 1, article ID 00008, 2021, <https://doi.org/10.1525/elementa.2021.00008>.
- [588] J. C. von Fischer, D. Cooley, S. Chamberlain *et al.*, “Rapid, vehicle-based identification of location and magnitude of urban natural gas pipeline leaks”, *Environmental Science & Technology*, vol. 51, no. 7, s. 4091–4099, 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06095>.
- [589] J. Mønster, P. Kjeldsen, C. Scheutz, “Methodologies for measuring fugitive methane emissions from landfills – A review”, *Waste Management*, vol. 87, s. 835–859, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.047>.
- [590] J. P. Chanton, C. M. Rutkowski, B. Mosher, “Quantifying methane oxidation from landfills using stable isotope analysis of downwind plumes”, *Environmental Science & Technology*, vol. 33, no. 21, s. 3755–3760, 1999, <https://doi.org/10.1021/es9904033>.

- [591] M. Li, A. Pozzer, J. Lelieveld, J. Williams, “Global atmospheric ethane, propane and methane trends (2006–2016)”, *Earth System Science Data: Discussion*, 2021, <https://doi.org/10.5281/zenodo.5112059>.
- [592] M. L. Smith, E. A. Kort, A. Karion, C. Sweeney, S. C. Herndon, T. I. Yacovitch, “Airborne ethane observations in the Barnett shale: Quantification of ethane flux and attribution of methane emissions”, *Environmental Science & Technology*, vol. 49, no. 13, s. 8158–8166, 2015, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00219>.
- [593] A. J. H. Visschedijk, H. A. C. Denier van der Gon, H. C. Doornenbal, L. Cremonese, “Methane and ethane emission scenarios for potential shale gas production in Europe”, *Advances in Geosciences*, vol. 45, s. 125–131, 2018, <https://doi.org/10.5194/adgeo-45-125-2018>.
- [594] A. Dudzińska, J. Cygankiewicz, M. Włodarek, “Gaseous emissions from freshly extracted coal in the inert and air atmosphere in terms of natural desorption and early coal oxidation”, *Fuel*, vol. 285, article ID 119066, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119066>.
- [595] K. Wojtacha-Rychter, A. Smoliński, “Selective adsorption of ethane, ethylene, propane, and propylene in flammable gas mixtures on different coal samples and implications for fire hazard assessments”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 202, s. 38–45, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.12.003>.
- [596] A. Dudzińska, “Analysis of sorption and desorption of unsaturated hydrocarbons: Ethylene, propylene and acetylene on hard coals”, *Fuel*, vol. 246, s. 232–243, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.130>.
- [597] G. Zazzeri, D. Lowry, R. E. Fisher, J. L. France, M. Lanoisellé, E. G. Nisbet, “Plume mapping and isotopic characterisation of anthropogenic methane sources”, *Atmospheric Environment*, vol. 110, s. 151–162, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.03.029>.
- [598] M. Kotarba, “Composition and origin of gases in the Upper Silesian and Lublin Coal Basins, Poland”, *Organic Geochemistry*, vol. 32, s. 163–180, 2001.
- [599] S. Kędzior, M. J. Kotarba, Z. Pękała, “Geology, spatial distribution of methane content and origin of coalbed gases in Upper Carboniferous (Upper Mississippian and Pennsylvanian) strata in the south-eastern part of the Upper Silesia Coal Basin, Poland”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 105, s. 24–35, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.11.007>.
- [600] M. Lopez, O. A. Sherwood, E. J. Dlugokencky, R. Kessler, L. Giroux, D. E. J. Worthy, “Isotopic signatures of anthropogenic CH₄ sources in Alberta, Canada”, *Atmospheric Environment*, vol. 164, s. 280–288, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.021>.

- [601] Z. D. Weller, S. P. Hamburg, J. C. von Fischer, “A national estimate of methane leakage from pipeline mains in natural gas local distribution systems”, *Environmental Science & Technology*, vol. 54, no. 14, s. 8958–8967, 2020, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00437>.
- [602] M. L. Fischer, W. R. Chan, W. Delp, S. Jeong, V. Rapp, Z. Zhu, “An estimate of natural gas methane emissions from California homes”, *Environmental Science & Technology*, vol. 52, no. 17, s. 10205–10213, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03217>.
- [603] E. Luetschwager, J. C. von Fischer, Z. D. Weller, “Characterizing detection probabilities of advanced mobile leak surveys: Implications for sampling effort and leak size estimation in natural gas distribution systems”, *Elementa: Science of the Anthropocene*, vol. 9, no. 1, article ID 00143, 2021, <https://doi.org/10.1525/elementa.2020.00143>.
- [604] Z. D. Weller, D. K. Yang, J. C. von Fischer, “An open source algorithm to detect natural gas leaks from mobile methane survey data”, *PLoS One*, vol. 14, no. 2, article ID e0212287, 2019, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212287>.
- [605] S. M. Defratyka, J. D. Paris, C. Yver-Kwok, J. M. Fernandez, P. Korben, P. Bousquet, “Mapping urban methane sources in Paris, France”, *Environmental Science & Technology*, vol. 55, no. 13, s. 8583–8591, 2021, <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00859>.
- [606] A. Ražnjević, C. van Heerwaarden, M. Krol, “Evaluation of two common source estimation measurement strategies using large-eddy simulation of plume dispersion under neutral atmospheric conditions”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 15, no. 11, s. 3611–3628, 2022, <https://doi.org/10.5194/amt-15-3611-2022>.
- [607] T. Hilderman, D. J. Wilson, “Predicting plume meandering and averaging time effects on mean and fluctuating concentrations in atmospheric dispersion simulated in a water channel”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 122, no. 3, s. 535–575, 2007, <https://doi.org/10.1007/s10546-006-9125-x>.
- [608] E. Yee, D. J. Wilson, “A comparison of the detailed structure in dispersing tracer plumes measured in grid-generated turbulence with a meandering plume model incorporating internal fluctuations”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 94, no. 2, s. 253–296, 2000, <https://doi.org/10.1023/a:1002457317568>.
- [609] G. Schauburger, M. Piringer, “Assessment of separation distances to avoid odour annoyance: Interaction between odour impact criteria and peak-to-mean factors”, *Chemical Engineering Transaction*, vol. 30, s. 13–18, 2012, <https://doi.org/10.3303/cet1230003>.

