

Organska tvar i sumporni spojevi u površinskom mikrosloju i atmosferskim lebdećim česticama na obalnom području srednjeg Jadrana (Rogozničko jezero)

Cvitešić Kušan, Ana

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:650538>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-11**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ana Cvitešić Kušan

**ORGANSKA TVAR I SUMPORNI SPOJEVI
U POVRŠINSKOM MIKROSLOJU I
ATMOSFERSKIM LEBDEĆIM ČESTICAMA
NA OBALNOM PODRUČJU SREDNJEG JADRANA
(ROGOZNIČKO JEZERO)**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ana Cvitešić Kušan

**ORGANSKA TVAR I SUMPORNI SPOJEVI
U POVRŠINSKOM MIKROSLOJU I
ATMOSFERSKIM LEBDEĆIM ČESTICAMA
NA OBALNOM PODRUČJU SREDNJEG JADRANA
(ROGOZNIČKO JEZERO)**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Zagreb, 2020.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ana Cvitešić Kušan

**ORGANIC MATTER AND SULFUR SPECIES
IN THE SURFACE MICROLAYER AND ATMOSPHERIC
PARTICULATE MATTER IN THE COASTAL AREA
OF THE MIDDLE ADRIATIC (ROGOZNICA LAKE)**

DOCTORAL DISSERTATION

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ana Cvitešić Kušan

**ORGANSKA TVAR I SUMPORNI SPOJEVI
U POVRŠINSKOM MIKROSLOJU I
ATMOSFERSKIM LEBDEĆIM ČESTICAMA
NA OBALNOM PODRUČJU SREDNJEG JADRANA
(ROGOZNIČKO JEZERO)**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori: dr. sc. Irena Ciglenečki-Jušić
dr. sc. Sanja Frka Milosavljević

Zagreb, 2020.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ana Cvitešić Kušan

**ORGANIC MATTER AND SULFUR SPECIES
IN THE SURFACE MICROLAYER AND ATMOSPHERIC
PARTICULATE MATTER IN THE COASTAL AREA
OF THE MIDDLE ADRIATIC (ROGOZNICA LAKE)**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors: Irena Ciglenciki-Jušić, PhD
Sanja Frka Milosavljević, PhD

Zagreb, 2020.

Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za fiziku mora i kemiju vodenih sustava, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, pod vodstvom dr. sc. Irene Ciglenečki-Jušić i dr. sc. Sanje Frke Milosavljević kroz „Projekt razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti” (DR-6-2014) u okviru projekta „Sulphur and carbon dynamics in the marine and freshwater environment“ (IP-11-2013-1205, SPHERE) financiranih sredstvima Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ). Disertacija je izrađena u okviru Poslijediplomskog interdisciplinarnog dokorskog studija Oceanologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Istraživanja su u potpunosti financirana HRZZ projektom „Sulphur and carbon dynamics in the marine and freshwater environment“ (IP-11-2013-1205, SPHERE). Za izradu jednog dijela eksperimentalnog rada obavljani su studijski boravci tijekom kojih su provedene specifične analize što je potpomognuto financiranjem COST akcije TD1105 „European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability”, Javnom agencijom za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (P1-0034-0140) i Hrvatsko-slovenskim bilateralnim projektom “Estimating the role of marine biogenic organosulfur compounds in the formation and properties of atmospheric organic aerosols.”

Zahvala

Zahvaljujem mentoricama dr. sc. Ireni Ciglenečki-Jušić i dr. sc. Sanji Frki Milosavljević na pruženoj prilici, usmjeravanju, mnogim savjetima i diskusijama tijekom izrade ove disertacije. Zahvaljujem na nesebičnom prenošenju znanja, uloženom vremenu i velikom trudu te motivaciji u svakodnevnom radu.

Hvala dr. sc. Jeleni Dautović i Zdeslavu Zovku za rezultate čestičnog i u vodi topljivog organskog ugljika.

Hvala dr. sc. Ireni Grgić i dr. sc. Ani Kroflič na pomoći prilikom IC i ICP-OES analiza, diskusijama i susretljivosti tijekom svakog boravka na Kemijskom Institutu u Ljubljani.

Hvala dr. sc. Zrinki Ljubešić na pomoći i diskusijama vezanim za analize fitoplanktonske zajednice i dr. sc. Iris Dupčić Radić za rezultate hranjivih soli.

Hvala Jadranki Škevin Sović, Ani Šutić i Ivoni Igrec s DHMZ na gravimetrijskim mjerenjima.

Hvala dr. sc. Abri Penezić, dr. sc. Mariji Marguš i Tihani Novak na prijateljskoj podršci, savjetima i pomoći u ekperimentalnom i terenskom radu.

Zahvaljujem dr. sc. Pehnc, dr. sc. Džepini, dr. sc. Strmečki Kos i dr. sc. Bencetić Klaić na pomoći i savjetima tijekom pisanja ove disertacije.

Zahvaljujem svim kolegama s postaje Martinska i Marini Frapi na pomoći prilikom terenskog uzorkovanja i svim članovima bivšeg i sadašnjeg Laboratorija za fizičku kemiju vodenih sustava na pomoći tijekom svakodnevnog rada.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci, a posebno Valentini na lijepim studentskim danima i prijateljstvu. Želim zahvaliti roditeljima na usmjeravanju tijekom cijelog školovanja, ohrabrirvanju i pomoći u svim trenucima. Hvala Ivanu na beskrajnom razumijevanju, strpljenju i pozitivnom stavu koji nam uljepšava dane.

Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Literaturni pregled	2
2.1	Atmosferske lebdeće čestice	2
2.1.1	Utjecaj atmosferskih lebdećih čestica na klimu i zdravlje ljudi.....	3
2.1.2	Porijeklo i sastav atmosferskog aerosola	6
2.1.3	Morski aerosol	14
2.1.4	Organosumporni spojevi u aerosolu.....	21
2.2	Površinski mikrosloj	28
2.2.1	Koncept i uzorkovanje površinskog mikrosloja mora.....	28
2.2.2	Biologija i kemija površinskog mikrosloja mora	29
2.2.3	Površinski aktivne tvari u morskom okolišu	32
2.2.4	Organosumporni spojevi u moru.....	36
3	Eksperimentalni dio	42
3.1	Prirodni uzorci	42
3.1.1	Područje uzorkovanja: Rogozničko jezero (srednji Jadran).....	42
3.1.2	Uzorkovanje površinskih slojeva Rogozničkog jezera	44
3.1.3	Uzorkovanje lebdećih čestica.....	46
3.2	Modelni sustavi	47
3.3	Analiza uzoraka i obrada podataka	48
3.3.1	Kemikalije i priprava otopina	48
3.3.2	Metodologija rada	49
4	Rezultati	61
4.1	Uzorci površinskih slojeva Rogozničkog jezera	61
4.1.1	Fizikalno-kemijski podaci uzoraka Rogozničkog jezera	61
4.1.2	Promjenjivost kemijskog i biološkog sastava uzoraka Rogozničkog jezera	62
4.2	Uzorci fine frakcije lebdećih čestica	76
4.2.1	Meteorološki uvjeti i proračun putanja zračnih masa unazad na istraživanom području srednjeg Jadrana, Rogozničko jezero	76
4.2.2	Masena koncentracija PM _{2,5}	78
4.2.3	Promjenjivost ionskog sastava PM _{2,5}	81
4.2.4	Organska tvar u PM _{2,5}	97
4.2.5	Sumporni spojevi u PM _{2,5}	108
4.2.6	Kemijski sastav PM _{2,5} tijekom intenzivnih emisija	116
4.3	Povezanost obogaćenja površinskog mikrosloja i PM _{2,5} organskom tvari	119

5	Rasprava.....	122
5.1	Promjenjivost biološkog i kemijskog sastava površinskih slojeva Rogozničkog jezera.....	122
5.2	Učinci meteorologije i kretanja zračnih masa na masenu koncentraciju PM _{2,5} istraživanog područja srednjeg Jadrana.....	126
5.3	Raspodjela i moguće porijeklo ionskih sastavnica PM _{2,5} na istraživanom području srednjeg Jadrana	128
5.3.1	Kiselost aerosola i osiromašenje Cl ⁻	132
5.4	Utjecaj intenzivnih emisija na kemijski sastav aerosola	135
5.5	Organosumporni spojevi na istraživanom području srednjeg Jadrana.....	136
5.6	Raspodjela svojstava i moguće porijeklo organskih sastavnica PM _{2,5} u atmosferi istraživanog područja srednjeg Jadrana.....	139
5.6.1	Površinski mikrosloj mora kao poveznica mora i atmosfere	144
6	Zaključci	147
7	Popis literature	151
8	Prilozi.....	207
9	Životopis	219

Popis kratica

a. c. – izmjenična struja

ant – antropogeni

AMS – maseni spektrometar aerosola

CCN – kondenzacijske jezgre (pri nastanku oblaka)

BC – crni ugljik

bio - biogeni

BrC –smeđi ugljik

BVOC – biogeni hlapljivi organski spojevi

CONT - kontinentalni

CSP – čestice obojive Coomassie indikatorom

SWV - metoda pravokutnovalne voltametrije

DBSA – disulfin plave aktivne tvari

DMS – dimetil sulfid

DMSO – dimetil sulfoksid

DMSP – dimetil sulfoniopropionat

DOC – otopljeni organski ugljik

EC – elementarni ugljik

EF – faktor obogaćenja

EVAS – etil ljubičaste aktivne tvari

F – filtrirani

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

¹HNMR - spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije

HULIS - tvari nalik humičnoj kiselini

HR-MS - masena spektrometrija visoke razlučivosti

HTCO – visokotemperaturna katalitička oksidacija

IC – ionska kromatografija

ICP-OES – optička emisijska spektroskopija s induktivno spregnutom plazmom

LC(-)ESI-MS – tekućinska kromatografija spregnuta s masenom spektrometrijom s ionizacijom raspršenja u negativnom modu

LOD – granica detekcije

LOQ – granica kvantifikacije

MAR – morski (maritimni)

MBAS – metilen plavno aktivne tvari
MS⁻ – metanosufonat
MSA – metansulfonska kiselina
NF – nefiltrirani
NDIR – nedisperzivni infracrveni detektor
NMR – nuklearna magnetska rezonancija
nss – koji ne potječu od morskih soli
OA – organski aerosol
OC – organski ugljik
OS – organosumporni spojevi
OSOA – oksigenirani sekundarni organski aerosol
OT – organska tvar
PAH – policiklički aromatski ugljikovodici
PAT – površinski aktivne tvari
PC – glavna komponenta
PCA – analiza glavnih komponenti
PE – polietilenski
PM – lebdeće čestice
PMA – primarni morski aerosol
POA – primarni organski aerosol
POC – čestični organski ugljik
PTFE - politetrafluoretilen
RH – relativna vlažnost zraka
RSH – reducirani merkpto spojevi
RJ – Rogozničko jezero
RSS - reducirane sumporne vrste
SML – površinski mikrosloj mora
SOA – sekundarni organski aerosol
ss – morske soli
SSA – aerosol morskog spreja
TEP – prozirne egzopolimerne čestice
TIN – ukupni dušik
TOC - ukupni organski ugljik

t_z – temperatura zraka

ULW – podpovršinska voda

UV – ultraljubičasti

VIS – vidljivi dio spektra

VOC – hlapljivi organski spojevi

WIOC - organski ugljik netopljiv u vodi

WIOM – organska tvar netopljiva u vodi

WSIC – ionske sastavnice topljive u vodi

WSOC – organski ugljik topljiv u vodi

WSOM – organska tvar topljiva u vodi

3-MPA - 3-metil merkaptopropionat

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

ORGANSKA TVAR I SUMPORNI SPOJEVI U POVRŠINSKOM MIKROSLOJU I ATMOSFERSKIM LEBDEĆIM ČESTICAMA NA OBALNOM PODRUČJU SREDNJEG JADRANA (ROGOZNIČKO JEZERO)

ANA CVITEŠIĆ KUŠAN

Laboratorij za fiziku mora i kemiju vodenih sustava, Zavod za istraživanje mora i okoliša,
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Republika Hrvatska

Ovaj rad predstavlja prvu interdisciplinarnu studiju koja obuhvaća sustavno dvogodišnje istraživanje površinskog sloja morskog jezera i finih atmosferskih lebdećih čestica aerodinamičkog promjera aerodinamičkog promjera $< 2,5\mu\text{m}$ (eng. fine particulate matter, $\text{PM}_{2,5}$) na području Rogozničkog jezera (srednji Jadran) s ciljem dobivanja uvida u porijeklo, svojstva i raspodjelu organske tvari (OT) i sumpornih spojeva između površinskog sloja i atmosfere. Kompleksni analitički pristup primjenjen je u karakterizaciji OT i ionskog sastava $\text{PM}_{2,5}$ i površinskih slojeva Rogozničkog jezera s posebnim naglaskom na organosumporne spojeve (OS). Dobiveni rezultati ukazuju kako je koncentracija i kemijski sastav $\text{PM}_{2,5}$ na istraživanom području pod utjecajem meteoroloških uvjeta, dalekosežnog prijenosa zračnih masa, lokalnih/regionalnih emisija uslijed otvorenih požara te neposrednih emisija S spojeva za vrijeme izmješavanja jezera i uspostavljanja holomiksičnih uvjeta. Također, zaključeno je da najviši udio u $\text{PM}_{2,5}$ čine ionske vrste među kojima dominiraju morske soli te sekundarni SO_4^{2-} dominantno antropogenog porijekla. Međutim, tijekom proljeća i ljeta intenzivna aktivnost fitoplanktonske zajednice te posljedično i akumulirana OT površinskih slojeva istraživanog morskog jezera mogu utjecati na promjenu kemijskog sastava i svojstava $\text{PM}_{2,5}$ kroz sekundarne, ali i primarne procese emisija.

Ključne riječi: $\text{PM}_{2,5}$; površinski mikrosloj; organska tvar; Rogozničko jezero; sumporni spojevi

Rad sadrži: 233 stranica, 43 slike, 19 tablica, 478 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Republika Hrvatska

Mentori: izv. prof. dr. sc. Irena Ciglonečki-Jušić, znanstvena savjetnica, trajno zvanje, IRB, Zagreb

dr. sc. Sanja Frka Milosavljević, viša znanstvena suradnica, IRB, Zagreb

Ocjenjivači: dr. sc. Gordana Peh nec, znanstvena savjetnica, IMI, Zagreb

dr. sc. Katja Džepina, MPIC, Mainz i PSI, Villigen

dr. sc. Slađana Strmečki Kos, viša znanstvena suradnica, IRB, Zagreb

prof. dr. sc. Zvezdana Bencetić Klaić, Geofizički odsjek, PMF, Zagreb (zamjena)

Rad je prihvaćen na sjednici Vijeća Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu održanoj 06.03.2020. godine.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral Thesis

ORGANIC MATTER AND SULFUR SPECIES IN THE SURFACE MICROLAYER AND ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER IN THE COASTAL AREA OF THE MIDDLE ADRIATIC (ROGOZNICA LAKE)

ANA CVITEŠIĆ KUŠAN

Laboratory For Physical Chemistry Of Aquatic Systems, Division for Marine and Environmental
Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb

This thesis represents the first interdisciplinary study comprising the comprehensive analyses of the surface microlayer (SML) of the marine Rogoznica Lake and fine atmospheric particulate matter (PM with an aerodynamic diameter $< 2.5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$) during 2-year period at the Middle Adriatic (Rogoznica Lake area), to get an insight into the properties and sources, as well as the distribution of organic matter (OM) and sulfur species between the surface microlayer of the Lake and the atmosphere. A complex analytical approach was applied in order to characterize OM and ionic constituents of the $\text{PM}_{2.5}$ as well as of the SML, with the special emphasis on the organosulfur compounds (OS). Obtained results indicate that meteorological conditions, long-range transport of air masses and regional/local emissions from open-fire events as well as direct volatilization of S compounds during mixing of the lake water column impact the $\text{PM}_{2.5}$ concentration and chemistry at the studied location. Results show that water soluble ions constitute the most of $\text{PM}_{2.5}$ with the highest contribution of the sea salts and secondary SO_4^{2-} being dominantly of anthropogenic origin. However, during spring and summer enhanced phytoplankton activity and the consequent OM accumulated within the SML of the Rogoznica Lake could impact the chemical composition and $\text{PM}_{2.5}$ properties through secondary as well as primary emission processes.

Keywords: $\text{PM}_{2.5}$; surface microlayer; organic matter; Rogoznica Lake; sulfur species

Thesis contains: 233 pages, 43 figures, 19 tables, 478 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at National and University Library in Zagreb, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb

Supervisor: Irena Ciglencečki-Jušić, PhD, senior tenured scientist, RBI, Zagreb
Sanja Frka Milosavljević, PhD, senior research associate, RBI, Zagreb

Reviewers: Gordana Pehnc, PhD, senior scientist, IMI, Zagreb
Katja Džepina, PhD, visiting scientist, MPIC, Mainz i PSI, Villigen
Slađana Strmečki Kos, PhD, senior research associate, RBI, Zagreb
prof. Zvezdana Bencetić Klaić, PhD, full professor, Department of Geophysics, FS, Zagreb (substitute)

Thesis accepted by the Department of Geology, Faculty of Science on March 6th 2020.

1 Uvod

Jedan od najvećih izazova atmosfere danas je bolje razumijevanje porijekla, sastava i svojstava organske tvari (OT) aerosola koja značajno utječe na ljudsko zdravlje i klimu. Pritom OT aerosola morske atmosfere čini važnu frakciju ukupne OT atmosfere aerosola na globalnoj razini. Površinski mikrosloj mora (eng. *sea surface microlayer*, SML) kao granica faza more-atmosfera, ključna je karika u procesima izmjene tvari i energije između dva navedena okolišna sustava, zbog čega je u fokusu današnjih istraživanja kao potencijalni globalni čimbenik stvaranja OT morskog aerosola.

Ovaj rad predstavlja interdisciplinarnu studiju koja će po prvi puta obuhvatiti istraživanja površinskih slojeva morskog jezera (Rogozničko jezero) i finih atmosferskih lebdećih čestica aerodinamičkog promjera $< 2,5\mu\text{m}$ (eng. *fine particulate matter*, $\text{PM}_{2,5}$) uzorkovanih neposredno uz Rogozničko jezero, kao dijela srednjeg Jadrana, kako bi se dobio uvid u porijeklo, svojstva i raspodjelu OT i sumpornih spojeva između vrlo specifičnog, eutrofnog i anoksičnog morskog sustava i atmosfere, sagledavajući pritom ulogu površinskog mikrosloja.

Sustavnim istraživanjem ispitala su se sljedeće hipoteze rada:

- 1) Biološka aktivnost morske površine jezera utjecat će na OT i sumporne spojeve SML te će se reflektirati na sastav OT aerosola morske atmosfere.
- 2) Analiza SML i $\text{PM}_{2,5}$ dat će nova saznanja o OT i S spojevima, s naglaskom na frakciji topljivoj u vodi, u oba okolišna sustava.
- 3) Kvantifikacija organosumpornih spojeva (OS) aerosola omogućit će po prvi puta uvid u njihovu sezonsku promjenjivost u atmosferi istraživog obalnog morskog područja.
- 4) Procijenit će se biogeno i/ili antropogeno porijeklo i svojstva sekundarnog organskog aerosola (SOA) istraživog obalnog područja (srednji Jadran, Rogozničko jezero).

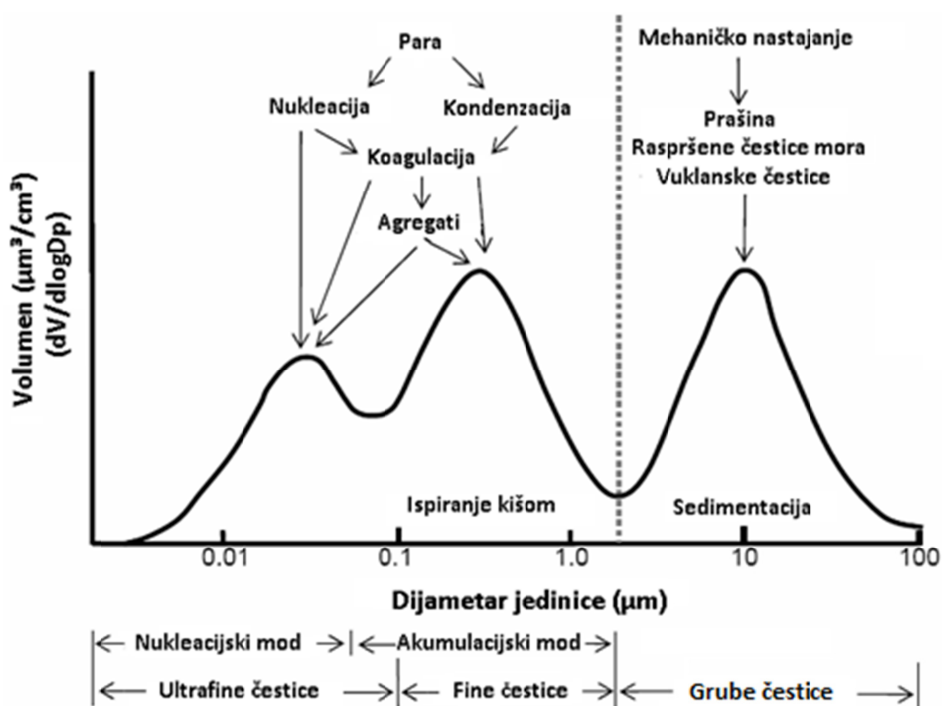
Stoga ovaj rad ima za ciljeve:

- 1) doprinijeti fundamentalnim saznanjima o utjecaju SML na procese izmjene OT i S spojeva između mora i atmosfere
- 2) dati doprinos razvoju istraživanja OT morskog aerosola na području Republike Hrvatske, ali i cijele regije Jadranskog mora.

2 Literaturni pregled

2.1 Atmosferske lebdeće čestice

Zemljina troposfera sadrži značajnu količinu krutih i tekućih lebdećih čestica raspršenih u zraku koje se zajedno sa zrakom u kojem su raspršene nazivaju atmosferski aerosol. Ovisno o lokaciji, koncentracija čestičnog materijala (eng. *particulate matter*, PM) kreće se u rasponu od nekoliko desetina čestica po cm^3 zraku u morskom okolišu, za razliku od urbanog područja u kojemu koncentracija čestica može dosezati i do desetine tisuća po cm^3 (Seinfeld i Pandis, 2006). Čestice u atmosferi poprimaju različite oblike stoga se njihove dimenzije definiraju ekvivalentnim promjerima među kojima je najčešće korišten aerodinamički promjer (d_a). Prema veličini d_a čestice se dijele na ultrafine ($d_a < 0,1 \mu\text{m}$), fine ($d_a < 2,5 \mu\text{m}$) i grube (eng. *coarse*) ($d_a > 2,5 \mu\text{m}$) (Slika 1.):



Slika 1. Raspodjela čestica prema veličini aerodinamičkog promjera (d_a) i glavni mehanizmi njihova nastajanja i uklanjanja iz atmosfere (Prilagođeno prema Harrison i Kitto, 1990).

Ultrafine čestice emitiraju se izravno iz izvora i/ili nastaju nukleacijom ili pretvorbom plinova u krute čestice. Oni su jezgre nukleacije s vremenom života manjim od jednog sata, iz razloga što zbog velikog koeficijenta difuzije brzo koaguliraju. Prema nekim podjelama definiraju se i akumulacijske čestice čiji je $d_a = 0,1-2,5 \mu\text{m}$. Takve čestice mogu biti rezultat koagulacije manjih čestica direktno emitiranih iz izvora i/ili nastaju oksidacijom plinovitih spojeva i kondenzacijom tih nastalih hlapljivih spojeva na već postojeće čestice. One se zbog svojih dimenzija više opiru gravitacijskom taloženju u odnosu na veće čestice te se u odsutnosti mokrog (oborine) i suhog taloženja zadržavaju i akumuliraju u atmosferi. Čestice $d_a > 2,5 \mu\text{m}$ nazivaju se grube čestice, a čine ih većinom materijali geološkog porijekla, morske soli (eng. *sea salt*, ss), pelud i spore te ostaci biološkog materijala (npr. lišća). Na temelju navedenog, veličina čestica ovisi o izvoru, odnosno mehanizmu nastajanja. Veličina čestica aerosola utječe i na mehanizme njihova uklanjanja iz atmosfere. Za razliku od ultrafina čestica koje se dominantno uklanjaju putem oborina, grube čestice uklanjaju se iz atmosfere gravitacijskim taloženjem (Poschl, 2005; Seinfeld i Pandis, 2006).

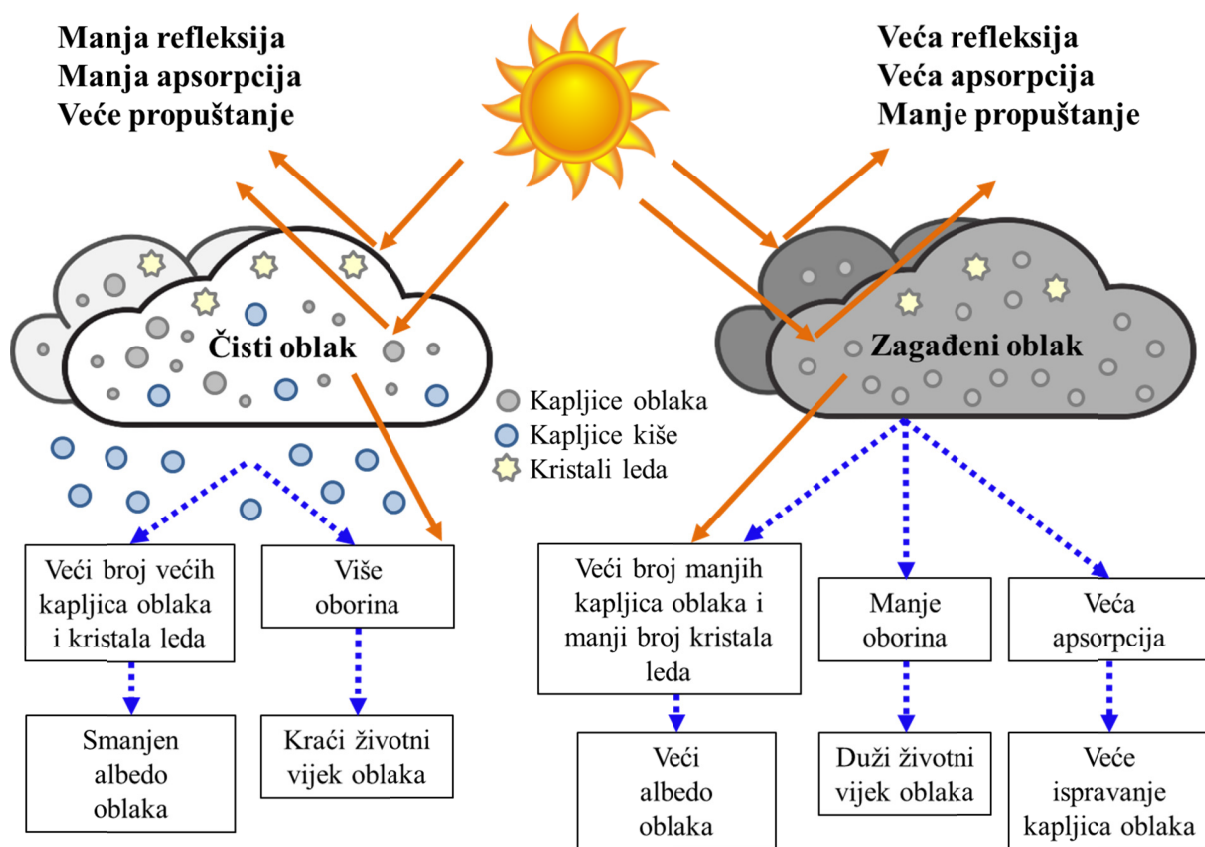
2.1.1 Utjecaj atmosferskih lebdećih čestica na klimu i zdravlje ljudi

Jedna od glavnih nesigurnosti u današnjem razumijevanju klime na Zemlji jest procjena učinka atmosferskih čestica na održavanje ukupne ravnoteže zračenja na Zemlji (IPCC, 2019). Atmosferske lebdeće čestice mogu direktno i indirektno utjecati na klimu tako da utječu na promjene toka energije zračenja koje emitiraju Sunce i Zemlja. Direktni utjecaji odnose se na raspršenje i apsorpciju Sunčevog zračenja na česticama aerosola, a uvjetovani su njihovim kemijskim sastavom. Sulfati (SO_4^{2-}), nitrati (NO_3^-) i ss reflektiraju dio Sunčevog zračenja natrag u svemir, dok drugi dio zračenja raspršuju u svim smjerovima što doprinosi učinku hlađenja atmosfere. S druge strane, elementni (eng. *elemental carbon*, EC) i organski ugljik (eng. *organic carbon*, OC) apsorbiraju Sunčevno zračenje što doprinosi učinku zagrijavanja lokalnih zračnih masa, a posljedično i atmosfere (Haywood i Boucher, 2000; Lohmann i Feichter, 2005). Unatoč tome što se razlikuju po svojstvima i određuju različitim eksperimentalnim metodama, EC koji se ponekad poistovjećuje s crnim ugljikom (eng. *black carbon*, BC) snažno apsorbira Sunčevo zračenje u ultraljubičastom (eng. *ultraviolet*, UV), vidljivom (VIS) i bliskom infracrvenom (eng. *near-infrared*, NIR) dijelu spektra (Bergstrom i sur., 2007; Bahadur i sur., 2012) i nastaje prilikom sagorijevanja biomase (eng. *biomass burning*) ili nepotpunim sagorijevanjem fosilnih

goriva te se smatra kratkoživućim, ali značajnim klimatskim čimbenikom. Pri tome, u aerosolu EC koegzistira sa sastavnicama koje također apsorbiraju, ali i raspršuju Sunčevo zračenje (Ramanathan i Carmichael, 2008; Bond i sur., 2013), što otežava točnu projekciju utjecaja EC na klimu. Koncentracije EC u kontinentalnoj atmosferi Europe su za red veličine niže u odnosu na OC (Pio i sur., 2007). Frakcija OC koja apsorbira Sunčevo zračenje u UV dijelu spektra te niže valne duljine VIS naziva se smeđim ugljikom (eng. *brown carbon*, BrC). BrC može doprinijeti apsorpciji od 20 do 50 % Sunčevog zračenja iznad regija s trendovima sagorijevanja biomase i fosilnih goriva te direktno utjecati na klimu (Bergstrom i sur., 2007). Globalni klimatski modeli pokazali su da uzimanjem u obzir BrC, OT u aerosolu može imati dvostruku ulogu, odnosno utjecati i na zagrijavanje ($+0,03 \text{ W m}^{-2}$) i hlađenje ($-0,08 \text{ W m}^{-2}$) viših dijelova atmosfere (Feng i sur., 2013). Navedeno ukazuje kako složeni kemijski sastav, fizikalna svojstva i različiti mehanizmi nastajanja čestične OT dovode do velike nesigurnosti u projekcijama utjecaja čestica na klimu, što istovremeno čini istraživanja OT aerosola važnim i izazovnim.

U odnosu na stakleničke plinove, čestice se kraće zadržavaju u atmosferi te se njihov kemijski sastav i svojstva neprestano mijenjaju čime je njihova nesigurnost u procjenama indirektnog utjecaja na klimu mnogo veća u odnosu na utjecaj stakleničkih plinova (Andreae i sur., 2005; Myhre i sur., 2013). Indirektan utjecaj čestica na klimu vezan je za njihovu ulogu u mikrofizičkim procesima stvaranja oblaka, njihovim svojstvima, učestalosti pojavljivanja i životnom vijeku (Twomey, 1991). Naime, čestice specifičnih dimenzija ($d_a \approx 0,2 \mu\text{m}$) i sastava mogu se ponašati kao jezgre na kojima dolazi do kondenzacije vodene pare (eng. *cloud condensation nuclei*, CCN) što je ključni korak u njihovoj aktivaciji kao CCN i procesu stvaranja oblaka (Nenes i Seinfeld, 2003; Kroflič i sur., 2018). Eksperimenti u laboratoriju i rezultati modeliranja pokazali su da akumulacija organskih površinski aktivnih tvari (PAT) koje snižavaju površinsku napetost vlažnih ultrafinih čestica, doprinosi njihovoj boljoj aktivaciji kao CCN (Facchini i sur., 1999; Facchini i sur., 2000; Trostl i sur., 2016; Ruehl i sur., 2016; Kroflič i sur., 2018). Na područjima s većom koncentracijom čestica obogaćenih OT antropogenog porijekla kao potencijalnih CCN (Russel i sur., 2000; Yu i sur., 2013; Zhao i sur., 2016), nastaju oblaci koji sadrže više kapljica vode manjih dimenzija koje mogu produljiti životni vijek oblaka, u odnosu na oblake s istim sadržajem vode, a koji nastaju u čistom okolišu ($\sim 100 \text{ CCN cm}^{-3}$). Oblaci s više kapljica manjih dimenzija zbog velike specifične površine, više raspršuju zračenje i doprinose povećanju albeda oblaka što predstavlja prvi indirektni utjecaj čestica na klimu na

Zemlji (Twomey, 1977). Posljedično, veći broj kapljica oblaka manjih dimenzija u onečišćenim oblacima ne može jednostavno prerasti u kapljice većih dimenzija, za razliku od čistih oblaka koji sadrže kapljice većih dimenzija što rezultira češćim oborinama (Poschl, 2005) (Slika 2.). Iz tih razloga onečišćeni oblaci imaju duži životni vijek u odnosu na oblake u čistoj atmosferi (Albrecht, 1989). Dakle, kako bi procjene indirektnih utjecaja čestica na klimu bile što točnije, važno je bolje razumjeti odnos između koncentracije i sastava čestica aerosola i brojčane koncentracije (eng. *number concentration*) kapljica oblaka te predvidjeti promjenu sadržaja vode u oblacima promjenom brojčane koncentracije kapljica oblaka.



Slika 2. Shematski prikaz indirektnog utjecaja atmosferskih lebdećih čestica na klimu: usporedba procesa koji se odvijaju u oblacima nastalim u područjima s manjom i većom koncentracijom čestica antropogenog porijekla.

Medicinska istraživanja dokazala su povezanost aerosola s kardiovaskularnim i respiratornim bolestima kod ljudi, pri čemu su veličina i kemijski sastav čestica aerosola ključne komponente za procjenu njihove štetnosti na ljudsko zdravlje. Ultrafine čestice, zbog izrazito malih dimenzija udisanjem ulaze u respiratorni sustav te prolaskom kroz membrane respiratornog sustava mogu dospjeti u krvotok (Pope i Dockery, 2006) . Na taj se način mogu krvlju transportirati do vitalnih organa i uzrokovati zdravstvene probleme. Pretpostavke biokemijskih mehanizama koji se odvijaju nakon što čestice aerosola uđu u organizam, ukazuju na posljedice njihovog štetnog djelovanja kao što su: nastajanje slobodnih radikala djelovanjem prijelaznih metala ili policikličkih aromatskih ugljikovodika (eng. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), kovalentne modifikacije proteina (enzima), upale uzrokovane biološkim endotoksinima, prokoagulacijska aktivnost ultrafinih čestica u krvotoku te onemogućavanje djelovanje normalnih obrambenih mehanizama (Shiraiwa i sur., 2017, Tong i sur., 2017; Chowdhury i sur., 2019).

2.1.2 Porijeklo i sastav atmosferskog aerosola

Čestice i plinovi emitirani iz izvora sa Zemljine površine izravno u atmosferu čine primarni aerosol, dok oni koji se formiraju u atmosferi procesima transformacije poput oksidacije hlapljivih spojeva iz različitih prekursora u plinovitoj fazi i kondenzacije ili heterogenih reakcija čine sekundarni aerosol. Izvori lebdećih čestica definiraju njihov kemijski sastav i fizikalna svojstva (npr. veličinu, specifičnu površinu i oblik) te se općenito dijele na biogene i antropogene. Veliki broj različitih biogenih i antropogenih izvora koji emitiraju primarne čestice, posljedično utječu i na različite mehanizme nastajanja sekundarnog aerosola čiji se kemijski sastav i fizikalna svojstva bitno razlikuju od njihovih prekursora (Poschl, 2005).

2.1.2.1 Antropogeni izvori

Naseljena i industrijalizirana područja u pravilu predstavljaju mjesta najveće koncentracije izvora antropogenih čestica kao što su promet (emisije ispušnih plinova, trošenje guma trenjem o površinu prometnica, resuspenzija istaloženih čestica na prometnicama), industrijske i građevinske aktivnosti te emisije iz kućanstva (grijanje i kuhanje). Promet u urbanim područjima izvor je primarnog i sekundarnog aerosola. Naime, cestovna vozila sagorijevanjem goriva osim smjese ispušnih plinova, proizvode i ultrafine čestice koje sadrže ugljik (Jiang i sur., 2005).

Procjenjuje se da osobna vozila ispuštaju između 2 i 70×10^{13} čestica/km, a teretna između 20 i 730×10^{13} čestica/km (Beddows i Harrison, 2008). Također, cestovna vozila svih kategorija odgovorna su za nastajanje čestica uslijed kočenja (trošenje guma i površina prometnica). Interakcija guma s površinom prometnica pri brzinama od 50 do 70 km/h rezultira nastajanjem između $3,7 \times 10^{11}$ i $3,2 \times 10^{12}$ čestica/km (Dahl i sur., 2006). Takvi aerosoli sadrže tragove metala poput Cd, Cu, Mo, Sr i Fe (Adachi i Tainosho, 2004; Thorpe i Harrison, 2008). Nadalje, promet predstavlja važan izvor dušikovih oksida kao važnih prekursora sekundarnog aerosola urbanih područja (Singh i Sloan, 2006). Uz cestovni, zračni i morski promet također doprinose antropogenim aerosolima. Procjenjuje se da je zračni promet odgovoran za otpuštanje 13,8 g NO_2 /kg goriva, 1,2 g SO_2 /kg goriva, 0,04 g BC/kg goriva i 0,02 g OC/kg goriva (Barrett i sur., 2010). Morski promet najznačajniji je zbog emisije SO_2 , uz koji se emitiraju NO_x (70 g NO_x /kg goriva) i čestična OT (133 Gg god^{-1} koji odgovara 2 % ukupne globalne emisije) (Gaffney i Marley, 2009).

Industrijske aktivnosti također predstavljaju antropogeni izvor čestica, kao i plinova čiji sastav ovisi o vrsti proizvodnog procesa, tehnologiji i sirovinama. Industrijska aktivnost izvor je toksičnih metala (As, Cd, Pb, Ni, V, Cu), kao i čestica materijala koji se koriste ili nastaju kao produkt proizvodnje (Choël i sur., 2010; Csavina i sur., 2011). Proizvodnja energije iz fosilnih goriva je značajni izvor i plinova i čestica među kojima se posebno ističe sagorijevanje ugljena u proizvodnji električne energije i za grijanje kućanstava. Sagorijevanjem ugljena nastaje aerosol obogaćen glinom, S, Cl, CO_3^{2-} i teškim metalima poput As, Se, Hg, Cr, Pb, Sb (Shindell i Faluvegi, 2010; Xu i sur., 2011).

Sagorijevanje biomase uključuje izgaranje vegetacije na poljoprivrednim zemljištima, pašnjacima i šumama, a događa se i ljudskim djelovanjem i prirodnim procesima (npr. šumskim požarima uzrokovanim udarima munja). Tim procesima, prvenstveno uzrokovanim ljudskim djelatnostima, emitiraju se plinovi i čestice među kojima su najzastupljeniji CO_2 ($220\text{--}13\,500 \text{ Tg god}^{-1}$), CO ($120\text{--}680 \text{ Tg god}^{-1}$) i $\text{PM}_{2,5}$ (38 Tg god^{-1}) (McMeeking i sur., 2009; Alves i sur., 2011). Aerosol koji nastaje sagorijevanjem biomase sastoji se većinom od OC (EC je prisutan u manjoj količini), dok anorgansku frakciju čine uglavnom netopljive čestice prašine, čađe i soli K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} i NO_3^- . Organska frakcija je uglavnom topljiva u vodi (40–80 %) i obogaćena organskim kiselinama (Janhäll i sur., 2010). Alonso-Blanco i sur., (2012) dokazali su da 80–90 % aerosola nastalog sagorijevanjem biomase kao što su veliki požari na otvorenom području

doprinosi PM₁ frakciji. Unatoč pojedinim poznatim spojevima (npr. levoglukozan: Fraser i Lakshmanan, 2000; metil-nitrokateholi: Iinuma i sur., 2010) koji se koriste kao markeri sagorijevanja biomasa, fizikalna, kemijska i optička svojstva takvog aerosola vrlo brzo se mijenjaju s disperzijom čestica iz plamena čime ih je otežano dovesti u vezu s izvorom. Iz toga proizlazi nesigurnost karakterizacije aerosola nastalog prilikom sagorijevanja pojedinih vrsta biomasa. Iako sagorijevanje biomase u kućanstvima u svrhu grijanja i kuhanja pojedinačno ne doprinose velikom količinom čestica u odnosu na npr. industriju i promet, ono predstavlja globalni antropogeni izvor aerosola zbog velikog broja kućanstava u naseljenim područjima svijeta (Li i sur., 2009; Lam i sur., 2012; Calvo i sur., 2013; Reece i sur., 2017). Uz kućanstva, i općenito ljudsku djelatnost, neizbježno je nastajanje otpada koji se uz kontrolirano paljenje u spalionicama, često pali i na privatnim posjedima u nekontroliranim uvjetima. Procjenjuje se da time nastaje do 500 Tg C godišnje (Mohr i sur., 2009). Uz navedeno, ne smije se zanemariti antropogeni doprinos u ruralnim područjima prvenstveno kao posljedica poljoprivrednih aktivnosti (sagorijevanje biomase, emisije s farmi) (Calvo i sur., 2013).

2.1.2.2 Biogeni izvori

Među biogenim izvorima aerosola dominiraju oceani i mora (detaljnije u poglavlju 2.1.3.), pustinjska područja, vegetacija i vulkanske erupcije. Kao i kod antropogenih izvora, velik broj različitih izvora rezultira aerosolom različitog kemijskog sastava i fizikalnih svojstava (Poschl, 2005). Mineralna prašina koja nastaje djelovanjem vjetra na površine pustinjskih i izrazito suhih područja smatra se jednim od najznačajnijih izvora čestica aerosola na Zemlji. Takav aerosol obogaćen je mineralima poput kalcita, kvarca, dolomita i raznih glina te CaSO₄ i željeznim oksidima (Klaver i sur., 2011), a detaljniji kemijski sastav ovisan je o samom području emisije.

Biogenim izvorima smatraju se vegetacija i mikroorganizmi čije emisije doprinose nastajanju primarnog i sekundarnog aerosola. Lebdeće čestice u primarnom biogenom aerosolu emitirane su direktno iz izvora, a uključuju pelud, spore, mikroorganizme te prirodni materijal poput djelova lišća (do 100 μm) (Poschl, 2005; Winiwarter i sur., 2009). Emisija čestica primarnog biogenog aerosola s $d_a < 2,5 \mu\text{m}$ je značajna i procjenjuje se do 1 000 Tg god⁻¹ (Elbert i sur., 2007). Osim biogenog aerosola u formi čestica, važno je istaknuti i biogene hlapljive organske spojeve (eng. *biogenic volatile organic compounds*, BVOC) koji su važni prekursori

SOA. Općenito, dva najznančajnija izvora BVOC su zajednice šuma na kopnu i fitoplanktona u moru (detaljnije u poglavlju 2.2.4.). Procjenjuje se da je emisija BVOC 10 puta veća od emisije antropogenih hlapivih organskih spojeva (Atkinson i Avery, 2003) te su neizostavan parametar različitih globalnih modela za procjenu kvalitete zraka i klime, pri čemu složeni kemijski sastav, brojni izvori i brze transformacije BVOC čine modeliranje BVOC složenim i izazovnim.

Iako su neusporedivo rjeđe u odnosu na do sad nabrojene izvore, vulkanske erupcije ubrajaju se u emisije koje značajno doprinose nastajanju aerosola i njegovom utjecaju na klimu na Zemlji (Durant i sur., 2010). Vulkanskim erupcijama emitiraju se H_2O , CO_2 , SO_2 , HCl , teški metali te brojni drugi spojevi koje nije moguće u potpunosti identificirati zbog promjenjive prirode izvora i nepredvidivosti erupcija. Istraživanja pokazuju da 14–36 % sekundarnih SO_4^{2-} u troposferi potječe od vulkanskih erupcija (Revuelta i sur., 2012).

2.1.2.3 Sastav aerosola

Aerosol je kompleksna smjesa spojeva čiji je kemijski sastav određen tipom izvora i lokacijom emisije te vremenskim i atmosferskim uvjetima u kojima nastaju. Obzirom da se čestice mogu prenositi zračnim masama i na udaljenija područja u odnosu na izvor, one se na putu do mjesta uzorkovanja kemijski transformiraju. Zbog toga je kemijski sastav aerosola promjenjiv i teško ga je jednoznačno definirati. Postoje različiti pristupi kemijskoj karakterizaciji aerosola, ali uglavnom, kemijski sastav aerosola čine anorganski ioni, OT, EC i tragovi metala. U pravilu, u kemijskom sastavu aerosola dominiraju S, N i C spojevi (Pöschl, 2005).

Sumpor je u aerosolu većinom prisutan u najvišem oksidacijskom stanju (+VI) u formi sumpornih spojeva (npr. $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 i H_2SO_4) koji mogu nastati reakcijama u vodenoj fazi (npr. u kapljici oblaka) ili u plinovitoj fazi (npr. oksidacijom SO_2 s OH radikalima). Sekundarni sulfati dominantno nastaju oksidacijom plinova (pretežito SO_2 i dimetil-sulfida ($(CH_3)_2S$, DMS), detaljnije u poglavlju 2.2.4.) nakon koje slijedi formiranje čestica aerosola nukleacijom ili kondenzacijom na već postojećim česticama. Nastali spojevi topljivi su u vodi i značajno doprinose frakciji $PM_{2.5}$. SO_2 kao prekursor S spojeva u aerosolu može biti biogenog porijekla, ali se procjenjuje da je 70 % SO_2 antropogenog porijekla i nastaje kao produkt sagorijevanja fosilnih goriva i biomase, poljoprivrednih djelatnosti te morskog prometa (Smith i sur., 2011). U plinovitoj fazi, SO_2 se oksidira do SO_4^{2-} , tj. H_2SO_4 koja zbog niskog tlaka para u troposferi ne postoji u plinovitoj fazi već se kondenzira na već postojećim česticama stvarajući

kapljice H_2SO_4 . Kapljice H_2SO_4 se najčešće u normalnim atmosferskim uvjetima neutraliziraju s NH_3 pri čemu, ovisno o količini dostupnog NH_3 , nastaju čestice NH_4HSO_4 i/ili $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Seinfeld i Pandis, 2006). Poznato je da će NH_3 prvo reagirati s H_2SO_4 stvarajući navedene amonijeve soli, a u slučaju suviška, može reagirati s HNO_3 što rezultira nastajanjem NH_4NO_3 (Erisman i Schaap, 2004). Prema tome, ako je omjer ukupnih $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-} > 2$, taj okoliš smatra se bogat amonijakom, a osiromašen ako je $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-} < 2$ što određuje amonijeve i sumporove soli u česticama aerosola. Omjer $0,5 < \text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-} < 1,25$ upućuje na dominaciju NH_4HSO_4 , $1,25 < \text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-} < 1,5$ na prisutnost NH_4HSO_4 i $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, a $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-} = 1,5$ isključivo na $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Amonijak u sustavu smatra se potpuno neutraliziranim ako je $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-} = 2$ i tada je dominantna forma $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Alves i sur., 2007). Nadalje, ovisno o dostupnim spojevima, neutralizacijom H_2SO_4 u atmosferi može nastati i aerosol obogaćen s Na_2SO_4 i CaSO_4 (Seinfeld i Pandis, 2006; Wang i sur., 2008).

Najzastupljeniji dušikovi ioni u aerosolu su NO_3^- i NH_4^+ , koji su kao i SO_4^{2-} , sekundarnog porijekla i nastaju iz plinovitih biogenih i antropogenih prekursora te značajno doprinose frakciji $\text{PM}_{2,5}$. Glavni plinoviti prekursori N spojeva u aerosolu su NO , NO_2 , N_2O i NH_3 . Oni potječu iz biogenih i antropogenih izvora, a njihovi glavni oksidacijski produkti u atmosferi su HNO_3 i NH_4^+ . Antropogeni prekursori N spojeva u aerosolima nastaju u proizvodnji energije sagorijevanjem fosilnih goriva, u procesima sagorijevanja biomase te kao posljedica prometa i poljoprivrednih djelatnosti (Putad i sur., 2010; Pinder i sur., 2012). Nastajanje sekundarnih NO_3^- ovisno je o dostupnosti prekursora i atmosferskim uvjetima pa npr. plinovita HNO_3 koja se otapa na česticama koje sadrže H_2O može reagirati s NH_3 formirajući NH_4NO_3 . Amonijev nitrat najčešći je spoj NO_3^- , čiji nastanak ovisi o ravnoteži plinovitog NH_3 i HNO_3 te čestičnog NH_4NO_3 . Kako je ta ravnoteža povezana s promjenom temperature (t_z) i relativne vlažnosti zraka (eng. relative humidity, RH), čestični NH_4NO_3 može ispariti u atmosferu i nakon sakupljanja na filtru tijekom uzorkovanja prirodnih uzoraka (Cheng i sur., 1997; Schaap i sur., 2004; Romakkaniemi i sur., 2014). Poznato je da u kiselim uvjetima u kojima postoje ioni SO_4^{2-} koji nisu neutralizirani s amonijakom, NH_4NO_3 disocira i nastaje stabilniji $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Pathak i sur., 2009). Nitrat se u aerosolu često pojavljuje i kao NaNO_3 , posebice u priobalnim područjima gdje HNO_3 reagira s NaCl iz morskih soli te kao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ koji može nastati reakcijom HNO_3 s mineralnom prašinom (Seinfeld i Pandis, 2006).

Dok se anorganska frakcija aerosola u prošlim desetljećima intenzivno istraživala i o njoj se relativno dosta zna, kemijski sastav organske frakcije aerosola je vrlo složen i do sada još uvijek nedovoljno poznat. Organski aerosol prema načinu nastajanja može biti primarni i sekundarni. Primarni organski aerosol (POA) nastaje iz biogenih i antropogenih izvora. Biogeni POA nastaju raspršenjem biološkog materijala, morske vode ili tla u zraku djelovanjem vjetra ili vulkanskim erupcijama. Antropogeni POA nastaje sagorijevanjem biomase, fosilnih goriva te kao posljedica rada industrijskih postrojenja i rada u poljoprivredi. Alifatski ugljikovodici, levoglukozan, masne kiseline, policiklički aromatski ugljikovodici te proteini čine POA (Poschl, 2005). Sekundarni organski aerosol (SOA) nastaje u atmosferi procesima oksidacije hlapljivih organskih spojeva (eng. *volatile organic compounds*, VOC) koji tada mogu nukleirati ili puno češće kondenzirati na već postojeće čestice i/ili procesima heterogenih kemijskih pretvorbi primarnog aerosola (Rinaldi i sur., 2010). Nadalje, atmosferski aerosol može prolaziti kroz brojne fizičke i kemijske transformacije koje se u literaturi nazivaju „starenje aerosola“ (eng. *aerosol aging*). Te sekundarne i tercijarne promjene podrazumijevaju promjene u kemijskom sastavu i fizikalnim svojstvima lebdećih čestica (npr. veličini, optičkim svojstvima, higroskopnosti čestica). Starenje aerosola putem oksidacijskih procesa rezultira nastankom OT koja ima veću topljivost u vodi kao što su npr. alifatski spojevi s hidroksilnim i karbonilnim funkcionalnim skupinama, alifatske karboksilne i dikarboksilne kiseline te alifatski i aromatski spojevi s više različitih funkcionalnih skupina (Poschl, 2005; Timonen i sur., 2008).

Organska tvar čini 20–90 % mase $PM_{2,5}$ (Jacobson i sur., 2000; Kanakidou i sur., 2005; Zhang i sur., 2007). Organska tvar u aerosolu predstavlja složenu smjesu organskih spojeva čija se koncentracija najčešće određuje kvantifikacijom sadržaja OC. Uzimajući u obzir i sadržaj H, O, N i S u organskim spojevima, ukupna OT i OC povezuju se faktorom f koji množenjem s OC daje procjenu koncentracije OT. Ovisno o stupnju oksidacije OT, vrijednosti faktora f mogu varirati od 1,2 za svježi aerosol u urbanim područjima (Chow i sur., 2002; Duan i sur., 2007) do 2,6 za aerosol koji je prošao proces atmosferskog starenja (Turpin i Lim, 2001; Robinson i sur., 2007). Organski ugljik u aerosolu često se klasificira na temelju topljivosti u vodi pri čemu se razlikuju OC topljiv (eng. *water soluble organic carbon*, WSOC) i netopljiv (eng. *water insoluble organic carbon*, WIOC) u vodi (Sullivan i Weber, 2006). WSOC čini značajni dio (10–80 %) OA (Jaffrezo i sur., 2005; Kirillova i sur., 2014; Du i sur., 2014; Fu i sur., 2015; Theodosi i sur., 2018). Osim što sadrži BrC koji apsorbira širi dio spektra Sunčevog zračenja (Kirillova i

sur., 2014; Saleh i sur., 2014), WSOC utječe na higroskopnost aerosola i njegov CCN potencijal (Rosenfeld i sur., 2008; Taylor i sur., 2017). WSOC može biti primarnog biogenog (polen, Miyazaki i sur., 2012; sagorijevanje biomase, Timonen i sur., 2013) ili antropogenog porijekla (industrijski procesi, Graham i sur., 2002). Ipak, smatra se da WSOC frakcija čini značajni dio SOA (< 75 %, Sun i sur., 2011; < 50 %, Yu i sur., 2018) nastalih oksidacijom VOC u atmosferi (Claeys i sur., 2004; Koch i sur., 2007; Schichtel i sur., 2008; Aggarwal i Kawamura, 2009). Na sekundarno porijeklo WSOC upućuju i dobre korelacije sa sekundarno nastalim ionima poput SO_4^{2-} , NO_3^- i oksalata određenih ionskom kromatografijom (eng. *ion chromatography*, IC) (Zhang i sur., 2012; Du i sur., 2014) kao i s većinom u vodi topljivog oksigeniranog organskog aerosola (OOA) određenog masenim spektrometrom aerosola (eng. *aerosol mass spectrometer*, AMS) (Timmonen i sur., 2013). Obzirom da su OC, a time i WSOC i SOA sastavljeni od smjese spojeva prisutnih u relativno niskim koncentracijama, određivanje njihovog kemijskog sastava na molekularnoj razini je vrlo zahtjevno. Također, detaljnu kemijsku karakterizaciju ograničavaju i artefakti uslijed uzorkovanja uzrokovani apsorpcijom plinovitih spojeva na već sakupljene čestice na filtrima (pozitivni artefakti) odnosno hlapljenja kondenziranih plinovitih spojeva (negativni artefakti). Procjenjuje da je na molekularnoj razini identificirano svega 10 % WSOC (Hallquist i sur., 2009). U pravilu, kemijski sastav WSOC čine visokooksigenirani spojevi s funkcionalnim skupinama (npr. COOH, COH, C=O, COC, CONO₂, NCO₂ i CNH₂) (Saxsena i Hildemann, 1996). To su uglavnom šećeri, alkoholi, alifatske i aromatske organske kiseline, aminokiseline i alifatski amini kao i velike molekule poput tvari slične humičnoj kiselinu (eng. Humic like substances, HULIS). HULIS predstavlja skupinu makromolekula (> 100 Da) koje su topljive u vodi i čine od 10 do 35 % mase finih čestica (Graber i Rudich, 2006). HULIS može nastati direktno tijekom sagorijevanja biomase (Hoffer i sur., 2006) ili sekundarnim reakcijama iz antropogenih ili biogenih VOC (Chang i Thompson, 2010; Laskin i sur., 2015) i značajno doprinosi BrC. Primijećeno je da HULIS ima dobra površinski aktivna svojstva te je prepoznat njegov potencijal kao CCN, kao i uloga u procesima stvaranja oblaka i djelovanju na klimu (Taraniuk i sur., 2007).

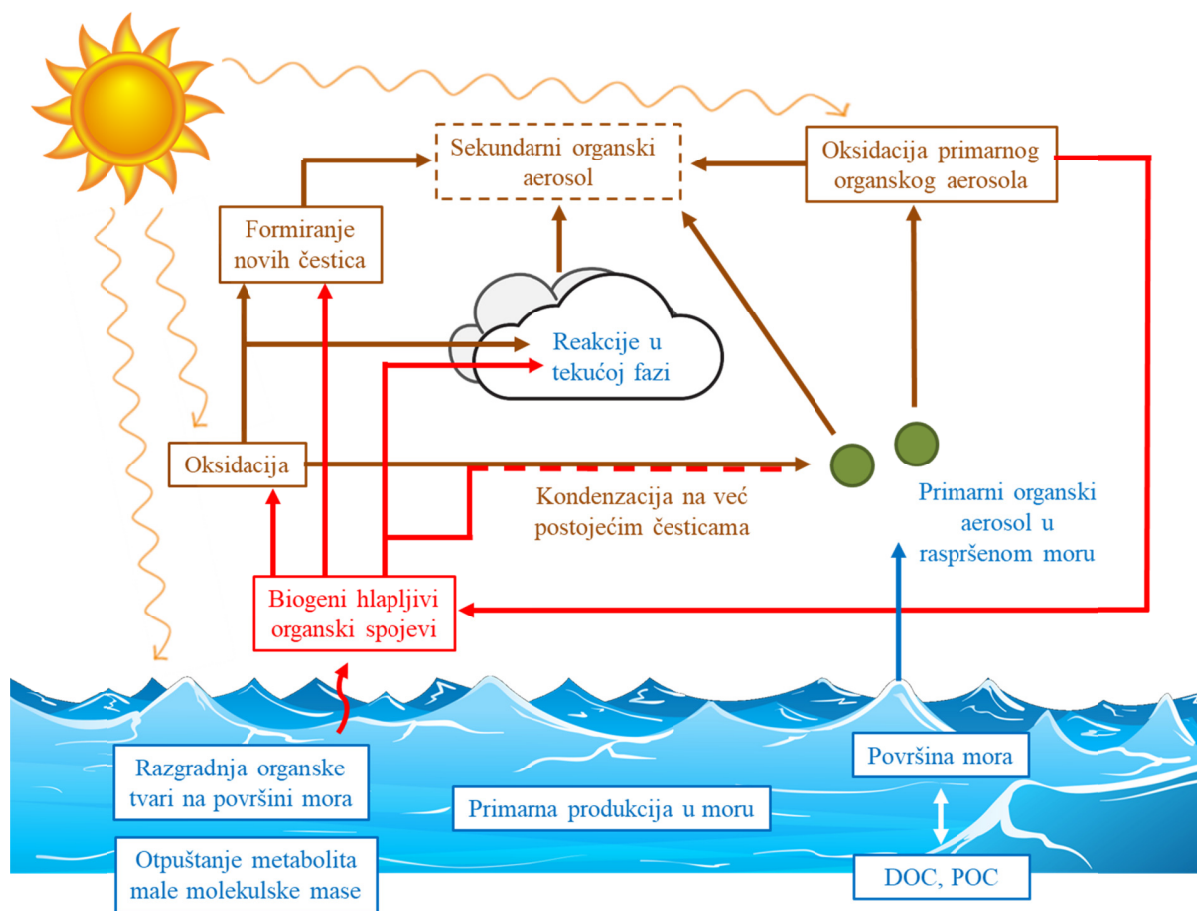
Za klimu je od velike važnosti i dio WSOC koji se ističe po svojstvima površinske aktivnosti jer utječe na procese stvaranja oblaka. Naime, Köhlerova teorija (Köhler, 1936) opisuje potencijal aerosola da postane CCN, odnosno da formira kapljicu oblaka. U tim procesima dolazi do kompeticije između procesa koji utječu na površinsku napetost vodene faze

aerosola i tlaka pare u neposrednoj okolini. Dio prisutnih higroskopskih čestica natječe se za dostupnu vodenu paru u njihovoj okolini pri čemu će samo dio čestica ostvariti rast iznad kritične veličine nakon koje je moguć spontani rast kapljice ovisno o prezasićenju vodenom parom (Köhler, 1936; Svenningsson i sur., 1994). Obzirom da će lebdeće čestice većih dimenzija lakše pospješiti formiranje kapljice oblaka u odnosu na one manjih dimenzija, razumijevanje utjecaja kemijskog sastava na efikasnost stvaranja oblaka kod manjih čestica je od velike važnosti. Pokazano je da i modelne i prirodne organske PAT smanjuju površinsku napetost kapljica oblaka, kiše i magle, kao i vodenih ekstrakata aerosola (Capel i sur., 1990, Facchini i sur., 2000). Smatra se da smanjenje površinske napetosti uslijed prisutnosti PAT može doprinijeti CCN aktivaciji sitnih čestica aerosola i formiranju kapljica oblaka što ukazuje na njihovu važnost prilikom procjene utjecaja aerosola na klimu na Zemlji (Facchini i sur., 1999; Kroflič i sur., 2018). Istraživanja površinske napetosti kapljica koje sadrže PAT pokazala su da utjecaj PAT na površinsku aktivnost rastuće kapljice nije moguće mjeriti direktno zbog tehničkih ograničenja postojećih instrumenata te su Ruehl i sur., (2016) mjerenjem promjera kapljica magle do i nakon točke aktivacije u kapljicu oblaka uočili da su veličine kapljica određene eksperimentalno bile veće od onih predviđenih Koehlerovom teorijom (Köhler, 1936). Dobiveni rezultati objašnjeni su akumulacijom organskih spojeva na površini kapljice koji su snižavali površinsku napetost i omogućili rast i formiranje kapljica većih dimenzija prije njihove aktivacije. Ta saznanja upućivala su na potrebu detaljnije analize sastava i distribucije PAT posebice u aerosolu s ultrafinim česticama (Latif i Brimblecombe 2004; Baduel i sur., 2012; Frka i sur., 2012; Gerard i sur., 2016; Ovadnevaite i sur., 2017; Kroflič i sur., 2018). Kroflič i sur., (2018) su po prvi puta kvantificirali PAT u različitim veličinskim frakcijama čestica, uključujući i one ispod 1 μm , elektrokemijskom metodom voltometrije izmjenične struje. Tim istraživanjem pokazano je da smanjenje površinske napetosti tijekom aktivacije kapljice uslijed prisutnosti PAT utječe na broj kapljica jednako ili čak i značajnije kao i dvostruko povećanje broja čestica u aerosolu.

2.1.3 Morski aerosol

Obzirom da oceani prekrivaju 71 % Zemljine površine, atmosferske lebdeće čestice nastale u morskom okolišu predstavljaju značajnu frakciju ukupnog atmosferskog aerosola te jedan od najvažnijih sustava aerosola prirodnog podrijetla. Veličina i rasprostranjenost oceana na Zemlji razlog su njegovog nehomogenog kemijskog sastava, različitih bioloških i fizikalnih karakteristika što se reflektira na sastav i svojstva morskog aerosola. Kemijski sastav morskog aerosola je promjenjiv i ovisan o mjestu i vremenu uzorkovanja, a u pravilu ga čine morske soli, SO_4^{2-} koji ne potječu od morskih soli (eng. *non sea salt sulfates*, nss- SO_4^{2-}), NH_4^+ , NO_3^- te organska tvar topljiva (eng. *water soluble organic matter*, WSOM) i netopljiva u vodi (eng. *water insoluble organic matter*, WIOM) (O'Dowd i sur., 2004; Meskhidze i Nenes, 2006; Rinaldi i sur., 2010; Deccesari i sur., 2011; Cochran i sur., 2017). Osim navedenih dominantnih kemijskih spojeva, morski aerosol sadrži bakterijske stanice, virusne čestice i detritus dominantno morskog porijekla (Leck i Bigg, 2005).

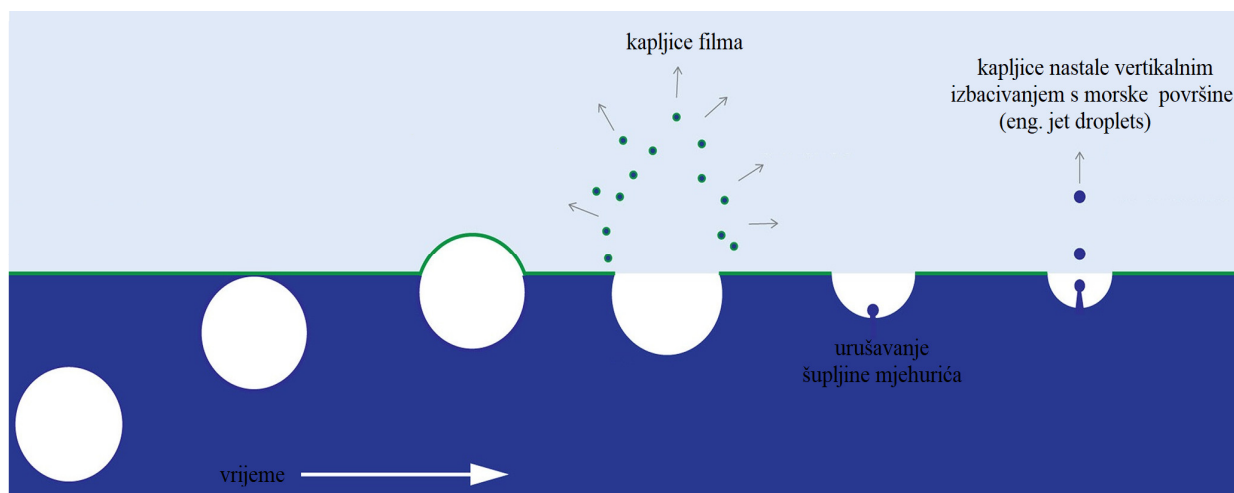
Ovisno o načinu nastajanja, morski aerosol također može biti primarni i sekundarni te nastaje različitim mehanizmima u morskom okolišu kao što je shematski prikazano na Slici 3.



Slika 3. Prikaz različitih mehanizama nastajanja morskog organskog aerosola (Prilagođeno prema Rinaldi i sur., 2010).

Obzirom da potječe od najrasprostranjenijeg izvora na Zemlji, mora i oceana, primarni morski aerosol (PMA) čini 40–60 % aerosola u Zemljinoj atmosferi (Cochran i sur., 2017). Primarni morski aerosol nastaje međudjelovanjem vjetrova i površine mora mehanizmom pucanja mjehurića morske površine (eng. *bubble bursting*). Naime, djelovanjem vjetrova nastaju valovi koji potiču formiranje mjehurića zraka u moru koji su obogaćeni OT, mikroorganizmima (virusi, bakterije) i detritusom sadržanim u sloju morske površine (Blanchard i Woodcock, 1957; Blanchard, 1964; Barger i Garrett, 1970; Rinaldi i sur., 2010). Tako formirani mjehurići mogu puknuti, odnosno raspršiti se na granici faza more-atmosfera na dva načina što nadalje utječe na kemijski sastav i svojstva novonastalih PMA u obliku morskog spreja (eng. *sea spray aerosol*,

SSA). Prvi mehanizam uključuje fragmentiranje površinskog filma mjehurića u velik broj malih kapljica (eng. *film droplets*) za koje se smatra da čine većinu SSA manjih od 1 μm (Cipriano i Blanchard, 1981; Wang i sur., 2017). Drugi mehanizam odnosi se na formiranje SSA većih od 1 μm . Naime, uslijed pucanja površinskog filma mjehurića nastaje šupljina čijim naglim „urušavanjem“ prema najnižoj točki dolazi do izbacivanja novoformiranih kapljica u atmosferu (eng. *jet droplets*) (Slika 4.) (Spiel, 1994; Spiel, 1998). Važno je istaknuti da na veličinu SSA utječe tip prisutnog organskog materijala. Naime, većina OT u SSA većim od 1 μm je topljiva u vodi i kemijskim sastavom odgovara vrstama s visokim udjelom kisika kao što su kratkolančane masne kiseline i slobodni saharidi. Takve čestice su karakterizirane manjom higroskopnošću od SSA manjih od 1 μm koje su obogaćene relativno slabije topljivom OT poput dugolančanih masnih kiselina i polisaharida (Quinn i sur., 2015; Wang i sur., 2015).



Slika 4. Shematski prikaz nastajanja primarnog morskog aerosola pri čemu nastaju manje kapljice površinskog filma i veće kapljice nastale naglim izbacivanjem kapljica mora u atmosferu.

U počecima istraživanja morskog aerosola smatralo se da se primarni morski aerosol sastoji od vode i morskih soli čije su globalne emisije u frakciji manjoj od 20 μm procjenjene na 2 000 do 10 000 Tg god^{-1} (O'Dowd i sur., 1997; Bates i sur., 2005; de Leeuw i sur., 2011), ali je ubrzo otkriveno da je obogaćen i OT te česticama biološkog materijala (bakterije i virusi) (Blanchard, 1964; Oppo i sur., 1999; O'Dowd i sur., 2004; Cochran i sur., 2017). Prve organske

molekule koje su odvajanjem od frakcije soli detektirane u SSA isticala su se svojstvom površinske aktivnosti (Blanchard, 1964). Kako bi se dobio što bolji uvid u OT primarnog morskog aerosola prva istraživanja su se provodila na lokacijama pod manjim antropogenim utjecajem. Tako su Brager i Garrett 1970. god. na Havajima po prvi puta kvantificirali PAT ($0,7\text{--}7,9 \mu\text{g m}^{-3}$) u SSA te odredili da je njihov doprinos od $5\text{--}15 \%$ ukupnoj masi PM. Hoffman i Duce (1974) su izmjerili koncentracije OA u rasponu od $0,15$ do $0,47 \mu\text{g m}^{-3}$ na Bermudskom otočju koje se zbog koncentracije BC $< 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ smatra mjestom uzorkovanja u čistoj morskoj atmosferi (Clarke, 1989). Po istim kriterijima definiranja čiste morske atmosfere (koncentracije BC $< 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ i koncentracije broja čestica $< 700 \text{cm}^{-3}$) prepoznati su i Mace Head u Irskoj i Otok Amsterdam u Južnom Pacifiku gdje su provedena sustavna dugoročna istraživanja POA. O'Dowd i sur., su 2004. god. po prvi puta doveli u vezu koncentraciju POA i biološku aktivnost morske površine te je utvrđeno da tijekom razdoblja visoke biološke aktivnosti OA čine više od 60% mase SSA, za razliku od razdoblja niske biološke aktivnosti kada doprinose masi SSA s manje od 20% . Nadalje, istraživanja na Mace Head i Otoku Amsterdam dokazala su jasan sezonski trend koncentracija OA u čistoj morskoj atmosferi karakteriziran višim vrijednostima tijekom proljeća i ljeta, a nižim tijekom jeseni i zime što je potvrdilo vezu POA s biološkom aktivnošću morske površine (Cavalli i sur., 2004; Yoon i sur., 2007; Sciare i sur., 2009) te su na navedenim lokacijama određeni rasponi koncentracija morskih OA pomoću tehnike AMS. Gornja vrijednost koncentracije OA od $3,8 \mu\text{g m}^{-3}$ određena je u razdoblju visoke biološke aktivnosti ((klorofila *a*) $> 1 \text{mg m}^{-3}$) na Mace Head (Ovadnevaite i sur., 2011), a donja od $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ u Južnom Pacifiku (Shank i sur., 2012). Istraživanja koja su uslijedila bila su usmjerena na karakterizaciju POA te je utvrđeno da tijekom razdoblja visoke biološke aktivnosti WIOM (72% , odnosno $0,66 \mu\text{g m}^{-3}$) dominira u POA u odnosu na WSOM (27% , odnosno $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$) (O'Dowd i sur., 2004; Cavalli i sur., 2004). Zbog toga se u pravilu smatra da je WIOM primarnog porijekla, dok WSOM može biti primarnog (Keene i sur., 2007), ali često i sekundarnog porijekla (Decesari i sur., 2011). Visoki udio WIOM (do 94%) u ukupnoj OT u SSA potvrđen je i tijekom laboratorijski kontrolirane produkcije SSA nastalih raspršivanjem prirodnih uzoraka morske vode u uvjetima visoke biološke aktivnosti (Facchini i sur., 2008). Rinaldi i sur., (2010) definirali su sastav submikrometarskih PM u morskom aerosolu ovisno o sezonskim ciklusima biološke aktivnosti mora. Tijekom razdoblja visoke biološke aktivnosti mora (proljeće i ljeto), frakcija PM₁ istraživanog morskog aerosola sastojala se od

približno 50 % nssSO_4^{2-} , 23 % WSOM, 20 % ss, 7 % NH_4^+ i 7 % WIOM. Smanjenje razine biološke aktivnosti tijekom jeseni i zime utječe na promjenu sastava PM te je procjenjeno da dominiraju ss (65 %) nakon kojih slijede nssSO_4^{2-} (22 %), WSOM (6 %), WIOM (6 %) te NH_4^+ (1 %).

Detaljnijim promatranjem POA utvrđeno je da se sastoji od polisaharida supstituiranih s polarnim funkcionalnim skupinama, slabije topljivih polisaharida, lipida, proteinskog materijala, karbonatnih fitoplanktonskih ljušturica i morskih mikroorganizama (Mochida i sur., 2003; Leck i Bigg, 2005; Hawkins i Russell, 2010). Schmitt-Koplin i sur., (2012) dokazali su da morska površina kroz mehanizam stvaranja i pucanja mjehurića može biti izvor POA koji sadrži homologne serije oksidacijske, hidroksi- i metoksi- supstituiranih masnih kiselina, mono-, di-, trikarboksilnih kiselina, nezasićenih masnih kiselina, primarnih i sekundarnih alkohola, masnih kiselina premoštenih metilnim skupinama, ravnolančanih masnih kiselina, monoterpna i šećera. Sve navedene molekule karakteriziraju ravni ili razgranati ugljikovodični lanci supstituirani polarnim ili električki nabijenim funkcionalnim skupinama što upućuje na njihovo zajedničko svojstvo površinske aktivnosti. Svojstvo površinske aktivnosti omogućuje navedenim vrstama spojeva sudjelovanje u formiranju organskog filma površinskog mikrosloja mora iz kojeg se mehanizmom pucanja mjehurića morske površine prenose u atmosferu i postaju dio POA. U atmosferi primarni aerosol, uključujući i morski POA, može neko vrijeme ostati kemijski nepromijenjen ili se transformirati i postati dio sekundarnih organskih spojeva.

Morski sekundarni organski aerosol (SOA) može nastati u sloju zraka iznad mora različitim procesima. Općenito, VOC i njihovi oksidacijski produkti koji nastaju u sloju zraka iznad morske površine mogu sudjelovati u formiranju novih čestica procesima nukleacije na stabilnim klasterima ili kondenziranjem na već postojećim česticama u zraku ili kapljicama vode, doprinoseći time ukupnoj masi čestica aerosola (O'Dowd i de Leeuw, 2007; Hallquist i sur., 2009). Oksidacijom VOC u plinovitoj fazi (pomoću OH, O_3 i NO_3) najčešće nastaju spojevi s promijenjenim funkcionalnim skupinama zbog čega su manje hlapljivi u odnosu na svoj prekursor što može rezultirati nastankom produkata u kondenziranoj fazi. Nadalje, oksidacijom VOC mogu nastati i produkti koji su topljivi u vodi što im omogućava otapanje u kapljici oblaka ili vodenom omotaču već postojećeg aerosola. Nakon otapanja oksidacijskog produkta VOC postoji mogućnost i njegovog daljnjeg kemijskog procesiranja u vodenoj fazi čime nastaju produkti niske hlapljivosti koji ostaju u kondenziranoj fazi. SOA koji je nastao u vodenoj fazi

atmosfera čine visokooksigenirani spojevi (Ervens i sur., 2011; McNeil i sur., 2012) te najčešće predstavljaju organske spojeve u najvišem oksidacijskom stanju u atmosferi (Jimenez i sur., 2009; Kroll i sur., 2011).

