

# Kemija aerosola u atmosferi iznad morske površine

---

**Drempetić, Lucija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:474045>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Lucija Drempetić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **KEMIJA AEROSOLA U ATMOSFERI IZNAD MORSKE POVRŠINE**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Neposredni voditelj rada: dr. sc. Katarina Lisac

Zagreb, 2021. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

7. kolovoza 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

24. rujna 2021.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. SASTAV I SVOJSTVA AEROSOLA U ATMOSFERI IZNAD MORSKE POVRŠINE .....	2
2.1. Interakcije aerosola u atmosferi iznad morske površine s reaktivnim plinovima .....	6
2.2. Stupanj miješanja aerosola u atmosferi iznad morske površine .....	9
2.3. Promjene u aerosolima u atmosferi iznad morske površine tijekom cvjetanja mora .....	12
2.4. Hlapljivost aerosola u atmosferi iznad morske površine.....	15
2.5. Higroskopnost aerosola u atmosferi iznad morske površine .....	16
2.6. Nastajanje kondenzacijskih jezgara oblaka i čestica nukleacije leda .....	17
2.7. Površinska napetost kod nastanka kapljica oblaka iz aerosola u atmosferi iznad morske površine.....	18
§ 3. UTJECAJ PRIRODNIH POJAVA NA SASTAV I SVOJSTVA AEROSOLA U ATMOSFERI IZNAD MORSKE POVRŠINE .....	19
3.1. Utjecaj temperature i vjetra.....	19
3.2. Utjecaj kiše.....	22
§ 4. ZAKLJUČAK .....	24
§ 5. LITERATURNI IZVORI.....	XXV



## § Sažetak

Aerosoli u atmosferi iznad morske površine (AMP) predstavljaju jedan od najvećih izvora čestica aerosola u atmosferi, a nastaju lomljenjem valova koje uzrokuje vjetar. Tako nastali aerosoli dugo su se smatrali jednostavnom mješavinom natrijeva klorida i vode, no različita istraživanja pokazala su da su čestice AMP-a djelomično i organskog sastava i da se međusobno razlikuju ovisno o biološkoj raznolikosti područja iz kojeg potječu. Glavninu organskih tvari koje su razlučene tijekom istraživanja čine otopljeni organski ugljik, čestice organskog ugljika te površinski aktivne tvari.

Kemijski sastav čestica aerosola u atmosferi iznad morske površine određuje stalna promjena kemijskog sastava oceana koju uzrokuju različiti biološki procesi te heterotrofne bakterije koje utječu na vrste i relativne količine organskih tvari koje se prenose iz oceana u atmosferu. Upravo se zbog tih faktora stvara populacija čestica AMP-a različitog sastava, morfologije i reaktivnosti.

U nedavnim su istraživanjima čestice AMP-a utvrđene kao izvor kondenzacijskih jezgara oblaka i čestica nukleacije leda te na taj način mogu izravno utjecati na svojstva oblaka i klimu. Uz to, na klimu utječu i druga svojstva AMP-ova poput higroskopnosti, površinske napetosti te interakcija AMP-ova s reaktivnim plinovima. No, neki klimatski čimbenici utječu na proizvodnju aerosola – temperatura i vjetar imaju pozitivan, dok kiša ima negativni utjecaj na nastajanje AMP-a. Saznanja o tome na koji način čestice AMP-a utječu na okoliš dobivena su laboratorijskim istraživanjima pod kontroliranim uvjetima. Za tu je svrhu načinjen sustav u kojem su se mogli simulirati fizički, biološki i kemijski faktori kakvi se nalaze na granici ocean-zrak u prirodi te se ispitivalo kako mikroba petlja na površini oceana utječe na klimatski značajna svojstva AMP-a.

## § 1. UVOD

Oceani, atmosfera i oblaci međusobno su povezani izmjenjivanjem kemijskih vrsta. Jedna od vrsta koja se izmjenjuje jesu aerosoli u atmosferi iznad morske površine (AMP), odnosno *sea spray aerosol* (SSA) kojima je jedan od glavnih izvora ocean.<sup>1,2</sup>

Aerosoli u atmosferi iznad morske površine proizvode se na površini mora sudaranjem valova koji nastaju djelovanjem vjetrova i mogu se naći raspršeni u gornjoj troposferi gdje se mogu ponašati kao jezgre kapljica oblaka ili jezgre kristala leda čime se povećava albedo oblaka iznad oceana. Na taj način dolazi do smanjenja zagrijavanja Zemlje koje uzrokuje djelovanje stakleničkih plinova, a raspršujući svjetlost utječu na ukupno Sunčevo zračenje. Čestice AMP-a utječu na svojstva oblaka zbog čega mogu regulirati kemiju atmosfere i klimu, stoga se smatra da se oceani zbog procesa izmjene između njih i atmosfere ponašaju kao planetarni termostat.  
1, 2, 4

Aerosoli u atmosferi iznad morske površine čine najveći dio prirodnih aerosola i glavni su čestični materijal koji izlazi izravno iz oceana, a istraživanja su pokazala da se većina tih čestica nalazi u tzv. morskom graničnom sloju (*marine boundary layer*, MBL). Zadnjih nekoliko desetljeća brojna istraživanja pokazala su da su AMP-ovi puno kompleksniji od morske soli. Pojedinačne čestice AMP-a proizvode se biološkim i fizikalnim procesima na površini oceana gdje se nalaze raznolike biološke vrste uključujući proteine, enzime, bakterije, viruse te brojne organske spojeve poput masnih kiselina i šećera. Kako bi se bolje razumjela biogeokemijska povezanost između atmosfere i oceana važno je poboljšati razumijevanje procesa koji uvjetuju i kontroliraju stvaranje AMP-ova i dokučiti koji od njih utječu na kemiju tih čestica te kako se ona odražava na regulaciju atmosferske kemije i klime.<sup>1-4</sup>



## § 2. SASTAV I SVOJSTVA AEROSOLA U ATMOSFERI IZNAD MORSKE POVRŠINE

Lomljenje valova koje uzrokuje vjetar stvara čestice aerosola u atmosferi iznad morske površine koje predstavljaju jedan od najvećih izvora čestica aerosola u atmosferi. Aerosoli u atmosferi iznad morske površine dugo su se smatrali jednostavnom mješavinom soli i vode. No, pokazalo se da su faktori rasta nascentnih AMP-ova različiti od onih obične morske soli što je jasan pokazatelj da se ti aerosoli ne sastoje samo od natrijeva klorida. Različita istraživanja pokazala su da su čestice AMP-a međusobno varijabilne, složene i uglavnom organskog sastava koji ovisi o području iz kojeg dolaze i raznolikosti biljnih i životinjskih vrsta s tog područja, odnosno o mikrosloju morske površine iz kojeg potječu.<sup>1</sup>

Značajan udio mase aerosola u atmosferi iznad morske površine čini u vodi netopljiv organski ugljik, a zbog malog unosa vode u usporedbi s anorganskim solima i njihovog potencijala da promijene heterogenu reaktivnost privukle su pažnju znanstvenika. AMP-ovi nedavno su identificirani kao jedinstveni izvor čestica nukleacije leda (*ice nucleating particles*, IN) i kondenzacijskih jezgara oblaka (*cloud condensation nuclei*, CCN). Kondenzacijske jezgre oblaka čestice su na kojima se kondenzira vodena para i potom stvaraju kapljice oblaka. Kao takvi, AMP-ovi imaju značajan utjecaj na ravnotežu Zemljinog zračenja i na klimu raspršujući svjetlost i utječući na svojstva oblaka. Budući da je više od pola Zemlje prekriveno oceanima važno je razumjeti čimbenike koji utječu na formiranje CCN i IN, higroskopnost AMP-ova, njihovu interakciju s reaktivnim plinovima te površinsku napetost kako bi se mogao predvidjeti utjecaj aerosola na modeliranje klime (slika 1.).<sup>1-4</sup>

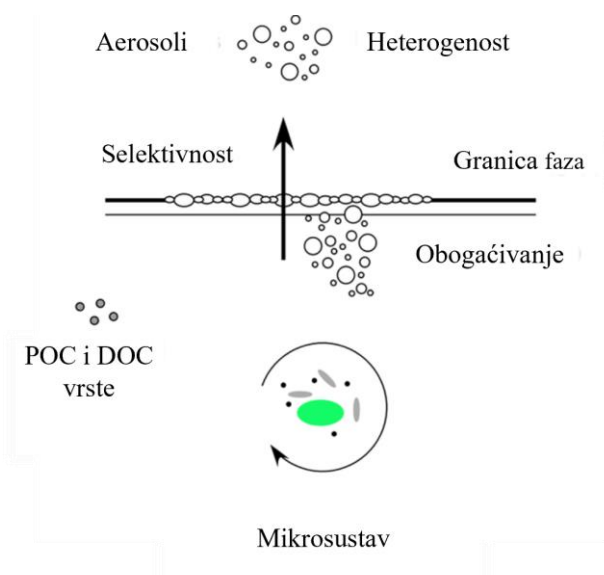


**Slika 1.** Regulacija atmosferske kemije i klime pomoću aerosola u atmosferi iznad morske površine.<sup>2</sup>

U mikrosloju morske površine nalaze se fitoplanktoni, odnosno mikroskopske biljke i fotosintetske cijanobakterije koje čine izvor prehrane morskim bakterijama. Razgradnjom fitoplanktona nastaju organske molekule koje mogu ostati u oceanima tisućljećima, ali izložene Sunčevom zračenju mogu se iz njega ukloniti kroz manje od dvije godine. Heterotrofne bakterije imaju glavnu ulogu u pretvaranju organskih tvari koje stvaraju fitoplanktoni u razgrađene produkte koji se učinkovitije prenose iz oceana u atmosferu. Bakterije iz oceana mogu razlagati i virusi i abiotički čimbenici te na taj način pridonijeti proizvodnji organskih spojeva. Stoga se smanjenjem količine virusa povećava količina fitoplanktona u oceanima, što utječe na kemijski sastav njegove površine. Budući da su biološki procesi na površini oceana vrlo složeni i faktori koji utječu na proizvodnju čestica AMP-a slabo istraženi, tek se treba saznati kakav točno učinak imaju na okoliš.<sup>1-2</sup>