- [610] Q. Zhang, X. Zhou, “Assessing peak-to-mean ratios of odour intensity in the atmosphere near swine operations”, *Atmosphere*, vol. 11, no. 3, article ID 224, 2020, <https://doi.org/10.3390/atmos11030224>.
- [611] GOAA, “Detection and Assessment of Odour in Ambient Air (Guideline on Odour in Ambient Air – GOAA)”, 2008, <https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/gerueche/pdf/GOAA10Sept08.pdf> [12.06.2022].
- [612] W. T. Hinds, “Peak-to-mean concentration ratios from ground-level sources in building wakes”, *Atmospheric Environment* (1967), vol. 3, no. 2, s. 145–156, 1969, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(69\)90005-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(69)90005-5).
- [613] M. Brancher, A. Hieden, K. Baumann-Stanzer, G. Schauburger, M. Piringer, “Performance evaluation of approaches to predict sub-hourly peak odour concentrations”, *Atmospheric Environment: X*, vol. 7, article ID 100076, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2020.100076>.
- [614] M. Piringer, W. Knauder, E. Petz, G. Schauburger, “A comparison of separation distances against odour annoyance calculated with two models”, *Atmospheric Environment*, vol. 116, s. 22–35, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.006>.
- [615] D. Oetl, E. Ferrero, “A simple model to assess odour hours for regulatory purposes”, *Atmospheric Environment*, vol. 155, s. 162–173, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.022>.
- [616] M. R. Beychok, “Fundamentals of Stack Gas Dispersion”, Third Edition, M. R. Beychok, Irvine, CA, 1994, <https://www.worldcat.org/title/33462889> [17.12.2022].
- [617] G. P. Bewley, K. Chang, E. Bodenschatz, “On integral length scales in anisotropic turbulence”, *Physics of Fluids*, vol. 24, no. 6, article ID 061702, 2012, <https://doi.org/10.1063/1.4726077>.
- [618] C. C. van Heerwaarden, B. J. H. van Stratum, T. Heus, J. A. Gibbs, E. Fedorovich, J. P. Mellado, “MicroHH 1.0: A computational fluid dynamics code for direct numerical simulation and large-eddy simulation of atmospheric boundary layer flows”, *Geoscientific Model Development*, vol. 10, no. 8, s. 3145–3165, 2017, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-3145-2017>.
- [619] C. Nironi, P. Salizzoni, M. Marro, P. Mejean, N. Grosjean, L. Soulhac, “Dispersion of a passive scalar fluctuating plume in a turbulent boundary layer. Part I: Velocity and concentration measurements”, *Boundary-Layer Meteorology*, vol. 156, no. 3, s. 415–446, 2015, <https://doi.org/10.1007/S10546-015-0040-x>.
- [620] S. F. Mueller, L. M. Reisinger, “Measured plume width versus sampling time: A look beyond 10 kilometers.”, *Atmospheric Environment*, vol. 20, no. 5, s. 895–900, 1967, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90273-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90273-8).

- [621] G. A. Briggs, “Diffusion estimation for small emissions. Preliminary report”, May 1973, <https://doi.org/10.2172/5118833>.
- [622] W. M. J. Veigle, J. H. Head, “Derivation of the Gaussian plume model”, *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 28, no. 11, s. 1139–1140, 1978, <https://doi.org/10.1080/00022470.1978.10470720>.
- [623] E. Demeal, B. Carissimo, “Comparative evaluation of an Eulerian CFD and Gaussian plume models based on prairie grass dispersion experiment”, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, vol. 47, no. 3, s. 888–900, 2008, <https://doi.org/10.1175/2007jamc1375.1>.
- [624] M. Hrad, E. Binner, M. Piringer, M. Huber-Humer, “Quantification of methane emissions from full-scale open windrow composting of biowaste using an inverse dispersion technique”, *Waste Management*, vol. 34, no. 12, s. 2445–2453, 2014, https://www.academia.edu/18129186/Quantification_of_methane_emissions_from_full_scale_open_windrow_composting_of_biowaste_using_an_inverse_dispersion_technique [18.12.2022].
- [625] H. Balde, G. Turbelin, P. Ngae, “Two methods to estimate horizontal standard deviations of dispersion in low wind speeds conditions”, w: “14th Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes – 2-6 October, Kos, Greece”, article ID H14-87, 2011, s. 13–16, https://www.harmo.org/Conferences/Proceedings/_Kos/publishedSections/H14-87.pdf.
- [626] R. F. Griffiths, “Errors in the use of the Briggs parameterization for atmospheric dispersion coefficients”, *Atmospheric Environment*, vol. 28, no. 17, s. 2861–2865, 1994, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90086-8](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90086-8).
- [627] H. Snoun, G. Bellakhal, H. Kanfoudi, X. Zhang, J. Chahed, “One-way coupling of WRF with a Gaussian dispersion model: a focused fine-scale air pollution assessment on southern Mediterranean”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 22, s. 22892–22906, 2019, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05486-3>.
- [628] P. Franzese, “Lagrangian stochastic modeling of a fluctuating plume in the convective boundary layer”, *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 12, s. 1691–1701, 2003, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00003-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00003-7).
- [629] J. A. Gibbs, E. Fedorovich, A. M. J. van Eijk, “Evaluating weather research and forecasting (WRF) model predictions of turbulent flow parameters in a dry convective boundary layer”, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, vol. 50, no. 12, s. 2429–2444, 2011, <https://doi.org/10.1175/2011jamc2661.1>.
- [630] J. Gibbs, E. Fedorovich, “Comparison of convective boundary layer velocity spectra retrieved from large-eddy-simulation and weather research and forecasting model data”, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, vol. 53, no. 2, s. 377–394, 2000, <https://www.jstor.org/stable/26176312> [18.12.2022].