Obzirom da su SOA prekursori u morskoj atmosferi najčešće biološkog, ali i antropogenog porijekla, SOA mogu sadržavati i biogene i antropogene komponente što je zanimljiva karakteristika morskog SOA posebno u obalnim regijama. Proces miješanja morskog i kontinentalnog aerosola najintenzivniji je upravo na obalnim područjima i rubnim djelovima kontinenta te slabi udaljavanjem od obale (Crippa i sur., 2013). Tako aerosol obalnih i rubnih kontinentalnih regija često sadrži tvari antropogenog porijekla (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-) u visokim koncentracijama (Carlton i Turpin, 2013; Hodas i sur., 2014). S druge strane, SOA morske atmosfere često sadrži i tvari prirodnog porijekla. Jedan od najpoznatijih spojeva morskog SOA je metansulfonska kiselina (eng. *methanesulfonic acid*, MSA) koja nastaje kao oksidacijski produkt plinovitog dimetilsulfida (DMS) fitoplanktonskog porijekla (Charlson i sur., 1987; Cavalli i sur., 2004) (detaljnije kasnije u tekstu). Također, oksidacijom nezasićenih masnih kiselina fitoplanktonskog porijekla nastaju sulfatni esteri C_9 – C_{13} hidroksi- karboksilnih kiselina, odnosno organosulfati koji mogu činiti značajnu SOA frakciju (Claeys i sur., 2010) (detaljnije dalje u tekstu). Meskhidze i Nenes (2006) predložili su mehanizam nastajanja SOA oksidacijom izoprena fitoplanktonskog porijekla te su pretpostavili da može utjecati na stvaranje CCN u morskoj atmosferi. Njihovu pretpostavku potvrdili su Ekstrom i sur., (2009) u laboratorijskom eksperimentu u kojem su dokazali da 2-metiltetroli kao SOA nastao iz izoprenskih prekursora doprinose povećanju koncentracije CCN. Uz emisiju izoprena, mora i oceani su također izvori monoterpena koji također mogu biti prekursori biogenog morskog SOA (Yassa i sur., 2008). Procjenjuje se da je SOA nastao iz izoprena i monoterpena emitiranih iz mora i oceana manje zastupljen ($0,1 \text{ Tg god}^{-1}$) u odnosu na SOA nastalog iz DMS (4 Tg god^{-1}) i morskih amina (1 Tg god^{-1}) (Myriokefalitakis i sur., 2010). Analogno činjenici da alkil-amini sudjeluju u nastajanju SOA na kopnu (Tan i sur., 2002; Murphy i sur., 2007), mono-, di- i trimetil-amonijeve soli nastale pretvorbom plina u čestice ubrajaju se u morski SOA (Gibb i sur., 1999). Facchini i sur., (2008) odredili su dimetil- i dietil-amonijeve soli kao sastavnice submikrometarskog morskog aerosola tijekom razdoblja visoke biološke aktivnosti s doprinosom od 11% mase morskog SOA. Karboksilne kiseline su također važan dio SOA čineći 10 % mase ukupnog čestičnog ugljika u morskom okolišu. Naime, C_5 – C_{10} mono- i dikarboksilne kiseline produkt su oksidativne

razgradnje morskog POA bogatog masnim kiselinama, a zbog kemijske strukture i polarnosti utječu na higroskopnost i površinsku napetost aerosola (Kawamura i Sakaguchi, 1999). Ipak, među karboksilnim kiselinama u morskoj atmosferi, ističu se dikarboksilne kiseline s malom molekulskom masom (eng. *molecular weight*, MW). Oksalna i malonska kiselina su dikarboksilne kiseline koje često nastaju fotokemijskim reakcijama iz biogenih prekursora (nezasićene masne kiseline, derivati fenola i olefini) koji su iz mora transportirani u atmosferu. Dokazano je da su oksalna, malonska i sukcinjska kiselina tri najzastupljenije karboksilne kiseline u atmosferi te se na njih odnosi 80 % ukupnih organskih kiselina u atmosferi (Kundu i sur., 2010). Analizom morskog SOA identificirane su homologne serije zasićenih masnih kiselina (C₇-C₃₂) među kojima one s više od 24 C atoma mogu potjecati od voskova viših biljaka s kontinenta, dok se za one s manje od 23 C atoma smatra da potječu od fitoplanktona i morskih mikroorganizama (Simoneit i Mazurek, 1982; Rogge i sur., 1993; Kawamura i sur., 2003). Iako su nezasićene masne kiseline (npr. oleinska i linoleinska) sastavni dio staničnih membrana morskog fitoplanktona kao i kopnenih biljaka, neke od njih su fotolabilne zbog čega ih je teško detektirati u pravoj morskoj atmosferi (Fine i sur., 2001).

Atmosferske lebdeće čestice koje sadrže morske soli reflektiraju dio Sunčevog zračenja natrag u svemir čime direktno utječu na održavanje ravnoteže zračenja na Zemlji (Poschl, 2005). Iako su ss zastupljene u svim veličinskim frakcijama, ipak dominiraju u grubim frakcijama (doprinos ss masi PM₁₀ < 50 %). Iz tog razloga imaju veliku površinu pogodnu za odvijanje kemijskih reakcija s drugim česticama i plinovima iz okoliša koji se na taj način uklanjaju i/ili transformiraju. Također, čestice aerosola koji sadrži morske soli mogu se zbog velike veličine i mase relativno brzo taložiti suhim taloženjem te učinkovitije i brže sudjelovati u ciklusima kruženja tvari (Chameides i Stelson, 1992; Finlayson-Pitts i Hemminger, 2000). Nadalje, zbog izrazite higroskopnosti, morske soli imaju velik potencijal postati CCN čime indirektno utječu na klimu (Meskhidze i Nenes, 2006). Navedeni učinci su vrlo značajni obzirom na velik protok morskih soli iz mora u atmosferu (~ 3300 Tg god⁻¹; IPCC, 2019) te veliku zastupljenost u morskoj atmosferi (morske soli doprinose do 20–30 % mase PM_{2,5}; npr. Rinaldi i sur., 2010; Li i sur., 2016). nssSO₄²⁻ kao jedan od zastupljenijih sastavnica morskog aerosola, također imaju ulogu u održavanju klime jer reflektiraju Sunčevo zračenje i sudjeluju u procesima stvaranja oblaka. Oni predstavljaju jednu od najzastupljenijih kiselih komponenti zbog čega utječu na pH aerosola i oborina (Li-Jones i Prospero, 1998; Poschl, 2005; Arrimoto i sur., 2001). Za

neutralizaciju kiselih komponenti u atmosferi ključan je amonijak koji s nitratima predstavlja glavni izvor N kao hranjive soli koji se može taloženjem unositi u more što je od velike važnosti za optimalan razvoj fitoplanktona i odvijanje primarne produkcije u moru (Poschl, 2005; Arrigo, 2005). Među prvim značajnijim istraživanjima koja su dovela u vezu biološku aktivnost u moru i utjecaj OA na klimu bilo je istraživanje O'Dowd i sur., (2004) na Mace Head u Irskoj. To je istraživanje pokazalo da biološka aktivnost morske površine utječe na obogaćenje submikrometarskih morskih čestica aerosola OT pri čemu obogaćenje OT raste sa smanjenjem veličinskih frakcija morskih aerosola. Modeliranjem utjecaja OT submikrometarskih čestica na mikrofizičke procese u oblacima i brojčanu koncentraciju kapljica oblaka, pokazano je da uzimanjem u obzir WSOC dolazi do povećanja brojčane koncentracije kapljica oblaka za 15 do 20 %. Time se po prvi puta jasno postavila povezanost između morske biološke produkcije i formiranja oblaka te promjene mikrofizike oblaka u morskom okolišu što je iniciralo novi zaokret u istraživanju OT u morskom aerosolu (Leck i Bigg, 2005; Bigg i Leck, 2008; Facchini i sur., 2008; Rusell i sur., 2010; Rinaldi i sur., 2010). Analiza satelitskih snimaka oblaka i zračenja iznad područja cvata fitoplanktona u Antarktičkom moru potvrdila je prisutnost dvostruko veće koncentracije kapljica oblaka te smanjenje protoka kratkovalnog zračenja u atmosferi, što bi mogla biti direktna posljedica cvata fitoplanktona i izlučivanja OT koja transformacijama u atmosferi postaje CCN (Meskhidze i Nenes, 2006).

Unatoč novim saznanjima o OT morskog aerosola, njihov kemijski sastav, mehanizmi nastajanja i porijeklo još uvijek nisu posve razjašnjeni zbog složenog sastava, ali i vrlo niskih koncentracija pojedinih sastavnica koje zbog ograničenja u tehnikama istraživanja nije uvijek moguće izolirati i identificirati, stoga su neka aktualna istraživanja usmjerena upravo prema tom cilju.

2.1.4 Organosumporni spojevi u aerosolu

Organosumporni spojevi (OS) su identificirani u atmosferi u kapljicama magle i kiše te u aerosolu (Altieri i sur., 2009; Mazzoleni i sur., 2010; Tolocka i Turpin, 2012). Oni predstavljaju rezervoar S u atmosferi jer su relativno slabo reaktivni te je njihov životni vijek duži u odnosu na ostale spojeve (Luckas i sur., 2009; Olson i sur., 2011). Prisutnost OS zabilježena je tijekom ljeta na lokacijama sa značajnim biogenim emisijama poput šumskih i poljoprivrednih područja, ali i u blizini elektrana i industrijskih postrojenja na ugljen koje emitiraju plinovite S prekursore

(Shakya i Peltier, 2015). Poznato je da OS u atmosferi, kao i u drugim djelovima okoliša, postoje u različitim oksidacijskim stanjima (Saltzman i Cooper, 1989; Hales, 2009). Spojevi koji sadrže sumpor u nižim oksidacijskim stanjima (-II i 0) nazivaju se reducirane sumporne vrste (eng. *reduced sulfur species*, RSS), a najvažniji među njima u prirodnim vodama su sulfidi (H_2S , HS^-), organski tioli (npr. CH_3SH , cistein, glutation, fitolelatini), anorganski i organski di- i polisulfidi ili polisulfani ($\text{H}_x\text{S}_n^{2-x}$, $\text{CH}_3\text{S}_n\text{SH}$, $\text{CH}_3\text{S}_n\text{CH}_3$) te otopljeni elementarni S^0 (Bura-Nakić i sur., 2009; Ciglencečki i Čosović, 1996; Ciglencečki i sur., 2000). Najjednostavniji RSS u atmosferi u obliku alkil sulfida je DMS (detaljnije u poglavlju 2.2.4.), a u obliku alkil merkaptana (RSH) je metil-merkaptan (CH_3SH). Nedavno je elektrokemijskim metodama na Hg elektrodi dokazana prisutnost reduciranih merkaptospojeva (RSH) u uzorcima $\text{PM}_{2.5}$ sakupljenim na obalnom području (Cvitešić Kušan i sur., 2020).

Obzirom na oksidacijske uvjete u atmosferi, S se može oksidirati te u OS postojati u nekoliko viših oksidacijskih stanja. S u oksidacijskom stanju 0 i +II u atmosferi je prisutan u intermedijerima reakcija oksidacije DMS u obliku dimetilsulfoksida (CH_3SOCH_3) i dimetilsulfona ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$). Oba spoja su karakterizirana relativno niskim tlakom pare i srednjom topljivosti u vodi što upućuje na njihovo uklanjanje iz atmosfere putem oborina (Hales, 2009). Najpoznatiji biogeni OS spoj u morskoj atmosferi, koji sadrži S u oksidacijskom stanju +IV je MSA. Naime, ovisno o t_z , aktiničkom protoku i ostalim spojevima u atmosferi, DMS se može oksidirati do MSA ili SO_2 (Saltzman i sur., 1986). U urbanoj atmosferi, SO_2 se može otopiti u kapljicama magle ili oblaka i formirati bisulfitni (HSO_3^-), sulfidni (SO_3^{2-}) (Hales, 2009), hidroksimetansulfonatni ion ($\text{OHCH}_2\text{SO}_3^-$) te ostale alifatske i aromatske sulfonate (Munger i sur., 1986; Neubauer i sur., 1996; Blando i sur., 1998; Altieri i sur., 2009; Hales, 2009). Međutim, S je u atmosferi najzastupljeniji u najvišem oksidacijskom stanju (+VI) u obliku SO_4^{2-} koji može biti dio anorganskih i organskih spojeva (Saltzman i Cooper, 1989; Hales, 2009).

Sulfatni esteri opće formule $\text{R-O-SO}_3\text{-H}$, poznati i kao organosulfati predstavljaju najzastupljenije OS spojeve u atmosferi koji u pravilu nastaju reakcijom antropogenog SO_4^{2-} (ili H_2SO_4) s reaktivnim biogenim ili antropogenim VOC. Organosulfati čine 6–14 % ukupnih SO_4^{2-} , 4–30 % OA te manje od 1 % ukupne $\text{PM}_{2.5}$ mase (Surratt i sur., 2008; Luckas i sur., 2009; Claeys i sur., 2010; Frossard i sur., 2011; Stone i sur., 2012). Organosulfati su identificirani u različitim urbanim, ruralnim, šumskim, morskim i udaljenim područjima u svijetu (Maria i sur., 2003; Romero i Oehme, 2005; Surratt i sur., 2007; Frossard i sur., 2011, Mazzoleni i sur., 2012;

Stone i sur., 2012, 2014). Sekundarno porijeklo organosulfata potvrđeno je fotooksidacijskim reakcijama VOC u kiselim uvjetima čime nastaju SOA. Kiseli reakcijski uvjeti sekundarnog nastajanja organosulfata u skladu su s činjenicom da kiselost aerosola doprinosi nastajanju SOA (Gao i sur., 2004; Inuma i sur., 2007; Surratt i sur., 2008; Chan i sur., 2011; Frossard i sur., 2011; Stone i sur., 2014).

Organosulfati smatraju se indikatorima interakcije biogenih i antropogenih prekursora u atmosferi na čiji se sastav reflektira utjecaj dalekodosežnog prijenosa zračnih masa tijekom kojeg aerosol prolazi kroz brojne sekundarne i tercijarne promjene koje rezultiraju amfipatskim SOA. Zbog amfipatske strukture, organosulfati su jake PAT s potencijalom utjecaja na higroskopna svojstva aerosola (Pang i sur., 2006), što je posebno naglašeno kod organosulfata veće molekulske mase koji se ubrajaju među spojeve atmosferskog HULIS materijala (eng. *Humic-like substances*). Do sada poznati organosulfati postoje u velikom rasponu molekulskih masa čije strukture još nisu dovoljno poznate. Općenito, monosulfatni esteri su jake kiseline zbog čega su u okolišu prisutne u deprotoniranom obliku. Dobro su topljivi u vodi, nisu hlapljivi te u atmosferi postoje u čestičnom obliku (Romero i Oehme, 2005; Graber i Rudich, 2006; Surratt i sur., 2007; Lin i sur., 2012; Tao i sur., 2014). Procijenjeno je da nemaju značajan negativan utjecaj na ljudsko zdravlje (McDonald i sur., 2010).

Kvantifikacija organosulfata i njihova identifikacija na molekulskoj razini u prirodnim uzorcima aerosola jedan je od izazova u atmosferskoj kemiji te se istraživanjima njihove distribucije i doprinosa ukupnim PM, OA i SO_4^{2-} na različitim lokacijama želi doprinijeti znanju o njihovim izvorima, mehanizmima nastajanja i svojstvima. Uz trenutačna ograničenja u analitičkim tehnikama, problem identifikacije i kvantifikacije organosulfata proizlazi prvenstveno iz njihovih relativno niskih koncentracija u prirodnim uzorcima te velikom broju još nepoznatih struktura zbog čega ne postoje komercijalno dostupni standardi za njihove analize. Organosulfati se kvantificiraju ili direktnim metodama kao ukupni organosulfati prisutni u prirodnom uzorku ili indirektno primjenom nekoliko analitičkih tehnika. Maria i sur., (2003) proveli su jedno od prvih istraživanja u kojima su kvantificirani ukupni organosulfati pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR). Uslijedila su istraživanja i kvantifikacija ukupnih organosulfata u prirodnim uzorcima sakupljenim na različitim lokacijama: u uzorcima kontinentalnog aerosola na području južnog Pacifičkog Oceana (4 % doprinos ukupnim OA) (Hawkins i sur., 2010), u

submikrometarskim česticama aerosola planinskog područja u Kanadi (< 1 % doprinosa OA) (Schwartz i sur., 2010) te submikrometarskim česticama aerosola na Arktiku pod utjecajima iz atlantske i europske regije (9–11 % OA; 6 % ukupnih SO_4^{2-}) (Frossard i sur., 2011). Za razliku od direktnih metoda kvantifikacije ukupnih organosulfata u uzorku, Lukacs i sur., (2009) su po prvi puta kvantificirali ukupne organosulfate u prirodnim uzorcima aerosola sakupljenim u K-putsza, Mađarska, kao razliku između koncentracija ukupnih SO_4^{2-} , MSA i anorganskih SO_4^{2-} . Takvim indirektnim pristupom procijenjeno je da organosulfati doprinose 8–50 % OA. Isti pristup primijenjen je u različitim regijama SAD gdje je određeno da organosulfati čine 5–10 % mase OA (Tolocka i Turpin, 2012).

U istraživanju organosulfata na molekularnoj razini, postupno su uključivani modelni standardi za koje se procijenilo da bi mogli biti analogni onima u prirodnim uzorcima. Neki od modelnih spojeva korištenih za istraživanje organosulfata su: kamfor-10-sulfonična kiselina (Inuma i sur., 2007); natrijev propil-sulfat (Lin i sur., 2013), natrijev 2-etilheksil-sulfat (Stone i sur., 2009); natrijev galaktozil-sulfat (Stone i sur., 2012), natrijev oktil-sulfat i natrijev dodecil-sulfat (Kahnt i sur., 2013). Takvim modelnim spojevima bila je moguća semikvantifikacija organosulfata. Stoga se za svaki modelni organosulfatni spoj procjenjuje faktor koji definira raspon unutar kojeg je moguće očekivati realne vrijednosti koncentracije organosulfata u prirodnim uzorcima. Primjenom modelnih standarada semikvantitativno, a s vremenom i kvantitativno, određivanje organosulfata u prirodnim uzorcima provedeno je kombinacijom različitih analitičkih tehnika poput: FTIR (Maria i sur., 2003; Hawkins i Russell, 2010), *in situ* masene spektrometrije pojedinačnih čestica (eng. *in situ single particle mass spectrometry*) (Farmer i sur., 2010; Froyd i sur., 2010), tekućinske kromatografije spregnute s masenom spektrometrijom s ionizacijom raspršenja u negativnom modu (eng. *liquid chromatography coupled with negative electrospray ionization mass spectrometry*, LC-(-)ESI-MS) (Surratt i sur., 2008; Olson i sur., 2011; Wang i sur., 2013) koja je obzirom na negativan naboj organosulfata ključna za njihovu identifikaciju (Romero i Oehme, 2005; Surratt i sur., 2007). Za određivanje točne mase i kemijske formule organosulfata najčešće se koristi masena spektrometrija visoke razlučivosti (eng. *high-resolution mass spectrometry*, HR-MS) (Altieri i sur., 2008; Surratt i sur., 2008; Laskin i sur., 2009; Shalamzari i sur., 2013; Zhao i sur., 2013; Pratt i sur., 2013; Staudt i sur., 2014; Tao i sur., 2014). Tako su Stone i sur., (2012) pomoću komercijalno dostupnog standarda, galaktozil-sulfata odredili ukupne organosulfate u urbanim, ruralnim i oblanim

tropskim lokacijama u Aziji koji su procjenjeni na 0,6–1,5 % ukupnih PM_{2,5}, s doprinosom od 3,5–4,5 % ukupnim OA što je u skladu s ranijim istraživanjem Schwartz i sur., (2010). Nadalje, u karakterizaciji organosulfata u PM_{2,5} u SAD, korišteni su sintetizirani standardi (metil-, etil- i benzil-sulfata, hidroksiaceton-sulfata, sulfati laktatne i glikolične kiseline) te je sulfat laktatne kiseline određen kao najzastupljeniji organosulfat (< 19 ng m⁻³) (Hettiyadura i sur., 2015).

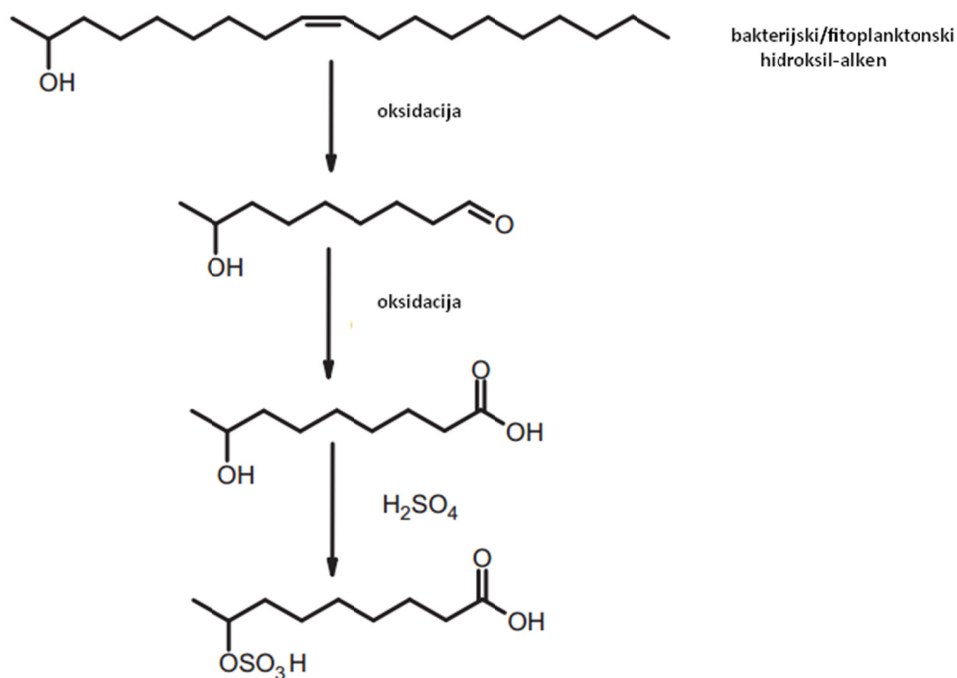
Općenito se smatra da je većina identificiranih organosulfatnih spojeva nastala oksidacijom biogenih prekursora izoprena ili monoterpena ozonom, nitratnim ili hidroksilnim radikalom čime nastaje oksigenirani produkt, najčešće s nekoliko funkcionalnih skupina koje mogu reagirati sa SO₄²⁻ ili H₂SO₄ (Stone i sur., 2012; Tao i sur., 2014). Suratt i sur., (2007) su po prvi puta identificirali sulfatne estere kao SOA nastao fotooksidacijom izoprena u laboratorijskim uvjetima. Naime, laboratorijski eksperimenti pokazali su da prisutnost kiselih jezgara aerosola povećava produkciju SOA nastalog oksidacijom izoprena (Kleindienst i sur., 2006; Edney i sur., 2006) i α -pinena (Gao i sur., 2004; Iinuma i sur., 2004). Mnogi sulfatni esteri nastali iz izoprena i α -pinena, identificiranih u tom laboratorijskom eksperimentu, nađeni su i u prirodnim uzorcima aerosola na nekoliko lokacija u SAD (Stone i sur., 2009). Pretpostavljeno je da navedeni spojevi nastaju iz alkohola ili aldehida reakcijom sulfatne esterifikacije mehanizmom nukleofilne supstitucije (S_N1 reakcija). Pri tome, H₂SO₄ protonira hidroksilnu skupinu alkohola čime ona postaje dobra izlazna skupina ostavljajući za sobom karbokation kao povoljno mjesto za nukleofilni napad kisika iz SO₄²⁻ (Deno, 1950; Surratt i sur., 2007). U slučaju da je umjesto alkohola polazni spoj aldehid, protoniranjem kisika karbonilne skupine aldehida elektronska gustoća se odvlači s C atoma čineći ga povoljnijim mjestom za nukleofilni napad kisika iz SO₄²⁻. Može se pretpostaviti da je taj mehanizam nastajanja organosulfata važan i za ostale biogene terpene i nastajanje HULIS frakcije u prirodnim uzorcima (Suratt i sur., 2007). Osim izoprena i α -pinena, prekursori oksidacijskih reakcija mogu biti i ostali ugljikovodici poput drugih monoterpena i seskviterpena emitiranih u atmosferu. Limonen je monoterpenski VOC emitiran iz *Pinus pinea* i *Quercus ilex*, dvije najzastupljenije vrste stabala na Mediteranu te iz citrusa. Eksperimentima u komori dokazano je da ozonolizom limonena u plinovitoj fazi nastaju slabo hlapljivi oksidacijski produkti s više funkcijskih skupina koji u prisutnosti H₂SO₄ rezultiraju organosulfatnim esterima (C₁₀H₁₇O₇S⁻) u čestičnoj fazi (Ciccioli i sur., 1999; Iinuma i sur., 2007). Jedan od predloženih mehanizama nastajanja organosulfata uključuje epoksidni intermedijer koji također nastaje oksidacijom biogenih VOC (izopren, α -pinen, limonen i β -

pinen) s OH, NO₃ i O₃. Takvi epoksidi su po kemijskoj strukturi epoksidioli te su jako dobro topljivi u vodi i pri određenom pH, u prisutnosti SO₄²⁻, formiraju stabilne sulfatne estere za koje se smatra da značajno doprinose masi SOA (McNeil, 2015).

Ovisno o dominantnim utjecajima na lokaciji uzorkovanja, neka istraživanja su pokazala sezonski trend koncentracija organosulfata nastalih iz biogenih prekursora (Stone i sur., 2012; Ma i sur., 2014) dok kod nekih to nije zamijećeno te upućuje na njihovo antropogeno porijeklo. Stoga se paralelno s organosulfatima nastalim iz biogenih prekursora, istražuju i organosulfati nastali iz antropogenih VOC prekursora jer je u prirodnim uzorcima zamijećena prisutnost organosulfata s aromatskim jezgrama za koje se pretpostavlja da potječu od industrijskih emisija (Lewandowski i sur., 2008, Tao i sur., 2014). Naime, značajna pozitivna korelacija između benzil-sulfata i indikatora sagorijevanja, kao što su levoglukozan i EC, upućuje na pretpostavku o antropogenom porijeklu aromatskih OS kao posljedici onečišćenja okoliša. Aromatski organosulfati identificirani su i kvantificirani (< 0,1 ng m⁻³) u PM_{2,5} u urbanom području Pakistana, Nepala i SAD uz pomoć sintetiziranih aromatskih standarada fenil-sulfata, benzil-sulfata, 3- i 4-metilfenil-sulfata, i 2-,3- i 4-metilbenzil-sulfata (Stone i sur., 2014). Na temelju laboratorijskih eksperimenata u komori s toluenom kao modelnim predstavnikom aromata, pretpostavljeno je da aromatski organosulfati nastaju potpuno drugačijim mehanizmom od onih iz biogenih prekursora te su kao potencijalni prekursori predloženi naftalen, spojevi koji nastaju sagorijevanjem biomase i goriva s većom koncentracijom S (Kundu i sur., 2013; Stone i sur., 2014). Iako su aromatski organosulfati prisutni u atmosferi u relativno niskim koncentracijama, poznavanje njihovih struktura i razumijevanje mehanizma nastajanja je važno, obzirom da sadrže aromatsku jezgru koja je štetna za okoliš i zdravlje ljudi. Osim tipičnih aromatskih spojeva, i neki dugolančani ugljikovodici su prepoznati kao potencijalni antropogeni prekursori organosulfata u atmosferi. Naime, usporedba različitih urbanih lokacija dokazala je prisutnost organosulfata biogenog (C₅–C₁₀) i najvjerojatnije, u potpunosti antropogenog porijekla koji su karakterizirani dugim alifatskim lancima i niskim stupnjem oksigeniranosti i nezasićenosti (C₁₇–C₂₈). Takvi do tada nepoznati organosulfati su zbog svoje kemijske strukture prepoznati kao potencijalne PAT koje mogu utjecati na površinsku napetost i higroskopnost čestica aerosola. Pretpostavljeni mehanizam nastajanja navedenih organosulfata uključuje reakcije direktne esterifikacije karbonilnih ili hidroksilnih skupina dugolančanih spojeva (alkana) SO₄²⁻ ili H₂SO₄ u vodenoj fazi (Tao i sur., 2014).

Shang i sur., (2016) predložili su mehanizam nastajanja OS u atmosferi pri kojem antropogeni SO₂ reagira direktno s alkenima te je po prvi puta dokazano da SO₂ reagira s nezasićenom vezom oleinske kiseline (prisutne u urbanom, ruralnom i morskom aerosolu) u normalnim atmosferskim uvjetima (bez prisutnosti O₃) čime nastaju C₉ i C₁₈ OS. Oleinska kiselina je nađena u jestivim uljima zbog čega se primjenjuje kao marker za kuhanje u kućanstvima (Song i sur., 2012)

Obalna područja karakteristična su po miješanju zračnih masa pod biogenim utjecajem s mora i antropogenim (i biogenim) utjecajem s kopna. Obzirom na dostupnost antropogenih SO₄²⁻ s kopna te velik potencijal mora kao izvora biogenih prekursora, obalna područja mogu biti značajno mjesto formiranja OS spojeva biogenog i antropogenog porijekla. U dijelu atmosfere koji je pod utjecajem mora nađene su PAT koje sadrže S, a potječu od lipida, proteina i oligosaharida iz mora (Decesari i sur., 2011) iz čega proizlazi veliki potencijal mora kao izvora biogenih prekursora koji bi u obalnim područjima mogli reagirati s antropogenim SO₄²⁻ tvoreći nove organosulfate. Analize OS u finoj frakciji lebdećih čestica uzorkovanih na Otoku Amsterdam u Indijskom oceanu dokazali su prisutnost organosulfata relativne molekulske mase 212, 254, 268, 282, 296 i 310 (Claeys i sur., 2010). Među navedenim spojevima najizraženiji pikovi pripadaju spojevima s relativnom molekulskom masom 254 i 282 te je daljnjim analizama utvrđeno da se radi o organosulfatima C₉ i C₁₁ hidroksi- masnih kiselina s molekulskim formulama C₉H₁₇O₆S i C₁₁H₂₁O₆S. Analize organosulfata relativnih molekulskih masa 268, 296 i 310, pokazale su da se radi o C₁₀, C₁₂ i C₁₃ homolozima spojeva C₉ (relativne molekulske mase 254) i C₁₁ (relativne molekulske mase 282). Poznato je da lipidi staničnih membrana fitoplanktona i sedimenti jezera sadrže dugolančane nezasićene masne kiseline hidroksilirane na ω i ω-1 položaju (Blokker i sur., 2006). Stoga je predložen mehanizam sinteze organosulfata u morskom aerosolu koji započinje oksidacijom fitoplanktonske ili bakterijske biomase u atmosferi djelovanjem ozona ili enzimskom degradacijom čime nastaje hidroksil-alkan. U slučaju da hidroksil-alkani dođu u kontakt s kiselom površinom finih čestica aerosola, oni se kemijski transformiraju u hidroksilirane masne kiseline. Hidroksilirane masne kiseline mogu dalje stupiti u reakciju sa H₂SO₄ na površini čestica čime nastaju organosulfati kao konačni produkt predloženog mehanizma (Slika 5.).



Slika 5. Predloženi mehanizam sinteze organosulfata u morskom aerosolu
(Preuzeto iz Claeys i sur., 2010.).

Za preciznu identifikaciju i kvantifikaciju OS nužna je sinteza što većeg broja komercijalno dostupnih standarada koji odgovaraju do sada poznatim OS nađenim u prirodnim uzorcima, kao i razvoj metodologije na najsuvremenijim analitičkim instrumentima.

2.2 Površinski mikrosloj

2.2.1 Koncept i uzorkovanje površinskog mikrosloja mora

Površinski mikrosloj mora je važna biogeokemijska i ekološka granica faza-mikrosustav u kojem se odvija sinteza, transformacija i izmjena OT, anorganskih čestica i plinova između dva velika ekosustava: atmosfere i hidrosfere. SML je složeno međufazno područje pod utjecajem brojnih procesa koji se odvijaju u okolišu kao što su djelovanje vjetrova, isparavanje mora, tokovi Sunčevog (kratkovalnog) zračenja i toplinskog (dugovalnog) zračenja mora te atmosferski unos taloženjem (Liss i Duce, 1997). SML predstavlja gornjih 10 do 100 μm površine mora posebnog sastava i fizikalno-kemijskih svojstva kojima se razlikuje od donjeg dijela vodenog stupca (Zhang i sur., 2003). U istraživanju SML iznimno je važna metoda uzorkovanja koja definira

debljinu uzorkovanog sloja, a time i njegov sastav i svojstva (Cunliffe i Wurl, 2014). Wurl i sur. (2011) dokazali su stabilnost SML pod utjecajem vjetrova brzine i veće od $6,6 \text{ m s}^{-1}$, dok je sastav OT očuvan u uvjetima i iznad 5 m s^{-1} . Povremena razaranja SML zbog valova, raspršuju OT i ostale sastavnice SML u podpovršinske slojeve gdje se OT može ponovno adsorbirati na površinu mjehurića i putovati prema površini (Zhou i sur., 1998). Postoji nekoliko metoda uzorkovanja SML koje uključuju: membranski filter, staklenu ploču i Garrettovu mrežicu. Svaki od navedenih načina ima prednosti i nedostatke te je, ovisno o cilju istraživanja, potrebno odabrati najprikladniji. Pri tome treba voditi računa o vrsti materijala od kojih su pojedini uzorkivači izrađeni. Na primjer, uzorkovanje metalnom Garrettovom mrežicom provodi se u slučaju kada je cilj istraživanja organski materijal SML, obzirom da je mrežica najpogodnija upravo za prikupljanje organskog materijala dok je neprikladna kod istraživanja tragova metala (Cunliffe i Wurl, 2014). Uzorkivači se, osim materijalom, razlikuju i po tehnici uzorkovanja što utječe na debljinu uzorkovanog sloja. Procjenjuje se da se primjenom membranskog filtra uzorkuje gornjih $40 \text{ }\mu\text{m}$, staklenom pločom $10 \text{ }\mu\text{m}$, a Garrettovom mrežicom $400 \text{ }\mu\text{m}$ površine mora (Cunliffe i sur., 2013). Obzirom na prethodno navedeno, prilikom iznošenja rezultata istraživanja SML, vrlo je važno naznačiti i metodu njegova uzorkovanja.

2.2.2 Biologija i kemija površinskog mikrosloja mora

Zajednica živih organizama u SML naziva se neuston koji se dijeli na bakterioneuston i fitoneuston. Zajednice bakterioneustona, čija se zastupljenost procjenjuje na oko 10^{12} m^{-3} , potječu od bakterioplanktona iz donjih dijelova vodenog stupca od kojeg se razlikuju po sastavu zajednice i aktivnosti (Stolle i sur., 2011; Taylor i sur., 2014). Biodiverzitet i aktivnost bakterioneustona posljedica su prilagodbi organizama na posebne uvjete kojima su izloženi u SML, poput velike promjenjivosti meteoroloških uvjeta, intenziteta UV zračenja, kao i dostupnosti OT i hranjivih soli (Stolle i sur., 2011; Astrahan i sur., 2016). U SML se odvija značajna respiracija koja upućuje na ulogu bakterioneustona u izmjeni CO_2 i O_2 (Reinthal i sur., 2008), kao i njihov potencijal kao malih izvora i mjesta apsorpcije plinova prilikom izmjene između mora i atmosfere (Engel i sur., 2017). Preciznije, bakterioneuston je odgovoran za apsorpciju i/ili produkciju CO , H_2 , CH_4 i N_2O (Nakajima i sur., 2013). Nadalje, na površini njihovih stanica nalaze se enzimi koji mogu razgraditi OT prirodno prisutnu u okolišu u obliku velikih polimernih molekula ili u obliku čestica (Martinez i sur., 1996; Baltar, 2017). Različite proteaze, lipaze,

fosfataze, glikozidaze i nukleaze specifičnim mehanizmima razgrađuju velike molekule i polimere koji čine kompleksnu smjesu OT ($\sim 10^{12}$ do 10^{15} različitih spojeva u OT) u manje monomerne jedinice koje su prihvatljive drugim stanicama, odnosno organizmima (Azam i Malfatti, 2007). Općenito, istraživanja procjenjuju da bakterijski enzimi mogu specifičnim mehanizmima reakcija razgraditi oko 20 000 različitih kemijskih spojeva u oceanima (Riedel i Dittmar, 2014). Istraživanja Malfatti i sur., (2019) pokazala su da je enzimska aktivnost u SML veća za 1 do 7,7 puta nego u donjim djelovima vodenog stupca ukazujući da se upravo u SML odvija najintenzivnija razgradnja OT.

Fitoneuston površinskog mikrosloja mora značajno se razlikuje od fitoplanktonskih zajednica u donjim slojevima vodenog stupca, a njegov biodiverzitet također je posljedica prilagodbi na život u „ekstremnim“ uvjetima (Stolle i sur., 2011; Taylor i Cunliffe, 2014;). Fitoneuston efikasnije veže CO_2 iz atmosfere u odnosu na fitoplankton u podpovršinskim slojevima. Dio biološke zajednice SML kao posebnog mikro-ekosustava su i heterotrofni protisti i zajednice zooneustona koji se također razlikuju od analognih zajednica u podpovršinskim slojevima (Taylor i Cunliffe, 2014). Autotrofni fitoneuston zajedno s heterotrofnim neustonom određuje ukupni učinak metaboličkih procesa na granici faza more-atmosfera čime kontroliraju proizvodnju O_2 , OT (Ploug, 2008) i CO_2 (Calleja i sur., 2005).

Nadalje, neuston je u uskoj vezi i u interakciji s OT akumuliranom u SML koja može postojati u otopljenom, koloidnom i čestičnom obliku, kao i u obliku čestica gelova koji su od posebne važnosti za SML (Galgani i sur., 2014). Smatra se da gelovi nastaju direktno kao produkt neustonske i planktonske aktivnosti (Long i Azam, 1996; Passow, 2002) ili udruživanjem, odnosno koagulacijom molekula manje molekulske mase (Engel i sur., 2004). Dakle, mikrogelovi se formiraju i spontano na morskoj površini (Chin i sur., 1998), a brzina njihovog nastajanja raste dovođenjem molekula u međusobni kontakt (Engel i sur., 2004). Obogaćivanje SML česticama gela koagulacijom preferirano je za vrijeme stabilnih meteoroloških uvjeta (Wurl i sur., 2011), a također je moguća i adsorpcija njihovih prekursora na površini mjehurića koji nastaju djelovanjem valova i sudjeluju u procesu pucanja mjehurića na morskoj površini (Zhou i sur., 1998). Wurl i Holmes (2008) dokazali su obogaćenje SML prozirnim egzopolimernim česticama (eng. *transparent exopolymer particles*, TEP) te postavili hipotezu o SML kao hidratiziranoj želatinoznoj matrici sastavljenoj od složene smjese ugljikohidrata, proteina i lipida. Većina TEP formira se koagulacijom otopljenih polisaharida,

među kojima se ističu sulfopolisaharidi (Passow, 2000), nastali mikrobiološkom proizvodnjom i razgradnjom OT. Reaktivne komponente polisaharida mikrobiološkog porijekla kao što je uronična kiselina olakšavaju vezanje i mikro- i makroagregaciju čestica gela (Passow, 2002; Verdugo i sur., 2004). Agregacija TEP prekursora u SML pojačava se uslijed kontinuiranih izmjena kompresije i dilatacije same granice faza more-atmosfera (Wurl i sur., 2011) koja upućuju na svojstva SML slična gelu. Zbog ljepljivih svojstava, mikrogelovi mogu u svoju strukturu uklopiti žive mikroorganizme i dijelove njihovih organizama, kao i mineralne čestice zbog čega predstavljaju žarišne točke mikrobne aktivnosti u vodenom stupcu (Simon i sur., 2002). Nadalje, TEP štite neuston od konzumacije od strane zooneustona i/ili zooplanktona (Dutz i sur., 2005) te od izloženosti prevelikom intenzitetu zračenja (Ortega-Retuerta i sur., 2009). Osim TEP, u SML postoje i čestice mikrogela koje se bojaju u Coomassie indikator (eng. *Coomassie stainable particles*, CSP). CSP su sastavljene od proteinskih polimera koji se otpuštaju prilikom lize i razgradnje stanica (Long i Azam, 1996). U pravilu, nastanak i razgradnja OT u SML reflektiraju dinamiku aktivnosti neustona i planktona u podpovršinskim djelovima vodenog stupca (Žutić i sur., 1981; Gao i sur., 2012; Engel i sur., 2014). Zbog jedinstvenog položaja na granici faza more-atmosfera, SML istovremeno predstavlja mjesto akumulacije *in-situ* proizvedene OT, i taloženja materijala iz atmosfere (Cuniffe i sur., 2013). Kemijski sastav OT SML je složen i promjenjiv, ali uglavnom dominiraju ugljikohidrati, lipidi, proteini i humusna tvar. Među ugljikohidratima ističu se polisaharidi veće molekulske mase, predstavljajući značajan dio produkta neustonske i planktonske aktivnosti, kao i sadržaja njihovih stanica (Plavšić i Čosović, 2000). Smatralo se da lipidi zbog svoje kemijske strukture čine značajan dio OT u SML, ali danas se zna da je njihova zastupljenost manja (doprinos 3–7 % otopljenoj te 10–30 % čestičnoj OT; Gašparović i sur., 1998; Penezić i sur., 2010), u odnosu na prvotne pretpostavke prema kojima je doprinos hidrofobne frakcije PAT bio do 25 % hidrofobno kiseloj i do 2,8 % hidrofobno neutralnoj (Vojvodić i Čosović, 1996). Postoji nekoliko klasa lipida koje se značajno razlikuju po strukturi, svojstvima i ulogama u stanici (Parrish i sur., 2005). Hidrofobni karakter lipida definira njihovo slaganje unutar SML, gdje osim slojeva, mogu tvoriti i vezikule (Kozarac i sur., 2005; Risović i sur., 2011). Prema navedenom, istraživanja lipida u morskom okolišu potvrdila su njihov utjecaj na fizikalno-kemijska i morfološka svojstva SML (Mazurek i sur., 2008; Frka i sur., 2009). Proteini u SML potječu iz podpovršinskih dijelova vodenog stupca (Matrai i sur., 2008). Obogaćenje SML proteinima je obrnuto u odnosu na

obogaćenje drugih vrsta spojeva obzirom na razinu trofičnosti promatranog sustava. Naime, veće obogaćenje SML proteinima u odnosu na druge spojeve je primjećeno u oligotrofnim regijama u odnosu na produktivnije obalne dijelove oceana i mora (Kuznetsova i sur., 2004; Reinthaler i sur., 2008).

Obzirom da ugljikohidrati i proteini ne formiraju kondenzirane filmove u prirodi, smatra se da lipidi imaju važnu ulogu u formiranju filmova na samoj morskoj površini (Frka i sur., 2012). Naime, zbog specifičnog kemijskog sastava i zastupljenosti mikroorganizama, SML se ujedno smatra i biofilmom (Cunliffe i sur., 2013). Svojstva SML kao biofilma i izloženost Sunčevom zračenju upućuju na brojne biološke, kemijske i fizikalne procese koji se mogu odvijati u SML čineći ga posebnim mikroreaktorom morske površine na Zemlji (Bloug i sur., 2005).

2.2.3 Površinski aktivne tvari u morskom okolišu

Obogaćenje SML s OT promatra se u odnosu na koncentraciju OT u podpovršinskoj vodi te je upravo obogaćenje SML s OT u odnosu na donje dijelove vodenog stupca istaknulo SML kao jedinstven sloj vodenog stupca. Smatra se da je obogaćenje SML s OT stalno osigurano zbog svojstva površinske aktivnosti određene frakcije OT. Značajnu frakciju OT morskog sustava čine PAT koje se zbog amfipatske strukture spontano akumuliraju na granici faza. Jedan od prvih modela SML temeljen je na razlikovanju „mokrih“ i „suhih“ PAT (Hardy, 1982; Hermansson, 1990; Gladyshev, 2002). Naime, izrazito jake ili suhe PAT su netopljivi hidrofobni spojevi poput lipida, uključujući masne kiseline, koje gustim slaganjem molekula formiraju monoslojeve na samoj granici faza. Monosloj suhих PAT čini barijeru za izmjenu tvari između mora i atmosfere i temelj za daljnju akumulaciju manje površinski aktivnih (mokrih) PAT poput polisaharida i proteina. Mokri PAT su topljivi i hidrofilni spojevi i čine većinu PAT u SML (Frka i sur., 2012). Lipopolisaharidi se ističu se kao najzastupljeniji u mokri PAT u SML. Proteini su manje površinski aktivni, ali svojim dugim lancima i slijedom aminokiselina različitih svojstava te ukupnim oblikom molekule mogu doprinositi površinskoj aktivnosti SML (Springer i Pigford, 1970).

Povezanost između akumulacije PAT u SML s određenim taksama bakterioneustona upućuje na mikrobiološki doprinos produkciji i razgradnji PAT u SML (Kurata i sur., 2016). Unatoč tome, Wurl i sur. (2011) dokazali su veće obogaćenje PAT u SML oligotrofnih regija u

odnosu na obalna područja te postojanost obogaćenja SML PAT do brzine vjetra od 10 m s^{-1} . Stabilnost SML važna je zbog postojanosti tankih filmova PAT koji utječu na hidrodinamička svojstva granice faza te na izmjenu plinova između mora i atmosfere (Frew i sur., 2002). Modelne studije pokazale su da PAT u SML mogu utjecati na smanjenje ukupne apsorpcije CO_2 iz atmosfere za 15 do 50 % (Tsai i Liu, 2003; Wurl i sur., 2016) koja je od ključne važnosti za primarnu produkciju autotrofnih organizama u moru (Engel i sur., 2013). Naime, autotrofnom produkcijom nastaje OT koja može agregirati u čestice gelova (Zhou i sur., 1998) čija povećana produkcija može dovesti do povećanja debljine SML što nepovoljno utječe na protok CO_2 između mora i atmosfere (Wurl i sur., 2016). Uzimajući u obzir sve navedeno, ukupni utjecaj PAT u SML na proces izmjene plinova između mora i atmosfere jako je ovisan o kemijskom sastavu PAT.

Priroda gusto složenih PAT u SML također može utjecati na produkte nastale fotokemijskim reakcijama obzirom da velika koncentracija PAT povećava vjerojatnost interakcija između reaktivnih molekula u SML što pogoduje ubrzavanju kemijskih reakcija i nastanku novih produkata reakcija. Naime, Fu i sur. (2015) dokazali su da osvjetljivanje organskih monoslojeva u prisutnosti fotosintetizera u SML, može rezultirati nastankom novih nezasićenih VOC. Ciuraru i sur. (2015) su također dokazali da fotosenzitivnim reakcijama u SML, uz izopren, nastaju i serije nezasićenih VOC. Poznato je da u morskom okolišu nezasićeni spojevi nastaju tijekom primarne produkcije, ali navedena istraživanja dokazuju da i morska površina oligotrofnih sustava koje karakterizira niža primarna produkcija može biti značajni izvor nezasićenih VOC kao prekursora morskog aerosola.

Ključni proces prijenosa OT iz donjih slojeva vodenog stupca je apsorpcija OT na površinu izranjajućeg mjehurića koji se s vremenom približava SML (Hunter, 1980). Nastajanje mjehurića i njegovo kretanje prema SML uvjetovano je karakteristikama vala koji je uzrokovao njegovo nastajanje te posljedične trubulencije slojeva vodenog stupca (Garrett i sur., 2000). Dolaskom do površine, mjehurić puca (vidjeti poglavlje 2.2.) prilikom čega sastav filma mjehurića odnosno prisutne PAT određuju način raspršenja. Posljedično, dio PAT se ugrađuje u filmove na morskoj površini dok ostatak postaje dio morskog POA (Liss, 1975; Modini i sur., 2013). Precizan selektivni mehanizam prijenosa pojedinih komponenti OT iz SML u atmosferu još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Istraživanja kemoselektivnog prijenosa prirodnih organskih spojeva s površine mora u atmosferu kroz analize spojeva u SML i aerosolu ukazala su

na obogaćenje aerosola malim alifatskim molekulama s niskom razinom kisika odnosno homolognim serijama CHO i CHOS spojeva. Kemijskim analizama utvrđeno je da su to serije spojeva oksidni, hidroksi, metoksi-razgranatih masnih kiselina, mono-, di- i trikarboksilnim kiselinama te raznih monoterpena i šećera. Navedene spojeve karakterizira svojstvo površinske aktivnosti zbog kojeg su preferencijalno transportirani s površine mora u atmosferu gdje postaju dio morskog POA (Schmitt-Kopplin i sur., 2012). Nadalje, spektroskopijom protonske nuklearne magnetske rezonancije (^1H NMR) također je dokazana prisutnost hidroksilnih skupina i u WSOM i WIOM frakcijama primarnog morskog aerosola. NMR spektri dokazali su usku povezanost signala hidroksilnih skupina sa signalima alifatskih lanaca s terminalnim metilnim skupinama što je karakteristično za lipide (Facchini i sur., 2008). Uočena je sličnost u ^1H NMR spektrima uzoraka morske vode i primarnih aerosola, što je u skladu s podacima iz literature koji potvrđuju prisutnost fitoplanktonskih ekskreta (dominiraju lipopolisaharadi) u moru i u morskome aerosolu (Kovac i sur., 2002).

Velik dio OT u SML kao i u morskome aerosolu, nije identificiran na molekularnoj razini zbog složenosti kemijskog sastava i ograničenja u tehnikama izolacije i identifikacije. Pojedine skupine spojeva mogu se kvalitativno i kvantitativno okarakterizirati obzirom na specifična svojstva kao što je površinska aktivnost. Elektrokemijske metode imaju široku primjenu za selektivne analize PAT, odnosno za određivanje njihove koncentracije i grubu kemijsku karakterizaciju u prirodnim vodama (Ćosović i Vojvodić, 1982). Primjena fazno osjetljive voltometrije izmjenične struje (eng. *alternating current voltammetry*, a. c. voltometrija) omogućuje mjerenje izmjenične struje kao posljedice elektrodnog procesa (faradajska izmjenična struja) PAT koje ne podliježu oksidoredukcijskim procesima na elektrodi, ali se mogu adsorbirati na površini elektrode. Adsorpcija PAT na površini elektrode izaziva promjene kapaciteta električnog dvosloja te se mjerenjem kapacitetne komponente struje dobivaju informacije o kompetitivnim procesima adsorpcije i desorpcije PAT u otopini uzorka (Ćosović i Branica, 1973; Ćosović i Vojvodić, 1982; Ćosović, 1990). Navedena elektroanalitička mjerenja provode se u troelektrodnom sustavu sa Hg elektrodom kao radnom elektrodom pri čemu granica Hg elektroda-otopina uzorka može poslužiti kao modelna granica faza za istraživanje adsorpcijskih procesa u okolišu (Ćosović i Branica, 1973). Adsorpcija PAT na površini Hg elektrode ovisi o njihovim adsorpcijskim svojstvima i koncentraciji u otopini te o potencijalu i naboju površine elektrode. Naime, nepolarne molekule se jače adsorbiraju na nenabijenoj površini elektrode.

Promjenom površinskog naboja elektrode, polarne molekule vode mogu potisnuti i zamijeniti adsorbirane nepolarne organske molekule što rezultira promjenom kapacitetne struje na granici faza u ovisnosti o potencijalu elektrode (Ćosović, 1994). U potrazi za modelnom tvari pomoću koje bi se iskazivale površinski aktivne molekule, ispitane su molekule različitih relativnih molekulskih masa kao što su oleinska kiselina (282), fulvična kiselina (308), polioksietilen t-oktilfenol (Triton X-100) (647), polisaharid T-500 dekstran (~500) i makromolekularni ksantan (~2 000). Od navedenih molekula, za kvantitativno određivanje koncentracije PAT u većini uzoraka iz okoliša primjenjuje se kalibracijska krivulja Triton-X-100 (mg dm^{-3}) (Ćosović i Vojvodić, 1982).

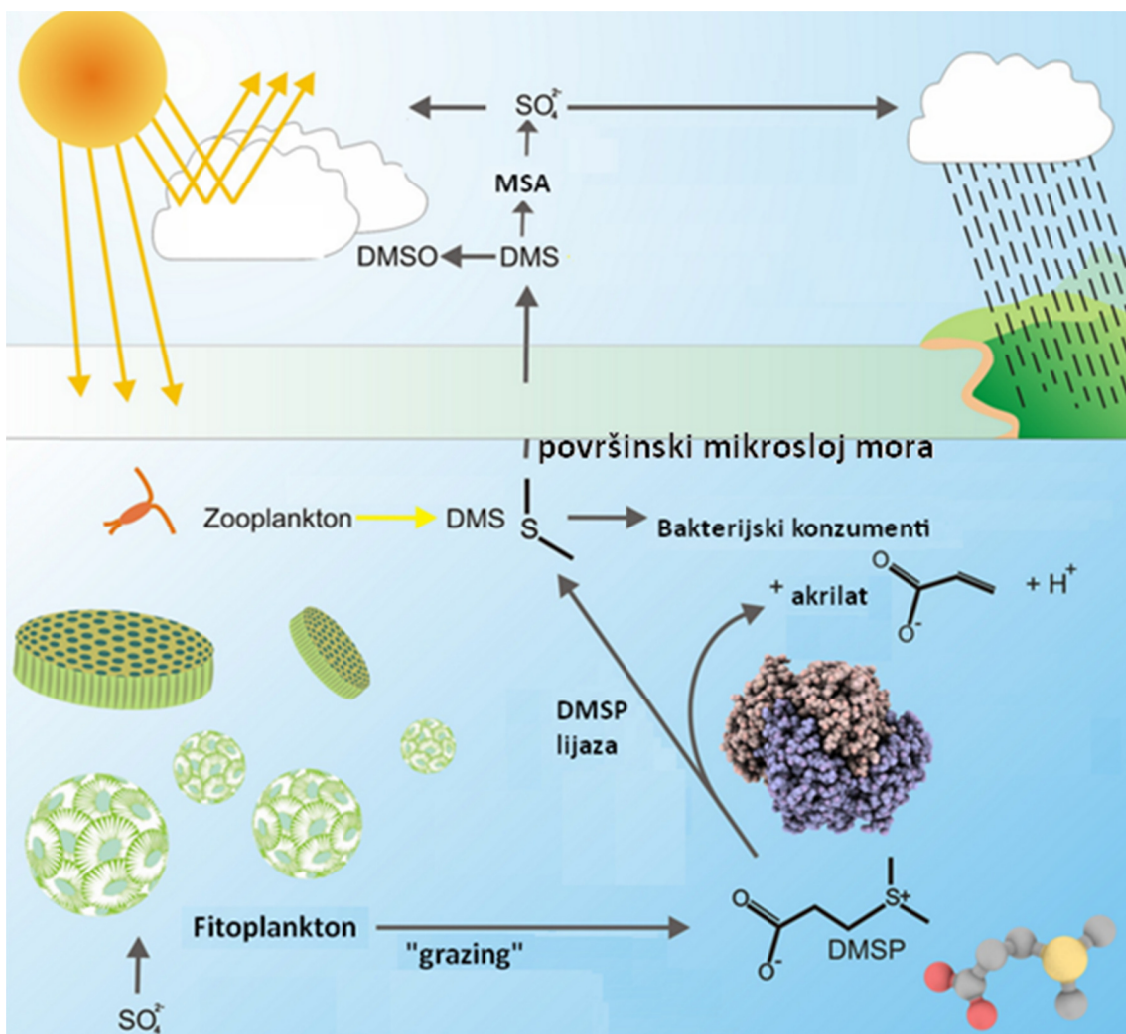
Visoka osjetljivost i jednostavnost ove direktne i nedestruktivne metode omogućile su široku primjenu u analizi PAT prirodnih vodenih sustava kao što su fitoplanktonske kulture (Gašparović i sur., 1998; Ciglencčki i sur., 2019), vodeni stupac mora (Gašparović i sur. 2011; Gašparović, 2012; Plavšić i sur., 2012; Ciglencčki i sur., 2020) i morskih jezera (Ciglencčki i sur., 1996; Ćosović i sur., 2000), površinski filmovi i površinski mikrosloj mora (Kozarac i sur., 2005, Frka i sur., 2009, Ćosović i sur., 2010; Frka i sur., 2012, Rickard i sur., 2019), rijeke (Ćosović i sur., 1985; Vojvodić i Ćosović, 1992; Plavšić i sur., 2013), drenažne vode (Orlović-Leko i sur., 2016), kiša (Ćosović i sur., 2010; Orlović-Leko i sur., 2009; Orlović-Leko i sur., 2020) i atmosferski aerosol (Frka i sur., 2012, Kroflič i sur., 2018). Dokazano je da opisana metoda ima iznimnu osjetljivost koja je za red veličine veća od iste za metode koje se uobičajeno primjenjuju u analizama PAT atmosferskih uzoraka, a što omogućuje njezinu primjenu u analizi atmosferskih uzoraka gdje se očekuju vrlo niske koncentracije PAT kao što je voda oblaka te različite veličinske frakcije atmosferskog aerosola (Kroflič i sur., 2018).

PAT se u aerosolu često određuju i kolorimetrijski čime se dobivaju koncentracije anionskih surfaktanata u ekvivalentima metilen plavo aktivne tvari (eng. *methylene blue active substances*, MBAS) i etil ljubičaste aktivne tvari (eng. *ethyl violet active substances*, EVAS) te kationskih surfaktanata u ekvivalentima disulfina plave aktivne tvari (eng. *disulfine blue active substances*, DBSA) (Latif i Brimblecombe, 2004). Obzirom da amfipatska struktura PAT uvjetuje slaganje molekula na način da je hidrofobni dio usmjeren prema zraku, dok je hidrofilni dio usmjeren prema vodenom sloju omogućena su istraživanja formiranja monoslojeva PAT na granici faza. Tako se uobičajeno prisutnost PAT u vodenim otopinama prirodnih i modelnih spojeva i smjesa mjeri i određivanjem površinske napetosti uzoraka u odnosu na površinsku

napetost čiste vode pri čemu se koriste različite tehnike kao što su npr. mjerenje stalagmometrom, torzionom vagom te optička analiza geometrije kapi. Na principu promjene površinske napetosti granice faza voda-zrak uslijed prisustva filma PAT provedene su i brojne studije istraživanja fizikalno-kemijskih svojstava filmova PAT te kinetike njihova stvaranja i degradacije u Langmuirovoj kadi kroz mjerenja izotermi tlak-površina kade (Kozarac i sur., 2003, Kozarac i sur., 2005; Risović i sur., 2011, Frka i sur., 2012).

2.2.4 Organosumporni spojevi u moru

O'Dowd i sur. (2004) su dokazali da sezonska promjenjivost biološke aktivnosti morske površine utječe na sastav morskog aerosola što je odredilo novi smjer u istraživanju organske tvari morskog aerosola. Dio istraživanja doveo je u vezu morski aerosol obogaćen organskom tvari s visokim koncentracijama dimetil-sulfida (DMS) (Bates i sur., 2012) i heterotrofnim bakterijama (Prather i sur., 2013). DMS je organosumporni spoj prvi puta identificiran 1935. godine, kao plinoviti produkt aktivnosti morske crvene alge *Polysiphonia lanosa* (Haas, 1935) koji nastaje iz prekursora dimetilsulfoniopropionata (DMSP). Prva istraživanja pokazala su ovisnost koncentracije DMSP o vrstama organizma, odnosno više koncentracije DMSP određene su u pravilu u dinoflagelatima i kokolitoforidima u odnosu na klorofite i cijanobakterije (Keller, 1989). DMSP nastaje S-metilacijom, deaminacijom i dekarboksilacijom metionina. U normalnim uvjetima okoliša transformacija DMSP u DMS u stanicama fitoplanktona odvija se kontinuirano malim brzinama pri čemu enzimatskim djelovanjem DMSP lijaze nastaju ekvimolarne količine DMS i akrilne kiseline (Slika 6.) (Cantoni i Anderson, 1956).



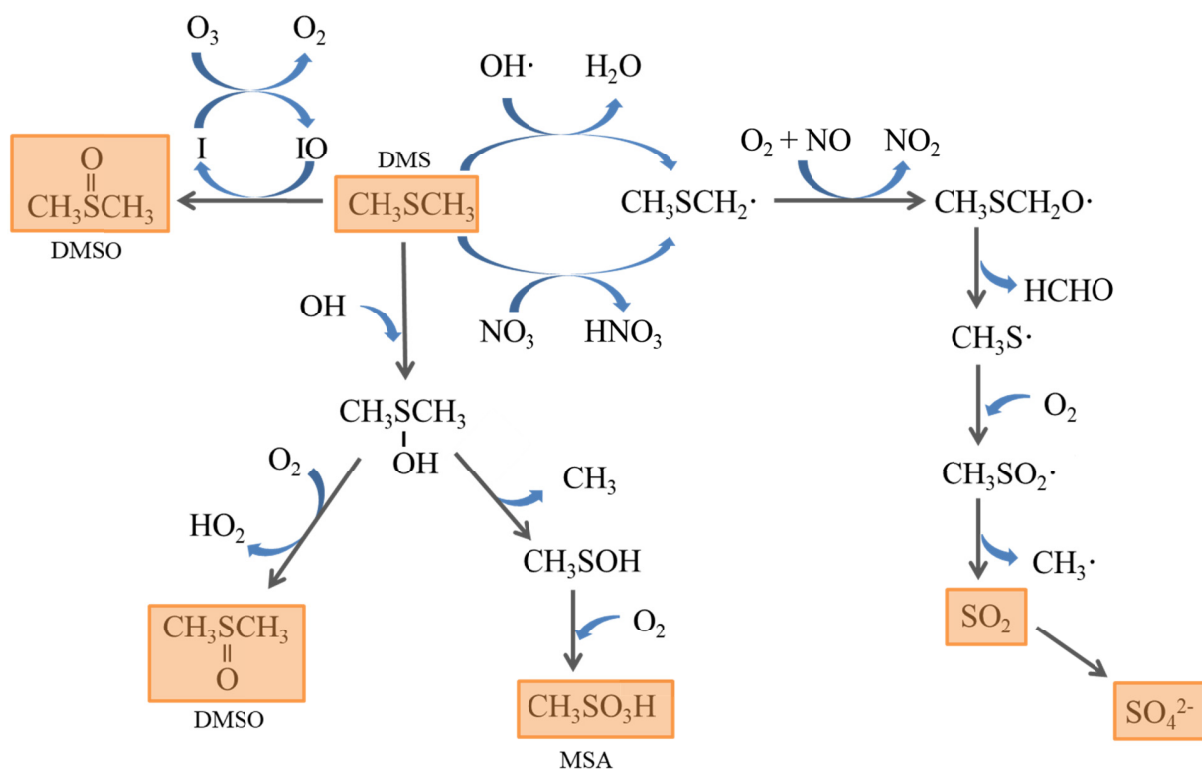
Slika 6. Shema nastajanja i transport DMS iz mora u atmosferu, te njegova oksidacija u atmosferi (Prilagođeno prema Hehemann i sur., 2014).

Za razliku od navedenog, uslijed izlaganja stanice okolišnom stresu poput promjene saliniteta, intenzivnog miješanja vodenih slojeva ili povećanog izlaganja atmosferskim uvjetima, brzina nastajanja DMSP, odnosno DMS, se povećava. DMSP se može također ispuštati iz fitoplanktonskih stanica ili tijekom starenja stanica i tijekom konzumacije dijela stanica fitoplanktona od strane zooplanktona (eng. *grazing*) (Dacey i Wakehan, 1986) gdje također dolazi do spontane, ali sporije transformacije DMSP u DMS, a što može biti znatno ubrzano prisutnošću mikroorganizama (Kiene, 1988). Prema tome, DMSP se smatra glavnim izvorom C i S za morski bakterioplankton (Oduro i sur, 2012).

2.2.4.1 Protok DMS iz mora i utjecaj na kemiju morskih aerosola

Izmjena spojeva između mora i atmosfere kao dva velika okolišna odjeljka posljedica je kombinacije brojnih molekularnih i difuzijskih procesa koji su još uvijek nedovoljno istraženi. Općenito, koncentracija DMS u svakom dijelu vodenog stupca predstavlja odnos između produkcije DMS hidrolizom DMSP, degradacije uslijed fotooksidacije, potrošnje od strane bakterioplanktona, difuzije u donje dijelove vodenog stupca te prelaska u plinovitu fazu atmosfere (Andreae i Raemdonck, 1983; Andreae i Barnard, 1984; Lana i sur., 2011). Protok tvari između mora i atmosfere proporcionalan je koncentracijskom gradijentu i brzini prijenosa tvari između navedenih okolišnih odjeljka. Obzirom da je atmosferska koncentracija DMS za nekoliko redova veličine niža od koncentracije DMS u morskoj vodi, ona se zanemaruje te se protok DMS iz mora procjenjuje samo na temelju njegove koncentracije u površinskom sloju mora. Kako bi se izračunala brzina prijenosa DMS pretpostavilo se da je ona proporcionalna drugom korjenu difuzije te je na taj način procijenjen ukupni protok S iz svjetskih oceana u atmosferu. Procjenjuje se da samo 10 % DMS nastalog fitoplanktonskom produkcijom u oceanima odlazi u atmosferu, a globalni protok DMS procjenjuje se na 28,1 TgS god⁻¹ (Lana i sur., 2011).

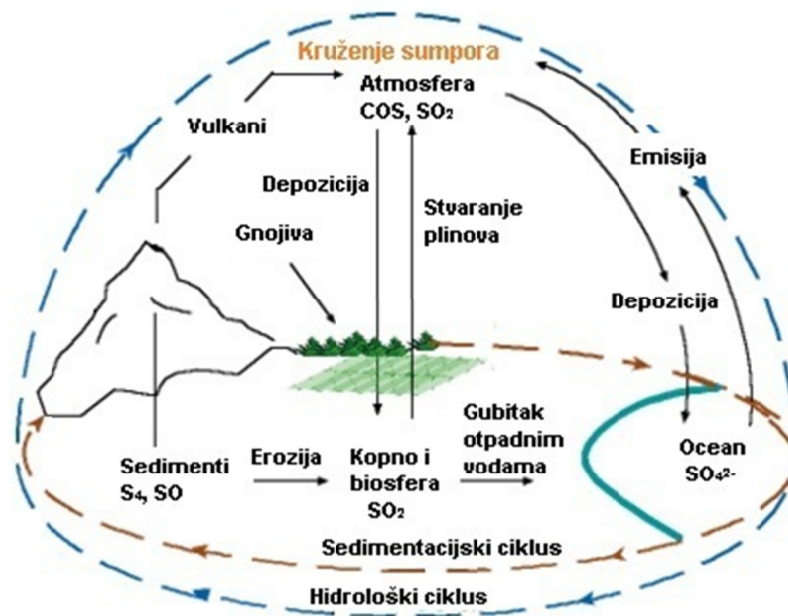
Nakon emisije iz oceana, DMS može reagirati s različitim spojevima u atmosferi. Glavni oksidacijski putevi DMS u plinovitoj fazi uključuju reakcije s OH, NO₃, BrO, IO, ClO radikalima (Slika 7.). (van Glasow i Crutzen, 2004; Sayin i McKee, 2004; Thomas i sur., 2010).



Slika 7. Reakcije oksidacije DMS u atmosferi (Prilagođeno prema Andreae, 1989).

Jedna od najvažnijih poznatih reakcija DMS u atmosferi je oksidacija do najvišeg oksidacijskog stanja i formiranje organosumpornih spojeva dimetil-sulfoksida (DMSO) i MSA te SO_4^{2-} . DMSO i MSA mogu dalje sudjelovati u sekundarnim procesima na način da DMSO brzo reagira s $\text{OH}\cdot$ čime nastaju SO_2 i MSA. DMSO je izrazito topljiv u vodi, zbog čega se može iz atmosfere uklanjati suhim i mokrim taloženjem kojima ponovno dospjeva u more (Charlson i sur., 1987; Watts i sur., 1990; Davis i sur., 1998; Barduoki i sur., 2003). Sulfati i MSA su slabo hlapljivi te su dobro zastupljeni u česticama aerosola. Obzirom da se navedene reakcije DMS i njegovih oksidacijskih produkata u atmosferi odvijaju vrlo brzo te da još uvijek postoje ograničenja u metodama i instrumentaciji, kao i modelima za određivanje potencijalnih intermedijera, mehanizmi transformacije DMS i njegovih produkata još nisu dovoljno razjašnjeni (Clegg i Brimblecombe, 1985; Hoffmann i sur., 2016; Chen i sur., 2018). Na temelju opsežnih mjerenja na brojnim lokacijama na Zemlji, procijenjena je koncentracija i vertikalna raspodjela DMS u nižim dijelovima troposfere iznad oceana te se ovisno o području i sezoni istraživanja,

koncentracija DMS na površini Zemlje procjenjuje na 20-200 pptv. Grube procjene upućuju na približno jednaku koncentraciju DMS u atmosferskom graničnom sloju (≈ 1 km udaljenosti od Zemljine površine) nakon čega ona brzo pada u slobodnoj troposferi (Saltzman i Cooper, 1989). Zajedno s procjenom emisije DMS iz oceana i taloženjem njegovih oksidacijskih produkata, mogu se pretpostaviti glavni putevi kruženja biogenog S između mora i atmosfere. Naime, sumpor je esencijalan za žive organizme te je zbog mogućnosti postojanja u velikom rasponu oksidacijskih stanja (od -2 do +6) prisutan u formama poput sulfida (S^{2-}), polisulfida (S_n^{2-}), SO_4^{2-} i sulfita (SO_3^-) koje mogu reagirati s OT i metalima tvoreći značajan broj S spojeva različite strukture i fizikalno-kemijskih svojstava uključenih u ciklus kruženja S kroz litosferu, hidrosferu i atmosferu (Slika 8.) (Cunningham i sur., 1999).



Slika 8. Ciklus kruženja S u prirodi (Prilagođeno prema Cunningham i sur., 1999).

Procesi biogeokemijskog ciklusa kruženja S i OT između atmosfere, biosfere i oceana nisu do danas potpuno definirani i objašnjeni (Charlson i sur., 1987; Hales, 2009; Lana i sur., 2011; Oduroa i sur., 2012). Da bi se dobio bolji uvid u svojstva morske OT i S spojeva i mehanizme njihove izmjene između mora i atmosfere potrebno je provoditi cjelovita, multidisciplinarna istraživanja koja uključuju i more i atmosferu kao i istraživanja na granici faza more-atmosfera.

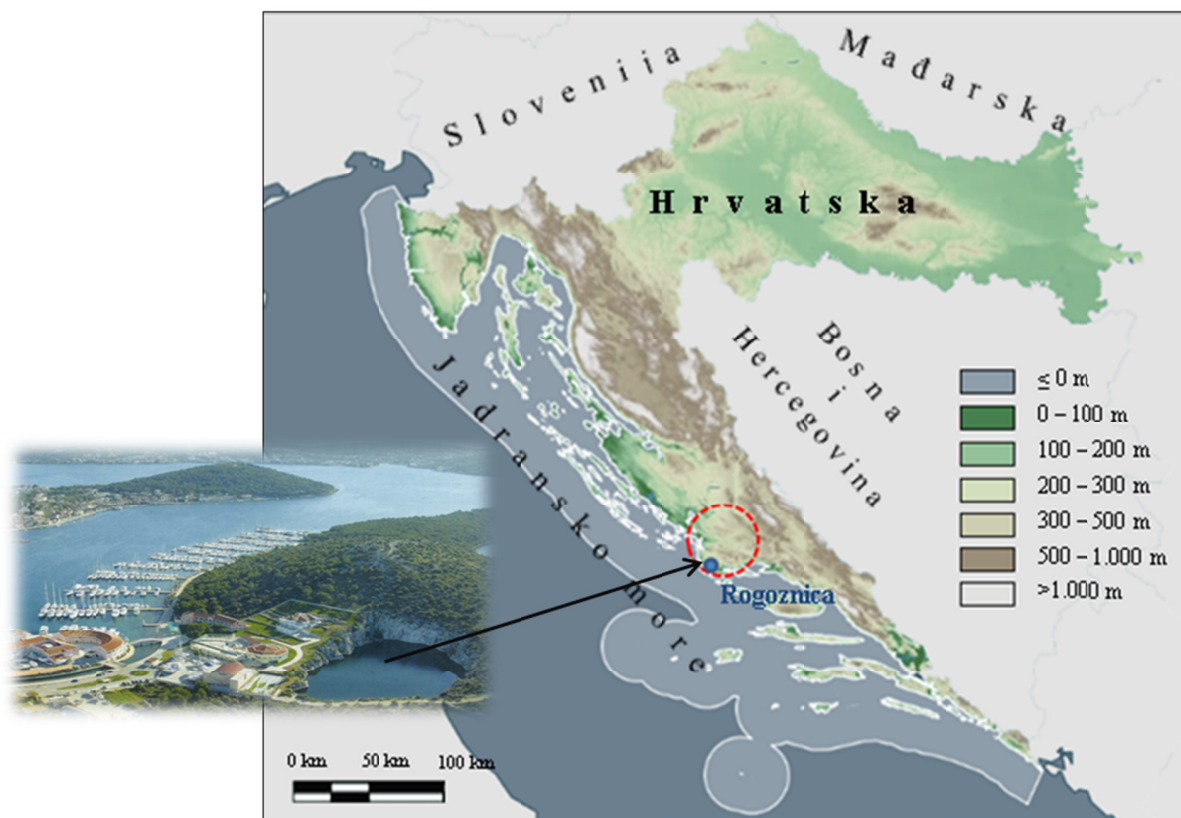
Unatoč značaju u procesima izmjene, do sada je SML kao specifičan međufazni sustav bio zanemarivan u morskim odnosno atmosferskim istraživanjima. Stoga su potrebna nova znanja o vremenskoj i prostornoj raspodjeli i promjenjivosti OT i sumpornih spojeva u SML i morskom aerosolu kako bi se dobio novi uvid u biodiverzitet, produkciju i razgradnju OT i njezina kemoselektivna svojstva te u njenu ulogu u formiranju morskog aerosola i njegovim kemijskim svojstvima.

3 Eksperimentalni dio

3.1 Prirodni uzorci

3.1.1 Područje uzorkovanja: Rogožničko jezero (srednji Jadran)

Rogožničko jezero (RJ) poznato i kao "Zmajevsko oko", smješteno je na poluotoku Gradina između uvala Soline i Koprišće u blizini mjesta Rogožnica u Srednjoj Dalmaciji (43° 32' N, 15° 58' E) (Slika 9.). Rogožničko jezero je relativno malo (10 276 m²) i plitko (14 m) prirodno eutroficirano morsko jezero koje je podzemnim kanalima povezano s okolnim morem zbog čega se svrstava među slana jezera, a jedini unos svježje vode u jezero vezan je za oborine.



Slika 9. Rogožničko jezero "Zmajevsko oko" na obali srednjeg Jadrana, Republika Hrvatska.

Na području obuhvaćenom crvenim iscrtkanim krugom je tijekom ljeta 2015. godine zabilježen velik broj požara otvorenog tipa (Prilagođeno prema <https://geoportal.dgu.hr/>).

Jezero je karakterizirano ekstremnim i sezonski vrlo promjenjivim fizikalno-kemijskim karakteristikama koje definiraju stratifikaciju i miješanje slojeva vodenog stupca poput saliniteta, temperature, koncentracije hranjivih soli i redoks potencijala. Na temelju navedenih fizikalno-kemijskih svojstva, RJ opisuje se kao meromiktičko zbog nepotpunog izmješavanja vodenog stupca tijekom dužeg razdoblja. Stabilna stratifikacija vodenog stupca RJ omogućuje podjelu vodenog stupca u oksični epilimniji koji je pod direktnim utjecajem atmosfere, metalimniji u kojem dolazi do naglih promjena temperature i saliniteta te hipolimniji koji predstavlja sloj ispod metalimnija (termokline), karakterističan zbog anoksičnih uvjeta i visokih koncentracija RSS (do 5 mmol dm^{-3}), pretežito u formi S^{2-} . U anoksičnom hipolimniju pored S^{2-} prisutni su elementarni S^0 te polisulfidi, kao i povišene koncentracije hranjivih soli (NH_4^+ , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) i OT (Ciglenečki i sur., 1996; Ciglenečki i sur., 1998; Ciglenečki i sur., 2005; Bura-Nakić i sur., 2009; Kamyshny i sur., 2011; Ciglenečki i sur., 2015). Naime, tijekom proljeća i ljeta u jezeru se razlikuju gornji, oksični sloj u kojem se odvijaju intenzivni procesi primarne produkcije te donji anoksični sloj bogat sumpornim spojevima, hranjivim solima i OT (Ciglenečki i sur., 1998). Dubina anoksičnog sloja mijenja se sezonski i ovisna je prvenstveno o meteorološkim uvjetima (temperaturi zraka, količini oborina). Anoksični sloj karakteriziran je visokom koncentracijom RSS koja je rezultat remineralizacije alohtone OT u površinskim vodama. Miješanje vodenih slojeva u jezeru događa se uglavnom tijekom zimskih mjeseci zbog vjetrovitijeg vremena. Uslijed razbijanja termohaline stratifikacije, ohlađena slana voda tone u dublje slojeve noseći sa sobom vodu obogaćenu kisikom, uzrokujući hipoksične uvjete u vodenom stupcu jezera uslijed oksidacije RSS iz dubljih slojeva (Ciglenečki i sur., 2005). Kao rezultat miješanja, do površine stiže pridnena voda obogaćena hranjivim solima koje su važne za novi razvoj fitoplanktonske zajednice što dovodi do prirodne eutrofikacije Rogozničkog jezera. Potpuno izmješavanje, holomiksija jezera događa se u nepravilnim vremenskim razmacima kao posljedica nagle promjene meteoroloških uvjeta, a do sada su takvi uvjeti zabilježeni u rujnu 1997., listopadu 2011. i listopadu 2016. godine (Ciglenečki i sur., 2005, 2015; Marguš i sur., 2015; Čanković i sur., 2020). Uslijed naglog miješanja vodenih slojeva te oksidacije visoke milimolarne koncentracije sulfida iz dubljih vodenih slojeva, dolazi do pojave anoksičnih uvjeta u cijelom vodenom stupcu jezera te masovnog pomora svih biljnih i životinjskih organizama (Kršinić i sur., 2000).

Ekstremni okolišni uvjeti u jezeru određuju dinamiku razvoja fitoplanktonske zajednice, vrlo važnog izvora OT u jezeru, koja se očituje u malom biodiverzitetu i velikoj abundanciji pojedine vrste (Malešević i sur., 2015).