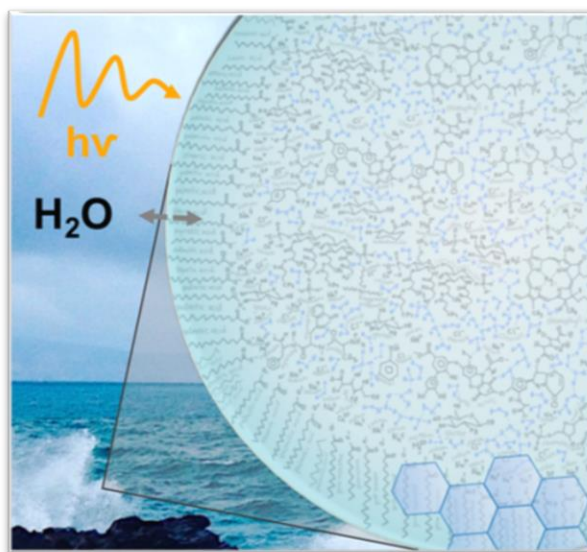
Istraživanja su pokazala da se rast čestica aerosola u atmosferi iznad morske površine smanjuje tijekom cvjetanja mora jer tada dolazi do naglog rasta fitoplanktona čime se povećava koncentracija površinski aktivnih vrsta poput dugolančanih masnih kiselina i polisaharida koji su znatno manje higroskopni od monosaharida. Glavnina molekula razlučenih tijekom istraživanja uključuju: otopljeni organski ugljik (*dissolved organic carbon*, DOC), čestice organskog ugljika (*particulate organic carbon*, POC) i površinski aktivne tvari. Lomljenjem valova mjhurići zraka unose se u oceane i uklanjaju organske tvari izdižući se na površinu. Prilikom pucanja tih mjhurića na granici ocean-zrak oslobađa se smjesa organskih tvari i anorganskih soli te se stvara AMP. „Mikrosustav“ koji opisuje dinamičke procese mikrobnih

ekosustava i međuodnose između otopljenog organskog ugljika, čestica organskog ugljika i biološkog materijala koji utječu na sastav AMP-ova prikazan je na slici 2.<sup>1, 5</sup>



**Slika 2.** Dijagram temeljnih procesa koji se odvijaju kod proizvodnje aerosola u atmosferi iznad morske površine.<sup>5</sup>

Čestice organskog uljika uključuju izvanstanične polimerne tvari (*extracellular polymeric substances*, ESP) i organski otpad koji zaostaje nakon smrti stanica i mnogo su veće od čestice otopljenog organskog ugljika te se zbog razlike u veličini čestice POC mogu odvojiti od čestica DOC (koristeći filter od 0,45  $\mu\text{m}$ ). Najveća koncentracija POC i DOC vrsta nalazi se u česticama AMP-a mikrometarskih dimenzija, a najveća koncentracija površinski aktivnih tvari nalazi se u česticama AMP-a submikrometarskih dimenzija. DOC vrste organske su tvari koje sadrže kisik, a sastoje se od jednostavnih šećera, huminske kiseline i aminokiselina, dok površinski aktivne tvari pronađene unutar čestica AMP-a uključuju masne kiseline, glikolipide i amfipatske molekule poput lipaza (slika 3.).<sup>1</sup>



**Slika 3.** Prikaz tipičnog aerosola u atmosferi iznad morske površine.<sup>1</sup>

Prethodna su istraživanja pretpostavljala da bi razina klorofila trebala biti povezana s relativnim organskim sadržajem nascentnih čestica AMP-a jer je klorofil uobičajen pokazatelj za obilje fitoplanktona. No, neka istraživanja nisu uočila povezanost. Stoga je predloženo da se ta neslaganja mogu objasniti uzimajući u obzir utjecaj koncentracije i heterotrofnih bakterija i fitoplanktona. Nedavno su priloženi i dokazi da preradom virusa i bakterija u oceanima dolazi do promjena u sastavu novonastalih čestica AMP-a tijekom cvjetanja mora. U procesima mikrobne petlje dolazi do promjena u sastavu i miješanju čestica AMP-a koje uključuju povećanje udjela netopivih organskih vrsta. Kemijski sastav čestica AMP-a uvjetuje i kontinuirana promjena kemijskog sastava oceana koju kontroliraju razni biološki procesi i heterotrofne bakterije koje kontroliraju vrste i relativne količine organskog materijala koji se prenosi iz morske vode u atmosferu te se zbog tih faktora stvara populacija čestica AMP-a različitog sastava, morfologije i reaktivnosti.<sup>2</sup>

Kako bi se moglo razumjeti kakav utjecaj na okoliš imaju čestice AMP-a, morali su se izolirati fizički, biološki i kemijski faktori koji kontroliraju fiziokemijsku složenost tih čestica i promatrati pod kontroliranim uvjetima u laboratoriju. Za izučavanje kemijske složenosti prirodnih aerosola u atmosferi iznad morske površine u laboratoriju, načinjen je „mezosustav“ u kojem su se mogli simulirati i prilagođavati stvarni, prirodni uvjeti na granici ocean-zrak te se ispitalo kako mikrobna petlja na površini oceana utječe na klimatski značajna svojstva čestica AMP-a.<sup>1,4,5</sup>

## 2.1. Interakcije aerosola u atmosferi iznad morske površine s reaktivnim plinovima

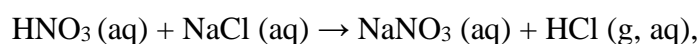
Aerosoli u atmosferi iznad morske površine ne sastoje se samo od anorganskih soli, nego i od biološki proizvedenih organskih vrsta što su potvrdila brojna istraživanja. Njihov kemijski sastav kontrolira interakciju s reaktivnim plinovima i s ostatkom okoliša. Heterogene kemijske reakcije i procesi dozrijevanja mogu promijeniti kemijski sastav i svojstva nascentnih čestica aerosola u atmosferi iznad morske površine te kao rezultat promijeniti i klimatska svojstva aerosolnih čestica. Također, i biološki proizvedeni hlapljivi organski spojevi koji mogu difundirati u atmosferu u obliku plinovitih vrsta mogu djelovati kao prekursori aerosola te utjecati na rast i sastav čestica AMP-a.<sup>2</sup>

Omjer organskih i anorganskih tvari unutar pojedinih čestica AMP-a varira ovisno o veličini čestice (maseni udio organskog ugljika u pojedinoj čestici može biti do 80 %). Većina čestica AMP-a supermikrometarskih dimenzija uglavnom se sastoji od morske soli, odnosno sadrži ione  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$ , ali analizom pojedinih čestica otkriveno je da se smanjenjem promjera čestica AMP-a do submikrometarskih dimenzija one obogaćuju organskim vrstama. Budući da je relativna koncentracija organskih tvari  $60 - 90 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , a anorganskih soli veća od  $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ , visoki relativni udio organskih tvari u česticama AMP-a pokazuje da se prijenos organskih vrsta iz oceana u čestice AMP-a odvija kroz selektivne procese. Istraživanjima je pokazano da je značajan udio organskih tvari u česticama AMP-a submikrometarskih dimenzija netopivo u vodi, ali i da ionsko-organske interakcije potiču promjene u molekularnom sastavu na granici ocean-zrak što predlaže da su topljivost, interakcije s ionima te površinska napetost organskih tvari iz mora važne u definiranju selektivnog obogaćivanja čestica AMP-a njima. U česticama AMP-a supermikrometarskih dimenzija organska se frakcija sastoji ponajviše od vrsta bogatih kisikom, poput polisaharida i proteina, dok u česticama AMP-a submikrometarskih dimenzija dominiraju vrste bogate alifatima, kao što su alkani i lipidi te se manje čestice obogaćene organskim vrstama selektivno obogaćuju ionima kalcija,  $\text{Ca}^{2+}$ . Ispitivanjem funkcionalnih skupina pojedinačnih čestica AMP-a potvrđena je velika varijabilnost od čestice do čestice unutar populacije AMP-a koja može bitno utjecati na stvaranje oblaka iz takvih čestica, ali to trenutno nije uračunato ni u jednom atmosferskom ili klimatskom modelu.<sup>2</sup>

Učinkovitost unosa određenih plinova u čestice AMP-a i njihove reakcije s česticama AMP-a određene su kemijskim sastavom površina čestica, kao što je prikazano na slici 4., ali

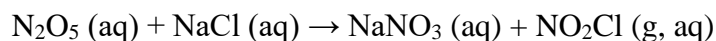
pokretači takvih kemijskih promjena nisu uvijek jasni. Istraživanja su pokazala da kationi poput  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  mogu povećati udio organskih vrsta na površini čestica AMP-a, što ukazuje da na površinama tih čestica dolazi do gušćeg pakiranja organskih molekula, što utječe na njihovu reaktivnost na granici faza. Na primjer, dokazano je da uređene organske molekule koje na površini čestica AMP-a sačinjavaju debeli organski film narušavaju unos dušikova(V) oksida,  $N_2O_5$  iz atmosfere u čestice aerosola, dok one koje su rjeđe pakirane imaju manji učinak na unos tog plina koji se u atmosferi nalazi u tragovima, a važan je u kruženju ozona te  $NO_x$  vrsta. Važno je napomenuti da se koeficijent unosa dušikova(V) oksida u čestice AMP-a ispitan iz prirodnih uzoraka morske vode iz Atlantskog i Tihog oceana ne razlikuje značajno od koeficijenta unosa tog plina u jednostavne laboratorijski generirane čestice natrijeva klorida dobivene kontroliranim repliciranjem cvjetanja mora poznavajući poznate reprezentativne organske vrste karakteristične za svaku fazu cvjetanja. Time se može zaključiti ili da se organske vrste labavo pakiraju na površini čestica AMP-a ili da su organske vrste dobro izmiješane, odnosno prisutne u dovoljno niskim koncentracijama da ne bi došlo do utjecaja na unos dušikova(V) oksida u čestice AMP-a. Oboje značajno utječe na razumijevanje kako kemijske promjene u česticama AMP-a diktiraju svojstva klime, odnosno heterogenu reaktivnost, higroskopnost i interakciju sa Sunčevim zračenjem.<sup>2</sup>

Istraživanja heterogenog unosa plinova u čestice AMP-a tijekom pojačane mikrobne aktivnosti otkrila su da je dušična kiselina,  $HNO_3$  koja nastaje reakcijom dušikovih oksida,  $NO_x$  ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ ) s vodenom parom iz atmosfere vrlo reaktivna i prolazi kroz niz kemijskih reakcija s određenim organskim vrstama – a zbog različitog kemijskog sastava pojedine čestice AMP-a unutar populacije nastaju raznoliki produkti. Isprva se smatralo da je reakcija dušične kiseline s česticom AMP-a jednostavna reakcija  $HNO_3$  s  $NaCl$ :