- [631] “Plan gospodarki niskoemisyjnej dla miasta Katowice – aktualizacja”, <https://katowice.eu/dla-mieszka%C5%84ca/miejskie-centrum-energii/energia/plan-gospodarki-niskoemisyjnej> [18.12.2022].
- [632] H. Libya, “Handbook of Natural Gas Transmission and Processing by Saeid Mokhatab and William A. Poe and James G. Speight”, https://www.academia.edu/42019510/Handbook_Of_Natural_Gas_Transmission_and_Processing_By_Saeid_Mokhatab_and_William_A_Poe_and_James_G_Speight [14.11.2021].
- [633] D. J. Zimmerle, L. L. Williams, T. L. Vaughn *et al.*, “Methane emissions from the natural gas transmission and storage system in the United States”, *Environmental Science & Technology*, vol. 49, no. 15, s. 9374–9383, 2015, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01669>.
- [634] C. Mitchell, J. Sweet, T. Jackson, “A study of leakage from the UK natural-gas distribution-system”, *Energy Policy*, vol. 18, no. 9, s. 809–818, 1990, [https://doi.org/10.1016/0301-4215\(90\)90060-h](https://doi.org/10.1016/0301-4215(90)90060-h).
- [635] C. Floerchinger, P. B. Shepson, K. Hajny, B. C. Daube, B. H. Stirm, C. Sweeney, S. C. Wofsy, “Relative flux measurements of biogenic and natural gas-derived methane for seven U.S. cities”, *Elementa: Science of the Anthropocene*, vol. 9, no. 1, 2021, <https://doi.org/10.1525/elementa.2021.000119>.
- [636] J. C. Hower, J. M. K. O’Keefe, K. R. Henke *et al.*, “Gaseous emissions and sublimates from the Truman Shepherd coal fire, Floyd County, Kentucky: A re-investigation following attempted mitigation of the fire”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 116–117, s. 63–74, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.06.007>.
- [637] X. M. Zhang, C. J. S. Cassells, J. L. van Genderen, “Multi-sensor data fusion for the detection of underground coal fires”, *Geologie en Mijnbouw*, vol. 77, s. 117–128, 1998, <https://doi.org/10.1023/a:1003526100075>.
- [638] M. A. Engle, L. F. Radke, E. L. Heffern *et al.*, “Quantifying greenhouse gas emissions from coal fires using airborne and ground-based methods”, *International Journal of Coal Geology*, vol. 88, no. 2–3, s. 147–151, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.003>.
- [639] H. Huo, X. Jiang, X. Song, Z. L. Li, Z. Ni, C. Gao, “Detection of coal fire dynamics and propagation direction from multi-temporal nighttime landsat SWIR and TIR data: A case study on the Rujigou Coalfield, Northwest (NW) China”, *Remote Sensing*, vol. 6, no. 2, s. 1234–1259, 2014, <https://doi.org/10.3390/rs6021234>.
- [640] C. Lohrer, M. Schmidt, U. Krause, “A study on the influence of liquid water and water vapour on the self-ignition of lignite coal-experiments and numerical simulations”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 18, no. 3, s. 167–177, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.03.006>.

- [641] A. Rosema, H. Guan, J. L. van Genderen *et al.*, *Manual of coal fire detection and monitoring: report of the project: Development and implementation of a coal fire monitoring and fighting system in China*, The Netherlands Institute of Applied Geoscience, Delft 1999.
- [642] J. Sułkowski, J. Drenda, Z. Róžański, P. Wrona “Noticed in mining areas, environmental hazard connected with outflow of gases from abandoned mines and with spontaneous ignition of coal waste dumps”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, vol. 24, no. 3/1, s. 319–333, 2008.
- [643] P. Wrona, Z. Róžański, G. Pach, A. Niewiadomski, T. Suponik, “The influence of pressure drop on gas emissions from a mining shaft – an overview”, *Journal of Sustainable Mining*, vol. 20, no. 1, s. 20–27, 2021, <https://doi.org/10.46873/2300-3960.1032>.
- [644] Z. Feng, D. Zhao, Y. Zhao, J. Zhao, Z. Liu, “Effects of temperature and pressure on gas desorption in coal in an enclosed system: A theoretical and experimental study”, *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol. 11, no. 2, s. 193–203, 2016, <https://doi.org/10.1504/ijogct.2016.074284>.
- [645] A. Frużyński, “Zarys dziejów górnictwa węgla kamiennego w Polsce”, Muzeum Górnictwa, Zabrze, 2012.
- [646] K. M. Skarżyńska, “Reuse of coal mining wastes in civil engineering – Part 1: Properties of minestone”, *Waste Management*, vol. 15, no. 1, s. 3–42, 1995, [https://doi.org/10.1016/0956-053x\(95\)00004-j](https://doi.org/10.1016/0956-053x(95)00004-j).
- [647] Á. Nádudvari, A. Abramowicz, M. Fabiańska, M. Misz-Kennan, J. Ciesielczuk, “Classification of fires in coal waste dumps based on Landsat, Aster thermal bands and thermal camera in Polish and Ukrainian mining regions”, *International Journal of Coal Science & Technology*, vol. 8, no. 3, s. 441–456, 2021, <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00375-4>.
- [648] M. Fabiańska, J. Ciesielczuk, Á. Nádudvari, M. Misz-Kennan, A. Kowalski, Ł. Kruszewski, “Environmental influence of gaseous emissions from self-heating coal waste dumps in Silesia, Poland”, *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 41, no. 2, s. 575–601, 2018, <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0153-5>.
- [649] Ł. Kruszewski, M. Fabiańska, J. Ciesielczuk *et al.*, “First multi-tool exploration of a gas-condensate-pyrollysate system from the environment of burning coal mine heaps: An in situ FTIR and laboratory GC and PXRD study based on Upper Silesian materials”, *Science of the Total Environment*, vol. 640–641, s. 1044–1071, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.319>.
- [650] D. Więclaw, K. Jurek, M. Fabiańska *et al.*, “Molecular and stable isotope composition of pollutants emitted during thermal processes within the rymer coal waste dump (Upper Silesia, Poland)”, *Minerals*, vol. 11, no. 10, article ID 1120, 2021, <https://doi.org/10.3390/min11101120>.