3.1.2 Uzorkovanje površinskih slojeva Rogozničkog jezera

Uzorci površinskih slojeva RJ koji uključuju površinski mikrosloj (SML) i podpovršinsku vodu (eng. *underlying water*, ULW), sakupljeni su sezonski tijekom 15 terenskih uzorkovanja u razdoblju od 13.01.2015. do 05.12.2016. (Tablica 1.). Tako je uzorkovanjem površinskih slojeva RJ obuhvaćeno 8 sezona: zima 2015 (13.01.2015.; 02.02.2015.; 23.02.2015.), proljeće 2015 (07.04.2015.; 07.05.2015.), ljeto 2015 (06.07.2015.; 15.07.2015.), jesen 2015 (19.09.2015.; 04.11.2015.), zima 2016 (20.01.2016.), proljeće 2016 (29.03.2016.; 04.05.2016.), ljeto 2016 (13.07.2016.), jesen 2016 (08.10.2016.; 05.12.2016.).

Tablica 1. Uzorci površinskog mikrosloja (SML) i podpovršinske vode (ULW) Rogozničkog jezera sakupljeni tijekom 2015. i 2016. godine.

sezona	datum uzorkovanja	uzorak Rogozničkog jezera	
zima 2015	13.01.2015.	SML Z1 2015	ULW Z1 2015
	02.02.2015.	SML Z2 2015	ULW Z2 2015
	23.02.2015.	SML Z3 2015	ULW Z3 2015
proljeće 2015	07.04.2015.	SML P1 2015	ULW P12015
	07.05.2015.	SML P2 2015	ULW P2 2015
ljeto 2015	06.07.2015.	SML LJ1 2015	ULW LJ1 2015
	15.07.2015.	SML LJ2 2015	ULW LJ2 2015
jesen 2015	19.09.2015.	SML J1 2015	ULW J1 2015
	04.11.2015.	SML J2 2015	ULW J2 2015
zima 2016	20.01.2016.	SML Z 2016	ULW Z 2016
proljeće 2016	29.03.2016.	SML P1 2016	ULW P1 2016
	04.05.2016.	SML P2 2016	ULW P2 2016
ljeto 2016	13.07.2016.	SML LJ 2016	ULW LJ 2016
jesen 2016	08.10.2016.	SML J1 2016	ULW J1 2016
	05.12.2016.	SML J2 2016	ULW J2 2016

Uzorci SML i ULW sakupljani su na istom mjestu s obale jezera. Uzorci SML uzorkovani su Garrett-ovom mrežom od nehrđajućeg čelika, dimenzija 56 cm x 72 cm i veličine okana 16 Mesha, horizontalnim polaganjem mreže na površinu vode čime su se okna punila uzorkom te polaganim horizontalnim dizanjem (Garrett, 1965) (Slika 10.).



Slika 10. Uzorkovanje površinskog mikrosloja za vrijeme holomiksije Rogozničkog jezera (08.10.2016.) Garrett-ovom mrežom od nehrđajućeg čelika (Fotografija iz privatne kolekcije).

Tekućina zaostala u mrežnim oknima, odnosno uzorkovani sloj debljine $260 \pm 40 \mu\text{m}$ (Frka, 2008; Frka i sur., 2009) sakupljao se u tamne staklene boce. Uzorci ULW uzorkovani s dubine $\approx 0,5$ m ispod površine skladišteni su na isti način. Odmah nakon uzorkovanja uzorci RJ spremljeni su u prijenosne hladnjake i transportirani u laboratorij na Institut Ruđer Bošković u Zagrebu, gdje su dalje obrađivani. Za analize fitoplanktonske zajednice korišteni su uzorci s 5 m dubine koji su uzimani Niskinovim crpcem u istom istraživanom razdoblju.

3.1.3 Uzorkovanje lebdećih čestica

Uzorkivač lebdećih čestica bio je smješten neposredno uz Rogozničko jezero (10 m a.s.l.) (Slike 9. i 11.). Uzorkovanje je provedeno 4 km od Punta Planka koja predstavlja najistaknutiju točku kopna u more na istočnoj obali Jadrana, poznatoj po snažnom međudjelovanju atmosferskih strujanja sa sjevera i juga (Šešelj, 2009; Marelić, 2016).



Slika 11. Uzorkivač lebdećih čestica Sequential Sampler (SEQ47/50) (Sven Leckel, Ingenieurburo GmbH, Njemačka) smješten neposredno uz obalu Rogozničkog jezera (10 m a.s.l.) na poluotoku Gradina u blizini mjesta Rogoznica za potrebe istraživanja od travnja 2015. do prosinca 2016. godine.

Uzorci fine frakcije lebdećih čestica ekvivalentnog $d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), uzorkovani su sezonski uzorkivačem malog protoka Sequential Sampler (SEQ47/50) (Sven Leckel, Ingenieurburo GmbH, Njemačka) na prethodno žarene ($450 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 4 h) filtre od staklenih vlakana (eng. *glass fiber filters*) (Whatman, Grade GF/F, $d = 47 \text{ mm}$) po 48 h (protok zraka $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$) od travnja 2015. do prosinca 2016. godine. Uzorkovanjem je obuhvaćeno 7 uzastopnih razdoblja: proljeće 2015

(08.04.-06.05.2015.), ljeto 2015 (15.07.-15.09.2015.), jesen 2015 (23.09.-29.10.2015.), zima 2016 (20.01.-24.03.2016.), proljeće 2016 (29.03.-22.06.2016.), ljeto 2016 (22.06.-13.07.2016.) i jesen 2016 (08.10.-05.12.2016.) (Tablica 2.). Tijekom razdoblja istraživanja, sakupljeno je ukupno 177 uzorka PM_{2,5} koji su spremni u Petrijeve posudice (Petri Slides, Millipore Inc.) na -50 °C do analiza.

Tablica 2. Uzorci PM_{2,5} sakupljeni neposredno uz obalu Rogozničkog jezera (10 m a.s.l.) na poluotoku Gradina u blizini mjesta Rogoznica tijekom različitih razdoblja 2015. i 2016. godine.

sezona	razdoblje uzorkovanja	N (sakupljenih uzorka)
proljeće 2015	08.04.-06.05.2015.	14
ljeto 2015	15.07.-15.09.2015.	30
jesen 2015	23.09.-29.10.2015.	18
zima 2016	20.01.-24.03.2016.	32
proljeće 2016	29.03.-22.06.2016.	43
ljeto 2016	22.06.-13.07.2016.	11
jesen 2016	08.10.-05.12.2016.	29
ukupno 7 sezona	359 dana	177

3.2 Modelni sustavi

U svrhu elektrokemijske karakterizacije OS spojeva u prirodnim uzorcima odabran je 3-metil merkaptopropionat (3-MPA) kao predstavnik organskih merkaptospojeva te natrijev sulfid (Na₂S) kao predstavnik anorganskih sulfida. Kao modelna tvar OS istražena je i MSA koja nije dala elektrokemijski odziv u istraživanim eksperimentalnim uvjetima. U elektrokemijskim istraživanjima PAT korištena je komercijalna neionska površinski aktivna tvar Triton-X-100 kao modelna tvar. Modelne tvari istražene su u elektrolitnom sustavu otopine NaCl množinske koncentracije 0,55 mol dm⁻³.

3.3 Analiza uzoraka i obrada podataka

3.3.1 Kemikalije i priprava otopina

Tijekom eksperimentalnog rada korištena je ultra čista deionizirana Milli-Q (MQ) voda bez organskih nečistoća (18,2 MΩ, ukupni organski ugljik (eng. *total organic carbon*, TOC) < 3 ppb) i sljedeće kemikalije:

- živa (Hg), Merck, Njemačka
- živin (II) klorid (HgCl₂) *p.a.*, Merck, Njemačka
- natrijev klorid (NaCl), *p.a.* Kemika, Hrvatska
- Triton-X-100 (p-(1,1,3,3,-tetrabutyl)-fenoksipolioksietilenglikol), C₈H₁₇((C₆H₄)CH₂OCH₂)₉₋₁₀OH, Rohm and Haas, Italija
- natrijev sulfid (Na₂S), Sigma-Aldrich, Njemačka
- metil-3-merkaptopropionat (3-MP), Merck, Njemačka
- nitratna kiselina (HNO₃), *p.a.*, Kemika, Hrvatska
- klorovodična kiselina (HCl), *p.a.*, Kemika, Hrvatska
- natrijev hidroksid (NaOH), *p.a.*, Kemika, Hrvatska
- fluorid (F⁻) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- natrijev laktat (C₃H₅NaO₃), *p.a.*, Kemika, Hrvatska
- natrijev acetat trihidrat (CH₃COONa*3H₂O), *p.a.*, Kemika, Hrvatska
- natrijev format (HCOONa), Sigma-Aldrich, Njemačka
- metansulfonska kiselina (CH₃SO₃H, MSA), Sigma-Aldrich, Njemačka
- klorid (Cl⁻) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- natrijev nitrit (NaNO₂), *p.a.*, Kemika, Hrvatska
- bromid (Br⁻) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- nitrat (NO₃⁻), standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- DL-malatna kiselina (C₄H₆O₅), Fluka, Švicarska
- maleična kiselina (C₄H₄O₄), Acros organics, Njemačka
- sulfat (SO₄²⁻) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- natrijev oksalat (Na₂C₂O₄), *p.a.*, Kemika, Hrvatska
- fosfat (PO₄³⁻) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- natrij (Na⁺) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka

- amonijak (NH_4^+) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- kalij (K^+) standard za IC, Sigma-Aldrich, Njemačka
- elementarni sumpor (S), *p.a.* Merck, Njemačka

Stakleno posuđe i laboratorijski pribor korišteni za uzorkovanje i analize OT prani su kromsumpornom kiselinom te ispirani ultra čistom vodom. Kivete za analizu otopljenog organskog ugljika te NaCl potreban za pripremu otopina elektrolita žarene su 4 h na 450 °C s ciljem uklanjanja svih organskih nečistoća. Zasićena otopina NaCl ($5,5 \text{ mol dm}^{-3}$) potrebna za gravimetrijsku pripremu otopina elektrolita pripremljena je otapanjem žarenog NaCl u ultra čistoj vodi uz dodatak aktivnog ugljena koji je nakon 24 h uklonjen filtracijom kroz G-4 stakleni sinter te kroz GF/F filtar. Bočice od politetrafluoretilena (PTFE) za sakupljanje uzoraka za potrebe analiza iona prane su razrijeđenom HNO_3 te ispirane ultra čistom vodom. Standardne otopine za izradu kalibracijskih krivulja za ionsku kromatografiju pripremane su otapanjem krutina i razrjeđivanjem tekućih certificiranih standarda u ultra čistoj vodi. Otopine 3-MPA pripremljene su otapanjem 98 % metil-3-merkaptopropionata u prethodno deoksigeniranoj ultra čistoj vodi. Otopine anorganskog sulfida pripremljene su otapanjem kristala Na_2S u prethodno deoksigeniranoj otopini NaOH molarne koncentracije $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Radne otopine za elektrokemijske eksperimente pripremljene su dodavanjem malih volumena koncentriranih otopina 3-MPA i/ili Na_2S u prethodno deoksigeniranu otopinu elektrolita ($0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, pH 6).

3.3.2 Metodologija rada

3.3.2.1 Fizikalno-kemijski i biološki parametri uzoraka površinskih slojeva Rogozničkog jezera

Temperatura SML i ULW uzoraka mjerena je *ex-situ* na terenu uranjanjem živinog termometra u boce odmah nakon sakupljanja dovoljne količine alikvota. Salinitet uzoraka određen je refraktometrom, a pH pomoću pH metra (model 691, Methrom, Švicarska).

Alikvoti za analizu hranjivih soli (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) sakupljali su se u polietilenske (eng. *polyethylene*, PE) bočice od 500 mL i smrzavali na -20 °C do analize. Uzorci za analizu NH_4^+ sakupljali su se u PE bočice od 100 mL i konzervirali dodatkom 2 mL otopine fenola u etanolu koncentracije 1 mol dm^{-3} . Analitičke metode za određivanje množinske koncentracije hranjivih soli temelje se na reakciji stvaranja obojenih spojeva, a apsorpcija je

izmjerena spektrofotometrom Shimadzu UV-2600 u kivetama od 1 i 10 cm. Koncentracije hranjivih soli određene su standardnim oceanografskim metodama i izražene su u $\mu\text{mol dm}^{-3}$: NH_4^+ je određen indofenol plavo metodom, a apsorbancija je izmjerena kod 635 nm u koncentracijskom području 0,1–150 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (Solorzano, 1969; Ivančić i Degobbis, 1984); NO_3^- i NO_2^- određeni su kao crvena azo boja mjerenjem apsorbancije kod 540 nm u koncentracijskom području 0,01–10 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. Za redukciju NO_3^- upotrijebljene su kolone napunjene strugotinama kadmija presvučenim bakrom (Bendschneider i Robinson, 1952; Wood i sur., 1967; Koroleff, 1983); PO_4^{3-} su određeni kao fosfomolibdatni kompleks, koji se u kiselom reducira askorbinskom kiselinom u prisustvu antimoniltartarata kao katalizatora, mjerenjem apsorbancije kod 885 nm u koncentracijskom području 0,01–28 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (Murphy i Riley 1962; Koroleff 1983); SiO_4^{4-} su određeni reakcijom s heptamolibdatom upotrebljavajući metol kao reducirajuće sredstvo u prisustvu oksalne kiseline, mjerenjem apsorbancije kod 810 nm u koncentracijskom području 0,1–200 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (Mullin i Riley, 1955). Sve analize hranjivih soli provedene su na Institutu za more i priobalje Sveučilišta u Dubrovniku.

Alikvoti za određivanje abundancije fitoplanktona filtrirani su kroz mrežicu od nehrđajućeg čelika (veličina pora 200 μm) s ciljem uklanjanja zooplanktona u PE bočice od 250 mL i konzervirani pomoću 2 %-tne otopine formaldehida u konačnoj koncentraciji. Nakon sedimentacije od 24 h brojanje stanica provedeno je na inverznom mikroskopu Zeiss Axiowert metodom prema Utermöhl (1958). Analize su provedene na Biološkom odsjeku PMF, Sveučilišta u Zagrebu.

3.3.2.2 Meteorološki podaci

Za potrebe obrade podataka morskih uzoraka određene su srednje vrijednosti dvotjednih t_z ($^{\circ}\text{C}$) koja je mjerena automatski preko uzorkivača aerosola. Podaci o brzini vjetera (m s^{-1}), RH (%) i količini oborina (mm) preuzeti su s automatske meteorološke postaje Rogoznica ($43^{\circ} 31' \text{N}$, $15^{\circ} 58' \text{E}$) udaljene 0,8 km od mjesta uzorkovanja.

3.3.2.3 Gravimetrijsko određivanje mase $\text{PM}_{2,5}$

Masa uzoraka $\text{PM}_{2,5}$ određena je gravimetrijskim mjerenjem na mikroanalitičkoj vagi XP2015dr (Mettler Toledo), s preciznošću očitavanja 10 μg prije i poslije eksponiranja filtra u okolišu, odnosno uzorkovanja. Prije svakog vaganja, filteri su kondicionirani 24 h na 20 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ u uvjetima

RH = 50 ± 5 %. Masa uzorka PM_{2,5} određena je oduzimanjem mase filtra izvaganih prije uzorkovanja od mase filtra izvaganih nakon uzorkovanja. Atmosferske masene koncentracije PM_{2,5} (µg m⁻³) određene su omjerom mase uzorka (µg) i volumenom zraka (m³) koji je prošao filtrom tijekom 48 h.

3.3.2.4 Otopljeni i čestični organski ugljik

Otopljeni organski ugljik (eng. *dissolved organic carbon*, DOC) određen je uzorcima SML, ULW i PM_{2,5}. Uzorci površinskih slojeva RJ filtrirani su u laboratoriju najkasnije 10 h nakon uzorkovanja korištenjem staklenog sustava za filtraciju i GF/F filtra (Whatman, veličina pora 0,7 µm) uz tlak < 5 psi. Filtrat (22 mL) je skupljen u staklene kivete nakon čega je zbog konzervacije u svaku kivetu dodano 100 µL otopine HgCl₂ množinske koncentracije 2 mol dm⁻³. Tako pripremljeni filtrati uzoraka za analizu DOC spremljeni su na tamno mjesto do analize. Organski ugljik u uzorcima PM_{2,5} topljiv u vodi (WSOC) određen je iz filtrata dobivenog filtriranjem (Whatman GF/F; veličina pora 0,7 µm) otopine nakon ekstrakcije alikvota filtra uzorka PM_{2,5} u ultra čistoj vodi (20 min u ultrazvučnoj kupelji i ostavljeno 12 h na 4 °C).

Analiza otopljenog organskog ugljika u sakupljenim uzorcima provedena je metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije (eng. *high temperature catalytic oxidation*, HTCO) na 680 °C pomoću Shimadzu TOC V_{CPH} 5 000 analizatora s nedisprezivnim infracrvenim detektorom (eng. *non dispersive infrared detector*, NDIR) za CO₂. Instrument je kalibriran s otopinom kalijeveg hidrogenftalata (C₈H₅KO₄) u rasponu koncentracija od 0 do 5 mg dm⁻³. Uzorci su mjereni u duplikatima (uzorci PM_{2,5}) i triplikatima (uzorci SML i ULW) te su rezultati korigirani za vrijednost slijepe probe (0,07 mg dm⁻³ organskog ugljika). Točnost metode određena na način da su se 10 puta izmjerili standardi kalijeveg hidrogenftalata koncentracija 0,5 mg dm⁻³, 1 mg dm⁻³ i 2 mg dm⁻³ organskog ugljika te je pogreška metode bila manja od 6 %. Preciznost mjerenja realnog uzorka je < 12 %. Vrijednosti granice detekcije (eng. *limit of detection*, LOD) i kvantifikacije (eng. *limit of quantification*, LOQ) dobivaju prema se mjerenjem 15 slijepih proba te se iz dobivenih rezultata odredi standardno odstupanje (STD) pomoću kojeg se LOD računa prema Jednadžbi (1), a LOQ prema Jednadžbi (2)

$$\text{LOD} = \text{srednja vrijednost (slijepih proba)} \pm 3 \times \text{STD (slijepih proba)} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = \text{srednja vrijednost (slijepih proba)} \pm 10 \times \text{STD (slijepih proba)} \quad (2)$$

Granica detekcije metode određivanja otopljenog organskog ugljika iznosi $0,068 \text{ mg dm}^{-3}$, a granica kvantifikacije iste te metode $0,228 \text{ mg dm}^{-3}$.

Čestični organski ugljik (eng. *particulate organic carbon*, POC) uzoraka SML i ULW određen je analizom filtra nakon filtracije prirodnog uzorka kroz stakleni sustav za filtraciju i GF/F filtra (Whatman, veličina pora $0,7 \mu\text{m}$) uz tlak $< 5 \text{ psi}$. Nakon filtracije, filtri su smrznuti u tekućem dušiku na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ te spremljeni na $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ do analize. Neposredno prije analize, filtri su zakiseljeni otopinom HCl množinske koncentracije 2 mol dm^{-3} do pH 2 kako bi se uklonio sav anorganski ugljik te su se sušili na sobnoj temperaturi u struji zraka preko noći. Nakon sušenja uzorci su spaljeni na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ u struji sintetskog zraka metodom HTCO pomoću instrumenta Shimadzu TOC-V_{CHP} sa SSM-5 000 A modulom za krute uzorke. Instrument za određivanje POC kalibriran je s glukozom ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) u rasponu koncentracija od 0 do $200 \mu\text{g}$ organskog C. Vrijednosti LOD i LOQ dobivaju mjerenjem 15 standarda glukoze niskog sadržaja ugljika ($20 \mu\text{g}$). Iz dobivenih rezultata odredi se STD te se LOD računa po Jednadžbi (1), a LOQ prema Jednadžbi (2). Granica detekcije metode određivanja organskog ugljika u krutom uzorku je $2,13 \mu\text{g}$, a granica kvantifikacije $7,11 \mu\text{g}$.

Kod uzoraka površinskih slojeva RJ zbroj DOC i POC predstavlja ukupni organski ugljik (eng. *total organic carbon*, TOC), za razliku od uzoraka $\text{PM}_{2,5}$ gdje čestični organski ugljik predstavlja ukupni OC uzorka. Posebnim bušačem od nehrđajućeg čelika izrezane su definirane površine ($r = 12 \text{ mm}$) s eksponiranih filtra koje su dalje tretirane na gore opisan način kao i filtri dobiveni nakon filtriranja uzoraka površinskih slojeva RJ.

3.3.2.5 Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja provedena su na μ -Autolab tip II potencijostatu/galvanostatu povezanim s troelektrodnim sustavom 663 VA Stand i sučeljem za živinu elektrodu (Metrohm-Autolab, Utrecht, Nizozemska). Viseća živina kap (engl. hanging mercury drop electrode, HMDE, površine $0,52 \text{ mm}^2$) bila je radna elektroda, Ag/AgCl (3 mol dm^{-3} KCl) referentna, a grafitni štapić protuelektroda. Volumen analiziranih otopine bio je 25 mL . Mjerenja su kontrolirana programom GPES 4,7 (Eco Chemie B. V., Utrecht, Nizozemska) na osobnom računalu.

Određivanje površinski aktivnih tvari (PAT)

Masena koncentracija PAT uzorcima SML, ULW i PM_{2,5} određena je primjenom voltametrije izmjenične struje (eng. *alternating current*, a. c. voltammetry) mjerenjima izvan faze ($\phi = 90^\circ$). A. c. voltametrija je frekvencijski ovisna elektrokemijska metoda čiji je signal pobude promjena sinusoidalnog potencijala malih amplituda u vremenu, a signal odziva struja u ovisnosti o potencijalu (Wang, 2001). Metoda ima mogućnost neovisnog mjerenja faradajske (mjerenja *u fazi* uz $\phi = 0^\circ$) i kapacitivne (mjerenja *izvan faze* uz fazni kut $\phi = 90^\circ$) komponente struje kao funkcije potencijala. Faradajska struja je posljedica oksidoredukcijskih procesa između depolarizatora i elektrode, a kapacitivna je zbog adsorpcijsko/desorpcijskih procesa molekula analita u dvosloju granice faza elektroda/elektrolit. Primjena a. c. voltametrije u određivanju PAT temelji se na njihovoj sposobnosti adsorpcije na hidrofobnu površinu Hg elektrode na potencijalu $E_a = -0,60$ V kod kojeg na površini nema naboja (eng. *point of zero charge*, pzc) (Ćosović i Vojvodić, 1998; Ćosović i sur., 2010). PAT u uzorcima RJ analizirane su u nefiltriranim (NF) i filtriranim (F) uzorcima te su na taj način određene masene koncentracije ukupne (PAT_t) i otopljene (PAT_{ot}) PAT pri originalnom pH. Nakon određivanja masenih koncentracija PAT_t i PAT_{ot}, u elektrokemijsku ćeliju dodana je jaka kiselina (HCl, konc. do pH 2) kako bi se potpuno protonirale negativne funkcionalne skupine u molekulama organske tvari prisutne u uzorku, odnosno utjecalo na naboj koji nosi pojedina funkcionalna skupina. Promjenom naboja mijenja se i sposobnost adsorpcije na Hg elektrodu. Prema Jednadžbi 3 dobio se udio anionske frakcije (AF, %), odnosno AF_t i AF_{ot} PAT u sakupljenim uzorcima

$$AF = \frac{\gamma(\text{PAT}_{\text{pH } 2}) - \gamma(\text{PAT}_{\text{pH org}})}{\gamma(\text{PAT}_{\text{pH org}})} \quad (3)$$

gdje $\gamma(\text{PAT}_{\text{pH org}})$ predstavlja masenu koncentraciju PAT pri originalnom pH, a $\gamma(\text{PAT}_{\text{pH } 2})$ pri pH 2. Ionska jakost svih analiziranih uzoraka RJ korigirana je dodavanjem otopine NaCl množinske koncentracije 5,5 mol dm⁻³ (do saliniteta 35) kako bi se osigurala jednaka ionska jakost svih uzoraka (0,55 mol dm⁻³) te omogućila njihova usporedivost. Uzorci PM_{2,5} pripremani su dodatkom 2,5 mL NaCl množinske koncentracije 5,5 mol dm⁻³ u 22,5 mL filtrata dobivenog nakon otapanja alikvota filtra uzorka PM_{2,5} u ultra čistoj vodi (20 min u ultrazvučnoj kupelji, 12 h na 4 °C). Masene koncentracije PAT u uzorcima PM_{2,5} određene su u filtratima originalnog pH

te pri pH 2. A. c. voltametrijska mjerenja su u svim prirodnim uzorcima (SML, ULW, PM_{2,5}, pri originalnom pH, kao i pri pH 2) provedena u sljedećim eksperimentalnim uvjetima: potencijal akumulacije $E_a = -0,60$ V, vrijeme akumulacije $t_a = 30$ s, brzina miješanja = 3 000 rpm, frekvencija $f = 75$ Hz, amplituda $A = 10$ mV, korak potencijala $E_s = 10$ mV i $\varphi = 90^\circ$. Masena koncentracija PAT izražena je u ekvivalentima izabranog modelnog surfaktanta Triton-X-100 (u ekv. T-X-100, mg dm⁻³), čiji je kalibracijski pravac linearan u području koncentracija od 0,02 do 0,28 mg dm⁻³ ekv. T-X-100. Granica detekcije PAT ovom metodom je 0,02 mg dm⁻³ ekv. T-X-100.

Određivanje reduciranih sumpornih spojeva (RSS)

Analiza RSS provedena je u uzorcima SML, ULW i PM_{2,5} metodom pravokutnovalne voltametrije (eng. *square wave voltammetry*, SWV). Određivanje RSS na Hg elektrodi provedeno je na dva izabrana potencijala ($E_a = -0,20$ V i $-0,40$ V prema Ag/AgCl) sa i bez akumulacije ($t_a = 0-120$ s), katodnom promjenom potencijala (Ciglenečki i Čosović, 1996; Krznarić i sur., 2001) uz miješanje brzinom 3 000 rpm, $E_s = 10$ mV, $A = 25$ mV i $f = 80$ Hz. Analizirani su NF i F uzorci SML i ULW, a vodene otopine uzoraka PM_{2,5} pripremljene su na način kako je opisano za analizu PAT. Kod svih uzoraka napravljena je korekcija ionske jakosti dodavanjem otopine NaCl množinske koncentracije 5,5 mol dm⁻³ kako bi sva mjerenja bila provedena u uvjetima iste ionske jakosti (0,55 NaCl mol dm⁻³). Analitički protokol za elektrokemijsku karakterizaciju RSS u uzorcima SML, ULW i frakciji PM_{2,5} topljivoj u vodi sastoji se od nekoliko koraka: 1) otopina uzorka se deoksigenira uvođenjem N₂ (300 s za 25 mL uzorka) kako bi se iz otopine uklonio otopljeni O₂ koji može ometati i doprinosti oksidoredukcijskom procesu na Hg elektrodi. Zatim se u gore navedenim uvjetima snima voltamogram u SWV i dobije se pik na oko $E_p = -0,60$ V čija je visina proporcionalna količini ukupnih RSS; 2) otopina se dodatkom HCl zakiseli do pH 2 te ponovno deoksigenira (120 s) uz miješanje kako bi se isplinuli svi hlapljivi sumporni spojevi (poput sulfida). Zatim se dodaje NaOH i ponovno postiže originalni pH uzorka. Voltamogram koji nastaje snimanjem takve otopine predstavlja ukupne nehlapljive RSS (poput elementarnog S⁰ i OS spojeva) (Bura-Nakić i sur., 2009). Navedeni uvjeti za određivanje RSS izabrani su sljedeći protokol iz prethodno objavljenih radova (Ciglenečki i Čosović, 1996; Bura-Nakić i sur., 2009; Milanović i sur., 2013; Orlović-Leko i sur., 2017).

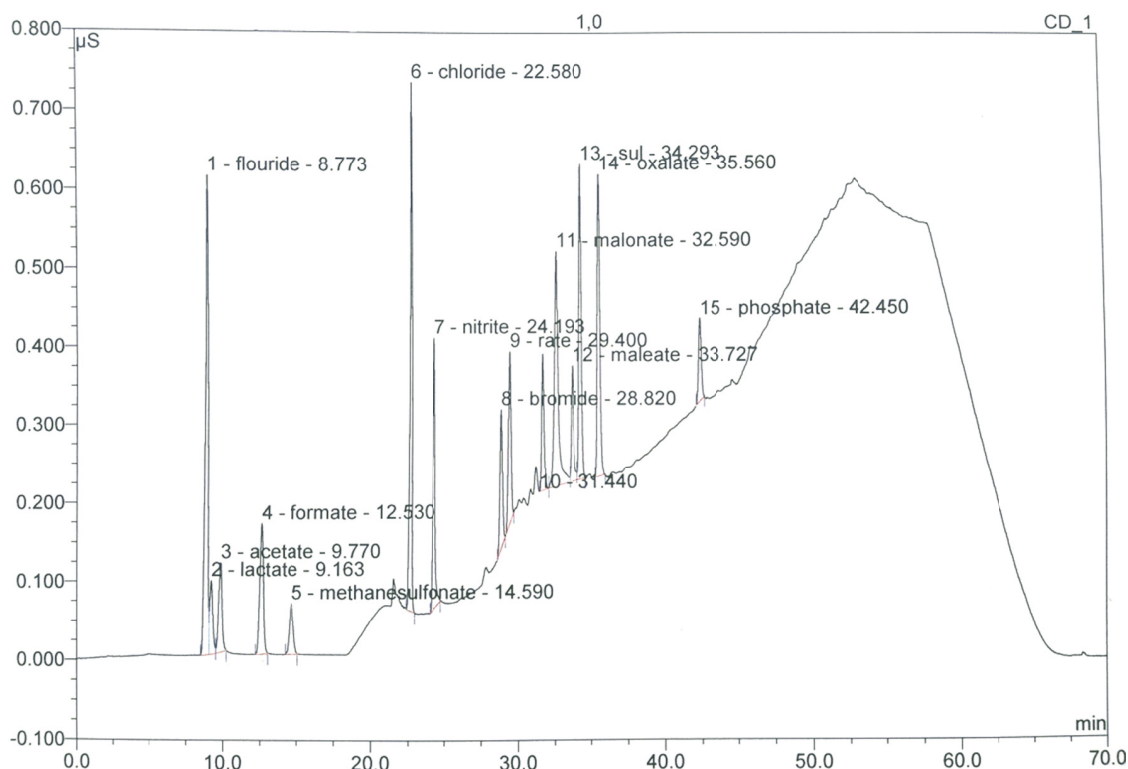
Dosadašnji protokol određivanja RSS modificiran je u svrhu preciznije elektrokemijske katarizacije RSS u frakciji $PM_{2,5}$ topljivoj u vodi. Iz tog razloga provedena su dodatna elektroanalitička istraživanja 3-MPA kao predstavnika OS vrsta i smjese 3-MPA i Na_2S , kao predstavnika anorganskih sumpornih vrsta. Navedeni modeli izabrani su s ciljem razvoja elektroanalitičkog protokola koji bi omogućio razlikovanje organskih od anorganskih S spojeva u uzorcima vodenih sustava iz okoliša.

Kvantifikacija organskih i anorganskih RSS provedena je na temelju kalibracijskih krivulja 3-MPA i Na_2S u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ $NaCl$ u rasponu koncentracija karakterističnih za istraživane prirodne uzorke. Osjetljivost mjerenja s akumulacijom od 120 s u danim eksperimentalnim uvjetima određena je s $LOD = 0,13 \text{ nmol dm}^{-3}$ i $LOQ = 0,46 \text{ nmol dm}^{-3}$ za sulfid te $LOD = 0,66 \text{ nmol dm}^{-3}$ i $LOQ = 2,21 \text{ nmol dm}^{-3}$ za 3-MPA.

3.3.2.6 Ionska kromatografija

S ciljem dobivanja uvida u detaljniji kemijski sastav aerosola, sakupljeni uzorci $PM_{2,5}$ analizirani su ionskom kromatografijom. Definirana površina eksponiranog filtra usitnjena je keramičkim nožem i ekstrahirana s 10 mL ultra čiste vode u ultrazvučnoj kupelji (20 min) te ostavljena 12 h na $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Otopina je profiltrirana kroz $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ PTFE disk filtre i analizirana ionskom kromatografijom.

Anioni su određeni pomoću ionskog kromatografa Dionex ICS 3000 s konduktometrijskim detektorom. Razdvajanje aniona postignuto je pomoću analitičke kolone (Dionex IonPac AS11-HC, $4 \times 250 \text{ mm}$) s predkolonom (Dionex IonPac AG11-HC, $4 \times 50 \text{ mm}$) s protokom brzine od 1 mL min^{-1} prema sljedećoj elucijskoj shemi: 0–15 min izokratna elucija s 1 mmol dm^{-3} KOH, 15–29 min gradijentna elucija do 15 mmol dm^{-3} KOH, 29–42 min gradijentna elucija do 30 mmol dm^{-3} KOH, 42–50 min gradijentna elucija do 60 mmol dm^{-3} KOH, 50–55 min izokratna elucija s 60 mmol dm^{-3} KOH. Injekcijski volumen bio je $50 \text{ }\mu\text{L}$. Pod tim uvjetima identificirano je i kvantificirano 12 aniona u frakciji $PM_{2,5}$ topljivoj u vodi navedenih prema redosljedu elucije: F^- , laktat, acetat, format, metansulfonat (MS^-), Cl^- , NO_3^- , malat, maleat, SO_4^{2-} , oksalat i PO_4^{3-} (Slika 12.).



Slika 12. IC kromatogram smjese standarda za analizu aniona u uzorcima $PM_{2,5}$.

Također, u navedenim eksperimentalnim uvjetima, kromatografski pik malonata interferirao je sa širokim pikom karbonata iz eluensa. Iz tog razloga kvantifikacija malonata u analiziranim uzorcima nije bila moguća. Granica kvantifikacije aniona je $0,002 \mu\text{g m}^{-3}$.

Kationi su određeni na ionskom kromatografu Thermo Separation Products sa Shodex CD-5 konduktometrijskim detektorom pomoću Dionex IonPac CG/CS12A predkolone (4 x 50 mm) i kolone (4 x 250 mm). Izokratna elucija s 20 mmol dm^{-3} MSA odvijala se brzinom od $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ tijekom 23 min. Injekcijski volumen bio je $50 \mu\text{L}$. U navedenim eksperimentalnim uvjetima, identificirano je i kvantificirano 3 kationa sljedećim redoslijedom: Na^+ , NH_4^+ , K^+ . Granica kvantifikacije kationa je $0,006 \mu\text{g m}^{-3}$. Sve ionskokromatografske analize provedene su na Kemijskom Institutu u Ljubljani, Slovenija.

Koncentracije pojedinih ionskih sastavnica $PM_{2,5}$ dobivene metodom ionske kromatografije korištene su u sljedećim jednadžbama za izračun određenih sastavnica i parametara u svrhu detaljnije karakterizacije kemijskog sastava $PM_{2,5}$. Ukupna masena koncentracija sastavnica $PM_{2,5}$ koje potječu od morskih soli (ss; izražene u $\mu\text{g m}^{-3}$) izračunata je prema Jednadžbi 4 koju su predložili Quinn i sur. (2002):

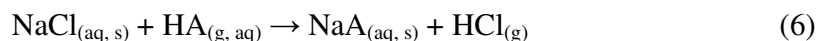
$$\gamma(\text{ss}) = \gamma(\text{Cl}^-) + \gamma(\text{Na}^+) \times 1,47 \quad (4)$$

gdje $\gamma(\text{Cl}^-)$ i $\gamma(\text{Na}^+)$ predstavljaju masene koncentracije ($\mu\text{g m}^{-3}$) dvaju iona u sakupljenom uzorku $\text{PM}_{2,5}$, a 1,47 je omjer masenih koncentracija glavnih ionskih sastavnica morske vode i Na^+ ($(\gamma(\text{Na}^+) + \gamma(\text{K}^+) + \gamma(\text{Mg}^{2+}) + \gamma(\text{Ca}^{2+}) + \gamma(\text{SO}_4^{2-}) + \gamma(\text{HCO}_3^-)) / \gamma(\text{Na}^+)$). Na taj način dio iona koji ne potječu od morskih soli (eng. *non-sea salt*, nss) K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} i HCO_3^- nisu uključeni u masu ss, čime ne utječu na gubitak mase Cl^- prilikom izračuna učinka deficita Cl^- (eng. Cl^- depletion) (vidjeti ispod, Jednadžba 7). Sastavnice koje ne potječu od morskih soli čine važnu komponentu aerosola obalnog područja. Masena koncentracija nss (izražena u $\mu\text{g m}^{-3}$) frakcije nekog elementa X u atmosferi (npr. K^+ i SO_4^{2-}) izračunata je pomoću Jednadžbe 5 u kojoj X i Na^+ predstavljaju masenu koncentraciju u uzorku $\text{PM}_{2,5}$, a $(\text{X}/\text{Na}^+)_{\text{morska voda}}$ omjer iona u morskoj vodi.

$$\gamma(\text{nssX}) = \gamma(\text{X}) - \gamma(\text{Na}^+) \times \frac{\gamma(\text{X})_{\text{morska voda}}}{\gamma(\text{Na}^+)_{\text{morska voda}}} \quad (5)$$

Za omjere $\gamma(\text{K}^+)_{\text{morska voda}} / \gamma(\text{Na}^+)_{\text{morska voda}}$ i $\gamma(\text{SO}_4^{2-})_{\text{morska voda}} / \gamma(\text{Na}^+)_{\text{morska voda}}$ korištene su vrijednosti 0,038 i 0,252 određene prema Millero (2006).

Klorid kao jedan od najzastupljenijih elemenata u moru, zbog svojih kemijskih svojstava nije nužno očuvan u atmosferi jer može reagirati s anorganskim i organskim kiselim komponentama vlažnog aerosola rezultirajući osiromašenjem, odnosno deficitom Cl^- (Jednadžba 6):



Doseg deficita Cl^- (%) procijenjen je na temelju Jednadžbe 7 uzimajući kao pretpostavku da sav izmjeren Na^+ u aerosolu potječe iz morske vode:

$$\text{Cl}^- \text{ deficit} = \frac{1,81 \times \gamma(\text{Na}^+) - \gamma(\text{Cl}^-)}{1,81 \times \gamma(\text{Na}^+)} \times 100 \quad (7)$$

u kojoj $\gamma(\text{Na}^+)$ i $\gamma(\text{Cl}^-)$ predstavljaju masenu koncentraciju iona ($\mu\text{g m}^{-3}$) izmjerenu u $\text{PM}_{2,5}$, a 1,81 tipični maseni omjer Na^+ i Cl^- u morskoj vodi.

Teorijski maksimalni doseg deficita Cl^- (%) za koju bi mogla biti odgovorna specifična kiselina vrsta (A) procijenjena je prema sljedećoj Jednadžbi 8:

$$\text{Cl}^- \text{ deficit, doprinos od A} = \gamma(\text{A}) \times y \times \frac{\text{Mr}(\text{Cl}^-) / \text{Mr}(\text{A})}{1,81 \times \gamma(\text{Na}^+) - \gamma(\text{Cl}^-)} \times 100 \quad (8)$$

u kojoj je $\gamma(\text{A})$ masena koncentracija ($\mu\text{g m}^{-3}$) specifične kisele vrste izmjerene u $\text{PM}_{2,5}$, y je naboj potpuno deprotonirane konjugirane baze A, dok Mr_{Cl^-} i Mr_{A} predstavljaju relativnu molekulska masu Cl^- odnosno specifične kisele vrste A.

Uzimajući u obzir da nssSO_4^{2-} reagira s dostupnim NH_4^+ , koncentracija ($\mu\text{g m}^{-3}$) nssSO_4^{2-} koji je u suvišku obzirom na navedenu reakciju označena je kao ex-nssSO_4^{2-} (eng. excess, ex) i izračunata je prema Jednadžbi 9 prema Brown i sur. (2017):

$$\gamma(\text{ex-nssSO}_4^{2-}) = \gamma(\text{nssSO}_4^{2-}) - \frac{\text{Mr}(\text{SO}_4^{2-})}{\text{Mr}(\text{NH}_4^+)} \times \frac{\gamma(\text{NH}_4^+)}{2} \quad (9)$$

gdje $\text{Mr}(\text{SO}_4^{2-})$ i $\text{Mr}(\text{NH}_4^+)$ predstavlja relativnu molekulska masu SO_4^{2-} odnosno NH_4^+ .

3.3.2.1 Optičko emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu

U vodenim otopinama aerosola pripremljenima ekstrakcijom definirane površine filtra u ultra čistoj vodi te filtriranjem kroz 0,22 μm PTFE disk filtre određen je ukupni S optičkom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (eng. *inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*, ICP-OES) na Varian 715-ES ICP Optical Emission Spectrometru. Masena koncentracija ukupnog S određena je kod 180,669 i 181,972 nm u koncentracijskom području 0–10 mg dm^{-3} . Granica detekcije je 0,05 mg dm^{-3} . ICP-OES analize provedene su na Kemijskom institutu u Ljubljani, Slovenija.

3.3.2.2 Putanje zračnih masa unazad i utvrđivanje posebnih događaja

Proračuni putanja zračnih masa provedeni su unazad pomoću NOAA HYSPLIT modela (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>) i GDAS 1 (*Global Data Assimilation System*) meteorološke baze podataka na 10 m iznad razine mora u svrhu razlikovanja izvora zračnih masa i bolje interpretacije rezultata. Proračuni predstavljaju skup od 3 putanje u trajanju od 72 h koje

završavaju na mjestu uzorkovanja (određeno koordinatama geografske širine i dužine) u razmaku od 24 h te na taj način određuju 3 specifične točke (početak, sredinu i kraj) tijekom eksponiranja svakog filtra.

Požari otvorenih prostora

Pomoću analize putanja zračnih masa unazad i podataka vatrogasne postaje Šibenik (URL <http://www.vatrogastvo-sibenik-knin.hr/>), tijekom ljeta 2015 (04.08.–16.08.2015.) identificiran je niz od 6 uzoraka pod utjecajem intenzivnih požara otvorenih područja tipičnih za lokaciju i vrijeme uzorkovanja. Tijekom gore navedenog razdoblja, vatrogasna postaja Šibenik službeno je zabilježila informacije o vrsti intervencije (npr. intervencije kanadera/vatrogasnih vozila, broj vatrogasnih vozila), vremenu trajanja, zahvaćenoj površini i vegetacijskom pokrovu za 42 požara u krugu od 20-ak km od mjesta uzorkovanja (Slika 9.). Dana 15.08.2015. dogodio se požar u mjestu Rogoznica, udaljen samo 50 m od mjesta uzorkovanja aerosola (<http://www.vatrogastvo-sibenikknin.hr/>, preuzeto 2. listopada 2016.).

Izmješavanje Rogozničkog jezera

U razdoblju oko 05.–06.10.2016. godine je došlo do naglog izmješavanja vertikalnih slojeva Rogozničkog jezera (Čanković i sur., 2020), slično kao što je zabilježeno i tijekom ranijeg istraživanja (Ciglenečki i sur., 2015), najvjerojatnije zbog promjene specifičnih meteoroloških uvjeta (Ciglenečki i sur., 2015) - naglog pada srednje vrijednosti t_z za 8 °C u 72 h i velikih brzina vjetera do 48,1 km/h. Neposredno nakon izmješavanja jezera, dana 08.10.2016. započeto je uzorkovanje dvodnevni uzoraka PM_{2,5} koje je trajalo do 05.12.2016. U alikvotima sakupljenih uzoraka provedena je elektrokemijska karakterizacija RSS i PAT (N = 6) te istraživanja glavnih ionskih sastavnica tehnikom IC i organske tvari (N = 29) tehnikom HTCO. Rezultati analiza uzoraka sakupljenih za vrijeme holomiksije komentirat će se u poglavlju 4.2.6.

3.3.2.3 Statistička obrada podataka

Prilikom statističke obrade podataka korištena je dvosmjerna analiza varijanci, a jakost i smjer linearne korelacije izražene su pomoću Pearsonovog koeficijenta korelacije (r) pri čemu je uzeta razina statističke značajnosti $p < 0,05$. Jakost linearne korelacije izražena je ovisno o vrijednosti r : za $0 < |r| < 0,3$ vrlo slaba ili nikakva povezanost, za $0,3 < |r| < 0,5$ slaba povezanost, za $0,5 < |r|$

< 0,7 dobra povezanost i za $0,7 < |r| < 1$ vrlo dobra do izvrsna povezanosti (<https://www.waterquality.gov.au>, preuzeto 4. lipnja 2020. god.). Svi rezultati u ovom radu obrađeni su i prikazani korištenjem programa Microsoft Excel (Microsoft Office 2016) i Origin 2020.

Analiza glavnih komponentata (eng. *Principal Component Analysis*, PCA) primjenom Statistica Release 7,0 korištena je za statističku obradu rezultata u svrhu procjene izvora dominantnih iona u uzorcima PM_{2,5}.

4 Rezultati

4.1 Uzorci površinskih slojeva Rogozničkog jezera

4.1.1 Fizikalno-kemijski podaci uzoraka Rogozničkog jezera

Fizikalno-kemijski parametri za uzorke površinskih slojeva (SML i ULW) Rogozničkog jezera sakupljene tijekom 2015. i 2016. godine, kao i relevantni meteorološki podaci kao što su srednja t_z i ukupna količina oborina za dvotjedno razdoblje neposredno prije svakog uzorkovanja prikazani su u Tablici 3. Podaci iz jeseni 2016. godine, kada je došlo do potpunog izmješavanja vodenih slojeva i uspostavljanja holomiksičnih uvjeta u jezeru, komentirat će se zasebno u poglavlju 4.6.2.

Tablica 3. Fizikalno-kemijski podaci uzoraka površinskog mikrosloja (SML) i podpovršinske vode (ULW) Rogozničkog jezera tijekom istraživanog razdoblja 2015. i 2016. godine, gdje je t temperatura uzorka. Prikazane su i srednje vrijednosti temperature zraka (t_z) i ukupne količine oborina za dvotjedno razdoblje prije svakog uzorkovanja.

sezona	datum	t (°C)		salinitet		količina oborina/mm	t_z (°C)
		SML	ULW	SML	ULW		
zima 2015	13.01.2015.	7,3	13,0	13	13	9,0	9,0
	02.02.2015.	nm	nm	14	13	95,1	9,2
	23.02.2015.	10,5	10,0	14	14	89,8	9,6
proljeće 2015	07.04.2015.	9,5	8,0	19	17	31,0	12,4
	07.05.2015.	24,0	22,0	23	21	8,8	17,1
ljetno 2015	06.07.2015.	28,0	28,0	34	33	20,6	24,0
	15.07.2015.	29,0	29,0	31	31	0,0	25,0
jesen 2015	19.09.2015.	27,0	26,0	37	36	20,4	23,3
	04.11.2015.	10,0	10,0	13	14	132,7	14,8
zima 2016	20.01.2016.	5,3	7,3	37	36	78,1	9,2
proljeće 2016	29.03.2016.	15,2	14,9	25	25	7,6	11,6
	04.05.2016.	15,0	15,0	28	27	32,6	14,1
ljetno 2016	13.07.2016.	29,0	29,0	35	35	0,0	25,2
jesen 2016	08.10.2016.	nm	nm	39	38	15,3	17,6
	05.12.2016.	11,0	11,0	25	26	99,3	12,8

*nm - nije mjereno

Temperatura SML uzoraka Rogozničkog jezera kretala se od 5,3 do 29,0 °C. Najniže temperature zabilježene su u zimi (siječanj), a najviše u ljeti (srpanj) u obje godine što prati sezonske promjene temperature zraka u istraživanom području. Isti obrazac slijedi temperatura u ULW uzorcima. Salinitet površinskih slojeva RJ značajno se mijenjao tijekom istraživanog razdoblja u rasponu od 13 do 39 u SML te od 13 do 38 u ULW. Zabilježen je maksimum tijekom ljeta i jeseni te u siječnju 2016. godine dok su niže vrijednosti izmjerene za uzorke uzorkovane tijekom i/ili nakon obilnih kiša (jesen/proljeće) (Tablica 3).

Promatranjem korelacija fizikalno-kemijskih i meteoroloških parametara, zamijećena je njihova statistički značajna ovisnost (Tablica 4.). Statistički značajna vrlo dobra pozitivna korelacija određena je između temperature zraka i temperature uzorka Rogozničkog jezera te saliniteta površinskih slojeva, odnosno viša temperatura zraka rezultira porastom temperature i saliniteta površinskih slojeva. Statistički značajna dobra negativna korelacija zamijećena je između količine oborina i saliniteta površinskih slojeva, odnosno povećanjem količine oborina salinitet se smanjuje.

Tablica 4. Statistički značajne korelacije meteoroloških (temperatura zraka (t_z), količina oborina) i fizikalno-kemijskih (temperatura (t), salinitet) parametara uzoraka površinskih slojeva (mikrosloj SML i podpovršinska voda ULW) Rogozničkog jezera tijekom 2015. i 2016. godine. Koeficijent korelacije i razina signifikantnosti označeni su sa r i p .

odnos parametara	SML	ULW
t_z vs. t	$r = 0,949, N = 13, p < 0,01$	$r = 0,951, N = 13, p < 0,01$
t_z vs. salinitet	$r = 0,627, N = 15, p < 0,05$	$r = 0,634, N = 15, p < 0,05$
količina oborina vs. salinitet	$r = -0,551, N = 15, p < 0,05$	$r = -0,518, N = 15, p < 0,05$

4.1.2 Promjenjivost kemijskog i biološkog sastava uzoraka Rogozničkog jezera

Sakupljeni SML i ULW uzorci Rogozničkog jezera analizirani su obzirom na kemijske i biološke parametre kako slijedi dalje u tekstu. Kako bi se kvantificirao stupanj obogaćenja promatranog parametra (X) u mikrosloju u odnosu na podpovršinsku vodu koristi se faktor obogaćenja (eng. *enrichment factor*, EF) kao omjer koncentracija odabranog parametara (X) u SML u odnosu na ULW (Jednadžba 10).

$$EF(X) = \frac{(X)_{SML}}{(X)_{ULW}} \quad (10)$$

Faktor obogaćenja veći od 1 ukazuje na obogaćenje parametra u SML, a manji od 1 na osiromašenje, odnosno pomanjkanje promatrane komponente X u SML u odnosu na ULW.

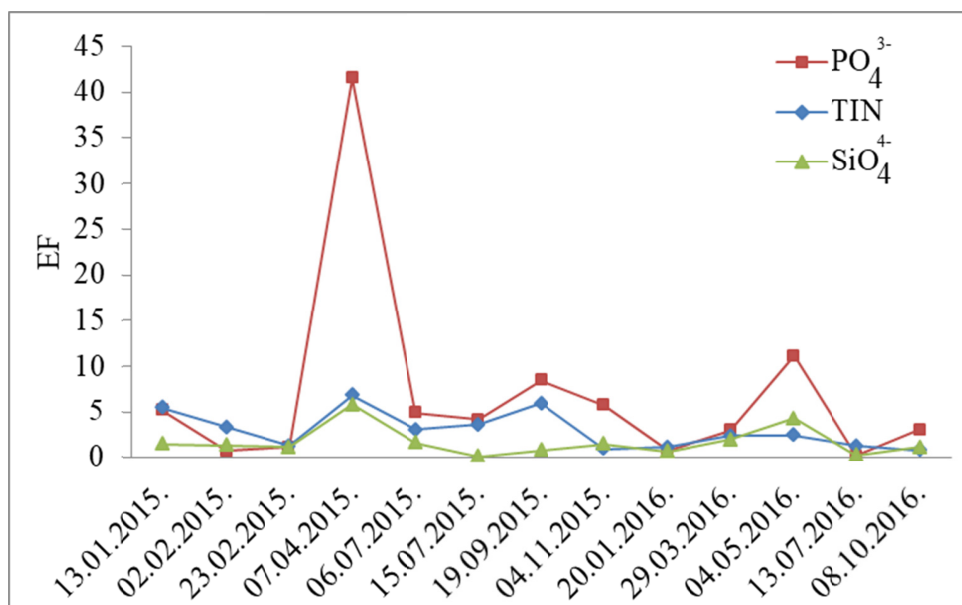
4.1.2.1 Hranjive soli i abundancija fitoplanktonske zajednice

Promjene množinskih koncentracija hranjivih soli u SML (N = 14) i ULW (N = 14) uzorcima Rogozničkog jezera za razdoblje 2015. i 2016. godine prikazane su u Tablici 5. Rezultati koji se odnose na holomiksiju u jesen 2016. godine, komentirat će se zasebno u poglavlju 4.2.6.

Tablica 5. Množinske koncentracije hranjivih soli (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , ukupni anorganski N (TIN; $\text{TIN} = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$), PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) ($\mu\text{mol dm}^{-3}$) u površinskom mikrosloju (SML) i podpovršinskoj vodi (ULW) Rogozničkog jezera tijekom 2015. i 2016. godine.

sezona	datum	NH_4^+		NO_2^-		NO_3^-		TIN		PO_4^{3-}		SiO_4^{4-}	
		SML	ULW	SML	ULW	SML	ULW	SML	ULW	SML	ULW	SML	ULW
zima 2015	13.01.2015.	6,42	1,05	0,15	0,05	0,62	0,22	7,19	1,32	1,10	0,21	31,93	20,63
	02.02.2015.	5,89	2,14	0,18	0,04	1,61	0,12	7,68	2,30	0,10	0,13	9,94	7,32
	23.02.2015.	2,06	1,98	0,01	0,01	4,78	3,25	6,85	5,24	0,27	0,23	16,60	14,24
proljeće 2015	07.04.2015.	8,23	0,97	0,21	0,04	0,46	0,29	8,90	1,30	4,00	0,10	39,60	6,81
	07.05.2015.	*nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
ljet 2015	06.07.2015.	1,96	0,61	0,06	0,04	nm	nm	2,02	0,65	1,20	0,24	5,59	3,33
	15.07.2015.	2,93	0,85	0,06	0,05	1,10	0,24	4,09	1,14	0,53	0,13	2,60	14,78
jesen 2015	19.09.2015.	6,03	1,05	0,12	0,01	0,14	nm	6,28	1,05	1,03	0,12	3,43	4,08
	04.11.2015.	10,57	3,83	0,48	0,30	12,94	21,04	23,99	25,17	1,95	0,34	16,72	10,83
zima 2016	20.01.2016.	4,05	3,93	0,19	0,16	8,92	7,24	13,15	11,33	0,16	0,21	2,48	3,71
proljeće 2016	29.03.2016.	8,67	1,70	0,16	0,11	2,14	2,76	10,96	4,56	0,40	0,13	5,58	2,85
	04.05.2016.	7,67	1,34	0,40	0,16	0,99	2,13	9,06	3,63	1,12	0,10	14,81	3,46
ljet 2016	13.07.2016.	2,50	1,49	0,08	0,03	0,04	0,50	2,62	2,02	0,22	1,02	1,80	5,82
jesen 2016	08.10.2016.	38,58	45,84	0,48	0,14	0,15	0,19	39,20	46,17	3,17	1,02	86,11	75,01
	05.12.2016.	8,97	2,84	nm	nm	nm	nm	nm	2,84	nm	nm	nm	nm

*nm - nije mjereno

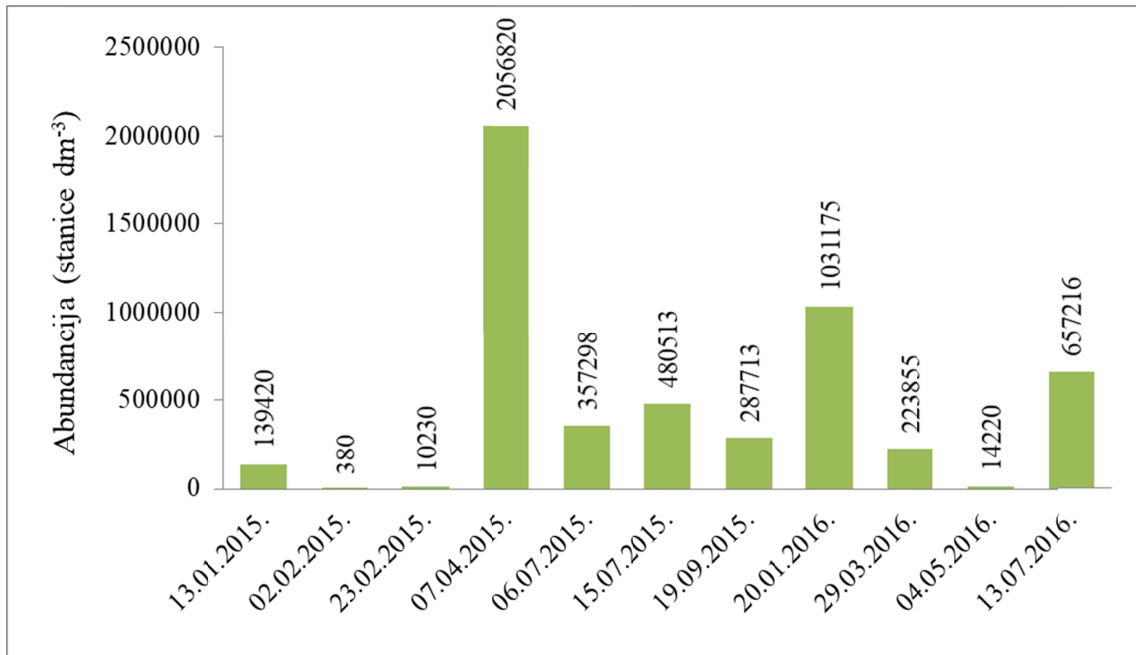


Slika 13. Promjena faktora obogaćenja (EF) mikrosloja Rogozničkog jezera glavnim hranjivim solima tijekom 2015. i 2016. godine. Ukupne hranjive soli koje sadrže N (TIN = NH_4^+ + NO_3^- + NO_2^-) označene su kao TIN.

U pravilu je SML bio obogaćen hranjivim solima u odnosu na ULW tijekom cijelog istraživanog razdoblja što je posebno bilo značajno za dušikove soli (Slika 13.). Uočena je veća promjenjivost koncentracija dušikovih soli u SML u odnosu na ULW uzorke (Tablica 5.). Najviše vrijednosti dušikovih soli dobivene su za NH_4^+ u oba sloja. Povišene vrijednosti NO_3^- dominirale su u TIN jedino u veljači 2015. godine te u kasnu jesen 2015. i zimu 2016. u oba sloja, što može upućivati na donos soli iz dubljih slojeva na površinu uslijed slabljenja stratifikacije, ali i mogućnost unosa NO_3^- mokrim taloženjem iz atmosfere obzirom na niski salinitet površinskih slojeva jezera i učestale oborine prije uzorkovanja. Izuzev vrijednosti izmjerenih za vrijeme holomiksije u jezeru u jesen 2016. godine, vrijednosti TIN kretale su se u rasponu od $2,02 \mu\text{mol dm}^{-3}$ do $23,99 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $8,57 \pm 5,83 \mu\text{mol dm}^{-3}$) za SML i od $0,65 \mu\text{mol dm}^{-3}$ do $25,17 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $4,98 \pm 7,02 \mu\text{mol dm}^{-3}$) za ULW. Najviše vrijednosti izmjerene su u studenom 2015. i siječnju 2016., a najniže u srpnju 2015. godine. Porast koncentracija TIN uslijed porasta koncentracija NH_4^+ u SML zamijećen je u travnju, rujnu i studenom 2015. godine što nisu slijedile koncentracije u ULW uzorcima. Množinske koncentracije PO_4^{3-} u SML kretale su se u rasponu od $0,10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ do $4,00 \mu\text{mol}$

dm^{-3} (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $1,01 \pm 1,10 \mu\text{mol dm}^{-3}$) s maksimalnim vrijednostima zabilježenim u jesen i u proljeće 2015. te u jesen 2016. godine, a minimalne vrijednosti su izmjerene u proljeće i u ljeto/kasno ljeto 2015. godine. Najviše vrijednosti EF zabilježene su upravo za PO_4^{3-} u cijelom istraživanom razdoblju (Slika 13.). Široki raspon vrijednosti imale su i koncentracije SiO_4^{4-} koje su se kretale od 1,80 do $39,60 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $12,59 \pm 12,25 \mu\text{mol dm}^{-3}$) u SML te od 2,85 do $20,63 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $8,15 \pm 5,74 \mu\text{mol dm}^{-3}$) u ULW uzorcima. Najviši EF izmjeren je u travnju 2015. godine dok je do značajnog osiromašenja mikrosloja došlo u srpnju 2015. godine.

Za određivanje abundancije fitoplanktonske zajednice u SML i ULW uzorcima primjenjena je tehnika mikroskopiranja po Utermöhlju (1958). Zbog velike količine prisutne organske tvari i ljušturica odumrlih organizama, rezultati mikroskopiranja većine uzorka SML nisu bili pouzdani te stoga nisu uzeti u daljnje razmatranje. Dugogodišnje studije koje se provode na RJ ukazuju da je zbog optimalnih fizikalno-kemijskih uvjeta maksimalna abundancija fitoplanktona karakteristična za dubinu od 5 m (Ćosović i sur., 2000; Penezić i sur., 2010). Da bi dobili uvid u promjenjivost bioloških parametara RJ u istraživanom razdoblju, na Slici 14. prikazana je abundancija fitoplanktonske zajednice određene na 5 m dubine u jezeru tijekom istraživanog razdoblja. Za terene za koje vrijednosti s 5 m dubine nisu bile dostupne (02.02.2015, 23.02.2015 i 06.07.2015), u obzir su uzete vrijednosti određene u ULW uzorcima.



Slika 14. Abundancija fitoplanktonske zajednice na dubini od 5 m i u podpovršinskoj vodi Rogozničkog jezera u istraživanom razdoblju. Rezultati u podpovršinskoj vodi prikazani su za datume 02.02.2015., 23.02.2015. i 06.07.2015.

Abundancija fitoplanktonske zajednice na dubini od 5 m te u nekoliko uzoraka ULW Rogozničkog jezera kretala se od 380 do 2 056 820 stanica dm⁻³. Najviše vrijednosti abundancije zabilježene su u travnju 2015. te krajem siječnja 2016. godine. Fitoplanktonsku zajednicu Rogozničkog jezera karakterizirala je tipično mala bioraznolikost taksona / vrsta i velika abundancija pojedinih vrsta (Malešević i sur., 2015). Tijekom 2015. i 2016. godine u površinskim slojevima Rogozničkog jezera zamijećena je dominacija svega nekoliko vrsta među kojima se ističu *Thalassionema nitzschioides* Grun., *Pseudo-nitzschia delicatissima complex sensu stricto* i *Proboscia alata* (Brightwell) Sundström (Tablica 6.).

Tablica 6. Najzastupljeniji fitoplanktonski taksoni / vrste i njihova abundancija (stanica dm^{-3}) na dubini od 5 m (rezultati za uzorke podpovršinske vode prikazani su za datume 02.02.2015., 23.02.2015. i 06.07.2015.) Rogozničkog jezera tijekom 2015. i 2016. godine.

datum uzorkovanja	dubina	3 dominantna taksona/ vrste (stanica dm^{-3})		
13.01.2015.	5 m	<i>Thalassionema nitzschioides</i> Grun. (82360)	<i>Cyclotella choctawhatcheeana</i> Prasad (51120)	neidentificirani dinoflagelati veličine >10<20 μm (4260)
02.02.2015.	ULW	neidentificirane penatne dijatomeje (380)		
23.02.2015.	ULW	<i>Nitzschia longissima</i> (Breb.) Ralfs. (5300)	neidentificirane penatne dijatomeje (4170)	<i>Cyclotella choctawhatcheeana</i> Prasad (760)
08.04.2015.	5 m	<i>Thalassionema nitzschioides</i> Grun. (2009500)	neidentificirani dinoflagelati veličine >10<20 μm (24140)	<i>Hermesinum adriaticum</i> (9120)
06.07.2015.	ULW	<i>Dactyliosolen fragilissimus</i> (Bergon) Hasle (230433)	<i>Proboscia alata</i> (Brightwell) Sundström (69495)	kriptofita (46860)
15.07.2015.	5 m	<i>Proboscia alata</i> (Brightwell) Sundström (433433)	kriptofita (22720)	neidentificirani zeleni flagelati (9940)
19.09.2015.	5 m	<i>Proboscia alata</i> (Brightwell) Sundström (254573)	kriptofita (14200)	neidentificirani dinoflagelati veličine >10<20 μm (12780)
20.01.2016.	5 m	<i>Pseudo-nitzschia delicatissima</i> complex sensu stricto (940446)	kriptofita (36894)	<i>Thalassionema nitzschioides</i> Grun. (23940)
29.03.2016.	5 m	<i>Thalassionema nitzschioides</i> Grun. (184655)	neidentificirani zeleni flagelati (11360)	neidentificirani kokolitoforidi <20 μm (9940)
03.05.2016.	ULW	kriptofita (4260)	<i>Pseudo-nitzschia delicatissima</i> complex sensu stricto (3040)	neidentificirani dinoflagelati veličine >10<20 μm (2840)
13.07.2016.	5 m	<i>Chaetoceros curvisetus</i> Cleve (368692)	<i>Bacteriastrum</i> sp (98800)	kriptofita (96456)

4.1.2.2 Organska tvar

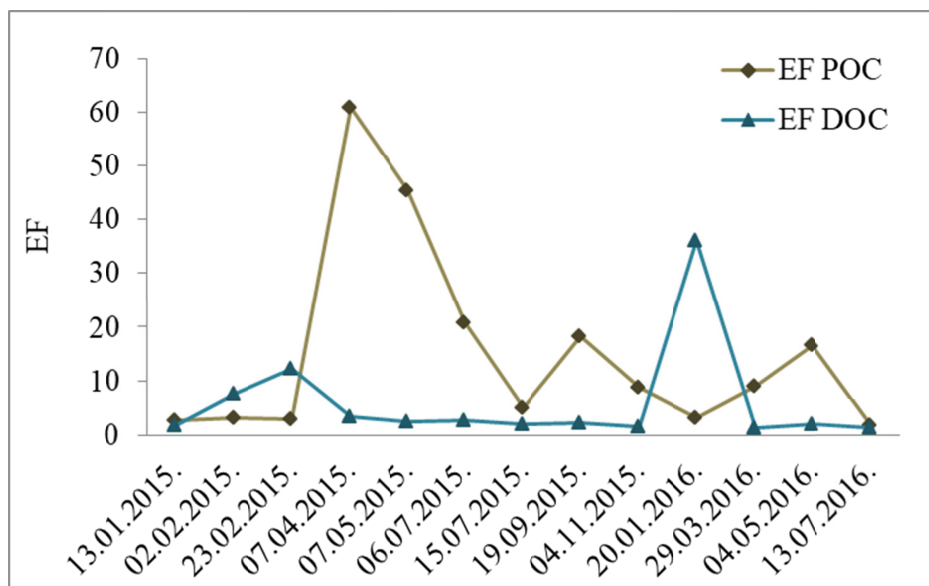
U Tablici 7. prikazane su masene koncentracije DOC, POC i TOC parametara u SML i ULW uzorcima Rogozničkog jezera tijekom istraživanog razdoblja. Masene koncentracije DOC u istraživanim uzorcima SML i ULW su bile u rasponu se od 0,75 do 54,5 mg dm⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 4,3 ± 10,2 mg dm⁻³, N = 28). Maksimalna vrijednost masene koncentracije DOC od 54,5 mg dm⁻³ izmjerena je u SML u zimi 2016. godine i moguća je posljedica trenutnog lokalnog obogaćenja nepoznatog porijekla. Ne uzimajući u obzir taj rezultat, vrijednosti masenih koncentracija DOC kreću se od 0,75 do 12,76 mg dm⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 2,45 ± 2,88 mg dm⁻³). Masena koncentracija POC površinskih slojeva kretao se od 0,10 do 26,82 mg dm⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 3,00 ± 5,46 mg dm⁻³). TOC površinskih slojeva kretao se od 0,92 do 30,26 mg dm⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 5,37 ± 6,35 mg dm⁻³).

Tablica 7. Masene koncentracije (mg dm⁻³) otopljenog organskog ugljika (DOC), čestičnog organskog ugljika (POC) i ukupnog organskog ugljika (TOC = DOC + POC) površinskog mikrosloja (SML) i podpovršinske vode (ULW) Rogozničkog jezera tijekom 2015. i 2016. godine.

sezona	datum	DOC		POC		TOC	
		SML	ULW	SML	ULW	SML	ULW
zima 2015	13.01.2015.	2,29	1,37	2,04	0,73	4,34	2,10
	02.02.2015.	11,48	1,52	1,56	0,48	13,04	2,00
	23.02.2015.	12,76	1,05	0,3	0,1	13,06	1,15
 proljeće 2015	07.04.2015.	3,19	0,94	7,91	0,13	11,1	1,07
	07.05.2015.	3,44	1,34	26,82	0,59	30,26	1,93
 ljeto 2015	06.07.2015.	2,54	0,98	3,93	0,19	6,47	1,17
	15.07.2015.	2,12	1,1	1,41	0,28	3,53	1,38
 jesen 2015	19.09.2015.	2,97	1,3	10,53	0,58	13,5	1,88
	04.11.2015.	2,06	1,25	4,65	0,53	6,7	1,77
zima 2016	20.01.2016.	54,5	1,51	0,49	0,15	54,99	1,66
 proljeće 2016	29.03.2016.	1,07	0,87	1,53	0,17	2,6	1,04
	04.05.2016.	1,51	0,75	2,84	0,17	4,35	0,92
 ljeto 2016	13.07.2016.	1,77	1,48	0,49	0,28	2,26	1,76
 jesen 2016	08.10.2016.	1,96	1,61	6,95	1,63	8,91	3,24
	05.12.2016.	nm	nm	11,48	1,24	11,48	1,24

*nm-nije mjereno

Izuzev zime 2016., najviše vrijednosti masene koncentracije DOC u SML i ULW zabilježene su u zimi 2015., a najniže tijekom proljeća 2016. godine. Masene koncentracije POC u SML bile su najviše u kasno proljeće i u jesen 2015., a najniže u hladnijem dijelu godine te se ista situacija odražavala i u ULW. Masene koncentracije DOC i POC bile su redovito više u SML u odnosu na ULW te su izračunati EF prikazani na Slici 15.



Slika 15. Faktori obogaćenja (EF) površinskog mikrosloja Rogozničkog jezera čestičnim organskim ugljikom (POC) i otopljenim organskim ugljikom (DOC) tijekom 2015. i 2016. godine.

EF za POC kretali su se od 1,75 do 60,85 te za DOC od 1,20 do 36,09. Maksimumi EF za POC bili su u proljeće u obje istraživane godine (07.04.2015. i 04.05.2016.) te 19.09.2016. kada su zabilježene i povećane aktivnosti fitoplanktonske zajednice. Maksimum EF DOC u zimi 2016. rezultat je iznimno visoke vrijednosti DOC kada je u isto vrijeme zabilježena jedna od najvećih abundancija fitoplanktona ($1,03 \times 10^6$ stanica dm^{-3}).

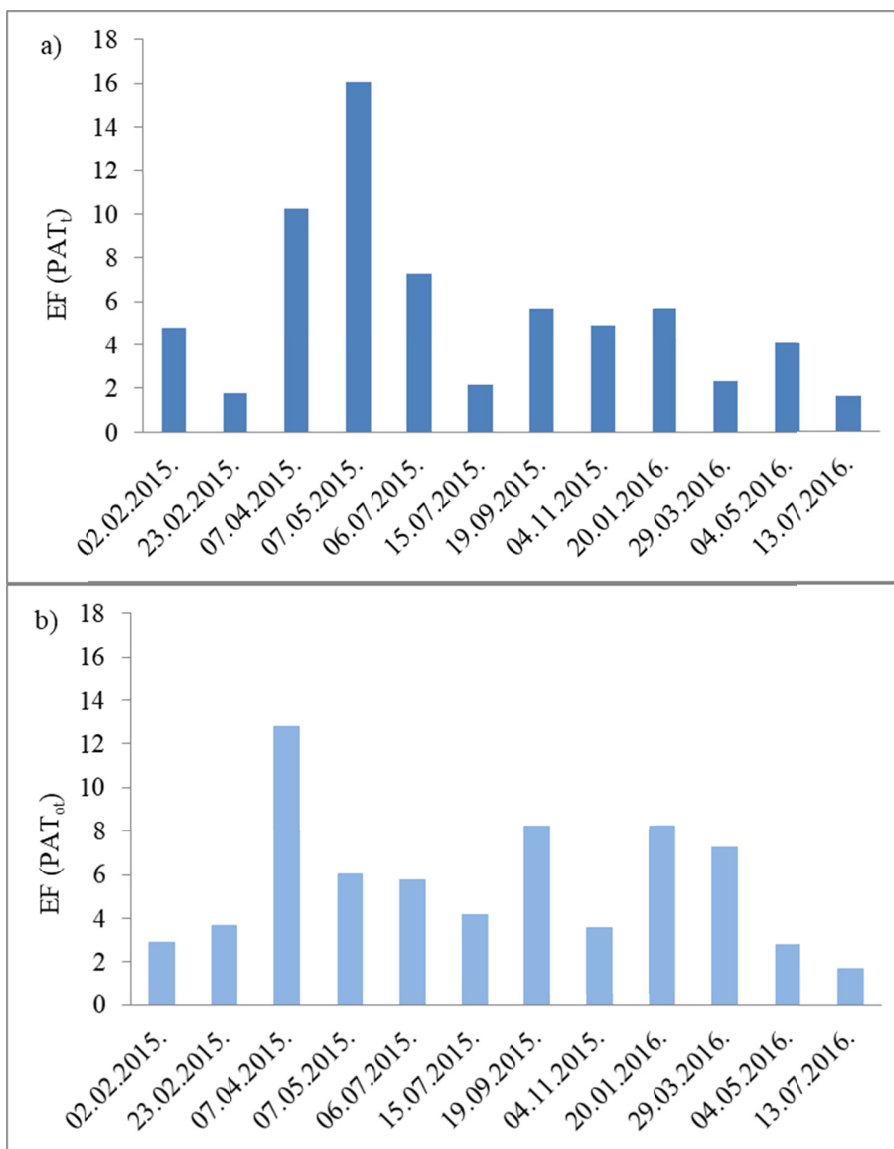
Masene koncentracije ukupnih (PAT_t; mjerenjem nefiltriranog uzorka) i otopljenih PAT (PAT_{ot}; mjerenjem filtriranih uzoraka), kao i udjeli AF izračunati prema Jednadžbi 3 u uzorcima površinskih slojeva RJ prikazani su u Tablici 8.

Tablica 8. Masene koncentracije ukupnih (PAT_t) i otopljenih površinski aktivnih tvari (PAT_{ot}) (mg dm^{-3} ekv. T-X-100) te udjela anionske frakcije (AF, %) u PAT_t i PAT_{ot} u: a) površinskom mikrosloju (SML) i b) podpovršinskoj vodi (ULW) Rogozničkog jezera tijekom 2015. i 2016. godine.

a) SML	PAT_t	PAT_{ot}	AF_t (%)	AF_{ot} (%)
02.02.2015.	0,97	0,82	6,26	11,50
23.02.2015.	0,28	0,38	35,72	31,44
07.04.2015.	1,58	0,94	16,88	14,74
07.05.2015.	1,09	0,59	27,07	0
06.07.2015.	1,40	0,98	15,28	21,82
15.07.2015.	1,63	0,98	18,67	3,74
19.09.2015.	2,82	1,49	0	0
04.11.2015.	1,88	0,77	0	7,18
20.01.2016.	2,82	1,49	0	0
29.03.2016.	0,28	0,22	17,36	82,11
04.05.2016.	0,56	0,33	58,21	39,21
13.07.2016.	0,18	0,18	50,11	55,79
b) ULW	PAT_t	PAT_{ot}	AF_t (%)	AF_t (%)
02.02.2015.	0,20	0,28	58,40	6,60
23.02.2015.	0,16	0,10	35,05	0
07.04.2015.	0,15	0,07	51,32	98,01
07.05.2015.	0,07	0,10	0	96,60
06.07.2015.	0,19	0,17	56,24	69,18
15.07.2015.	0,75	0,24	8,56	19,38
19.09.2015.	0,49	0,18	0	0
04.11.2015.	0,38	0,22	0	64,63
20.01.2016.	0,49	0,18	0	0
29.03.2016.	0,12	0,03	56,44	0
04.05.2016.	0,14	0,12	0	0
13.07.2016.	0,11	0,11	0	0

Masena koncentracija PAT_t u SML Rogozničkog jezera kretala se od 0,18 do 2,82 mg dm^{-3} ekv. T-X-100 (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $1,29 \pm 0,91$ mg dm^{-3} ekv. T-X-100, N = 12), a PAT_{ot} od 0,17 do 1,49 mg dm^{-3} ekv. T-X-100 (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $0,76 \pm 0,45$ mg dm^{-3} ekv. T-X-100, N = 12). Vrijednosti masenih koncentracija PAT u ULW bile su niže od vrijednosti izmjerenih u SML te su se PAT_t kretale od 0,06 do 0,75 mg dm^{-3} ekv. T-X-100 (srednja vrijednost $0,27 \pm 0,21$ mg dm^{-3} ekv. T-X-100, N = 12), a PAT_{ot} od 0,03 do 0,28 mg dm^{-3} ekv. T-X-100 (srednja vrijednost $0,15 \pm 0,07$ mg dm^{-3} ekv. T-X-100, N = 12). Nije uočen jasan sezonski trend promjena masenih koncentracija PAT_t i PAT_{ot} u površinskim slojevima Rogozničkog jezera. Masene koncentracije PAT_t i PAT_{ot} u ULW ne prate isti trend onih u SML.