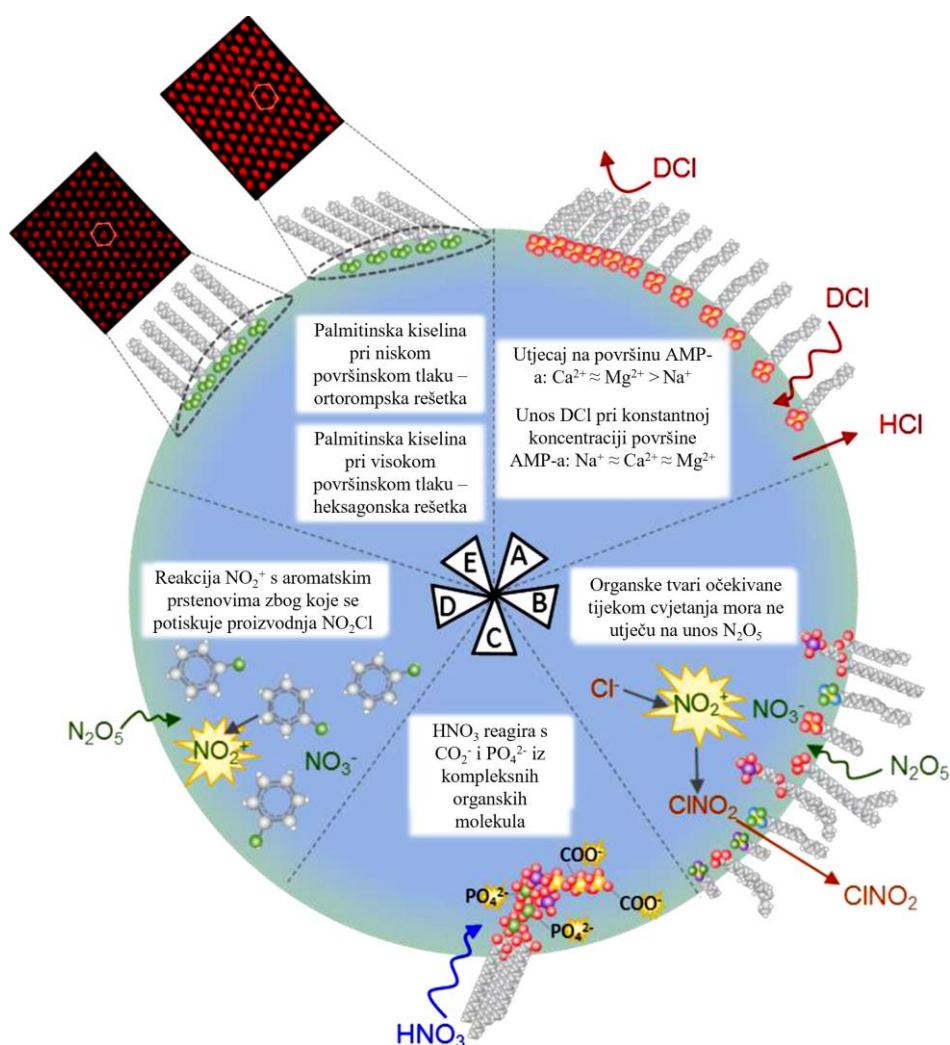
ali ispostavilo se da se prinos ove reakcije u prisutnosti organskih biomolekula koje sadrže fosfat i karboksilatnu funkcijsku skupinu povećava. Pretpostavlja se da je povećani prinos ove reakcije posljedica reakcije  $HNO_3$  s funkcijskim skupinama na tim biomolekulama. Ovim se istraživanjem promijenila paradigma da su aerosoli u atmosferi iznad morske površine jednostavna smjesa anorganskih soli jer je otkriven dotada neprepoznat reakcijski put koji se odvija u atmosferi – nitriranje čestica AMP-a kojim je dokučeno da one sadrže i organske vrste.<sup>2</sup>

Slično tome, otkriveno je da reakcijom dušikova(V) oksida,  $N_2O_5$  s aromatskim vrstama poput onih koje se nalaze u proteinima u česticama AMP-a nastaje plinoviti produkt nitronijev klorid,  $NO_2Cl$ , ali u manjoj količini od očekivane:



To je otkriće pripisano još jednom dotad nepoznatom reakcijskom putu u atmosferi – reakciji nitronijevog kationa,  $NO_2^+$  s aromatskim prstenovima u proteinima ili huminskim kiselinama zbog koje se potiskuje proizvodnja  $NO_2Cl$ .<sup>2</sup>

Usprkos svim ovim saznanjima tek je potrebno utvrditi što utječe više na sastav i svojstva čestica AMP-a – kemija morske vode ili sekundarni procesi, te koje od toga u konačnici najviše utječe na klimu.<sup>2</sup>



Slika 4. Kemija aerosola u atmosferi iznad morske površine na molekularnoj razini.<sup>2</sup>

## 2.2. Stupanj miješanja aerosola u atmosferi iznad morske površine

Čestice aerosola u atmosferi iznad morske površine mogu se podijeliti u četiri različite vrste: (1) morska sol (SS), (2) čestice s karakterističnom jezgrom morske soli koja se uglavnom sastoji od natrijeva klorida i organskog ugljika (OC) te sloja  $Mg^{2+}$  iona (SS–OC), (3) čestice koje se sastoje od organskog ugljika koji je homogenije pomiješan s kationima i anionima, izuzev klorida te (4) biološke čestice (Bio).<sup>3-4</sup>

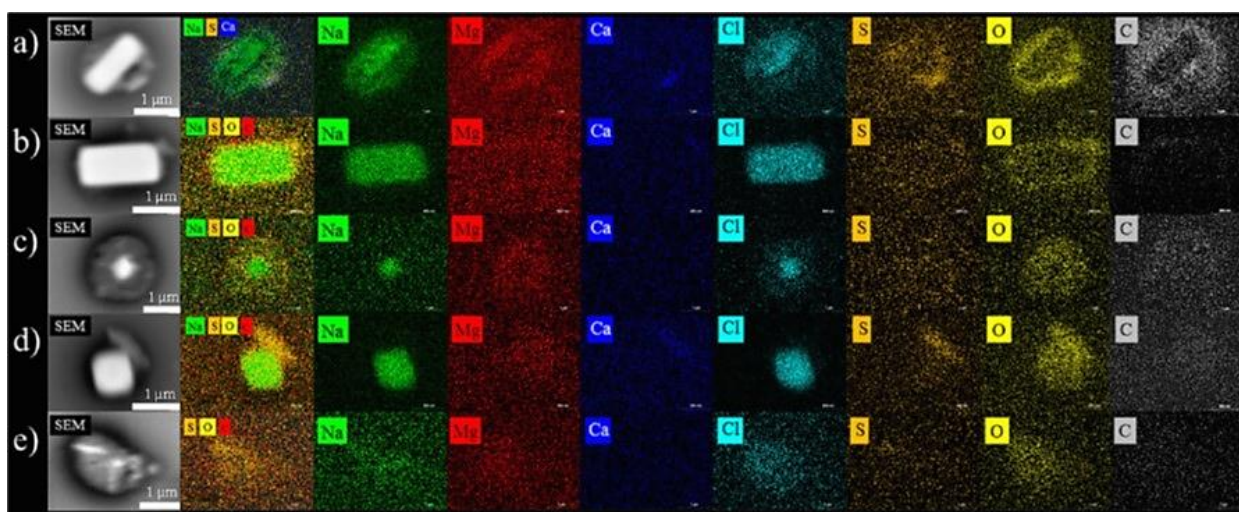
Budući da većina istraživanja samo kvalitativno opisuju različite vrste, bitan korak u razumijevanju svojstava čestica AMP-a u cijelom rasponu veličina (do 30 nm) mora uključiti dodatnu kvantitativnu analizu relativnog doprinosa različitih stupnjeva miješanja čestica AMP-a. Važan čimbenik koji određuje stanje miješanja čestica AMP-a je sastav morske vode. Čestice AMP-a nastale iz morske vode u kojoj je koncentracija ukupnog organskog ugljika i bioloških vrsta mala razlikuju se od onih nastalih iz morske vode u kojoj je ta koncentracija veća. Drugi važan čimbenik je veličina čestica AMP-a. U rasponu veličina od 50 do 150 nm ispitivanja su pokazala da više od 75% ukupne mase čestica AMP-a čine organske vrste, dok je velika čestica AMP-a veličina iznad 1  $\mu m$  smjesa soli i organskog materijala.<sup>3</sup>

SS–OC čestice različitih su veličina, sastava, morfologija i raspodjele elemenata unutar svake čestice. Ovaj tip čestica dominira u rasponu veličina od 200 nm do 1  $\mu m$ . Dodatkom biološkog materijala u morsku vodu dolazi do promjena u morfologiji čestica i kristalizaciji zbog povećanja organskog sadržaja unutar SS–OC čestica, ali i dalje ostaje određena neizvjesnost u stupnju miješanja anorganskih i organskih vrsta unutar pojedinih čestica AMP-a. SS–OC i SS čestice karakteriziraju anorganske komponente morske vode (Na, Cl, Mg, K), a SS–OC čestice sadrže i volumni udio organske tvari do 40%. SS i biološke čestice dominiraju u rasponu veličina do 3  $\mu m$ , dok čestice OC dominiraju česticama veličina manjih od 200 nm. Takve OC čestice sadrže ione kalcija i magnezija za koje je karakteristično da tvore komplekse s organskim ligandima, dok se za Bio čestice smatra da se sastoje od cjelovitih ili fragmentiranih bakterijskih stanica koje sadrže fosfat, organski dušik i magnezij. Poput OC čestica mogu tvoriti kompleksne vrste, ali Bio čestice tvore kelate s prijelaznim metalima i na taj način mogu imati važnu ulogu u atmosferskoj kemiji i klimatskim učincima čestica AMP-a.<sup>5</sup>

Slika 5. prikazuje SEM slike dobivene skenirajućom elektronskom mikroskopijom i EDX elementarne mape dobivene elektronskom mikroskopijom tamnog polja reprezentativnih čestica u rasponu veličina od 1 do 10  $\mu m$ . Korištenjem EDX elementarnih mapa omogućeno je mapiranje elemenata koristeći atomski postotak signala pojedinih elemenata što daje