- [651] A. Abramowicz, O. Rahmonov, R. Chybiorz, J. Ciesielczuk, “Vegetation as an indicator of underground smoldering fire on coal-waste dumps”, *Fire Safety Journal*, vol. 121, article ID 103287, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2021.103287>.
- [652] Z. Róžański, “Fire hazard in coal waste dumps – selected aspects of the environmental impact”, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 174, article ID 012013, 2018, <https://doi.org/10.1088/1755-1315/174/1/012013>.
- [653] P. Miklis, *Zabezpieczanie i zagospodarowanie zwałowisk pogórnich. Informacja o wynikach kontroli*, Najwyższa Izba Kontroli, Delegatura w Katowicach, Katowice 2018.
- [654] S. Su, J. Han, J. Wu *et al.*, “Fugitive coal mine methane emissions at five mining areas in China”, *Atmospheric Environment*, vol. 45, no. 13, s. 2220–2232, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.048>.
- [655] J. Gao, C. H. Guan, B. Zhang, “China’s CH₄ emissions from coal mining: A review of current bottom-up inventories”, *Science of the Total Environment*, vol. 725, article ID 1382952020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138295>.
- [656] Y. Ju, Y. Sun, Z. Sa *et al.*, “A new approach to estimate fugitive methane emissions from coal mining in China”, *Science of the Total Environment*, vol. 543, s. 514–523, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.024>.
- [657] B. Białecka, “Impact assessment of the Upper Silesian Industrial Region on greenhouse gas emissions in Poland”, *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 148, no. 1–4, s. 335–346, 2003, <https://doi.org/10.1023/a:1025425832600>.
- [658] A. Y. Kallistova, M. V. Kevbrina, V. K. Nekrasova, M. V. Glagolev, M. I. Serebryanaya, A. N. Nozhevnikova, “Methane oxidation in landfill cover soil”, *Microbiology*, vol. 74, no. 5, s. 608–614, 2005, <https://doi.org/10.1007/s11021-005-0110-z>.
- [659] J. Bogner, M. Meadows, E. Repa, “A new perspective: measuring and modeling of landfill methane emissions”, *Waste Age*, vol. 29, no. 6, 1998.
- [660] S. Thompson, J. Sawyer, R. Bonam, J. E. Valdivia, “Building a better methane generation model: Validating models with methane recovery rates from 35 Canadian landfills”, *Waste Management*, vol. 29, no. 7, s. 2085–2091, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.02.004>.
- [661] N. Parsaeifard, M. Sattler, B. Nasirian, V. C. P. Chen, “Enhancing anaerobic oxidation of methane in municipal solid waste landfill cover soil”, *Waste Management*, vol. 106, s. 44–54, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.009>.
- [662] M. Albanna, L. Fernandes, M. Warith, “Methane oxidation in landfill soil covers”, w: “33rd Annual Conference of the Canadian Society for Civil Engineering 2005: Gateway to Excellence”, vol. 4, s. 2331–2340, 2005.

- [663] L. Xu, X. Lin, J. Amen, K. Welding, D. McDermitt, “Impact of changes in barometric pressure on landfill methane emission”, *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 28, no. 7, s. 679–695, 2014, <https://doi.org/10.1002/2013gb004571>.
- [664] I. M. Rachor, J. Gebert, A. Gröngroft, E. M. Pfeiffer, “Variability of methane emissions from an old landfill over different time-scales”, *European Journal of Soil Science*, vol. 64, no. 1, s. 16–26, 2013, <https://doi.org/10.1111/ejss.12004>.
- [665] M. A. Barlaz, J. P. Chanton, R. B. Green, “Controls on landfill gas collection efficiency: Instantaneous and lifetime performance”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 59, no. 12, s. 1399–1404, 2009, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.12.1399>.
- [666] K. Spokas, J. Bogner, J. P. Chanton *et al.*, “Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems?”, *Waste Management*, vol. 26, no. 5, s. 516–525, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.021>.
- [667] S. Krautwurst, K. Gerilowski, H. H. Jonsson *et al.*, “Methane emissions from a Californian landfill, determined from airborne remote sensing and in-situ measurements”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussion*, vol. 10, no. 9, s. 1–33, 2016, <https://doi.org/10.5194/amt-2016-391>.
- [668] E. Matthews, N. J. Themelis, “Potential for reducing global methane emissions from landfills, 2000–2030”, w: “Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste and Landfill Symposium”, Environmental Sanitary Engineering Centre, Italy 2007.
- [669] A. Babilotte, T. Lagier, E. Fiani, V. Taramini, “Fugitive methane emissions from landfills: Field comparison of five methods on a French landfill”, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 136, no. 8, s. 777–784, 2010, [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000260](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000260).
- [670] R. H. Huff, P. S. Sullivan, J. J. Henkelman, “Comparison of greenhouse gas emission methodologies for landfills”, w: “Greenhouse Gas Strategies in a Changing Climate Conference 2011”, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, USA, 2011, s. 424–450.
- [671] C. D. Goldsmith, J. Chanton, T. Abichou, N. Swan, R. Green, G. Hater, “Methane emissions from 20 landfills across the United States using vertical radial plume mapping”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 62, no. 2, s. 183–197, 2012, <https://doi.org/10.1080/10473289.2011.639480>.
- [672] J. L. Thé, C. L. Thé, M. A. Johnson, “SCREEN View. Screening Air Dispersion Model (SCREEN 3). User’s Guide”, Lakes Environmental Software, Waterloo, Ontario, Canada, 2016, https://www.weblakes.com/products/screen/resources/lakes_screen_view_user_guide.pdf [18.12.2022].

- [673] IPCC, “2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Volume 5: Waste”, <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol5.html> [13.05.2023].
- [674] IPCC, “2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Volume 5: Waste”, 2019, <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2019rf/vol5.html> [13.05.2023].
- [675] “Gospodarka odpadami”, *Biuletyn Informacji Publicznej Samorządu Województwa Śląskiego*, https://bip.slaskie.pl/wojewodztwo/programy_plany_i_strategie_wojewodztwa/gospodarka-odpadami-1.html [13.05.2023].
- [676] S. Krautwurst, K. Gerilowski, J. Borchardt *et al.*, “Quantification of CH₄ coal mining emissions in Upper Silesia by passive airborne remote sensing observations with the Methane Airborne MAPper (MAMAP) instrument during the CO₂ and Methane (CoMet) campaign”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 21, no. 23, s. 17345–17371, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-21-17345-2021>.
- [677] A. Luther, J. Kostinek, R. Kleinschek *et al.*, “Observational constraints on methane emissions from Polish coal mines using a ground-based remote sensing network”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 22, no. 9, s. 5859–5876, 2022, <https://doi.org/10.5194/acp-22-5859-2022>.
- [678] Q. Tu, M. Schneider, F. Hase *et al.*, “Quantifying CH₄ emissions in hard coal mines from TROPOMI and IASI observations using the wind-assigned anomaly method”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 22, no. 15, s. 9747–9765, 2022, <https://doi.org/10.5194/acp-22-9747-2022>.
- [679] J. Swolkień, “Polish underground coal mines as point sources of methane emission to the atmosphere”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 94, article ID 102921, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102921>.
- [680] J. Swolkień, “Utilizing of methane from Polish hard coal mines”, *Journal of Energy and Power Engineering*, vol. 9, no. 2, s. 149–160, 2015, <https://doi.org/10.17265/1934-8975/2015.02.004>.
- [681] J. Swolkień, A. Fix, M. Gałkowski, “Factors influencing the temporal variability of atmospheric methane emissions from Upper Silesia coal mines: a case study from the CoMet mission”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 22, no. 24, s. 16031–16052, 2022, <https://doi.org/10.5194/acp-22-16031-2022>.
- [682] Q. Kleipool, A. Ludewig, L. Babić *et al.*, “Pre-launch calibration results of the TROPOMI payload on-board the Sentinel-5 Precursor satellite”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 11, no. 12, s. 6439–6479, 2018, <https://doi.org/10.5194/amt-11-6439-2018>.
- [683] A. H. van Amerongen, H. Visser, R. J. P. Vink, T. Coppens, R. W. M. Hoogeveen, “Development of immersed diffraction grating for the TROPOMI-SWIR spectrometer”, *Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites XIV*, vol. 7826, article ID 78261D, 2010, <https://doi.org/10.1117/12.869018>.