AF_r u SML kretala se od 0 do 58 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje 27 ± 17 %), a AF_{ot} kretala se od 0 do 82 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje 33 ± 26 %) ukazujući na sezonske promjene tipa PAT (Tablica 8.). U ULW vrijednosti AF_r kretale su se od 0 do 58 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje 44 ± 19 %), a AF_{ot} od 0 do 98 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje 59 ± 38 %) s najvećim sadržajem u proljetnim mjesecima 2015. godine. Vrijednosti EF za PAT_r i PAT_{ot} prikazane su na Slici 16.



Slika 16. Sezonske promjene faktora obogaćenja (EF) površinskog mikrosloja (SML) Rogozničkog jezera: a) ukupnim (PAT_r) i b) otopljenim (PAT_{ot}) površinski aktivnim tvarima tijekom 2015. i 2016. godine.

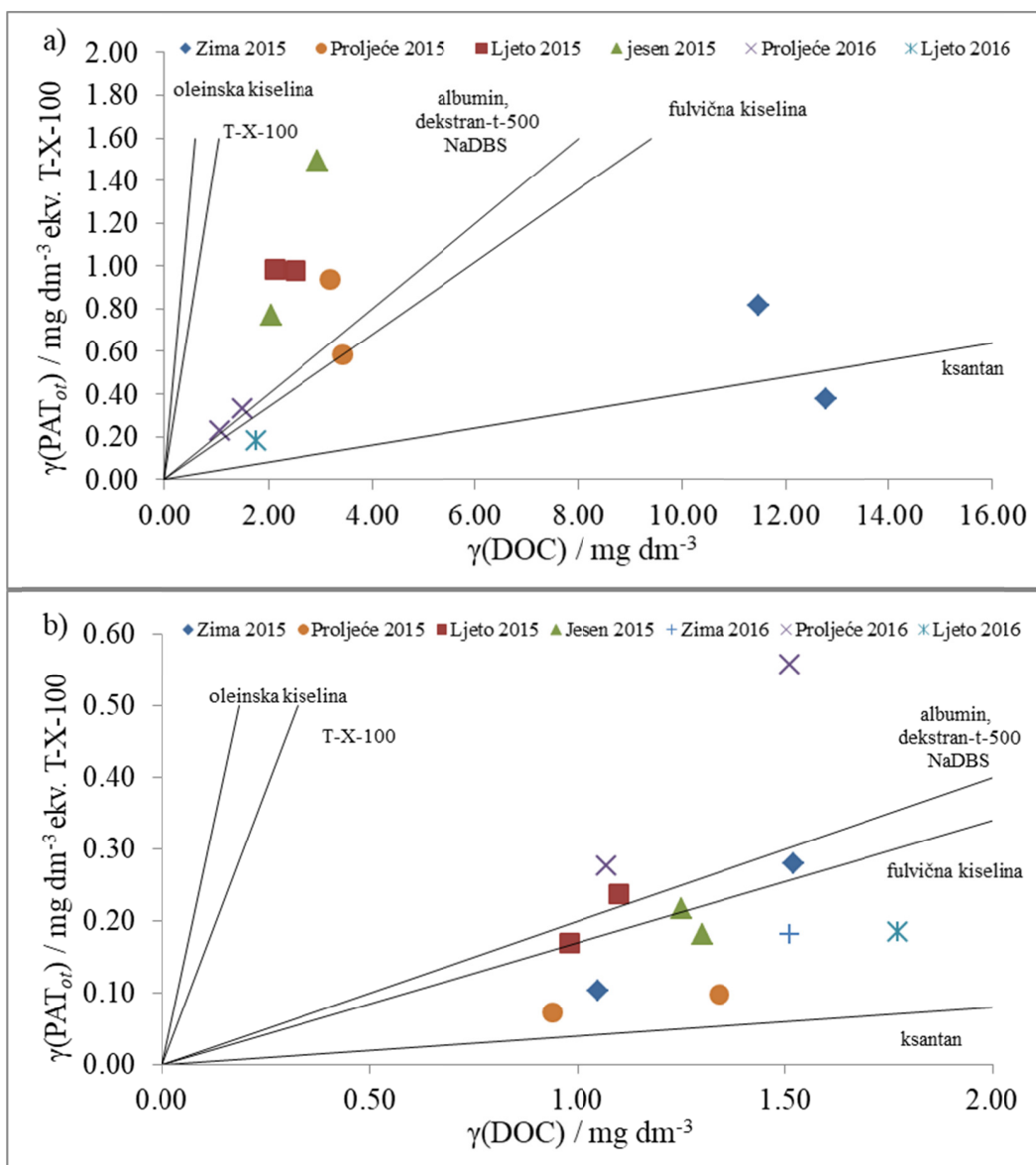
Gruba kvalitativna karakterizacija OT u prirodnim vodenim uzorcima provodi se komparativnim pristupom odnosno normaliziranjem površinske aktivnosti na sadržaj DOC i izražava se kao omjer sadržaja PAT_{ot} i sadržaja DOC u istom uzorku (Ćosović i Vojvodić, 1998). Omjeri PAT_{ot}/DOC za istraživane SML i ULW uzorke te odabrane modelne tvari koje se mogu očekivati i u istraživanim prirodnim uzorcima, brojčano su dani u Tablici 9. te grafički prikazani na Slici 17. Za SML uzorke srednje vrijednosti PAT_{ot}/DOC bile su više (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $0,24 \pm 0,17$) u odnosu na vrijednosti dobivene za ULW (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $0,13 \pm 0,06$) ukazujući na prisutnost hidrofobnijeg OT. Promatranjem odnosa PAT_{ot}/DOC s obzirom na sezone, u SML se ističu iznimno niske vrijednosti u zimi (0,050 za 2015. i 0,027 za 2016. godinu) koje ukazuju na prisutnost pretežno hidrofilnijeg materijala koji bi prema ponašanju na Hg elektrodi odgovarao tipu polisaharidnog organskog materijala. Za razliku od zime, ostala razdoblja karakterizirao je više hidrofobni, lipidima-sličniji materijal. U istraživanom razdoblju, uzorke ULW uglavnom je karakterizirao uniformniji tip materijala u odnosu na SML koji bi po tipu odgovarao polisaharidno-proteinskom te humičnom materijalu. Među uzorcima ULW ističe se uzorak iz proljeća 2016. godine kojeg karakterizira prisutnost hidrofobnijeg tipa PAT (0,157) u usporedbi s ostalim PAT u ULW uzorcima.

Tablica 9. Vrijednosti omjera koncentracija otopljenih površinski aktivnih tvari i organskog ugljika topljivog u vodi (PAT_{ot}/DOC) za uzorke površinskog mikrosloja (SML) i podpovršinske vode (ULW) Rogozničkog jezera te odabranih modelnih tvari.

sezona	SML	ULW
	PAT_{ot}/DOC	PAT_{ot}/DOC
zima 2015	0,050	0,141
proljeće 2015	0,232	0,075
ljetno 2015	0,424	0,195
jesen 2015	0,438	0,156
zima 2016	0,027	0,119
proljeće 2016	0,214	0,096
ljetno 2016	0,101	0,075
cijelo razdoblje	0,237	0,127
modelne tvari	PAT_{ot}/DOC	
oleinska kiselina ^a	2,70	
T-X-100 ^a	1,54	
NaDBS ^b	0,21	
albumin ^a	0,20	
dextran-t-500 ^a	0,20	
fulvična kiselina ^a	0,17	
ksantan ^a	0,04	

^a Ćosović i Vojvodić, 1998

^b Orlović-Leko i sur., 2010



Slika 17. Normalizirana masena koncentracija otopljenih površinski aktivnih tvari (PAT_{ot}) na sadržaj otopljenog organskog ugljika (DOC) za uzorke Rogozničkog jezera: a) površinski mikrosloj (SML) i b) podpovršinska voda (ULW) tijekom 2015. i 2016.godine.

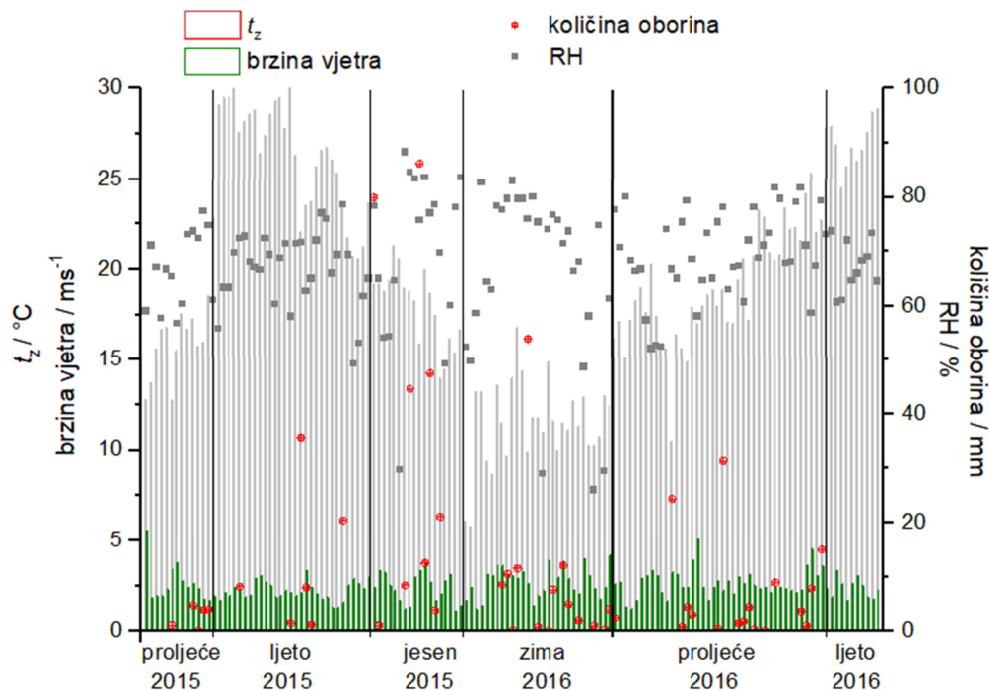
U površinskim uzorcima Rogozničkog jezera tehnikom SWV istraživane su RSS te kvantificirane prema kalibracijskoj krivulji Na_2S . Ukupne RSS (RSS_t) u nefiltriranim i filtriranim uzorcima SML i ULW tijekom istraživanog razdoblja bile su ispod LOQ. Iznimka je vrijednost koncentracija RSS, samo jednog filtriranog uzorka SML iz proljeća 2015. godine koja iznosi $0,857 \text{ nmol dm}^{-3}$. U istim uzorcima istražena je ovisnost koncentracija RSS_t o

koncentraciji PAT te su rezultati upućivali da filtriranu frakciju SML i ULW uzoraka može karakterizirati relativno niža koncentracija PAT i relativno viša koncentracija RSS_t u odnosu na nefiltrirane uzorke.

4.2 Uzorci fine frakcije lebdećih čestica

4.2.1 Meteorološki uvjeti i proračun putanja zračnih masa unazad na istraživanom području srednjeg Jadrana, Rogozničko jezero

Na Slici 18. prikazani su meteorološki parametri t_z , brzine vjetra, RH i oborine kao dvodnevne srednje vrijednosti za sakupljene uzorke aerosola u razdoblju od travnja 2015. do srpnja 2016. godine.



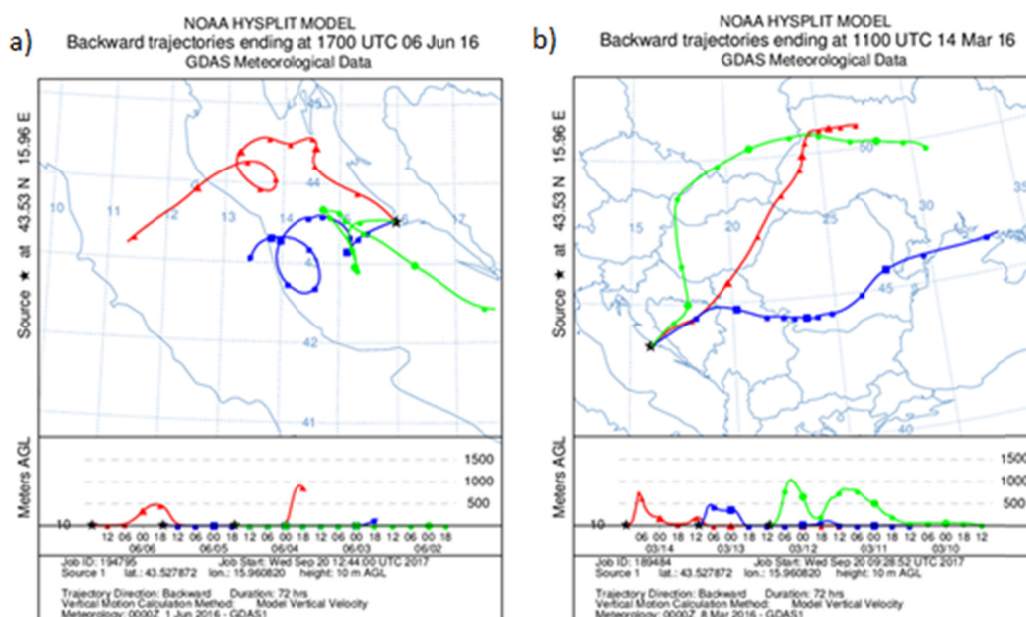
Slika 18. Vremenska promjenjivost meteoroloških parametara tijekom istraživanog razdoblja od travnja 2015. godine do srpnja 2016. godine na istraživanom području srednjeg Jadrana.

Prikazani su dvodnevni srednjaci.

Za područje srednjeg Jadrana karakteristična je mediteranska klima s četiri različite sezone: proljeće, ljeto, jesen i zima. Lokalna t_z varirala je tijekom istraživanog razdoblja od $5,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $30,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $18,9 \pm 6,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Porast t_z koji počinje u ožujku, doseže vrhunac u srpnju i kolovozu (srednja vrijednost $27\text{ }^{\circ}\text{C}$) nakon čega t_z pada i ispod $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ u siječnju. U razdoblju od listopada do ožujka strujanje vjetra je sjevernih smjerova (varira od S/SI do I/SI), a u razdoblju od travnja do rujna južnih smjerova. Tijekom ljeta prevladava

jugozapadni vjetar koji puše s mora. Mjesto uzorkovanja bilo je većinom pod utjecajem oborina tijekom jeseni, zime i ranog proljeća, a izrazito suho tijekom ljeta.

U svrhu grube procjene utjecaja daljinskog prijenosa onečišćujućih tvar u atmosferi, 143 uzorka PM_{2,5} klasificirano je pomoću rezultata NOAA HYSPLIT modela na temelju analiza putanja unazad podijeljenih u dvije grupe: morske (eng. *marine*, MAR) koje su većinu vremena provele iznad Jadrana, Mediteranskog mora i/ili obalne regije (Slika 19.a) i kontinentalne (eng. *continental*, CONT) koje su prolazile iznad kontinentalnog dijela Europe (Slika 19.b).



Slika 19. Tipični primjeri NOAA HYSPLIT putanja zračnih masa unazad koje završavaju na istraživanom području srednjeg Jadrana na 10 m a. s. l. za: a) morske (MAR) i b) kontinentalne (CONT) zračne mase.

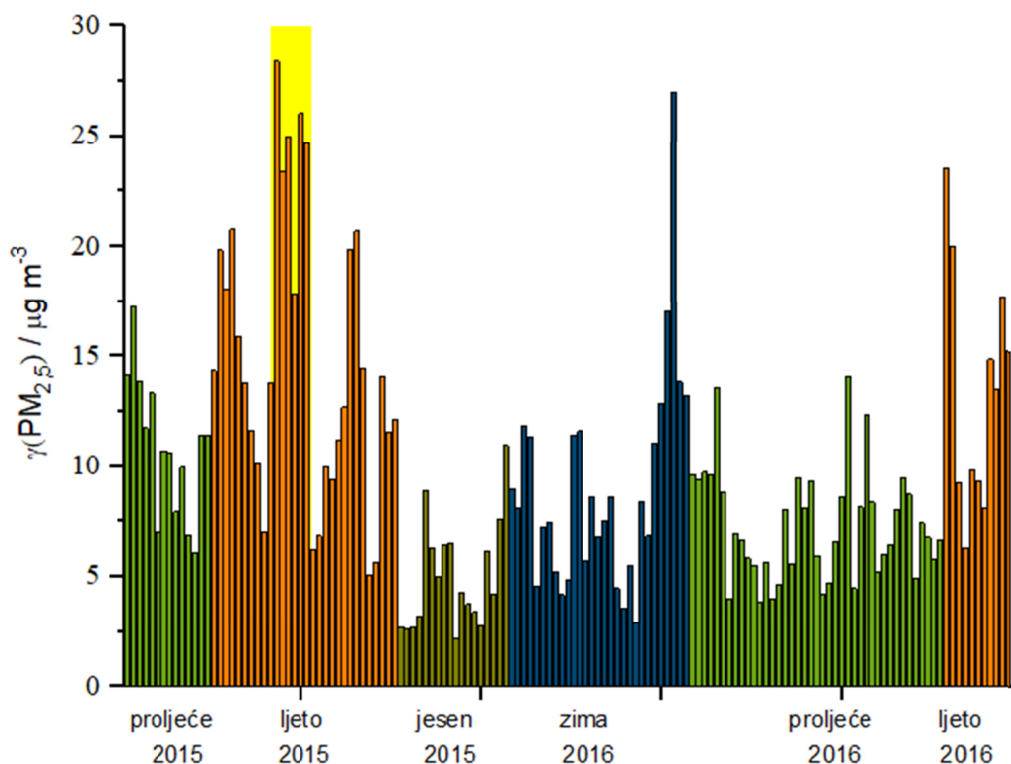
Na istraživanom području je morski utjecaj zračnih masa bio dominantan tijekom istraživanog razdoblja (MAR 65 %) s nešto slabijim utjecajem tijekom jeseni (50 %) i zime (55 %) u usporedbi s proljećem (72 % proljeće 2015. i 64 % proljeće 2016.) i ljetom (67 % ljeta 2015. i 64 % ljeta 2016.) (Tablica 10).

Tablica 10. Zastupljenost uzoraka PM_{2,5} pod utjecajem morskih (MAR) i kontinentalnih (CONT) zračnih masa, klasificiranih na temelju putanja unazad izračunatih NOAA HYSPLIT modelom za razdoblje od travnja 2015. do srpnja 2016. godine.

sezona	razdoblje uzorkovanja	broj uzoraka	klasifikacija uzorka	
			grupa	broj uzorka
proljeće 2015	08.04.-06.05.2015.	14	MAR	10
			CONT	4
ljetno 2015	15.07.-15.09.2015.	30	MAR	20
			CONT	10
jesen 2015	23.09.-29.10.2015.	18	MAR	9
			CONT	9
zima 2016	20.01.-24.01.; 28.01.-24.03.2016.	29	MAR	16
			CONT	13
proljeće 2016	29.03.-08.04.; 10.04.-22.06.2016.	41	MAR	31
			CONT	10
ljetno 2016	22.06.-12.07.2016.	11	MAR	4
			CONT	7

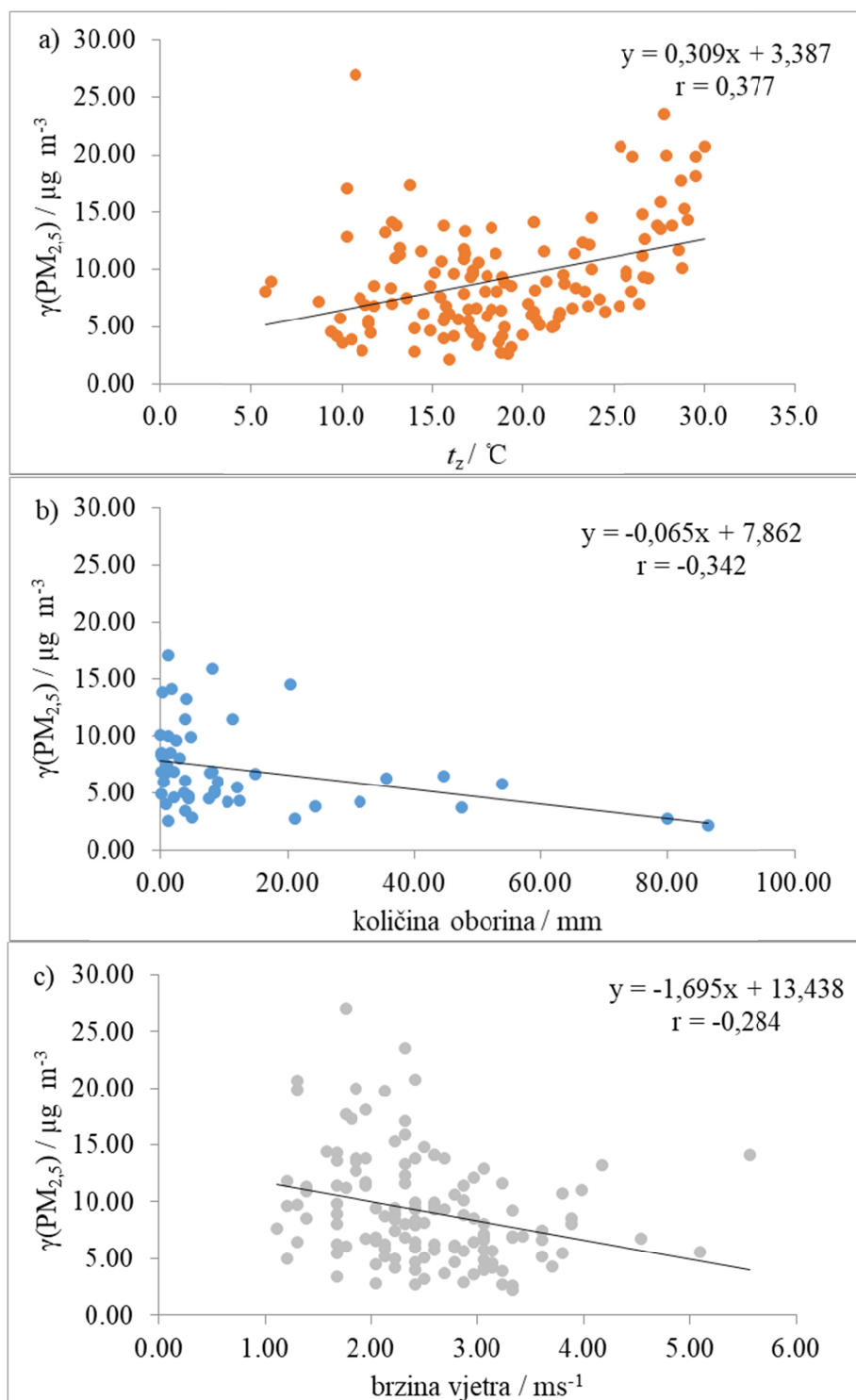
4.2.2 Masena koncentracija PM_{2,5}

Masena koncentracija PM_{2,5} za 143 uzorka sakupljena u razdoblju od travnja 2015. godine do srpnja 2016. godine na istraživanom području srednjeg Jadrana prikazana je na Slici 20. Masena koncentracija PM_{2,5} kretala se od 2,2 do 28,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $9,8 \pm 5,5 \mu\text{g m}^{-3}$, N = 143). Na Slici 20. žutom bojom označeno je razdoblje intenzivnih požara unutar 30 km od mjesta uzorkovanja koji će se komentirati u poglavlju 4.2.6, istaknuti kao posebni događaji tijekom lokalnih/regionalnih intenzivnih emisija. Izuzev razdoblja intenzivnih požara, srednja vrijednost \pm standardno odstupanje masenih koncentracija PM_{2,5} pokazuje sezonsku promjenjivost te se vrijednosti smanjuju u nizu: ljetno 2016 ($13,42 \pm 5,43 \mu\text{g m}^{-3}$) > ljetno 2015 ($12,71 \pm 4,79 \mu\text{g m}^{-3}$) > proljeće 2015 ($10,88 \pm 3,18 \mu\text{g m}^{-3}$) > zima 2016 ($8,99 \pm 4,93 \mu\text{g m}^{-3}$) > proljeće 2016 ($7,35 \pm 2,50 \mu\text{g m}^{-3}$) > jesen 2015 ($4,97 \pm 2,46 \mu\text{g m}^{-3}$).



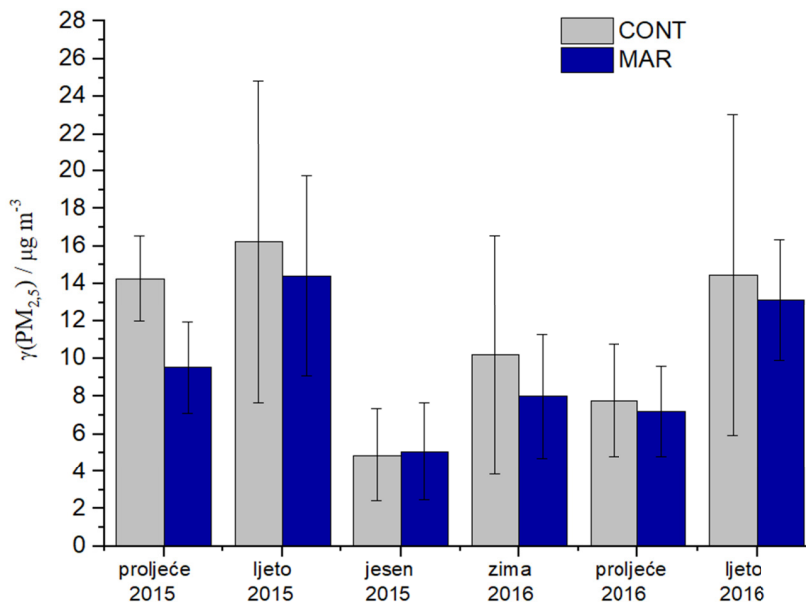
Slika 20. Vremenska promjenjivost masenih koncentracija $PM_{2,5}$ od travnja 2015. do srpnja 2016. godine na istraživanom području srednjeg Jadrana. Žutom bojom označeno je razdoblje intenzivnih požara otvorenog tipa.

Analiza povezanosti masenih koncentracija $PM_{2,5}$ o meteorološkim parametrima pokazala je da postoji statistički značajna slaba pozitivna korelacija između masenih koncentracija $PM_{2,5}$ i t_z ($r = 0,377$, $p < 0,01$, $N = 143$) (Slika 21.a). Slabe, ali ipak statistički značajne negativne korelacije pronađene su i između masenih koncentracija $PM_{2,5}$ i količine oborina ($r = -0,324$, $p < 0,05$, $N = 51$) (Slika 21.b) te između koncentracija $PM_{2,5}$ i brzine vjetera ($r = -0,284$, $p < 0,01$, $N = 143$) (Slika 21.c).



Slika 21. Ovisnost masenih koncentracija $PM_{2,5}$ o meteorološkim parametrima: a) temperaturi zraka, b) količini oborina i c) brzini vjetra na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Daljinski prijenos atmosferskih lebdećih čestica kategoriziran kao CONT utjecao je na povećanje masene koncentracije PM_{2,5} u svim sezonama u odnosu na MAR, osim u jesen 2015. godine (Slika 22.).



Slika 22. Sezonske promjene srednjih vrijednosti ± standardna odstupanja masenih koncentracija PM_{2,5} za uzorke klasificirane na temelju putanja zračnih masa unazad na kontinentalne (CONT) i morske (MAR) na istraživanom području srednjeg Jadrana u razdoblju od travnja 2015. godine do srpnja 2016. godine.

4.2.3 Promjenjivost ionskog sastava PM_{2,5}

Srednje vrijednosti masenih koncentracija pojedinih ionskih sastavnica aerosola topljivih u vodi (eng. *water-soluble ionic constituents*, WSIC) sakupljenih tijekom različitih sezona u 2015. i 2016. godini te razdoblja požara u ljetu 2015. godine na istraživanom području srednjeg Jadrana prikazane su u Tablici 11. Rezultati iz jeseni 2015. godine koji predstavljaju 12% ukupnih uzoraka sakupljenih tijekom dvogodišnjeg istraživanja, izostavljeni su zbog velike analitičke nesigurnosti rezultata zbog izrazito niskih masenih koncentracija PM_{2,5} (većinom < 5 μg m⁻³) u tim uzorcima. Tri uzorka tijekom zime 2016. te dva uzorka iz proljeća 2016. godine nisu uključeni u obradu rezultata zbog sumnje na direktnu kontaminaciju prilikom uzorkovanja jer su koncentracije morskih soli bile više od 10 puta više u odnosu na uzorke s najvišim koncentracijama.

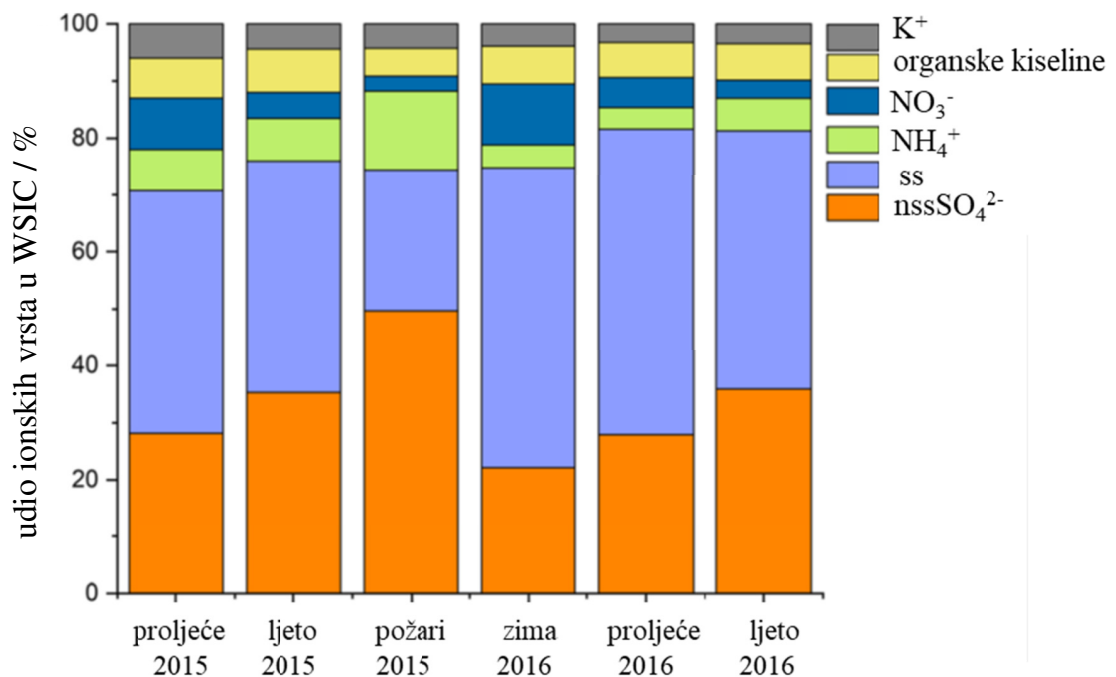
Tablica 11. Srednje vrijednosti \pm standardno odstupanje masenih koncentracija ionskih sastavnica PM_{2.5} topljivih u vodi (WSIC, $\mu\text{g m}^{-3}$) i postotni udjeli najzastupljenijih iona ukupnoj PM_{2.5} (u zagradama) na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine te razdoblja požara u ljeti 2015. godine.

ionska vrsta	cijelo razdoblje	proljeće 2015	ljetno 2015	požari ljetno 2015	zima 2016	proljeće 2016	ljetno 2016
F ⁻	0,07±0,03	0,06±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01	0,08±0,02	0,08±0,02	0,08±0,05
laktat	0,01±0,01	0,02±0,01	0,010±0,004	0,01±0,004	0,01±0,01	0,01±0,01	0,002±0,001
acetat	0,03±0,02	0,04±0,01	0,02±0,01	0,02±0,007	0,05±0,01	0,03±0,02	0,010±0,003
format	0,02±0,02	0,05±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01	0,01±0,01	0,001±0,002
MS ⁻	0,06±0,04	0,08±0,04	0,07±0,03	0,07±0,01	0,01±0,01	0,07±0,04	0,09±0,02
Cl ⁻	0,80±0,33 (11±7)	0,38±0,06 (4±1)	0,61±0,18 (6±4)	0,50±0,21 (2±1)	0,83±0,35 (12±7)	0,95±0,27 (14±6)	1,04±0,34 (9±5)
NO ₂ ⁻	0,04±0,04	0,05±0,02	0,03±0,01	0,03±0,01	0,10±0,05	0,02±0,02	0,01±0,01
Br ⁻	0,006±0,005	0,020±0,001	0,010±0,001	0,010±0,001	0,002±0,002	0,003±0,002	0,005±0,002
NO ₃ ⁻	0,48±0,54 (5±3)	0,70±0,25 (7±2)	0,41±0,12 (4±1)	0,41±0,03 (2±0)	0,75±1,00 (8±4)	0,32±0,12 (5±2)	0,28±0,09 (2±1)
malat	0,04±0,02	0,04±0,02	0,08±0,03	0,09±0,02	0,03±0,01	0,03±0,02	0,05±0,020
maleat	0,01±0,01	0,02±0,01	0,01±0,01	0,02±0,001	0,010±0,004	0,01±0,01	0,01±0,002
SO ₄ ²⁻	2,79±1,66 (28±8)	2,79±1,16 (26±8)	4,09±2,52 (32±6)	8,62±1,73 (36±4)	1,89±1,36 (20±7)	2,26±0,97 (31±6)	4,28±2,20 (31±6)
oksalat	0,29±0,17	0,28±0,10	0,62±0,18	0,64±0,15	0,18±0,07	0,23±0,09	0,44±0,14
PO ₄ ³⁻	0,03±0,03	0,020±0,003	0,020±0,004	0,02±0,004	0,020±0,003	0,03±0,03	0,08±0,04
Na ⁺	1,72±0,44 (20±7)	1,99±0,22 (18±5)	2,10±0,36 (18±5)	2,44±0,17 (10±2)	1,39±0,28 (19±8)	1,60±0,34 (24±7)	2,11±0,68 (17±6)
NH ₄ ⁺	0,50±0,49 (4±3)	0,63±0,38 (5±3)	0,83±0,54 (6±3)	2,23±0,17 (9±2)	0,35±0,58 (3±3)	0,27±0,22 (3±2)	0,64±0,44 (4±2)
K ⁺	0,30±0,14 (3±1)	0,45±0,07 (4±1)	0,47±0,16 (3±1)	0,68±0,07 (3±0)	0,23±0,10 (3±1)	0,22±0,10 (3±1)	0,34±0,12 (3±1)
^aukupni ioni	7,0±2,7 (76±16)	7,4±2,1 (70±15)	8,8±2,8 (71±7)	15,5±2,7 (65±9)	5,8±2,5 (70±16)	6,1±1,5 (87±16)	9,4±3,4 (72±11)
^bss	3,3±0,8 (40±16)	3,1±0,4 (31±8)	3,6±0,5 (32±11)	4,1±0,2 (17±3)	3,0±0,6 (40±18)	3,3±0,7 (49±16)	4,2±1,3 (35±13)

^aizračunato kao zbroj pojedinačnih masenih koncentracija svih izmjerenih aniona i kationa

^bizračunato prema Quinn i sur. (2002), γ (ss) = γ (Cl⁻) + γ (Na⁺) × 1.47

Srednja vrijednost \pm standardno odstupanje masenih koncentracija WSIC istraživanih uzoraka iznosila je $7,0 \pm 2,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ($N = 143$), a minimalne i maksimalne vrijednosti koncentracija WSIC u 48-satnim uzorcima bile su 2,89 i $15,09 \mu\text{g m}^{-3}$. Sezonske promjenjivosti WSIC pratile su promjenjivost masenih koncentracija $\text{PM}_{2,5}$, s minimumom u zimi i maksimumom u ljeti. Srednja vrijednost \pm standardno odstupanje ukupnog udjela masenih koncentracija WSIC u $\text{PM}_{2,5}$ iznosila je $76 \pm 16 \%$. Najzastupljenija ionska vrsta topljiva u vodi bio je SO_4^{2-} , zatim slijede Na^+ , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ te anioni karboksilnih kiselina (dalje u tekstu: organske kiseline) (Slika 23. i Tablica 11.).



Slika 23. Sezonska promjenjivost doprinosa najzastupljenijih ionskih vrsta u ukupnom ionskom sastavu (WSIC) $\text{PM}_{2,5}$ na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Tri najzastupljenije sekundarne organske sastavnice bili su SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ koje zajedno čine 20–85 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $49 \pm 13 \%$) ukupnih WSIC te 11–64 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $36 \pm 9 \%$) ukupne masene koncentracije $\text{PM}_{2,5}$. Srednje vrijednosti \pm standardno odstupanje njihovih pojedinačnih udjela u WSIC bile su $37 \pm 10 \%$ za SO_4^{2-} , $7 \pm 5 \%$ za NO_3^- i $6 \pm 4 \%$ za NH_4^+ , dok su udjeli u ukupnoj masi $\text{PM}_{2,5}$ bili $28 \pm 8 \%$, $5 \pm 3 \%$ i $4 \pm 3 \%$. Ove tri sekundarne anorganske sastavnice i ss frakcija predstavljaju

veliki udio u ukupnom PM_{2,5} na istraživanom obalnom području srednjeg Jadrana. Tijekom istraživanih sezona najniže vrijednosti udjela dobivene su za F⁻, Br⁻, NO₂⁻ i PO₄³⁻.

Tablica 12. Sezonske srednje vrijednosti ± standardno odstupanje masenih koncentracija ukupnih ionskih sastavnica (WSIC) i doprinosi dominantnih ionskih sastavnica ukupnom WSIC za uzorke PM_{2,5} pod utjecajem: a) morskih (MAR) te b) kontinentalnih (CONT) zračnih masa na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

a) MAR	proljeće 2015	ljetno 2015	zima 2016	proljeće 2016	ljetno 2016
ukupni WSIC (µg m ⁻³)	6,9±1,8	9,4 ± 2,9	5,6±1,7	6,0 ± 1,3	10,1 ± 3,5
doprinos u WSIC (%)					
ss	47±5	44±14	58±14	56±11	47±11
NO ₃ ⁻	9±2	5±2	12±6	6±2	3±1
NH ₄ ⁺	7±3	9±5	3±3	3±3	5±3
K ⁺	6±1	5±2	4±1	4±1	4,0±0,2
MS ⁻	1,3 ± 0,5	0,8±0,3	0,3±0,1	1,3±0,5	0,9±0,4
^a organske kiseline	7±1	8±1	7±2	7±1	6±1
a) CONT	proljeće 2015	ljetno 2015	zima 2016	proljeće 2016	ljetno 2016
ukupni ioni (µg m ⁻³)	8,7±2,6	7,5±2,5	6,1±2,5	6,3±2,2	9,4 ± 4,5
doprinos u WSIC (%)					
ss	38±8	47±13	52±18	55±11	49±18
NO ₃ ⁻	10±2	4±1	10±9	4±3	3±1
NH ₄ ⁺	10±3	8±5	6±7	6±3	5±5
K ⁺	6±1	4±1	5±3	3,2±0,4	3,5±0,2
MS ⁻	0,5±0,1	nm	0,2±0,1	0,8±0,5	1,3±0,7
^a organske kiseline	7±3	nm	7±1	6±1	7±1

^asuma svih izmjerenih organskih kiselina

* nije mjereno

4.2.3.1 Morske soli

Natrijev i kloridni ion čine NaCl kao najzastupljeniju komponentu morskih soli. Srednje koncentracije Na⁺ i Cl⁻ tijekom cijelog istraživanog razdoblja kretale su se od 0,72 do 4,03 µg m⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 1,72 ± 0,44 µg m⁻³) te od 0,18 do 1,97 µg m⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 0,80 ± 0,33 µg m⁻³) (Tablica 11.). Procijenjena masena koncentracija ukupnih morskih soli na istraživanom području srednjeg Jadrana dobivena

prema Jednadžbi 4 kretala se od 2,00 do 7,90 $\mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednosti \pm standardno odstupanje $3,32 \pm 0,77 \mu\text{g m}^{-3}$), doprinoseći prosječno s $52 \pm 13 \%$ masi WSIC i $40 \pm 16 \%$ masi $\text{PM}_{2,5}$ (Tablica 11.). Iako tijekom istraživanog razdoblja nije pronađena korelacija između koncentracije morskih soli i brzine vjetra, najveći doprinosi morskih soli WSIC zamijećeni su tijekom zime i proljeća 2016. godine kada su u pravilu zabilježene najveće brzine vjetra (Slika 23.). Uspoređujući doprinos morskih soli masi WSIC na temelju tipova zračnih masa nije zamijećena značajna razlika između uzoraka MAR i CONT izuzev proljeća i zime kada je doprinos ss u WSIC bio nešto viši u MAR u odnosu na CONT uzorcima (Tablica 12.).

4.2.3.2 *Elementarni S i ionske sastavnice koje sadrže S*

Srednje sezonske vrijednosti \pm standardno odstupanje koncentracija elementarnog S kao i iona koji sadrže S, MS^- i SO_4^{2-} , prikazane su u Tablici 13.

Tablica 13. Srednje vrijednosti \pm standardno odstupanje masenih koncentracija elementarnog S i ionskih sastavnica koje sadrže S (MS^- , ukupni SO_4^{2-} , sulfati koji ne potječu od morskih soli ($nss-SO_4^{2-}$), biogeni non-sea salt SO_4^{2-} ($bio-nssSO_4^{2-}$)) u uzorcima $PM_{2.5}$ te njihovi postotni udjeli u ukupnoj masi uzoraka $PM_{2.5}$ (u zagradama) na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

ionska vrsta ($\mu g m^{-3}$)	cijelo razdoblje	proljeće		ljetno		požari		zima		proljeće		ljetno	
		2015	2016	2015	2016	2015	2016	2015	2016	2015	2016	2015	2016
S	0,90 \pm 0,55	1,09 \pm 0,43	1,55 \pm 0,50	3,32 \pm 0,54	0,43 \pm 0,21	0,78 \pm 0,32	1,52 \pm 0,75						
MS^-	0,06 \pm 0,04	0,08 \pm 0,04	0,07 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	0,01 \pm 0,01	0,07 \pm 0,04	0,09 \pm 0,02						
SO_4^{2-}	2,79 \pm 1,66 (28 \pm 8)	2,79 \pm 1,16 (26 \pm 8)	4,09 \pm 2,52 (32 \pm 6)	8,62 \pm 1,73 (36 \pm 4)	1,89 \pm 1,36 (20 \pm 7)	2,26 \pm 0,97 (31 \pm 6)	4,28 \pm 2,20 (31 \pm 6)						
${}^a nssSO_4^{2-}$	2,4 \pm 1,6 (23 \pm 8)	2,3 \pm 1,1 (21 \pm 8)	3,6 \pm 1,7 (27 \pm 7)	8,0 \pm 1,7 (33 \pm 4)	1,5 \pm 1,3 (15 \pm 8)	1,9 \pm 0,9 (25 \pm 6)	3,8 \pm 2,1 (26 \pm 6)						
${}^b bio nssSO_4^{2-}$	0,61 \pm 0,41 (7 \pm 6)	0,75 \pm 0,43 (8 \pm 5)	0,75 \pm 0,34 (5 \pm 2)	0,70 \pm 0,19 (3 \pm 1)	0,13 \pm 0,06 (2 \pm 1)	0,71 \pm 0,38 (11 \pm 6)	0,90 \pm 0,20 (8 \pm 4)						
${}^c bio-nssSO_4^{2-}$	0,06 \pm 0,04	0,08 \pm 0,04	0,07 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	0,01 \pm 0,01	0,07 \pm 0,04	0,09 \pm 0,02						

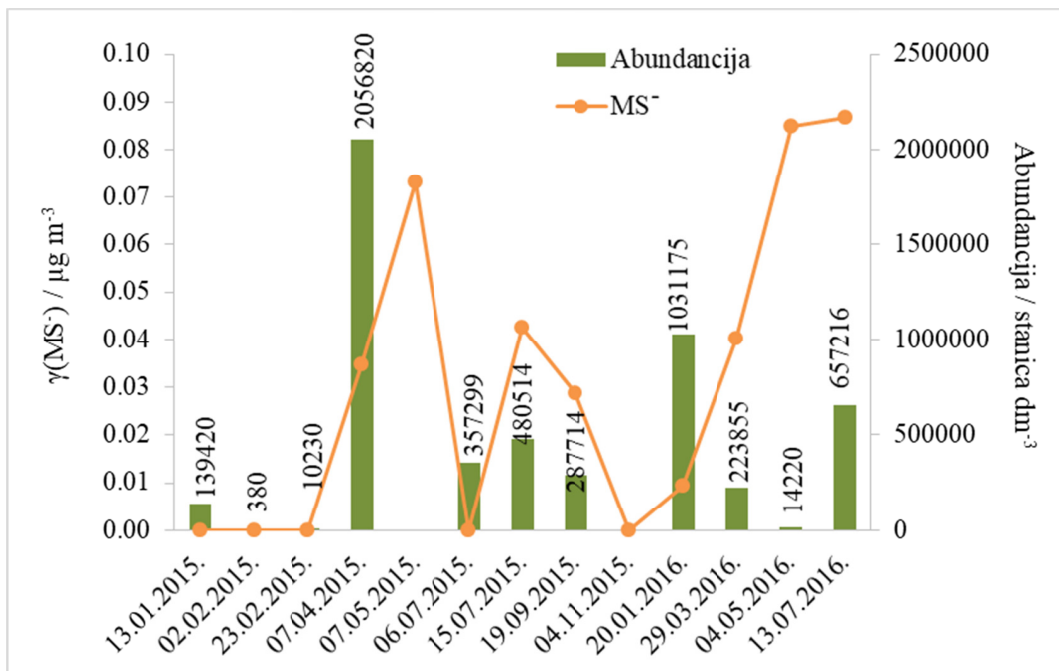
a izračunat kao $\gamma(nssSO_4^{2-}) = \gamma(SO_4^{2-}) - \gamma(Na^+) \times 0,252, 0,252$ je maseni omjer (SO_4^{2-}/Na^+) u morskoj vodi

${}^b bio-nssSO_4^{2-}$ izračunat prema asimptotskom pristupu Park i sur. (2017), $\gamma(bio-nssSO_4^{2-}) = \gamma(MS^-) \times 10$, uzimajući u obzir asimptotsku vrijednost 10 određenu iz omjera $nssSO_4^{2-}/MS^-$

${}^c bio-nssSO_4^{2-}$ izračunat prema Hoffmann i sur. (2016), $\gamma(bio-nssSO_4^{2-}) = \gamma(MS^-)$

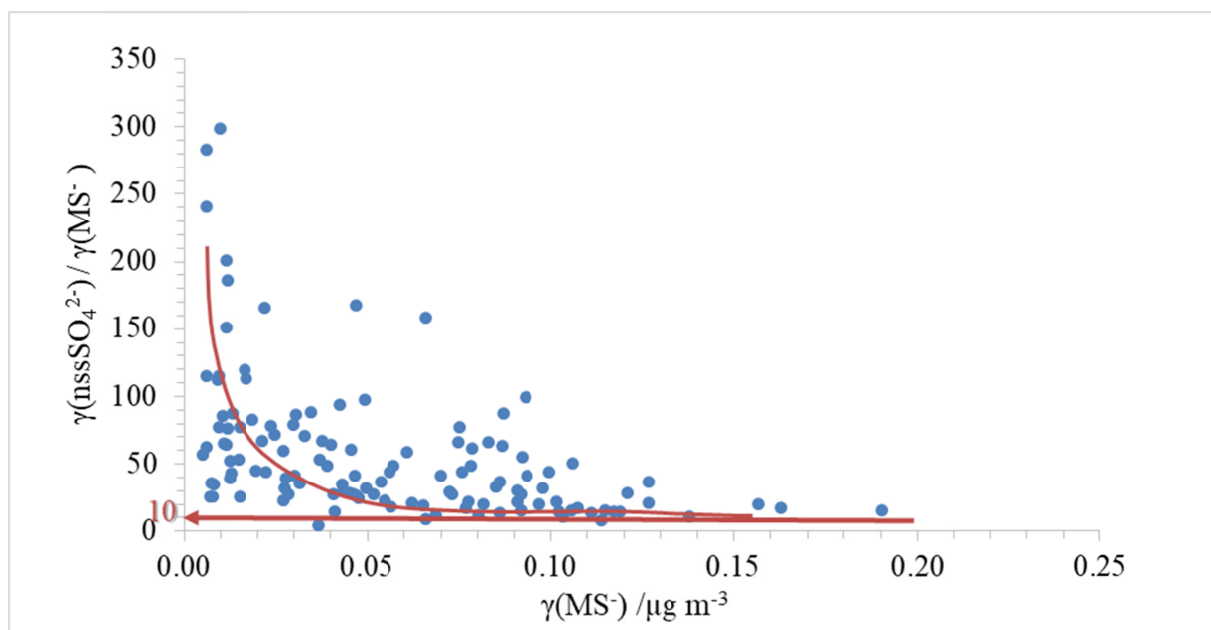
Srednja koncentracija \pm standardno odstupanje elementarnog S tijekom cijelog razdoblja istraživanja bila je $0,90 \pm 0,55 \mu\text{g m}^{-3}$ te su najviše vrijednosti koncentracija, kao i udjela u $\text{PM}_{2,5}$ zabilježene tijekom ljeta, a najniže tijekom zime.

Vrijednosti masenih koncentracija MS^- kretale su se od $0,05$ do $0,19 \mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $0,06 \pm 0,04 \mu\text{g m}^{-3}$, a njegovi doprinosi u $\text{PM}_{2,5}$ od $0,1$ do $2,6 \%$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $0,7 \pm 0,6 \%$) (Tablica 13.). Analiza masenih koncentracija MS^- i njegovog doprinosa ukupnoj masi $\text{PM}_{2,5}$ tijekom cijelog istraživanog razdoblja ukazuje na jasnu sezonsku promjenjivost; vrijednosti su značajno više u toplijem u odnosu na hladniji dio godine te su maksimumi izmjereni tijekom proljeća (Slika 24.). Analiza doprinosa MS^- ukupnoj masi $\text{PM}_{2,5}$ obzirom na utjecaj različitih tipova zračnih masa pokazala je značajno više vrijednosti u MAR uzorcima u razdoblju proljeća. Na Slici 24. prikazana je promjenjivost koncentracije MS^- u odnosu na abundanciju fitoplanktonske zajednice u površinskim slojevima Rogozničkog jezera tijekom istraživanog razdoblja.



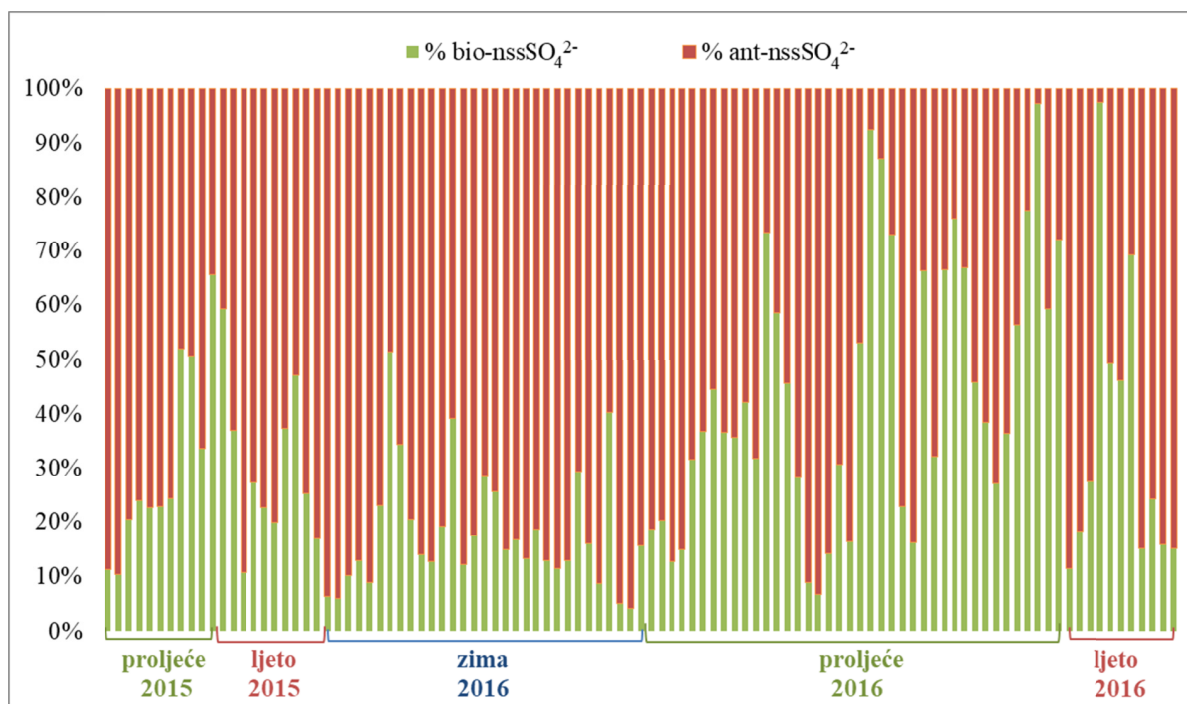
Slika 24. Promjenjivost masene koncentracije metansulfonata (MS^-) u uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ u odnosu na abundanciju fitoplanktonske zajednice u Rogozničkom jezeru tijekom 2015. i 2016. godine.

SO_4^{2-} kao dominantni anion čini 28 % ukupne $\text{PM}_{2,5}$ mase te 37 % WSIC frakcije s minimalnim vrijednostima u zimi, a maksimalnim tijekom ljeta (Tablica 11.). Srednja vrijednost \pm standardno odstupanje masenih koncentracija SO_4^{2-} tijekom istraživnog razdoblja bila je $2,79 \pm 1,66 \mu\text{g m}^{-3}$. Ukupni SO_4^{2-} , posebice na obalnom području, mogu biti ss i nss porijekla. Polazeći od pretpostavke da je sav Na^+ izmjeren u uzorcima aerosola morskog porijekla, prema Jednadžbi 5. izračunate su koncentracije nssSO_4^{2-} (Millero, 2006). Oduzimanjem izračunatih nssSO_4^{2-} od ukupnih SO_4^{2-} određeno je da ssSO_4^{2-} čine 19 % ukupnih SO_4^{2-} na istraživnom obalnom području srednjeg Jadrana čija je promjenjivost posljedica promjenjivosti nssSO_4^{2-} frakcije. Na istraživnom obalnom području srednjeg Jadrana prevladava nssSO_4^{2-} sa srednjom vrijednošću koncentracija \pm standardnim odstupanjem od $2,36 \pm 1,59 \mu\text{g m}^{-3}$, što čini 23 ± 8 % mase $\text{PM}_{2,5}$. Obzirom na značajnu zastupljenost nssSO_4^{2-} u $\text{PM}_{2,5}$ na istraživnom obalnom području, važno je procijeniti biogeni (bio-nssSO_4^{2-}) i antropogeni (ant-nssSO_4^{2-}) doprinos njegovom porijeklu. Kako bi se kvantitativno procijenio doprinos biogenih i antropogenih izvora nssSO_4^{2-} , primjenjen je asimptotski pristup prema Udisti i sur., (2012) i Park i sur., (2017). Asimptotskim se pristupom iz odnosa masenih koncentracija nssSO_4^{2-} i MS^- prema MS^- odredio najniži omjer koncentracija $\text{ssSO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ kojega su karakterizirale i najviše koncentracije MS^- . Takav se omjer uzima kao karakterističan isključivo za nssSO_4^{2-} biogenog porijekla. U pravilu, omjer je ovisan o lokaciji uzorkovanja, a za istraživano područje srednjeg Jadrana procijenjen je na 10 (Slika 25.).



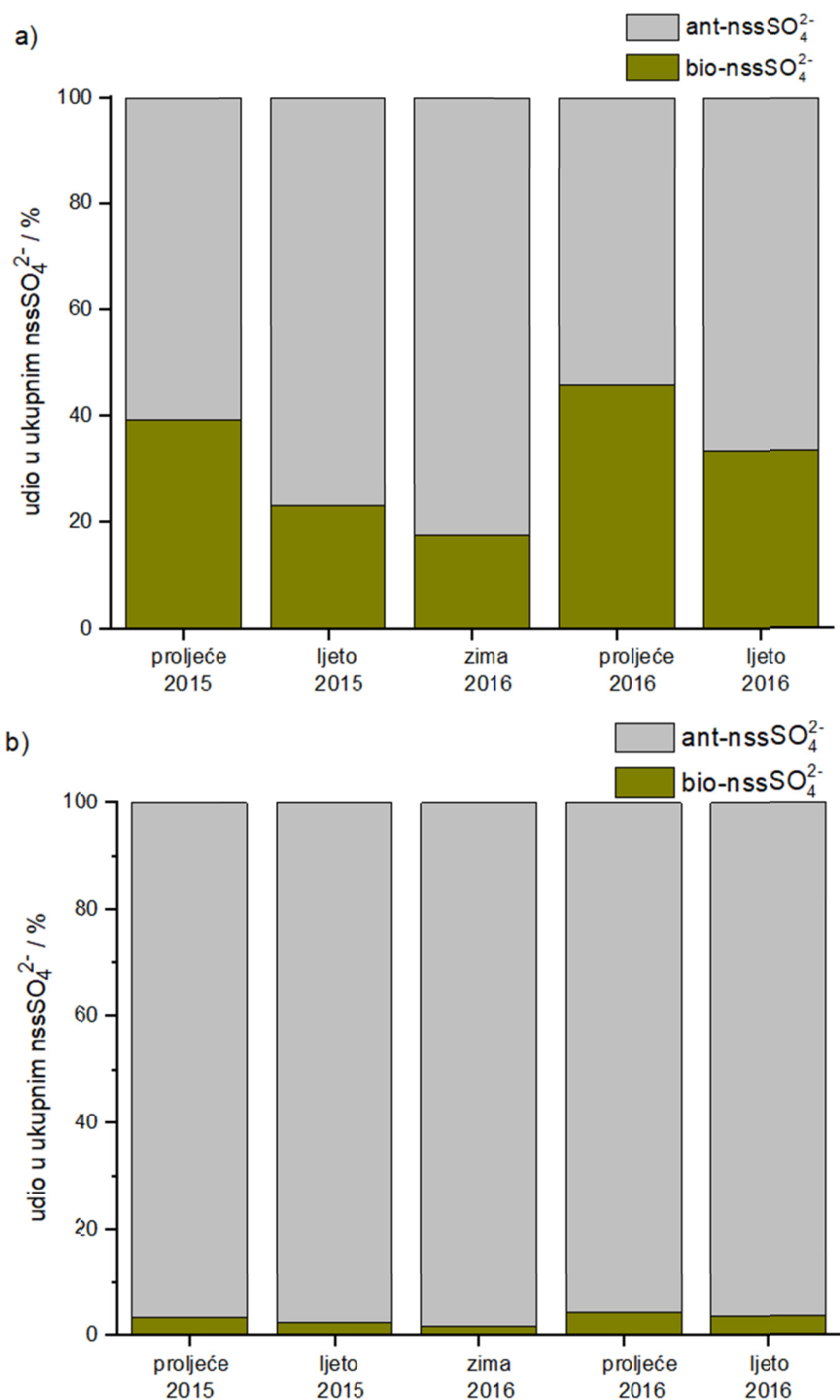
Slika 25. Prikaz odnosa masenih koncentracija nssSO_4^{2-} i MS^- prema MS^- te određivanje asimptotske vrijednosti omjera masenih koncentracija nssSO_4^{2-} i MS^- na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Procjenjena masenih koncentracija bio-nssSO_4^{2-} u uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ rezultat je množenja biogenog faktora 10 s pripadajućom masenom koncentracijom MS^- . Oduzimanjem procijenjene masene koncentracije bio-nssSO_4^{2-} od ukupnih nssSO_4^{2-} dobivaju su masene koncentracije ant-nssSO_4^{2-} za pojedini uzorak. Biogeni doprinos u nssSO_4^{2-} kretao se od 4 do 97 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje 31 ± 22 %), dok je antropogeni doprinos bio znatno veći (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje 70 ± 22 %), a kretao se od 3 do 97 % (Slika 26).



Slika 26. Procjena biogenog (bio-nssSO_4^{2-}) i antropogenog (ant-nssSO_4^{2-}) doprinosa sulfatima koji ne potječu od morskih soli (nssSO_4^{2-}) u uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Ovim pristupom procijenjen je bio-nssSO_4^{2-} koji je pokazao jasan sezonski trend s većim doprinosom bio-nssSO_4^{2-} tijekom proljeća i ljeta u obje godine u odnosu na jesen i zimu. Osim asimptotskog pristupa za procjenu biogenih i antropogenih doprinosa nssSO_4^{2-} , primjenjen je i pristup prema rezultatima računalnog modeliranja koji ukazuju da oksidacijom DMS nastaju jednake količine MS^- i SO_4^{2-} odnosno koji podrazumijeva da su koncentracije bio-nssSO_4^{2-} jednake koncentracijama MS^- (Hoffmann i sur., 2016). Prema tome, koncentracije bio-nssSO_4^{2-} na istraživanom području srednjeg Jadrana također su pokazale sezonski trend i kretale su se u rasponu 0 to $0,19 \mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $0,06 \pm 0,04 \mu\text{g m}^{-3}$) što je za red veličine niže od vrijednosti dobivenih asimptotskim pristupom. Usporedba dvaju pristupa prikazana je na Slici 27. i Tablici 13.



Slika 27. Srednja vrijednost sezonskih doprinosa biogenih (bio) i antropogenih (ant) SO₄²⁻ koji ne potječu od morskih soli (nssSO₄²⁻) ukupnim nssSO₄²⁻ u uzorcima PM_{2,5} sakupljenim na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016 godine procijenjeni prema: a) Park i sur. (2017) i b) Hoffmann i sur. (2016).

Neovisno o odabranom pristupu, ant-nssSO₄²⁻ u pravilu dominiraju frakcijom nssSO₄²⁻, posebice u uzorcima koji su pod ujecajem CONT zračnih masa iz područja kontinentalne Europe, a koji imaju najveći utjecaj na istraživano područje tijekom zime, dok je najveći doprinosi bio-nssSO₄²⁻ u ukupnim nssSO₄²⁻ zamijećen tijekom proljeća te ljeta kada dominiraju MAR donosi zračnih masa (Slika 27.).

4.2.3.3 Ionske sastavnice koje sadrže N

Masena koncentracija NO₃⁻ određena u uzorcima PM_{2,5} na istraživanom području srednjeg Jadrana kretala se od 0,08 do 5,21 μg m⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 0,48 ± 0,54 μg m⁻³) (Tablica 11.). Udio NO₃⁻ u ukupnoj koncentraciji PM_{2,5} kretao se od 1 do 19 % (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 5 ± 3 %), dok je njegova srednja vrijednost udjela ± standardno odstupanje u WSIC iznosila 7 ± 5 % (Slika 23., Tablica 11.). Najniži doprinos NO₃⁻ u WSIC zabilježen je ljeti, a najviši zimi (Slika 23.) te obzirom na utjecaj različitih zračnih masa zapažen je podjednak doprinos NO₃⁻ i u MAR i CONT uzorcima (Tablica 12.).

Srednja vrijednost ± standardno odstupanje masenih koncentracija NH₄⁺ na istraživanom području srednjeg Jadrana izmjerena tijekom istraživanog razdoblja iznosila je 0,44 ± 0,49 μg m⁻³ (Tablica 11.). Analizom vrijednosti masenih koncentracija NH₄⁺ u sakupljenim uzorcima na temelju trajektorija zračnih masa unazad nije uočena značajna razlika između MAR i CONT uzoraka. No ipak, kod pojedinih uzoraka klasificiranih kao CONT uočene su nešto više vrijednosti koncentracije NH₄⁺ u odnosu na MAR.

4.2.3.4 Organske kiseline i kalij

Masena koncentracija ukupnih aniona organskih kiselina na istraživanom području srednjeg Jadrana kretala se u rasponu 0,16 do 1,31 μg m⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 0,46 ± 0,20 μg m⁻³) (Tablica 11. i Slika 23.). Doprinos organskih kiselina ukupnom WSIC kretao se od 4 do 10 % (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 7 ± 1 %) postižući maksimum u ljetu, a minimum u zimi (Slika 23.). Među organskim kiselinama najzastupljeniji anioni bili su oksalat i MS⁻, dok su ostali anioni poput formata i acetata izmjereni u znatno nižim rasponima koncentracija (Tablica 11. i Slika 23.).

Masene koncentracije K⁺ kretale su se od 0,10 do 0,67 μg m⁻³ (srednja vrijednosti ± standardno odstupanje 0,30 ± 0,14 μg m⁻³) te su bile najviše tijekom toplijih sezona.

Koncentracije izmjerene u proljeće i ljeto 2015. godine bile su više u odnosu na proljeće i ljeto 2016. godine (Tablica 11.). Izuzev zime, viši doprinosi K^+ u WSIC-u određeni su u MAR uzorcima u odnosu na CONT uzorke (Tablica 12.).

4.2.3.5 Analiza odnosa glavnih iona u $PM_{2,5}$

Na kiselost aerosola, uz H_2SO_4 i HNO_3 kao najzastupljenije, mogu utjecati i organske kiseline čije su masene koncentracije također određene tijekom ovog istraživanja. Stoga je kiselost aerosola procijenjena računanjem molarnih omjera glavnih kationa (NH_4^+ i $nssK^+$) i aniona ($nssSO_4^{2-}$, NO_3^- i organske kiseline) (Tablica 14.). Pojedini uzorci iz proljeća 2015. ($N = 14$) i zime 2016. ($N = 6$), za koje ne postoji podatak o masenim koncentracijama organskih kiselina isključeni su iz ove analize.

Tablica 14. Koeficijenti korelacije (r) ovisnosti masenih koncentracija najzastupljenijih ionskih sastavnica $PM_{2,5}$ (prikazani su r samo za statistički značajne ovisnosti, $p < 0,01$, gdje je p razina signifikantnosti) i molarni omjeri glavnih kationa i aniona u $PM_{2,5}$ na području srednjeg Jadrana tijekom različitih sezona 2015. i 2016. godine.

odnosi ionskih vrsta	proljeće 2015	ljeto 2015	zima 2016	proljeće 2016	ljeto 2016
$\gamma(nssSO_4^{2-})$ vs. $\gamma(NO_3^-)$	/	/	0,507	/	/
$\gamma(nssSO_4^{2-})$ vs. $\gamma(NH_4^+)$	0,972	0,879	0,926	0,878	0,905
$\gamma(nssSO_4^{2-})$ vs. $\gamma(\text{oksalat})$	0,797	0,830	0,552	0,735	0,877
$\gamma(nssSO_4^{2-})$ vs. $\gamma(K^+)$	0,894	0,678	0,702	0,804	0,876
$\gamma(NO_3^-)$ vs $\gamma(NH_4^+)$			0,669		
$\gamma(\text{oksalat})$ vs $\gamma(K^+)$	0,952	0,998	0,449	0,751	0,716
$\gamma(nssSO_4^{2-}) + \gamma(NO_3^-)$ vs $\gamma(NH_4^+)$	0,968	0,885	0,941	0,839	0,901
$n(NH_4^+)$ vs. $n(nssSO_4^{2-})$	1,289	1,087	0,712	0,661	0,778
$n(NH_4^+) + n(nssK^+)$ vs. $n(nssSO_4^{2-}) + n(NO_3^-) + n(\text{organske kiseline})$	0,915	0,962	0,439	0,529	0,662

Zbroj masenih koncentracija $nssSO_4^{2-}$ i NO_3^- tijekom cijelog razdoblja istraživanja je u jako dobroj korelaciji s NH_4^+ ($r = 0,914$, $p < 0,05$, $N = 109$, Tablica 14.) s nagibom linearne regresije većim od 1 što upućuje na nepotpunu neutralizaciju sustava u istraživanom razdoblju.

Nekoliko uzoraka iz proljeća i ljeta 2015. godine te iz zime 2016. godine, imalo je izrazito visoke koncentracije NH_4^+ te molarne omjere $\text{NH}_4^+/\text{nssSO}_4^{2-} > 1,2$. U tim uzorcima koncentracija NO_3^- bila je oko 30 % viša od srednjih sezonskih NO_3^- vrijednosti. Općenito, tijekom cijelog istraživnog razdoblja molarni omjer $\text{NH}_4^+/\text{nssSO}_4^{2-}$ bio je 0,8 što upućuje na kiselost aerosola i dominaciju forme NH_4HSO_4 . Obzirom na limitirajuću koncentraciju NH_4^+ , HNO_3 nije mogla biti neutralizirana s NH_4^+ do NH_4NO_3 te nije nađena statistički značajna korelacija između NH_4^+ i NO_3^- izuzev u zimi ($r = 0,669$, $p < 0,05$, $N = 29$) što je u slaganju s općenito višim koncentracijama NO_3^- tijekom zime.

Uočena je pozitivna korelacija između sume glavih kationa i aniona (srednja vrijednost $r = 0,812$, $p < 0,01$, nagib linearne regresije = 0,70, $N = 96$). Izuzev nekoliko uzoraka iz proljeća i ljeta 2015. godine, kisele komponente dominiraju nad alkalnim te se omjer kationa i aniona smanjuje u nizu: ljeto 2015. > proljeće 2015. > ljeto 2016. > proljeće 2016. > zima 2016. godine (Tablica 14.). Prema tome, uzorci iz zime bili su najkiseliji kada je uočen i veći doprinos onečišćenijih CONT zračnih masa u odnosu na proljeće i ljeto.

Analiza glavnih komponenti je primjenjena kako bi se identificirali faktori koji utječu na varijancu dominantnih ionskih sastavnica tijekom različitih sezona pri čemu su koncentracije MS^- , Cl^- , NO_3^- , oksalata Na^+ , NH_4^+ , K^+ i nssSO_4^{2-} odabrane kao diskiminirajuće varijable. Broj odabranih glavnih komponenti odabran je na temelju Kaiserovih kriterija (Kaiser, 1960). Varimax rotacijom faktora prethodno formirane kovarijantne matrice maksimizirane su varijance opterećenja pojedinih faktora te su dobiveni rezultati prikazani u Tablici 15.

Tablica 15. Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) provedene pomoću Varimax rotacije i statistički parametri ekstrahiranih komponenti dominantnih ionskih sastavnica PM_{2,5} na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine. Statistički značajne vrijednosti istaknute su u kurzivu.

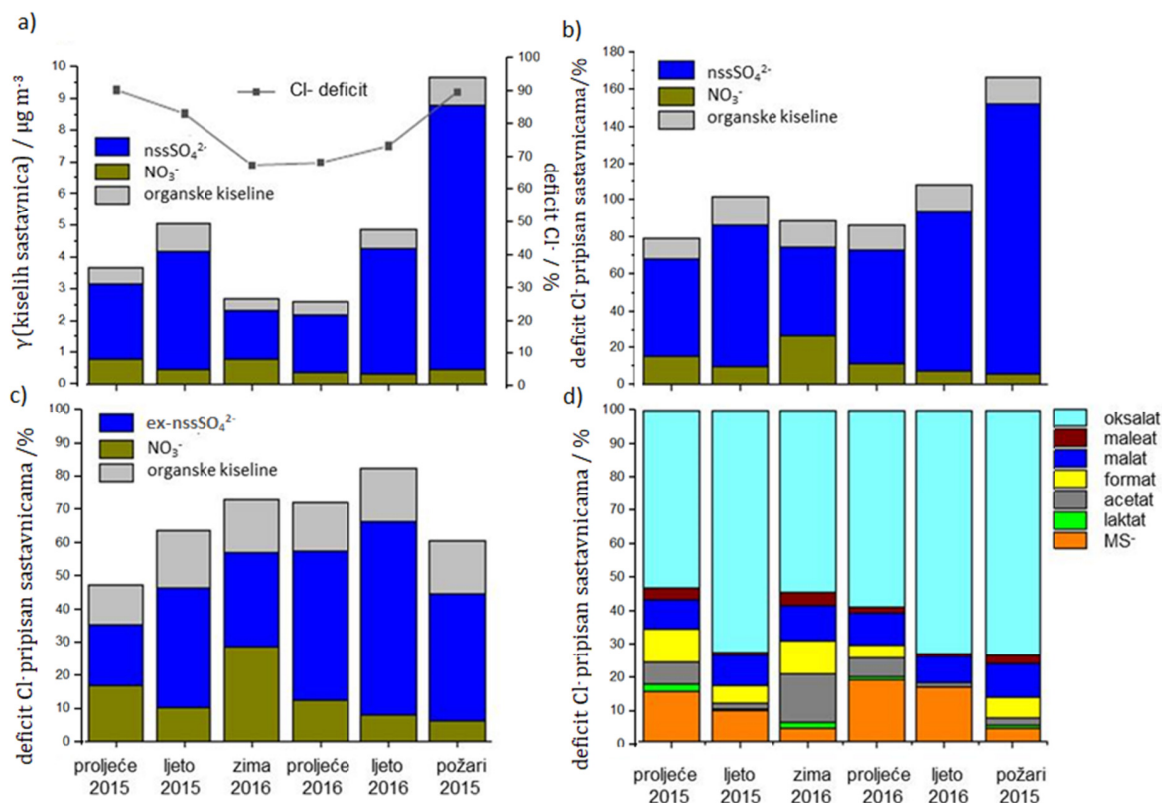
sezona	proljeće 2015		ljet 2015		zima 2016		proljeće 2016			ljet 2016		
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
varijable												
MS ⁻	-0,29	0,82	-0,73	0,59	-0,93	0,23	-0,44	0,59	0,26	0,18	-0,02	0,96
Cl ⁻	-0,58	0,57	0,49	0,39	-0,05	0,87	0,04	0,91	-0,26	-0,17	0,97	-0,02
NO ₃ ⁻	-0,75	-0,21	-0,58	0,80	-0,80	0,13	-0,32	0,14	0,90	-0,62	0,47	0,25
oksalat	-0,62	-0,22	-0,98	0,03	-0,78	-0,06	-0,89	-0,01	0,15	-0,85	-0,44	0,25
Na ⁺	-0,91	0,11	-0,93	0,10	-0,70	0,67	-0,70	0,61	-0,04	-0,74	0,64	-0,04
NH ₄ ⁺	-0,92	-0,12	-0,80	-0,34	-0,50	-0,64	-0,69	-0,51	-0,35	-0,81	-0,57	-0,05
K ⁺	-0,96	-0,26	-0,96	-0,20	-0,59	-0,42	-0,73	0,05	-0,13	-0,97	0,18	-0,04
nssSO ₄ ²⁻	-0,95	-0,01	-0,89	-0,41	-0,81	-0,26	-0,90	-0,31	-0,21	-0,93	-0,29	-0,08
% varijance	60	15	66	18	48	24	42	24	14	52	28	13
Eigenvalue	4,86	1,18	5,27	1,46	3,84	1,92	3,39	1,93	1,14	4,17	2,21	1,06

Rezultati analize glavnih komponenti ukazuju da se 75, 84 i 72 % ukupnih varijanci tijekom proljeća 2015., ljeta 2015. i zime 2016. godine mogu opisati pomoću 2 glavne komponente (eng. *principal component*, PC). U proljeće i ljet 2016. godine pronađene su 3 glavne komponente koje objašnjavaju 81 i 93 % varijabilnosti (Tablica 15.) Tijekom svih sezona, prvoj komponenti (PC1) najviše doprinose Na⁺, nssSO₄²⁻, NH₄⁺, oksalati i K⁺ te povremeno NO₃⁻, Cl⁻ i MS⁻. nssSO₄²⁻, oksalati i K⁺ su tijekom svih sezona bili sadržani u PC1. Doprinosa Na⁺ i NH₄⁺ u PC1 je bio manje zastupljen tijekom 2016. u odnosu na 2015. godinu te je njihov doprinos u 2016. godini izražen u PC2. Rezultati su pokazali da Cl⁻ nema značajnijeg doprinosa u prvoj komponenti te da je on mali u drugoj komponenti.

4.2.3.6 Osiriromašenje Cl⁻ u PM_{2,5}

U sakupljenim uzorcima PM_{2,5} nije nađena statistički značajna korelacija između koncentracija Na⁺ i Cl⁻, a maseni omjer Cl⁻/Na⁺ (srednja vrijednost 0,50) niži je od istog u morskoj vodi (0,81) što ukazuje na značajano osiriromašenje, odnosno deficit Cl⁻ u istraživanim uzorcima PM_{2,5}. Naime, poznato je da se u obalnim područjima odvijaju reakcije između morskih soli i kiselih sastavnica PM_{2,5} (Jednadžba 6). Posljedica takvih reakcija je nastajanja hlapljivog HCl odnosno pojava deficita Cl⁻ (Jednadžba 7). Izračunati doseg deficita Cl⁻ na području srednjeg Jadrana kretao se u rasponu 27–93 % (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 72 ± 12 %) (Slika

28.a). Deficit Cl^- bio je viši tijekom ljeta u odnosu na zimu. Unatoč niskoj koncentraciji kiselih sastavnica tijekom zime, aerosol je bio najkiseliji upravo tijekom te sezone.



