

Promjenjivost koncentracije crnog ugljika atmosferskih lebdećih čestica na području nacionalnog parka Brijuni

Mikić, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:870586>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ivona Mikić

**Promjenjivost koncentracije crnog ugljika
atmosferskih lebdećih čestica na području
Nacionalnog parka Brijuni**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2023. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za biogeokemiju mora i atmosfere (LBMA), Zavod za istraživanje mora i okoliša na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Sanje Frka Milosavljević, v. zn. sur. i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Ane Cvitešić Kušan. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Nives Galić. Diplomski rad financiran je sredstvima JU Nacionalni Park Brijuni u okviru projekta pod nazivom „Uvid u promjenjivost količine i sastava onečišćujućih tvari koje dopijevaju na područje Nacionalnog parka Brijuni taloženjem iz atmosfere“ te projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Biokemijski odgovori površinskog sloja oligotrofnog područja Jadranskog mora na atmosfersko taloženje, BiREADI" (IP-2018-01-3105).

Zahvale

Zahvaljujem se dr. sc. Sanji Frki Milosavljević na kritičkom čitanju i savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Također se zahvaljujem dr. sc. Ani Cvitešić Kušan na predloženoj temi, stručnim savjetima i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Nives Galić te članovima Povjerenstva na stručnoj pomoći i sugestijama prilikom izrade diplomskog rada.

Hvala mojim dragim curama Emi, Valentini, Antoneli (x2) i Citi što su bile uz mene kada je najviše trebalo i što će mi studentski dani ostati u najljepšem sjećanju!

Najveće hvala mojoj obitelji na neizmjernoj ljubavi i podršci tijekom svih godina studiranja.

Hvala što ste vjerovali u mene ♥

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Atmosferske lebdeće čestice	2
2.2. Crni ugljik.....	4
2.2.1. Izvori crnog ugljika.....	5
2.2.2. Metode raspodjele izvora.....	6
2.2.3. Procjena izvora crnog ugljika.....	7
2.2.4. Uklanjanje crnog ugljika iz atmosfere.....	8
2.2.5. Utjecaj crnog ugljika na okoliš, klimu i zdravlje	9
§ 3. MATERIJALI I METODE.....	12
3.1. Mjesto uzorkovanja	12
3.2. Sakupljanje i obrada podataka.....	13
3.2.1. Meteorološki parametri.....	13
3.3. Mjerenje etalometrom	14
3.4. Model etalometra za raspodjelu izvora.....	15
3.4.1. Statistička obrada podataka.....	16
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. Meteorološki parametri.....	17
4.2. Crni ugljik, BC	21
4.2.1. Sezonska promjenjivost masene koncentracije BC	21
4.2.2. Dnevna promjenjivost masene koncentracije BC.....	23
4.2.3. Sezonska promjenjivost masene koncentracije BC_{ff} i BC_{bb}	24
4.2.4. Dnevna promjenjivost masene koncentracije BC_{ff} i BC_{bb}	28
4.2.5. Crni ugljik i meteorologija.....	31
4.3. Smeđi ugljik, BrC.....	34
4.3.1. Sezonska promjenjivost masene koncentracije BrC.....	34
4.3.2. Dnevna promjenjivost masene koncentracije BrC.....	35
§ 5. ZAKLJUČAK	37
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	39
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	40
§ 8. ŽIVOTOPIS	XIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno–matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PROMJENJIVOST KONCENTRACIJE CRNOG UGLJIKA ATMOSFERSKIH LEBDEĆIH ČESTICA NA PODRUČJU NACIONALNOG PARKA BRIJUNI