- [684] R. W. M. Hoogeveen, R. Voors, M. S. Robbins, P. J. J. Tol, T. I. Ivanov, “Characterization results of the TROPOMI Short Wave InfraRed detector”, *Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites XVII*, vol. 8889, article ID 888913, 2013, <https://doi.org/10.1117/12.2028759>.
- [685] A. Rogalski, “HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 10, s. 2267–2336, 2005, <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/10/r01>.
- [686] R. M. van Hees, P. J. J. Tol, S. Cadot *et al.*, “Determination of the TROPOMI-SWIR instrument spectral response function”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 11, no. 7, s. 3917–3933, 2018, <https://doi.org/10.5194/amt-11-3917-2018>.
- [687] R. Voors, J. de Vries, N. C. J. van der Valk *et al.*, “The TROPOMI instrument: first H/W results”, *Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites XVII*, 2013, <https://doi.org/10.1117/12.2028848>.
- [688] J. P. Veefkind, I. Aben, K. McMullan *et al.*, “TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications”, *Remote Sensing of Environment*, vol. 120, s. 70–83, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.09.027>.
- [689] H. Hu, J. Landgraf, R. Detmers *et al.*, “Toward global mapping of methane with TROPOMI: First results and intersatellite comparison to GOSAT”, *Geophysical Research Letters*, vol. 45, no. 8, s. 3682–3689, 2018, <https://doi.org/10.1002/2018gl077259>.
- [690] S. E. Puliafito, L. Berná, A. Lopez-Noreña, R. Pascual, T. Bolaño-Ortiz, “Atmospheric methane emissions for Argentina. Comparison with TROPOMI satellite measurements”, *ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, vol. IV-3/W2-2020, 2020, <https://doi.org/10.5194/isprs-annals-iv-3-w2-2020-107-2020>.
- [691] A. Lorente, T. Borsdorff, A. Burtz *et al.*, “Methane retrieved from TROPOMI: Improvement of the data product and validation of the first 2 years of measurements”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 14, no. 1, s. 665–684, 2021, <https://doi.org/10.5194/amt-14-665-2021>.
- [692] P. Sadavarte, S. Pandey, J. D. Maasakkers *et al.*, “Methane emissions from super-emitting coal mines in Australia quantified using TROPOMI satellite observations”, *Environmental Science & Technology*, vol. 55, no. 24, s. 16573–16580, 2021, <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03976>.
- [693] I. Irakulis-Loitxate, L. Guanter, Y.-N. Liu *et al.*, “Satellite-based survey of extreme methane emissions in the Permian basin”, *Science Advances*, vol. 7, no. 27, 2021, <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf4507>.

- [694] M. Becker, F. Papa, F. Frappart *et al.*, “Satellite-based estimates of surface water dynamics in the Congo River Basin”, *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, vol. 66, s. 196–209, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jag.2017.11.015>.
- [695] M. Buchwitz, O. Schneising, M. Reuter *et al.*, “Satellite-derived methane hotspot emission estimates using a fast data-driven method”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 9, s. 5751–5774, 2017, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5751-2017>.
- [696] J.-F. Gauthier, “Monitoring oil and gas sites for methane leaks using second generation satellites”, w: “Proceedings of the 2020 Latin America Unconventional Resources Technology Conference”, 2020, <https://doi.org/10.15530/urtec-2020-1417>.
- [697] D. J. Varon, J. McKeever, D. Jervis *et al.*, “Satellite discovery of anomalously large methane point sources from oil/gas production”, *Geophysical Research Letters*, vol. 46, no. 22, s. 13507–13516, 2019, <https://doi.org/10.1029/2019gl083798>.
- [698] Royal Netherlands Meteorological Institute KNMI, “Input/output data specification for the TROPOMI L01b data processor”, issue 11.0.0, 2022, <https://sentinel.esa.int/documents/247904/3119978/Sentinel-5P-Level-01B-input-output-data-specification> [10.11.2023].
- [699] C. Frankenberg, U. Platt, T. Wagner, “Iterative maximum a posteriori (IMAP)-DOAS for retrieval of strongly absorbing trace gases: Model studies for CH₄ and CO₂ retrieval from near infrared spectra of SCIAMACHY onboard ENVISAT”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, no. 1, s. 9–22, 2005, <https://doi.org/10.5194/acp-5-9-2005>.
- [700] J. Heymann, H. Bovensmann, M. Buschwitz *et al.*, “SCIAMACHY WFM-DOAS XCO₂: Reduction of scattering related errors”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 5, no. 10, s. 2375–2390, 2012, <https://doi.org/10.5194/amt-5-2375-2012>.
- [701] M. Buchwitz, R. de Beek, S. Noël *et al.*, “Atmospheric carbon gases retrieved from SCIAMACHY by WFM-DOAS: version 0.5 CO and CH₄ and impact of calibration improvements on CO₂ retrieval”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, no. 9, s. 2727–2751, 2006, <https://doi.org/10.5194/acp-6-2727-2006>.
- [702] D. A. Newnham, J. Ballard, “Visible absorption cross sections and integrated absorption intensities of molecular oxygen (O₂ and O₄)”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 103, no. D22, s. 28801–28815, 1998, <https://doi.org/10.1029/98jd02799>.
- [703] O. Schneising, M. Buschwitz, M. Reuter *et al.*, “A scientific algorithm to simultaneously retrieve carbon monoxide and methane from TROPOMI onboard Sentinel-5 Precursor”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 12, no. 12, s. 6771–6802, 2019, <https://doi.org/10.5194/atm-12-6771-2019>.