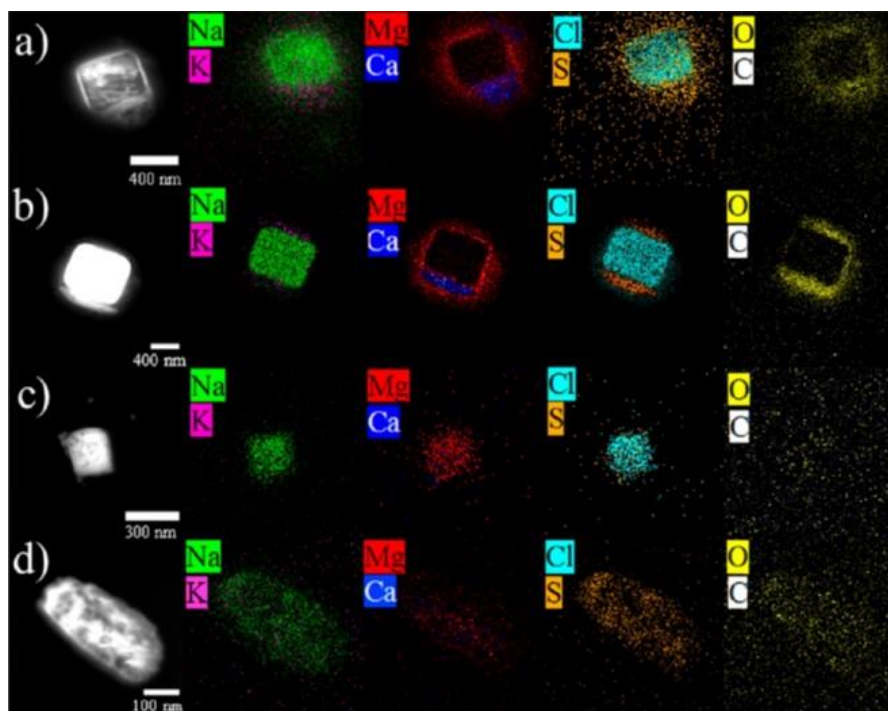


mogućnost karakteriziranja raspodjele tih elemenata unutar svake čestice. Na slici 5. (a) prikazana je tipičnu SS–OC čestica koja sadrži jezgru NaCl i prsten OC, kao što je i vidljivo na C i O elementarnim mapama te područje s lokaliziranom raspodjelom kalcija i sumpora. Takva je raspodjela karakteristična za čestice AMP-a koje su prošle eflorescenciju, odnosno izgubile molekule kristalizacijske vode. Do takve raspodjele dolazi zbog taloženja netopivih komponenti (čestice OC) dok čestica dehidrira, nakon čega slijedi kristalizacija slabo topljivih vrsta (najčešće sulfata) pa kristalizacija najzastupljenije vrste – natrijeva klorida, NaCl. OC prsten sadrži najhigroskopijske tvari, poput magnezijeva klorida,  $MgCl_2$  i  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  i tvori amorfni prsten oko kristala NaCl u svim opaženim uvjetima. Debljina OC prstena i količina prisutnih čestica OC variraju u različitim SS–OC česticama. Neke čestice imaju vrlo tanak, dok druge imaju deblji OC prsten, što je vidljivo na slici 5. (c). Također varira i količina sumpora u takvim česticama, od manje od 1% do 13%, što se vidi na slici 5. (a) kao izolirano područje u kojemu je vidljiv sumpor (najvjerojatnije u obliku sulfata), dok se na slici 5. (d) vidi jasna linija Ca – S (također najvjerojatnije u obliku sulfata). Moguće je i da su u nekim česticama svi prisutni elementi homogeno raspoređeni po čestici što je vidljivo na slici 5. (e). Uočene varijacije u količini prisutnih čestica OC u SS–OC česticama imaju važan utjecaj na to kako će te čestice uzimati vodu i prolaziti kroz heterogene reakcije.<sup>3</sup>



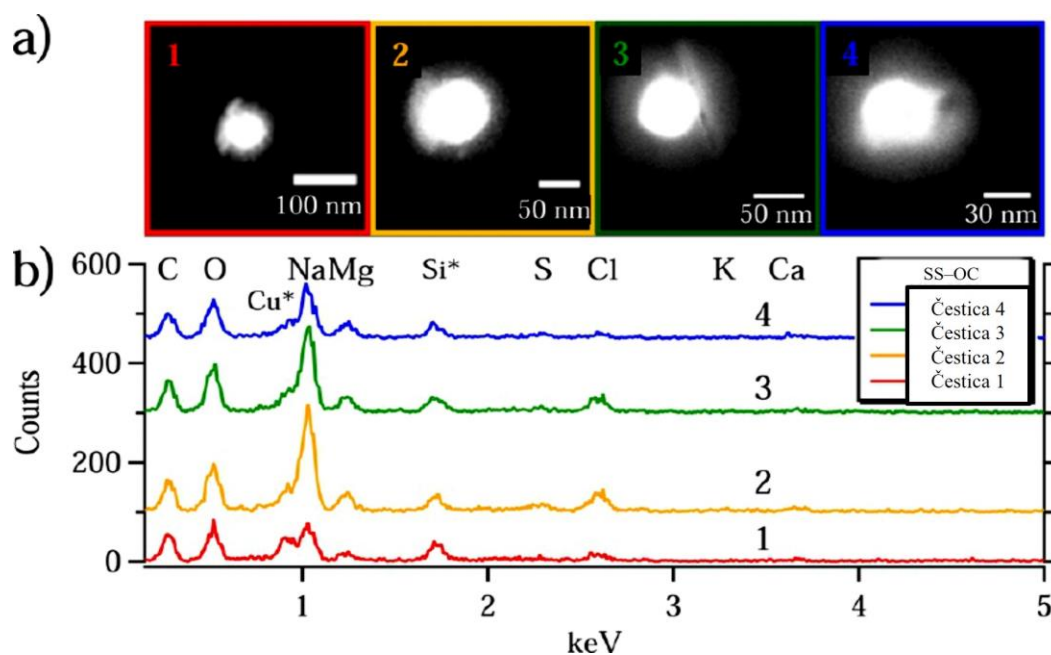
**Slika 5.** SEM slike i EDX elementarne mape reprezentativnih čestica promjera većeg od 1 µm: (a) tipična SS–OC čestica s Mg, S, O i C s NaCl jezgrom, (b) SS–OC čestica s vrlo tankim premazom Mg-C-O, (c) SS–OC čestica s debljom prevlakom, (d) SS–OC čestica s linijom koja sadrži Ca i S ( $CaSO_4$ ), (e) SS–OC čestica sa svim prisutnim elementima homogeno raspoređenim, bez definirane jezgre NaCl.<sup>3</sup>

Čestice čiji je promjer manji od 1  $\mu\text{m}$  mogu se razvrstati u dvije glavne skupine: (1) smjese koje sadrže organske i sulfatne vrste te NaCl i  $\text{MgCl}_2$  (SS–OC) i (2) zasebnu skupinu organskih čestica koje sadrže katione i anione (izuzev klorida) te nemaju jezgru NaCl. Tim su česticama također načinjene TEM slike transmisijskom elektronskom mikroskopijom i elementarne mape vidljive na slici 6. gdje je također vidljiva promjenjivost unutar tipova SS–OC čestica. Najčešći tip ovih čestica koji je uočen sadržavao je zasebnu kubičnu jezgru NaCl, prsten OC i Mg te područje u kojem se nalaze Ca i S (slika 6. (a)), slično kao i na slici 5. (a). Na ovim su česticama uočene različite strukture jezgri NaCl – od zaobljenih do kubičnih. Na slici 6. (b) uočena je jezgra NaCl koja ima Mg prsten oko ruba i definiranu liniju koja sadrži Ca i S (najvjerojatnije iz  $\text{CaSO}_4$ ) što je tipičnije za veće čestice supermikrometarskih dimenzija poput onih na slici 5. (d). Slika 6. (c) prikazuje česticu u kojoj je prisutno nekoliko elemenata: K, Mg, Ca i S koji su ravnomjerno raspoređeni unutar jezgre čestice koja sadrži NaCl jezgru poput veće čestice prikazane na slici 5. (e), dok slika 6. (d) prikazuje česticu OC koja sadrži anorganske elemente uključujući Na, Mg, Ca i S, ali ne i Cl.<sup>3</sup>



**Slika 6.** TEM slike i elementarne mape reprezentativnih čestica promjera manjeg od 1  $\mu\text{m}$ : (a) najčešći tip SS–OC čestice s kubičnom jezgrom NaCl, prstenom OC te Ca i S, (b) SS–OC čestica s NaCl jezgrom i Mg prstenom te linijom Ca i S ( $\text{CaSO}_4$ ), (c) SS–OC čestica s NaCl jezgrom i ravnomjerno raspoređenim kationima  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  te S, (d) čestica OC koja sadrži anorganske elemente: Na, Mg, Ca i S, izuzev Cl.<sup>3</sup>

Česticama SS–OC čiji je promjer manji od 200 nm isto su načinjene TEM slike i odgovarajući EDX spektri prikazani na slici 7. Opet, vidljiva je promjenjivost unutar tipova SS–OC čestica u širokom rasponu veličina (od 1  $\mu\text{m}$  do 30 nm) uspoređujući s česticama prikazanim na slici 5. (a-e) i slici 6. (a-c). Za ove je čestice vidljivo da smanjenjem veličine dolazi do povećanja količine OC čestica i manje je kubičnih jezgara NaCl.<sup>3</sup>