Ivona Mikić

Crni ugljik (BC) čini vidljivu komponentu lebdećih čestica u zraku te se smatra primarnom onečišćujućom tvari. Kako bi se utvrdile sezonske i dnevne promjenjivosti koncentracija BC na području Nacionalnog parka Brijuni, od srpnja 2021. do veljače 2022. godine po prvi puta su provedena mjerenja koncentracija BC u realnom vremenu pomoću etalometra dok je raspodjela njegovih izvora procijenjena pomoću Carbonaceous Aerosol Analysis Tool programa. Srednja koncentracija BC tijekom ljeta, $330,98 \pm 205,42 \text{ ng m}^{-3}$, jedna je od nižih izmjerenih na Mediteranu. Tijekom istraživanja dominirao je BC koji nastaje nepotpunim izgaranjem fosilnih goriva (BC_{ff}) s najvećim koncentracijama u jesen te tijekom turističke sezone. Tijekom jeseni opažena je najveća dnevna promjenjivost koncentracija BC koji nastaje gorenjem biomase (BC_{bb}) s izraženim vrijednostima u jutarnjim i popodnevним satima. Cilj rada je osigurati prve informacije o prirodnim i antropogenim izvorima BC u zraku kojima je izložen ekosustav Nacionalnog parka Brijuni radi provođenja učinkovitog nadzora kvalitete zraka ovog zaštićenog područja.

(43 stranice, 20 slika, 6 tablica, 87 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: crni ugljik, etalometar, raspodjela izvora, zaštićeni ekosustav

Mentor: dr. sc. Sanja Frka Milosavljević, v. zn. sur.

Neposredni voditelj: dr. sc. Ana Cvitešić Kušan

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Nives Galić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Nives Galić
 2. prof. dr. sc. Željka Soldin
 3. prof. dr. sc. Davor Kovačević
- Zamjena: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 20.02.2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

VARIABILITY OF AEROSOL BLACK CARBON CONCENTRATION IN THE AREA OF BRIJUNI NATIONAL PARK

Ivona Mikić

Black carbon (BC) as visible fraction of the atmospheric aerosols is recognized as the primary pollutant. In order to determine the seasonal and diurnal variability of BC concentrations and its source apportionment at the Brijuni National Park, a field campaign was conducted from July 2021. to February 2022. This study includes first real-time measurements of BC concentrations using an aethalometer while the source apportionment data was processed by Carbonaceous Aerosol Analysis Tool program. The measured mean BC concentration of $330,98 \pm 205,42 \text{ ng m}^{-3}$ was one of the lowest observed in the Mediterranean region. Black carbon from fossil fuel (BC_{ff}) dominated during the study period with maximum in autumn and by the upcoming tourist season. During autumn, diurnal variability of BC concentrations from biomass burning (BC_{bb}) was observed with intensive morning and evening concentration peaks. The aim is to provide first data on natural and anthropogenic sources of BC at the Brijuni National Park in order to conduct effective air quality control in this protected area.

(43 pages, 20 figures, 6 tables, 87 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: black carbon, aethalometer, source apportionment, protected ecosystem

Mentor: Dr. Sanja Frka Milosavljević, Senior Research Associate

Assistant mentor: Dr. Ana Cvitešić Kušan

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Nives Galić, Full Professor

Reviewers:

1. Dr. Nives Galić, Full Professor
2. Dr. Željka Soldin, Full Professor
3. Dr. Davor Kovačević, Full Professor

Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor

Date of exam: 20.02.2023.

§ 1. UVOD

Kvaliteta zraka u razvijenim zemljama te zemljama u razvoju kontinuirano se pogoršava kao posljedica razvoja gradova, industrije i prometa. Atmosfersko onečišćenje smatra se dominantnim oblikom zagađenja okoliša. Brojne onečišćujuće tvari, uključujući atmosferske lebdeće čestice emitiraju se u atmosferu kao posljedica prirodnih i antropogenih aktivnosti. Onečišćujuće tvari mogu potjecati iz lokalnih izvora onečišćenja ili se mogu prenositi zračnim masama na udaljena područja (dalekosežni prekogranični prijenos) gdje se u konačnici talože na tlo suhim i/ili mokrim taloženjem u obliku oborina. Crni ugljik primarna je onečišćujuća tvar lebdećih čestica s najvećom sposobnosti apsorpiranja svjetlosti čime utječe na zagrijavanje atmosfere što pridonosi ukupnom globalnom zagrijavanju Zemljine površine. Spektralna ovisnost koeficijenta apsorpcije svjetlosti crnog ugljika omogućuje praćenje izvora onečišćenja koje se najčešće odnosi na nepotpuno izgaranje fosilnih goriva ili gorenje biomase.