- [704] V. V. Rozanov, A. V. Rozanov, A. A. Kokhanovsky, J. P. Burrows, “Radiative transfer through terrestrial atmosphere and ocean: Software package SCIATRAN”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 133, s. 13–71, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.07.004>.
- [705] “SCIATRAN”, <https://www.iup.uni-bremen.de/sciatran/> [11.12.2021].
- [706] H. Hu, O. Hasekamp, A. Butz *et al.*, “The operational methane retrieval algorithm for TROPOMI”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, no. 11, s. 5423–5440, 2016, <https://doi.org/10.5194/amt-9-5423-2016>.
- [707] “Methane Vertical Column – Level-2 Processing – Sentinel-5P Technical Guide – Sentinel Online – Sentinel Online”, <https://sentinels.copernicus.eu/web/sentinel/technical-guides/sentinel-5p/level-2/methane-vertical-column> [12.12.2021].
- [708] J. Landgraf, A. Lorente, B. Langerock, M. Kumar Sha, “S5P Mission Performance Centre Methane[L2_ _CH4_ _] Readme” document number no. 2.1 S5P-MPC-SRON-PRF-CH4”, 2021, <https://sentinel.esa.int/documents/247904/3541451/Sentinel-5P-Methane-Product-Readme-File> [12.12.2021].
- [709] Copernicus, “Copernicus Open Access Hub – User Guide”, <https://scihub.copernicus.eu/userguide/> [12.12.2021].
- [710] EarthEngine, “Terms of Service – Google Earth Engine”, <https://earthengine.google.com/terms/> [24.06.2023].
- [711] GoogleMaps, “Dodatkowe warunki korzystania z usług Mapy Google Earth”, https://maps.google.com/help/terms_maps/ [24.06.2023].
- [712] European Environment Agency, “European Industrial Emission Portal”, <https://industry.eea.europa.eu/#home> [20.12.2022].
- [713] Meteoblue, “Archiwum pogodowe Jastrzębie-Zdrój”, https://www.meteoblue.com/pl/pogoda/historyclimate/weatherarchive/jastrz%c4%99bie-zdr%c3%b3j_polska_3097391?fcstlength=1y&year=2021&month=12 [14.12.2021].
- [714] O. Krafft, “A matrix optimization problem”, *Linear Algebra and its Applications*, vol. 51, no. C, s. 137–142, 1983, [https://doi.org/10.1016/0024-3795\(83\)90154-4](https://doi.org/10.1016/0024-3795(83)90154-4).
- [715] I. Pisso, E. Sollum, H. Grythe *et al.*, “The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 10.4”, *Geoscientific Model Development*, vol. 12, no. 12, s. 4955–4997, 2019, <https://doi.org/10.5194/gmd-12-4955-2019>.
- [716] C. D. Groot Zwaafink, S. Henne, R. L. Thompson *et al.*, “Three-dimensional methane distribution simulated with FLEXPART 8-CTM-1.1 constrained with observation data”, *Geoscientific Model Development*, vol. 11, no. 11, s. 4469–4487, 2018, <https://doi.org/10.5194/gmd-11-4469-2018>.
- [717] O. Schneising, M. Buchwitz, M. Reuter, S. Vanselow, H. Bovensmann, J. P. Burrows, “Remote sensing of methane leakage from natural gas and petroleum systems revisited”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 20, no. 15, s. 9169–9182, 2020, <https://doi.org/10.5194/acp-20-9169-2020>.

- [718] M. Buchwitz, M. Reuter, O. Schneising *et al.*, “Copernicus Climate Change Service (C3S) global satellite observations of atmospheric carbon dioxide and methane”, *Advances in Astronautics Science and Technology*, vol. 1 no. 1, s. 57–60, 2018, <https://doi.org/10.1007/s42423-018-0004-6>.
- [719] Y. Yoshida, H. Oshio, Y. Someya *et al.*, “Atmospheric carbon dioxide and methane observations by GOSAT and GOSAT-2”, w: “Optical Sensors and Sensing Congress (ES, FTS, HISE, Sensors)”, article ID FTu2B.4, OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2019, <https://doi.org/10.1364/fts.2019.ftu2b.4>.
- [720] A. Butz, S. Guerlet, O. Hasekamp *et al.*, “Toward accurate CO₂ and CH₄ observations from GOSAT”, *Geophysical Research Letters*, vol. 38, no. 14, article ID L14812, 2011, <https://doi.org/10.1029/2011gl047888>.
- [721] A. Kuze, “Lessons Learned from A-decade Long GOSAT Observations”, Committee on Earth Observation Satellites, CEOS WGClimate, Marrakech, Morocco March, 2019, https://ceos.org/wp-content/uploads/2018/11/4WGClim10_Kuze.pdf [18.12.2022].
- [722] A. Fix, H. Bovensmann, J. M. Necki, A. Kuze, „On the pathway to new greenhouse gas monitoring systems”, w: COP24, United Nations Climate Change Conference, Katowice 2018.
- [723] OpenStreetMap, “Prawa autorskie i licencja”, <https://www.openstreetmap.org/copyright> [24.06.2023].
- [724] “Archiwum pogody – Katowice”, <https://www.pogodowecentrum.pl/archiwum-pogody/szczegoly-miasta/125600-99999> [12.12.2021].
- [725] D. Jervis, J. McKeever, B. O. A. Durak *et al.*, “The GHGSat-D imaging spectrometer”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 14, no. 3, s. 2127–2140, 2021, <https://doi.org/10.5194/amt-14-2127-2021>.
- [726] GHGSat, “World First: Methane Emissions from Opencast Coal Mines Measured From Space”, <https://www.ghgsat.com/en/newsroom/world-first-methane-emissions-from-opencast-coal-mines-measured-from-space/> [23.12.2021].
- [727] D. J. Varon, D. J. Jacob, D. Jervis, J. McKeever, “Quantifying time-averaged methane emissions from individual coal mine vents with GHGSat-D satellite observations”, *Environmental Science & Technology*, vol. 54, no. 16, s. 10246–10253, 2020, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01213>.
- [728] UNECE, “Methane Mondays”, <https://unece.org/sustainable-energy/coal-mine-methane/methane-mondays> [16.04.2022].
- [729] Á. E. Esparza, B. Wight, “Methane Mondays, Aircraft & Satellites”, 2022, <https://unece.org/sites/default/files/2022-02/3.%202022-02-21-UNECE-Methane%20Monday-GHGSat%20slides-AE.pdf> [1.09.2022].