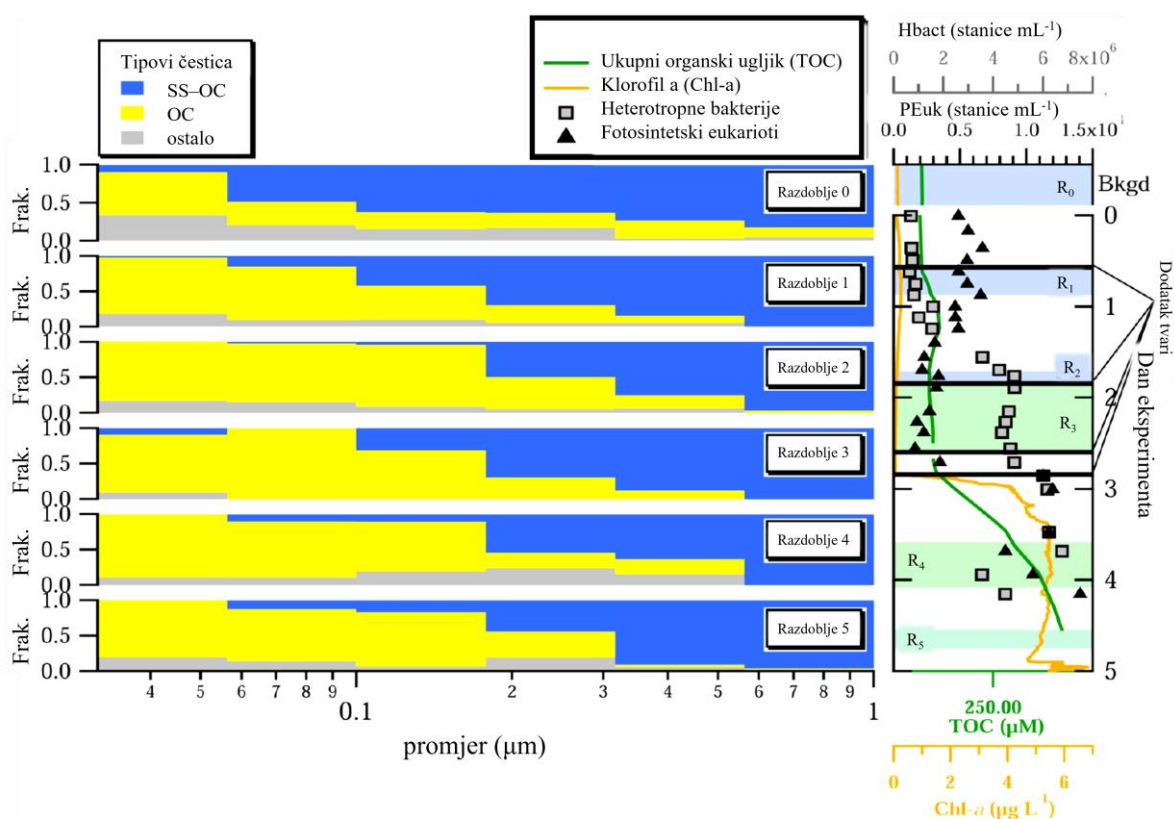


**Slika 7.** (a) TEM slike tamnih polja manjih SS–OC čestica, (b) EDX spektri pojedinih SS–OC čestica. Znak “\*” označava dodatni supstrat otkriven analizom (Cu, Si).<sup>3</sup>

### 2.3. Promjene u aerosolima u atmosferi iznad morske površine tijekom cvjetanja mora

Prijašnja istraživanja atmosfere iznad mora pokazala su da dolazi do promjene u svojstvima oblaka u regijama cvjetanja fitoplanktona. Pretpostavlja se da su kritični čimbenici koji pokreću takve promjene sastav čestica AMP-a te koncentracija i raspodjela organskih tvari unutar njih. Uočene su različite vrste čestica u širokom rasponu veličine (od 30 nm do 10  $\mu\text{m}$ ), ali ostaje pitanje kako se te različite populacije čestica razlikuju u ovisnosti o veličini i sastavu morske vode, posebice za čestice dimenzija manjih od 1  $\mu\text{m}$ . U tu je svrhu proveden eksperiment mezosustava u trajanju 5 dana koji je započeo samo s prirodnom morskom vodom, nakon čega su dodane bakterije, fitoplanktoni i medij za rast *ZoBell* kako bi se povećala kemijska složenost morske vode.<sup>2-3</sup>

Povećanje koncentracije heterotrofnih bakterija (HBact), fotosintetskih eukariota (PEuk), klorofila a i ukupnog organskog ugljika (TOC) prikazano je na slici 8. s desne strane. Ta slika prikazuje prijelaz iz prirodnih uvjeta morske vode u povišene koncentracije klorofila a i ukupnog organskog ugljika čime se repliciraju uvjeti cvjetanja nakon dodatka bakterija, medija za rast i fitoplanktona. Kemijski sastav čestica u tom sustavu koji ovisi o veličini čestica prikazan je na lijevom dijelu slike 8., a ti podatci polaze od pozadinskog vremenskog razdoblja označenog kao Razdoblje 0 i nastavljaju se kroz Razdoblja 1-5. U grupu „ostalo“ ubrajaju se čestice koje nisu SS-OC ili OC čestice, poput čestica onečišćenja. Na slici 8. vidljivo je da SS-OC tip čestica od 300 nm do 1  $\mu\text{m}$  čini više od 80% svih čestica prisutnih u istraženim uvjetima, ali najvažnije otkriće ovog eksperimenta je da se relativni udio SS-OC čestica smanjuje kod čestica veličina manjih od 200 nm kako se povećavaju koncentracije fitoplanktona i bakterija.<sup>3</sup>



**Slika 8.** Grafički prikaz različitih čestica razlučivih veličina u funkciji vremena tijekom petodnevnog eksperimenta mezokozmosa. S desne je strane prikazan dodatak bakterija, fitoplanktona i medija za rast *ZoBell* te kasnije promjene pokazatelja kemijske složenosti (heterotrofne bakterije, fotosintetski eukarioti, TOC, Chl-a) u ovisnosti o vremenu.<sup>3</sup>

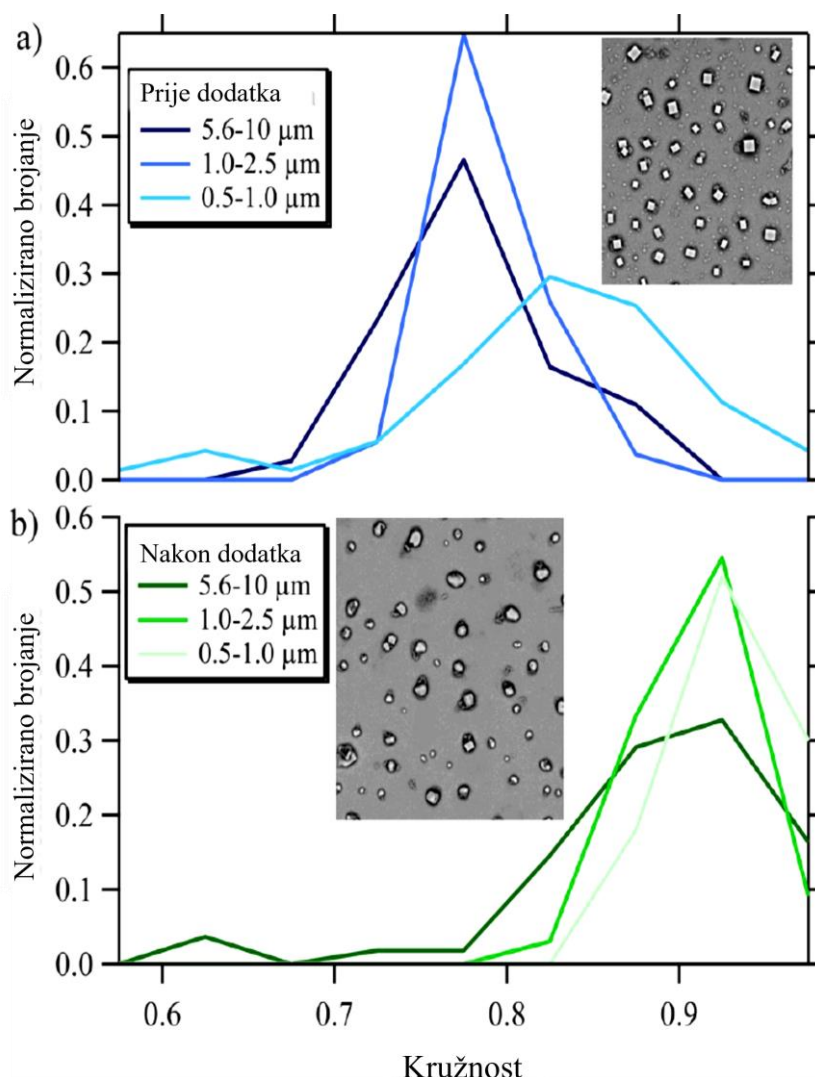
Kod većih SS-OC čestica ključna je razlika u morfologiji NaCl jezgre prije i nakon dodavanja bakterija i fitoplanktona. Prije dodavanja NaCl jezgra dobro je definirane kubične morfologije,

dok je nakon dodavanja jezgra zaobljenija. Kako bi se morfologija SS–OC čestica mogla kvantificirati definirana je zakrivljenost (*circularity*,  $C$ ) jednažbom (1).<sup>3</sup>

$$C = 4\pi \frac{A}{p^2} \quad (1)$$

Raspodjela zakrivljenosti čestica u različitim rasponima veličina prije dodavanja bakterija i fitoplanktona prikazana je na slici 9. (a), a nakon dodavanja bakterija i fitoplanktona na slici 9. (b). Za usporedbu, raspodjela zakrivljenosti za krug iznosi  $C = 1$ , dok za kvadrat iznosi  $C = 0,79$ . Kod SS–OC čestica veličina iznad  $1 \mu\text{m}$  prije dodavanja bakterija i fitoplanktona, čestice su više kubične s maksimumom raspodjele zakrivljenosti,  $C_{\text{max}}$  na  $0,79$  koji se za čestice ispod  $1 \mu\text{m}$  pomiče na  $0,84$ . Nakon dodatka bakterija i fitoplanktona čestice postaju više sferične i  $C_{\text{max}}$  iznosi  $0,93$ . Do promjene u raspodjelama zakrivljenosti tih čestica dolazi zbog dva razloga: (1) smanjenjem veličine SS–OC čestica povećava se relativna količina organskog sadržaja što dovodi do nastajanja manje kubičnih čestica ispod  $1 \mu\text{m}$  prije dodavanja bakterija i fitoplanktona te (2) dodatkom bakterija i fitoplanktona dovoljna je količina organske tvari u svim česticama različitih veličina čime se poremeti stvaranje pravilnih kubičnih kristala unutar SS–OC čestica i raspodjela zakrivljenosti ne mijenja se u ovisnosti o veličini ( $C_{\text{max}} = 0,93$ ).<sup>3</sup>