Istraživanja atmosferskih onečišćenja uglavnom su usmjerena na urbana područja te je znatno manje istraživanja provedeno u slabije naseljenim i obalnim područjima, osobito u zaštićenim ekosustavima kao što su nacionalni parkovi. Stoga je svrha atmosferskih istraživanja u okviru praćenja stanja takvih ekosustava osigurati neophodne informacije o prirodnim i antropogenim stresnim uvjetima kojima je promatrani ekosustav izložen radi razumijevanja procesa u atmosferi, povezivanja relevantnih činjenica te organizaciji i provođenju učinkovitog nadzora.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Atmosferske lebdeće čestice

Atmosferske lebdeće čestice (eng. particulate matter, PM) čine tekuće i/ili čvrste čestice raspršene u zraku, a mogu biti različite, veličine, porijekla i sastava.¹ Obzirom da atmosferske lebdeće čestice mogu biti veličine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, postoji više veličinskih podjela prema veličini, a najčešće su prema aerodinamičkom promjeru (D_p) podijeljene na:

- a) ukupne suspendirane čestice (eng. Total suspended particles, TSP, $D_p < 100 \mu\text{m}$)
- b) grube čestice (PM_{2,5-10}; $2,5 < D_p < 10 \mu\text{m}$)
- c) fine čestice (PM_{2,5}; $D_p < 2,5 \mu\text{m}$)
- d) ultrafine čestice (aerodinamički radijus $< 0,1 \mu\text{m}$)²

Izvori atmosferskih lebdećih čestica mogu biti prirodni ili antropogeni. Prirodni izvori kao što su oceani, pustinjska područja, vegetacija, šumski požari i vulkanske erupcije, najčešće doprinose nastajanju grubih čestica.³ S druge strane, fine čestice najčešće nastaju emisijom iz antropogenih izvora. Glavni antropogeni izvori odnose se na urbana i industrijska područja koja uključuju promet, industriju, procese gradnje infrastrukture i emisije iz kućanstava, dok u ruralnim područjima lebdeće čestice nastaju i kao posljedica gorenja biomase te različitih poljoprivrednih aktivnosti.^{3,4,5} U odsutnosti vjetrova i oborina, čestice od nekoliko μm imaju dovoljnu masu da se relativno brzo gravitacijski talože na površinu Zemlje, dok se čestice manjeg promjera mogu duže vrijeme zadržavati u zraku (od nekoliko sati do nekoliko dana) te se stoga dalekosežnim prijenosom mogu transportirati na veće udaljenosti od izvora nastajanja.⁵

Izvori čestica, ali i druge transformacije koje se odvijaju u atmosferi nakon njihove emisije, utječu na njihov kemijski sastav i fizikalna svojstva (veličina, gustoća, površina itd.). Atmosferske lebdeće čestice različitog su kemijskog sastava, te postoje različiti pristupi njihovoj kemijskoj karakterizaciji, a u pravilu u kemijskom sastavu lebdećih čestica dominiraju S, N i C spojevi.⁶ Spojevi s ugljikom čine 20 % do 50 % mase PM_{2,5} te i do 70 %

mase PM_{10} ⁷ zbog čega je važno njihovo istraživanje s ciljem boljeg razumijevanja i smanjenja njihovog utjecaja na klimatske promjene, ali i zdravlje ljudi. Ugljik u atmosferskim lebdećim česticama može se podijeliti na organski ugljik (*eng. Organic Carbon, OC*) i crni (*eng. Black Carbon, BC*) ili elementarni ugljik (*eng. Elemental Carbon, EC*) te karbonatni ugljik (*eng. Carbonaceous Carbon, CC*).^{6,8}