Slika 28. Utjecaj kiselih iona na učinak deficita Cl^- u uzorcima $\text{PM}_{2.5}$ tijekom različitih razdoblja 2015. i 2016. godine na istraživanom području srednjeg Jadrana: a) ukupni deficit Cl^- i srednja vrijednost masenih koncentracija kiselih sastavnica: SO_4^{2-} koji ne potječu od morskih soli (nssSO_4^{2-}), NO_3^- , i zbroja aniona organskih kiselina; (b) teorijski deficit Cl^- kojem doprinose pojedine kisele sastavnice: nssSO_4^{2-} , NO_3^- , i zbroj aniona organskih kiselina, (c) teorijski deficit Cl^- kojem doprinose kisele sastavnice: ex-nssSO_4^{2-} (koncentracija koja bi ostala nakon neutralizacije nssSO_4^{2-} s NH_4^+), NO_3^- , i zbroj aniona organskih kiselina; (d) teorijski deficit Cl^- za pojedine organske kiseline postavljen na 100 %.

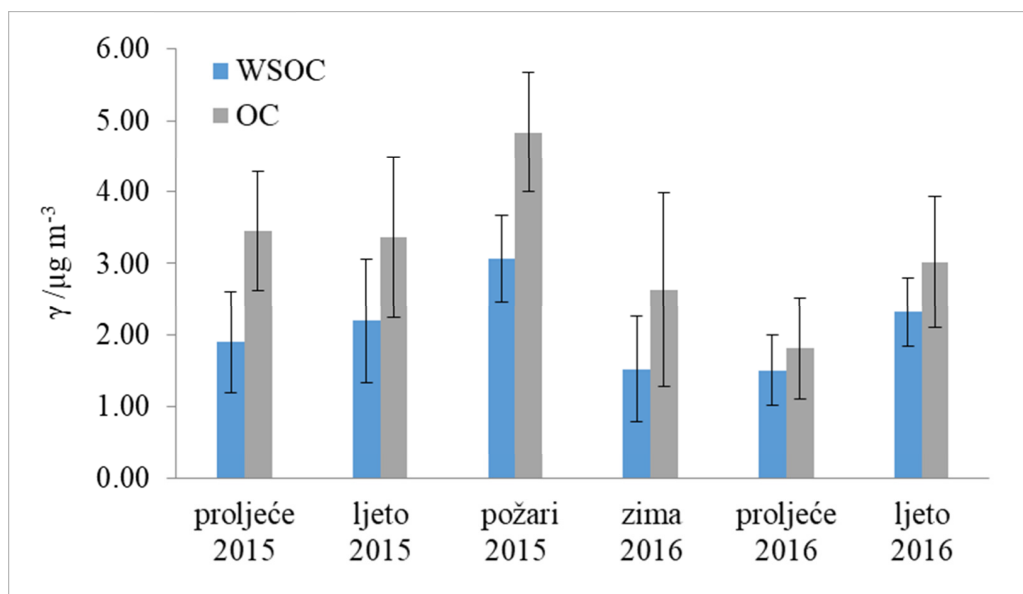
Slika 28.b prikazuje sezonsku promjenjivost teorijski predviđenog maksimalnog deficita Cl^- pripisanog pojedinim kiselim vrstama. Teorijski bi ukupni nssSO_4^{2-} bio odgovoran za najveći doprinos deficita Cl^- tijekom svih istraživanih sezona (srednja vrijednost $72 \pm 36 \%$). Maksimalni doprinos nssSO_4^{2-} deficitu Cl^- bio je 96% u ljeti, dok je minimalni od 54% bio u zimi. Promatrajući detaljnije mogući utjecaj nssSO_4^{2-} na deficit Cl^- , a uzimajući u obzir maksimum bio- nssSO_4^{2-} određenih prema Park i sur. (2017), doprinos bio- nssSO_4^{2-} deficitu Cl^- mogao bi biti 17% s maksimumom od 27% u proljeće.

Nadalje, uzimajući u obzir da se dio H_2SO_4 neutralizira s NH_3 , doprinos nssSO_4^{2-} preostalog nakon neutralizacije (ex- nssSO_4^{2-}) deficitu Cl^- se smanjuje na 37% (Slika 28.c). Zbog niskih koncentracija NO_3^- izračunata srednja vrijednost koncentracijskih omjera ($(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)/\text{Na}^+$) iznosila je oko 0,4 za cijelo istraživano razdoblje ukazujući na malu ulogu HNO_3 u procesu izmjene iona u morskim solima. Među organskim kiselinama, oksalat, MS^- i malat pokazuju najveći teorijski doprinos uočenom deficitu Cl^- (Slika 28.d). Maksimalni doprinos MS^- deficitu Cl^- (u odnosu na ukupni doprinos organskih kiselina) bio je 19% u proljeće, dok je oksalat kao najznačajniji predstavnik aniona organskih kiselina obzirom na deficit Cl^- (srednja vrijednost $65 \pm 10 \%$) postigao maksimum u ljeti (Slika 28.d).

4.2.4 Organska tvar u $\text{PM}_{2,5}$

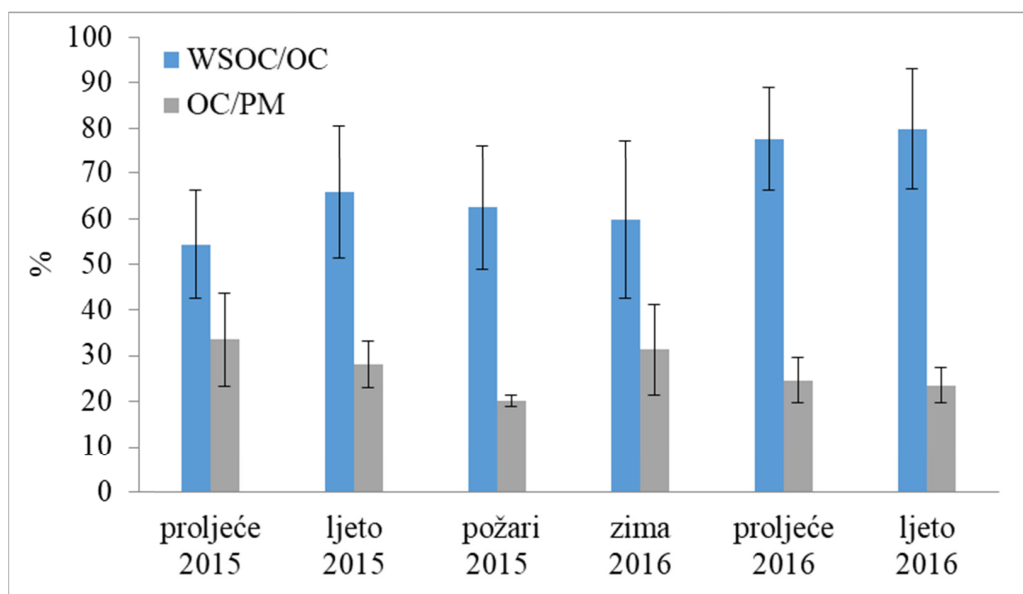
4.2.4.1 Ukupna organska tvar u $\text{PM}_{2,5}$

U uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ uzorkovanih tijekom 2015. i 2016. godine na području srednjeg Jadrana određene su masene koncentracije OC i WSOC (Slika 29.). U daljnju obradu rezultata nisu uključeni podaci za uzorke iz jeseni 2015. godine te nekoliko uzoraka iz ostalih sezona zbog visoke analitičke nesigurnosti mjerenja pri niskim masenim koncentracija $\text{PM}_{2,5}$ ($< 5 \mu\text{g m}^{-3}$) kao i podaci za uzorke sakupljene tijekom požara u ljeti 2015. godine koji će se zasebno komentirati u poglavlju 4.2.6.



Slika 29. Srednje vrijednosti i standardna odstupanja koncentracija organskog ugljika topljivog u vodi (WSOC) i ukupnog organskog ugljika (OC) u uzorcima PM_{2,5} tijekom 2015. i 2016. godine na istraživanom području srednjeg Jadrana.

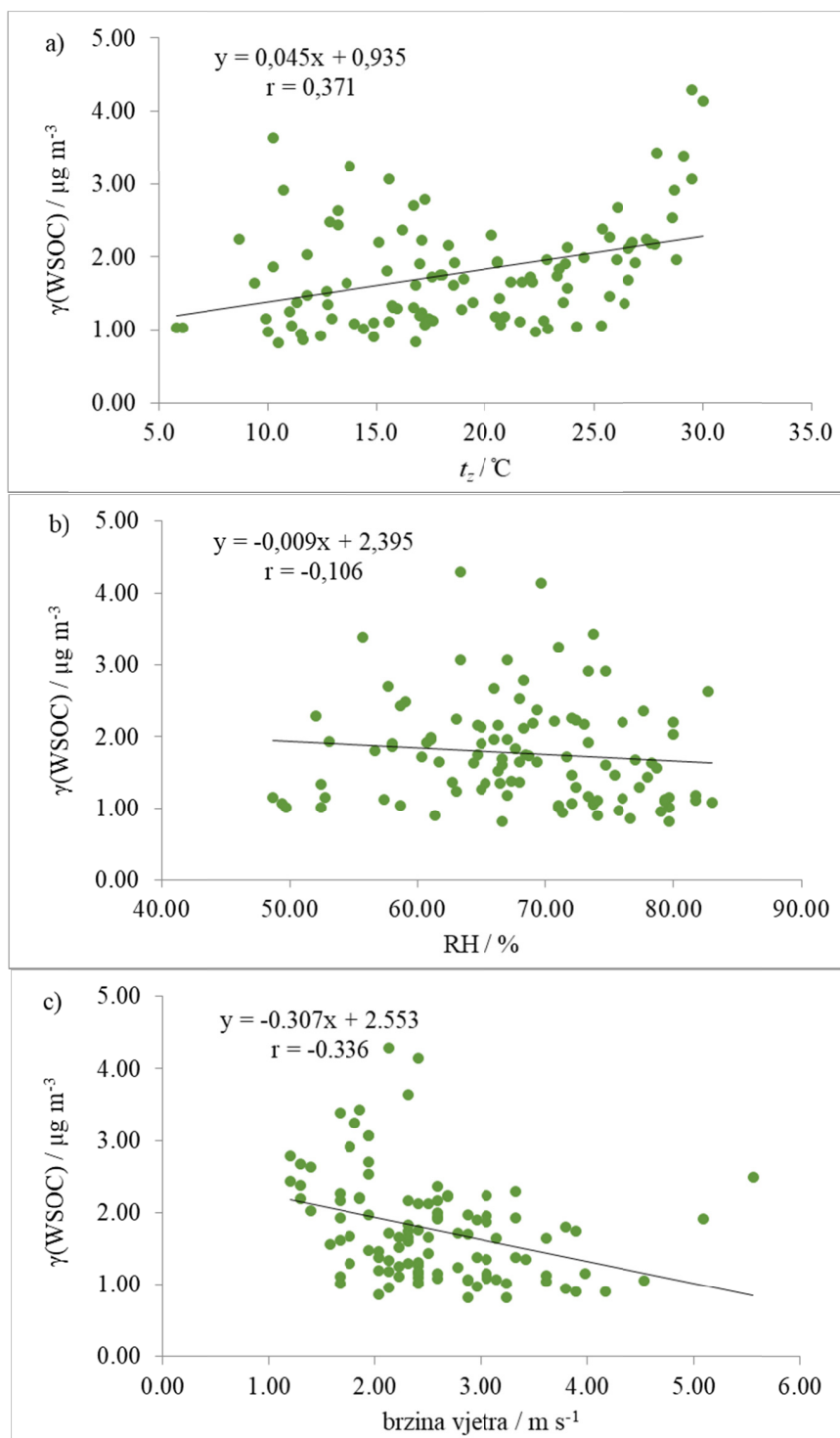
Masena koncentracija OC u uzorcima PM_{2,5} na istraživanom području srednjeg Jadrana kretala se u rasponu od 0,91 do 6,54 µg m⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 2,63 ± 1,19 µg m⁻³, N = 117). Sezonske srednje vrijednosti masenih koncentracija ± standardno odstupanje OC smanjuju se u nizu: proljeće 2015. (3,45 ± 0,82 µg m⁻³, N=14) > ljeto 2015. (3,36 ± 1,13 µg m⁻³, N = 24) > ljeto 2016. (3,02 ± 0,91 µg m⁻³, N = 11) > zima 2016. (2,63 ± 1,35 µg m⁻³, N = 29) > proljeće 2016. godine (1,81 ± 0,71 µg m⁻³, N = 39). Masene koncentracije WSOC u uzorcima PM_{2,5} kretale su se od 0,81 do 4,30 µg m⁻³ (srednja vrijednost ± standardno odstupanje 1,78 ± 0,73 µg m⁻³, N = 108). Srednje vrijednosti masenih koncentracija WSOC pokazale su sličnu sezonsku promjenjivost kao i OC sa smanjenjem koncentracija u nizu: ljeto 2016. (2,31 ± 0,48 µg m⁻³, N = 10) > ljeto 2015. (2,20 ± 0,86 µg m⁻³, N = 22) > proljeće 2015. (1,90 ± 0,70 µg m⁻³, N = 14) > zima 2016. (1,52 ± 0,73 µg m⁻³, N = 26) > proljeće 2016. godine (1,51 ± 0,49 µg m⁻³, N = 36). Izvrnsna statistički značajna korelacija zamijećena je između masenih koncentracija OC i WSOC za istraživano razdoblje (r = 0,781, p < 0,01, N = 108).



Slika 30. Sezonske promjene srednjih vrijednosti i standardna odstupanja udjela masenih koncentracija organskog ugljika topljivog u vodi (WSOC) u ukupnoj masenoj koncentraciji organskog ugljika (OC) te udjela mase OC u masi $PM_{2,5}$ na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Srednja vrijednost \pm standardno odstupanje udjela mase OC u $PM_{2,5}$ (OC/PM) za istraživano razdoblje iznosila je $28 \pm 8 \%$ ($N = 117$), a najviše vrijednosti \pm standardno odstupanje bile su zabilježene za proljeće 2015. godine ($34 \pm 10 \%$, $N = 14$), nakon čega slijede zima 2016. ($31 \pm 10 \%$, $N = 29$), ljeto 2015. ($28 \pm 5 \%$, $N = 24$), proljeće 2016. ($25 \pm 5 \%$, $N = 39$) i ljeto 2016. godine ($24 \pm 4 \%$, $N = 11$). Srednja vrijednost \pm standardno odstupanje udjela masenih koncentracija WSOC u OC (WSOC/OC) za istraživano razdoblje iznosila je $68 \pm 16 \%$ ($N = 108$) pri čemu su najviše srednje vrijednosti zabilježene u ljeto 2016. ($80 \pm 13 \%$, $N = 10$) i proljeće 2016. ($78 \pm 11 \%$, $N = 36$) nakon kojih slijede ljeto 2015. ($66 \pm 14 \%$; $N = 22$) i proljeće 2015. godine ($54 \pm 12 \%$, $N = 14$) dok je najniža vrijednost određena za zimu 2016. godine ($60 \pm 17 \%$, $N = 26$) (Slika 30.).

Zamijećena je slaba statistički značajna pozitivna korelacija ($r = 0,371$, $p < 0,01$, $N = 108$) između masenih koncentracija WSOC i t_z za cijelo istraživano razdoblje (Slika 31.a.).



Slika 31. Korelacije između masenih koncentracija organskog ugljika topljivog u vodi (WSOC) i meteoroloških parametara: a) temperature zraka (t_z); b) relativne vlažnosti zraka (RH) i c) brzine vjetra na istraživnom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Promatrajući sezone, vrlo dobra statistički značajna pozitivna korelacija dobivena je između WSOC koncentracija i t_z za ljeto 2015. ($r = 0,721$, $p < 0,01$, $N = 22$) i ljeto 2016. godine ($r = 0,601$, $p < 0,01$, $N = 10$).

Nije pronađena statistički značajna korelacija između WSOC i RH za ukupno razdoblje istraživanja (Slika 31.b), kao ni tijekom pojedinih sezona izuzev ljeta 2016. godine kada je pronađena dobra pozitivna korelacija te dvije varijable ($r = 0,686$, $p < 0,05$, $N = 10$). Slaba negativna korelacija WSOC s brzinom vjetera tijekom cijelog istraživanog razdoblja ($r = -0,336$, $p < 0,01$, $N = 108$) prikazana na Slici 31.c ukazuje na blagi porast masenih koncentracija WSOC u prisutstvu vjetera manjih brzina, čemu sezonski najviše doprinose ljeto 2016. ($r = 0,640$, $p < 0,05$, $N = 10$) i ljeto 2015 ($r = 0,351$, $p < 0,05$, $N = 22$) i zima 2016. godine ($r = 0,464$, $p < 0,05$, $N = 26$).

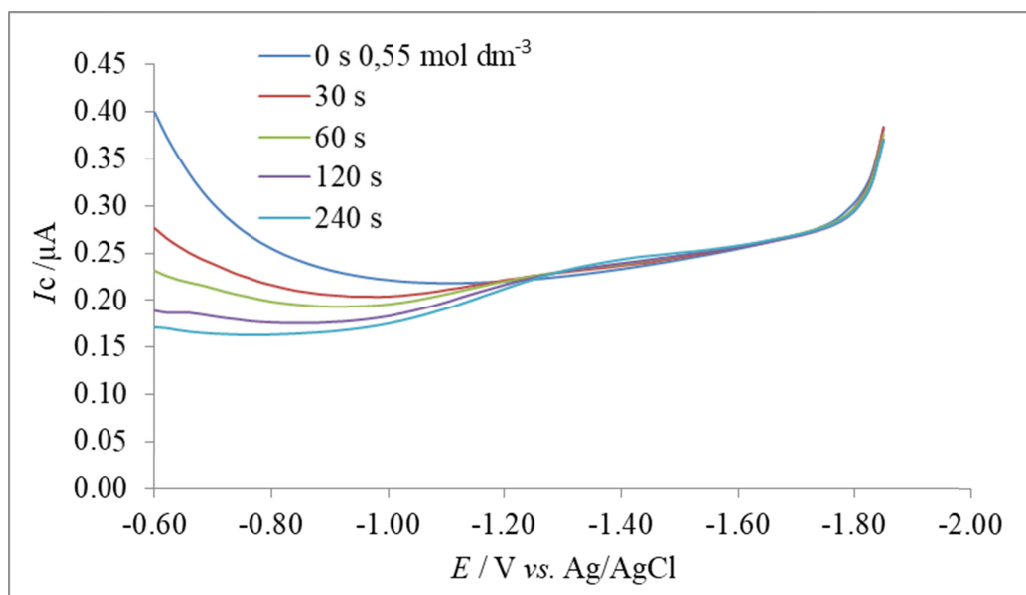
Klasifikacija uzoraka na temelju putanja zračnih masa unazad nije značajno razlikovala uzorke pod različitim utjecajem MAR i CONT donosa, izuzev višeg WSOC/OC u CONT uzorcima u odnosu na MAR uzorke u proljeće 2015. godine. Takav utjecaj zračnih masa nije zabilježen u proljeće 2016. godine (Tablica 16.).

Tablica 16. Srednje sezonske masene koncentracije \pm standardno odstupanje organskog ugljika topljivog u vodi (WSOC) i ukupnog organskog ugljika (OC) ($\mu\text{g m}^{-3}$) te srednji udjeli mase WSOC u masi OC i mase OC u masi $\text{PM}_{2,5}$ pod utjecajem: a) morskih (MAR) i b) kontinentalnih zračnih masa (CONT) na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

a) MAR	proljeće 2015	ljeto 2015	zima 2016	proljeće 2016	ljeto 2016
WSOC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1,51 \pm 0,28	2,41 \pm 0,91	1,38 \pm 0,59	1,49 \pm 0,54	2,26 \pm 0,34
OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3,13 \pm 0,60	3,63 \pm 1,21	2,23 \pm 1,01	1,82 \pm 0,77	2,99 \pm 0,82
WSOC/OC (%)	49 \pm 8	68 \pm 16	64 \pm 12	76 \pm 12	83 \pm 13
OC/PM (%)	35 \pm 12	28 \pm 5	30 \pm 10	25 \pm 5	23 \pm 3
b) CONT	proljeće 2015	ljeto 2015	zima 2016	proljeće 2016	ljeto 2016
WSOC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2,88 \pm 0,35	1,64 \pm 0,38	1,69 \pm 0,86	1,56 \pm 0,36	2,39 \pm 0,70
OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	4,27 \pm 0,77	2,65 \pm 0,37	3,12 \pm 1,58	1,81 \pm 0,54	3,07 \pm 1,19
WSOC/OC (%)	68 \pm 8	62 \pm 10	55 \pm 21	89 \pm 16	83 \pm 23
OC/PM (%)	31 \pm 7	28 \pm 6	34 \pm 11	24 \pm 4	24 \pm 6

4.2.4.2 Površinski aktivne tvari u $PM_{2,5}$

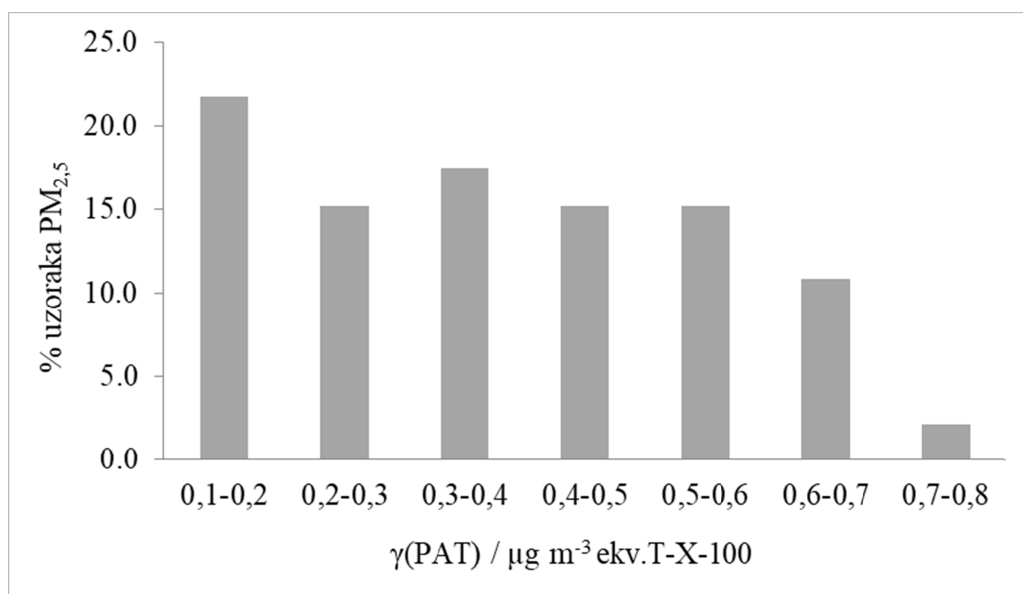
Masene koncentracije PAT u uzorcima $PM_{2,5}$ određene su elektrokemijskom metodom voltametrije izmjeničnom strujom, mjerenjima izvan faze. Na Slici 32. prikazane su tipične krivulje kapacitetne struje u ovisnosti o potencijalu elektrode za vodene otopine uzoraka $PM_{2,5}$ snimljenih za različita vremena akumulacije (30, 60, 120 i 240 s) u odnosu na osnovni elektrolit ($0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$). Porastom vremena akumulacije dolazi do sniženja kapacitetne struje u odnosu na osnovni elektrolit ($0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$) uslijed akumulacije PAT iz uzoraka na površinu živine elektrode.



Slika 32. Tipični voltamogrami vodenih otopina uzorka $PM_{2,5}$ istraživanih područja srednjeg Jadrana uzorkovanog tijekom proljeća 2015. godine za različita vremena akumulacije na potencijalu od $-0,60 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (plavom bojom prikazana je krivulja osnovnog elektrolita, $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$).

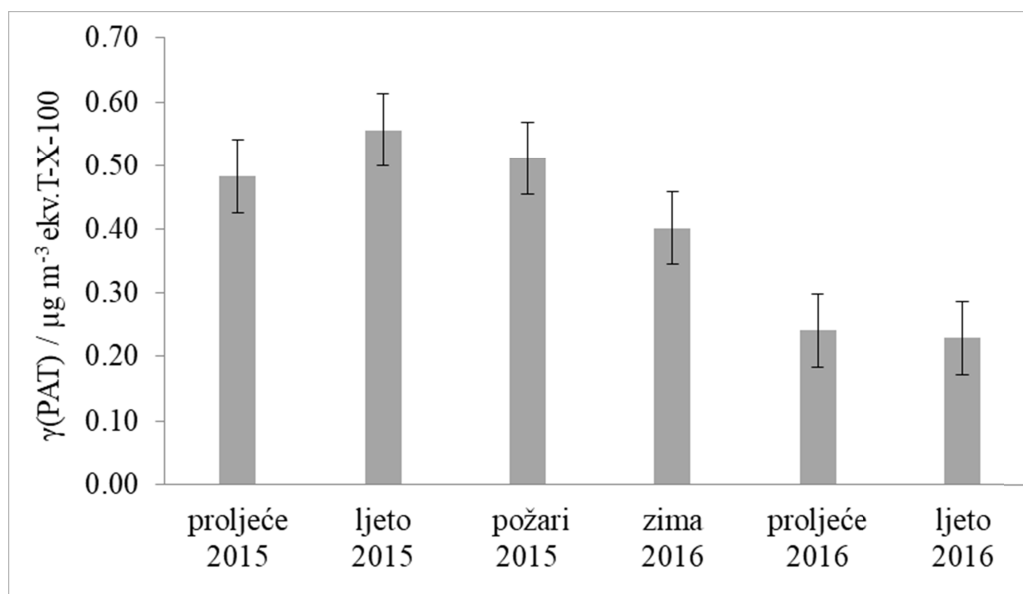
Voltamogram uzorka $PM_{2,5}$ karakterizirali su desorpcijski valovi na potencijalu od oko $-1,3 \text{ V}$, a potpuna desorpcija se javljala na potencijalu od približno $-1,8 \text{ V}$ gdje je voltamogram uzorka bio sličan voltamogramu osnovnog elektrolita. Vrlo slični voltamogrami dobiveni su za sve istraživane uzorke te nije uočena značajna razlika u oblicima voltamograma obzirom na različite

sezone. Dobivene vrijednosti masenih koncentracija PAT kretale su se u rasponu od 0,12 do 0,78 $\mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100, sa srednjom vrijednosti od $0,37 \pm 0,17 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100 za cijelo istraživano razdoblje. Raspodjela učestalosti izmjerenih koncentracija PAT u odabranim rasponima koncentracija tijekom istraživanog razdoblja prikazana je na Slici 33.



Slika 33. Raspodjela učestalosti masenih koncentracija površinski aktivnih tvari (PAT) u uzorcima PM_{2,5}, izraženim u ekvivalentima modelne tvari T-X-100, na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Najčešće izmjerene masene koncentracije PAT (iznad 20 %) bile su se između 0,1 i 0,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100 te zatim između 0,3 i 0,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100. Općenito, masene koncentracije u rasponu od 0,1 do 0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100 bile su zastupljene kod 72 % uzoraka. U samo jednom uzorku (2 %) izmjerene su visoke masene koncentracije PAT (0,7–0,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100).



Slika 34. Sezonske promjene srednjih vrijednosti \pm standardno odstupanje masenih koncentracija površinski aktivnih tvari (PAT) izražene u ekvivalentima T-X-100 na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

Utvrđena je sezonska promjenjivost srednjih masenih koncentracija PAT u PM_{2,5} (Slika 34.). Najviše srednje vrijednosti \pm standardno odstupanje masenih koncentracija PAT izmjerene su ljeti 2015. ($0,56 \pm 0,07 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; N = 8) te u proljeće 2015. ($0,48 \pm 0,09 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; N = 10) i zimi 2016. ($0,40 \pm 0,17 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; N = 9) godine. Značajno niže masene koncentracije PAT izmjerene su u proljeće 2016. ($0,24 \pm 0,09 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; N = 9) i ljeto 2016. ($0,23 \pm 0,07 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; N = 10) godine.

U svrhu grube kvalitativne karakterizacije površinski aktivne frakcije PM_{2,5}, ispitan je utjecaj pH vrijednosti na adsorpcijska svojstva organske tvari. Vrijednost pH otopina istraživanih uzoraka kretale su se u slabo kiselom području u uskom rasponu od pH = 5,20 do pH = 6,04 što je primarno uvjetovano volumenom otopine dobivene ekstrakcijom dijela filtra u ultra čistoj vodi. Nakon zakiseljavanja uzoraka na pH = 2, kod svih uzoraka došlo je od povećanog adsorpcijskog učinka na elektrodi, odnosno do povećanja AF te su srednje vrijednosti \pm standardno odstupanje sezonskih udjela AF u ukupnim PAT iznosili $74 \pm 47 \%$ za proljeće 2015., $68 \pm 43 \%$ za ljeto 2015., $18 \pm 10 \%$ za zimu 2016., $28 \pm 13 \%$ za proljeće 2016. i $43 \pm 46 \%$ za ljeto 2016. godine. Pri tome je zamijećeno značajno povećanje adsorpcijskog učinka kod

uzoraka iz proljeća 2015. godine, dok je najmanji adsorpcijski učinak izmjeren je u zimi 2016. godine. Usporedba proljetne i ljetne sezone 2016. u odnosu na 2015. godinu ukazuje na sniženje anionske PAT frakcije za 51%. Kako bi se procijenio doprinos različitih modelnih organskih tvari površinskoj aktivnosti frakcije WSOC, uspoređivani su omjeri masenih koncentracija PAT i WSOC uzoraka PM_{2,5} s omjerima koncentracija PAT i DOC za modelne tvari reprezentativne za organske spojeve u atmosferskim uzorcima, što je brojčano prikazano u Tablici 17. odnosno grafički na Slici 35. Vrijednost površinske aktivnosti (PAT ekv. T-X-100) za svaku modelnu tvar normalizirana je na sadržaj ugljika (PAT/WSOC). Omjer PAT/WSOC za ispitane uzorke kod većine uzoraka kreće se u području PAT tipičnom za prirodni HULIS aerosola i fulvičnu kiselinu, odnosno dekstran t-500 i natrijevog dodecilbenzen sulfonata (NaDBs) (Orlović-Leko i sur., 2010; Frka i sur., 2012). Uzorci iz proljeća 2015. i zime 2016. godine, imali su više vrijednosti PAT/WSOC u odnosu na većinu uzoraka što ukazuje na prisutnost OT veće hidrofobnosti (Ćosović i Vojvodić, 1998). Masene koncentracije PAT značajno su korelirale s masenim koncentracijama WSOC tijekom cijelog istraživanog razdoblja, a korelacijski koeficijenti za sve uzorke iznosio je $r = 0,478$, $p < 0,01$, $N = 46$ (Tablica 17.). Masene koncentracije PAT vrlo dobro koreliraju s masenim koncentracijama WSOC tijekom proljeća i ljeta, dok tijekom zime korelacija nije bila statistički značajna.

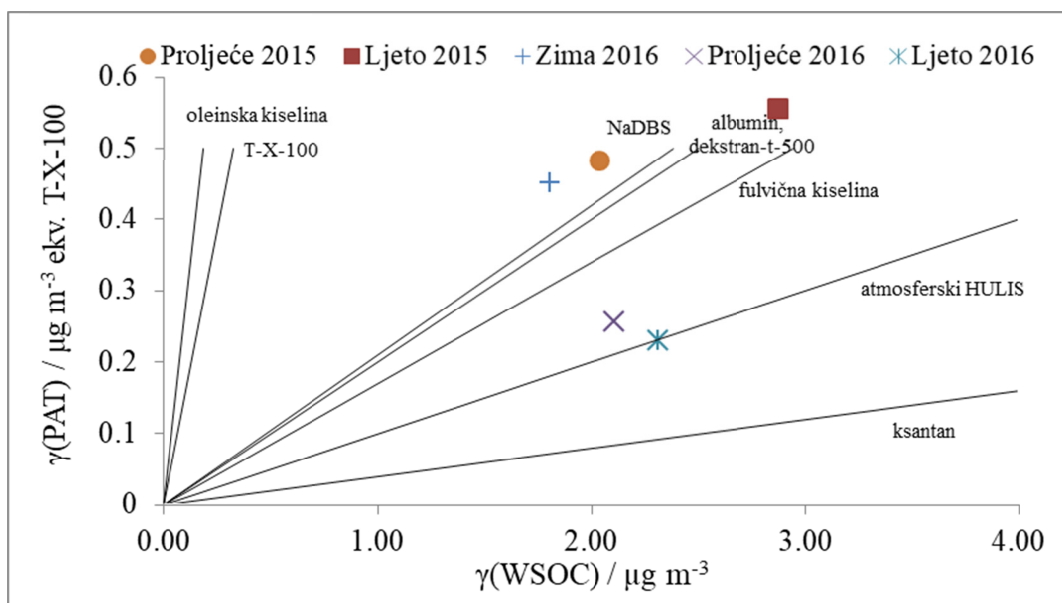
Tablica 17. Normalizirana površinska aktivnost (PAT/WSOC), odnosno omjer masenih koncentracija površinski aktivnih tvari (PAT) i masene koncentracije organskog ugljika topljivog u vodi (WSOC) uzoraka PM_{2,5} za istraživano razdoblje i modelnih tvari. U zagradi je prikazan korelacijski koeficijent (r) između PAT i WSOC.

PM_{2,5} uzorci	PAT/WSOC; (r)
proljeće 2015	0,236; (0,817)
ljetno 2015	0,193; (0,863)
zima 2016	0,250; (0,378)
proljeće 2016	0,121; (0,510)
ljetno 2016	0,094; (0,656)
cijelo razdoblje	0,177; (0,478)
modelne tvari	
oleinska kiselina ^a	2,70
triton-x-100 ^a	1,54
NaDBS ^b	0,21
albumin ^a	0,20
dekstran-t-500 ^a	0,20
fulvična kiselina ^a	0,17
prirodni HULIS aerosola ^c	0,10
ksantan ^a	0,04

^a Čosović i Vojvodić, 1998

^b Orlović-Leko i sur., 2010

^c Frka i sur., 2012

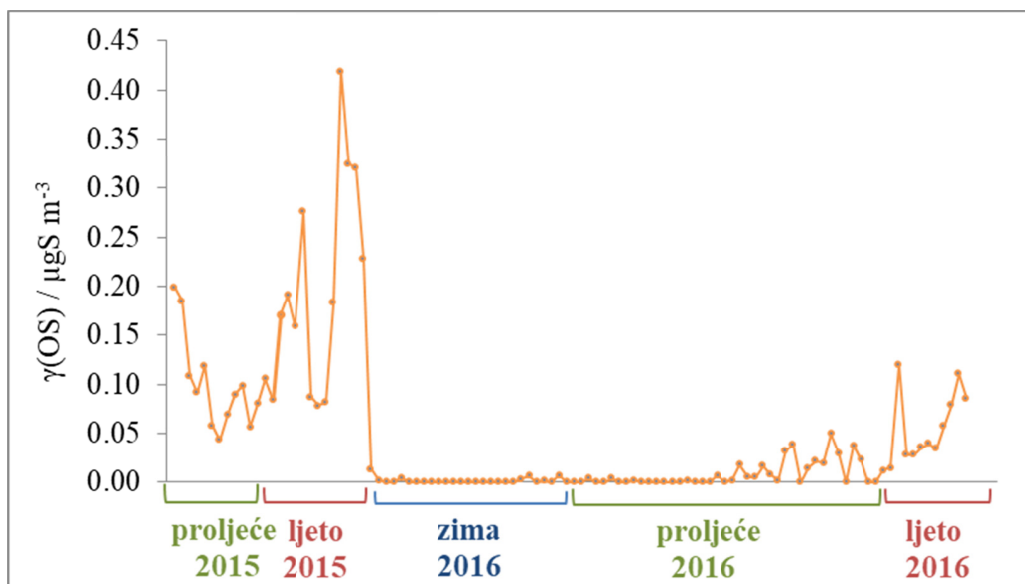


Slika 35. Normalizirane sezonske srednje vrijednosti koncentracija površinski aktivnih tvari (PAT) na sezonske srednje vrijednosti organskog ugljika topljivog u vodi (WSOC) uzoraka PM_{2.5} sakupljenih na istraživanom obalnom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016.godine.

4.2.5 Sumporni spojevi u PM_{2,5}

4.2.5.1 Sumpor u organosumpornim spojevima u PM_{2,5}

U ovom radu je po prvi puta primijenjen pristup kvantifikacije ukupne koncentracije OS ($\mu\text{gS m}^{-3}$) u uzorcima u PM_{2,5} na način da je ukupna koncentracija OS određena oduzimanjem koncentracija SO_4^{2-} ($\mu\text{gS m}^{-3}$) i MS^- ($\mu\text{gS m}^{-3}$) od ukupne koncentracije izmjenog S u uzorcima, postupkom prilagođenim prema Lukacs i sur. (2009). Dobiveni rezultati ukazali su na sezonsku varijabilnost koncentracija OS na istraživanom području, s višim koncentracijama OS u toplijim sezonama u odnosu na zimu (Slika 36.).



Slika 36. Sezonska promjenjivost masenih koncentracija organosumpornih spojeva (OS) u uzorcima PM_{2,5} na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom 2015. i 2016. godine.

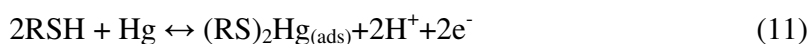
Vrijednosti masenih koncentracija OS u uzorcima PM_{2,5} kretale su se od 0 do 0,584 $\mu\text{gS m}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $0,046 \pm 0,081 \mu\text{gS m}^{-3}$, N = 98). Sezonske srednje vrijednosti masenih koncentracija OS smanjivale su se u nizu: ljetno 2015. ($0,063 \pm 0,157 \mu\text{gS m}^{-3}$) > proljeće 2015. ($0,135 \pm 0,139 \mu\text{gS m}^{-3}$) > ljetno 2016. ($0,037 \pm 0,056 \mu\text{gS m}^{-3}$) > proljeće 2016. ($0,013 \pm 0,009 \mu\text{gS m}^{-3}$) > zima 2016. godine ($0,003 \pm 0,002 \mu\text{gS m}^{-3}$).

4.2.5.2 Reducirane sumporne vrste u $PM_{2,5}$

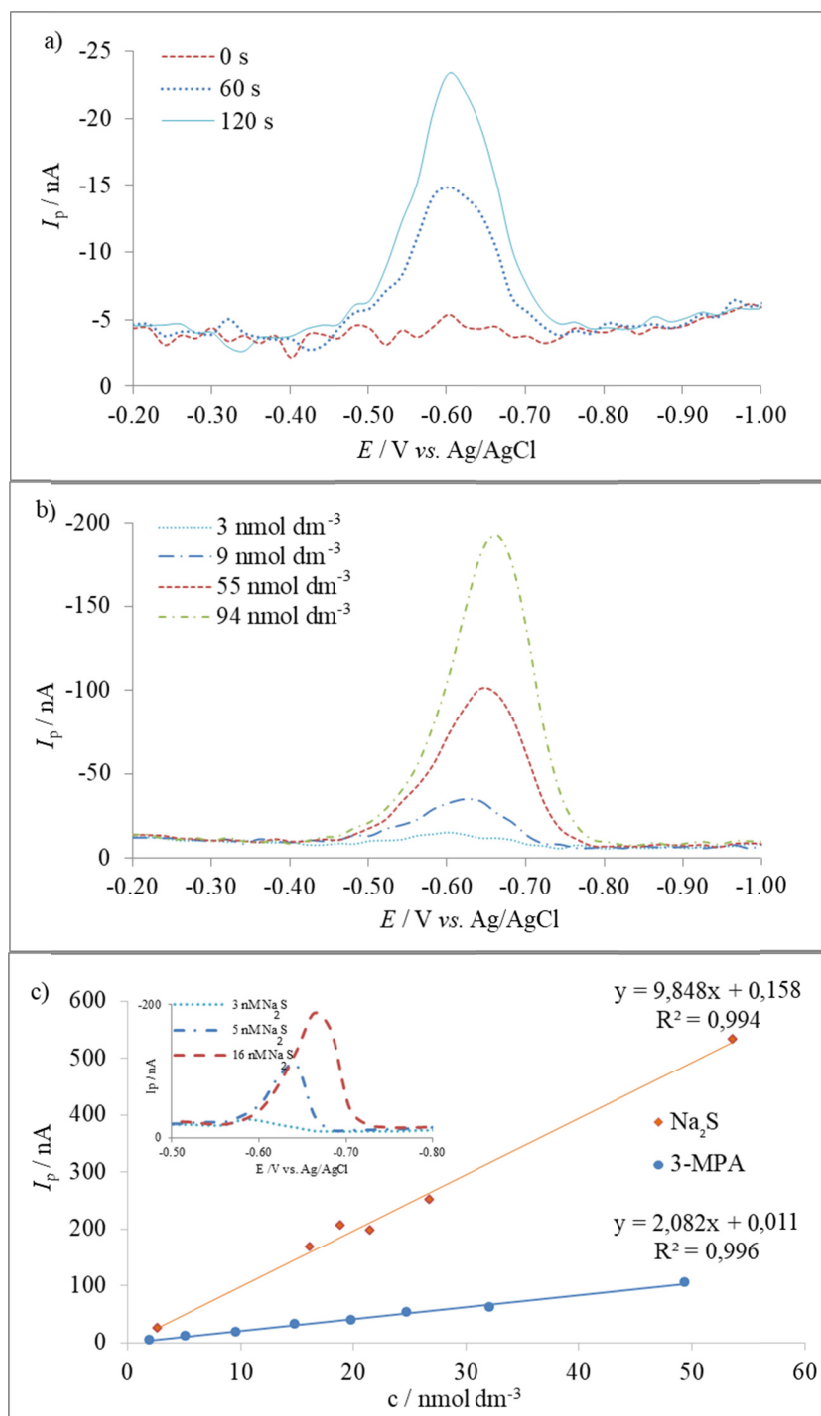
Tradicionalne voltametrijske metode za određivanje RSS na Hg elektrodi u prirodnim vodama (Ciglenečki i Ćosović, 1996; Bura-Nakić i sur., 2011) po prvi puta su primjenjene za određivanje i kvantifikaciju RSS u frakciji $PM_{2,5}$ topljivoj u vodi na istraživanom području srednjeg Jadrana (Rogozničko jezero). Na temelju SWV istraživanja odabrane modelne tvari 3-MPA kao predstavnika organskih merkaptospoljeva i sulfida kao predstavnika anorganskih spojeva potvrđena je prisutnost 2 tipa nehlapljivih RSS u frakciji $PM_{2,5}$ topljivoj u vodi.

4.2.5.2.1 Elektrokemijsko ponašanje modelne tvari 3-MPA

Tijekom SWV eksperimenata 3-MPA se akumulira na Hg elektrodi na potencijalu $E_a = -0,2$ V što rezultira stvaranjem 3-MPA-Hg kompleksa prema Jednadžbi 11.

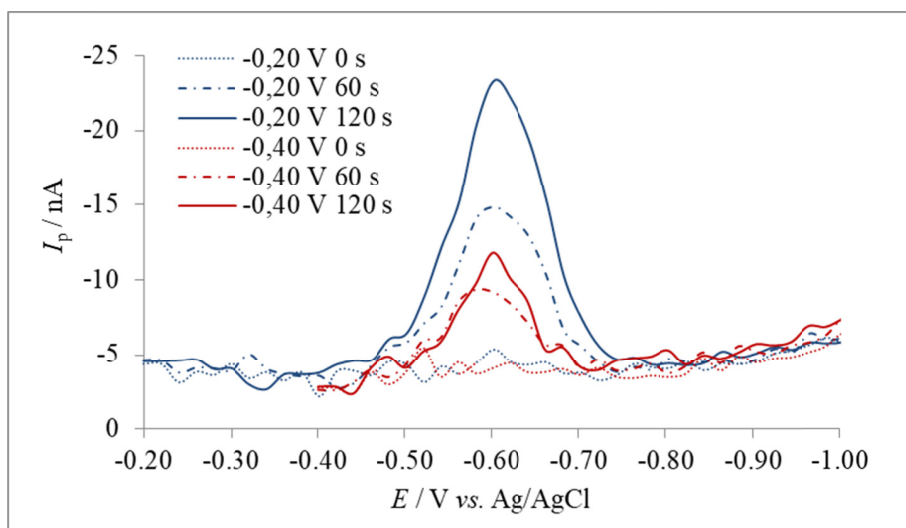


3-MPA-Hg kompleks se tijekom promjene potencijala prema negativnijem vrijednostima reducira na potencijalu od oko $-0,60$ V (RSH u Jednadžbi 11 označava merkaptospolje RSS) dajući reverzibilan i reproducibilan redukcijski pik (Luther i sur., 1986; Superville i sur., 2013). Položaj i visina redukcijskog pika 3-MPA-Hg osjetljivi su na promjene pH, kao što je već ranije pokazano za druge RSS na površini Hg elektrode (Florence, 1979; Ciglenečki i Ćosović, 1996; Ciglenečki i Ćosović, 1997; Chen i sur., 2017.). Iz tog razloga mjerenja su izvršena u uvjetima istog pH. Produljenjem vremena akumulacije ($t_a = 0-120$ s) na početnom potencijalu akumulacije, $E_a = -0,20$ V povećana je osjetljivost određivanja vidljiva u porastu visine redukcijskog pika (I_p) 3-MPA-Hg (Slika 37.a). Isti učinak dobiven je povećanjem koncentracije 3-MPA (Slika 37.b) što je iskorišteno za dobivanje kalibracijske krivulje (Slika 37.c).



Slika 37. SWV krivulje koje pokazuju: a) akumulacijski učinak 9 nmol dm⁻³ 3-MPA u elektrolitu; b) učinak povećanja koncentracije 3-MPA; c) kalibracijske krivulja 3-MPA i Na₂S, uz dodatak SWV krivulja rastućih koncentracija Na₂S. Sva mjerenja provedena su u otopini elektrolita NaCl množinske koncentracije 0,55 mol dm⁻³. Eksperimentalni uvjeti: $E_a = -0,20$ V, $A = 25$ mV, $f = 80$ Hz, $t_a = 120$ s.

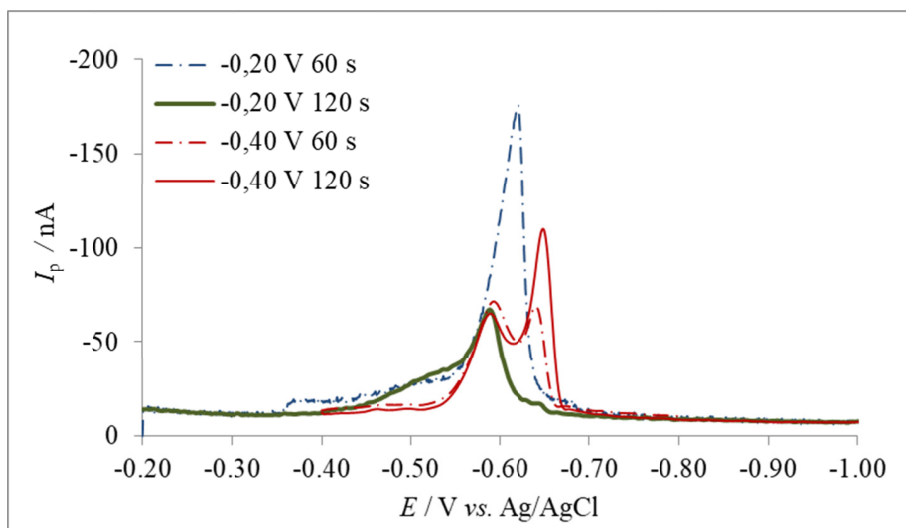
Linearni odnos između koncentracije 3-MPA i I_p kao direktne mjere redukcijuskog procesa na Hg, dobiven je za širok raspon koncentracija od 3 do 500 nmol dm⁻³ za akumulaciju od 120 s. Za dane eksperimentalne uvjete, nakon 500 nmol dm⁻³ 3-MPA, visina pika se više nije povećavala. Prema očekivanim vrijednostima koncentracija u istraživanim uzorcima PM_{2,5}, odnosno prema visini detektiranih voltametrijskih pikova, prednost je dana nižem koncentracijskom dijelu kalibracijske krivulje od 2 do 50 nmol dm⁻³ (Slika 37.c). Za usporedbu, kalibracijska krivulja za Na₂S prikazana je na istoj slici na koju je dodan prikaz tipičnih voltametrijskih krivulja rastućih koncentracija S²⁻. Povećanjem koncentracija S²⁻ visina redukcijuskog pika HgS raste 4 puta brže u odnosu na 3-MPA-Hg (Slika 37.c). Također, s povećanjem koncentracije Na₂S, potencijal redukcijuskog pika HgS pomiče se prema negativnijim vrijednostima potencijala u odnosu na redukcijuski pik 3-MPA-Hg. Takva razlika u osjetljivosti pokazala se kao prednost u karakterizaciji smjese 3-MPA i Na₂S, odnosno organskih i anorganskih RSS. Elektrokemijski odziv 3-MPA proučavan je mijenjanjem potencijala akumulacije E_a od 0,00 do -0,50 V i vremena akumulacije od 0 do 120 s. Na negativnijem E_a od -0,40 V visina 3-MPA-Hg redukcijuskog pika značajno se smanjila (Slika 38.). Slično ponašanje nije primjećeno kod sulfida koji će kao i elementarni sumpor (S⁰) u istom rasponu E_a imati istu visinu redukcijuskog HgS vala (Krznarić i sur., 2001).



Slika 38. SWV krivulje koje pokazuju utjecaj različitih potencijala akumulacije ($E_a = -0,20$ V i $E_a = -0,40$ V) i akumulacijskih vremena za otopinu 9 nmol dm⁻³ 3-MPA u 0,55 mol dm⁻³ NaCl. Eksperimentalni uvjeti: $A = 25$ mV, $f = 80$ Hz.

4.2.5.2.2 Smjesa modelnih RSS: 3-MPA i Na₂S kao predstavnika organskih i anorganskih RSS

Ekperimenti s 3-MPA pokazali su razliku u njegovom elektrokemijskom ponašanju u odnosu na sulfide te se 3-MPA pokazao neosjetljivim na korak zakiseljavanja i isplinjavanja. Razlika u ponašanju 3-MPA, u odnosu na sulfid u kiselim uvjetima omogućila je njihovo direktno određivanje u smjesi. Iako se redukcijski pikovi RS-Hg i HgS pojavljuju na vrlo sličnom potencijala oko -0,60 V te se najčešće preklapaju (Luther i Tsamakis, 1989; Laglera i Tovar-Sanchez, 2012; Superville i sur., 2013.) koristeći različite $E_a = -0,20$ i $-0,40$ V i vrijeme akumulacije ($t_a = 0-120$ s) omogućeno je razdvajanje njihovih redukcijskih pikova, kao što je prikazano na Slici 39.



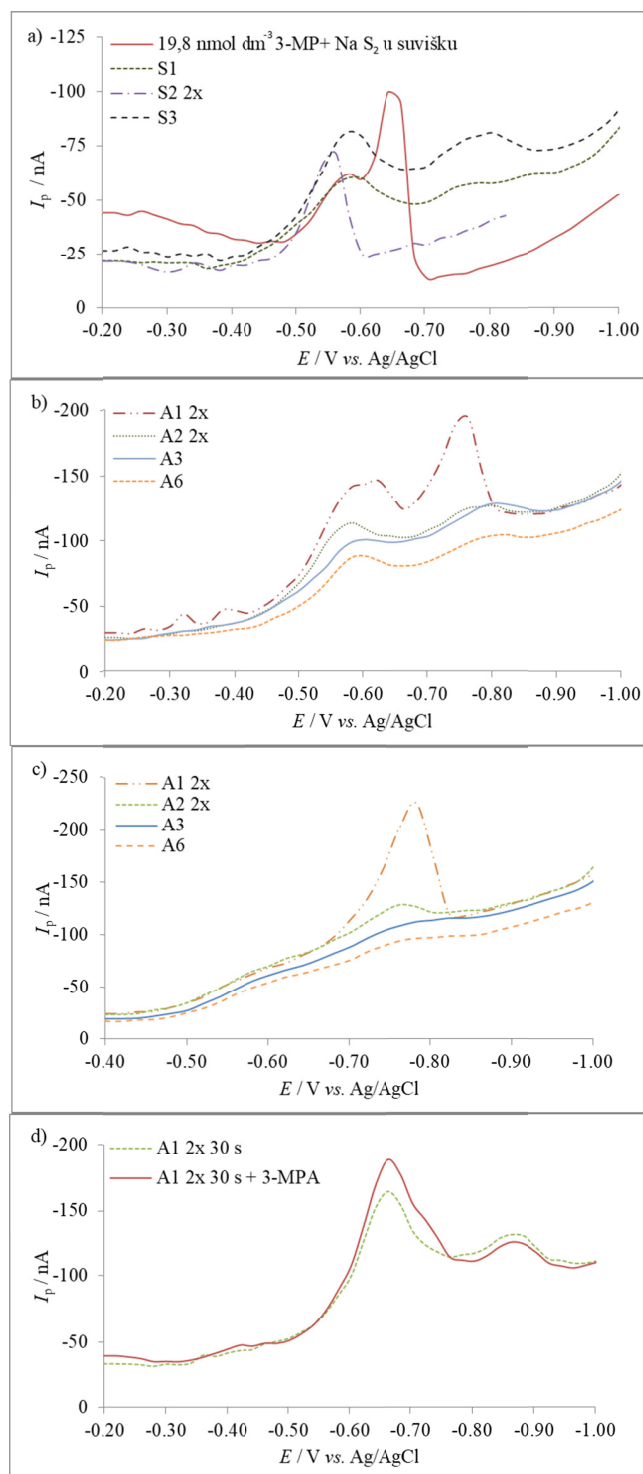
Slika 39. SWV krivulje otopine modelne smjese koja sadrži $65,0 \text{ nmol dm}^{-3}$ 3-MPA i $32,5 \text{ nmol dm}^{-3}$ Na₂S, snimljene na različitim E_a s različitim vremenima akumulacije. Zelena puna linija snimljena je nakon zakiseljavanja i isplinjavanja hlapljivih reduciranih sumpornih spojeva. Eksperimentalni uvjeti: $E_a = -0,20$ i $-0,40$ V, $t_a = 60$ i 120 s, $A = 25$ mV, $f = 80$ Hz.

Akumulacija na $E_a = -0,20$ V rezultirala je samo jednim pikom, dok je akumulacija na $E_a = -0,40$ V omogućila pojavu oba redukcijska pika. Pokazano je da dulja akumulacija na potencijalu $E_a = -0,20$ V rezultira samo jednim pikom, dok je duljom akumulacijom na potencijalu $E_a = -0,40$ V izraženiji redukcijski pik HgS (Slika 39.). Akumulacijski učinak je izraženiji u slučaju HgS koji je neovisan od promjeni E_a ($-0,20$ ili $-0,40$ V) (Krznić i sur., 2001). Nadalje, zakiseljavanjem i

isplinjavanjem otopine uklonjene su hlapljive RSS te je detektiran samo jedan redukcijski pik pripisan 3-MPA-Hg kompleksu kao što je pokazano na Slici 39. punom zelenom linijom.

4.2.5.2.3 Elektrokemijska karakterizacija RSS u $PM_{2,5}$

Elektrokemijski pristup za modelne uzorke smjese 3-MPA i sulfida testiran je na nekoliko odabranih uzoraka $PM_{2,5}$ iz proljeća i jeseni 2016. godine te primijenjen i u karakterizaciji organskih i anorganskih RSS prisutnih u vodenoj otopini ostalih uzoraka $PM_{2,5}$. Elektrokemijski odzivi snimljeni u odabranim testnim uzorcima $PM_{2,5}$ prikazani su na Slici 40. Slika 40.a) prikazuje 3 uzastopna uzorka uzorkovana u proljeću 2016. godine (29.03.-04.04.2016.) za vrijeme stratifikacije i označena kao S1, S2 i S3, dok su na Slici 40.b) prikazana 4 jesenska uzorka uzorkovana neposredno nakon početka miješanja vodenog stupca Rogozničkog jezera i uspostavljanja holomiksičnih uvjeta (08.10.-14.10. i 28.10.-20.10.2016.) označena s A1, A2, A3 i A6. Prikazani voltamogrami ukazuju na prisutnost RS-Hg pikova u proljetnim uzorcima, za razliku od jesenskih u kojima su prisutni i RS-Hg i HgS odzivi. Identifikacija dobivenih pikova je dodatno potvrđena metodom standardnog dodatka Na_2S u otopinu 3-MPA kao što je prikazano na Slici 40.a). RSS pikovi snimljeni u vodi topljivoj frakciji prirodnih uzoraka $PM_{2,5}$ nalaze se u istom rasponu potencijala (-0,58 do -0,76 V) kao i u modelnim smjesama 3-MPA i sulfida. U proljetnim uzorcima nije bilo razlike u pojavnosti pikova i njihovoj visini mjerenjem na različitim potencijalima akumulacije ($E_a = -0,20$ i $-0,40$ V) što je sličnije karakteristikama HgS redukcijskog pika, iako je njihov položaj bio na pozitivnijem potencijalu nego što bi se očekivalo za tipični redukcijski pik HgS (Slika 40.a).



Slika 40. SWV krivulje snimljene u vodi topljivoj frakciji uzoraka $PM_{2,5}$ na istraživanom području srednjeg Jadrana: a) 3 uzastopna uzorka iz proljeća 2016. godine (S1, S2, i S3) za vrijeme stratifikacije u RJ. Puna crvena linija odgovara SWV elektrolita koji sadrži $19,8 \text{ nmol}$

dm⁻³ 3-MPA u koji je dodan Na₂S; b) 4 uzorka iz jeseni 2016. godine (A1, A2, A3, A6) za vrijeme uspostavljanja holomiksičnih uvjeta u RJ; c) učinak promjene $E_a = -0,40$ V ($t_a = 120$ s za a-c); d) učinak dodatka 3-MPA u uzorak A1 nakon koraka zakiseljavanja i isplinjavanja ($t_a = 30$ s). Na položaj tog pika utjecalo je vraćanje pH na 10 dodatkom NaOH. Eksperimentalni uvjeti: $E_a = -0,20$ V, $A = 25$ mV, $f = 80$ Hz.

Nadalje, u jesenskim uzorcima akumulacijom na $-0,40$ V za $t_a = 120$ s pojavio se samo redukcijski pik HgS (Slika 40.c). U tim uzorcima akumulacijski učinak je također izraženiji kod redukcijskog pika HgS kao što je pokazano i u modelnim smjesama. Standardni dodatak 3-MPA direktno u elektrokemijsku ćeliju, koja je sadržavala uzorak A1 nakon zakiseljavanja i isplinjavanja rezultirao je porastom prvog manje negativnog pika koji odgovara RS-Hg na potencijalu oko $-0,6$ V (Slika 40.d) ukazujući na slično elektrokemijsko ponašanje kao što je dokazano za 3-MPA-Hg, dok dodatak sulfida uzrokuje povećanje negativnijeg HgS pika. I_p pozitivnijeg pika kalibrirana je s 3-MPA, dok je I_p negativnijeg pika u jesenskim uzorcima kalibrirana je sa sulfidom. U proljetnim uzorcima nije detektiran negativniji pik, tj. koncentracija anorganskih hlapljivih RSS je bila ispod granice detekcije u definiranim eksperimentalnim uvjetima. Najbolji odziv redukcijskog pika RS-Hg dobiven je u uzorcima S2 i A1 nakon dvostrukog razrjeđenja alikvota otopine uzorka. Navedeni uzorci su okarakterizirani i najvišom koncentracijom PAT i WSOC. Važno je naglasiti da svi snimljeni RSS pikovi (i RS-Hg i HgS tip elektrodne reakcije) nisu bili vidljivi u uvjetima mjerenja bez akumulacije ($t_a = 0$ s) i nisu bili osjetljivi na korak zakiseljavanja i isplinjavanja, ukazujući da se radi o nehlapljivim RSS. Rezultati primjene istraženog elektrokemijskog ponašanja modelne uzorke smjese 3-MPA i sulfida na odabrane prirodne uzorke PM_{2,5} prikazani su u Tablici 18.

Tablica.18. Koncentracije reduciranih sumpornih vrsta (RSS), organskog ugljika topljivog u vodi (WSOC), površinski aktivnih tvari (PAT) u odabranim uzorcima aerosola sa Slike 38, uzorkovanih za vrijeme stratifikacije (proljeće 2016. godine) i izmješavanja vodenih slojeva te uspostavljanja holomiksičnih uvjeta (jesen 2016. godine) u Rogozničkom jezeru.

uzorak	datum	WSOC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PAT ekv. T-X-100 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RSS ekv. 3-MPA (ng m^{-3})	RSS ekv. S^{2-} (ng m^{-3})
S1	29.03.-31.03.2016.	2,36	0,18	2,62	0
S2	31.03.-02.04.2016.	2,22	0,30	9,42	0
S3	02.04.-04.04.2016.	2,20	0,23	3,68	0
A1	08.10.-10.10.2016.	1,84	0,23	2,23	0,26
A2	10.10.-12.10.2016.	1,18	0,21	1,46	0,05
A3	12.10.-14.10.2016.	0,97	0,21	1,00	0,04
A6	18.10.-20.10.2016.	1,34	0,23	1,02	0,03

Navedeni pristup primjenjen je na sve sakupljene uzorke $\text{PM}_{2,5}$ prema čemu su se masene koncentracije RSS u istraživanim uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ tijekom cijelog istraživanog razdoblja kretale u rasponu od 0,48 do 42,11 ng m^{-3} ekv. 3-MPA (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $8,15 \pm 8,84 \text{ ng m}^{-3}$ ekv. 3-MPA). Uočena je sezonska promjenjivost koncentracija RSS (ekv. 3-MPA), čije sezonske srednje vrijednosti \pm standardno odstupanje u uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ padaju u sljedećem nizu: zima 2016. ($18,87 \pm 11,63 \text{ ng m}^{-3}$ ekv. 3-MPA) > proljeće 2016. ($6,78 \pm 4,00 \text{ ng m}^{-3}$ ekv. 3-MPA) > proljeće 2015. ($5,71 \pm 3,40 \text{ ng m}^{-3}$ ekv. 3-MPA) > ljeto 2015. godine ($3,43 \pm 4,48 \text{ ng m}^{-3}$ ekv. 3-MPA) > ljeto 2016. godine ($3,21 \pm 4,28 \text{ ng m}^{-3}$ ekv. 3-MPA) > jesen 2016 ($1,91 \pm 0,28 \text{ ng m}^{-3}$ ekv. 3-MPA) godine.

4.2.6 Kemijski sastav $\text{PM}_{2,5}$ tijekom intenzivnih emisija

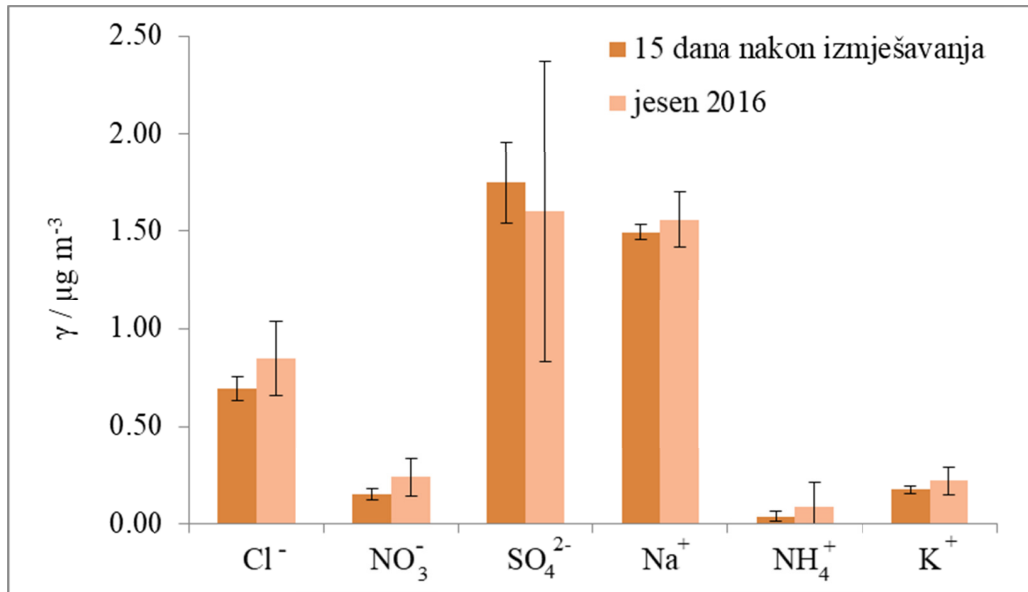
4.2.6.1 Otvoreni požari

Tijekom intenzivnih požara u ljetu 2015. godine došlo je do značajnog povećanja mase $\text{PM}_{2,5}$ (Slika 20.) i do promijene odnosa glavnih iona u usporedbi s uzorcima koji nisu bili pod utjecajem požara u istoj sezoni (Slika 20, Tablica 11.). Tijekom razdoblja intenzivnih požara, masa $\text{PM}_{2,5}$ imala je maksimum od 24,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednost ljeta 2015. godine bio je 12,7 $\mu\text{g m}^{-3}$) te je zapaženo značajno povećanje srednjih vrijednosti koncentracija SO_4^{2-} , NH_4^+ i K^+

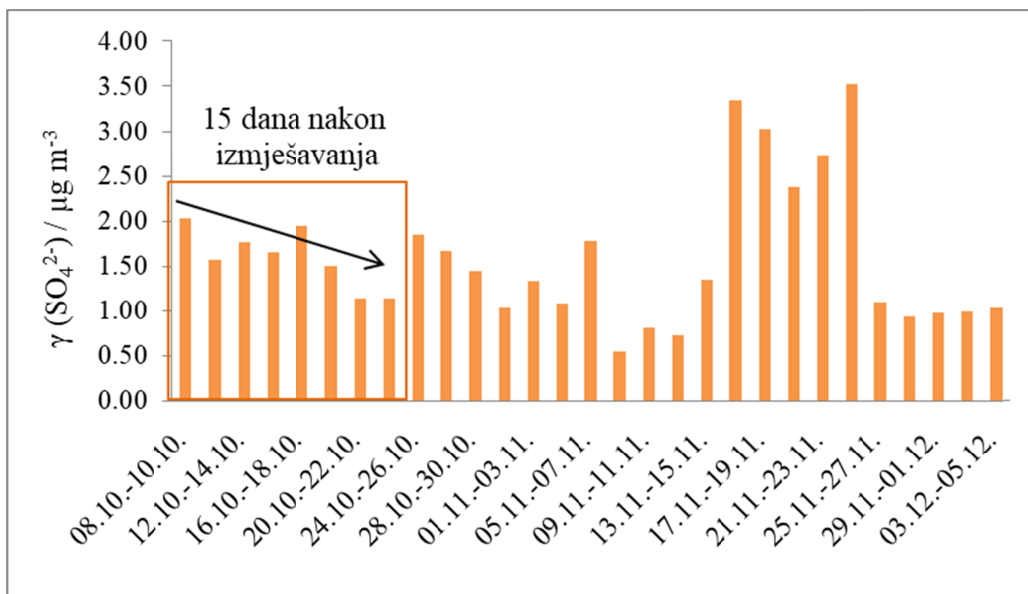
(Tablica 11.). Za razliku od koncentracije ssSO_4^{2-} , koja se nije mijenjala tijekom razdoblja intenzivnih požara, srednja vrijednost izračunate koncentracija nssSO_4^{2-} povećala se za više nego dvostruko (od 3,6 do 8,0 $\mu\text{g m}^{-3}$). S druge strane, nije bilo značajne promjene u udjelima mase NO_3^- i K^+ u masi $\text{PM}_{2,5}$. Promatrajući molarni omjer $\text{NH}_4^+/\text{nssSO}_4^{2-}$ od 1,5, pretpostavlja se da je sav NH_4^+ bio potrošen za neutralizaciju nssSO_4^{2-} tijekom razdoblja požara. Ukupni deficit Cl^- je tijekom razdoblja požara bio slabo povišen (88 %) u odnosu na razdoblje bez požara (82 %) (Slika 28.a). Najveći doprinos teorijskom deficitu Cl^- tijekom požara imao je nssSO_4^{2-} (Slika 28.b). Pretpostavljajući da je sav dostupan nssSO_4^{2-} mogao reagirati s Cl^- tijekom razdoblja požara, nssSO_4^{2-} doprinos bi mogao objasniti ukupni deficit Cl^- u tom razdoblju koji je ujedno i najveći zabilježeni tijekom cijelog istraživanog razdoblja. No, uzimajući u obzir reakcije neutralizacije nssSO_4^{2-} s dostupnim NH_4^+ , srednja vrijednost doprinosa ex-nssSO_4^{2-} deficitu Cl^- smanjila se na 38 % (Slika 28c).

4.2.6.2 Uspostavljanje holomiksičnih uvjeta u Rogozničkom jezeru

Kraj rujna i početak listopada 2016. godine obilježile su srednje temperature zraka od 19 °C te učestale brzine vjetera do 30 km/h. Do velike promjene došlo je 05.10.2016. godine kada je srednja t_z u jednom danu pala za 5 °C te je zabilježena brzina vjetera od 48 km/h. Tako intenzivne i nagle promjene stanja u atmosferi izazvale su izmješavanje Rogozničkog jezera i pojavu holomiksije slično kao što je zabilježeno u listopadu 2011. (Ciglencečki i sur., 2015). Analiza trajektorija zračnih masa unazad pokazala je da su tijekom istraživanog razdoblja bile jednako zastupljene MAR i CONT zračne mase (od 29 sakupljenih uzoraka 14 je bilo MAR, 15 CONT). Koncentracije OC u uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ u dvotjednom razdoblju nakon izmješavanja jezera kretale su se od 1,19 do 1,68 $\mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednosti $1,45 \pm 0,18 \mu\text{g m}^{-3}$), a WSOC od 0,91 do 1,34 $\mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $1,13 \pm 0,18 \mu\text{g m}^{-3}$). Promatrajući cijelu jesen 2016., koncentracije OC bile su u rasponu od 0,89 do 4,17 $\mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednosti $1,93 \pm 0,18 \mu\text{g m}^{-3}$, N = 29), a WSOC od 0,91 do 2,73 $\mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje $1,36 \pm 0,49 \mu\text{g m}^{-3}$). Slika 41. prikazuje srednje masene koncentracije dominantnih iona za dvotjedno razdoblje nakon izmješavanja kao i srednje masene koncentracije za jesen 2016. godine, a na Slici 42. istaknute su koncentracije SO_4^{2-} u istom razdoblju.



Slika 41. Srednje masene koncentracije ± standardno odstupanje glavnih iona u uzorcima PM_{2,5} u dvotjednom razdoblju nakon izmješavanja vodenih slojeva i uspostavljanja holomiksičnih uvjeta u Rogozničkom jezeru te jeseni 2016. godine.



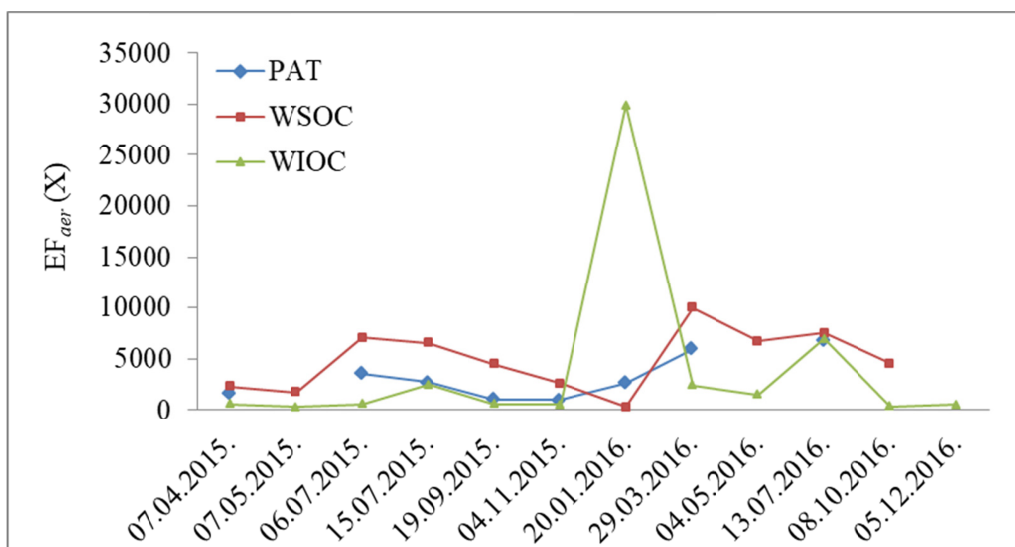
Slika 42. Masene koncentracije SO₄²⁻ u uzorcima PM_{2,5} nakon izmješavanja slojeva vodenog stupca u listopadu 2016. godine i uspostavljanja holomiksičnih uvjeta u vodenom stupcu Rogozničkog jezera.

4.3 Povezanost obogaćenja površinskog mikrosloja i PM_{2,5} organskom tvari

S ciljem procjene važnosti SML kao mogućeg izvora OT atmosferskog aerosola, promatran je faktor obogaćenja aerosola, EF_{aer} , za izabrane parametre (X) u oba istraživana sustava prema Jednadžbi 12 preuzetoj iz Raemdonck i sur., (1986):

$$EF_{aer}(X) = \frac{\gamma(X)_{aer} / \gamma(Na^+)_{aer}}{\gamma(X)_{SML} / \gamma(Na^+)_{SML}} \quad (12)$$

Pri tome je $\gamma(X)_{aer} / \gamma(Na^+)_{aer}$ omjer masenih koncentracija izabranog parametra X i Na⁺ u uzorcima PM_{2,5}, a $\gamma(X)_{SML} / \gamma(Na^+)_{SML}$ omjer masenih koncentracija izabranog parametra X i Na⁺ u uzorcima SML pri čemu su koncentracije Na⁺ izračunate iz vrijednosti saliniteta u SML uzorcima. Kao važne frakcije OT PM_{2,5} koje su se pratile u istraživanju obogaćenja aerosola, odabrane su WSOC, PAT i WIOC. Pritom je za računanje $EF_{aer}(WSOC)$ korištena vrijednost masenih koncentracija WSOC uzoraka PM_{2,5}, dok je za SML korištena vrijednost koncentracije DOC. Za računanje $EF_{aer}(PAT)$ korištene su masene koncentracije PAT u PM_{2,5} te PAT_{ot} SML uzoraka. Za određivanje $EF_{aer}(WIOC)$ korištena je vrijednost masene koncentracije WIOC u PM_{2,5} izračunata oduzimanjem koncentracije WSOC od koncentracije OC, dok je kao analogni parametar u SML korištena POC koncentracija. Obzirom na vremenske odmake uzorkovanja SML u odnosu na kontinuirano uzorkovanje PM_{2,5} u pojedinoj sezoni, u razmatranje su uzete 2-tjedne srednje vrijednosti masenih koncentracija istraživanih parametara uzoraka PM_{2,5} u odnosu na datume uzorkovanja uzoraka SML. Promjene EF_{aer} navedenih organskih sastavnica za istraživano razdoblje prikazane su na Slici 43.



Slika 43. Faktori obogaćenja aerosola (EF_{aer}) organskim ugljikom topljivim u vodi (WSOC), površinski aktivnim tvarima (PAT) i organskim ugljikom netopljivim u vodi (WSIC) u odnosu na površinski mikrosloj Rogozničkog jezera tijekom istraživanog razdoblja 2015. i 2016. godine.

$EF_{aer}(WSOC)$ i $EF_{aer}(PAT)$ su pratili sličan trend tijekom istraživanog razdoblja te imaju najviše vrijednosti u ljetu i proljeću te najmanje u zimi. $EF_{aer}(WIOC)$ karakteriziraju 3 maksimuma među kojima se kao najveći ističe onaj u zimi, nakon kojeg slijede 2 maksimuma u srpnju 2015. i srpnju 2016. godine. Izraziti $EF_{aer}(WIOC)$ odgovara minimalnoj vrijednosti $EF_{aer}(WSOC)$ za cijelo istraživano razdoblje.

U Tablici 19. prikazana je Pearsonova matrica korelacija obogaćenja mikrosloja Rogozničkog jezera i $PM_{2,5}$ odabranim organskim parametrima kao i dvotjednih srednjih vrijednosti abundancije fitoplanktona te maksimalnih brzina vjetera u odnosu na datume uzorkovanja SML. Ističe se statistički značajna izvrsna pozitivna korelacija ($r = 0,965$) između $EF(DOC)$ i $EF_{aer}(WIOC)$ te ostale statistički značajne vrlo dobre pozitivne korelacije između $EF_{aer}(PAT)$ i $EF_{aer}(WSOC)$ ($r = 0,734$), $EF(PAT)$ i abundancije fitoplanktona ($r = 0,705$), $EF(POC)$ i abundancije fitoplanktona ($r = 0,694$) te $EF(POC)$ i $EF(PAT)$ ($r = 0,642$). Statistički značajne dobre negativne korelacije uočene su između abundancije fitoplanktona i $EF_{aer}(WSOC)$ ($r = -0,667$) te između $EF(DOC)$ i $EF_{aer}(WSOC)$ ($r = -0,554$).