Dobiveni podatci sugeriraju da čestice natrijeva klorida s minimalnom količinom vrsta poput magnezija, vezane vode ili organskog ugljika tvore kubične kristale te da postoji kritična količina tih vrsta koje su potrebne da se poremeti kubična kristalizacija, a način kristalizacije NaCl nakon dodatka organske tvari u čestice AMP-a dobro je poznat. Pokazalo se da dolazi do stvaranja zaobljenije morfologije, slične rompskom dodekaedru, kod dodatka glicina i polisaharida. Također, podatci o širini raspodjele zakrivljenosti ukazuju da postoji raznolika populacija čestica unutar SS–OC tipova s različitim količinama organskih tvari u različitim rasponima veličina. Te promjene u veličini čestica AMP-a i sastavu morske vode bitno je istražiti jer imaju važan utjecaj na atmosferske procese poput heterogene reaktivnosti i aktivacije kapljica oblaka.<sup>3</sup>



**Slika 9.** Prikaz zakrivljenosti,  $C$  za različite raspone veličina: (a) prije i (b) nakon dodavanja bakterija i fitoplanktona. U sivim pravokutnicima prikazana je morfologija NaCl jezgre prije i nakon dodavanja bakterija i fitoplanktona.<sup>3</sup>

## 2.4. Hlapljivost aerosola u atmosferi iznad morske površine

Zagrijavanjem atmosferskih aerosola može se utvrditi njihov kemijski sastav. Ako se atmosferski aerosol zagrije na temperaturu od 230°C iz njega isparava amonijev nitrat, amonijev sulfat i hlapljive organske tvari, a zaostaje morska sol, nehlapive organske tvari, elementarni ugljik i prašina.<sup>5</sup>

Zagrijavanjem nascentnih čestica AMP-a nastalih pomoću *in situ* generatora čestica *Sea Sweep* na 230°C dolazi do ishlapljivanja manje od 10% organskog ugljika. Razlog tako slabog hlapljenja organskih tvari na 230°C je koloidna priroda tih molekula. Pretpostavlja se da se agregati organskih tvari iz morske vode međusobno povezani izlučinama fitoplanktona,

unose u atmosferu pucanjem mjehurića nastalih lomljenjem valova. Jednom kada netopivi, termički stabilni i visoko hidratizirani koloidni egzopolimerni gelovi uđu u atmosferu može ih razgraditi ultraljubičasto zračenje ili zakiseljavanje.<sup>5</sup>

## 2.5. Higroskopnost aerosola u atmosferi iznad morske površine

Higroskopnost, odnosno sposobnost da pojedinačna kapljica upije vodu i postane kapljica oblaka ovisi o veličini čestice i sastavu koji jako varira između pojedinih čestica AMP-a (slika 10.), dok veličina čestice i sastav ovise o promjenama u kemiji morske vode.<sup>1</sup>

Mnoge manje čestice u rasponu veličina kondenzacijskih jezgara oblaka ne sadrže higroskopske soli što je dovelo do hipoteze da ispod 200 nm one ne postoje, ali neka istraživanja podupiru njihovo postojanje. Ovi različiti rezultati pokazuju da organska tvar može postojati i kao smjesa s higroskopskim solima unutar čestice ili se nalaziti na vanjštini čestica bez higroskopskih soli.<sup>3</sup>

Mjerenjem kondenzacijskih jezgara oblaka tijekom cvjetanja fitoplanktona otkriveno je da je higroskopnost čestica AMP-a najniža kad je količina heterotrofnih bakterija najveća, dok je mjerenjem higroskopskog faktora rasta (HGF) čestica AMP-a promjera 50, 100 i 145 nm koje su generirane na površini oceana koristeći *in situ* generator čestica *Sea Sweep* otkriveno da su u prosjeku 10% manje higroskopske od čestica AMP-a generiranih u laboratoriju (koje ne sadrže izlučine fitoplanktona). No, ukoliko se laboratorijski dobivena morska voda obogati organskim tvarima, mogu se postići HGF-ovi slični onima dobivenim terenskim ispitivanjima. Može se zaključiti da se u prisutnosti organskih tvari u česticama AMP-a smanjuje faktor rasta u usporedbi s laboratorijski dobivenim podacima.<sup>1,5</sup>

## 2.6. Nastajanje kondenzacijskih jezgara oblaka i čestica nukleacije leda

Atmosferske čestice mogu poslužiti kao kondenzacijske jezgre oblaka. No, prisutnost površinski aktivnih tvari, odnosno tenzida u takvim česticama može utjecati na prezasićenje koje je potrebno za aktivaciju čestice da postane kondenzacijska jezgra oblaka (CCN).

Koristeći *in situ* generator čestica *Sea Sweep* izmjeren je omjer aktivacije kondenzacijskih jezgara oblaka što je udio ukupnih čestica koje uzimaju vodu i tvore CCN. Kako bi se procijenio parametar prezasićene higroskopnosti izmjeren je omjer aktivacije CCN čestica aerosola u atmosferi iznad morske površine te čestica aerosola nastalih iz otopine natrijeva klorida. Iz razlike u izmjerenim omjerima aktivacije CCN-a utvrđeno je da su čestice AMP-a suhog promjera od 100 nm gotovo 30 % manje CCN aktivne od onih čestica dobivenih iz otopine NaCl, dok su čestice promjera od 40 nm bile 70 % manje CCN aktivne. Smanjenjem veličine čestica, čestice AMP-a manje su nalik na čestice NaCl jer se volumni udio organskih vrsta u česticama AMP-a povećava s 40 % za čestice promjera 100 nm na 80 % za čestice promjera 40 nm. Laboratorijska istraživanja otkrila su da poremećaji u organskom sadržaju morske vode, odnosno velika organska obogaćenja ponekad mogu utjecati na CCN aktivnost čestica AMP-a.<sup>5</sup>

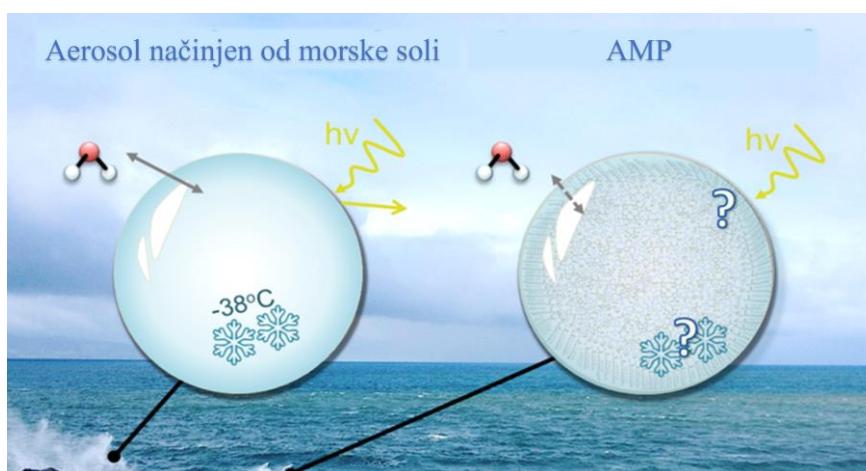
Korištenjem parametra higroskopnosti za kvantificiranje CCN aktivnosti primijećen je pad od 9 do 37 % dodatkom  $512 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  organskog ugljika iz izlučina fitoplanktona ili dodatkom kultura algi bogatih otopljenim organskim ugljikom (DOC) u morsku vodu. U drugom su pokusu heterotrofne bakterije rasle na smjesi polipeptida i ekstraktu kvasca kao izvoru hranjivih tvari i uočeno je da se CCN aktivnost čestica AMP-a nastalih iz takve morske vode smanjila za 86 %, što je posljedica velikog povećanja udjela organske tvari u tim česticama, odnosno OC čestica suhog promjera između 30 i 200 nm unutar čestica AMP-a. Pretpostavlja se da je promjena CCN aktivnosti posljedica stupnja miješanja čestica AMP-a i da stupanj miješanja može imati osobito jaku kontrolu nad CCN aktivnosti čestica AMP-a. Oprečna opažanja nastala mjerenjima u prirodi i laboratorijskim istraživanjima sugeriraju da na nastajanje oblaka iz čestica AMP-a mogu utjecati razlike u protoku čestica AMP-a, raspodjela veličine čestica ili sekundarni reakcijski procesi.<sup>2,5</sup>

Proučavanjem složenih aerosola u atmosferi iznad morske površine opaženo je još jedno važno svojstvo – sposobnost čestica AMP-a da djeluju kao čestice nukleacije leda (INP). Samo je jedna od milijun čestica aerosola čestica nukleacije leda, a na heterogenu nukleaciju leda u česticama AMP-a mogu utjecati morske dijatomeje, odnosno planktoni, ali zbog njihove



veliĉine u atmosferu ulaze u malom broju. Mjerenja nukleacije leda pokazala su da se nakon cvjetanja mora i stvaranja mikroba broj nukleacijskih jezgara poveĉava 50 puta, što je posljedica promjena u kemijskom sastavu ĉestica AMP-a.<sup>1-2,5</sup>

Ĉista voda zapoĉinje nukleaciju leda pri  $-38^{\circ}\text{C}$ , što je prikazano na slici 10., dok biološke ĉestice poput nekih bakterija u kopnenim sustavima koje su okarakterizirane kao vrlo IN-aktivne zapoĉinju nukleaciju leda na temperaturama do  $-5^{\circ}\text{C}$ . Mineralna prašina koja je široko prihvaĉena kao bitna vrsta INP-a pokreće nukleaciju leda pri otprilike  $-20^{\circ}\text{C}$ , ali ĉestice AMP-a nakon cvjetanja mora nukleaciju leda zapoĉinju u rasponu temperatura od  $-25^{\circ}\text{C}$  do  $-15^{\circ}\text{C}$ . Ovo je istraŹivanje potvrdilo da se nukleacijske jezgre proizvode u ĉesticama AMP-a što ima znaĉajan utjecaj na oborine i klimu. Simulacije molekulske dinamike masnih kiselina pokazale su da stvaranju leda pogoduje slaganje organskih tvari na površini ĉestica, odnosno na granici ocean-zrak, no još nije poznato kako površinske interakcije izmeĉu organskih i anorganskih vrsta dovode do strukturnih svojstava na površini koja pogoduju nukleaciji leda (slika 10.).<sup>1-2,5</sup>



**Slika 10.** Razliĉita higroskopsnost i nukleacija leda u aerosolima naĉinjenih od morske soli i aerosola u atmosferi iznad morske površine što utjeĉe na stvaranje kondenzacijskih jezgara oblaka.<sup>1</sup>