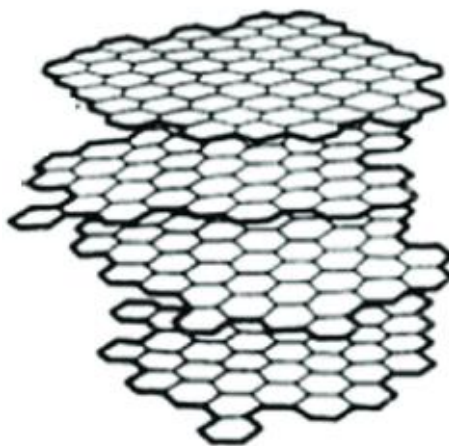
S obzirom na njihovo podrijetlo, atmosferske lebdeće čestice dijele se na primarne i sekundarne.^{6,8} Primarne čestice nastaju direktnom emisijom tekuće ili čvrste čestice s površine Zemlje u atmosferu.^{6,8} Sekundarne čestice formiraju se u atmosferi procesima heterogenih reakcija i/ili transformacija poput oksidacije hlapljivih spojeva iz različitih prekursora u plinovitoj fazi koji tada mogu nukleirati čestice ili puno češće, mogu se kondenzirati na već postojeće čestice.⁶ Prekursori stvaranja sekundarnih lebdećih čestica uključuju: SO_2 , NO_x , NH_3 , hlapljive organske spojeve (*eng. volatile organic compounds, VOC*). Atmosferski procesi koji rezultiraju nastajanjem sekundarnih organskih atmosferskih čestica (*eng. secondary organic aerosol, SOA*) nisu još uvijek dobro istraženi, za razliku od procesa nastajanja anorganskih sekundarnih čestica. Tomu jednim dijelom razlog leži u nesigurnosti emisije velikog broja biogenih i antropogenih prekursora SOA. U novije vrijeme postignut je napredak u otklanjanju ove nesigurnosti, međutim i dalje nije u potpunosti razjašnjen mehanizam njihovog nastajanja, svojstva i sastav.⁹ Formiranje SOA ovisi o antropogenim izvorima kao i meteorološkim uvjetima poput temperature, vlažnosti i količine Sunčevog zračenja. To posljedično utječe na postojanje dnevne i godišnje promjenjivosti u koncentraciji ugljika u atmosferi.¹⁰ Također, važno je istaknuti da atmosferske lebdeće čestice podliježu atmosferskom starenju. To je proces koji dovodi do promjena u strukturi i sastavu lebdećih čestica kao i njihovoj veličini. Do atmosferskog starenja dolazi zbog međusobnog reagiranja prvotno nastalih lebdećih čestica, njihovog daljnjeg foto(kemijskog) procesiranja te međudjelovanja s drugim atmosferskim sastavnicama (npr. vodom, ozonom, itd.) u atmosferi što dovodi do njihovih kemijskih i fizikalnih promjena.^{6,11,12}

2.2. Crni ugljik

Ugljik (lat. *carbo*) je kemijski element koji se u elementarnom stanju pojavljuje u obliku alotropskih modifikacija kao grafit, dijamant, fuleren i crni amorfnj ugljik.^{13,14,15}

Crni ugljik (eng. *Black Carbon*, BC) predstavlja važnu sastavnicu atmosferskih lebdećih čestica (eng. *Particulate matter*, PM).^{6,7} To je vidljiva, nehlapljiva i inertna sastavnica lebdećih čestica koja apsorbira svjetlost valne duljine iz vidljivog, bliskog infracrvenog i ultraljubičastog područja.^{15,16}

BC je čvrsti, termički promijenjeni ostatak koji nastaje nepotpunim izgaranjem biomase i/ili fosilnih goriva. Njegov vanjski izgled može biti različit, od blago pougljene biomase do čađe.^{17,18} Izrazito aromatična struktura je karakteristična značajka BC koja ga čini drugačijim u odnosu na druge organske spojeve.^{18–22} Struktura BC sastoji se od dvodimenzionalno složenih slojeva grafita koji su u obliku pčelinjeg saća. Ravnine grafitnih slojeva okomite su jedna na drugu (slika 1), a među grafitnim slojevima nalaze se delokalizirani elektroni zbog kojih BC pokazuje veliku sposobnost apsorpcije, ali slabu ovisnost koeficijenta apsorpcije svjetlosti o valnim duljinama.²³