- [730] L. Guanter, I. Irakulis-Loitxate, J. Gorroño *et al.*, “Mapping methane point emissions with the PRISMA spaceborne imaging spectrometer”, *Remote Sensing of Environment*, vol. 265, article ID 112671, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2021.112671>.
- [731] A. K. Thorpe, C. O’Handley, G. D. Emmitt *et al.*, “Improved methane emission estimates using AVIRIS-NG and an Airborne Doppler Wind Lidar”, *Remote Sensing of Environment*, vol. 266, article ID 112681, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2021.112681>.
- [732] J. Borchardt, K. Gerilowski, S. Krauwurst *et al.*, “Detection and quantification of CH₄ plumes using the WFM-DOAS retrieval on AVIRIS-NG hyperspectral data”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 14, no. 2, s. 1267–1291, 2021, <https://doi.org/10.5194/amt-14-1267-2021>.
- [733] A. K. Thorpe, C. Frankenberg, D. R. Thompson *et al.*, “Airborne DOAS retrievals of methane, carbon dioxide, and water vapor concentrations at high spatial resolution: Application to AVIRIS-NG”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 10, no. 10, s. 3833–3850, 2017, <https://doi.org/10.5194/amt-10-3833-2017>.
- [734] ASI, “PRISMA Products Specification Document Issue 2.3 Date 12/03/2020”, https://prisma.asi.it/missionelect/docs/PRISMA%20Product%20Specifications_Is2_3.pdf [18.12.2022].
- [735] D. Cusworth, D. J. Jacob, D. J. Varon *et al.*, “Potential of next-generation imaging spectrometers to detect and quantify methane point sources from space”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussions*, 2019, <https://doi.org/10.5194/amt-2019-202>.
- [736] C. Ruiz-Villena, H. Boesch, R. Parker *et al.*, “Methane point source detection and quantification from high-resolution satellite observations and deep learning methods”, w: *EGU General Assembly 2022*, Vienna, article ID EGU22-11695, 2022, <https://meetingorganizer.copernicus.org/egu22/egu22-11695.html> [19.06.2022].
- [737] J. Zhou, C. Beck, “The big data revolution: Detecting pipeline leaks, encroachments and more using satellites”, *Pipeline Technology Journal*, vol. 3, s. 28–33, 2019, <https://www.satelytics.com/resources/information/pipeline-technology> [26.06.2022].
- [738] EnMAP, “EnMAP Mission overview and applications”, <https://www.enmap.org/> [30.05.2023].
- [739] H. Bovensmann, M. Buchwitz, J. P. Burrows *et al.*, “A remote sensing technique for global monitoring of power plant CO₂ emissions from space and related applications”, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 3, no. 4, s. 781–811, 2010, <https://doi.org/10.5194/amt-3-781-2010>.

- [740] C. Moeller, W. P. Menzel, G. Quinn, “Review of Terra MODIS thermal emissive band radiometric performance evaluation”, w: J. J. Butler, X. Xiong, X. Gu (Eds.), “Earth Observing Systems XIX”, Proceedings of SPIE, vol. 9218, s. 249–263, 2014, <https://doi.org/10.1117/12.2062138>.
- [741] R. M. Houborg, H. Soegaard, “Regional simulation of ecosystem CO₂ and water vapor exchange for agricultural land using NOAA AVHRR and Terra MODIS satellite data. Application to Zealand, Denmark”, *Remote Sensing of Environment*, vol. 93, no. 1–2, s. 150–167, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2004.07.001>.
- [742] A. K. Ayasse, P. E. Dennison, M. Foote *et al.*, “Methane mapping with future satellite imaging spectrometers”, *Remote Sensing*, vol. 11, no. 24, article ID 3054, 2019, <https://doi.org/10.3390/rs11243054>.
- [743] T. G. van Kessel, L. J. Klein, M. Ramachandran, E. J. Zhang, H. Hamann, “Satellite guided mobile wireless methane detection for oil and gas operations”, w: “IEEE World Forum on Internet of Things 2020. Symposium Proceedings”, 2020 IEEE 6th World Forum on Internet of Things (WF-IoT), New Orleans, LA, 2–16 June 2020, <https://doi.org/10.1109/wf-iot48130.2020.9221071>.
- [744] L. Shen, D. Zavala-Araiza, R. Gautam *et al.*, “Unravelling a large methane emission discrepancy in Mexico using satellite observations”, *Remote Sensing of Environment*, vol. 260, article ID 112461, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.rse.2021.112461>.
- [745] S. Pandey, R. Gautam, S. Houweling *et al.*, “Satellite observations reveal extreme methane leakage from a natural gas well blowout”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 116, no. 52, s. 26376–26381, 2019, <https://doi.org/10.1073/pnas.1908712116>.
- [746] D. H. Cusworth, D. J. Jacob, J.-X. Sheng *et al.*, “Detecting high-emitting methane sources in oil/gas fields using satellite observations”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 23, s. 16885–16896, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-16885-2018>.
- [747] G. Plant, E. A. Kort, C. Sweeney, “Urban methane emission estimates based on aircraft and satellite observations”, w: “Optical Sensors and Sensing Congress”, OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020), paper JM2F.4, <https://doi.org/10.1364/ais.2020.jm2f.4>.
- [748] M. Buchwitz, M. Reuter, H. Bovensmann *et al.*, “Carbon monitoring satellite (CarbonSat): assessment of scattering related atmospheric CO₂ and CH₄ retrieval errors and first results on implications for inferring city CO₂ emissions”, *Atmospheric Measurement Techniques: Discussion*, vol. 2013, no. 6, s. 4769–7850, 2013, <https://doi.org/10.5194/amtd-6-4769-2013>.
- [749] J.-X. Sheng, D. J. Jacob, A. J. Turner *et al.*, “2010–2016 methane trends over Canada, the United States, and Mexico observed by the GOSAT satellite: Contributions from different source sectors”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 16, s. 12257–12267, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-12257-2018>.