## 2.7. Površinska napetost kod nastanka kapljica oblaka iz aerosola u atmosferi iznad morske površine

Površinska napetost ima vaŹnu ulogu u definiranju prijenosa kemijskih tvari iz oceana u ĉestice AMP-a, zajedno s topljivosti i molekulskom strukturom površine tih ĉestica. Na temelju nedavnih istraŹivanja koja su pokazala da su ĉestice AMP-a submikrometarskih dimenzija obogaĉene masnim kiselinama i drugim organskim vrstama bogatim alifatima, za oĉekivati je

da takvo obogaćenje rezultira higroskopnošću čestica, ali je opaženo da se koncentracija kondenzacijskih jezgara oblaka tijekom induciranih cvjetanja mora, koja dovode do obogaćivanja čestica AMP-a submikrometarskih dimenzija alifatima, mijenjaju za manje od 3%. Stoga je predloženo da na nesklad između sastava čestica AMP-a i mogućnost stvaranja oblaka utječe površinska napetost čestica kod nastanka kapljica oblaka, no uloga površinske napetosti kod stvaranja kapljica oblaka još se ispituje i tek će u budućnosti biti jasna.<sup>2</sup>

### § 3. UTJECAJ PRIRODNIH POJAVA NA SASTAV I SVOJSTVA AEROSOLA U ATMOSFERI IZNAD MORSKE POVRŠINE

Temperatura i vjetar imaju pozitivan utjecaj na proizvodnju aerosola u atmosferi iznad morske površine, pri čemu je dominantan faktor brzina vjetra, budući da je posmično djelovanje vjetra na površinu vode temeljni postupak za stvaranje AMP-a. Kako bi se ispitali sinergijski učinci tih čimbenika primijenio se polinom trećeg reda za određivanje izmjerenog volumena AMP-a pomoću horizontalne brzine vjetra (*horizontal wind speed*,  $WS_h$ ) i temperature površine mora (*sea surface temperature*, SST) tijekom NASA-inih ATom kampanja i pokazalo se da se upotrebom kombinacije horizontalne brzine vjetra i temperature površine mora poboljšava predvidljivost AMP-a.<sup>4</sup>

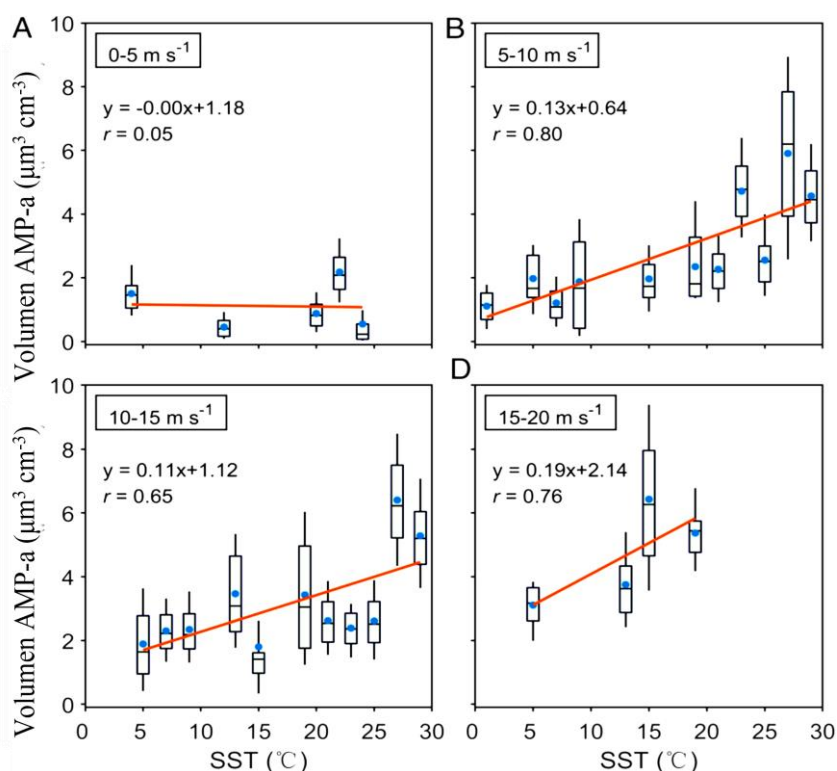
#### 3.1. Utjecaj temperature i vjetra

Temperatura morske površine (SST) može imati bitnu ulogu u proizvodnji aerosola u atmosferi iznad morske površine jer utječe na proces stvaranja kapljica mijenjajući fizikalna svojstva površine oceanske vode. Temperatura vode utječe na površinsku napetost, gustoću i kinematičku viskoznost vode, a varijacije u kinematičkoj viskoznosti utječu na vrijeme rasta mjehurića iz kapljica, njihovu veličinu te pucanje mjehurića na površini. Budući da raspodjela mjehurića različitih veličina nije jednolika, to dovodi do različitih svojstava AMP-a.

Izračunima temeljenim na mjerenjima koncentracija AMP-a u prirodi pokazano je da se koncentracije AMP-a povećavaju s temperaturom od 0°C do 25°C, ali drugi čimbenici poput sastava morske vode i brzine vjetra mogu utjecati na mjerenja u prirodi. Stoga su se odvijala

različita laboratorijska ispitivanja temperaturne ovisnosti protoka AMP-a i raspodjele mjehurića različitih veličina koja su ukazala na složeniju ovisnost broja čestica ( $N_p$ ) o temperaturi vode ( $T_w$ ) koji pada porastom temperature na oko  $9^\circ\text{C}$ , no kod viših temperatura ovisnost je zanemariva. Druga su pak istraživanja pokazala da dolazi do velikih promjena u obliku raspodjele veličine čestica u ovisnosti s  $T_w$ .

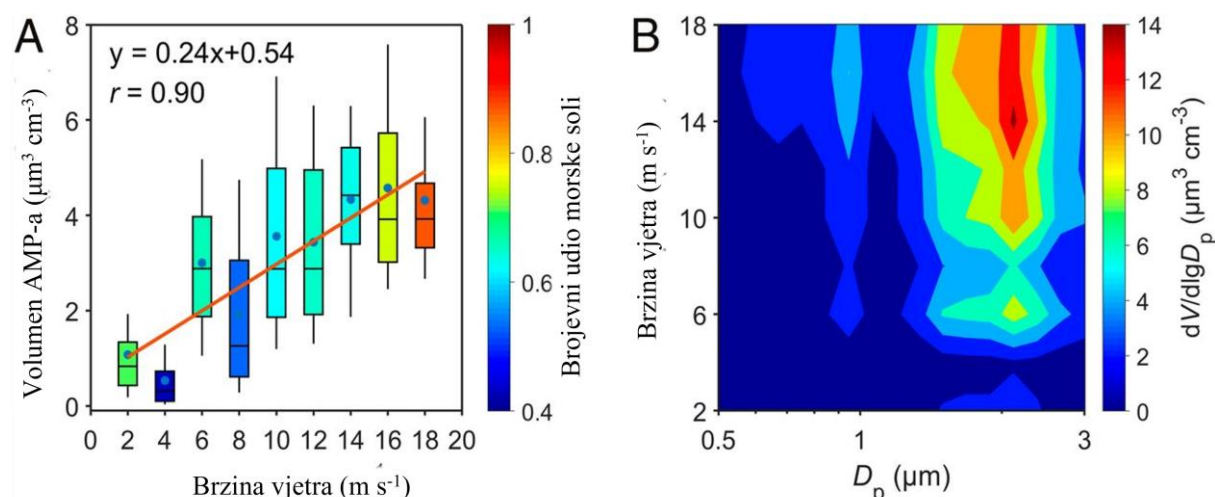
Laboratorijska i terenska istraživanja ograničena su i stoga daju različite rezultate. Neka tvrde da je proizvodnja AMP-a neovisna o SST ili potisnuta povećanjem SST s 0 na  $10^\circ\text{C}$ , dok druga sugeriraju da se proizvodnja AMP-a monotono povećava s povišenjem temperature vode. Mjerenja zrakoplovima iznad Tihog i Atlantskog oceana pokazuju da viša temperatura površine mora pojačava proizvodnju AMP-a. S obzirom na oprečne rezultate različitih istraživanja, utjecaj temperature na proizvodnju AMP-a ostaje nejasan, ali nedavna zapažanja u Atlantskom oceanu pokazuju da se povećanjem SST povećava srednji promjer te masena koncentracija AMP-a.<sup>4</sup>



**Slika 11.** Volumna koncentracija AMP-a u ovisnosti o SST za intervale  $WS_n$  tijekom ATom2 kampanje: (a) 0 do  $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , (b) 5 do  $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , (c) 10 do  $15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  i (d) 15 do  $20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Vodoravne crte u pravokutnicima označavaju medijan, a plave točke srednje vrijednosti. Crvena je linija linearna regresija srednjih vrijednosti s jednadžbom pravca i linearnim korelacijskim koeficijentom,  $r$  prikazanim u legendi.<sup>4</sup>

Brzina vjetra dominantan je faktor koji kontrolira koncentraciju aerosola u atmosferi iznad morske površine, što su potvrdila brojna opažanja. Budući da se s porastom nadmorske visine naglo smanjivala količina AMP-a, analiza je bila usredotočena na mjerenja najbliža površini oceana u morskom graničnom sloju (MBL) prikupljenih zrakoplovima na nadmorskoj visini od 150 do 200 m. Raspodjela veličine AMP-a bila je reprezentativna za tipične aerosole, raspodjela zapreminske veličine AMP-a usporediva s prethodnim terenskim mjerenjima (maksimum od  $2,2 \mu\text{m}$ ), a izmjerena brzina vjetra na nadmorskoj visini od 150 do 200 m usporediva s brzinom vjetra na 10 m nadmorske visine iz reanalize ERA5 što sugerira da se brzina vjetra na visini od 150 do 200 m može koristiti kao model za proučavanje utjecaja brzine vjetra pri površini mora gdje se generiraju AMP-ovi.<sup>4</sup>