Slika 1. Struktura crnog ugljika.²²

Crni ugljik može imati dimenzije od 0,1 μm do nekoliko μm , ali većinom doprinosi finoj frakciji lebdećih čestica. Crni ugljik ima veliku specifičnu površinu na koju se mogu adsorbirati onečišćujuće čestice i plinovi prisutni u zraku, čime postaje nosač s potencijalnim negativnim učincima. Naime, crni ugljik postaje sve češći predmet istraživanja u atmosferskoj

kemiji zbog njegovog potencijalno štetnog utjecaja na klimatske promjene i zdravlje ljudi.^{15,24,25}

Smatra se najvažnijim antropogenim čimbenikom poslije CO₂. U usporedbi s CO₂ koji je homogeno rasprostranjen u atmosferi, lako apsorbirajuće čestice BC pokazuju značajnu promjenjivost prostorne i vremenske raspodjele zbog čega u pojedinim područjima može imati veći negativni utjecaj na klimu u odnosu na stakleničke plinove.²⁶

Osim štetnog utjecaja na klimu, dokazana je i povezanost štetnog utjecaja BC na zdravlje čovjeka koji se odnose na poremećaje u funkciji respiratornog sustava i rada srca.²⁷

2.2.1. Izvori crnog ugljika

Crni ugljik smatra se pouzdanim indikatorom zagađenja zraka budući da mu je vrijeme zadržavanja u atmosferi od nekoliko dana do nekoliko tjedana,^{28,29} stoga je njegovo praćenje nužno za praćenje i poboljšanje kvalitete zraka. Kvantifikacijom crnog ugljika ustanovljena je njegova godišnja i dnevna raspodjela ovisno o lokacijama mjerenja i meteorološkim uvjetima. Nadalje, kako bi se mogle regulirati koncentracije BC, nužno je definirati izvore iz kojih se emitira u atmosferu. Izvori BC dijele se na nepotpuno izgaranje fosilnih goriva (~ 40 %), gorenje biomase (~ 40 %) i biogoriva (~ 20 %).³⁰

Izgaranje fosilnih goriva (*eng. Combustion of fossil fuels*, FF) odnosi se na cestovni promet, pomorski promet kao jedan od kontinuirano rastućih problema, te na ispušne plinove elektrana i industrija.^{28,31} Nastanak BC kao posljedice prometa, posebice rada dizelskih motora, ponajviše se odnosi na emisiju čestica zajedno s ispušnim plinovima, ali i na čestice koje nastaju trošenjem guma i kočnica.^{32,33} Iako u manjim koncentracijama, željeznički i pomorski promet također doprinose emisiji BC u atmosferu.³⁴ Koncentracije crnog ugljika koje dopijevaju u atmosferu iz industrija i elektrana ovise o vrsti proizvodnog procesa, tehnologiji i materijalima koji su korišteni u industriji. Procesima gorenja nastaju čestice crnog ugljika koje imaju promjer u rasponu od 10 do 50 nm. Te čestice agregiraju odmah po njihovoj emisiji iz izvora ili kratko nakon emisije, i dalje rastu procesom koagulacije. Njihova veličina ovisi o mehanizmu njihova nastajanja.³⁵

Gorenje biomase (*eng. Biomass burning*, BB) svrstava se i u prirodne i u antropogene izvore BC. Ono uključuje kontrolirane požare (požari u poljoprivredi), šumske požare te gorenje biomase u svrhu grijanja kućanstava.³⁶