Tablica 19. Pearsonovi korelacijski koeficijenti (r) između abundancije fitoplanktona, maksimalnih brzina vjetra te faktora obogaćenja mikrosloja (EF) Rogozničkog jezera i aerosola (EF_{aer}) organskim parametrima tijekom 2015. i 2016. godine. Statistički značajni koeficijenti korelacije (r) označeni su crvenom bojom.

	EF(DOC)	EF(POC)	EF(PAT _{ot})	abundancija fitoplanktona	max brzina vjetra	EF_{aer} (PAT)	EF_{aer} (WSOC)	EF_{aer} (WIOC)
EF(DOC)	1							
EF(POC)	-0,231	1						
EF(PAT _{ot})	0,279	0,642	1					
abundancija fitoplanktona	0,281	0,694	0,705	1				
max brzina vjetra	-0,353	0,049	-0,112	0,026	1			
EF_{aer} (PAT)	-0,135	-0,387	-0,422	-0,352	0,064	1		
EF_{aer} (WSOC)	-0,554	-0,398	-0,413	-0,667	0,047	0,734	1	
EF_{aer} (WIOC)	0,965	-0,391	0,120	0,219	-0,249	0,077	-0,407	1

5 Rasprava

5.1 Promjenjivost biološkog i kemijskog sastava površinskih slojeva Rogozničkog jezera

Tijekom godine promjene intenziteta Sunčevog zagrijavanja i evaporacije te količine oborina faktori su koji dominantno utječu na promjenjivost temperature i saliniteta površinskih slojeva RJ. Jedini unos svježe vode u jezero vezan je uz oborine te su niske vrijednosti saliniteta, posebice u razdobljima jeseni, kasne zime i proljeća, posljedica dužih i intenzivnijih razdoblja kiša na istraživanom području (Tablica 3.). Upravo su kasna zima i rano proljeće sezone s najviše oborina na istraživanom području (Ciglenečki i sur., 2005; Cvitešić Kušan i sur., 2020). Promjene temperature površinskih slojeva pokazale su se visoko osjetljivima na okolišne promjene t_z što potvrđuje statistički značajna korelacija navedenih parametara (Tablica 3.). Tijekom ljeta visoke vrijednosti saliniteta površinskih slojeva posljedica su jačeg zagrijavanja, i posljedično isparavanja, kao i odsutnosti veće količine oborina u tom razdoblju. Dakle, dinamika fizikalno-kemijskih parametara površinskih slojeva jezera dominantno je uvjetovana varijabilnim vanjskim okolišnim uvjetima.

Dugogodišnja istraživanja Rogozničkog jezera ukazuju na stratifikaciju vodenog stupca tijekom većeg dijela godine pri čemu su koncentracije hranjivih soli u gornjim slojevima niže u odnosu na pridnene slojeve gdje se odvija njihova mikrobna regeneracija koja se smatra jednim od glavnih razloga eutrofikacije u jezeru (Ciglenečki i sur., 2005; Čanković i sur., 2019). Djelovanjem vanjskih meteoroloških čimbenika u kasnu jesen/početak zime obično dolazi do izmješavanja vodenog stupca pri čemu ohlađena površinska voda tone u dublje slojeve noseći sa sobom vodu obogaćenu kisikom. Posljedično, do površine stiže pridnena voda obogaćena hranjivim solima (i sumpornim vrstama) koje su osnova za razvoj fitoplanktonske zajednice i proizvodnju kisika. Srednje izmjerene koncentracije hranjivih soli u površinskim slojevima RJ tijekom 2015. i 2016. godine u skladu su s dugogodišnjim koncentracijama hranjivih soli u površinskom sloju jezera (Ciglenečki i sur., 2005; Žic i sur., 2013, Ciglenečki i sur., 2015, Malešević i sur., 2015). Srednja vrijednosti TIN u površinskim slojevima (SML + ULW) određena u ovom dvogodišnjem istraživanju iznosi $9,29 \mu\text{mol dm}^{-3}$ što je do 3 puta više od TIN vrijednosti ($\text{TIN} \approx 3 \mu\text{mol dm}^{-3}$) površinskih slojeva jezera izmjerenim u ljetnim mjesecima 2003. godine (Žic i sur., 2013) te očekivano niža od srednje vrijednosti cijelog vodenog stupca (23,17

$\mu\text{mol dm}^{-3}$) određene za razdoblje od 2000. do 2012. godine (Ciglenečki i sur., 2015). Srednja koncentracija PO_4^{3-} ($0,74 \mu\text{mol dm}^{-3}$) površinskih slojeva tijekom 2015. i 2016. godine u skladu je s vrijednostima izmjerenim u površinskom sloju u ljetu 2003. godine ($\approx 0,5 \mu\text{mol dm}^{-3}$) (Žic i sur., 2013) te je niža od srednje vrijednosti vodenog stupca ($2,42 \mu\text{mol dm}^{-3}$) u razdoblju od 2000. do 2012. godine (Ciglenečki i sur., 2015). Srednja vrijednost SiO_4^{4-} površinskog sloja izmjerena u ovom istraživanju od $15,77 \mu\text{mol dm}^{-3}$ niža je od vrijednosti izmjerenih na površini tijekom ljeta 2003. godine ($\approx 20 \mu\text{mol dm}^{-3}$) kao i od srednje vrijednosti zabilježene tijekom dvanaest godina istraživanja ($70,93 \mu\text{mol dm}^{-3}$) vodenog stupca RJ (Ciglenečki i sur., 2015). Srednja vrijednost TIN površinskih slojeva RJ tijekom istraživanog razdoblja (TIN = $9,29 \mu\text{mol dm}^{-3}$) značajno je viša od srednje vrijednosti TIN u vodenom stupcu otvorenog mora sjevernog Jadrana u razdoblju od 2002. do 2009. godine ($1,35 \mu\text{mol dm}^{-3}$) (Viličić i sur., 2009), ali je niža od vrijednosti izmjerene u Bokakotorskom zaljevu u kojem dominira antropogeni utjecaj ($17,70 \mu\text{mol dm}^{-3}$) (Bosak i sur., 2012). Srednje vrijednosti koncentracija PO_4^{3-} za istraživano razdoblje nešto su više u odnosu na PO_4^{3-} izmjerene u Bokakotorskom zaljevu ($0,36 \mu\text{mol dm}^{-3}$) (Bosak i sur. 2012) i u otvorenom moru sjevernog Jadrana ($0,04 \mu\text{mol dm}^{-3}$) u razdoblju od 2002. do 2007. godine (Viličić i sur., 2009). Srednja koncentracija SiO_4^{4-} površinskih slojeva izmjerena tijekom 2015. i 2016. godine značajno je viša od vrijednosti otvorenog dijela sjevernog Jadrana ($2,05 \mu\text{mol dm}^{-3}$) (Viličić i sur., 2009), ali dvostuko niža od srednje vrijednosti u Bokakotorskom zaljevu ($22,86 \mu\text{mol dm}^{-3}$) (Bosak i sur., 2012). Iz navedenog se može zaključiti kako je Rogozničko jezero relativno mali i stabilni eutrofni sustav s relativno višim koncentracijama hranjivih soli u odnosu na druge lokacije na Jadranskom moru. Iako suho i mokro taloženje iz atmosfere mogu doprinjeti povećanju koncentracija hranjivih soli u površinskim slojevima, najznačajniji izvor povećanih koncentracija hranjivih soli u istraživanim površinskim slojevima Rogozničkog jezera je najvjerojatnije donos hranjivih soli iz pridnenih slojeva jezera prilikom sezonskog miješanja vodenog stupca.

Sezonske promjenjivosti koncentracija hranjivih soli u površinskim slojevima jezera bile su posebno izražene za TIN, s visokim vrijednostima u razdoblju zime 2015. godine, odnosno kasne jeseni 2015./zime 2016. godine, a koje se snižavaju kroz razdoblja proljeća prema ljetu što govori o njihovoj potrošnji od strane fitoplanktona nakon razdoblja intenzivnog cvata zajednice. U razdoblju kasne zime/proljeća u površinskim vodama bogatim hranjivim solima uslijed porasta

intenziteta Sunčevog zračenja i t_z , dolazi do intenzivnog razvoja fitoplanktonske zajednice i proizvodnje O_2 .

Dugogodišnja istraživanja ukazala su da u gornjem sloju jezera (do dubine od 9 m, maksimum na 5 m) vladaju optimalni fizikalno-kemijski uvjeti za aktivan razvoj fitoplanktonske zajednice jezera (Ciglonečki i sur., 2005; Penezić i sur., 2010). U ovom su radu najviše vrijednosti abundancije fitoplanktonske zajednice zabilježene u travnju 2015. godine (do $2,05 \times 10^6$ stanica dm^{-3}) kada je dominirala *Thalassionema nitzschioides* Grun te krajem siječnja 2016. godine (do $1,03 \times 10^6$ stanica dm^{-3}) kada je dominirala *Pseudonitzschia delicatissima*. Maksimumima abundancije fitoplanktonske zajednice prethodile su visoke koncentracije svih hranjivih soli izmjerenih u kasnu jesen 2015./zimu 2016. godine u površinskim slojevima jezera. Općenito, nekoliko vrsta dijatomeja (*Thalassionema nitzschioides* Grun, *Pseudonitzschia delicatissima*; *Proboscia alata*) i Cryptophyte ističu se kao najzastupljenije identificirane vrste, odnosno taksoni u gornjem sloju RJ tijekom istraživanog razdoblja. Navedeno je u skladu s ranijim istraživanjima koja pokazuju zastupljenost malog broja fitoplanktonskih vrsta, odnosno taksona, ali s velikom abundancijom (Viličić i sur., 1997; Burić i sur., 2009; Malešević i sur., 2015; Ciglonečki i sur., 2015).

Razumijevanje dinamike promjena abundancije fitoplanktonske zajednice kao važnog izvora OT te promjenjivosti fizikalno-kemijskih i bioloških parametara poput temperature, saliniteta, koncentracije hranjivih soli od velike je važnosti za razumijevanje ciklusa OT u jezeru. Tijekom istraživanog razdoblja ističu se 2 maksimuma abundancije fitoplanktonske zajednice (u travnju 2015. i siječnju 2016. godine); u travnju 2015. dominirala je *Thalassionema nitzschioides* Grun, a u siječnju 2016. *Pseudonitzschia delicatissima*. U travnju 2015. izmjerena je očekivano visoka vrijednost masene koncentracije POC ($7,91 \text{ mg } dm^{-3}$) te je određen relativno visok udio POC u TOC (71 %) kao i najveći EF(POC). Takav trend porasta nije zabilježen u siječnju 2016. godine. Razlog tome može biti promjena u sastavu fitoplanktonske zajednice, odnosno u udjelu C u stanicama specifičnih vrsta koje su dominirale tijekom cvata 2015. i 2016. godine. Maksimumi EF(POC) zabilježeni u proljeće obje istraživane godine te u jesen 2015., odgovaraju razdobljima fitoplanktonskog cvata u Rogozničkom jezeru kao i Jadranu. Vrlo visoke POC vrijednosti u SML zabilježene u rujnu 2015. godine odgovaraju dominaciji dijatomeje *Proboscia alata*. Do razvoja fitoplanktona u rujnu 2015. moglo je doći zbog povećane koncentracije hranjivih soli u odnosu na ljeto koja u RJ može biti posljedica sezonskog izmješavanja vodenog

stupca ili taloženjem iz atmosfere putem oborina koje su bile karakteristične za tu sezonu. U obje godine u razdoblju nakon fitoplanktonskog cvata (svibanj 2015., studeni 2015. i ožujak 2016. godine), zamijećeni su izrazito visoki udjeli POC u TOC u SML što ukazuje da je obogaćenje mikrosloja OT najvjerojatnije posljedica i postupene akumulacije biogene OT iz podpovršinskih slojeva nakon intenzivne fitoplanktonske aktivnosti.

Biološka aktivnost jezera kao i vanjski čimbenici utječu na promjenjivost PAT u površinskim slojevima jezera (Frka, 2008; Frka i sur., 2009; Frka i sur., 2012; Marguš i sur., 2015; Orlović-Leko i sur., 2020). Općenito, koncentracije PAT u SML bile su više od istih izmjerenih u ULW ukazujući na akumulaciju PAT u međufaznom području mikrosloja kao posljedice fitoplanktonske produkcije OT, ali i mogućeg atmosferskog unosa mokrim taloženjem (Orlović-Leko i sur., 2020). Obogaćenje mikrosloja PAT može biti i posljedica transformacijskih procesa OT na granici faza voda-zrak. Visoke koncentracije PAT u SML ljeti mogu biti rezultat i intenzivnog djelovanja Sunčevog zračenja na OT akumuliranu u SML uslijed fotokemijskih transformacija koje utječu na promjene kemijskih i fiziklanih svojstava što može rezultirati porastom PAT frakcije u OT u SML (Ciuraru i sur., 2015).

Promatrajući rezultate, uočava se značajna razlika između relativno visokih koncentracija PAT u proljeće 2015. godine, za razliku od relativno niskih vrijednosti koncentracija izmjerenih u proljeće 2016. godine. Navedena razlika može biti posljedica prisutnosti različitog tipa površinski aktivnog materijala koji daje drugačiji adsorpcijski učinak na Hg elektrodi (Ćosović i Vojvodić, 1998; Ćosović i sur., 2010). Navedeno je posljedica elektrokemijskog učinka uslijed različite kinetike i slaganja molekula različitih masa, veličina, sadržaja funkcionalnih grupa, a time i različite površinske aktivnosti na površini hidrofobne Hg elektrode. Obzirom da je debljina adsorbiranog sloja na površini Hg elektrode obrnuto proporcionalna kapacitetnoj struji, polimerne molekule bolje adsorbabilnosti na Hg elektrodi rezultirat će većim sniženjem kapacitetne struje odnosno većom površinskom aktivnošću. Promjena udjela anionske frakcije PAT tijekom istraživanog razdoblja upućuje na različiti tip PAT prisutnih u prirodnim uzorcima, odnosno na prisutnost većeg udjela negativno nabijenih funkcionalnih skupina u površinski aktivnim molekulama čijim se protoniranjem (zakiseljavanjem do pH 2) poveća afinitet za adsorpciju na hidrofobnu površinu elektrode. Nadalje, izraženiji RSS pikovi u filtriranim uzorcima SML i ULW u odnosu na nefiltrirane, upućuje da značajan dio OT sa svojstvima površinske aktivnosti prisutan u čestičnoj frakciji inhibicijski djeluje na redukcijski val HgS.

Koncentracije RSS_t u površinskim slojevima RJ kretale su se u vrlo niskom nanomolarnom koncentracijskom području, na samoj granici detekcije i kvantifikacije elektrokemijskog određivanja što je u skladu s ranijim istraživanjima, koja posebno ističu milimolarne koncentracije RSS u donjem dijelu vodenog stupca RJ (Bura-Nakić i sur., 2009; Ciglencčki i sur., 1996; Ciglencčki i sur., 2015).

Promatrajući normaliziranu površinsku aktivnost na sadržaj DOC odnosno ovisnost PAT_{ot} o DOC, organska tvar istraživanih uzoraka se može grubo okarakterizirati kao hidrofobna, odnosno hidrofilna (Ćosović i Vojvodić, 1998). Općenito gledano, usporedba PAT_{ot} i DOC ovisnosti za SML i ULW upućuje na hidrofobniji tip OT u SML u odnosu na ULW. Naime, viši odnos PAT_{ot} prema DOC može ukazivati na hidrofobniji tip materijala sličan lipidima, dok niži omjer na prisutnost hidofilnijih materijala sličnijeg fulvičnoj tvari i polisaharidima (Plavšić i sur., 2007). Također, uočeno veće raspršenje rezultata ovisnosti PAT_{ot} o DOC u SML u odnosu na ULW može biti posljedica činjenice da SML predstavlja dinamičniji sustav na granici faza voda-zrak zbog čega je podložniji i vanjskim okolišnim čimbenicima poput fotokemijskih reakcija, taloženjem materijala iz atmosfere i utjecaju meteoroloških čimbenika koji mogu mijenjati svojstva prisutnih PAT. Za razliku od SML, ULW je pod većim utjecajem biogeokemijskih procesa u vodenom stupcu.

5.2 Učinci meteorologije i kretanja zračnih masa na masenu koncentraciju PM_{2,5} istraživanog područja srednjeg Jadrana

Najviše masene koncentracije PM_{2,5} izmjerene su u ljetnom razdoblju što je očekivano zbog pojačane fotokemijske aktivnosti u atmosferi te većeg utjecaja daljinskog transporta tijekom suhih i sunčanih dana u ljetnom razdoblju. Povišene masene koncentracije PM_{2,5} tijekom ljeta tipične su za cijelu mediteransku regiju, izuzev velikih gradova na obali u kojima tijekom cijele godine postoji antropogeni doprinos povećanju masenih koncentracija PM (npr. Luria i sur., 1996; Erduran i Tuncel, 2001; Koçak i sur., 2004, 2007). Prosječne masene koncentracije PM_{2,5} dobivene na istraživanom području srednjeg Jadrana su u dobrom slaganju s vrijednostima i rasponima utvrđenim u nekoliko ruralnih lokacija u Portugalu (5,6–17,8 $\mu\text{g m}^{-3}$) (Freitas i sur., 2005) te na periferiji Lisabona (2,4–30,0 $\mu\text{g m}^{-3}$) (Almeida i sur., 2006). Nadalje, usporediva vrijednost od 12,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ zabilježena je u regionalnoj pozadinskoj lokaciji na području zapadnog Mediterana u razdoblju od 2002. do 2010. godine (Cusack i sur., 2012) dok je prosječna godišnja

koncentracija PM_1 od $10 \mu\text{g m}^{-3}$ zabilježena na istočnom Mediteranu u dijelu atmosfere koji je pod utjecajem mora (Bougiatioti i sur., 2013). Suprotno tome, viša koncentracija $PM_{2,5}$ izmjerena je u naseljenim područjima nekoliko europskih regija: na periferiji većih gradova ($19 \pm 9 \mu\text{g m}^{-3}$) (Perrone i sur., 2011), urbana područja Italije ($34,5 \pm 19,4 \mu\text{g m}^{-3}$) (Daher i sur., 2012) te ruralne lokacije na Kreti ($23,5 \pm 5,8 \mu\text{g m}^{-3}$) (Kopanakis i sur., 2012). Više prosječne godišnje vrijednosti od $25 \pm 8 \mu\text{g m}^{-3}$ zabilježene su na obalnom području južne Italije, daleko od velikih izvora lokalnog onečišćenja, ali u desegu povremenih donosa Saharske prašine koja također ima značajan utjecaj na količinu i sastav aerosola na Mediteranu te južnoj i jugoistočnoj Europi (Perrone i sur., 2013; Orlović-Leko i sur., 2020). Više prosječne vrijednosti od $25,4 \pm 16,5 \mu\text{g m}^{-3}$ zabilježene su također na Kreti u razdoblju od listopada 2004. do veljače 2009. godine (Lazaridis i sur., 2008) kao i Marseilleu u Francuskoj ($17 \mu\text{g m}^{-3}$) i Genoa u Italiji ($14 \mu\text{g m}^{-3}$) (Salameh i sur., 2015).

Morske zračne mase značajnije su utjecale na istraživano područje, ali s manjim doprinosom tijekom jeseni i zime (prosječno 50 % tijekom jeseni i 55 % tijekom zime 2016. godine) u usporedbi s proljećem (proljeće 2015.: 72 %; proljeće 2016.: 64 %) i ljetom (ljetu 2015.: 67 % i ljetu 2016.: 64 %). To je posljedica djelovanja dominantnih vjetrova koji pušu na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom godine: od listopada do ožujka (u hladnijim mjesecima) dominiraju sjeverni vjetrovi. Dolaskom toplijih razdoblja dominira jugozapadnjak, posebice tijekom ljeta. Utjecaj daljinskog prijenosa aerosola na koncentraciju $PM_{2,5}$ bio je najznačajniji kada je istraživano područje bilo pod utjecajem kontinentalnih zračnih masa iz sjevernog sektora.

Uz različiti utjecaj morskih i kontinentalnih zračnih masa, na vremensku promjenjivost PM koncentracije tijekom godine utječu i ostali meteorološki parametri poput t_z , količine oborina i brzine vjetra. Tijekom istraživanog razdoblja je uočena statistički značajna slaba pozitivna korelacija između koncentracije $PM_{2,5}$ i t_z ($r = 0,377$, $p < 0,01$, $N = 137$). Općenito značajne pozitivne korelacije između t_z i koncentracije čestica, mogu ukazivati na pojačani utjecaj fotokemijskog procesiranja i posljedičnog formiranja sekundarnog aerosola tijekom ljeta što rezultira višim koncentracijama PM. Više koncentracije $PM_{2,5}$ ljeti mogu biti i posljedica dužeg vremena zadržavanja čestica u atmosferi zbog izostanka oborina i uklanjanja aerosola mokrim taloženjem što dovodi do dužeg izlaganja aerosola reakcijama atmosferskog procesiranja. Naime, više masene koncentracije $PM_{2,5}$ su u slaboj negativnoj korelaciji s količinom oborina ($r = -$

0,342, $p < 0,05$, $N = 51$). Tako su tijekom kišne jeseni 2015. godine, zabilježene relativno niske vrijednosti koncentracija $PM_{2,5}$. Nadalje, češće i intenzivnije oborine tijekom proljeća 2016. godine bi unatoč višim t_z , također mogle biti uzrok nižim koncentracijama $PM_{2,5}$ u usporedbi s proljećem 2015. godine. Također, vrlo slaba negativna korelacija između brzine vjetra i $PM_{2,5}$ koncentracija ($r = -0,284$, $p < 0,01$, $N = 143$) ukazuje na jače raspršenje aerosola s povećanjem brzine vjetra na istraživanom području srednjeg Jadrana što je tipično i za urbana područja u usporedbi s područjima otvorenih oceana odnosno čiste morske atmosfere (O'Dowd i Hoffmann, 2005; Vardoulakis i Kassomenos, 2008).

5.3 Raspodjela i moguće porijeklo ionskih sastavnica $PM_{2,5}$ na istraživanom području srednjeg Jadrana

Kako bi se istražila promjenjivost kemijskog sastava aerosola te njihovi potencijalni izvori, analiziran je kemijski sastav WSIC te su rezultati komentirani na temelju sezonalnosti, intenzivnih emisija i porijekla zračnih masa.

Najzastupljenija vrsta među WSIC je SO_4^{2-} nakon kojeg slijede Na^+ , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ te anioni karboksilnih kiselina (dalje u tekstu: organske kiseline) ukazujući da sekundarni anorganski ioni i morske soli predstavljaju značajan udio u ukupnoj masi $PM_{2,5}$ na istraživanom području srednjeg Jadrana (Tablica 11.). Naime, u atmosferi obalnih područja zastupljene su kemijske vrste koje su sastavni dio morskih soli, a među kojima dominiraju Na^+ i Cl^- (Seinfeld i Pandis, 2006; Posfai i Buseck, 2010; Adachi i Buseck, 2015). Čestice morskih soli čine značajan udio u masi $PM_{2,5}$ na lokacijama u blizini mora, a udaljavanjem od obale njihov udio u ukupnoj masi $PM_{2,5}$ se smanjuje (Chow i sur., 1996; Manders i sur., 2009; Tsai i sur., 2011; Park i sur., 2016). Očekuje se da u morskom okolišu, turbulentniji vremenski uvjeti tijekom prijelaznih zimskih i proljetnih razdoblja povećavaju primarnu emisiju lebdećih čestica morskog porijekla u odnosu na ljeto tijekom kojeg je brzina vjetra znatno slabija, a površina mora mirnija. Unatoč tome, nije pronađena statistički značajnija korelacija između morskih soli čija je srednja vrijednost doprinosa WSIC \pm standardno odstupanje bila $50 \pm 20 \%$, a $PM_{2,5}$ $40 \pm 20 \%$ i prosječne brzine vjetra, iako je najveći doprinos morskih soli u WSIC zabilježen tijekom proljeća 2016. godine (sezonska srednja vrijednost 56%) i zime 2016. godine (sezonska srednja vrijednost 55%) kada je zabilježena maksimalna prosječna brzina vjetra.

U rezultatima analize ionskog sastava ističe se SO_4^{2-} čineći 28 % ukupne mase $\text{PM}_{2,5}$, odnosno 37 % WSIC frakcije. Prema tome, SO_4^{2-} je najzastupljeniji anion u $\text{PM}_{2,5}$ na istraživanom području srednjeg Jadrana s minimalnim vrijednostima u zimi, a maksimalnim tijekom ljeta (Tablica 11.). Srednja vrijednost koncentracija $\text{SO}_4^{2-} \pm$ standardno odstupanje tijekom cijelog istraživanog razdoblja od $2,79 \pm 1,66 \mu\text{g m}^{-3}$ slična je koncentracijama SO_4^{2-} na nekim drugim lokacijama na području Mediterana (Koçak i sur. 2004; Bougiatioti i sur. 2013). Promjenjivost koncentracija SO_4^{2-} pripisuje se promjenjivostima nssSO_4^{2-} obzirom da ssSO_4^{2-} prosječno doprinosi svega 19 % u ukupnom SO_4^{2-} . Srednja vrijednost doprinosa nssSO_4^{2-} ukupnom SO_4^{2-} (79 %) bila je nešto niža od one izmjerene u Finokalia na Kreti, gdje je nssSO_4^{2-} iznosio čak 95 % ukupno izmjerenog SO_4^{2-} (Mihalopoulos i sur., 1997). Srednja vrijednost koncentracije nssSO_4^{2-} tijekom istraživnog razdoblja iznosila je $2,36 \pm 1,59 \mu\text{g m}^{-3}$ što je u dobrom slaganju s godišnjim prosjekom nssSO_4^{2-} u nekoliko mediteranskih gradova ($2,2\text{--}3,9 \mu\text{g m}^{-3}$) (Salameh i sur., 2015). Nadalje, dobivene koncentracije na istraživanom području srednjeg Jadrana znatno su više u odnosu na otvoreno more (Savoie i Prospero, 1989), na temelju čega se može pretpostaviti da se istraživani aerosol sastoji od nssSO_4^{2-} koji mogu biti i antropogenog i biogenog porijekla. Naime, pretpostavlja se kako iznad otvorenog oceana, MS^- i glavina nssSO_4^{2-} potječe od biogenih fitoplanktonskih emisija DMS, odnosno od njegovih oksidacijskih produkata u troposferi (Andreae i sur., 1985; Charlson i sur., 1987; Stefels i sur., 2007). Doprinos bio- nssSO_4^{2-} ukupnim nssSO_4^{2-} procijenjen je kao produkt koncentracije MS^- i asimptotske vrijednosti dobivene na temelju eksperimentalno dobivenih podataka predstavlja omjer $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ koji potječe direktno od DMS i specifičan je za istraživano područje (Udisti i sur. 2012; Udisti i sur. 2016; Park i sur. 2017). Slijedeći opisani asimptotski pristup, dobiveni $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ u ovom istraživanju iznosio je 10, prema čemu je srednja koncentracija bio- nssSO_4^{2-} za uzorke sakupljene na istraživanom području srednjeg Jadrana procijenjena na $0,61 \pm 0,41 \mu\text{g m}^{-3}$. Obzirom da istraživano područje ne pripada u područja čiste morske atmosfere za pretpostaviti je da je na istraživanom obalnom području prisutna određena pozadinska razina ant- nssSO_4^{2-} , koja je zasigurno mogla utjecati na asimptotsku vrijednost zbog čega se dobivene koncentracije bio- nssSO_4^{2-} mogu smatrati i precijenjenima. Mogućnost da se asimptotskim pristupom koncentracija bio- nssSO_4^{2-} može precijeniti za čak do 50 % potvrđena je u radu Park i sur. (2017) usporedbom s metodama koje se temelje na stabilnim S izotopima. Nedavni rezultati dobiveni modeliranjem pokazali su da višefazna oksidacija DMS rezultira jednakim količinama

MS^- i SO_4^{2-} (Hoffmann i sur., 2016). Prema tome pristupu, koncentracije bio-nss SO_4^{2-} na istraživanom području srednjeg Jadrana kretale bi se u rasponu od 0 do $0,19 \mu\text{g m}^{-3}$ (srednja vrijednosti $0,06 \pm 0,04 \mu\text{g m}^{-3}$). Usporedbom rezultata različitih pristupa procjeni bio-, odnosno ant-nss SO_4^{2-} , vidljivo je da su koncentracije bio-nss SO_4^{2-} dobivene modeliranjem čak za red veličine niže od vrijednosti dobivenih asimptotskim pristupom. Neovisno o odabranom pristupu, srednji doprinos bio-nss SO_4^{2-} ukupnim nss SO_4^{2-} dominira u proljeće i u ljeto kada su na istraživanom području učestaliji doprinosi morskih zračnih masa s juga. To je u dobrom slaganju s povećanom fitoplanktonskom primarnom produkcijom koja se na području srednjeg Jadrana, kao i samog jezera, javlja u proljeće zbog optimalnih uvjeta poput dovoljne količine Sunčeve svjetlosti i dostupnih hranjivih soli te optimalne temperature morske površine (Ciglencečki i sur., 2005; Marić i sur., 2012). Uz znatno manje uklanjanje PM procesom mokog taloženja tijekom ljeta, fotokemijsko procesiranje bi također moglo utjecati na intenzivnije formiranje sekundarnih nss SO_4^{2-} mehanizmom oksidacije pomoću OH radikala. Važno je uočiti da ant-nss SO_4^{2-} u pravilu dominiraju nss SO_4^{2-} frakcijom, posebice u uzorcima koji su pod ujecajem kontinentalnih zračnih masa iz područja Europe, koji tijekom zime imaju najveći utjecaj na istraživano područje srednjeg Jadrana.

Prosječna masena koncentracija NO_3^- određena na istraživanom području srednjeg Jadrana iznosila je $0,48 \pm 0,54 \mu\text{g m}^{-3}$, što je nešto niže u usporedbi s prosječnom vrijednošću od $0,98 \mu\text{g m}^{-3}$ dobivenom tijekom trogodišnjeg uzorkovanja u Finokalia, Kreta (Bougiatioti i sur., 2013). Izmjerene masene koncentracije NO_3^- bile su otprilike 5–10 puta niže od izmjerenih vrijednosti SO_4^{2-} ukazujući da glavnina sekundarnog aerosola potječe iz izvora koji dominantno emitiraju S u odnosu na N. Također omjer srednjih vrijednosti koncentracija NO_3^- i SO_4^{2-} tijekom cijelog istraživnog razdoblja iznosi 0,17 koji može biti indikator zastupljenosti stacionarnih, odnosno mobilnih izvora. Analiza po sezonama otkriva minimalni doprinos NO_3^- u WSIC ljeti, a maksimalni zimi što se može pripisati znatnom antropogenom utjecaju zimi. Dobra korelacija između NO_3^- i nss- SO_4^{2-} uočena je samo zimi ukazujući na zajedničko antropogeno porijeklo promatranih sastavnica u zimi. U odnosu na ljeto, zimi su očekivano prisutne više koncentracije NO_3^- zbog viših koncentracija NO_x prekursora koji nastaju kao posljedica grijanja kućanstva. Unatoč tome, poznato je da dnevne t_z iznad 20°C pogoduju procesu isparavanja NH_4NO_3 iz aerosola u atmosferi, ali i s filtra tijekom uzorkovanja (Sharma i sur., 2007; Malaguti i sur., 2015), što može objasniti veću zastupljenost NO_3^- tijekom zime u odnosu na toplije sezone.

Podjednak doprinos NO_3^- u uzorcima pod utjecajem kontinentalnih i morskih zračnih masa ukazuje da i lokalne emisije poput cestovnog i morskog prometa, poljoprivrednih aktivnosti i izgaranja biomase mogu sudjelovati u održavanju konstantne razine NO_3^- tijekom cijele godine na području srednjeg Jadrana.

Prosječne koncentracije NH_4^+ tijekom istraživanog razdoblja ($0,44 \pm 0,49 \mu\text{g m}^{-3}$) niže su u odnosu na vrijednosti izmjerene na obalnim područjima istočnog Mediterana (Koçak i sur. 2007; Bougiatioti i sur. 2013). NH_4^+ kao glavni neutralizirajući kation atmosferskih kiselina ima važnu ulogu u formiranju sekundarnog aerosola, a krajnji oblik nastale soli ovisi o vrsti kiseline, t_z i relativnoj vlažnosti zraka. Smatra se da je čestični NH_4^+ jedna od glavnih komponenti regionalnih onečišćenja zraka te da ima utjecaj na vidljivost u zraku te na taloženje kiselih iona (Sheppard i sur., 2011; Xu i sur., 2012; Wang i sur., 2015). Statistički značajna korelacija s SO_4^{2-} ukazuje na njihovo zajedničko sekundarno porijeklo. Analizom koncentracije NH_4^+ u sakupljenim uzorcima na temelju putanja zračnih masa unazad nije uočena razlika između uzoraka pod utjecajem kontinentalnih i morskih zračnih masa te se smatra da na njegovu koncentraciju na istraživanom području srednjeg Jadrana jednako utječu i daleki i lokalni izvori.

Rasponi masenih koncentracija oksalata, posebice tijekom ljetnih mjeseci (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje za ljeto 2015. godine je $0,61 \pm 0,20 \mu\text{g m}^{-3}$; za ljeto 2016. godine je $0,44 \pm 0,14 \mu\text{g m}^{-3}$) su u dobrom slaganju s rezultatima dobivenih tijekom istraživanja na Kreti (Bardouki i sur., 2003). Te vrijednosti su među najvišim zapaženim u ruralnim i urbanim područjima (Kawamura i Ikushima, 1993). Ljetne mjesece na Mediteranu karakterizira intenzivno Sunčevo zračenje i visoke razine O_3 (Kouvarakis i sur., 2002) što može doprinijeti visokim koncentracijama oksalata na istraživanom području ukazujući na značajan utjecaj fotokemije na sastav aerosola. Oksalna kiselina je jedna od dikarboksilnih kiselina koja čini i do 50 % svih dikarboksilnih kiselina u atmosferi iznad oceana (Martinelango i sur., 2007). Smatra se da emisije DMS, etana, izoprena te ostalih biogenih prekursora iz mora te njihova fotokemijska transformacija u tekućoj fazi atmosferske vode rezultira formiranjem oksalata u morskoj atmosferi (Kawamura i Sakaguchi, 1999; Kawamura i Bikkina, 2016;). S druge strane, česta statistički značajna korelacija između oksalata te sulfata i nitrata ukazuje na mogućnost i njegovog antropogenog porijekla (Norton i sur., 1983).

Metansulfonska kiselina kao protonirana forma MS^- predstavlja oksidacijski produkt DMS, a time i vrlo važnu sastavnicu biogenih morskih aerosola. Najzastupljenija je u $\text{PM}_{2,5}$ u

proljeće i u ljetu (Sciare i sur., 2009) te je i na istraživanom području srednjeg Jadrana uočena njezina sezonska promjenjivost u $PM_{2,5}$. Viši doprinosi MS^- u $PM_{2,5}$ zamijećeni su pod utjecajem zračnih masa s mora u proljeće te se mogu pripisati povećanoj aktivnosti fitoplanktona u tom razdoblju kako je prije opisano. Ostale monokarboksilne kiseline poput formatne i acetatne kiseline izmjerene su u različitim rasponima koncentracija ovisno o tipovima okoliša (urbanim i ruralnim). Njihovi izvori su još uvijek nedovoljno istraženi, ali se pretpostavlja da mogu potjecati od sagorijevanja biomase i foslinih goriva, raspršenih kapljica morske površine, prometa te industrijskih emisija, kao i biti produkt fotokemijske oksidacije biogenih i antropogenih prekursora (Kawamura i Sakaguchi, 1999; Kawamura i Bikkina 2016).

Kalij koji potječe od morskih soli (eng. *sea salt*, ssK^+) predstavlja svega 2 % ukupnog K^+ , što ukazuje da gotovo sav K^+ na istraživanom području srednjeg Jadrana može potjecati od ostalih izvora kao što su sagorijevanje biomase i spaljivanje otpada (Andreae, 1983; Watson i sur., 2001; Schauer i sur., 2002; Li i sur., 2003; Wang i sur., 2014).

5.3.1 Kiselost aerosola i osiromašenje Cl⁻

Najkiselije komponente atmosferskih lebdećih čestica su H_2SO_4 i HNO_3 koje potječu iz antropogenih izvora. Za razliku od nehlapljive H_2SO_4 , HNO_3 brzo isparava iz čestične faze ako ne dođe do njezine neutralizacije na pH ispod njezine konstante disocijacije. Količina kiselih sulfata i neutralizirajućeg amonijaka u atmosferi je od ključne važnosti za pretvorbu dušikovih spojeva iz plinovitog stanja u čestični NO_3^- (Seinfeld i Pandis, 2006). U ovom je radu zbroj izmjerenih koncentracija $nssSO_4^{2-}$ i NO_3^- izvrsno korelirala s NH_4^+ ($r = 0,914$, $p < 0,05$, $N = 119$). Nagib regresijskog pravca ovisnosti zbroja masenih koncentracija $nssSO_4^{2-}$ i NO_3^- o masenoj koncentraciji NH_4^+ veći od 1, ukazuje da sustav čestica nije potpuno neutraliziran zbog suviška $nssSO_4^{2-}$ i NO_3^- . U nekoliko uzoraka iz proljeća i ljeta 2015. godine, izmjerena je veća koncentracija NH_4^+ koja je vjerojatno posljedica povećanih lokalnih emisija NH_4^+ uslijed poljoprivrednih aktivnosti ili intenzivnijih događaja sagorijevanja biomase. Specifični molarni omjer $NH_4^+/nssSO_4^{2-} > 1,2$ opaženog u travnju, svibnju i srpnju 2015. godine, također je zabilježen tijekom travnja, svibnja i kolovoza u obalnom području okolice Aveira u Portugalu (Alves i sur., 2007).

Zbog NH_4^+ -limitirajućih uvjeta tijekom istraživanog razdoblja, nije bila moguća potpuna neutralizacija HNO_3 amonijakom i formiranje NH_4NO_3 . Nadalje, statistički značajna dobra

korelacija između NH_4^+ i NO_3^- je jedino vidljiva zimi 2016. godine ($r = 0,671$, $p < 0,05$, $N = 29$). Kako je ravnotežna konstanta disocijacije NH_4NO_3 osjetljiva na temperaturu i vlažnost, više NH_4NO_3 (iz iste količine para amonijaka i dušične kiseline) se moglo stvoriti pri niskim temperaturama i u uvjetima visoke relativne vlažnosti tijekom zime 2016. godine.

Istraživane lebdeće čestice bile su kisele prirode, a kiselost procijenjena računanjem omjera molarnih koncentracija glavnih kationa i aniona rasla je u nizu: ljeta 2015 (0,77) < proljeće 2015 (0,69) < ljeta 2016 (0,54) < proljeće 2016 (0,40) < zima 2016. godine (0,21). Najkiseliji su bili zimski uzorci što ukazuje na povećane antropogene izvore tijekom te sezone. To je također u dobrom slaganju s analizom zračnih masa na temelju koje je uočen veći doprinos onečišćenijih, kontinentalnih zračnih masa tijekom zime u odnosu na proljeće i ljeta.

U aerosolu obalnog područja nerijetko se javlja djelomičan deficit Cl^- kao posljedica kemijskih reakcija morskih soli i kiselih komponenti atmosferskih aerosola. Takve kemijske reakcije mogu rezultirati stvaranjem hlapljivog HCl te posljedično manjkom Cl^- u česticama aerosola. Deficit Cl^- u morskim aerosolima uočen je na mnogim obalnim lokacijama Mediterana (npr. Mihalopoulos i sur., 1997; Athanasopoulou i sur., 2015; Malaguti i sur., 2015). U onečišćenim područjima koje karakterizira velika koncentracija prekursora jakih kiselina (H_2SO_4 i HNO_3) odvija se jednostavna zamjena iona koja je vrlo vjerojatno odgovorna za većinu deficita Cl^- ukoliko za to postoji dovoljno vremena. U sakupljenim uzorcima odnos između Na^+ i Cl^- nije statistički značajan. Osim toga, maseni omjer Cl^-/Na^+ (srednja vrijednost omjera iznosi 0,50) je niži od istog u morskoj vodi (0,81), što ukazuje na značajan manjak Cl^- u proučavanim uzorcima aerosola. Izračunati deficit Cl^- (Jednadžba 7) na istraživanom području srednjeg Jadrana kretao se u rasponu 27–93 % (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje 72 ± 12 %). Viši deficit Cl^- tijekom ljeta u odnosu na zimu, može se objasniti višim sadržajem glavnih kiselih komponenti poput nssSO_4^{2-} , NO_3^- i organskih kiselina. Unatoč niskoj koncentraciji kiselih vrsta tijekom zime, aerosol je bio najkiseliji upravo tijekom te sezone kada bi najniži izračunati Cl^- deficit mogao biti posljedica kratkog vremena zadržavanja čestica u zraku te nedostatka vremena za efikasne kemijske reakcije koje rezultiraju deficitom Cl^- .

Ukupni nssSO_4^{2-} je kisela vrsta odgovorna za najveći doprinos učinku deficita Cl^- tijekom svih istraživanih sezona (prosječno 72 ± 36 %) u finim česticama aerosola na istraživanom području. Nakon što se dio nssSO_4^{2-} neutralizira s NH_4^+ , doprinos ostataka nssSO_4^{2-} , ex-nssSO_4^{2-} , deficitu Cl^- pada na 38 %. Pretpostavljajući gornju granicu koncentracije bio- nssSO_4^{2-} dobivenu

asimptotskim pristupom prema Park i sur., (2017), bio-nssSO₄²⁻ bi mogao doprinijeti deficitu Cl⁻ do 16 %, s maksimumom od 23 % tijekom proljeća. Općenito, u atmosferi srednjeg Jadrana, reakcija morskih soli s H₂SO₄ predstavlja glavni put uklanjanja sulfata iz atmosfere te redukcije kiselosti aerosola (Cvitešić Kušan i sur., 2020).

Kemijska reakcija između čestica morskih soli i HNO₃ koja ima za posljedicu deficit Cl⁻ je također česta (Wu i Okada, 1994; Hsu i sur., 2007; Quinn i Bates, 2005;). Međutim, zbog nižih koncentracija NO₃⁻ u aerosolu srednjeg Jadrana, u odnosu na reakciju morskih soli i HNO₃ favorizirana je reakcija zamjene između H₂SO₄ i NaCl čime nastaju Na₂SO₄ i HCl.

Izračunati omjer (Cl⁻ + NO₃⁻)/Na⁺ prosječno je iznosio 0,4, potvrđujući zanemariv doprinos HNO₃ u reakcijama s česticama morskih soli. Ipak, uzimajući u obzir teorijski manju koncentraciju nssSO₄²⁻ dostupnih nakon neutralizacije s NH₄⁺, uloga HNO₃ bi mogla biti značajnija u učinku deficita Cl⁻ tijekom zime i proljeća (Slika 28.c).

Maksimalni doprinos MS⁻ učinku deficita Cl⁻ (u odnosu na ukupni doprinos organskih kiselina) bio je 20 % u proljeće što je povezano s pojačanom fitoplanktonskom aktivnošću i emisijom DMS. S druge strane, u odnosu na organske kiseline, oksalat je najviše doprinosio deficitu Cl⁻ (srednja vrijednost 62±11 %), postižući maksimum u ljeti. Treba naglasiti da formiranje i precipitacija organskih soli u finim lebdećim česticama morskog aerosola može mijenjati sastav atmosferskog aerosola te inhibirati kiselinama katalizirane reakcije te formiranje sekundarnog organskog aerosola. Promjenom kemijskog sastava aerosola, mijenjaju se i fizikalno-kemijska svojstva te njihova mogućnost sudjelovanja u atmosferskim procesima nastanka oblaka, odnosno djelovanja kao CCN. Zbog velike zastupljenosti morskih soli i SOA, reakcije zamjene aniona kiselina mogu imati značajan utjecaj na klimu obalnih područja gdje morski aerosol kemijski reagira s aerosolom antropogenog i/ili biogenog porijekla s kontinenta. Ako se pretpostavi da su na istraživanom području svi dostupni NO₃⁻, nssSO₄²⁻ i organske kiseline doprinosili deficitu Cl⁻ (čak i bez uzimanja u obzir neutralizaciju s ostalim nss-kationima), doprinos kiselina mogao bi objasniti potpuni deficit Cl⁻ samo u ljetu te do 80 % u proljeće i u zimi. To pored analize putanja zraka također ukazuje da je istraživano obalno područje srednjeg Jadrana pod kombiniranim utjecajem različitih tipova zračnih masa tijekom godine te da su se uz reakcije zamjene kiselih iona vjerojatno odvijale i fotokemijske reakcije s O₃ ili NO (Behnke i Zetzsch, 1990) koje bi također mogle biti uzrok tako visokog stupnja uočenog deficita Cl⁻.

5.4 Utjecaj intenzivnih emisija na kemijski sastav aerosola

Postoji velik broj studija utjecaja sagorijevanja biomase na masu i kemijski sastav ambijentalnog aerosola (Jaffe i sur., 2008; Engling i sur., 2009; Chuang i sur., 2013). Uočene su i različite regionalne karakteristike dima nastalog gorenjem biomase, s pretpostavkom da lokalne emisije iz ovog izvora imaju važnu ulogu u kemiji aerosola. Rezultati jasno pokazuju da je razdoblje intenzivnih požara na otvorenim područjima u ljetu 2015. godine karakterizirano povećanom koncentracijom $PM_{2.5}$ (srednja vrijednost $12,7 \mu\text{g m}^{-3}$ na $24,2 \mu\text{g m}^{-3}$) i povećanjem prosječnih koncentracija SO_4^{2-} , NH_4^+ i K^+ u usporedbi s uzorcima koji nisu bili pod utjecajem intenzivnih požara u istoj sezoni (Slika 23. i Tablica 11.) (Cvitešić Kušan i sur., 2020). Kako nije bilo značajne promjene u koncentracijama NO_3^- , može se pretpostaviti da su čestice nastale sagorijevanjem biomase bile vrlo vjerojatno izložene višoj koncentraciji H_2SO_4 u odnosu na HNO_3 . Takve čestice koje vjerojatno su prvo bile u obliku KCl (Posfai i sur., 2003; Jing i sur., 2017), su zbog velike količine H_2SO_4 sudjelovale u reakcijama H_2SO_4+KCl . Prema vrijednosti molarnog omjera $NH_4^+/nssSO_4^{2-}$ koja je prosječno iznosila 1,5, sav NH_4^+ reagirao je s $nssSO_4^{2-}$ reakcijom neutralizacije te se pretpostavlja da je $(NH_4)HSO_4$ glavna forma nastala procesom neutralizacije. Molarni omjer $(nssSO_4^{2-}+NO_3^-)/NH_4^+$ koji iznosi 0,7 ukazuje da nije bilo viška za neutralizaciju s NO_3^- . Malom porastu deficita Cl^- (s 82 % na 88 %) idu u prilog studije koje su pokazale da Cl^- efikasnije podliježe procesu deficita Cl^- u oblaku dima koji je nastao kao posljedica požara na otvorenom prostoru (Zauscher i sur., 2013; Maudlin i sur., 2015; Brown i sur., 2017). Polazeći od pretpostavke da je sav dostupan $nssSO_4^{2-}$ sudjelovao u reakcijama koje rezultiraju deficitom Cl^- , njegov doprinos bi mogao objasniti cijelokupni gubitak Cl^- tijekom razdoblja intenzivnih požara na otvorenom području u ljetu 2015. godine. Nakon neutralizacije $nssSO_4^{2-}$ s NH_4^+ , prosječni doprinos $ex-nssSO_4^{2-}$ ponovno je pao na 38 % što ostavlja otvorenu mogućnost uloge i drugih kiselih komponenti i/ili u deficitu Cl^- . Dobiveni rezultati u ovome radu ukazuju da intenzivni lokalni i/ili regionalni otvoreni šumski požari mogu predstavljati značajne antropogene emisije koje imaju potencijal značajno utjecati na koncentracije, kemijski sastav i svojstva atmosferskog aerosola istraživanog područja. Pritom treba naglasiti da je tijekom ljetnog razdoblja, upravo područje srednjeg Jadrana trajno izloženo visokim do vrlo visokim rizicima od požara te ima dugu povijest ekstremnih šumskih požara.

Na sastav aerosola srednjeg Jadrana istražen je mogući utjecaj intenzivne emisije S spojeva kao posljedica naglog izmješavanja Rogozničkog jezera koje se dogodio u jesen 2016. godine.

Holomiksija unutar vodenog stupca jezera početkom listopada 2016. godine snažno je utjecala na kemijski i biokemijski sastav jezera. Neposredno nakon holomiksije, u površinskim slojevima zabilježen je izrazito visok salinitet te maksimalne koncentracije hranjivih soli. Naime, koncentracije NH_4^+ i SiO_4^{4-} u SML bile su četverostruko više od najviše vrijednosti koncentracije NH_4^+ u studenom 2015, odnosno dvostruko više od koncentracija SiO_4^{4-} u travnju 2015. godine. U isto vrijeme u površinskom sloju zabilježene su mikromolarne koncentracije slobodnog S^{2-} te elementarnog S (Čanković i sur., 2020).

Mogućnost prijenosa S spojeva iz jezera u atmosferu tijekom holomiksije Rogozničkog jezera praćena je kroz koncentracije RSS u aerosolu. Naime, povišene koncentracije RSS organskog i anorganskog tipa u uzorcima aerosola čija koncentracija pada s vremenom nakon holomiksije ukazuju na mogući utjecaj emisija RSS iz Rogozničkog jezera na sastav istraživanog aerosola. Trend smanjenja masenih koncentracija SO_4^{2-} u $\text{PM}_{2,5}$ u razdoblju neposredno nakon uspostavljanja holomiksičnih uvjeta u jezeru (Slika 42.) također može upućivati na potencijalno slabljenje utjecaja emisije S spojeva iz jezera, koji su se mogli oksidirati do SO_4^{2-} . Naime, nedostatak informacije o masi $\text{PM}_{2,5}$, onemogućuje određivanje postotnog udjela SO_4^{2-} u $\text{PM}_{2,5}$, čije bi eventualno smanjenje s vremenom nakon holomiksije moglo upućivati na porijeklo SO_4^{2-} iz S spojeva emitiranih iz jezera.

5.5 Organosumporni spojevi na istraživanom području srednjeg Jadrana

Organosumporni spojevi su u atmosferi prisutni u relativno niskim koncentracijskim rasponima te njihova kvantifikacija i identifikacija na molekularnoj razini predstavlja izazov u istraživanju zbog trenutačnih ograničenja instrumentacije i nedostatka komercijalno dostupnih standarada. U ovom istraživanju primjenjen je modificiran pristup određivanja OS spojeva prema Lucas i sur., (2009) te su određene koncentracije OS spojeva na istraživanom području srednjeg Jadrana pokazale jasnu sezonsku promjenjivost. Povišene koncentracije OS spojeva u toplijim djelovima godine ukazuju na njihovu moguću povezanost s biološkom aktivnošću u moru, fotokemijskim reakcijama u atmosferi te povišenim temperaturama u okolišu. Do sada je već značajan broj istraživanja potvrdio povezanost između biološke aktivnosti u moru i pojavnosti S spojeva u atmosferi. Za razliku od OT u moru koja se može direktno emitirati u atmosferu čime postaje sastavni dio primarnih OA, većina biogenih S spojeva u atmosferi je sekundarnog porijekla i nastala je iz biogenih plinovitih prekursora iz mora kao što je DMS (Bates i sur., 1994; Bates i

sur., 1993, Lana i sur., 2011), ali i CH_3SH , CS_2 , OCS i H_2S (Andreae, 1990; Kettle i sur., 2001). Dakle, biološka aktivnost u moru ključna je za nastajanje plinovitih prekursora sekundarnih S spojeva u morskom aerosolu. Koncentracije OS određenih u ovom radu rastu od proljeća prema ljetu kada postižu maksimalne vrijednosti. Kako bi se dobio bolji uvid u porijeklo OS na području istraživanog srednjeg Jadrana, paralelno s koncentracijama OS praćene su i koncentracije MS^- , kao direktnog oksidacijskog produkta DMS, koje pokazuju isti trend kao i OS: više koncentracije u toplijem dijelu godine koje u ljetu dostižu maksimum direktno ukazujući na vezu OS s biološkom aktivnošću u moru. Dakle, visoke emisije biogenih VOC kao rezultat fitoplanktonske aktivnosti, koje se u atmosferi procesiraju djelovanjem fotokemijskih reakcija potpomognute višom temperaturom zraka i općenito stabilnijim stanjem u atmosferi rezultiraju formiranjem SOA koji sadrže biogeni S, odnosno povećanjem koncentracije OS.

Poznato je da mijenjanje potencijala akumulacije (u odabranim eksperimentalnim uvjetima) od $E_a = 0,00$ to $-0,50$ V utječe na elektrokemiju organskih RSS na Hg elektrodi (Krznarić i sur., 2001; Superville i sur., 2013; Laglera i sur., 2014), odnosno na pojavnost i visinu promatranih pikova, što je dokazano i u ovom radu. Naime, promjenom E_a od $-0,20$ V prema $-0,40$ V u otopinama koje sadrže 3-MPA i sulfide, zabilježen je pad visine 3-MPA-Hg redukcijskog pika (Cvitešić Kušan i sur., 2019), dok je redukcijski pik sulfida ostao nepromijenjen. Opisani učinak omogućio je diferenciranje organskih i anorganskih RSS u uzorcima aerosola pri čemu se zakiseljavanje i isplinjavanje s N_2 pokazao ključnim korakom za razlikovanje hlapljivih od nehlapljivih RSS (Ciglonečki i Čosović, 1996; Ciglonečki i Čosović, 1997; Krznarić i sur., 2001; Bura-Nakić i sur., 2009; Orlović-Leko i sur., 2017).

Modificiranom elektrokemijskom metodom određivanja RSS, uz postupak zakiseljavanja i isplinjavanja hlapljivih RSS iz smjese (Ciglonečki i Čosović, 1996; Ciglonečki i Čosović, 1997; Krznarić i sur., 2001; Bura-Nakić i sur., 2009; Orlović-Leko i sur., 2017) dokazana je prisutnost nehlapljivih RSS u uzorcima aerosola sakupljenim na području Rogozničkog jezera tijekom proljeća 2016. (29.03.-04.04.2016.) te jeseni 2016. godine, odnosno za vrijeme stratificiranog i izmješanog vodenog stupca u jezeru (08.10.-14.10. i 28.10.-20.10.2016.) (Cvitešić Kušan i sur., 2019). U proljetnim uzorcima potvrđena je prisutnost većinom tiolnih RSS vrsta (koje talože RS-Hg), dok su u jesenskim uzorcima prisutne RSS vrste koje uz HgS talože i RS-Hg tip spojeva. Uočeni RSS pikovi u promatranim frakcijama prirodnih uzoraka aerosola bili su u istom rasponu potencijala ($-0,58$ do $-0,76$ V) kao i u modelnim smjesama 3-MPA i sulfida. U proljetnim

uzorcima nije bilo razlike u pojavnosti pikova i njihovoj visini mjerenjem na različitim potencijalima akumulacije ($E_a = -0,20$ i $-0,40$ V) što je sličnije karakteristikama HgS redukcijskog pika, iako je njihov položaj bio na malo pozitivnijem potencijalu nego što bi se očekivalo za tipični redukcijski pik HgS. Također, detektirani pikovi nisu nestali nakon postupka zakiseljavanja, ukazujući na prisutnost nehlapljivih RSS. Sličan elektrokemijski odziv, koji ukazuje na slične RSS je zabilježen i u uzorcima kiše (koncentracijski raspon detektiranih RSS bio je 2-5 nM), u kojima je većina određenih RSS bila hlapljiva zbog čega se povezivala s redukcijskim pikom detektiranim na oko $-0,55$ V (prema Ag/Ag/Cl) koji odgovara tipu RS-Hg interakcije (Orlović-Leko i sur., 2017). Prisutnost ovog tipa RSS može biti objašnjena i rezultatima analize MS^- i $bio-nssSO_4^{2-}$, zatim sadržajem WSOC kao i u isto vrijeme zabilježenom fitoplanktonskom aktivnošću u površinskom sloju jezera. No obzirom na stalnu prisutnost antropogenog SO_4^{2-} ne može se isključiti ni antropogeni izvor RSS (Smith i sur., 2001; Shakya i Peltier, 2015).

Pojavnost negativnijeg redukcijskog pika HgS u jesenskim uzorcima mogla bi biti povezana s pojačanim hlapljenjem anorganskih S spojeva tijekom izmješavanja vodenog stupca Rogozničkog jezera u tom razdoblju (Ciglenečki i sur., 2017), s obzirom da je u vrijeme holomiksije u površinskom sloju zabilježena prisutnost sulfida u mikromolarnim koncentracijama (oko $30 \mu\text{mol dm}^{-3}$, Čanković i sur., 2020). Naime, tijekom intenzivnog izmješavanja vodenog stupca, milimolarne koncentracije sulfida inače prisutne u anoksičnom donjem sloju vodenog stupca, dolaze na površinu gdje se vrlo brzo oksidiraju (većinom do S^0), ali i hlape u atmosferu. Takav mogući razvoj događaja je podržan i padom visine zabilježenog pika HgS u uzorcima aerosola sakupljenim 5 dana nakon razbijanja stratifikacije vodenog stupca u jezeru (05.-06.10.2016.). U istim frakcijama uzoraka topljivih u vodi uočen je i pad visine pozitivnijeg RS-Hg pika.

Relativno visok sadržaj organske tvari, posebice one sa svojstvima površinske aktivnosti na hidrofobnoj površini Hg elektrode (Ciglenečki i Čosović, 1996; Ciglenečki i sur., 1996; Frka i sur., 2012) može oslabiti redukcijski proces organskih RSS koji imaju slabiju interakciju s Hg (Ciglenečki i Čosović, 1996; Ciglenečki i sur., 1996; Chen i sur., 2017) te prikriti stvarnu koncentraciju RSS prisutnu u prirodnim uzorcima aerosola.

5.6 Raspodjela svojstava i moguće porijeklo organskih sastavnica PM_{2,5} u atmosferi istraživanog područja srednjeg Jadrana

Atmosferski aerosol sadrži značajnu količinu OT koja može predstavljati 10–70 % mase finih čestica (Jacobson i sur., 2000; Kanakidou i sur., 2005). Akumulaciju OT u finoj frakciji aerosola dokazuju i ranija istraživanja na području Mediterana gdje je analizom aerosola frakcioniranih prema veličini čestica, maksimum OC i WSOC detektiran u finim frakcijama (Bougiatioti i sur., 2013). Srednje vrijednosti \pm standardno odstupanje masenih koncentracija OC ($2,63 \pm 1,20 \mu\text{g m}^{-3}$) određene u PM_{2,5} na istraživanom području srednjeg Jadrana u rasponu su koncentracija određenim na urbanim obalnim i pozadinskim područjima Europe (npr. Barcelona, Firenca, Milano; $2,4\text{--}6,5 \mu\text{g m}^{-3}$) (Amato i sur., 2016). Dobivene vrijednosti također su u skladu s vrijednostima izmjerenima na Kreti ($1,8 \pm 1,4 \mu\text{g m}^{-3}$; Koulouri i sur., 2008) i u predgrađu Atene ($2,4 \mu\text{g m}^{-3}$; Remoundaki i sur., 2013) dok su nešto niže u odnosu na vrijednosti izmjerene u gradovima južne Francuske ($4,7 \mu\text{g m}^{-3}$; Haddad i sur., 2011) i južne Italije ($5,8 \pm 3,1 \mu\text{g m}^{-3}$; Perrone i sur., 2013) te izrazito urbanom području Istanbula ($6,6 \mu\text{g m}^{-3}$; Theodosi i sur., 2010). Značajna frakcija (10–70 %) OT u PM topljiva je u vodi (Jaffrezo i sur., 2005). Zbog polarnih svojstava sastavnica WSOC te njihove preferentne topljivosti u vodi uslijed sekundarnih transformacija OT u atmosferi, vrijednosti WSOC koncentracija i WSOC/OC omjer koriste se u procjenama doprinosa SOA u atmosferi (Kondo i sur., 2007; Ram i Sarin, 2011). Istraživanja organske frakcije PM_{2,5} aerosola u Marseilleu dokazala su da je do 78 % OC upravo sekundarnog porijekla (Haddad i sur., 2011). Proces stvaranja SOA ovisni su o fotokemijskim aktivnostima, koncentracijama VOC i prisutnosti oksidacijskih tvari u atmosferi poput O₃, OH, peroksida i nitratnih radikala. Eksperimentalne i modelne studije ukazuju da se stvaranje oksigeniranih SOA (OSOA) povećava s porastom koncentracije O₃ i fotokemijske aktivnosti, što rezultira sezonskom i dnevnom promjenjivošću SOA koncentracija određenog područja (Castro i sur., 1999; Chang i Lee, 2007). Iako u ovom radu nisu mjerene VOC koncentracije kao ni koncentracije oksidativnih vrsta, rezultati analiza aerosola prikupljenih tijekom različitih sezona mogu se upotrijebiti za grubu procjenu čimbenika koji utječu na stvaranje SOA na obalnom području srednjeg Jadrana.

Maksimalne prosječne WSOC koncentracije određene na istraživanom području bile su karakteristične za topliji dio godine (srednja vrijednost \pm standardno odstupanje tijekom proljeća i ljeta $1,858 \pm 0,716 \mu\text{g m}^{-3}$; N = 82) u odnosu na zimu (srednja vrijednost $1,523 \pm 0,728 \mu\text{g m}^{-3}$;

N = 26). Ljetno razdoblje na srednjem Jadranu karakterizirano je visokim t_z , manjim brzinama vjetra te često izostankom oborina što osigurava najstabilnije atmosferske uvjete tijekom godine. Takvi meteorološki uvjeti omogućuju efikasnije i duže sekundarno procesiranje atmosferskog aerosola te povećanje koncentracije WSOC, a time i SOA. To potvrđuju i rezultati iz ljeta 2015. i 2016. godine kada su izmjerene veće WSOC koncentracije za vrijeme nižih brzina vjetra. Više vrijednosti WSOC koncentracija kao i više vrijednosti WSOC/OC u toplijem razdoblju u odnosu na zimsko razdoblje zabilježene su i na području istočnog Mediterana gdje je proučavanjem aerosola različitih veličinskih frakcija zamijećen maksimum WSOC, kao i koncentracija OC u finoj frakciji aerosola tijekom ljeta. Procijenjeno je da je 2/3 OC u PM₁ frakciji sekundarnog porijekla iz čega proizlazi njegov visok stupanj oksidacije i topljivosti u vodi (Bougiatioti i sur., 2013). Za razliku od navedenog, rezultati istraživanja ruralnog područja Velike Britanije (2,2 µg m⁻³; Shakya i sur., 2012) i doline rijeke Po u Italiji (7,1 µg m⁻³; Decesari i sur., 2001) ukazuju na zimu kao sezonu s višim WSOC koncentracijama u odnosu na topliji dio godine, čemu doprinose povećane primarne emisije uslijed izgaranja biomase.

Dvogodišnja srednja vrijednost ± standardno odstupanje udjela WSOC u OC (67,7 ± 16,4 %) na području srednjeg Jadrana u dobrom je slaganju s godišnjom srednjom vrijednošću za ruralno područje Velike Britanije (69 ± 13%; Shakya i sur., 2012) te nešto viša u odnosu na srednje mjesečne vrijednosti (45 ± 12 %) izmjerene na istočnom Mediteranu (Sciare i sur., 2008). Također, općenito najveći udjeli WSOC u OC zabilježeni su tijekom toplijeg dijela godine dok su najniže vrijednosti bile karakteristične za zimu. Odstupanje je zabilježeno jedino u proljeće 2016. godine kada su izmjerene i niže masene koncentracije PM_{2,5} u odnosu na proljeće 2015. kao posljedica učestalih oborina u tom razdoblju (oborine su bile prisutne kod 41 % proljetnih uzoraka aerosola).

Više koncentracije WSOC kao i viši udjeli WSOC u OC u uzorcima iz proljeća i ljeta indirektno ukazuju na značajnije stvaranje SOA u toplijem dijelu godine. Pozitivna korelacija između koncentracija WSOC i temperature zamijećena tijekom ljeta 2015. i ljeta 2016. godine ide u prilog potencijalno značajnom učinku fotokemijske aktivnosti na stvaranje SOA na području srednjeg Jadrana tijekom ljeta čemu pogoduju stabilni atmosferski uvjeti i dulje zadržavanje čestica aerosola u atmosferi. U odnosu na ljeto, na istraživanom području u proljeće nije uočena korelacija koncentracija WSOC i t_z te bi visoke koncentracije WSOC u proljeće mogle biti posljedica intenzivnih emisija VOC iz biogenih kopnenih (zajednice šuma) kao i

morskih (fitoplanktonske zajednice) izvora. Biogeni spojevi kao što su npr. izopren, terpeni i DMS poznati su hlapljivi organski spojevi i značajni pekursori SOA obalnih i morskih područja (Yassa i sur., 2008; Myriokefalitakis i sur., 2010). Značajne emisije VOC uočene su tijekom proljeća na obalnom području Mediterana (Michoud i sur., 2018). Također, za područje Jadrana, kao i samog jezera, karakteristična je pojačana primarna produkcija tijekom proljeća (Ciglonečki i sur., 2005; Marić i sur., 2012) što može imati za posljedicu značajnije emisije DMS kao prekursora biogene SOA frakcije. Međutim, da bi se dobio potpuniji uvid u složene procese stvaranja SOA na istraživanom području potrebna su daljnja istraživanja uloge prisutnih oksidacijski tvari kao i VOC sastavnica.

Usporedba uzoraka PM_{2,5} na temelju putanja zračnih masa unatrag općenito ne ukazuje na značajni utjecaj pojedinog emisijskog sektora na OT. Iznimka je viši udio WSOC u OC u uzorcima pod utjecajem kontinentalnih zračnih masa u proljeće 2015. godine u odnosu one pod morskim utjecajem u istoj sezoni što upućuje na značajni utjecaj dalekih kontinentalnih (potencijalno antropogenih) izvora na WSOC frakciju. Nešto viši udio WSOC u OC u CONT u odnosu na MAR također je zamijećen u proljeće 2016. godine. Tome ide u prilog i analiza ionskih komponenti aerosola pod utjecajem različitih zračnih masa. Stoga, može se zaključiti da su uz daljinski donos onečišćujućih tvari, meteorološki parametri i lokalni/regionalni emisijski izvori glavni čimbenici koji uvjetuju promjenjivost kemijskog sastava atmosferskog aerosola na istraživanom području srednjeg Jadrana.

Znatan dio atmosferskog WSOC pokazuje površinsku aktivnost. Površinski aktivne tvari u atmosferi posljedica su ljudske aktivnosti i prirodnih procesa, a osvješćivanjem važnosti njihove uloge u procesima stvaranja oblaka te posljedično i u klimi na Zemlji raste i potreba za njihovom boljom karakterizacijom (Facchini i sur., 2000; Orlović-Leko i sur., 2004, 2009; Frka i sur., 2012, Kroflič i sur., 2018). Raspodjela PAT aerosola ukazuje na njihov maksimum upravo u finim frakcijama PM (Gérard i sur., 2016; Kroflič i sur., 2018; Gerard i sur., 2019). Prva detaljna studija PAT prisutnih u veličinskim frakcijama PM u rasponu od 0,04–15,6 μm ukazala je da upravo PM₁ frakcija sadrži 60–74 % ukupno prisutnih PAT organskog materijala u česticama aerosola topljivih u vodi (Kroflič i sur., 2018). U ovom je radu srednja vrijednost ± standardno odstupanje masenih koncentracija PAT iznosila 0,37 ± 0,17 μg m⁻³ ekv. T-X-100. Navedeni rezultati u skladu su sa srednjim vrijednostima koncentracije PAT na obalnom području srednjeg Jadrana pod utjecajem različitih zračnih masa (morska: 0,14–0,31 μg m⁻³ ekv. T-X-100; srednja

vrijednost $0,25 \pm 0,06 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; regionalna: $0,18\text{--}0,42 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; srednja vrijednost $0,27 \pm 0,07 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; kontinentalna: $0,07\text{--}0,28 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100; srednja vrijednost $0,17 \pm 0,075 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100) (Frka i sur., 2012). Dobivene koncentracije PAT značajno su niže od onih za urbano područje Zagreba ($0,34\text{--}0,91 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100, srednja vrijednost $0,55 \pm 0,21 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100), ali su više u odnosu na udaljeno ruralno područje K-puszta, Mađarska ($0,13\text{--}0,46 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100, srednja vrijednost $0,29 \pm 0,11 \mu\text{g m}^{-3}$ ekv. T-X-100) (Frka i sur., 2012). PAT koncentracije (ng C m^{-3} ekv. HULIS-C) u uzorcima PM sakupljenim u urbanom području Ljubljane, Slovenija pokazale su sezonsku promjenjivost s maksimalnim koncentracijama u zimskom razdoblju i minimumom u ljetu (Kroflič i sur., 2018). U ovom radu nije zamijećena jasna sezonska promjenjivost promjene masenih koncentracija PAT, ali je vidljivo značajno sniženje masenih koncentracija PAT u proljeće i ljetu 2016. godine u odnosu na isto razdoblje iz 2015. godine koje je doseglo u prosjeku i do 55 %. U proljeće i ljetu 2015. godine udio OC u $\text{PM}_{2,5}$ bio je veći u odnosu na isto razdoblje iz 2016. godine pri čemu nije bilo značajne razlike u udjelima mase WSOC u masi $\text{PM}_{2,5}$. To ukazuje da je 2015. godine WSOC bio manje zastupljen u OC u odnosu na 2016. godinu. U isto vrijeme izmjerene su dvostruko veće PAT vrijednosti u odnosu na 2016. godinu. Uzimajući u obzir manji udio mase WSOC u masi OC i veće vrijednosti masenih koncentracija PAT u 2015. godini, proizlazi da je manja srednja vrijednost masenih koncentracija PAT 2016. godine posljedica manje koncentracije ukupnog površinski aktivnog materijala u odnosu na 2015. godinu. Pri tome je potrebno naglasiti da je ukupni učinak površinske aktivnosti, koji se mjeri a.c. voltametrijom, funkcija koncentracije PAT i strukture molekula PAT prisutnih u uzorku (Ćosović i Vojvodić, 1982; Kroflič i sur., 2018). Niže koncentracije PAT materijala mogu biti posljedica smanjenja lokalnih specifičnih emisija organskog materijala uključujući biogene i/ili antropogene VOC prekursore PAT ili porijekla zračnih masa (Orlović-Leko i sur., 2009). U ovom radu nisu uočene značajne razlike između PAT koncentracija pod daljinskim utjecajem MAR i CONT zračnih masa što upućuje da uz daljinski donos polutanata i lokalne i regionalne emisije mogu imati značajan utjecaj na PAT koncentracije na istraživanom području srednjeg Jadrana. Isto je potvrđeno i analizama ionskih komponenti $\text{PM}_{2,5}$ za istraživano razdoblje (poglavlje 5.3.). S druge strane, niže vrijednosti PAT u 2016. mogu biti posljedica i niže površinske adsorbabilnosti prisutnog materijala u odnosu na 2015. godinu. Naime, i mala količina tvari jače površinske aktivnosti, kao što su spojevi s dugim lancima zasićenih i nezasićenih masnih kiselina i neionske

ili ionske PAT mogu značajno doprinijeti jačini površinske aktivnosti složene smjese spojeva WSOC u atmosferskom aerosolu (Frka i sur., 2012). Kako bi se grubo procijenio potencijal različitih modelnih organskih tvari kao mogućih sastavnica WSOC frakcije $PM_{2,5}$, ispitana je korelacija između masenih koncentracija PAT uzoraka $PM_{2,5}$ i sadržaja WSOC kroz vrijednosti PAT/WSOC te su iste uspoređene s modelnim tvarima (Tablica 17., Slika 35.). Uočeno je da upravo uzorci iz toplijeg razdoblja 2015. godine, posebice proljeća 2015., imaju značajno više vrijednosti omjera PAT/WSOC u odnosu na uzorke iz istog razdoblja 2016. godine. Usporedba s modelnim tvarima ukazuje da je PAT materijal u uzorcima iz 2015. godine hidrofobniji u odnosu na uzorke iz 2016. godine. Naime, srednje vrijednosti omjera PAT/WSOC za uzorke iz 2016. godine (proljeće 0,121; ljeto 0,094) nalaze se u rasponu vrijednosti fulvične kiseline te prirodnog HULIS materijala što ukazuje na sličnost njihovih adsorpcijskih svojstava. Više srednje normalizirane PAT vrijednosti za uzorke iz 2015. ukazuju na moguće prisustvo hidrofobnijeg tipa PAT materijala kao što su masne kiseline, a što može objasniti značajno više PAT vrijednosti u odnosu na toplije razdoblje iz 2016. godine. Da je upravo tip prisutnog materijala odgovoran za uočenu razliku PAT vrijednosti između 2015. i 2016. godine, ide u prilog i istraživanje udjela prisutne anionske frakcije PAT materijala u istom razdoblju. Naime, poznato je da pri zakiseljavanju otopina PAT mogu dati jači učinak adsorpcije na elektrodi ako su u uzorku prisutne tvari s negativno nabijenim funkcionalnim grupama. One se uslijed zakiseljavanja protoniraju što doprinosi hidrofobnosti cijele molekule i rezultira jačom adsorpcijom na elektrodu na odabranom potencijalu (-0,60 V) gdje je površina živine elektrode električki neutralna. U ovom je radu tijekom 2016. godine uočena značajna promjena (sniženje od 51 %) udjela anionske frakcije u odnosu na 2015. godinu što ukazuje na mogućnost da je u uzorcima iz toplijeg dijela 2016. godine bilo više hidrofilnijeg PAT materijala koji je imao manji udio negativno nabijenih funkcionalnih grupa u odnosu na isto razdoblje u 2015. godini.

Važno je još naglasiti da je kod svih ispitanih uzoraka aerosola zabilježena prisutnost značajnog dijela anionske PAT frakcije. To je u skladu s prijašnjom studijom na području srednjeg Jadrana gdje je također uočen značajni udio anionske frakcije u WSOC frakciji aerosola (41,9–46,4 %) (Frka i sur., 2012). To ide u prilog saznanjima da su PAT uzoraka $PM_{2,5}$ dominantno anionskog tipa, odnosno negativno nabijeni, u atmosferskim uvjetima. Naime, poznato je da su polikiseline i polikonjugirane kiseline kao sastavni dio HULIS, važne površinski aktivne tvari atmosferskog aerosola (Facchini i sur., 2000; Kiss i sur., 2005). Nedavna

istraživanja ukazala su da upravo prirodna HULIS frakcija atmosferskog aerosola sadrži ukupne PAT organskog materijala aerosola topljivog u vodi koje mogu imati značajne učinke na procese nukleacije i rasta kapljica oblaka (Kroflić i sur., 2018). To je posebno izraženo za one PAT prisutne u finim česticama aerosola te su stoga nova saznanja o njihovim kemijskim karakteristikama, prostornim i sezonskim promjenjivostima kao i adsorpcijskim svojstvima od velike važnosti za današnji okoliš i pitanja vezana za onečišćenje zraka i klimatske promjene.