Mjerenjima nad oceanima pokazano je povećanje volumena AMP-a kao funkcija povećanja horizontalne brzine vjetra,  $WS_h$  što je vidljivo na slici 12. (a). Brzina vjetra ima jači utjecaj na AMP-ove supermikrometarskih dimenzija što se može vidjeti na slici 12. (b). Korelacija trenutne brzine vjetra s koncentracijom AMP-a sugerira da na AMP snažno utječe lokalna proizvodnja te da su kratkoživuće vrste. Kako je suho taloženje čestica rastuća funkcija brzine vjetra, povećanje koncentracije AMP-a pri većoj brzini vjetra bilo bi veće uklanjanjem učinka suhog taloženja. Povećanjem  $WS_h$  povećava se i brojevni udio morske soli u AMP-ovima, što je u skladu s dominantnom ulogom brzine vjetra u proizvodnji AMP-a. Brzina vjetra može objasniti više od polovice varijabilnosti promatranog AMP-a, ali postoji i značajno rasipanje u ovisnosti volumne koncentracije AMP-a o  $WS_h$ . Razlika između promatranog AMP-a i AMP-a modeliranog pomoću  $WS_h$  pokazala je pozitivnu ovisnost o SST-u za sve ATom kampanje. Dobiveni podatci sugeriraju da se predviđanjem koncentracije AMP-a samo pomoću brzine vjetra podcjenjuje koncentracije AMP-a u toplim vodama i precjenjuje koncentracija AMP-a u hladnim vodama.<sup>4</sup>



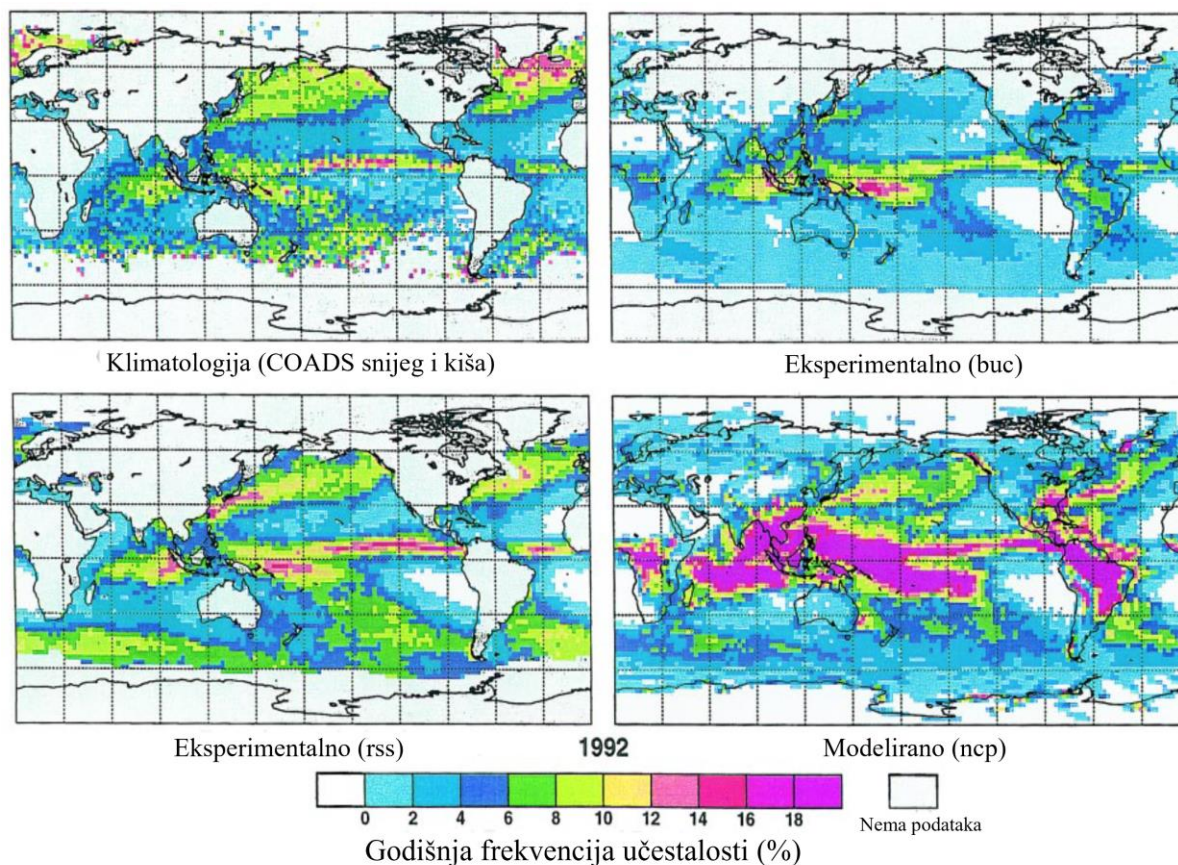
**Slika 12.** (a) Volumna koncentracija AMP-a u ovisnosti o horizontalnoj brzini vjetra,  $WS_h$ , obojeno brojnevi udio morske soli tijekom ATom2. Vodoravne crte u pravokutnicima označavaju medijan, a plave točke srednje vrijednosti. Crvena je linija linearna regresija srednjih vrijednosti s jednadžbom pravca i linearnim korelacijskim koeficijentom,  $r$  prikazanim u legendi. Prosječni brojnevi udio morske soli bio je 0,73, 0,45, 0,67, 0,54, 0,64, 0,67, 0,65, 0,77 i 0,88 za svaki obojeni pravokutnik, (b) Odnos distribucije volumena AMP -a i brzine vjetra tijekom ATom2.<sup>4</sup>

### 3.2. Utjecaj kiše

Kiša ima suprotan utjecaj na proizvodnju aerosola u atmosferi iznad morske površine od temperature površine mora i brzine vjetra – učestalost i količina kiše prikazane na slici 13. u pozitivnoj su korelaciji sa stopom uklanjanja AMP-a. Podatci dobiveni atmosferskom reanalizom globalne klime (*atmospheric reanalyses of the global climate*, ERA5) tijekom ATom kampanje pokazali su da je brzina kiše maksimalna u tropskim krajevima i smanjuje se prema polarnim područjima, s manjim vrhom u srednjim širinama obiju Zemljinih polutki (od 20 do 60° geografske širine) što se dobro slaže s promatranom i modeliranom globalnom proizvodnjom oborina.<sup>4</sup>

Eksperimentalna raspodjela učestalosti oborina preko većine oceana gotovo je jednaka osim u subtropskom pojasu što je vidljivo na slici 13. Ovisnost logaritma koeficijenta uklanjanja AMP-a o logaritmu brzine kiše linearna je za AMP-ove u rasponu veličina od  $10^{-3}$  do  $10 \mu\text{m}$  što ukazuje da velika promjena brzine padalina rezultira samo malom promjenom učinkovitosti uklanjanja AMP-a. Otkriveno je da je brzina kiše u tropskim krajevima 10 – 18 puta veća u odnosu na 80° sjeverne geografske širine što odgovara 4% većem koeficijentu uklanjanja AMP-a u tropskim krajevima. Analiza ukupno sugerira da SST pojačava proizvodnju čestica AMP-

a, no budući da je učestalost oborina u subtropskom pojasu najveća, najveća je i učinkovitost uklanjanja aerosola iz atmosfere. Taj rezultat sugerira da učinkovitost uklanjanja AMP-a gotovo ne ovisi o zemljopisnoj širini, a budući da je zemljopisna širina dobar predstavnik SST-a učinkovitost uklanjanja AMP-a pretjerano ne ovisi ni o SST.<sup>4</sup>



**Slika 13.** Četiri primjera karti procjena učestalosti oborina iznad oceana za 1992. godinu načinjene temeljem opsežnog skupa podataka o oceanima i atmosferi (*Data from the Comprehensive Ocean–Atmosphere Data Set, COADS*).<sup>6</sup>

## § 4. ZAKLJUČAK

Ovaj je rad nastao izučavanjem nekoliko znanstvenih radova koji se bave tematikom aerosola u atmosferi iznad morske površine, odnosno njihovom reaktivnošću i svojstvima. Rad predstavlja pregled najvažnijih čimbenika koji utječu na proizvodnju i kemiju čestica AMP-a koji su jedan od najvećih pa stoga i najbitnijih izvora aerosola u atmosferi. Iako se dugo smatralo da su čestice AMP-a jednostavna mješavina morske soli i vode, razmotrena su različita istraživanja koja su pokazala da to nije slučaj. Odgonetnuto je da na njihov kemijski sastav utječe kemijski sastav oceana koji se kontinuirano mijenja te rad heterotrofnih bakterija. Budući da se biološka raznolikost u različitim dijelovima oceana razlikuje, važno je naglasiti da se međusobno razlikuju i pojedine čestice AMP-a, bilo u morfologiji, sastavu ili reaktivnosti.

Čestice aerosola u atmosferi iznad morske površine prepoznate su kao izvor čestica nukleacije leda i kondenzacijskih jezgara oblaka što zajedno s njihovim svojstvima poput površinske napetosti i higroskopnosti te interagiranjem s reaktivnim plinovima može utjecati na svojstva oblaka i, što je najvažnije, klimu.

## § 5. LITERATURNI IZVORI

1. J. M. Schiffer, L. E. Mael, K. A. Prather, R. E. Amaro, V. H. Grassian, *ACS Cent. Sci.* **4** (2018) 1617–1623.
2. R. E. Cochran, O. S. Ryder, V. H. Grassian, K. A. Prather, *Acc. Chem. Res.* **3** (2017) 599–604.
3. A. P. Ault, R. C. Moffet, J. Baltrusaitis, D. B. Collins, M. J. Ruppel, L. A. Cuadrado-Rodriguez, D. Zhao, T. L. Guasco, C. J. Ebben, F. M. Geiger, T. H. Bertram, K. A. Prather, V. H. Grassian, *Environ. Sci. Technol.* **11** (2013) 5603–5612.
4. S. Liu, C.-C. Liu, K. D. Froyd, G. P. Schill, D. M. Murphy, T. P. Bui, J. M. Dean-Day, B. Weinzierl, M. Dollner, G. S. Diskin, G. Cheng, R.-S. Gaob, u. J. H. Seinfeld (ur.), *Sea spray aerosol concentration modulated by sea surface temperature*, Vol. 118, PNAS, Pasadena, 2021.
5. P. K. Quinn, D. B. Collins, V. H. Grassian, K. A. Prather, T. S. Bates, *Chemical Reviews.* **115** (2015) 4383–4399.
6. R. F. Adler, C. Kidd, G. Petty, M. Morissey, H. M. Goodman, *Bulletin of the American Meteorological Society.* **82** (2001) 1377–1396.