2.2.2. Metode raspodjele izvora

Obzirom na snažnu apsorpciju Sunčevog zračenja, crni, odnosno elementarni ugljik može se mjeriti optičkim ili termokemijskim metodama. Etalometar je instrument koji se zbog jednostavnosti upotrebe i transporta sve više upotrebljava u mjerenjima BC s ciljem praćenja kvalitete zraka. Etalometar omogućuje uvid u masene koncentracije crnog ugljika, a pojedini modeli etalometra omogućuju i procjenu izvora BC. Postupak se temelji na tome da se uzorak, u ovom slučaju aerosol, skuplja na filtru, potom zraka svjetlosti prolazi kroz uzorak pri čemu se mjeri koeficijent apsorpcije tog uzorka. Apsorpcijski koeficijent računa se iz koeficijenta prigušenja, površine filtra i volumena uzorka, a potom se dobivena vrijednost apsorpcijskog koeficijenta uspoređuje se s vrijednošću neizloženog filtra koji se zatim prevodi u masenu koncentraciju.^{29,37}

Apsorpcija crnog ugljika na različitim valnim duljinama, koji potječe od fosilnih goriva i gorenja biomase, pokazuje različitu ovisnost. Čestice crnog ugljika koje potječu od izgaranja biomase, BC_{bb} obogaćene su organskom komponentom te jako apsorbiraju svjetlost u ultraljubičastom dijelu spektra. Suprotno tome, crni ugljik koji potječe od nepotpunog izgaranja fosilnih goriva, BC_{ff} pokazuje slabiju spektralnu ovisnost.^{29,37} BC_{ff} ima vrijednosti Ångstromovog eksponenta apsorpcije (α) oko 1, dok BC_{bb} pokazuje veću apsorpciju prema kraćim valnim duljina, a tako i veće vrijednosti α . Naime, lebdeće čestice koje nastaju gorenjem biomase sadrže i tzv. smeđi ugljik (*eng. Brown Carbon, BrC*) koji ima izraženo svojstvo apsorpcije od vidljivog do bliskog infracrvenog dijela spektra te utječe na pomak α prema većim vrijednostima u odnosu na izgaranje fosilnih goriva.^{23,38} Za razliku od crnog ugljika, BrC pokazuje jaku ovisnost koeficijenta apsorpcije svjetlosti o valnoj duljini.³⁹ Smatra se da vrijednosti koeficijenta α ovise o veličini čestice BC i kemijskom sastavu drugih čestica koje ga okružuju. Iako ovi faktori povećavaju nesigurnost etalometra, on se smatra optimalnim instrumentom za praćenje raspodjele masenih koncentracija BC ovisno o njegovom podrijetlu.

2.2.3. Procjena izvora crnog ugljika

Koncentracije crnog ugljika nastale nepotpunim izgaranjem fosilnih goriva (BC_{ff}) i gorenjem biomase (BC_{bb}) generalno pokazuju dnevnu i godišnju raspodjelu ovisno o meteorološkim uvjetima i karakteristikama mjesta u kojem je mjerenje provedeno. U ruralnim sredinama, razlike između α_{ff} i α_{bb} često nisu bile izražene zbog slabijeg utjecaja fosilnih goriva i povećanog gorenja biomase u odnosu na urbane sredine. Doprinos BC_{bb} veći je u ruralnim nego u urbanim područjima.⁴⁰

Dnevna raspodjela koncentracija BC_{ff} urbane sredine pokazuje njegovu dominantnu prisutnost tijekom ranih jutarnjih i popodnevni sati kada je i povećan promet motornih vozila.⁴¹⁻⁴⁵ Kod ruralnih sredina te su koncentracije pomaknute prema večernjim satima što može biti uzrokovano učestalijim prometom zbog povratka stanovništva kući s posla.^{41,43,45} Općenito, ljeti je niža koncentracija BC_{ff} tijekom popodneva u usporedbi sa zimom zbog jačeg miješanja slojeva atmosfere. Također, u urbanim sredinama najveće koncentracije BC_{ff} zabilježene su tijekom radnog tjedna u odnosu na one zabilježene vikendom.⁴¹⁻⁴⁵ Ova činjenica može se objasniti učestalijim prometom u urbanim sredinama s većom populacijom stanovništva. S druge strane, BC_{bb} ne pokazuje značajne anomalije u masenim koncentracijama izmjerenim vikendom i tijekom tjedna. Međutim, koncentracije BC_{bb} vikendom bile su neznatno veće nego one tijekom tjedna.^{40,43} Suprotne ovome, u suburbanim sredinama dnevna raspodjela koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} ne pokazuje značajne razlike.⁴⁰ Značajnije razlike vidljive su samo u većim koncentracijama BC_{ff} u jutarnjim satima tijekom tjedna u odnosu na one mjerene vikendom.^{40,46,47}