- [750] P. Bergamaschi, C. Frankenberg, J. F. Meirink *et al.*, “Inverse modeling of global and regional CH₄ emissions using SCIAMACHY satellite retrievals”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 114, no. D22, article ID D22301, 2009, <https://doi.org/10.1029/2009jd012287>.
- [751] C. Wilson, M. P. Chipperfield, M. Gloor *et al.*, “Large and increasing methane emissions from Eastern Amazonia derived from satellite data, 2010–2018”, *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions*, s. 1–38, 2020, <https://doi.org/10.5194/acp-2020-1136>.
- [752] A. J. Turner, D. J. Jacob, K. J. Wecht *et al.*, “Estimating global and North American methane emissions with high spatial resolution using GOSAT satellite data”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 12, s. 7049–7069, 2015, <https://doi.org/10.5194/acp-15-7049-2015>.
- [753] K. M. Janssens-Maenhout, G. Crippa, M. Guizzardi *et al.*, “Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries: EDGAR’s Global Fossil CO₂ Emissions from 1990 to 2016 (EDGARv4.3.2_FT2016 dataset)”, 2017, <https://data.jrc.ec.europa.eu/collection/EDGAR> [18.12.2022].
- [754] Marcogaz, “Venting and Flaring on Mid and Downstream Gas Infrastructures Technical Recommendations Based on Best Practices Applied by European Gas Operators”, 2021, www.marcogaz.org [23.01.2023].
- [755] Marcogaz, “Assessment of Methane Emissions for Gas Transmission and Distribution System Operators”, 2019, <https://www.marcogaz.org/publications/assessment-of-methane-emissions-for-gas-transmission-distribution-system-operators/> [18.12.2022].
- [756] E. Yee, “Probability law of concentration in plumes dispersing in an urban area”, *Environmental Fluid Mechanics*, vol. 9, no. 4, s. 389–407, 2009, <https://doi.org/10.1007/s10652-008-9113-4>.
- [757] B. K. Fritz, B. W. Shaw, C. B. Parnell, “Influence of meteorological time frame and variation on horizontal dispersion coefficients in Gaussian dispersion modeling”, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, vol. 48, no. 3, s. 1185–1196, 2005, <https://doi.org/10.13031/2013.18501>.
- [758] P. Kumar, S. K. Singh, P. Ngae, A. A. Feiz, G. Turbelin, “Assessment of a CFD model for short-range plume dispersion: Applications to the Fusion Field Trial 2007 (FFT-07) diffusion experiment”, *Atmospheric Research*, vol. 197, s. 84–93, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.06.025>.
- [759] G. C. Efthimiou, E. Berbekar, F. Harms, J. G. Bartzis, B. Leidl, “Prediction of high concentrations and concentration distribution of a continuous point source release in a semi-idealized urban canopy using CFD-RANS modeling”, *Atmospheric Environment*, vol. 100, s. 48–56, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.040>.

- [760] M. Stanisavljevic, J. Necki, M. Zimnoch, L. Chmura, M. Galkowski, W. Wolkowicz, P. Lakomic, “Bottom-up methane budget estimation from the sources over Upper Silesian Coal Basin”, *Geophysical Research Abstracts*, vol. 20, article ID EGU2018-14798, 2018, <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2018/EGU2018-14798.pdf> [19.09.2019].
- [761] J. Necki, J. Bartyzel, M. Kud, P. Jagoda, G. Florczyk, J. Swolkien, W. Wolkowicz, “Why Silesian cities are breathing with methane? – Results of JSUN-CH4 project”, *Geophysical Research Abstracts*, vol. 21, article ID EGU2019-9725, 2019, <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2019/EGU2019-9725.pdf> [19.09.2019].
- [762] J. Necki, M. Zimnoch, A. Jasek, L. Chmura, M. Galkowski, W. Wolkowicz, “Characterisation of methane isotope composition over the Silesian Coal Basin, Poland”, *Geophysical Research Abstracts*, vol. 19, article ID EGU2017-14499, 2017, <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2017/EGU2017-14499.pdf> [19.09.2019].

Tabela 2.3

Wyniki kalibracji dziesięciu wzorców wykonanych przez dwanaście instrumentów (analizatorów) podczas interkalibracji w trakcie projektu ROMEO
(dane uzyskano z raportu projektu ROMEO)

Grupa	Analizator	Model	Wzorzec									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Univeristy of Groningen	Picarro	2401	b.d.	b.d.	25,47	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
TNO	Picarro	4302	b.d.	5,055	25,321	1,869	6,290	27,406	117,720	b.d.	9,602	52,584
TNO	Picarro	2401	b.d.	5,062	25,824	1,874	6,307	27,664	118,175	b.d.	9,607	53,548
Utrecht University	Picarro	2301	b.d.	5,0493	25,4514	1,8727	b.d.	27,577	b.d.	1,978	b.d.	53,244
AGH	Picarro	2201-i	2,1314	5,077	b.d.	1,8789	6,324	27,518	b.d.	1,9879	9,639	53,42
Heidelberg University	Picarro	1301	2,132	5,076	25,41	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Heidelberg University	Picarro	2201-i	2,148	5,1039	25,5495	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Heidelberg University	LI-COR	7810	2,124	5,064	25,349	1,876	6,311	27,447	117,532	1,984	9,633	52,642
Lundt University	LGR	M-GGA-918	2,124	4,144	18,641	1,970	5,024	20,788	88,759	2,027	7,380	38,757
AGH	LGR	M-GGA-918	2,145	5,061	26,179	1,870	6,254	27,630	b.d.	1,996	9,427	50,70
Royal Holloway University of London	LGR	M-GGA-918	b.d.	b.d.	b.d.	1,8085	7,763	32,890	122,871	b.d.	b.d.	b.d.
TNO	Aerodyne	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1,8806	6,301	27,357	113,076	b.d.	b.d.	b.d.

[powrót do tekstu](#)



e-ISBN 978-83-67427-73-9
ISBN 978-83-67427-72-2



9 788367 427722