5.6.1 Površinski mikrosloj mora kao poveznica mora i atmosfere

Zbog specifičnog položaja na granici faza voda-zrak, SML je jedini dio vodenog stupca koji je u direktnom kontaktu s atmosferom. Kroz SML se odvijaju svi procesi izmjene plinova, tvari i energije između mora i atmosfere. Naime, djelovanjem vjetrova na površinu mora dolazi do raspršivanja površinskog mikrosloja i prijenosa tvari iz mora u atmosferu jednim od poznatih mehanizama pucanja mjehurića morske površine i raspršenjem njegovog sadržaja u zraku. Na taj način površinski mikrosloj kao specifični međufazni sustav može biti izvor primarnog morskog aerosola, ali i područje izmjene biogenih plinovitih prekursora za stvaranje sekundarnog morskog aerosola (Engel i sur., 2018). Čestice nastale primarnim procesima emisije mogu se neko vrijeme zadržati u atmosferi nepromijenjene, ali obzirom na brze procese transformacija u atmosferi, dolazi do njihovog brzog procesiranja čime postaju dio SOA. SOA frakciji značajno doprinose i procesi transformacija plinovitih prekursora morskog porijekla. Istraživanja u posljednjih 20 godina ukazuju na povezanost obogaćenja morskog aerosola OT i biološke aktivnosti morske površine (npr. Quinn i Bates, 2011). Uočene korelacije između klorofila *a* i mase OT u aerosolu potvrđuju ovisnost koncentracija morskog organskog aerosola o sezonskim ciklusima fitoplanktonske aktivnosti (O'Dowd i sur., 2004; Fachini i sur., 2008; Ovadnevaite i sur., 2011; Rinaldi i sur., 2013; Schwier i sur., 2015). Cebrunis i sur. (2011) prepoznali su cvat fitoplanktonske zajednice kao značajan izvor morskog organskog aerosola te primjenom izotopne analize dokazali da preko 80 % C u morskoj atmosferi potječe direktno od emisije fitoplanktona. Unatoč dosadašnjim istraživanjima, postoje još brojna otvorena pitanja o selektivnoj tendenciji specifičnih OT prema akumulaciji na mjehurićima zraka u morskom sustavu i efikasnosti prijenosa tvari između mora i atmosfere (Engel i sur., 2018). S fokusom na SML, laboratorijske studije procijenile su faktor obogaćenja aerosola (EF_{aer}) obzirom na OC koristeći komore u kojima su se simulirali uvjeti proizvodnje i pucanja mjehurića s površine

mora te provele kemijske analize nastalog aerosola (Keene i sur., 2007; Facchini i sur., 2008; Quinn i sur., 2014). Navedeni eksperimenti u komorama rezultirali su vrijednostima EF_{aer} (OC) od 10^3 do 10^5 . Prva velika studija EF_{aer} obzirom na WSOC i WIOC u uzorcima iz okoliša provedena je vertikalnim transektom Atlantskog oceana u razdoblju od 2011. do 2014. godine pri čemu su dobiveni $EF_{aer}(WSOC) = 10^4$ te a $EF_{aer}(WIOC) = 10^5$ (van Pinxteren i sur., 2015). Rezultati $EF_{aer}(WSOC) = 2,8 \times 10^3$ i $EF_{aer}(WIOC) = 4,7 \times 10^3$ dobiveni u ovome radu niži su od istih za Atlantik. Maksimumi $EF_{aer}(WIOC)$ se bilježe u razdobljima 15.07.2015., 20.01.2016. i 13.07.2016 što je u dobroj korelaciji s maksimumima abundancije fitoplanktonske zajednice u Rogozničkom jezeru. S druge strane, $EF_{aer}(WSOC)$ trend ne prati isti od $EF_{aer}(WIOC)$ te se bilježe povišene vrijednosti ljeti u odnosu na proljeće. Specifična situacija zabilježena je u siječnju 2016. godine kada je izmjeren minimum $EF_{aer}(WSOC)$ i maksimum $EF_{aer}(WIOC)$. U tom razdoblju izmjerena je vrlo visoka abundancija fitoplanktonske zajednice u površinskim slojevima jezera. Rezultati Pearsonove matrice korelacija faktora (Tablica 19.) obogaćenja mikrosloja i aerosola organskim sastavnicama, kao i abundancije fitoplanktonske zajednice te maksimalnih brzina vjetera, pokazali su da je veća abundancija fitoplanktona povezana s obogaćenjem POC i PAT u SML Rogozničkog jezera. Poznato je da fitoplanktonske stanice doprinose POC te prilikom primarne produkcije luče veliku količinu DOC materijala koji je dominantno polisaharidnog tipa dok je lipidni materijal zastupljen u manjoj mjeri. I u ovom radu vrijednost PAT_{ot}/DOC ukazuju da je površinski aktivna OT bila dominantno polisaharidnog tipa što je bilo posebno izraženo u siječnju 2016. godine (minimalna PAT_{ot}/DOC 0,027). Istraživanje prirodnih i modelnih spojeva na terenu i laboratoriju ukazuju da polisaharidni tip materijala nije favoriziran pri prijenosu OT iz mora u atmosferu tijekom intenzivne fitoplanktonske produkcije (Frossard i sur., 2014). Biogeni polisaharidni materijal je dobro topljiv u vodi i pokazuje veliku površinsku aktivnost kao i lipidni materijal koji je u OT mikrosloja zastupljen u puno manjoj mjeri (Frka i sur., 2012). Međutim, lipidi, kao značajne PAT, imaju tendenciju jače adsorpcije na površini morskih mjehurića u odnosu na polisaharidni materijal. Manjoj adsorpciji polisaharidnog materijala na površine mjehurića može doprinijeti i njihova organizacija u koloidne TEP (Decho, 1990; Verdugo i sur., 2004; Wurl i Holmes, 2008) kao i fotodegradacijski procesi na granici faza voda-zrak (Orellana i Verdugo, 2003). Lipidni tip biogenog materijala doprinosi stabilizaciji vodenih kapljica jednom kada uđu u atmosferu. Posljedično, zbog dužeg životnog vijeka morskih kapljica u atmosferi dolazi do istovremenog osiromašenja apsorbiranih

filmova WSOC te obogaćenja WIOC materijalom koji se prenosi u atmosferu što može rezultirati visokim $EF_{aer}(WIOC)$ te manjim (WSOC) (Frossard i sur., 2014) kao što su pokazali rezultati ovog rada (siječanj 2016. godine). Kemoselektivni proces prijenosa OT opisali su van Pinxteren i sur. (2020) ispitujući prijenos lipidnih klasa iz SML mora u aerosol u prirodnim uzorcima na Cape Verde. Naime, obogaćenje PM_1 aerosola triacilglicerolima ukazuje na prisutnost svježe emitiranog primarnog aerosola s površine mora. Također općenito veliki $EF_{aer}(\text{lipidi})$ u rasponu od 9×10^4 do 7×10^5 upućuje na kemoselektivni prijenos, odnosno preferirani prijenos lipida u odnosu na druge organske spojeve.

Iako su neka istraživanja ukazala da je viša koncentracija WIOC pospješena djelovanjem vjetra (Ceburnis i sur., 2008; Facchini i sur., 2008), u ovom radu nije zamijećena značajna korelacija brzine vjetra s $EF_{aer}(WIOC)$ (Tablica 19). Naime, visoke i oštre stijene iznad jezera prepoznate su kao prirodna prednost reljefa jer štite površinu jezera od direktnog utjecaja vjetra i osiguravaju stabilnost površinskih slojeva zbog čega se jezero smatra izrazito pogodnim modelnim sustavom za proučavanje dinamike OT u površinskom mikrosloju te njegove potencijalne uloge u kemijskom sastavu atmosferskog aerosola. Isto je zamijećeno u radu van Pinxteren i suradnika (2017) gdje su visoke koncentracije WIOC u aerosolu bile prisutne i za vrijeme malih brzina vjetra. To je skrenulo pozornost da veće brzine vjetra ipak nisu nužne za efikasan prijenos čestične OT iz mora u atmosferu te otvara put daljnjim istraživanjima novih mogućih mehanizama prijenosa organske tvari u atmosferu.

6 Zaključci

S ciljem dobivanja boljeg uvida u raspodjelu, svojstva i moguće porijeklo kemijskih sastavnica atmosferskog aerosola te procjene utjecaja površinskih slojeva istraživanog morskog sustava Rogozničkog jezera na procese izmjene OT i sumpornih spojeva između površinskog mikrosloja i atmosfere provedena je kompleksna interdisciplinarna studija istraživanja fizikalno-kemijskih i bioloških parametara površinskog mikrosloja, podpovršinske vode te finih čestica aerosola ($PM_{2,5}$) na području Rogozničkog jezera, srednji Jadran te su na temelju dobivenih rezultata donešeni sljedeći zaključci:

1. Masena koncentracija $PM_{2,5}$ tijekom dvogodišnjeg istraživanja pokazala je sezonsku promjenjivost pod utjecajem meteoroloških uvjeta, daljinskog prijenosa (onečišćenih) zračnih masa te regionalnih i/ili lokalnih emisija. Za vrijeme povećanih količina oborina tijekom jeseni i ranog proljeća niske masene koncentracije $PM_{2,5}$ posljedica su intenzivnog uklanjanja čestica iz atmosfere mokrim taloženjem. Stabilni atmosferski uvjeti tijekom vrućih i suhih ljeta rezultirali su povišenim koncentracijama $PM_{2,5}$ obzirom da isti pogoduju daljinskom prijenosu zračnih masa iz udaljenih područja i dužem vremenu zadržavanja čestica u atmosferi što omogućuje intenzivnije fotokemijsko starenje aerosola na istraživanom području. Gledajući cjelokupno istraživano razdoblje, masene koncentracije $PM_{2,5}$ su u pravilu bile pod većim utjecajem morskih zračnih masa s juga, posebice tijekom proljeća i ljeta, dok je utjecaj onečišćenijih kontinentalnih zračnih masa sa sjevera bio izraženiji tijekom zime.
2. Ovaj rad dao je prvi detaljni uvid u sastav i vremensku promjenjivost OT i ionskog sastava finih čestica aerosola na području srednjeg Jadrana. Najviši udio u $PM_{2,5}$ čini WSIC frakcija u kojoj dominira sekundarni SO_4^{2-} , nakon čega slijede Na^+ , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ te anioni karboksilnih kiselina. Kemijska analiza iona podržana rezultatima analize glavnih komponenti potvrdila je da su sekundarni SO_4^{2-} , uz morske soli nastale primarnom emisijom, najzastupljenije vrste u finim česticama aerosolima na istraživanom obalnom području srednjeg Jadrana. Prvi rezultati mjerenja karboksilnih kiselina u $PM_{2,5}$ ukazali su na dominantnu prisutnost i sezonske promjene oksalata i MS^- . Za razliku od oksalata koji se mogu okarakterizirati kao sekundarna vrsta antropogenog porijekla, MS^- ima biogeno porijeklo povezano s morskom fitoplanktonskom aktivnošću.

3. Istraživani aerosol je većinom bio kiseo te je dokazan značajan deficit Cl^- kojem najviše doprinose primarno nssSO_4^{2-} , ali mogu utjecati i NO_3^- te ioni karboksilnih kiselina.
4. Organska tvar u $\text{PM}_{2,5}$ pokazala je sezonsku promjenjivost s višim masenim koncentracijama u toplijem, ljetnom razdoblju. Povišene masene koncentracije WSOC te njihova pozitivna korelacija s t_z kao i viši udjeli WSOC u OC upućuju na veći doprinos SOA tijekom toplijeg razdoblja godine što ide u prilog zaključcima analize glavnih komponenata provedene na temelju koncentracija najzastupljenijih ionskih vrsta.
5. U radu je ispitana i sezonska promjenjivost površinski aktivne frakcije OT čestica aerosola. Više vrijednosti masenih koncentracija PAT zabilježene su tijekom 2015. u odnosu na 2016. godinu. Uzimajući u obzir manji udio WSOC u OC i veće vrijednosti masenih koncentracija PAT u 2015. godini, manja srednja vrijednost masenih koncentracija PAT u 2016. godini mogla je biti posljedica manje površinske adsorbabilnosti prisutnog materijala koja je određena fizikalnim i kemijskim svojstvima organskih molekula. Da je upravo tip prisutnog materijala odgovoran za uočenu razliku vrijednosti masenih koncentracija PAT između 2015. i 2016. godine, idu u prilog izmjerene više srednje vrijednosti omjera PAT/DOC odnosno prisustvo hidrofobnijeg tipa PAT materijala u uzorcima iz 2015. godine. Također, uočena je i značajna promjena (sniženje od 51 %) udjela anionske frakcije u istraživanim uzorcima $\text{PM}_{2,5}$ tijekom 2016. u odnosu na 2015. godinu.
6. Organosumporni spojevi predstavljaju poznate sastavnice SOA su koji su u ovome radu kvantificirani primjenom tehnika IC i ICP-OES što je omogućilo uvid u čimbenike koji utječu na njihovu sezonsku promjenjivost u atmosferi istraživanog područja. Povišene vrijednosti koncentracija OS zabilježene su u proljeće i ljeto za razliku od hladnijih dijelova godine što ukazuje na važnost njihovih mogućih biogenih izvora fitoplanktonskog porijekla i fotokemijskih (trans)formacija u atmosferi.
7. U atmosferi OS mogu biti posljedica transformiranja biogenih i antropogenih prekursora te su u ovom radu po prvi puta procijenjeni doprinosi biogenih i antropogenih utjecaja stvaranju sekundarnih nssSO_4^{2-} na istraživanom području kroz vremensku promjenjivost MS^- kao indikatora biogenih emisija, prema čemu su sekundarnih nssSO_4^{2-} u pravilu antropogenog porijekla

8. Na temelju elektrokemijskog istraživanja 3-MPA i sulfida kao modela za organske i anorganske RSS optimiziran je pristup koji je omogućio razlikovanje elektrokemijskog ponašanja te kvantifikaciju organskih i anorganskih RSS spojeva u vodenim otopinama čestica aerosola.
9. Na temelju rezultata dobivenih kombinacijom kromatografskih mjerenja i analize putanja zračnih masa unazad, zaključeno je da upravo antropogeni sulfati (ant-nssSO_4^{2-}) čine dominantnu frakciju ukupnih nssSO_4^{2-} tijekom cijele godine te su na njihovu koncentraciju utjecale kontinentalne zračne mase sa sjevera zimi. Međutim, tijekom proljeća i ljeta kada su dominirale južne maritimne zračne mase, povećani doprinos biogenih sulfata (bio-nssSO_4^{2-}) ukupnim nssSO_4^{2-} upućuje i na prisutnost većih koncentracija morskih biogenih plinovitih prekursora koji mogu biti posljedica povećane morske fitoplanktonske aktivnosti i njihove fotokemijske transformacije u tom razdoblju. To potvrđuju i značajno povišene koncentracije biogenih indikatora, MS^- , koje su uočene u proljetnom razdoblju što ukazuje da morski plinoviti prekursori kroz sekundarne procese u atmosferi imaju potencijal utjecaja na kemiju morskog aerosola na istraživanom području.
10. Potencijalni utjecaj primarne produkcije na kemijski sastav i svojstva morskog aerosola ispitan je kroz dvogodišnje sezonsko praćenje fizikalno-kemijskih, kemijskih i bioloških parametara površinskih slojeva, površinskog mikrosloja te podpovršinske vode Rogozničkog jezera. Povoljni meteorološki uvjeti kao i dostupnost visokih koncentracija hranjivih soli omogućili su intenzivni razvoj malog broja vrsta fitoplanktonskih zajednica (*Thalassionema nitzschioides* Grun., *Pseudonitzschia delicatissima*, *Proboscia alata*) u razdobljima proljeća i jeseni. Povišene koncentracije hranjivih soli u površinskim slojevima posljedica su njihova donosa iz donjih slojeva vodenog stupca tijekom razbijanja stratifikacije u jezeru, ali i povremenog donosa iz atmosfere. Procesi razgradnje uslijed mikrobioloških procesa također mogu doprinijeti povećanju koncentracije hranjivih soli, ali i OT i PAT.
11. Intenzivna aktivnost fitoplanktonske zajednice jezera odražava se na obogaćenje OT u površinskom mikrosloju što se posebice očituje u maksimumima obogaćenja mikrosloja za POC.

12. Važna komponenta OT površinskog mikrosloja Rogozničkog jezera su PAT koje se zbog fizikalno-kemijskih svojstva akumuliraju na granici faza voda-zrak što je razlog povećanih vrijednosti masenih koncentracija PAT u SML u odnosu na ULW tijekom cijelog istraživnog razdoblja. Mjerenjima je potvrđeno da PAT u SML karakterizira veća dinamika promjene tipa OT, što je direktna posljedica njegovog položaja u sustavu i izloženosti djelovanja i mora i atmosfere, dok je ULW karakterizirao uniformniji tip PAT materijala.
13. Potencijal primarnog prijenosa OT iz površinskih slojeva jezera u atmosferu praćen je i kroz faktore obogaćenja aerosola (EF_{aer}) s različitim organskim sastavnicama, a koje su bile najviše upravo u ljeto i u proljeće što upućuje na potencijal primarnog prijenosa organskih tvari SML jezera u atmosferu istraživnog područja.
14. Istraživanja specifičnih emisija u okolišu tijekom istraživnog razdoblja ukazuju da regionalne i/ili lokalne emisije kao što su intenzivni otvoreni požari i hlapljenje S spojeva tijekom uspostave holomiksičnih uvjeta u vodenom stupcu Rogozničkog jezera mogu značajno utjecati na povećanje koncentracija lebdećih čestica u aerosolu, promjene u njihovom kemijskom sastavu te posljedično i na povećanje njihove kiselosti. Na promjene u kemijskom sastavu $PM_{2,5}$ tijekom jeseni 2016. godine mogli su utjecati i intenzivni procesi izmješavanja vodenih slojeva Rogozničkog jezera te razvoja holomiksičnih uvjeta.

Provedeno istraživanje doprinosi boljem razumijevanju raspodjele, svojstava i porijekla OT i S spojeva između površinskih slojeva obalnih morskih sustava, ovdje predstavljenih Rogozničkim jezerom i aerosolom na istom području. Rezultati ovog rada ukazuju kako i relativno mali prirodno eutrofni morski sustavi imaju veliki potencijal za istraživanja izmjene tvari između mora i atmosfere. Podaci o OT, WSIC i S spojevima u atmosferi istraživnog obalnog područja mogu poslužiti kao temelj za daljnja istraživanja sastava i porijekla aerosola u obalnom i kopnenom području Republike Hrvatske.

7 Popis literature

Adachi, K. i Buseck, P. R. (2015): Changes in shape and composition of sea-salt particles upon aging in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 100, 1-9. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.10.036.

Adachi, K. i Tainosho, Y. (2004): Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30(8), 1009-1017. DOI: 10.1016/j.envint.2004.04.004.

Aggarwal, S. G. i Kawamura, K. (2009): Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: Implication for aging of water-soluble organic fraction. *Atmospheric Environment*, 43(16), 2532-2540. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.032.

Albrecht, B. A. (1989): Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science*, 245(4923), 1227-1230. DOI: 10.1126/science.245.4923.1227.

Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A. (2006): Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment*, 368, 663-674. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.03.031.

Alonso-Blanco, E., Calvo, A. I., Fraile, R., Castro, A. (2012): The Influence of Wildfires on Aerosol Size Distributions in Rural Areas. *The Scientific World Journal*, 2012, 735697. DOI: 10.1100/2012/735697.

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., Marshall, A. G. (2008): Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 42(7), 1476-1490. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.11.015.

Altieri, K. E., Turpin, B. J., Seitzinger, S. P. (2009): Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2533-2542. DOI: 10.5194/acp-9-2533-2009.

Alves, C., Pio, C., Campos, E., Barbedo, P. (2007): Size distribution of atmospheric particulate ionic species at a coastal site in Portugal. *Quim Nova*, 30(8), 1938-1944. DOI: 10.1590/S0100-40422007000800027.

Alves, C., Vicente, A., Nunes, T., Gonçalves, C., Fernandes, A. P., Mirante, F., Tarelho, L., Sánchez de la Campa, A. M., Querol, X., Caseiro, A., Monteiro, C., Evtyugina, M., Pio, C. (2011); Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 45(3), 641-649. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.10.031.

Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V. L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M. C., Manousakas, M.-I., Maggos, T., Vratolis, S., Harrison, R. M., Querol, X. (2016): AIRUSE-LIFE: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5), 3289-3309. DOI: 10.5194/acp-16-3289-2016.

Andreae, M. O. (1983): Soot carbon and excess fine potassium-long-range transport of combustion-derived aerosols. *Science*, 220, 1148–1151. DOI: 10.1126/science.220.4602.1148.

Andreae, M. O. i Barnard, W. R. (1984): The marine chemistry of dimethylsulfide. *Marine Chemistry*, 267-279. DOI: 10.1016/0304-4203(84)90047-1.

Andreae, M. O. i Raemdonck, H. (1983): Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view. *Science*, 221, 744-747. DOI: 10.1126/science.221.4612.744.

Andreae, M. O., Ferek, R. J., Bermond, F., Byrd, K. P., Engstrom, R. T., Hardin, S., Houmère, P. D., Lemarrec, F., Raemdonck, H., Chatfield, R. B. (1985): Dimethyl sulfide in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90(D7), 12891–12900. DOI: 10.1029/JD090iD07p12891.

Andreae, M. O., Jones, C. D., Cox, P. J. (2005): Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature*, 435, 1187–1190. DOI: 10.1038/nature03671.

Andreae, M. O. (1990): Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Marine Chemistry*, 30 1-29. DOI: 10.1016/0304-4203(90)90059-L.

Arrigo, K.R. (2005): Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature*, 437, 349-355. DOI: 10.1038/nature04159.

Arimoto, R., Nottingham, A. S., Webb, J., Schloesslin, C. A., Davis, D. D. (2001): Non-sea salt sulfate and other aerosol constituents at the South Pole during ISCAT. *Geophysical Research Letters*, 28, 3645-3648. DOI: 10.1029/2000GL012714

Astrahan, P., Herut, B., Paytan, A., Rahav, E. (2016): The Impact of Dry Atmospheric Deposition on the Sea-Surface Microlayer in the SE Mediterranean Sea: An Experimental Approach. *Frontiers in Marine Science*, 3, 222. DOI: 10.3389/fmars.2016.00222.

Athanasopoulou, E., Protonotariou, A. P., Bossioli, E., Dandou, A., Tombrou, M. i sur. (2015): Aerosol chemistry above an extended archipelago of the eastern Mediterranean basin during strong northern winds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8401–8421. DOI: 10.5194/acp-15-8401-2015.

Atkinson R., Arey J. (2003): Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews*, 103(12), 4605–4638. DOI: 10.1021/cr0206420.

Azam, F., Malfatti, F. (2007): Microbial Structuring of Marine Ecosystems. *Nature Reviews Microbiology*, 5, 782–791. DOI: 10.1038/nrmicro1747.

Baduel, C., Nozière, B., Jaffrezo, J. L. (2012): Summer/winter variability of the surfactants in aerosols from Grenoble, France. *Atmospheric Environment*, 47, 413-420. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.10.040.

Bahadur, R., Praveen, P. S., Xu, Y., Ramanathan, V. (2012): Solar absorption by elemental and brown carbon determined from spectral observations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(43), 17366-17371. DOI: 10.1073/pnas.1205910109.

Baltar, F. (2017): Watch out for the “Living Dead”: Cell-Free Enzymes and Their Fate. *Frontiers in Microbiology*, 8, 2438. DOI: 10.3389/fmicb.2017.02438.

Bardouki, H., Berresheim, H., Vrekoussis, M., Sciare, J., Kouvarakis, G., Oikonomou, K., Schneider J., Mihalopoulos, N. (2003) Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and

particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1871–1886. DOI: 10.5194/acp-3-1871-2003.

Barger, W. R., Garrett, W. D. (1970): Surface active organic material in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 75(24), 4561-4566. DOI: 10.1029/JC075i024p04561

Barrett, S. R. H., Britter, R. E., Waitz, I. A. (2010): Global mortality attributable to aircraft cruise emissions. *Environmental Science and Technology*, 44(19), 7736–7742. DOI: 10.1021/es101325r.

Bates, T. S., Kelly, K. C., Johnson, J. E. (1993): Concentrations and fluxes of dissolved biogenic gases (DMS, CH₄, CO, CO₂) in the equatorial Pacific during the SAGA 3 experiment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D9), 16969– 16977. DOI: 10.1029/93JD00526.

Bates, T. S., Kiene, R. P., Wolfe, G. V., Matrai, P. A., Chavez, F. P., Buck, K. R., Blomquist, B. W., Cuhel, R. L. (1994): The cycling of sulfur in surface seawater of the northeast Pacific. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 99(C4), 7835– 7843. DOI: 10.1029/93JC02782.

Bates, T. S., Quinn, P. K., Coffman, D. J., Johnson, J. E., Middlebrook, A. M. (2005): Dominance of organic aerosols in the marine boundary layer over the Gulf of Maine during NEAQS 2002 and their role in aerosol light scattering, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D18), 202. DOI: 10.1029/2005JD005797.

Bates, T. S., Quinn, P. K., Frossard, A. A., Russell, L. M., Hakala, J., Petäjä, T., Kulmala, M., Covert, D. S., Cappa, C. D., Li, S. M., Hayden, K. L., Nuaaman, I., McLaren, R., Massoli, P., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Keene, W. C. (2012): Measurements of ocean derived aerosol off the coast of California. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, D00V15. DOI: 10.1029/2012JD017588.

Beddows, D. C. S. i Harrison, R. M. (2008): Comparison of average particle number emission factors for heavy and light duty vehicles derived from rolling chassis dynamometer and field studies. *Atmospheric Environment*, 42(34), 7954-7966. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.06.021.

Behnke, W. i Zetzsch, C. (1990): Heterogeneous photochemical formation of Cl atoms from NaCl aerosol, NO_x and ozone. *Journal of Aerosol Science*, 21(1), S229-S232. DOI: 10.1016/0021-8502(90)90226-N.

Bergstrom, R. W., Pilewskie, P., Russell, P. B., Redemann, J., Bond, T. C., Quinn, P. K., Sierau, B. (2007): Spectral absorption properties of atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5937–5943. DOI: 10.5194/acp-7-5937-2007.

Bigg, E. K., i Leck, C. (2008), The composition of fragments of bubbles bursting at the ocean surface, *J. Geophys. Res.*, 113, D11209, DOI: 10.1029/2007JD009078.

Blanchard, D. C. i Woodcock, A. H. (1957): Bubble Formation and Modification in the Sea and its Meteorological Significance. *Tellus* 9(2), 145-158. DOI: 10.3402/tellusa.v9i2.9094.

Blanchard, D. C. (1964): Sea to air transport of surface active material. *Science*, 146, 396–397. DOI: 10.1126/science.146.3642.396.

Blando, J. D., Porcia, R. J., Li, T. H., Bowman, D., Liroy, P. J., Turpin, B. (1998): Secondary Formation and the Smoky Mountain Organic Aerosol: An Examination of Aerosol Polarity and Functional Group Composition During SEAVS. *Environmental Science and Technology*, 32, 604-613. DOI: 10.1021/es970405s.

Blokker, P., van den Ende, H., de Leeuw, J. W., Versteegh, G. J. M., Sinninghe Damsté, J. S. (2006): Chemical fingerprinting of algeenan using RuO₄ oxidation. *Organic Geochemistry*, 37(8), 871–881. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.05.005.

Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G. i sur: (2013): Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11), 5380–5552. DOI: 10.1002/jgrd.50171.

Bosak, S., Šilović, T., Ljubešić, Z., Kušpilić, G., Pestorić, B., Krivokapić, S., Viličić, D. (2012): Phytoplankton size structure and species composition as an indicator of trophic status in transitional ecosystems: the case study of a Mediterranean fjord-like karstic bay. *Oceanologia*, 54(2), 255-286. DOI: 10.5697/oc.54-2.255.

Bougiatioti, A., Zampas, P., Koulouri, E., Antonou, M., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N. (2013): Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 64, 251–252. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.09.071.

Brown, R. A., Dadashazar, H., MacDonald, A. B., Aldhaif, A. M., Maudlin, L. C. i sur. (2017): Impact of Wildfire Emissions on Chloride and Bromide Depletion in Marine Aerosol Particles. *Environmental Science and Technology*, 51(16), 9013-9021. DOI: 10.1021/acs.est.7b02039.

Bura-Nakić, E., Helz, G. R., Ciglencečki, I., Cosović, B. (2009): Seasonal variations in reduced sulfur species in a stratified seawaterlake (Rogoznica Lake, Croatia): Evidence for organic carriers of reactive sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 3738–3751.

Bura-Nakić, E., Krznarić, D., Helz, G. R., Ciglencečki, I. (2011): Characterization of Iron Sulfide Species in Model Solutions by Cyclic Voltammetry. Revisiting an Old Problem. *Electroanalysis*, 23, 1376-1382. DOI: 10.1002/elan.201000675.

Burić, Z., Caput Mihalić, K., Cetinić, I., Ciglencečki, I., Carić, M., Viličić, D., Čosović, B. (2009): Occurrence of the rare microflagellates *Prorocentrum arcuatum* Issel and *Hermesinum adriaticum* Zacharias in the marine Lake Rogoznica (eastern Adriatic coast). *Acta Adriatica*, 5745497(50), 31 - 44.

Calleja, M. L., Duarte, C. M., Navarro, N., Agustí, S. (2005): Control of air-sea CO₂ disequilibria in the subtropical NE Atlantic by planktonic metabolism under the ocean skin, *Geophysical Research Letters*, 32, L08606. DOI: 10.1029/2004GL022120.

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R. (2013): Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120–121, 1-28. DOI: 10.1016/j.atmosres.2012.09.021.

Cantoni, G. L. i Anderson, D. G. (1956): Enzymatic cleavage of dimethylpropiothetin by *Polysiphonia lanosa*. *The Journal of Biological Chemistry*, 171-177.

Capel, P. D., Gunde, R., Zuercher, F., Giger, W. (1990): Carbon speciation and surface tension of fog. *Environmental Science & Technology*, 24(5), 722-727. DOI: 10.1021/es00075a017.

Carlton, A. G. i Turpin, B. J. (2013): Particle partitioning potential of organic compounds is highest in the Eastern US and driven by anthropogenic water. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 10203–10214. DOI: 10.5194/acp-13-10203-2013.

Castro, L. M., Pio, C. A., Harrison, R. M., Smith, D. J. T. (1999): Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2771-2781. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00331-8.

Cavalli, F., Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y. J., O'Dowd, C. D., Putaud, J. P., Dell'Acqua, A. (2004): Advances in characterization of size resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, D24215. DOI: 10.1029/2004JD005137.

Chameides, W. L., i Stelson, A. W. (1992): Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: A mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97(D18), 20565–20580, DOI: 10.1029/92JD01923.

Chan, M. N., Surratt, J. D., Chan, A., Schilling, K., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Edgerton, E. S., Tanner, R. L., Shaw, S. L., Zheng, M., Knipping, E. M., Seinfeld, J. H. (2011): Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from beta-caryophyllene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(4), 1735–1751. DOI: 10.5194/acp-11-1735-2011.

Chang, S. C. i Lee, C. T. (2007): Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003. *Atmospheric Environment*, 41(19), 4002-4017. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.01.040.

Chang, J. L. i Thompson, J. E. (2010): Characterization of colored products formed during irradiation of aqueous solutions containing H₂O₂ and phenolic compounds. *Atmospheric Environment*, 44(4), 541-551. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.10.042.

Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O., Warren, S. G. (1987): Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326, 655–661. DOI: 10.1038/326655a0.

Chen, Q., Sherwen, T., Evans, M., Alexander, B. (2018): DMS oxidation and sulfur aerosol formation in the marine troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 13617–13637. DOI: 10.5194/acp-18-13617-2018.

Chen, W., Guéguen, C., Smith, D. S. (2017): Assessing effects of pH, metal ion and natural organic matter on identification and determination of reduced glutathione by cathodic stripping voltammetry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97, 330–334. DOI: 10.1080/03067319.2017.1311329.

Cheng, K. H., Cheng, Y. S., Yeh, H. C., Swift, D. L. (1997): An Experimental Method for Measuring Aerosol Deposition Efficiency in the Human Oral Airway. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 58(3), 207-213. DOI: 10.1080/15428119791012856.

Chin, W., Orellana, M., Verdugo, P. (1998): Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymer gels. *Nature*, 391, 568–572. DOI: 10.1038/35345.

Choël, M., Deboudt, K., Flament, P. (2010): Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume. *Water Air and Soil Pollution*, 209, 93–107. DOI: 10.1007/s11270-009-0183-9.

Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazier, C. A., Solomon, P. A., Thuillier, R. H., Magliano, K. (1996): Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment*, 30(12), 2079-2112. DOI: 10.1016/1352-2310(95)00402-5.

Chow, J. C., Watson, J. G., Edgerton, S. A., Vega, E. (2002): Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of The Total Environment*, 287(3), 177-201. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00982-2.

Chowdhury, P. H., He, Q., Carmieli, R., Li, C., Rudich, Y., Pardo, M. (2019): Connecting the Oxidative Potential of Secondary Organic Aerosols with Reactive Oxygen Species in Exposed

Lung Cells. *Environmental Science and Technology*, 53(23), 13949-13958. DOI: 10.1021/acs.est.9b04449.

Chuang, M. T., Chou, C. C. K., Sopajaree, K., Lin, N. H., Wang, J. L. i sur. (2013): Characterization of aerosol chemical properties from near-source biomass burning in the northern Indochina during 7-SEAS/Dongsha experiment. *Atmospheric Environment*, 78, 72–81. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.06.056.

Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Di Palo, V., Valentini, R., Tirone, G., Seufert, G., Bertin, N., Hansen, U., Csiky, O., Lenz, R., Sharma, M. (1999): Emission of reactive terpene compounds from orange orchards and their removal by within-canopy processes *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D7), 8077– 8094, DOI: 10.1029/1998JD100026.

Ciglenečki, I. i Ćosović, B. (1996): Electrochemical Study of Sulfur Species in Seawater and Marine Phytoplankton Cultures. *Marine Chemistry*, 52, 87–97. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00080-1.

Ciglenečki, I. i Ćosović, B. (1997): Electrochemical Determination of Thiosulfate in Seawater in the Presence of Elemental Sulfur and Sulfide. *Electroanalysis*, 9, 775–780. DOI: 10.1002/elan.1140091009

Ciglenečki, I., Kodba, Z.; Ćosović, B. (1996): Sulfur Species in Rogoznica Lake. *Marine Chemistry*, 53, 101–110. DOI: 10.1016/0304-4203(96)00016-3.

Ciglenečki, I., Kodba, Z., Viličić, D., Ćosović, B. (1998): Seasonal variation of anoxic conditions in the Rogoznica lake. *Croatica chemica acta*, 71 (2), 217-232.

Ciglenečki, I., Ćosović, B., Vojvodić, V., Plavšić, M., Furić, K., Minacci, A., Baldi, F. (2000): The role of reduced sulfur species in the coalescence of polysaccharides in the Adriatic Sea. *Marine Chemistry*, 71, 233-249. DOI: 10.1016/S0304-4203(00)00051-7.

Ciglenečki, I., Carić, M., Kršinić, Fr., Viličić, D., Ćosović, B. (2005): The extinction by sulfide-turnover and recovery of a naturally eutrophic, meromictic seawater lake. *Journal of marine systems*, 56, 29-44. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2004.08.006.

Ciglonečki, I., Janeković, I., Marguš, M., Bura-Nakić, E., Carić, M., Ljubešić, Z., Batistić, M., Hrustić, E., Dupčić, I., Garić, R. (2015): Impacts of extreme weather events on highly eutrophic marine ecosystem (Rogoznica Lake, Adriatic coast). *Continental shelf research*, 108, 144-155. DOI: 10.1016/j.csr.2015.05.007.

Ciglonečki, I., Ljubešić, Z., Janeković, I., Batistić, M. (2017): Rogoznica Lake, A Euxinic Marine Lake on the ADRIATIC Coast (Croatia) that Fluctuates Between Anoxic Holomictic and Meromictic Conditions. *Ecology of Meromictic Lakes*, 125-154. DOI: 10.1007/978-3-319-49143-1_6.

Ciglonečki, I., Dautović, J., Cvitešić, A., Pletikapić, G., (2019): Production of Surface Active Organic Material and Reduced Sulfur Species During the Growth of Marine Diatom *Cylindrotheca closterium*. *Croatica chemica acta*, 91 (4) 455-461. DOI: 10.5562/cca3433.

Ciglonečki, I., Vilibić, I., Dautović, J., Vojvodić, V., Čosović, B; Zemunik, P., Dunić, N., Mihanović, H. (2020): Dissolved organic carbon and surface active substances in the northern Adriatic Sea: long- term trends, variability and drivers. *Science of the total environment*, 730, 139104. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139104 .

Cipriano, R. J. i Blanchard, D. C. (1981): Bubble and aerosol spectra produced by a laboratory “breaking wave”. *Journal of Geophysical Research*, 86, 8085. DOI: 10.1029/JC086iC09p08085.

Ciuraru, R., Fine, L., van Pinxteren, M., D’Anna, B., Herrmann, H., George, C. (2015): Unravelling New Processes at Interfaces: Photochemical Isoprene Production at the Sea Surface. *Environmental Science and Technology*, 49(22), 13199-13205. DOI: 10.1021/acs.est.5b02388.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourchev, I., Gelencsér, A., Maenhaut, W. (2004): Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, 38(25) 4093-4098. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.06.001.

Claeys, M., Wang, W., Vermeylen, R., Kourchev, I., Chi, X., Farhat, Y., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Sciare, J., Maenhaut, W. (2010): Chemical characterisation of marine aerosol at

Amsterdam Island during the austral summer of 2006-2007. *Journal of Aerosol Science*, 41, 13-22. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2009.08.003.

Clarke, A. D., (1989): Aerosol light absorption by soot in remote environments, *Environmental Science and Technology*, 10, 161-171. DOI: 10.1080/02786828908959231.

Clegg, S. L. i Brimblecombe, P. (1985): The solubility of methanesulphonic acid and its implications for atmospheric chemistry. *Environmental Technology Letters*, 6, 269-278. DOI: 10.1080/09593338509384344.

Cochran, R. E., Laskina, O., Trueblood, J., Estillore, A. D., Morris, H. S., Jayarathne, T., Sultana, C. M., Lee, C., Lin, P., Laskin, J. i sur. (2017): Molecular Characterization of Sea Spray Particles : Influence of Ocean Biology on Particle Composition and Hygroscopicity. *Chem*, 2(5), 655–667.

Crippa, M., Haddad, I. E., Slowik, J. G., DeCarlo, P. F., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H. (2013): Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 1950–1963. DOI: 10.1002/jgrd.50151.

Csavina, J., Landázuri, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Sáez, A. E., Betterton, E. A. (2011): Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations. *Water Air and Soil Pollution*, 221, 145–157. DOI: 10.1007/s11270-011-0777-x.

Cunliffe, M., Engel, A., Frka, S., Gasparovic, B., Guitart, C., Murrell, J. C., Salter, S., Stolle, C., Upstill-Goddard R., Wurl, O. (2013): Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective the air–ocean interface. *Progress in Oceanography*, 109, 104-116. DOI: 10.1016/j.pocean.2012.08.004.

Cunliffe, M. i Wurl, O. (2014): Guide to best practices to study the ocean's surface. Plymouth, UK, Marine Biological Association of the United Kingdom for SCOR, 118 str. (Occasional Publications of the Marine Biological Association of the United Kingdom). <http://hdl.handle.net/11329/261>

Cunningham, W. P., Cunningham, M. A., Saigo, B. W., (1999): Environmental Science: A Global Concern. New York, USA: McGraw Hill.

Cusack, M., Alastuey, A., Perez, N., Pey, J., Querol, X. (2012): Trends of particulate matter (PM_{2.5}) and chemical composition at a regional background site in the Western Mediterranean over the last nine years (2002–2010). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8341–8357. DOI: 10.5194/acp-12-8341-2012.

Cvitešić Kušan, A., Frka, S., Ciglenečki, I. (2019): Electrochemical Evidence of non-Volatile Reduced Sulfur Species in Water-Soluble Fraction of Fine Marine Aerosols. *Atmosphere*, 10(11), 674. DOI: 10.3390/atmos10110674.

Cvitešić Kušan, A., Kroflič, A., Grgić, I., Ciglenečki, I., Frka, S. (2020): Chemical characterization of fine aerosols in respect to water-soluble ions at the eastern Middle Adriatic coast. *Environmental science and pollution research*, 27, 10249-10264. DOI: 10.1007/s11356-020-07617-7.

Čanković, M., Žučko, J., Dupčić Radić, I., Janeković, I., Sviličić Petrić, I., Ciglenečki-Jušić, I., Collins, G. (2019): Microbial diversity and long-term geochemical trends in the euxinic zone of a marine, meromictic lake. *Systematic and applied microbiology*, 42(6), 126016. DOI:10.1016/j.syapm.2019.126016.

Čanković, M., Žučko, J., Petrić, I., Marguš, M., Ciglenečki, I. (2020): Impact of euxinic holomictic conditions on prokaryotic assemblages in a marine meromictic lake. *Aquatic microbial ecology*, 84, 141-154. DOI: 10.3354/ame01931.

Ćosović, B. (1994): Primjena polarografije i voltometrije izmjenične struje u određivanju površinski aktivnih tvari. *Kemija u industriji*, 43(12), 479-502.

Ćosović, B. i Branica, M. (1973): Study of the adsorption of organic substances at a mercury electrode by the Kalousek commutator technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 46(1), 63-69. DOI: 10.1016/S0022-0728(73)80178-0.

Ćosović, B., Žutić, V., Vojvodić, V., Pleše, T. (1985): Determination of surfactant activity and anionic detergents in seawater and seasurface microlayer in the Mediterranean. *Marine Chemistry*, 17(2), 127-139. DOI: 10.1016/0304-4203(85)90069-6.

Ćosović, B., Kozarac, Z., Frka, S., Vojvodić, V. (2010): Electrochemical adsorption study of natural organic matter in marine and freshwater systems. A plea for use of mercury for scientific purposes. *Electroanalysis*, 22(17-18), 1994-2000. DOI: 10.1002/elan.201000041.

Ćosović, B. i Vojvodić, V. (1982): The application of a.c. polarography to the determination of surface active substances in seawater. *Limnology and Oceanography*, 27, 361–369. DOI:10.4319/lo.1982.27.2.0361.

Ćosović, B. i Vojvodić, V. (1998): Voltammetric Analysis of Surface Active Substances in Natural Seawater. *Electroanalysis*, 10, 429-434. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199805)10:6<429::AID-ELAN429>3.0.CO;2-7.

Dacey, J. W. H. i Wakeham, S. G. (1986): Oceanic dimethylsulfide: production during zooplankton grazing on phytoplankton. *Science*, 233(4770), 1314-1316. DOI:10.1126/science.233.4770.1314.

Daher, N., Ruprecht, A., Invernizzi, G., De Marco, C., MillerSchulze, J., Heo, J. B., Shafer, M. M., Shelton, B. R., Schauer, J. J., Sioutas, C. (2012): Characterization, sources and redox activity of fine and coarse particulate matter in Milan, Italy. *Atmospheric Environment*, 49, 130–141.

Dahl, A., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., Blomqvist, G., Gustafsson, M. (2006): Size-Resolved Emission Factor for Particle generation Caused by Studded Tires - Experimental Results. 7th International Aerosol Conference, St. Paul, Minnesota, SAD, 10.09.2006-15.09.2006, 1681-1681.

Davis, D., Chen, G., Kasibhatla, P., Jefferson, A., Tanner, D., Eisele, F., Lenschow, D., Neff, W., Berresheim, H. (1998): DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄(g), MSA(g), and MSA(p). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D1), 1657–1678. DOI: 10.1029/97JD03452.

De Leeuw, G., Andreas, E. L., Anguelova, M. D., Fairall, C. W., Lewis, E. R., O'Dowd, C., Schulz, M., Schwartz, S. E. (2011): Production flux of sea spray aerosol. *Reviews of Geophysics*, 49(2). DOI: 10.1029/2010RG000349.

Decesari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J. P. (2001): Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment*, 35(21), 3691-3699. DOI:10.1016/S1352-2310(00)00509-4.

Decesari, S., Finessi, E., Rinaldi, M., Paglione, M., Fuzzi, S., Stephanou, E. G., Tziaras, T., Spyros, A., Ceburnis, D., O'Dowd, C., Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Allan, J., Coe, H., Facchini, M. C. (2011): Primary and secondary marine organic aerosols over the North Atlantic Ocean during the MAP experiment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(D22210). DOI: 10.1029/2011JD016204.

Decho, A. W. (1990): Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, 28, 73–153.

Deno, N. C. i Newman, M. S. (1950): Mechanism of Sulfation of Alcohols^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society* 72(9), 3852-3856. DOI: 10.1021/ja01165a005

Du, Z., He, K., Cheng, Y., Duan, F., Ma, Y., Liu, J., Zhang, X., Zheng, M., Weber, R. (2014): A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs. secondary nature. *Atmospheric Environment*, 92, 514-521. DOI:10.1016/j.atmosenv.2014.04.060.

Duan, J., Tan, J., Cheng, D., Bi, X., Deng, W., Sheng, G., Fu, J., Wong, M. H. (2007): Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Environment*, 41(14), 2895-2903. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.12.017.

Durant, A. J., Bonadonna, C., Horwell, C. J. (2010): Atmospheric and Environmental Impacts of Volcanic Particulates. *Elements*, 6(4), 235–240. DOI: 10.2113/gselements.6.4.235.

- Ekström, S., Nozière, B., Hansson, H. C. (2009): The Cloud Condensation Nuclei (CCN) properties of 2-methyltetrols and C3-C6 polyols from osmolality and surface tension measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 973–980. DOI: 10.5194/acp-9-973-2009.
- Elbert, W., Taylor, P. E., Andreae, M. O., Pöschl, U. (2007): Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(17), 4569-4588. hal-00296326.
- Engel, A., Bange, H. W., Cunliffe, M., Burrows, S. M., Friedrichs, G., Galgani, L., Herrmann, H., Hertkorn, N., Johnson, M., Liss, P. S., Quinn, P. K., Schartau, M., Soloviev, A., Stolle, C., Upstill-Goddard, R. C., van Pinxteren, M., Zäncker, B. (2017): The Ocean's Vital Skin: Toward an Integrated Understanding of the Sea Surface Microlayer. *Open Access Frontiers in Marine Science*, 4 . Art.Nr. 165. DOI: 10.3389/fmars.2017.00165.
- Engel, A., Borchard, C., Piontek, J., Schulz, K. G., Riebesell, U., Bellerby, R. (2013): CO₂ increases 14C-primary production in an Arctic plankton community. *Open Access Biogeosciences (BG)*, 10 (3), 1291-1308. DOI: 10.5194/bg-10-1291-2013.
- Engel, A., Piontek, J., Grossart, H. P., Riebesell, U., Schulz, K. G., Sperling, M. (2014): Impact of CO₂ enrichment on organic matter dynamics during nutrient induced coastal phytoplankton blooms. *Journal of Plankton Research*, 36 (3). pp. 641-657. DOI: 10.1093/plankt/fbt125.
- Engel, A., Sperling, M., Sun, C., Grosse, J., Friedrichs, G. (2018): Organic Matter in the Surface Microlayer: Insights From a Wind Wave Channel Experiment. *Open Access Frontiers in Marine Science*, 5, 182. DOI: 10.3389/fmars.2018.00182.
- Engel, A., Thoms, S., Riebesell, U., Rochelle-Newall, E., Zondervan, I. (2004): Polysaccharide aggregation as a potential sink of marine dissolved organic carbon. *Nature*, 428, 929-932. DOI:10.1038/nature02453.
- Engling, G., Lee, J. J., Tsai, Y. W., Lung, S. C. C., Chou, C. C. K., Chan, C. Y. (2009): Size-resolved anhydrosugar composition in smoke aerosol from controlled field burning of rice straw. *Aerosol Science and Technology*, 43(7), 662–672. DOI: 10.1080/02786820902825113.

Erduran, M. S. i Tuncel, S. G. (2001): Gaseous and particulate air pollutants in the Northeastern Mediterranean Coast. *Science of the Total Environment*, 281, 205–215. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00847-6.

Ervens, B., Turpin, B. J., Weber R. J. (2011): Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21), 11069-11102. DOI: 10.5194/acp-11-11069-2011.

Facchini, M., Decesari, S., Mircea, M., Sandro, F., Loglio, G. (2000): Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment*, 34(28), 4853-4857. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00237-5.

Facchini, M. C., Decesari, S., Rinaldi, M. i sur. (2008): Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines. *Environmental Science and Technology*, 42(24), 9116–9121.

Facchini, M. C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., i sur. (1999): Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, 26821-26832.

Facchini, M. C., Rinaldi, M., Decesari, S. i sur. (2008): Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates. *Geophysical Research Letters*, 35(17), 1-5.

Farmer, D. K., Matsunaga, A., Docherty, K. S., Surratt, J. D., Seinfeld, J. H., Ziemann, P. J., Jimenez, J. L. (2010): Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107(15), 6670-6675. DOI: 10.1073/pnas.0912340107.

Feng, Y., Ramanathan, V., Kotamarthi, V. R. (2013): Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation?. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13, 2795–2833. DOI: 10.5194/acpd-13-2795-2013.

Finlayson-Pitts, B. J. i Hemminger, J. C. (2000): Physical Chemistry of Airborne Sea Salt Particles and Their Components. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(49), 11463-11477. DOI: 10.1021/jp002968n.

Florence, T. M. (1979): Cathodic stripping voltammetry: Part I. Determination of organic sulfur compounds, flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 97(2), 219–236. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80064-9.

Fraser, M. P. i Lakshmanan, K. (2000). Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 34(21), 4560–4564. DOI: 10.1021/es991229l.

Freitas, M. C., Farinha, M. M., Ventura, M. G., Almeida, S. M., Reis, M. A., Pacheco, A. M. G. (2005): Gravimetric and chemical features of airborne PM₁₀ and PM_{2.5} in mainland Portugal. *Environmental Monitoring and Assessment*, 109, 81–95. DOI: 10.1007/s10661-005-5841-9.

Frew, N. M., Nelson, R. K., McGillis, W. R., Edson, J. B., Bock, E. J., Hara, T. (2002): Spatial Variations in Surface Microlayer Surfactants and their Role in Modulating Air-Sea Exchange. *Gas Transfer at Water Surfaces*, 127. DOI: 10.1029/GM127p0153.

Frka Milosavljević, S. (2008): Fizikalno kemijska svojstva površinskog mikrosloja mora, doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb.

Frka, S., Dautović, J., Kozarac, Z., Čosović, B., Hoffer, A., Kiss, G. (2012): Surface-active substances in atmospheric aerosol: An electrochemical. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 64, 18490–18503. DOI: 10.3402/tellusb.v64i0.18490.

Frka, S., Dautović, J., Kozarac, Z., Čosović, B., Hoffer, A. (2012): Surface-active substances in atmospheric aerosol: an electrochemical approach. *Tellus B*, 64, 1-12. DOI:10.3402/tellusb.v64i0.18490.

- Frka, S., Kozarac, Z., Čosović, B. (2009): Characterization and seasonal variations of surface active substances in the natural sea surface microlayers of the coastal Middle Adriatic stations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81(4), 555-564. DOI: 10.1016/j.ecss.2009.09.023.
- Frossard, A. A., Shaw, P. M., Russell, L. M., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Quinn, P. K. and Bates, T. S. (2011): Springtime Arctic haze contributions of submicron organic particles from European and Asian combustion sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, D05205. DOI: 10.1029/2010JD015178.
- Frossard, A. A., Russell, L. M., Burrows, S. M., Elliott, S. M., Bates, T. S. and Quinn, P. K. (2014): Sources and composition of submicron organic mass in marine aerosol particles, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 119(12), 977–1013. DOI: 10.1002/2014JD021913.
- Froyd, K. D., Murphy, D. M., Lawson, P., Baumgardner, D., Herman, R. L. (2010): Aerosols that form subvisible cirrus at the tropical tropopause. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(1), 209-218. DOI: 10.5194/acp-10-209-2010.
- Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., Qin, M., Ren, L., Sun, Y., Wang, Z., Barrie, L. A., Tachibana, E., Ding, A., Yamashita, Y. (2015): Fluorescent water-soluble organic aerosols in the High Arctic atmosphere. *Scientific Reports*, 5(1), 9845. DOI: 10.1038/srep09845.
- Gaffney, J. S. i Marley, N. A. (2009): The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond. *Atmospheric Environment*, 43(1), 23-36. DOI:10.1016/j.atmosenv.2008.09.016.
- Galgani, L., Stolle, C., Endres, S., Schulz, K. G. i Engel, A. (2014): Effects of ocean acidification on the biogenic composition of the sea-surface microlayer: Results from a mesocosm study. *Open Access Journal of Geophysical Research: Oceans*, 119(11), 7911-7924. DOI: 10.1002/2014JC010188.
- Gao, S., Nga, N. L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J., Yoo, K. Y., Beauchamp, J. L., Hodyss, R. P., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (2004): Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, 38(24), 6582-6589. DOI: 10.1021/es049125k.

Gao, Q., Leck, C., Rauschenberg, C., Matrai, P. A. (2012): On the chemical dynamics of extracellular polysaccharides in the high Arctic surface microlayer. *Ocean Science*, 9(4), 401-418. DOI: 10.5194/osd-9-215-2012.

Garrett, C., Li, M., Farmer, D. (2000): The connection between bubble size spectra and energy dissipation rates in the upper ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 30, 2163–2171. DOI:10.1175/1520-0485(2000)030<2163:TCBBSS>2.0.CO;2.

Garrett, W. D. (1965), Collection of slick-forming materials from the sea surface. *Limnology and Oceanography*, 10, DOI: 10.4319/lo.1965.10.4.0602.

Gašparović, B. (2012): Decreased production of surface-active organic substances as a consequence of the oligotrophication in the northern Adriatic Sea. *Estuarine, coastal and shelf science*, 115, 33-39. DOI: 10.1016/j.ecss.2012.02.004.

Gašparović, B., Kozarac, Z., Saliot, A., Čosović, B., Moebius, D. (1998): Physicochemical Characterization of Natural end ex-Situ Reconstructed Sea-Surface Microlayers. *Journal of colloid and interface science*, 208(1), 191-202. DOI: 10.1006/jcis.1998.5792.

Gašparović, B., Đakovac, T., Tepić, N., Degobbi, D. (2011): Relationships between surface-active organic substances, chlorophyll a and nutrients in the northern Adriatic Sea. *Continental shelf research*, 31(10), 1149-1160. DOI: 10.1016/j.csr.2011.04.010.

Gérard, V., Nozière, B., Baduel, C., Fine, L., Frossard, A. A., Cohen, R. C. (2016): Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Atmospheric Aerosols from the Baltic Coast at Askö, Sweden: Implications for Cloud Droplet Activation. *Environmental Science and Technology*, 50(6), 2974-2982. DOI: 10.1021/acs.est.5b05809.

Gérard, V., Nozière, B., Fine, L., Ferronato, C., Singh, D. K., Frossard, A. A., Cohen, R. C., Asmi, E., Lihavainen, H., Kivekäs, N., Aurela, M., Brus, D., Frka, S., Cvitešić Kušan, A. (2019): Concentrations and Adsorption Isotherms for Amphiphilic Surfactants in PM₁ Aerosols from Different Regions of Europe. *Environmental Science and Technology*, 53(21), 12379-12388. DOI: 10.1021/acs.est.9b03386.

Gibb, S. W., Mantoura, R. F. C., Liss, P. S. (1999): Ocean-atmosphere and atmospheric speciation of ammonia and methylamines in the region of the NW Arabian Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(1), 161–178. DOI: 10.1029/98GB00743.

Gladyshev, M. (2002): *Biophysics of the Surface Microlayer of Aquatic Ecosystems*. The International Water Association, London.

Graber, E. R. i Rudich, Y. (2006): Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(3), 729-753. hal-00295856.

Graham, B., Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Roberts, G. C., Decesari, S., Facchini, M. C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P. i Andreae, M. O. (2002): Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20), 14.1-14.16. DOI: 10.1029/2001JD000336.

Haas, P. (1935): The liberation of methyl sulfide in seaweed. *Biochem*, 29(6), 1297-1299.

Haddad, I. E., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes J. L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., Jaffrezo, J. L. (2011): Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), 2039-2058. DOI: 10.5194/acp-11-2039-2011.

Hales, J. M. (2009): Sulfur dioxide and sulfur cycles. *Environmental and ecological chemistry*, 1, 238-261.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L. (2009): The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155–5235. DOI: 10.5194/acp-9-5155-2009.

Hardy, J. T. (1982): The sea-surface microlayer - biology, chemistry and anthropogenic enrichment. *Prog. Oceanogr.*, 11, 307–328. DOI: 10.1016/0079-6611(82)90001-5.

Harrison, R. M. i Kitto, A. M. N. (1990): Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment*, 24(A), 2633-2640.

Hawkins, L. N. i Russell, L. M. (2010): Polysaccharides, Proteins, and Phytoplankton Fragments: Four Chemically Distinct Types of Marine Primary Organic Aerosol Classified by Single Particle Spectromicroscopy. *Marine Aerosol-Cloud-Climate Interaction*, 2010, ID-612132. DOI: 10.1155/2010/612132.

Hawkins, L. N., Russell, L. M., Covert, D. S., Quinn, P. K. i Bates, T. S. (2010): Carboxylic acids, sulfates, and organosulfates in processed continental organic aerosol over the southeast Pacific Ocean during VOCALS-REx 2008. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115, D13201. DOI: 10.1029/2009JD013276.

Haywood, J. M. i Boucher, O. (2000): Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38, 513–543. DOI:10.1029/1999RG000078.

Hehemann, J. H., Law, A., Redecke, L., Boraston, A. B. (2014): The Structure of RdDddP from *Roseobacter denitrificans* Reveals That DMSP Lyases in the DddP-Family Are Mettaloenzymes. *PLoS ONE*, 9(7), 1-8. DOI: 10.1371/journal.pone.0103128.

Hermansson, M. (1990): The dynamics of dissolved and particulate organic material in surface microlayers. In R. S. Wotton [ed.], *The Biology of Particles in Aquatic Systems*. CRC Press.

Hettiyadura, A. P. S., Stone, E. A., Kundu, S., Baker, Z., Geddes, E., Richards, K., Humphry, T. (2015): Determination of atmospheric organosulfates using HILIC chromatography with MS detection. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6), 2347-2358. DOI: 10.5194/amt-8-2347-2015.

Hodas, N., Sullivan, A. P., Skog, K., Keutsch, F. N., Collett, J. L., Decesari, S., Facchini, M. C., Carlton, A. G., Laaksonen, A., Turpin, B. J. (2014): Aerosol Liquid Water Driven by Anthropogenic Nitrate: Implications for Lifetimes of Water-Soluble Organic Gases and Potential

for Secondary Organic Aerosol Formation. *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11127-11136. DOI: 10.1021/es5025096.

Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P., Andreae, M. O. (2006): Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11), 3563-3570. hal-00296013.

Hoffman, E. J. i Duce, R. A. (1974): The organic carbon content of marine aerosols collected on Bermuda. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 79(30), 4474– 4477. DOI:10.1029/JC079i030p04474.

Hoffmann, E. H., Tilgner, A., Schrödner, R., Bräuer, P., Wolke, R., Herrmann, H. (2016): An advanced modeling study on the impacts and atmospheric implications of multiphase dimethyl sulfide chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 11776–11781. DOI:10.1073/pnas.1606320113.

Hsu, S. C., Liu, S. C., Kao, S. J., Jeng, W. L., Huang, Y. T. i sur. (2007): Water-soluble species in the marine aerosol from the northern South China Sea: high chloride depletion related to air pollution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D19), 304. DOI:10.1029/2007JD008844.

Hunter, K. A. (1980): Processes affecting particulate trace metals in the sea surface microlayer. *Marine Chemistry*, 9, 49–70. DOI: 10.1016/0304-4203(80)90006-7.

Iinuma, Y., Boge, O., Gnauk, T. i Herrmann, H. (2004): Aerosolchamber study of the alpha-pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products, *Atmospheric Environment*, 38, 761–773. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.10.015.

Iinuma, Y., Müller, C., Berndt, T., Böge, O., Claeys, M. i Herrmann H. (2007): Evidence for the existence of organosulfates from beta 2-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 41(19), 6678–6683.

Iinuma, Y., Böge, O., Gräfe, R., Herrmann, H. (2010): Methyl-Nitrocatechols: Atmospheric Tracer Compounds for Biomass Burning Secondary Organic Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 44(22), 8453-8459. DOI: 10.1021/es102938a.

Ivančić, I. i Degobbis, D. (1984): An optimal manual procedure for ammonia analysis in natural waters by the indophenol blue method. *Water research*, 18 (9), 1143-1147. DOI: 10.1016/0043-1354(84)90230-6.

Jacobson, M. C., Hansson, H.C., Noone, K. J., Charlson, R. J. (2000): Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 38(2), 267–294. DOI: 10.1029/1998RG000045.

Jaffe, D., Hafner, W., Chand, D., Westerling, A., Spracklen, D. (2008): Interannual variations in PM_{2.5} due to wildfires in the Western United States. *Environmental Science and Technology*, 42(8), 2812–2818. DOI: 10.1021/es702755v.

Jaffrezo, J. L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J. (2005): Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(10), 2809-2821. DOI: 10.5194/acp-5-2809-2005.

Janhäll, S., Andreae, M. O., Pöschl, U. (2010): Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 10, 3.

Jiang, M., Marr, L. C., Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Knighton, W. B. Rogers, T. M., Zavala, M., Molina, L. T., Molina, M. J. (2005): Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3377–3387. DOI: 10.5194/acp-5-3377-2005.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M.,

Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., Worsnop, D. R. (2009): Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525-1529. DOI:10.1126/science.1180353.

Jing, B., Peng, C., Wang, Y. i sur. (2017): Hygroscopic properties of potassium chloride and its internal mixtures with organic compounds relevant to biomass burning aerosol particles. *Scientific Reports*, 7, 43572. DOI: 10.1038/srep43572.

Kahnt A., Behrouzi, S., Vermeulen, R., Safi Shalamzari, M., Vercauteren, J., Roekens, E., Claeys, M., Maenhaut, W. (2013): One-year study of nitro-organic compounds and their relation to wood burning in PM10 aerosol from a rural site in Belgium. *Atmospheric Environment*, 81, 561-568. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.09.041.

Kaiser, H. F. (1960): Varimax solution for primary mental abilities. *Psychometrika*, 25, 153–158. DOI: 10.1007/BF02288578.

Kamyshny, A., Zerkle, A. L., Mansaray, Z. F., Ciglenc̆ki, I., Bura-Nakić, E., Farquhar, J., Ferdelman, T. G. (2011): Biogeochemical sulfur cycling in the water column of a shallow stratified sea-water lake: Speciation and quadruple sulfur isotope composition. *Marine Chemistry*, 127(1), 144- 154. DOI: 10.1016/j.marchem.2011.09.001.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J. (2005): Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4), 1053–1123.

Kawamura, K. i Bikkina, S. (2016): A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. *Atmospheric Research*, 170, 140–160. DOI: 10.1016/j.atmosres.2015.11.018.

Kawamura, K. i Ikushima, K. (1993): Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 27, 2227–2235. DOI:10.1021/es00047a033.

Kawamura, K. i Sakaguchi, F. (1999): Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research*, 104(D3), 3501–3509. DOI: 10.1029/1998JD100041.

Keene, W. C., Maring, H., Maben, J. R. i sur. (2007): Chemical and physical characteristics of nascent aerosols produced by bursting bubbles at a model air-sea interface. *Journal of Geophysical Research D*, 112(21), 1-16.

Keller, M. D. (1989): Dimethyl Sulfide Production and Marine Phytoplankton: The Importance of Species Composition and Cell Size. *Biological Oceanography*, 6, 375-382.

Kettle, A. J., Rhee, T. S., von Hobe, M., Poulton, A., Aiken, J., Andreae, M. O. (2001): Assessing the flux of different volatile sulfur gases from the ocean to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D11), 12193– 12209. DOI: 10.1029/2000JD900630.

Kiene, R. P. (1988): Dimethyl sulfide metabolism in salt marsh sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, 4(2), 71-78.

Kirillova, E. N., Andersson, A., Tiwari, S., Srivastava, A. K., Bisht, D. S., Gustafsson, Ö. (2014): Water-soluble organic carbon aerosols during a full New Delhi winter: Isotope-based source apportionment and optical properties. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119, 3476–3485. DOI: 10.1002/2013JD020041.

Kiss, G., Tombácz, E., Hansson, H. (2005): Surface Tension Effects of Humic-Like Substances in the Aqueous Extract of Tropospheric Fine Aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50, 279–294. DOI: 10.1007/s10874-005-5079-5.

Klaver, A., Formenti, P., Caquineau, S., Chevaillier, S., Ausset, P., Calzolari, G., Osborne, S., Johnson, B., Harrison, M., Dubovik, O. (2011): Physico-chemical and optical properties of Sahelian and Saharan mineral dust: in situ measurements during the GERBILS campaign. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137, 1193-1210. DOI: 10.1002/qj.889.

Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Lewandowski, M., Offenber, J. H., Jaoui, M. (2006): Secondary Organic Carbon and Aerosol Yields from the Irradiations of Isoprene and α -Pinene in the Presence of NO_x and SO₂. *Environmental Science & Technology*, 40(12), 3807-3812. DOI:10.1021/es052446r.

Koçak, M., Kubilay, N., Mihalopoulos, N. (2004): Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment*, 38(14), 2067–2077. DOI:10.1016/j.atmosenv.2004.01.030.

Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N. (2007): Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41(34), 7351–7368. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.05.011.

Koch, D., Bond, T. C., Streets, D., Unger, N., van der Werf, G. R. (2007): Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, D02205. DOI: 10.1029/2005JD007024.

Köhler, H. (1936): The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Transactions of the Faraday Society*, 32, 1152–1161.

Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R. J., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Worsnop, D. R. (2007): Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, D01203. DOI: 10.1029/2006JD007056.

Kopanakakis, I., Eleftheriadis, K., Mihalopoulos, N., Lydakis Simantiris, N., Katsivela, E. i sur. (2012): Physico-chemical characteristics of particulate matter in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Research*, 106, 93–107. DOI: 10.1016/j.atmosres.2011.11.011.

Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N. (2008): Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42(26), 6542-6550. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.04.010.

Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Kourtidis, K., Rappenglueck, B. i sur. (2002): Spatial and temporal variability of tropospheric ozone in the boundary layer above the Aegean Sea (eastern Mediterranean). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D18), 1-14. DOI: 10.1029/2000JD000081.

Kovac, N., Bajt, O., Faganeli, J., Sket, B., Orel, B. (2002): Study of macroaggregate composition using FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. *Marine Chemistry*, 78(4), 205–215.

Kozarac, Z., Cosovic, B., Frka, S., Mobius, D., Hacke, S. (2003): Complex methodological approach to the studies of natural microlayers at the air/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219(1-3), 173-186. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00032-3.

Kozarac, Z., Risovic, D., Frka, S., Mobius D. (2005): Reflection of light from the air/water interface covered with sea-surface microlayers. *Marine Chemistry*, 96(1), 99–113. DOI: 10.1016/j.marchem.2004.12.003.

Kroflić, A., Frka, S., Simmel, M., Wex, H., Grgić, I. (2018): Size-Resolved Surface-Active Substances of Atmospheric Aerosol: Reconsideration of the Impact on Cloud Droplet Formation. *Environmental Science & Technology*, 52(16), 9179-9187. DOI: 10.1021/acs.est.8b02381.

Kroll, J. H., Donahue, N. M., Jimenez, J. L., Kessler, S. H., Canagaratna, M. R., Wilson, K. R., Altieri, K. E., Mazzoleni, L. R., Wozniak, A. S., Bluhm, H., Mysak, E. R., Smith, J. D., Kolb, C. E., Worsnop, D. R. (2011): Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nature Chemistry*, 3, 133–139. DOI: 10.1038/nchem.948.

Kršinić, F., Carić, M., Viličić, D., Ciglencečki, I. (2000): The calanoid copepod *Acartia italica* Steuer, phenomenon in the small saline Lake Rogoznica (Eastern Adriatic coast). *Journal of Plankton Research*, 22(8), 1441–1464. DOI: 10.1093/plankt/22.8.1441.

Krznarić, D., Ciglenečki, I., Cosović, B. (2001): Voltammetric investigations of 2-dimethylarsinyl-ethanol sulphide in NaCl and seawater. *Analytica Chimica Acta*, 431, 269–278.

Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T. W., Hoffer, A., Andreae, M. O. (2010): Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(5), 2209-2225.

Kundu, S., Quraishi, T. A., Yu, G., Suarez, C., Keutsch, F. N., Stone, E. A. (2013): Evidence and quantitation of aromatic organosulfates in ambient aerosols in Lahore, Pakistan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9), 4865-4875. doi 10.5194/acp-13-4865-2013.

Kurata, N., Vella, K., Hamilton, B. i sur. (2016): Surfactant-associated bacteria in the near-surface layer of the ocean. *Scientific Reports*, 6, 19123 (2016). DOI: 10.1038/srep19123.

Kuznetsova, M., Lee, C., Aller, J., Frew, N. (2004): Enrichment of amino acids in the sea surface microlayer at coastal and open ocean sites in the North Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, 49, 1605–1619. DOI: 10.4319/lo.2004.49.5.1605.

Laglera, L. M., Downes, J., Tovar-Sánchez, A., Monticelli, D. (2014): Cathodic pseudopolarography: A new tool for the identification and quantification of cysteine, cystine and other low molecular weight thiols in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 836, 24–33.

Laglera, L. M. i Tovar-Sanchez, A. (2012): Direct recognition and quantification by voltammetry of thiol/thioamide mixes in seawater. *Talanta*, 89, 496–504.

Lam, N. L., Chen, Y., Weyant, C., Venkataraman, C., Sadavarte, P., Johnson, M. A., Smith, K. R., Brem, B. T., Arineitwe, J., Ellis, J. E., Bond, T. C. (2012): Household Light Makes Global Heat: High Black Carbon Emissions From Kerosene Wick Lamps. *Environmental Science and Technology*, 46(24), 13531-13538. DOI: 10.1021/es302697h.

Lana, A., Bell, T. G., Simó, R., Vallina S. M., Ballabrera-Poy, J., Kettle, A. J., Dachs, J., Bopp, L., Saltzman, E. S., Stefels, J., Johnson, J. E., Liss, P. S. (2011): An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 25, GB1004. DOI: 10.1029/2010GB003850.

- Laskin, A., Smith, J. S. i Laskin, J. (2009): Molecular characterization of nitrogen-containing organic compounds in biomass burning aerosols using high-resolution mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 43, 3764–3771. DOI: 10.1021/es803456n.
- Laskin, A., Laskin, J. i Nizkorodov, S. A. (2015): Chemistry of Atmospheric Brown Carbon. *Chemical Reviews*, 115, 4335–4382. [https://DOI: 10.1021/cr5006167](https://doi.org/10.1021/cr5006167).
- Latif, M. T. i Brimblecombe, P. (2004): Surfactants in Atmospheric Aerosols. *Environmental Science and Technology*, 38(24), 6501-6506.
- Lazaridis, M., Dzumbova, L., Kopanakis, I., Ondracek, J., Glytsos, T. i sur. (2008): PM₁₀ and PM_{2.5} levels in the Eastern Mediterranean (Akrotiri research station, Crete, Greece). *Water Air and Soil Pollution*, 189, 85–101. DOI 10.1007/s11270-007-9558-y.
- Leck, C. i Bigg, K. (2005): Biogenic particles in the surface microlayer and overlaying atmosphere in the central Arctic Ocean during summer. *Tellus B*, 57(4), 305–316.
- Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Sheesley, R. J., Schauer, J. J. (2008): Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States. *Environmental Science and Technology*, 42(9), 3303–3309.
- Li, J., Pósfai, M., Hobbs, P. V., Buseck, P. R. (2003): Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(13), SAF 20-1 - SAF 20-12.
- Li, X., Wang, S., Duan, L., Hao, J., Nie, Y. (2009): Carbonaceous Aerosol Emissions from Household Biofuel Combustion in China. *Environmental Science and Technology*, 43(15), 6076-6081. DOI: 10.1021/es803330j.
- Li, T. C., Yuan, C. S., Hung, C.H., Lin, H. Y., Huang, H. C., Lee, C. L. (2016): Chemical Characteristics of Marine Fine Aerosols over Sea and at Offshore Islands during Three Cruise Sampling Campaigns in the Taiwan Strait-- Sea Salts and Anthropogenic Particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2016, 1-27 DOI: 10.5194/acp-2016-384.

- Li-Jones, X., Prospero, J. M. (1998): Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: Impact of African dust. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(DD13), 16073–16084. DOI: 10.1029/98JD00883.
- Lin, P., Rincon, A. G., Kalberer, M., Yu, J. Z. (2012): Elemental composition of HULIS in the Pearl River Delta region, China: Results inferred from positive and negative electrospray high resolution mass spectrometric data. *Environmental Science and Technology*, 46(14), 7454–7462. DOI: 10.1021/es300285d.
- Lin, P., Yu, J. Z., Engling, G., Kalberer, M. (2013): Organosulfates in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in East Asia: A study by ultra-high-resolution mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 46(24), 13118–13127. DOI:10.1021/es303570v
- Liss, P. S. i Duce, R. A. (1997): *The Sea Surface and Global Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Liss, P. S. (1975): Chemistry of the sea surface microlayer. In J. P. Riley, & G. Skirrow, *Chemical oceanography*, 2, 193–243. New York: Academic Press.
- Lohmann, U. i Feichter, J. (2005): Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 715–737.
- Long, R. A. i Azam, F. (1996): Abundant protein-containing particles in the sea. *Aquatic Microbial Ecology*, 10, 213–221. DOI: 10.3354/ame010213.
- Lukács, H., Gelencsér, A., Hoffer, A., Kiss, G., Horváth, K., Hartyáni, Z (2009): Quantitative assessment of organosulfates in size-segregated rural fine aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(1), 231-238. DOI: 10.5194/acp-9-231-2009.
- Luria, M., Peleg, M., Sharf, G., Siman Tov-Alper, D., Spitz, N. i sur. (1996): Atmospheric sulfur over the Eastern Mediterranean region. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, 25917–25930. DOI: 10.1029/96JD01579.

Luther, G. W., Church, T. M., Scudlark, J. R., Cosman, M. (1986): Inorganic and Organic Sulfur Cycling in Salt-Marsh Pore Waters. *Science*, 232(4751), 746-749. DOI:10.1126/science.232.4751.746.

Luther, G. W. i Tsamakis, E. (1989): Concentration and form of dissolved sulfide in the oxic water column of the ocean. *Marine Chemistry*, 27, 165–177.

Ma, Y., Xu, X., Song, W., Geng, F., Wang, L. (2014): Seasonal and diurnal variations of particulate organosulfates in urban Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 85, 152–160.

Malaguti, A., Mircea, M., La Torretta, T. M. G., Telloli, C., Petralia, E. i sur. (2015): Chemical Composition of Fine and Coarse Aerosol Particles in the Central Mediterranean Area during Dust and Non-Dust Conditions. *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 410–425. DOI:10.4209/aaqr.2014.08.0172.

Malešević, N., Ciglencečki, I., Bura-Nakić, E., Carić, M., Dupčić, I., Hrustić, E., Viličić, D., Ljubešić, Z. (2015): Diatoms in the extreme euxinic environment (Rogoznica Lake, eastern Adriatic coast). *Acta botanica Croatica*, 74(2), 333-343. DOI: 10.1515/botcro-2015-0031.

Malfatti, F., Lee, C., Tinta, T., Pendergraft, M. A., Celussi, M., Zhou, Y., Sultana, C. M., Rotter, A., Axson, J. L., Collins, D. B., Santander, M. V., Anides Morales, A. L., Aluwihare, L. I., Riemer, N., Grassian, V. H., Azam, F., Prather, K. A. (2019): Detection of Active Microbial Enzymes in Nascent Sea Spray Aerosol: Implications for Atmospheric Chemistry and Climate. *Environmental Science and Technology*, 6(3), 171–177.

Manders, A. M. M., Schaap, M., Jozwicka, M., Van Arkel, F., Weijers, E. P., Matthijsen, J. (2009): The contribution of sea salt to PM₁₀ and PM_{2.5} in the Netherlands. Netherlands Environmental Assessment Agency. ISSN: 1875-2314.

Marelić, T. (2016): Utjecaj vjetrova na organizaciju jedrenjačke plovidbe na hrvatskom dijelu Jadrana. *Geoadria*, 21(2), 211-236. DOI: 10.15291/geoadria.21.

Marguš, M., Morales-Reyes, I., Bura-Nakić, E., Batina, N., Ciglencečki, I. (2015): The anoxic stress conditions explored at the nanoscale by Atomic Force Microscopy in highly eutrophic and sulfidic marine lake. *Continental shelf research*, 109, 24-34. DOI: 10.1016/j.csr.2015.09.001.

- Maria, S. F., Russell, L. M., Turpin, B. J., Porcja, R. J., Campos, T. L., Weber, R. J., Huebert, B.J. (2003): Source signatures of carbon monoxide and organic functional groups in Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE-Asia) submicron aerosol types. *Journal of Geophysical Research*, 108(D23). DOI: 10.5194/acp-9-5417-2009.
- Marić, D., Kraus, R., Godrijan, J., Supić, N., Djakovac, T., Precali, R. (2012): Phytoplankton response to climatic and anthropogenic influences in the north-eastern Adriatic during the last four decades. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 115, 98–112. DOI:10.1016/j.ecss.2012.02.003.
- Martinelango P. K., Dasgupta, P. K., Al-Horr R. S. (2007): Atmospheric production of oxalic acid/oxalate and nitric acid/nitrate in the Tampa Bay airshed: Parallel pathways. *Atmospheric Environment*, 41, 4258–4269. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.05.085.
- Martinez, J., Smith, D. C., Steward, G. F., Azam, F. (1996): Variability in Ectohydrolytic Enzyme Activities of Pelagic Marine Bacteria and Its Significance for Substrate Processing in the Sea. *Aquatic Microbial Ecology*, 10, 223–230.
- Matrai, P. A., Tranvik, L., Leck, C., Knulst, J. C. (2008): Are high Arctic surface microlayers a potential source of aerosol organic precursors? *Marine Chemistry*, 108, 109-122. DOI: 10.1016/j.marchem.2007.11.001
- Maudlin, L. C., Wang, Z., Jonsson, H. H., Sorooshian, A. (2015): Impact of wildfires on size-resolved aerosol composition at a coastal California site. *Atmospheric Environment*, 119, 59–68. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.039.
- Mazurek, Z. A., Pogorzelski, J. S., Boniewicz-Szmyt, K. (2008): Evolution of natural sea surface film structure as a tool for organic matter dynamics tracing. *Journal of Marine Systems* 74, 52–64.
- Mazzoleni, L. R., Ehrmann, B. M., Shen, X., Marshall, A. G., Collett, J. L. (2010): Water-Soluble Atmospheric Organic Matter in Fog: Exact Masses and Chemical Formula Identification by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 44, 3690–3697. DOI: 10.1021/es903409k.

McDonald, J. D., Doyle-Eisele, M., Campen, M. J., Seagrave, J., Holmes, T., Lund, A., Surratt, J. D., Seinfeld, J. H., Rohr, A. C., Knipping, E. M. (2010): Cardiopulmonary response to inhalation of biogenic secondary organic aerosol. *Inhalation Toxicology*, 22(3), 253e265. DOI:10.3109/08958370903148114.