Koncentracija BC generalno se razlikuje i po godišnjim dobima. Tijekom zime, kada su najniže temperature, bilježene su više koncentracije BC_{bb} odnosno koncentracija je negativno korelirana u odnosu na temperaturu.⁴⁰ Koncentracije BC_{ff} zabilježile su najveći porast u koncentraciji ljeti što se može objasniti pomorskim prometom koji je zastupljeniji ljeti zbog turističke sezone.^{36,45} Tijekom toplijih mjeseci promjene u koncentracijama BC_{bb} bile su minimalne s obzirom da je to razdoblje u kojem se zbog visokih temperatura kućanstva ne griju.^{36,43,44,48} Zimi koncentracije BC_{ff} značajno su različite tijekom tjedna i vikendom na način da su koncentracije tijekom tjedna veće.⁴⁰ U proljeće i ljeti razlike često nisu značajne budući da zbog viših temperatura ljudi nastoje provoditi više vremena u prirodi.^{28,36} Tijekom hladnijih mjeseci obično su zabilježene najveće koncentracije BC_{bb} koje se mogu pripisati zagrijavanju kućanstava zbog niskih temperatura.^{36,49} Koncentracije BC_{ff} u urbanim sredinama

imale su niže vrijednosti ljeti zbog smanjenog antropogenog utjecaja što može biti rezultat odlaska stanovništva na godišnji odmor.^{36,50}

Koncentracije BC osim o temperaturi, ovise i o vjetru budući da čestice BC mogu zračnim masama putovati od njegovog izvora. Ta se ovisnost odražava smanjenjem koncentracija BC povećanjem brzine vjetra pa su stoga često najveće koncentracije izmjerene pri najmanjoj brzini vjetra i najstabilnijim atmosferskim uvjetima.³¹ Najveće koncentracije BC_{ff} opažene su pri najmanjim brzinama vjetra što upućuje na mogućnost postojanja lokalnih izvora sa znatno izraženijim utjecajem. Suprotno ovome, najveće koncentracije BC_{bb} pri velikim brzinama vjetra ukazuju na postojanje potencijalnih regionalnih, udaljenih izvora iz kojih se zračnim masama transportiraju do mjesta uzorkovanja. Dakle, zimi, zbog manjih brzina strujanja vjetra, koncentracije BC_{ff} i BC_{bb} postižu najveće vrijednosti, dok su ljeti, kada su veće brzine vjetrova, izmjerene manje koncentracije BC_{ff} i BC_{bb}.⁴⁰