McMeeking, G. R., Kreidenweis, S. M., Baker, S., Carrico, C. M., Chow, J. C., Collett, J. L., Hao, W. M., Holden, A. S., Kirchstetter, T. W., Malm, W. C., Moosmüller, H., Sullivan, A. P., Wold, C. E. (2009): Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, D19210. DOI:10.1029/2009JD011836.

McNeill, V. F., Woo, J. L., Kim, D. D., Schwier, A. N., Wannell, N. J., Sumner, A. J., Barakat, J. M. (2012): Aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols: a modeling study. *Environmental Science and Technology*, 46, 8075-8081. DOI: 10.1021/es3002986.

Meskhidze, N. i Nenes, A. (2006): Phytoplankton and cloudiness in the Southern Ocean. *Science*, 314(5804), 1419–1423.

Michoud V., Sauvage, S., Léonardis, T., Fronval, I., Kukui, A. i sur. (2018): Field measurements of methylglyoxal using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry and comparison to the DNPH–HPLC–UV method. *Atmospheric Measurement Techniques*, European Geosciences Union, 11(10), 5729-5740. hal-02411825.

Mihalopoulos., N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P. (1997): Tropospheric aerosol ionic composition in the E. Mediterranean region. *Tellus B*, 49(3), 314-326. DOI: 10.3402/tellusb.v49i3.15970.

Milanović, I., Krznarić, D., Bura-Nakić, E., Ciglencečki, I. (2013): Deposition and dissolution of metal sulfide layers at the Hg electrode surface in seawater electrolyte conditions. *Environmental Chemistry*, 11, 167-172. DOI: 10.1071/EN13056.

Millero, F. J. (2006): *Chemical Oceanography*. 3rd ed. CRC Press, 530 pp.

Miyazaki, Y., Fu, P. Q., Kawamura, K., Mizoguchi, Y., Yamanoi, K. (2012): Seasonal variations of stable carbon isotopic composition and biogenic tracer compounds of water-soluble organic aerosols in a deciduous forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1367–1376. DOI:10.5194/acp-12-1367-2012.

Mochida, M., Kawamura, K., Umemoto, N., Kobayashi, M., Matsunaga, S., Lim, H. J., Turpin, B. J., Bates, T. S., Simoneit, B. R. T. (2003): Spatial distributions of oxygenated organic compounds (dicarboxylic acids, fatty acids, and levoglucosan) in marine aerosols over the western Pacific and off the coast of East Asia: Continental outflow of organic aerosols during the ACE-Asia campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D23), 8638. DOI:10.1029/2002JD003249.

Modini, R. L., Russell, L. M., Deane, G. B. i Stokes, M. D. (2013): Effect of soluble surfactant on bubble persistence and bubble-produced aerosol particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 1388–1400. DOI: 10.1002/jgrd.50186.

Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M. i Jimenez, J. L. (2009): Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. *Environmental Science and Technology*, 43, 2443– 2449.

Munger, J. W., Tiller, C. T., Hoffmann, M. R. (1986): Identification of Hydroxymethanesulfonate in Fog Water. *Science*, 231(4735), 247-249. DOI:10.1126/science.231.4735.247.

Murphy, S. M., Sorooshian, A., Kroll, J. H., Ng, N. L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J. D., Knipping, E., Flagan, R. C. i Seinfeld, J. H. (2007): Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2313–2337, DOI: 10.5194/acp-7-2313-2007.

Myhre, G., Samset, B. H., Schulz, M., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T. K. i sur. (2013): Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom phase II simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4), 1853–77.

Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Sciare, J., Mihalopoulos, N., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Dentener, F. J., Ceburnis, D., Hatzianastasiou, N., O'Dowd, C., van Meele, M., Kanakidou, M. (2010): Global modeling of the oceanic source of organic aerosols. *Advances in Meteorology*. DOI: 10.1155/2010/939171.

Nakajima, R., Tsuchiya, K., Nakatomi, N., Yoshida, T., Tada, Y., Konno, F. i sur. (2013): Enrichment of microbial abundance in the sea-surface microlayer over a coral reef: implications for biogeochemical cycles in reef ecosystems. *Marine Ecology Progress Series* 490, 11–22. DOI:10.3354/meps10481.

Nenes, A. i Seinfeld, J. H. (2003): Parameterization of cloud droplet formation in global climate models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D14), 4415. DOI:10.1029/2002JD002911.

Neubauer, K. R., Sum, S. T., Johnston, M. V. i Wexler A. S. (1996): Sulfur speciation in individual aerosol particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101 (D13), 18701-18707. DOI: 10.1029/96JD01555.

Norton, R. B., Roberts, J. M., Huebert, B. J. (1983): Tropospheric oxalate. *Geophysical Research Letters*, 10(7), 517–520. DOI: 10.1029/GL010i007p00517.

O'Dowd, C. D. i Hoffmann, T. (2005): Coastal new particle formation: a review of the current state of the art. *Environmental Chemistry*, 2(4), 245–255. DOI: 10.1071/EN05077.

O'Dowd, C. D., Smith, M. H., Consterdine, I. E., Lowe, J. A. (1997): Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review. *Atmospheric Environment*, 31(1), 73-80. DOI:10.1016/S1352-2310(96)00106-9.

O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S. (2004): Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, 431(7009), 676-680.

O'Dowd, C. D. i de Leeuw, G. (2007): Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 65(1856), 1753–74. DOI:10.1098/rsta.2007.2043.

Oduroa, H., Van Alstyne, K. L., Farquhara, J. (2012): Sulfur isotope variability of oceanic DMSP generation and its contributions to marine biogenic sulfur emissions. *Pans*, 109(23), 9012-9016.

Olson, C. N., Galloway, M. M., Yu, G., Hedman, C. J., Lockett, M. R., Yoon, T., Stone, E. A., Smith, L. M. i Keutsch, F. N. (2011): Hydroxycarboxylic Acid-Derived Organosulfates: Synthesis, Stability, and Quantification in Ambient Aerosol, *Environmental Science and Technology*, 45, 6468–6474. DOI: 10.1021/Es201039p.

Oppo, C., Bellandi, S., Degli Innocenti, N. i sur. (1999): Surfactant components of marine organic matter as agents for biogeo-chemical fractionation and pollutant transport via marine aerosols. *Marine Chemistry*, 63, 235–253.

Orellana, M. V., Verdugo, P. (2003): Ultraviolet radiation blocks the organic carbon exchange between the dissolved phase and the gel phase in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 48(4), 1618–1623. DOI: 10.4319/lo.2003.48.4.1618

Orlović-Leko, P., Kozarac, Z., Čosović, B. (2004): Surface active substances (SAS) and dissolved organic matter (DOC) in atmospheric precipitation of urban area of Croatia (ZAGREB). *Water, air and soil pollution*, 158(1), 295-310. DOI:10.1023/B:WATE.0000044855.60714.98.

Orlović-Leko, P., Plavšić, M., Bura-Nakić, E., Kozarac, Z., Čosović, B. (2009): Organic Matter in the Bulk Precipitations in Zagreb and Šibenik, Croatia. *Atmospheric environment*, 43(4), 805-811. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.11.006.

Orlović-Leko, P., Kozarac, Z., Čosović, B. i sur. (2010): Characterization of atmospheric surfactants in the bulk precipitation by electrochemical tools. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 66, 11–26. DOI: 10.1007/s10874-011-9189-y.

Orlović-Leko, P., Vidović, K., Plavšić, M. i sur. (2016): Voltammetry as a tool for rough and rapid characterization of dissolved organic matter in the drainage water of hydroameliorated agricultural areas in Croatia. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, 3097–3105. DOI:10.1007/s10008-016-3245-0

Orlović-Leko, P., Omanović, D., Ciglencečki, I., Vidović, K., Brenko, T. (2017): Application of electrochemical methods in the physico-chemical characterization of atmospheric precipitation. *Bulgarian Chemical Communications*, 49, 211–217.

Orlović-Leko, P., Vidović, K., Ciglencečki, I., Omanović, D., Dutour Sikirić, M., Šimunić, I. (2020): Physico-Chemical Characterization of an Urban Rainwater (Zagreb, Croatia). *Atmosphere*, 11(2), 144. DOI: 10.3390/atmos11020144.

Ortega-Retuerta, E. U., Passow, U., Duarte, C. M., Reche, I. (2009): Effects of ultraviolet B radiation on (not so) transparent exopolymer particles. *Biogeosciences* 6, 3071–3080. DOI: 10.5194/bg-6-3071-2009.

Ovadnevaite, J., O'Dowd, C., Dall'Osto, M., Ceburnis, D., Worsnop, D. R., Berresheim, H. (2011): Detecting high contributions of primary organic matter to marine aerosol: A case study. *Geophysical Research Letters*, 38, L02807. DOI: 10.1029/2010GL046083.

Ovadnevaite, J., Zuend, A., Laaksonen, A., Sanchez, K. J., Roberts, G., Ceburnis, D., Decesari, S., Rinaldi, M., Hodas, N., Facchini, M. C., Seinfeld, J. H., O'Dowd, C. (2017): Surface tension prevails over solute effect in organic-influenced cloud droplet activation. *Nature*, 546, 637–641. DOI: 10.1038/nature22806.

Pang, Y., Turpin, B. J., Gundel, L. A. (2006): On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles. *Aerosol Science and Technology*, 40 (2), 128–133.

Park, K. T., Jang, S., Lee, K., Jun Yoon, Y., Kim, M. S., et al. (2017): Observational evidence for the formation of DMS-derived aerosols during Arctic phytoplankton blooms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 9665–9675. DOI: 10.5194/acp-17-9665-2017.

Park, S. S., Cho, S. Y., Jung, C. H., Lee, K. H. (2016): Characteristics of water-soluble inorganic species in PM₁₀ and PM_{2.5} at two coastal sites during spring in Korea, *Atmospheric Pollution Research*, 7(2), 370–383. DOI: 10.1016/j.apr.2015.10.018.

Parrish, C. C., Thompson, R. J., Deibel, D. (2005): Lipid classes and fatty acids in plankton and settling matter during the spring bloom in a cold ocean coastal environment. *Marine Ecology Progress Series*, 286, 57–68. DOI: 10.3354/meps286057.

Passow, U. (2000): Formation of transparent exopolymer particles, TEP, from dissolved precursor material. *Marine Ecology Progress Series*, 192, 1-11. DOI: 10.1016/S0079-6611(02).

Passow, U. (2002), Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments, *Progress in Oceanography*, 55, 287–333, DOI: 10.1016/S0079-6611(02)00138-6.

Pathak, A., Dastidar, M. G., Sreekrishnan, T. R. (2009): Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2343-2353. DOI:10.1016/j.jenvman.2008.11.005.

Penezić, A. Gašparović, B., Burić, Z., Frka, S. (2010): Distribution of marine lipid classes in salty Rogoznica Lake (Croatia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86(4), 625-636.

Perrone, M. R., Piazzalunga, A., Prato, M., Carofalo, I. (2011): Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: carbonaceous species contributions. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7470–7477. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.030.

Perrone, M. R., Becagli, S., Orza, J. A. G., Vecchi, R., Dinoi, A., Udisti, R., Cabello, M. (2013): The impact of long-range transport on PM₁ and PM_{2.5} at a Central Mediterranean site. *Atmospheric Environment*, 71, 176–186. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.02.006.

Pinder, R. W., Davidson, E. A., Goodale, C. L., Greaver, T. L., Herrick, J. D., Liu, L. (2012): Climate change impacts of US reactive nitrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(20), 7671-7675. DOI: 10.1073/pnas.1114243109.

Pio, C. A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., i sur. (2007): Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research*, 112(D23), D23S02.

Plavšić, M. i Ćosović, B. (2000): Adsorption Properties of Different Polysaccharides on Mercury in Sodium Chloride Solutions. *Electroanalysis*, 12(12), 895-900.

Plavšić, M., Gašparović, B., Ćosović, B. (2007): Copper complexation and surfactant activity of organic matter in coastal seawater and surface microlayer samples of north Norwegian fjords and Mediterranean. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16(4), 372-378.

Plavšić, M., Strmečki, S., Dautović, J., Vojvodić, V., Olujić, G., Čosović, B. (2012): Characterization and distribution of organic matter using specific physico-chemical methods: a case study of the southeast Adriatic continental and shelf slope (Albania). *Continental shelf research*, 39-40, 41-48. DOI:10.1016/j.csr.2012.03.014.

Plavšić, M., Strmečki, S., Dautović, J., Vojvodić, V., Čosović, B. (2013): Organic matter characterization and distribution in the Lake Shkodra/Skadar and the Buna/Bojana River, Albania, a case study in May 2009. *Fresenius environmental bulletin*, 8, 2283-2290.

Ploug, H. (2008): Cyanobacterial surface blooms formed by *Aphanizomenon* sp. And *Nodularia spumigena* in the Baltic sea: small-scale fluxes, pH, and oxygen microenvironments. *Limnology and Oceanography*, 53, 914–921. DOI: 10.4319/lo.2008.53.3.0914.

Pope, C. A. i Dockery, D. W. (2006): Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709–42. DOI:10.1080/10473289.2006.10464485.

Poschl, U. (2005): Atmospheric aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7520–7540.

Posfai, M. i Buseck, P. R. (2010): Nature and climate effects of individual tropospheric aerosol particles. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 38, 17–43. DOI:10.1146/annurev.earth.031208.100032.

Posfai, M., Simonics, R., Li, J., Hobbs, P. V., Buseck, P. R. (2003): Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D13), 8483, DOI:10.1029/2002JD002291.

Prather, K. A., Bertram, T. H., Grassian, V. H., Deane, G. B., Stokes, M. D., Demott, P. J., Aluwihare, L. I., Palenik, B. P., Azam, F., Seinfeld, J. H., i sur. (2013): Bringing the Ocean Into the Laboratory to Probe the Chemical Complexity of Sea Spray Aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(19), 7550–7555.

Partt, K. A., Fiddler, M. N., Shepson, P. B., Carlton, A. G., Surratt, J. D. (2013): Organosulfates in cloud water above the Ozarks' isoprene source region. *Atmospheric Environment*, 77, 231–238. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.05.011.

Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Sandro, F. i sur. (2010): A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44(10), 1308-1320. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.12.011.

Quinn, P. K. i Bates, T. S. (2005): Regional aerosol properties: Comparisons of boundary layer measurements from ACE1, ACE2, aerosols99, INDOEX, ACE asia, TARFOX, and NEAQS. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D14), 202. DOI: 10.1029/2004JD004755.

Quinn, P. K. i Bates, T. S., (2011): The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. *Nature* 480, 51–56. DOI: 10.1038/nature10580.

Quinn, P. K., Coffman, D. J., Bates, T. S., Miller, T. L., Johnson, J. E., Welton, E. J., Neusüss, C., Miller, M., and Sheridan, P. J. (2002): Aerosol optical properties during INDOEX 1999: Means, variability, and controlling factors. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D19), 8020. DOI:10.1029/2000JD000037.

Quinn, P. K., Bates, T. S. , Schultz, K. S., Coffman, D. C., Frossard, A. A., Russell, L. M., Keene, W. C., Kieber, D. J. (2014): Empirical constraints on modeling the organic matter enrichment in nascent sea spray aerosol. *Nature Geoscience*, 7, 228–232. DOI:10.1038/NGEO2092.

Quinn, P. K., Collins, D. B., Grassian, V. H., Prather, K. A., Bates, T. S. (2015): Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Chemical Reviews*, 115(10), 4383-4399. DOI: 10.1021/cr500713g.

Raemdonck H., Maenhaut W., Andreae M. O. (1986): Chemistry of marine aerosols over the tropical and equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91, 8623-8636.

Ram, K. i Sarin, M. M. (2011): Day–night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to secondary aerosol formation. *Atmospheric Environment*, 45(2), 460-468. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.055.

Ramanathan, V. i Carmichael, G. (2008): Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience*, 1, 221–227. DOI: 10.1038/ngeo156.

Reece, S. M., Sinha, A., Grieshop, A. P. (2017): Primary and Photochemically Aged Aerosol Emissions from Biomass Cookstoves: Chemical and Physical Characterization. *Environmental Science & Technology*, 51(16), 9379-9390. DOI: 10.1021/acs.est.7b01881.

Reinthal, T., Sintes, E., Herndl, G. J. (2008): Dissolved organic matter and bacterial production and respiration in the sea-surface microlayer of the open Atlantic and the western Mediterranean sea. *Limnology and Oceanography* 53, 122–136. DOI: 10.4319/lo.2008.53.1.0122.

Remoundaki, E., Kassomenos, P., Mantas, E., Mihalopoulos, N., Tsezos, M. (2013): Composition and mass closure of PM_{2.5} in urban environment (Athens, Greece), *Aerosol Air Quality Research*, 13, 72–82. DOI: 10.4209/aaqr.2012.03.0054.

Revuelta, M. A., Sastre, M., Fernández, A. J., Martín, L., García, R., Gómez-Moreno, F. J., Artñano, B., Pujadas, M., Molero, F. (2012): Characterization of the Eyjafjallajökull volcanic plume over the Iberian Peninsula by lidar remote sensing and ground-level data collection. *Atmospheric Environment*, 48, 46-55. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.05.033.

Rickard, P. C., Uher, G., Upstill-Goddard, R. C., Frka, S., Mustaffa, N. I. H., Banko-Kubis, H. M., Cvitešić Kušan, A., Gašparović, B., Stolle, C., Wurl, O., Ribas-Ribas, M. (2019): Reconsideration of seawater surfactant activity analysis based on an inter-laboratory comparison study. *Marine Chemistry*, 208, 103-111. DOI: 10.1016/j.marchem.2018.11.012.

Riedel, T. i Dittmar, T. (2014): A Method Detection Limit for the Analysis of Natural Organic Matter via Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 86(16), 8376-8382. DOI: 10.1021/ac501946m.

Rinaldi, M., Decesari, S., Finessi, E., Giulianelli, L., Carbone, C., Fuzzi, S., O’Dowd, C. D., Ceburnis, D., Facchini, M. C. (2010): Primary and secondary organic marine aerosol and oceanic

biological activity: Recent results and new perspectives for future studies. *Advances in Meteorology*, 2010, 1-10.

Rinaldi, M, Fuzzi, S, Decesari, S, Marullo, S, Santolero, R, et al. (2013) Is chlorophyll-a the best surrogate for organic matter enrichment in submicron primary marine aerosol? *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(10), 4964–4973. DOI: 10.1002/jgrd.50417.

Risović, D., Frka, S, Kozarac, Z. (2011): Application of Brewster angle microscopy and fractal analysis in investigations of compressibility of Langmuir monolayers. *The Journal of chemical physics*, 134(2), 024701-1. DOI: 10.1063/1.3522646.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., Pandis, S. N. (2007): Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science*, 315(5816), 1259–1262. DOI:10.1126/science.1133061.

Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1993): Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment, Part A*, 27, 1309–1330, DOI: 10.1016/0960-1686(93)90257-Y.

Romakkaniemi, S., Jaatinen, A., Laaksonen, A., Nenes, A., Raatikainen, T. (2014): Ammonium nitrate evaporation and nitric acid condensation in DMT CCN counters. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 1377–1384. DOI: 10.5194/amt-7-1377-2014.

Romero, F. i Oehme, M. (2005): Organosulfates A new component of humic-like substances in atmospheric aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52(3), 283–294.

Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G. B., O'Dowd, C. D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissell, A., Andreae, M. O. (2008): Flood or drought: How do aerosols affect precipitation? *Science*, 321 (5894), 1309-1313. DOI: 10.1126/science.1160606.

Ruehl, C. R., Davies, J. F., Wilson, K. R. (2016): An interfacial mechanism for cloud droplet formation on organic aerosols. *Science*, 351(6280), 1447-1450. DOI: 10.1126/science.aad4889.

Salameh, D., Detournay, A., Pey, J., Pérez, N., Liguori, F., i sur. (2015): PM_{2.5} chemical composition in five European Mediterranean cities: a 1- year study. *Atmospheric Research*, 155, 102–117. DOI: 10.1016/j.atmosres.2014.12.001.

Saleh, R., Robinson, E., Tkacik, D. i sur. (2014): Brownness of organics in aerosols from biomass burning linked to their black carbon content. *Nature Geoscience*, 7, 647–650. DOI:10.1038/ngeo2220.

Saltzman, E. S. i Cooper, D. J. (1989): Dimethyl Sulfide and Hydrogen Sulfide in Marine Air in *Biogenic Sulfur in the Environment*, Chapter 20, 330-351.

Saltzman, E. S., Savoie, D. L., Prospero, J. M., Zika, R. G. (1986): Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: regional and seasonal variations. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 4, 227-240. DOI: 10.1007/BF00052002.

Savoie, D. L. i Prospero, J. M. (1989): Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific Ocean. *Nature*, 339, 685–689. DOI: 10.1038/339685a0.

Saxena, P. i Hildemann, L. M. (1996): Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57–109. DOI: 10.1007/BF00053823.

Sayin, H. i McKee, M. L. (2004): Computational study of the reactions between XO(X=Cl, Br, I) and Dimethyl Sulfide. *Journal of Physical Chemistry*, 108, 7613–7620.

Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitztenberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., ten Brink, H., (2004): Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 38(38), 6487-6496. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.08.026.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. (2002): Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology*, 36(4), 567–575. DOI: 10.1021/es002053m.

Schichtel, B. A., Malm, W. C., Bench, G., Fallon, S., McDade, C. E., Chow, J. C., Watson, J. G. (2008): Fossil and contemporary fine particulate carbon fractions at 12 rural and urban sites in the United States, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, D02311, DOI:10.1029/2007JD008605.

Schmitt-Kopplin, P., Liger-Belair, G., Koch, B. P., Flerus, R., Kattner, G., Harir, M., Kanawati, B., Lucio, M., Tziotis, D., Hertkorn, N., Gebefügi, I. (2012): Dissolved organic matter in sea spray: a transfer study from marine. *Biogeosciences*, 9, 1571–1582.

Schwartz, R. E., Russell, L. M., Sjostedt, S. J., Vlasenko, A., Slowik, J. G., Abbatt, J. P. D., Macdonald, A. M., Li, S. M., Liggio, J., Toom-Sauntry, D., Leaitch, W. R. (2010): Biogenic oxidized organic functional groups in aerosol particles from a mountain forest site and their similarities to laboratory chamber products. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10, 1–34. DOI: 10.5194/acp-10-6461-2010.

Schwier, A. N., Rose, C., Asmi, E., Ebling, A. M., Landing, W. M. i sur. (2015): Primary marine aerosol emissions from the Mediterranean Sea during pre-bloom and oligotrophic conditions: correlations to seawater chlorophyll a from a mesocosm study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(14), 7961–7976. DOI: 10.5194/acp-15-7961-2015.

Sciare, J., Favez, O., Sarda-Estève, R., Oikonomou, K., Cachier, H., Kazan, V. (2009): Long-term observations of carbonaceous aerosols in the Austral Ocean atmosphere: Evidence of a biogenic marine organic source. *Journal of Geophysical Research*, 114, D15302. DOI:10.1029/2009JD011998.

Seinfeld, J. H. i Pandis, S. N. (2006): *Atmospheric Chemistry and Physics: iz Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed., John Wiley, New York.

Shakya, K. M. i Peltier, R. E., (2015): Non-sulfate sulfur in fine aerosols across the United States: insight for organosulfate prevalence. *Atmospheric Environment*, 100, 159-166. DOI:10.1016/j.atmosenv.2014.10.058.

Shakya, K. M., Place, P. F., Griffin, R. J., Talbot, R. W. (2012): Carbonaceous content and water-soluble organic functionality of atmospheric aerosols at a semi-rural New England location, *Journal of Geophysical Research*, 117, D03301. DOI: 10.1029/2011JD016113.

Shalamzari, S. M., Ryabtsova, O., Kahnt, A., Vermeylen, R., Hérent, M.-F., Quetin-Leclercq, J., Van der Veken, P., Maenhaut, W., Claeys, M. (2013): Mass spectrometric characterization of organosulfates related to secondary organic aerosol from isoprene. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27, 784-794. DOI: 10.1002/rcm.6511.

Shang, J., Passananti, M., Dupart, Y., Ciuraru, R., Tinel, L., Rossignol, S., Perrier, S., Zhu, T., and George, C.(2016): SO₂ Uptake on Oleic Acid: A New Formation Pathway of Organosulfur Compounds in the Atmosphere. *Environmental Science and Technology Letters*, 3, 67–72, DOI:10.1021/acs.estlett.6b00006.

Shank, L. M., Howell, S., Clarke, A. D., Freitag, S., Brekhovskikh, V., Kapustin, V., McNaughton, C., Campos, T., Wood, R. (2012): Organic matter and non-refractory aerosol over the remote Southeast Pacific: oceanic and combustion sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 557–576. DOI: 10.5194/acp-12-557-2012.

Sharma, M., Kishore, S., Tripathi, S. N., Behera, S. N. (2007): Role of Atmospheric Ammonia in the Formation of Inorganic Secondary Particulate Matter: A Study at Kanpur, India. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58, 1–17. DOI: 10.1007/s10874-007-9074-x.

Sheppard, L. J., Leith, I. D., Mizunuma, T., Cape, J. N., Crossley, A., i sur. (2011): Dry deposition of ammonia gas drives species change faster than wet deposition of ammonium ions: evidence from a long-term field manipulation. *Global Change Biology*, 17, 3589–3607. DOI:10.1111/j.1365-2486.2011.02478.x.

Shindell, D. i Faluvegi, G. (2010): The net climate impact of coal-fired power plant emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3247–3260. DOI: 10.5194/acp-10-3247-2010.

Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C. J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A. M., Fröhlich-Nowoisky, J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P. S. J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A., Tong, H., Weber, B., Yoshino, A., Sato,

K. (2017): Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales. *Environmental Science and Technology*, 51(23), 13545-13567. DOI: 10.1021/acs.est.7b04417.

Simon, M., Grossart, H. P., Schweitzer, B., Ploug, H.(2002): Microbial ecology of organic aggregates in aquatic ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology* 28, 175–211. DOI:10.3354/ame028175.

Simoneit, B. R. T. i Mazurek, M. A. (1967): Organic matter of the troposphere—II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states. *Atmospheric Environment*, 16(9), 2139-2159. DOI: 10.1016/0004-6981(82)90284-0.

Singh, R. B. i Sloan, J. J. (2006): A high-resolution NO_x emission factor model for North American motor vehicles. *Atmospheric Environment*, 40(27), 5214-5223. DOI:10.1016/j.atmosenv.2006.04.012.

Smith, S. J., Pitcher, H., Wigley, T. M. L. (2001) Global and Regional Anthropogenic Sulfur Dioxide Emissions. *Global and Planetary Change*, 29(1-2), 99-119. DOI: 10.1016/S0921-8181(00)00057-6.

Song, J., He, L., Peng, P. A., Zhao, J., Ma, S. (2012): Chemical and isotopic composition of humic-like substances (HULIS) in ambient aerosols in Guangzhou, South China. *Aerosol Science and Technology*, 46, 533–546. DOI: 10.1080/02786826.2011.645956.

Spiel, D. E.(1994): The number and size of jet drops produced by air bubbles bursting on a fresh water surface. *Journal of Geophysical Research*, 99296, 289-310.

Spiel D. E.(1998): On the births of film drops from bubbles bursting on seawater surfaces. *Journal of Geophysical Research*, 103, 24907-24918.

Springer, T. G. i Pigford, R. L. (1970): Influence of Surface Turbulence and Surfactants on Gas Transport through Liquid Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 9(3), 458-465. DOI: 10.1021/i160035a025.

Staudt, S., Kundu, S., Lehmler, H. J., He, X., Cui, T., Lin, Y.-H., Kristensen, K., Glasius, M., Zhang, X., Weber, R. J., Surratt, J. D., Stone, E. A. (2014): Aromatic organosulfates in

atmospheric aerosols: Synthesis, characterization, and abundance. *Atmospheric Environment*, 94, 366–373. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.049.

Stefels, J., Steinke, M., Turner, S., Malin, G., Belviso, S. (2007): Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling. *Biogeochemistry*, 83(1–3), 245–275. DOI:10.1007/s10533-007-9091-5.

Stolle, C., Labrenz, M., Meeske, C., Jürgens, K. (2011): The bacterioneuston community structure of the southern Baltic sea and its dependence on meteorological conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 77, 3726–3733. DOI: 10.1128/AEM.00042-11.

Stone, E. A., Hedman, C. J., Sheesley, R. J., Shafer, M. M., Schauer, J. J. (2009): Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 43(27), 4205–4213.

Stone, E. A., Yang, L. M., Yu, L., Rupakheti, M. (2012): Characterization of organosulfates in atmospheric aerosols at four Asian locations. *Atmospheric Environment*, 47, 323–329.

Stone, R. S., Sharma, S., Herber, A., Eleftheriadis, K., Nelson, D. W. (2014): A characterization of Arctic aerosols on the basis of aerosol optical depth and black carbon measurements, *Elementa: Science of Anthropocene*, 2, 000027. DOI: 10.12952/journal.elementa.000027.

Strickland, J. D. H. i Parsons, T. R. (1972): A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada. Bulletin, 167, 1–310.

Sullivan, A. P. i Weber, R. J. (2006): Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D05314. DOI: 10.1029/2005JD006485.

Sun, Y. L., Zhang, Q., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., Chen, W. N., Bae, M. S., Hung, H. M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O. V., Lin, Y. C. (2011): Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York City with a high-resolution time-of-

flight aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1581–1602, DOI:10.5194/acp-11-1581-2011.

Superville, P. J., Pižeta, I., Omanović, D., Billon, G. (2013): Identification and on-line monitoring of reduced sulphur species (RSS) by voltammetry in oxic waters. *Talanta*, 112, 55–62.

Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N. L., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (2007): Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 41(2), 517–527.

Surratt, J. D., Gomez-Gonzalez, Y., Chan, A., Vermeulen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (2008): Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(36), 8345–8378.

Svenningsson, B., Hansson, H. C., Wiedensohler, A., Noone, K., Ogren, J., Hallberg, A., Colvile, R., Fuzzi, S. (1995): Hygroscopic Growth of Aerosol Particles and its Influence on Nucleation Scavenging in Cloud: Experimental Results from Kleiner Feldberg BT. *The Kleiner Feldberg Cloud Experiment*, 1990, 129-152. DOI: 10.1007/978-94-011-0313-8_7.

Šešelj, L. (2009): *Promunturium Diomedis: Svetište na rtu Ploča i jadranska pomorska trgovina u helenističkom razdoblju*, Doktorska disertacija, Poslijediplomski studij Povijest hrvatskog pomorstva, Sveučilište u Zadru, Zadar, pp. 674.

Tan, P. V., Evans, G. J., Tsai, J., Owega, S., Fila, M. S., Malpica, O., Brook, J. R. (2002): On-line Analysis of Urban Particulate Matter Focusing on Elevated Wintertime Aerosol Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 36(16), 3512-3518. DOI:10.1021/es011448i.

Tao, S., Lu, X., Levac, N., Bateman, A. P., Nguyen, T. B., Bones, D. L., Nizkorodov, S. A., Laskin, J., Laskin, A., Yang, X. (2014): Molecular characterization of organosulfates in organic aerosols from Shanghai and Los Angeles urban areas by nanospraydesorption electrospray

ionization high-resolution mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 48, 10993–11001. DOI: 10.1021/es5024674.

Taraniuk, I., Graber, E. R., Kostinski, A., Rudich, Y. (2007): Surfactant properties of atmospheric and model humic-like substances (HULIS). *Geophysical Research Letters*, 34, L16807. DOI: 10.1029/2007GL029576.

Taylor, J. D. & Cunliffe, M. (2014): High-throughput sequencing reveals neustonic and planktonic microbial eukaryote diversity in coastal waters. *Journal of Phycology*, 50, 960–965. DOI: 10.1111/jpy.12228.

Taylor, J. D., Cottingham, S. D., Billinge, J., Cunliffe, M. (2014): Seasonal microbial community dynamics correlate with phytoplankton-derived polysaccharides in surface coastal waters. *The ISME Journal*, 8, 245–248. DOI: 10.1038/ismej.2013.178.

Taylor, N. F., Collins, D. R., Lowenthal, D. H., McCubbin, I. B., Hallar, A. G., Samburova, V., Zielinska, B., Kumar, N., & Mazzoleni, L. (2017): Hygroscopic growth of water soluble organic carbon isolated from atmospheric aerosol collected at US national parks and Storm Peak Laboratory. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2555-2571. DOI: 10.5194/acp-17-2555-2017.

Theodosi, C., Im, U., Bougiatioti, A., Zarrmpas, P., Yenigun, O., Mihalopoulos, N. (2010): Aerosol chemical composition over Istanbul, *Science of the Total Environment*, 408, 2482–2491. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.02.039.

Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Zarrmpas, P., Grivas, G., Liakakou, E., Paraskevopoulou, D., Lianou, M., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. (2018): Multi-year chemical composition of the fine-aerosol fraction in Athens, Greece, with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 14371–14391. DOI: 10.5194/acp-18-14371-2018.

Thomas, M. A., Suntharalingam, P., Pozzoli, L., Rast, S., Devasthale, A., Kloster, S., Feichter, J., Lenton, T. M. (2010): Quantification of DMS aerosol–cloud–climate interactions using the

ECHAM5-HAMMOZ model in a current climate scenario. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7425–7438. DOI: 10.5194/acp10-7425-2010.

Thorpe, A. i Harrison, R. M. (2008): Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of The Total Environment*, 400(1-3), 270-282. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.007.

Timonen, H., Saarikoski, S., Tolonen-Kivimäki, O., Aurela, M., Saarnio, K., Petäjä, T. (2008): Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(18), 5635-5647.

Timonen, H., Carbone, S., Aurela, M., Saarnio, K., Saarikoski, S., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Kulmala, M., Kerminen, V. M., Worsnop, D. R., Hillamo, R. (2013): Characteristics, sources and water-solubility of ambient submicron organic aerosol in springtime in Helsinki, Finland. *Journal of Aerosol Science*, 56, 61-77. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2012.06.005.

Tolocka, M. P. i Turpin, B. (2012): Contribution of Organosulfur Compounds to Organic Aerosol Mass. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 7978-7983. DOI:10.1021/es300651v.

Tong, H., Lakey, P. S. J., Arangio, A. M. Socorro, J., Kampf, C. J., Berkemeier, T., Brune, W. H., Pöschla, U., Shiraiwa, M. (2017): Reactive oxygen species formed in aqueous mixtures of secondary organic aerosols and mineral dust influencing cloud chemistry and public health in the Anthropocene. *Faraday Discussions*, 200, 251-270. DOI: 10.1039/C7FD00023E.

Tröstl, J., Herrmann, E., Frege, C., Bianchi, F., Molteni, U., Bukowiecki, N., Hoyle, C. R., Steinbacher, M., Weingartner, E., Dommen, J., Gysel, M., Baltensperger, U. (2016): Contribution of new particle formation to the total aerosol concentration at the high-altitude site Jungfrauoch (3580 m asl, Switzerland). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(19), 11692-11711. DOI: 10.1002/2015JD024637.

Tsai, W. T. i Liu, K. K. (2003). An assessment of the effect of sea surface surfactant on global atmosphere-ocean CO₂ flux. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108, 3127. DOI:10.1029/2000JC000740.

Tsai, H. H., Yuan, C. S., Hung, C. H., Lin, C. (2011): Physicochemical properties of PM_{2.5} and PM_{2.5-10} at Inland and offshore 15 sites over southeastern coastal region of Taiwan Strait. *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 664–678. DOI: 10.4209/aaqr.2010.12.0113.

Turpin, B. J. i Lim, H. J. (2001): Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602–610. DOI: 10.1080/02786820119445.

Twomey, S. (1977): The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 34, 1149-1152. DOI: 10.1175/1520-0469(1977)034<1149:TIOPOT>2.0.CO;2.

Twomey, S. (1991): Aerosols, clouds, and radiation. *Atmospheric Environment*, A 25, 2435–2442.

Udisti, R., Bazzano, A., Becagli, S., Bolzacchini, E., Caiazzo, L. i sur. (2016): Sulfate source apportionment in the Ny-Ålesund (Svalbard Islands) Arctic aerosol. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 27, 85–94. DOI: 10.1007/s12210-016-0517-7.

Udisti, R., Dayan, U., Becagli, S., Busetto, M., Frosini, D. i sur. (2012): Sea spray aerosol in central Antarctica. Present atmospheric behaviour and implications for paleoclimatic reconstructions. *Atmospheric Environment*, 52, 109–120. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.10.018.

Utermöhl, H. (1958) Methods of collecting plankton for various purposes are discussed. *SIL Communications*, 1953-1996, 9(1), 1-38, DOI: 10.1080/05384680.1958.11904091.

Van Pinxteren, M., Barthel, S., Fomba, K. W., Müller, K., Von Tümpling, W., Herrmann, H. (2017): The influence of environmental drivers on the enrichment of organic carbon in the sea surface microlayer and in submicron aerosol particles – measurements from the Atlantic Ocean. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 5, 35. DOI: 10.1525/elementa.225.

van Pinxteren, M., Fiedler, B., van Pinxteren, D. i sur. (2015): Chemical characterization of sub-micrometer aerosol particles in the tropical Atlantic Ocean: marine and biomass burning influences. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 72, 105–125. DOI: 10.1007/s10874-015-9307-3.

- van Pinxteren, M., Fomba, K. W., Triesch, N., Stolle, C., Wurl, O., Bahlmann, E. i sur. (2020): Marine organic matter in the remote environment of the Cape Verde islands an introduction and overview to the MarParCloud campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(11), 6921-6951. DOI: 10.5194/acp-20-6921-2020.
- von Glasow, R. i Crutzen, P. J. (2004): Model study of multiphase DMS oxidation with a focus on halogens. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 589–608. DOI: 10.5194/acp-4-589-2004.
- Vardoulakis, S. i Kassomenos, P. (2008): Sources and factors affecting PM₁₀ levels in two european cities: Implications for local air quality management. *Atmospheric Environment*, 42(17), 3949–3963. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.12.021.
- Verdugo, P., Alldredge, A. L., Azam, F., Kirchman, D. I., Passow, U., Santschi, P. H. (2004): The oceanic gel phase: A bridge in the DOM-POM continuum, *Marine Chemistry*, 92, 67– 85.
- Viličić, D., Marasović, I., Kušpilić, G. (1997): The heterotrophic ebridian microflagellate *Hermesinum adriaticum* Zach. in the Adriatic Sea. *Archiv Protistenkunde*, 147(3-4), 373–379. DOI:10.1016/S0003-9365(97)80061-9.
- Viličić, D., Djakovac, T., Burić, Z., Bosak, S. (2009): Composition and annual cycle of phytoplankton assemblages in the northeastern Adriatic Sea, *Botanica Marina*, 52(4), 291-305. DOI: 10.1515/BOT.2009.004.
- Vojvodić, V. i Čosović, B. (1992): The hydrophobic fraction of organic matter in the Krka River Estuary. *Marine Chemistry*, 39(4), 251-267. DOI: 10.1016/0304-4203(92)90012-Y.
- Vojvodić, V. i Čosović, B. (1996): Fractionation of Surface Active Substances on the XAD-8 Resin: Adriatic Sea Samples and Phytoplankton Culture Media. *Marine chemistry*, 54, 119-133.
- Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 2001, pp 74-75.
- Wang, J., Lee, Y. N., Daum, P. H., Jayne, J., Alexander, M. L. (2008): Effects of aerosol organics on cloud condensation nucleus (CCN) concentration and first indirect aerosol effect. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(3), 9783-9818.

Wang, S., Nan, J., Shi, C., Fu, Q., Gao, S. i sur. (2015): Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China. *Scientific Reports*, 515842.

Wang, W., Safi Shalamzari, M., Maenhaut, W., Claeys, M. (2013): Ion-pairing liquid chromatography/negative ion mass spectrometry for improved analysis of polar isoprene-related organosulfates, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27, 1585–1589. DOI:10.1002/rcm.6603, 2013.

Wang, W., Maenhaut, W., Yang, W., Liu, X., Bai, Z., Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, Y. (2014): One-year aerosol characterization study for PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing. *Atmospheric Pollution Research*, 5(3), 554–562. DOI: 10.5094/APR.2014.064.

Wang, X., Deane, G. B., Moore, K. A., Ryder, O. S., Stokes, M. D., Beall, C. M., Collins, D. B., Santander, M. V., Burrows, S. M., Sultana, C. M., Prather, K. A. (2017): The role of jet and film drops in controlling the mixing state of submicron sea spray aerosol particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114, 201702420.

Wang, X., Sultana, C. M., Trueblood, J., Hill, T. C. J., Malfatti, F., Lee, C., Laskina, O., Moore, K. A., Beall, C. M., McCluskey, C. S. i sur. (2015): Microbial Control of Sea Spray Aerosol Composition: A Tale of Two Blooms. *ACS Central Science*, 1(3), 124–131.

Watson, J. G., Chow, J. C., Houck, J. E. (2001): PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere*, 43, 1141–1151. DOI: 10.1016/s0045-6535(00)00171-5.

Watts, S. F., Brimblecombe, P., Watson, A. (1990): Methanesulphonic acid, dimethylsulfoxide and dimethyl sulphone in aerosols. *Atmospheric Environment*, 24(2), 353–359. DOI:10.1016/0960-1686(90)90114-3.

Winiwarter, W., Bauer, H., Caseiro, A., Puxbaum, H. (2009): Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe. *Atmospheric Environment*, 43(7), 1403-1409,. DOI:10.1016/j.atmosenv.2008.01.037.

- Wu, P. M., Okada, K. (1994): Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere – A single particle approach. *Atmospheric Environment*, 28(12), 2053–2060. DOI: 10.1016/1352-2310(94)90473-1.
- Wurl, O. i Holmes, M. (2008): The gelatinous nature of the sea-surface microlayer. *Marine Chemistry*, 110(1), 89-97. DOI: 10.1016/j.marchem.2008.02.009.
- Wurl, O., Wurl, E., Miller, L., Johnson, K., Vagle, S. (2011): Formation and global distribution of sea-surface microlayers, *Biogeosciences*, 8(1), 121–134. DOI: 10.5194/bg-8-121-2011.
- Wurl, O., Stolle, C., Van Thuoc, C., The Thu, P., Mari, X. (2016): Biofilm-like properties of the sea surface and predicted effects on air-sea CO₂ exchange. *Progress in Oceanography*, 144, 15–24. DOI: 10.1016/j.pocean.2016.03.002.
- Xu, L., Penner, J. E. (2012): Global simulations of nitrate and ammonium aerosols and their radiative effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 9479–9504. DOI: 10.5194/acp-12-9479-2012.
- Xu, M., Yu, D., Yao, H., Liu, X., Qiao, Y. (2011): Coal combustion-generated aerosols: Formation and properties. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1), 1681-1697. DOI:10.1016/j.proci.2010.09.014.
- Yassaa, N., Peeken, I., Zollner, E., Bluhm, K., Arnold, S., Spracklen, D., Williams, J. (2008): Evidence for marine production of monoterpenes, *Environmental Chemistry*, 5(6), 391–401. DOI: 10.1071/EN08047
- Yoon, Y.J., Ceburnis, D., Cavalli, F., Jourdan, O., Putaud, J.P. i sur. (2007): Seasonal characteristics of the physicochemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 112, D04206. DOI: 10.1029/2005JD007044.
- Yu, S., Mathur, R., Pleim, J., Wong, D., Gilliam, R., Alapaty, K., Zhao, C., Liu, X. (2013): Aerosol indirect effect on the grid-scale clouds in the two-way coupled WRF-CMAQ: model description, development, evaluation and regional analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13, 25649–25739. DOI:10.5194/acpd-13-25649-2013.

Yu, Q., Chen, J., Qin, W., Zhang, Y., Cheng, S., Ahmad, M., Liu, X., Tian, H. (2018): Formation mechanism and source apportionment of water-soluble organic carbon in PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing during haze episodes. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2018, 1-27. DOI: 10.5194/acp-2018-675.

Zauscher, M. D., Wang, Y., Moore, M. J. K., Gaston, C. J., Prather, K. A. (2013): Air quality impact and physicochemical aging of biomass burning aerosols during the 2007 San Diego wildfires. *Environmental Science and Technology*, 47(14), 7633–7643. DOI:10.1021/es4004137.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Worsnop, D. R. (2007): Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 34(13), L13801, DOI:10.1029/2007GL029979.

Zhang, Y. N., Zhang, Z. S., Chan, C. Y., Engling, G., Sang, X. F. i sur. (2012): Levoglucosan and carbonaceous species in the background aerosol of coastal southeast China: Case study on transport of biomass burning smoke from the Philippines. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 244–255.

Zhang, Z. B., Liu, L., Liu, C., Cai, W. (2003): Studies on the sea surface microlayer. II. The layer of sudden change of physical and chemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 148–159.

Zhao, Y., Hallar, A. G., Mazzoleni, L. R. (2013): Atmospheric organic matter in clouds: exact masses and molecular formula identification using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 12343–12362. DOI: 10.5194/acp- 13-12343-2013, 2013.

Zhao, D., Buchholz, A., Kortner, B., Schlag, P., Rubach, F., Fuchs, H., Kiendler-Scharr, A., i sur. (2016): Cloud condensation nuclei activity, droplet growth kinetics, and hygroscopicity of

biogenic and anthropogenic secondary organic aerosol (SOA). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(2), 1105-1121. DOI: 10.5194/acp-16-1105-2016.

Zhou, J., Mopper, K., Passow, U. (1998): The role of surface-active carbohydrates in the formation of transparent exopolymer particles by bubble adsorption of seawater. *Limnology and Oceanography*, 43(8), 1860-1871. DOI: 10.4319/lo.1998.43.8.1860.

Žic, V., Carić, M., Ciglencečki, I. (2013): The impact of natural water column mixing on iodine and nutrient speciation in a eutrophic anchialine pond (Rogoznica Lake, Croatia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 133, 260-272. DOI: 10.1016/j.ecss.2013.09.008.

Žutić, V., Čosović, B., Marcenko, E., Bihari, N., Krsinic, F. (1981), Surfactant production by marine-phytoplankton, *Marine Chemistry*, 10(6), 505–520. DOI: 10.1016/0304-4203(81)90004.

<https://www.waterquality.gov.au>, preuzeto 4.lipnja 2020. god.

<https://geoportal.dgu.hr/>, preuzeto 10. srpnja 2019. god.

<http://www.vatrogastvo-sibenikknin.hr/>, preuzeto 2. listopad 2016. god.

8 Prilozi

Srednje vrijednosti masenih koncentracija $PM_{2,5}$ i ionskih sastavnica topljivih u vodi ($\mu\text{g m}^{-3}$) na istraživanom području srednjeg Jadrana tijekom različitih razdoblja 2015. i 2016. godine.

*nm – nije mjereno

*LOQ – granica kvantifikacije $< 0.002 \mu\text{g m}^{-3}$ za anione i $< 0.006 \mu\text{g m}^{-3}$ za katione

datumi	zračna masa	PM _{2,5}	F ⁻	laktat	acetat	format	MS ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	malat	maleat	SO ₄ ²⁻	oksalat	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
08.04.-10.04.	cont	14.11	0.07	0.028	0.054	0.066	0.04	0.41	0.018	0.014	1.05	0.041	0.032	3.53	nm	0.02	1.96	1.00	0.46
10.04.-12.04.	cont	17.29	0.07	0.033	0.056	0.065	0.05	0.42	0.073	0.015	0.90	0.075	0.018	5.32	0.42	0.02	2.13	1.56	0.59
12.04.-14.04.	cont	13.83	0.05	0.014	0.047	0.060	0.06	0.29	0.066	0.014	1.02	0.079	0.018	3.27	0.45	0.02	2.01	0.72	0.53
14.04.-16.04.	cont	11.74	0.07	0.024	0.061	0.047	0.03	0.29	0.029	0.013	0.56	0.051	0.029	1.65	0.26	0.02	1.59	0.30	0.42
16.04.-18.04.	mar	13.34	0.05	0.014	0.033	0.038	0.08	0.40	0.046	0.015	0.77	0.045	0.013	3.84	0.34	0.02	2.07	0.83	0.51
18.04.-20.04.	mar	7.00	0.07	0.023	0.052	0.050	0.02	0.33	0.038	0.014	0.28	0.027	0.020	1.34	0.14	0.02	1.47	0.13	0.35
20.04.-22.04.	mar	10.72	0.06	0.018	0.044	0.057	0.05	0.42	0.090	0.014	0.79	0.042	0.017	2.37	0.25	0.02	1.87	0.51	0.45
22.04.-24.04.	mar	10.63	0.05	0.018	0.026	0.038	0.10	0.39	0.041	0.015	1.07	0.040	0.014	2.35	0.30	0.02	1.95	0.42	0.46
24.04.-26.04.	mar	7.91	0.05	0.018	0.027	0.038	0.16	0.48	0.074	0.014	0.74	0.034	0.009	3.56	0.27	0.01	1.86	0.75	0.44
26.04.-28.04.	mar	9.93	0.05	0.017	0.033	0.037	0.09	0.42	0.043	0.014	0.57	0.034	0.014	3.21	0.24	0.01	2.00	0.63	0.44
28.04.-30.04.	mar	6.85	0.07	0.023	0.050	0.044	0.07	0.31	0.065	0.013	0.37	0.021	0.014	0.96	0.11	0.01	1.53	nm	0.31
30.04.-02.05.	mar	6.09	0.06	0.019	0.032	0.040	0.09	0.30	0.042	0.014	0.53	0.034	0.016	1.85	0.22	0.01	1.76	0.14	0.38
02.05.-04.05.	mar	11.42	0.06	0.013	0.023	0.039	0.16	0.37	0.042	0.015	0.70	0.039	0.011	3.28	0.30	0.01	2.12	0.74	0.48
04.05.-06.05.	mar	11.40	0.06	0.026	0.042	0.052	0.07	0.41	0.033	0.016	0.50	0.060	0.011	2.49	0.29	0.02	2.05	0.49	0.46

Projekte 2015

datum	zračna masa	PM _{2,5}	F ⁻	laktat	acetat	format	MS ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	malat	maleat	SO ₄ ²⁻	oksalat	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
15.07.-17.07.	mar	14.34	0.06	0.010	0.023	0.031	0.04	0.75	0.031	0.013	0.35	0.07	0.004	4.50	0.47	0.01	2.05	1.27	0.47
17.07.-19.07.	mar	19.82	0.05	0.008	0.024	0.050	0.13	0.68	0.058	0.016	0.54	0.09	0.006	5.24	0.84	0.01	2.42	1.52	0.62
19.07.-21.07.	mar	18.06	0.05	0.014	0.020	0.039	0.10	0.81	0.024	0.015	0.59	0.10	0.007	4.95	0.73	0.02	2.46	1.40	0.59
21.07.-23.07.	mar	20.76	0.04	0.003	0.021	0.040	0.11	0.39	0.028	0.015	0.52	0.15	0.010	5.99	0.98	0.02	2.76	1.39	0.67
23.07.-25.07.	mar	15.89	0.05	0.010	0.023	0.040	0.04	0.56	0.042	0.014	0.42	0.08	0.009	4.47	0.58	0.01	2.37	0.85	0.57
25.07.-27.07.	mar	13.81	0.04	0.003	0.012	0.031	0.06	0.51	0.026	0.014	0.42	0.07	0.011	4.55	0.58	0.01	2.24	0.90	0.53
27.07.-29.07.	mar	11.64	0.04	0.006	0.016	0.040	0.09	0.78	0.037	0.014	0.64	0.05	0.006	3.08	0.55	0.01	2.46	0.47	0.47
29.07.-31.07.	mar	10.12	0.05	0.004	0.015	0.042	0.10	0.58	0.049	0.014	0.53	0.04	0.008	2.68	0.54	0.01	2.07	0.28	0.45
31.07.-02.08.	mar	7.01	0.08	0.010	0.018	0.030	0.03	0.79	0.022	0.014	0.34	0.05	0.010	1.51	0.29	0.01	1.61	0.12	0.38
02.08.-04.08.	mar	13.81	0.05	0.007	0.017	0.035	0.06	0.74	0.015	0.014	0.40	0.07	0.011	4.13	0.51	0.02	2.28	0.99	0.48
18.08.-20.08.	mar	6.23	nm	nm	nm	nm	nm	0.78	nm	nm	0.32	nm	nm	1.22	nm	nm	1.65	nm	0.19
20.08.-22.08.	cont	6.84	nm	nm	nm	nm	nm	0.67	nm	nm	0.23	nm	nm	1.51	nm	nm	1.39	0.32	0.24
22.08.-24.08.	cont	9.99	nm	nm	nm	nm	nm	0.68	nm	nm	0.27	nm	nm	3.55	nm	nm	1.88	0.38	0.34
24.08.-26.08.	mar	9.41	nm	nm	nm	nm	nm	0.47	nm	nm	0.33	nm	nm	3.36	nm	nm	2.02	0.15	0.35
26.08.-28.08.	cont	11.19	nm	nm	nm	nm	nm	0.57	nm	nm	0.34	nm	nm	4.52	nm	nm	2.05	0.57	0.36
28.08.-30.08.	mar	12.67	nm	nm	nm	nm	nm	0.49	nm	nm	0.57	nm	nm	3.97	nm	nm	2.10	0.46	0.40
30.08.-01.09.	mar	19.85	nm	nm	nm	nm	nm	0.38	nm	nm	0.38	nm	nm	7.09	nm	nm	2.15	1.46	0.49
01.09.-03.09.	mar	20.69	nm	nm	nm	nm	nm	0.52	nm	nm	0.41	nm	nm	7.54	nm	nm	2.11	1.64	0.56
03.09.-05.09.	mar	14.46	nm	nm	nm	nm	nm	0.26	nm	nm	0.43	nm	nm	5.53	nm	nm	2.06	0.78	0.49
05.09.-07.09.	mar	5.05	nm	nm	nm	nm	nm	0.74	nm	nm	0.26	nm	nm	1.61	nm	nm	1.56	0.05	0.20
07.09.-09.09.	cont	5.64	nm	nm	nm	nm	nm	0.75	nm	nm	0.30	nm	nm	1.92	nm	nm	1.58	0.11	0.22
09.09.-11.09.	cont	14.11	nm	nm	nm	nm	nm	0.71	nm	nm	0.35	nm	nm	6.21	nm	nm	1.76	1.60	0.37
11.09.-13.09.	cont	11.58	nm	nm	nm	nm	nm	0.72	nm	nm	0.29	nm	nm	4.75	nm	nm	1.76	1.09	0.35
13.09.-15.09.	mar	12.13	nm	nm	nm	nm	nm	0.90	nm	nm	0.56	nm	nm	4.31	nm	nm	1.72	1.24	0.33

Ljeto 2015

datum	zračna masa	PM _{2,5}	F ⁻	laktat	acetat	format	MS ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	malat	maleat	SO ₄ ²⁻	oksalat	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
04.08.-06.08.	cont	28.42	0.05	0.014	0.028	0.053	0.07	0.59	0.042	0.014	0.37	0.113	0.025	11.08	0.64	0.01	2.51	3.14	0.69
06.08.-08.08.	cont	23.38	0.06	0.008	0.031	0.058	0.05	0.72	0.020	0.015	0.42	0.090	0.012	8.44	0.56	0.02	2.36	2.58	0.72
08.08.-10.08.	cont	25.00	0.03	0.004	0.018	0.047	0.09	0.14	0.039	0.015	0.43	0.088	0.034	9.87	0.85	0.02	2.70	2.42	0.78
10.08.-12.08.	mar	17.84	0.05	0.008	0.016	0.040	0.08	0.59	0.012	0.014	0.38	0.062	0.015	6.35	0.52	0.01	2.32	1.82	0.61
12.08.-14.08.	cont	26.02	nm	nm	nm	nm	nm	0.58	nm	nm	0.43	nm	nm	7.17	nm	nm	2.22	1.61	0.61
14.08.-16.08.	mar	24.72	nm	nm	nm	nm	nm	0.38	nm	nm	0.43	nm	nm	8.80	nm	nm	2.47	1.84	0.65

Požari 2015

datumi	zračna masa	PM _{2.5}	F ⁻	laktat	acetat	format	MS ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	malat	maleat	SO ₄ ²⁻	oksalat	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
20.01.-22.01.	cont	8.96	0.09	0.03	0.05	0.06	0.01	0.92	0.07	0.002	0.54	0.04	0.01	1.40	0.18	0.02	1.35	0.26	0.28
22.01.-24.01.	cont	8.10	0.07	0.01	0.06	0.02	0.01	0.66	0.05	0.002	0.86	0.04	0.01	0.89	0.15	0.02	1.32	0.11	0.26
30.01.-01.02.	mar	11.84	0.05	<LOQ	0.06	0.03	0.02	0.47	0.11	0.002	1.25	0.06	0.00	2.16	0.33	0.02	1.51	0.27	0.34
01.02.-03.02.	mar	11.33	0.06	0.01	0.06	0.03	0.02	0.52	0.02	0.002	0.72	0.06	0.01	2.24	0.36	0.02	1.49	0.18	0.32
03.02.-05.02.	cont	4.58	0.08	0.01	0.04	0.02	0.01	0.78	0.04	<LOQ	0.42	0.03	0.01	0.95	0.15	0.01	1.20	0.01	0.13
05.02.-07.02.	cont	7.20	0.08	0.02	0.06	0.03	0.02	1.27	0.10	<LOQ	0.55	0.04	0.01	0.73	0.17	0.01	1.36	0.01	0.17
07.02.-09.02.	mar	7.44	0.06	0.01	0.05	0.04	0.02	1.03	0.04	0.003	0.46	0.03	0.01	1.94	0.22	0.01	1.65	0.02	0.17
09.02.-11.02.	cont	5.20	0.05	<LOQ	0.04	0.01	0.01	0.94	0.08	<LOQ	0.08	0.02	0.01	0.48	0.07	0.01	0.72	0.01	0.37
11.02.-13.02.	mar	4.17	0.09	0.01	0.06	0.03	0.01	0.89	0.11	0.002	0.38	0.03	0.01	0.55	0.14	0.01	1.12	0.01	0.11
13.02.-15.02.	mar	4.84	0.08	0.01	0.05	0.02	0.01	1.52	0.12	0.004	0.46	0.03	0.02	0.90	0.22	0.01	1.67	0.01	0.13
15.02.-17.02.	mar	11.43	0.07	0.01	0.05	0.02	0.02	1.94	0.14	0.005	0.91	0.03	0.00	2.01	0.17	0.01	2.22	0.01	0.20
17.02.-19.02.	mar	11.60	0.04	<LOQ	0.05	0.03	0.03	0.98	0.10	0.003	2.14	0.03	0.00	2.06	0.21	0.02	1.74	0.30	0.26
19.02.-21.02.	mar	5.73	0.09	0.01	0.04	0.02	0.01	0.76	0.07	<LOQ	0.36	0.03	0.01	1.18	0.15	0.02	1.13	0.17	0.16
21.02.-23.02.	mar	8.60	0.08	0.01	0.07	0.05	0.02	0.79	0.11	0.002	0.55	0.04	0.01	1.17	0.26	0.02	1.44	0.06	0.24
23.02.-25.02.	cont	6.78	0.09	0.01	0.06	0.04	0.01	0.72	0.13	<LOQ	0.38	0.04	0.01	1.04	0.19	0.01	1.24	0.02	0.19
25.02.-27.02.	mar	7.49	0.07	<LOQ	0.06	0.04	0.01	0.82	0.25	<LOQ	0.42	0.03	0.01	1.54	0.25	0.02	1.53	0.03	0.20
27.02.-29.02.	mar	8.56	0.08	0.01	0.06	0.03	0.02	1.27	0.20	0.003	0.49	0.03	0.01	1.59	0.17	0.01	1.62	nm	0.17
29.02.-02.03.	mar	4.46	0.10	0.02	0.04	0.02	0.01	0.80	0.13	<LOQ	0.26	0.02	0.02	0.56	0.12	0.01	1.09	0.01	0.11
02.03.-04.03.	cont	3.57	0.08	0.01	0.05	0.03	0.01	0.72	0.12	<LOQ	0.23	0.02	0.02	0.66	0.12	0.01	1.10	0.01	0.11
04.03.-06.03.	mar	5.53	0.07	0.01	0.05	0.03	0.01	0.92	0.06	0.002	0.35	0.03	0.01	1.49	0.14	0.01	1.52	0.02	0.14
06.03.-08.03.	mar	2.86	0.09	0.02	0.06	0.02	0.01	0.77	0.04	<LOQ	0.24	0.03	0.02	0.46	0.13	0.01	1.11	0.01	0.10
08.03.-10.03.	mar	8.41	0.08	0.01	0.06	0.03	0.01	0.74	0.12	0.002	0.35	0.04	0.01	2.63	0.15	0.02	1.23	0.63	0.21
10.03.-12.03.	cont	6.85	0.08	0.01	0.05	0.03	0.01	0.67	0.10	<LOQ	0.25	0.03	0.01	1.76	0.15	0.01	1.11	0.27	0.18
12.03.-14.03.	cont	11.02	nm	nm	nm	nm	nm	0.68	nm	nm	0.22	nm	nm	3.98	nm	nm	1.38	0.98	0.27
14.03.-16.03.	cont	12.88	nm	nm	nm	nm	nm	0.65	nm	nm	0.49	nm	nm	4.37	nm	nm	1.31	1.35	0.28
16.03.-18.03.	cont	17.06	nm	nm	nm	nm	nm	0.48	nm	nm	0.35	nm	nm	5.23	nm	nm	1.43	1.48	0.36
18.03.-20.03.	cont	27.01	nm	nm	nm	nm	nm	0.20	nm	nm	5.21	nm	nm	5.15	nm	nm	1.62	2.44	0.47
20.03.-22.03.	mar	13.83	nm	nm	nm	nm	nm	0.18	nm	nm	2.36	nm	nm	3.72	nm	nm	1.73	0.92	0.37
22.03.-24.03.	cont	13.24	nm	nm	nm	nm	nm	0.87	nm	nm	0.55	nm	nm	1.97	nm	nm	1.34	0.23	0.21

datumi	zračna masa	PM _{2,5}	F ⁻	laktat	acetat	format	MS ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	malat	maleat	SO ₄ ²⁻	oksalat	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
22.06.-24.06.	cont	23.52	0.05	<LOQ	0.013	0.002	0.09	0.81	0.011	0.005	0.24	0.06	0.008	8.21	0.69	0.10	2.39	1.30	0.46
24.06.-26.06.	cont	19.99	0.07	<LOQ	0.012	<LOQ	0.09	0.96	0.008	0.005	0.49	0.07	0.006	5.60	0.63	0.12	2.39	1.05	0.43
26.06.-28.06.	mar	9.25	0.08	<LOQ	0.004	0.002	0.05	1.02	0.037	0.004	0.23	0.03	0.004	2.39	0.28	0.04	1.79	0.18	0.24
28.06.-30.06.	cont	6.32	0.09	0.003	0.004	<LOQ	0.10	1.02	0.006	0.004	0.20	0.03	0.003	1.47	0.28	0.03	1.61	nm	0.18
30.06.-02.07.	mar	9.85	0.07	0.002	0.005	<LOQ	0.13	1.05	0.021	0.003	0.27	0.03	<LOQ	3.03	0.41	0.05	1.82	0.36	0.27
02.07.-04.07.	mar	9.30	0.09	0.003	0.006	<LOQ	0.08	1.17	0.012	0.004	0.29	0.03	<LOQ	2.11	0.31	0.05	1.69	0.22	0.23
04.07.-06.07.	cont	8.09	0.08	0.003	0.008	<LOQ	0.12	1.12	0.005	0.003	0.24	0.04	0.004	2.15	0.35	0.04	1.81	0.08	0.24
06.07.-08.07.	mar	14.84	0.06	0.002	0.010	<LOQ	0.07	0.88	0.006	0.004	0.18	0.05	0.005	5.39	0.40	0.07	1.92	0.91	0.35
08.07.-10.07.	mar	13.50	0.06	<LOQ	0.010	<LOQ	0.09	0.85	0.007	0.004	0.24	0.06	0.006	4.34	0.49	0.09	1.94	0.63	0.34
10.07.-12.07.	mar	17.69	0.05	0.002	0.013	0.002	0.09	0.63	0.003	0.005	0.27	0.09	0.005	5.95	0.56	0.14	1.84	1.15	0.39
12.07.-13.07.	mar	15.27	0.24	0.002	0.010	<LOQ	0.08	1.97	0.027	0.010	0.42	0.06	0.008	6.48	0.44	0.16	4.03	0.48	0.58

Ljeto 2016

9 Životopis

Ana Cvitešić Kušan rođena je 6. srpnja 1988. godine u Karlovcu, gdje je završila osnovnu i Srednju glazbenu školu i Gimnaziju Karlovac. Preddiplomski i diplomski studij kemije završila je na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Eksperimentalni dio diplomskog rada izradila je na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Janje Makarević i dr. sc. Marije Abramić, koji je obranila 2013. godine i stekla zvanje magistre kemije. Poslijediplomski doktorski studij Oceanologije na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, upisala je 2015. godine. Od 2013. godine zaposlena je u Laboratoriju za fiziku mora i kemiju vodenih sustava, ZIMO, IRB.

Znanstveni radovi objavljeni u časopisima koje citira baza Current Content

- Cvitešić Kušan, Ana; Kroflič, Ana; Grgić, Irena; Ciglenečki, Irena; Frka, Sanja (2020): Chemical characterization of fine aerosols in respect to water-soluble ions at the eastern Middle Adriatic coast. *Environmental science and pollution research*, 27, 10249-10264. doi:10.1007/s11356-020-07617-7.
- Rickard, Philippa C., Uher, Guenther; Upstill-Goddarda, Robert C.; Frka, Sanja; Hamizah Mustaffa, Nur Illi; Banko-Kubis, Hanne M.; Cvitešić Kušan, Ana; Gašparović, Blaženka; Stolle, Christian; Wurl, Oliver; Ribas-Ribas, Mariana (2019): Reconsideration of seawater surfactant activity analysis based on an inter-laboratory comparison study. *Marine Chemistry*, 208, 1; 103-111. doi:10.1016/j.marchem.2018.11.012.
- Cvitešić Kušan, Ana; Frka, Sanja; Ciglenečki, Irena (2019): Electrochemical Evidence of non-Volatile Reduced Sulfur Species in Water-Soluble Fraction of Fine Marine Aerosols. *Atmosphere*, 10, 11; 674, 14. doi:10.3390/atmos10110674.
- Gerard, Violaine; Noziere, Barbara; Fine, Ludovic; Ferronato, Corinne; Singh, Dharmendra Kumar; Frossard, Amanda A.; Cohen, Ronald C.; Asmi, Eija; Lihavainen, Heikki; Kivekas, Niku et al. (2019): Concentrations and Adsorption Isotherms for Amphiphilic Surfactants in PM1

Aerosols from Different Regions of Europe. Environmental science & technology, 53 , 21; 12379-12388 doi:10.1021/acs.est.9b03386.

- Ciglencečki, Irena; Dautović, Jelena; Cvitešić, Ana; Pletikapić, Galja (2018): Production of Surface Active Organic Material and Reduced Sulfur Species During the Growth of Marine Diatom *Cylindrotheca closterium*. Croatica chemica acta, 91, 4; 455-461 doi:10.5562/cca3433.
- Cvitešić, Ana; Sabljčić, Igor; Makarević, Janja; Abramić, Marija (2016): Novel dipeptidyl hydroxamic acids that inhibit human and bacterial dipeptidyl peptidase III. Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry, 31 , S2; 40-45 doi:10.1080/14756366.2016.1186021.
- Gašparović, Blaženka; Kazazić, Snježana P.; Cvitešić, Ana; Penezić, Abra; Frka, Sanja (2015): Improved separation and analysis of glycolipids by Iatroscan thin-layer chromatography-flame ionization detection. Journal of chromatography. A, 1409 , 259-267. doi:10.1016/j.chroma.2015.07.047.

Drugi radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

- Cvitešić Kušan, Ana; Orlović-Leko, Palma; Tasić, Visa; Ciglencečki, Irena: Electroanalytical Methods In Aerosols Particulate Matter Characterization. WeBIOPATR 2017 Particulate Matter: Research and Management : Proceedings from the 6th WeBIOPATR Workshop & Conference Belgrade, Jovašević-Stojanović, Milena ; Bartoňová, Alena (ur.), Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences, 2019. str. 38-43.

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima i sažeci u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

- Gerard, Violaine; Singh, Dharmendra Kumar; Fine, Ludovic; Ferronato, Corinne; Frossard, Amanda A.; Cohen, Ronald C.; Asmi, Eija; Lihavainen, Heikki; Kivekas, Niku; Aurela, Minna et al.: The Role of Surfactants on Cloud Formation: Surfactants in PM₁ Aerosols from Urban to Remote Regions and Correlations with Cloud Occurrence. EGU 2019, Beč, Austrija, 2019. EGU2019-7898, 1 (poster, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).

- Casotto, Roberto; Cvitešić Kušan, Ana; Bhattu, Deepika; Frka, Sanja; Kroflič, Ana; Grgić, Irena; Ciglonečki, Irena; Baltensperger, Urs; El Haddad, Imad; Slowik, Jay; Prévôt, André S. H.: Combined analysis using AMS and EESI measures for organic aerosol source apportionment of the Adriatic coast. EAC 2019, Gothenburg, Švedska, 2019. (poster, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).
- Noziere, Barbara; Gerard, Violaine; Fine, Ludovic; Ferronato, Corinne; Singh, Dharmendra Kumar; Frossard, Amanda A.; Cohen, Ronald C.; Asmi, Eija; Lihavainen, Heikki; Kivekas, Niku et al.: Characterization of surfactants in PM₁ aerosols from different regions of Europe and correlations with cloud occurrence. AGU 2019, San Francisco, SAD, 2019. (poster, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).
- Cvitešić Kušan, Ana; Ciglonečki, Irena: Electrochemical behaviour of methyl 3-mercaptopropionate (3-MPA) at the Hg electrode. 7th Regional Symposium on Electrochemistry-South East Europe & 8th Kurt Schwabe Symposium. Split, Hrvatska: International Association of Physical Chemists, 2019. str. 154-154 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Ciglonečki, Irena; Marguš, Marija; Čanković, Milan; Cvitešić, Ana; Petrić, Ines; Collins, Gavin: Redox regime shifts in euxinic marine environment (Rogoznica Lake, eastern Adriatic coast). 255th ACS National Meeting Nexus of Food, Energy & Water, New Orleans LA, SAD, 2018. str. 1-1 (predavanje, recenziran, sažetak, znanstveni).
- Cvitešić Kušan, Ana; Frka, Sanja; Ciglonečki, Irena: Elektrokemijski dokaz merkaptospojeva u vodotopljivoj frakciji finih lebdećih atmosferskih čestica morskog područja. 5. Dan elektrokemije & 8th ISE satellite student regional symposium on electrochemistry, Zagreb, Hrvatska, 2018. str. 25-25 (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
- Ciglonečki, Irena; Cvitešić Kušan, Ana; Mladinić, Sanja: Voltametrijske metode u karakterizaciji sumpornih spojeva u prirodnim vodama. 5. Dan elektrokemije & 8th ISE satellite student regional symposium on electrochemistry, Zagreb, Hrvatska, 2018. str. 33-33 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

- Cvitešić, Ana; Frka, Sanja; Kroflič, Ana; Šala, Martin; Grgić, Irena; Ciglenečki Jušić, Irena: Seasonality and possible sources of marine secondary organic aerosols: Insight in organosulfur contribution. International Conference on Aerosol Cycles; Sources-Ageing-Sinks-Impacts, Session 5: Climate and impacts ; Book of Abstracts, P 65 C16, Lille, France, 2017. str. 65-65 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Cvitešić, A.; Kroflič, .A.; Ljubešić, Z.; Šala, M.; Grgić, I.; Ciglenečki, I.; Frka. S.: Marine biochemical variabilities and secondary organic aerosols over the Middle Adriatic area: Insight into organosulfur prevalence. European Aerosol Conference 2017, University Zürich Campus Irchel, Zurich, Switzerland, 2017. T212N1a2, 1 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Cvitešić, A; Frka, S.; Tasić, V.; Ciglenečki, I.: Electroanalytical Methods In Aerosols Particulate Matter Characterization. Webiopat 2017, The Sixth International Webiopatworkshop & Conference Particulate Matter: Research And Management, Belgrade, Serbia: Public Health Institute of Belgrade, 2017. str. 18-18 (predavanje, međunarodna recenzija, prošireni sažetak, znanstveni).
- Frka, Sanja; Cvitešić, Ana; Kroflič, Ana; Grgić, Irena; Šala, Martin; Ciglenečki, Irena: Middle Adriatic study of the sea surface films as a sink and source of trace organics of marine aerosols// 2016 Ocean Science Meeting, New Orleans, USA, 2016. (poster, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).
- Cvitešić, Ana; Frka, Sanja; Kroflič, Ana; Šala, Martin; Grgić, Irena; Ciglenečki, Irena: Chemical Characterization of the Sea Surface and Ambient Marine Aerosols of Middle Adriatic Area During Spring and Summer Seasons. 4th International Workshop on Innovations and Challenges for Air Quality Control Sensors, Viena, Austria, 2016. (predavanje, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).

- Cvitešić, Ana; Frka, Sanja; Kroflič, Ana; Šala, Martin; Ciglenečki Jušić, Irena; Grgić, Irena: The sea surface films as a sink and source of trace organics over the Middle Adriatic. Atmospheric Processes in the Mediterranean (APM 2016) A joint ChArMEx – The Cyprus Institute International workshop, Larnaca, Cipar, 2016. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Stevanović, Sanja.; Cvitešić, Ana.; Marguš, Marija.; Jovanović, V.; Batina, Nikola.; Ciglenečki, Irena.: Application of Atomic Force Microscopy and Electrochemistry in Characterization of Marine Aerosols. COST Action TD1105 - New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability - Final Meeting - Sixth Scientific Meeting, Prague, Czech Republic: Academy of Sciences of the Czech Republic, 2016. str. 50-50 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Cvitešić, Ana; Frka, Sanja; Ciglenečki, Irena: Karakterizacija organske tvari i sumpornih spojeva elektrokemijskim metodama u uzorcima morskih aerosola. 5th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Zagreb, Croatia, 2015. (predavanje, neobjavljeni rad, ostalo).
- Cvitešić, Ana; Frka, Sanja; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka; Ciglenečki, Irena: Characterization of Marine Aerosols at the highly Eutrophic Seawater Ecosystem Rogoznica Lake in Central Dalmatia. The 5th International WeBiopatr Workshop&Conference Particulate Matter:Research and Management, Public Health Institute of Belgrade: Public Health Institute of Belgrade, 2015. str. 39-39 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Ciglenečki, Irena; Cvitešić, Ana; Orlović-Leko, Palma; Frka, Sanja; Bačić, Niko; Mikac, Nevenka: Trace metals in water soluble fraction of marine aerosols. COST Action TD1105 - New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability - 5th Scientific Meeting, Sofija, Bugarska, 2015. (predavanje, domaća recenzija, pp prezentacija, znanstveni).
- Cvitešić, Ana; Frka, Sanja; Ciglenečki-Jušić, Irena: Characterization Of Organic Matter In Marine Aerosols Near Eutrophic Seawater Ecosystem (Rogoznica Lake, Central Dalmatia) During Winter Season. 3rd International Workshop EuNetAir on New Trends and Challenges for

Air Quality Control, Riga, Latvia, 2015. (poster, međunarodna recenzija, neobjavljeni rad, znanstveni).

- Gašparović, Blaženka; Cvitešić, Ana; Penezić, Abra; Frka, Sanja; Kazazić Saša; Lampitt, Richard S.; Holguin, Omar; Sudasinghe, Nilusha; Schaub, Tanner: Potential of lipids for carbon sequestration in the Atlantic Ocean. 2014 Joint Aquatic Sciences Meeting: Aquatic science at a time of rapid change, Portland, Oregon, SAD, 2014. (predavanje, sažetak, znanstveni)

Studijski boravci

- Short-Term Scientific Mission u organizaciji COST akcije TD1105 “Physical-chemical characterization of the water soluble fraction of the marine aerosols”, na Odseku za analizno kemijo na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani, Slovenija, (30 dana) 17.05.–12.06.2015.
- Short-Term Scientific Mission u organizaciji COST akcije TD1105 “Physical-chemical characterization of the water soluble fraction of the marine aerosols” (nastavak), na Odseku za analizno kemijo na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani, Slovenija, (30 dana) 22.09.–21.10.2015.
- Studijski boravak na Odseku za analizno kemijo na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani, Slovenija, (8 dana) 21.–29.07.2016.
- Studijski boravak na Odseku za analizno kemijo na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani, Slovenija, (6 dana) 03.–08.12. 2017.
- Short-Term Scientific Mission u organizaciji COST akcije CA16109 “Source apportionment study of fine organic aerosols in the Middle Adriatic area” u Laboratory of Atmospheric Chemistry, Energy and Environment Research Division (ENE), Paul Scherrer Institute u Villigen, Švicarska, (30 dana) 11.03.–09.04.2018.

Usavršavanja, treninzi

- 11th Summer School on Atmospheric Aerosol Physics, Measurement, and Sampling, Hyytiälä Forest Station, Hyytiälä, Finland, 01.–08.05.2015.
- The 4th Training school on Modelling, Methods and Technologies for Air Quality Control, Emdrup Campus, Copenhagen, Denmark, 19.–22.04.2016.
- Training School on ToF-ACSM, Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Prague, Czech Republic, 12.–14.02.2018.

- Training School on source apportionment of organic aerosol, Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Prague, Czech Republic, 15.–17.02.2018.
- SOLAS Summer School, Korzika, Francuska, 23.07.–03.08.2018.