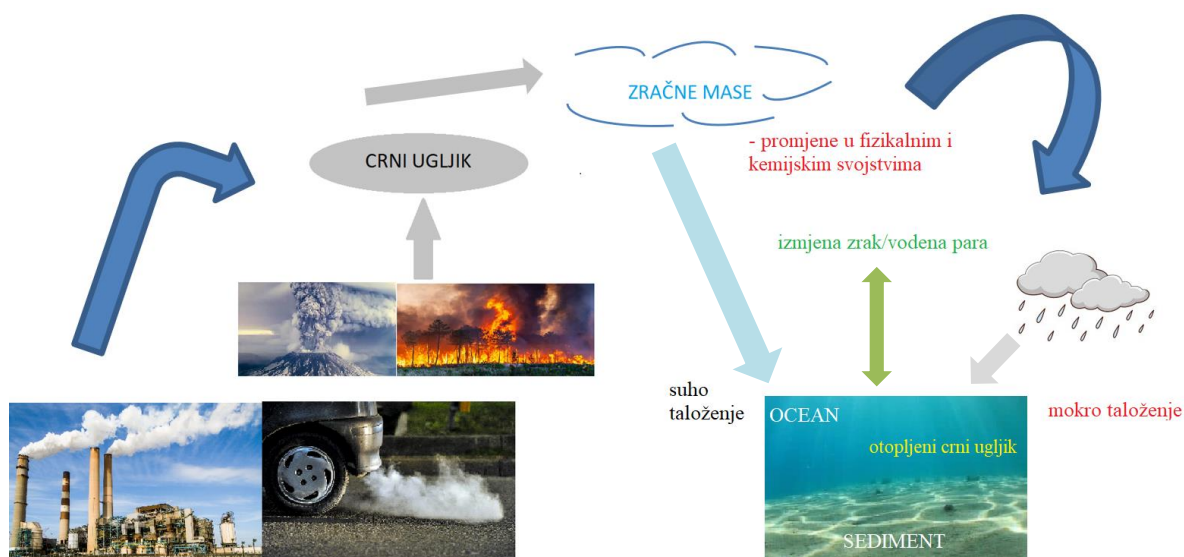
2.2.4. *Uklanjanje crnog ugljika iz atmosfere*

Prosječno vrijeme zadržavanja crnog ugljika u atmosferi je od nekoliko dana do nekoliko tjedana, ovisno o meteorološkim uvjetima.^{28,39} On se iz atmosfere može ukloniti suhim i mokrim taloženjem (slika 2).

Crni ugljik je idealan za praćenje uklanjanja aerosola iz atmosfere zbog njegove nehlapljivosti i kemijske inertnosti kao i netopljivosti u vodi.³⁸ Suho taloženje je proces uklanjanja čestica iz atmosfere taloženjem pod utjecajem gravitacije ili difuzije. Na ovaj način mogu se ukloniti manje i veće čestice. Brzina suhog taloženja ovisi o veličini i gustoći čestica, kemijskom sastavu, godišnjim dobima, utjecaju okoline (urbana i/ili suburbana sredina) i meteorološkim uvjetima (stabilnost atmosfere, brzina i smjer vjetra i dr.). Istraživanje je pokazalo da se brzina suhog taloženja i veličina čestica odnose proporcionalno odnosno rastom veličine čestica raste i brzina suhog taloženja. Za uklanjanje velikih čestica ovim procesom potrebno je nekoliko dana, dok je za uklanjanje sitnijih čestica, primjerice za one submikroskopske veličine, potrebno i do nekoliko tjedana. Na temelju ovih podataka može se zaključiti da je ovo spori proces.³⁵ Također, ustanovljeno je da vjetar pozitivno utječe na brzinu taloženja.^{37, 50-52}

Mokro taloženje je proces kojim se čestice uklanjaju iz atmosfere na način da se taloži na Zemljinoj površini uz prisutnost vode. Aerosol se uklanja kroz kapljice oblaka, kristaliće leda ili oborine. Proces uključuje kondenzaciju vodene pare na česticama koje potom postaju

jezgre kondenzacije oblaka (*eng. Cloud condensation nuclei, CCN*).^{53,54} Danas se mokro taloženje smatra dominantnim postupkom uklanjanja crnog ugljika iz atmosfere čime se ujedno smanjuje i njegov štetan utjecaj na klimatske promjene i zdravlje čovjeka pa se zbog toga ono sve više istražuje u svrhu smanjenja njegovog štetnog utjecaja. Čimbenici koji utječu na mokro taloženje na Zemljinu površinu su meteorološki i klimatski uvjeti te karakteristike čestica. Ovisno o jačini vjetra, oborine mogu sadržavati veće ili manje koncentracije BC jer jačina vjetra utječe na njegovo raspršenje.⁵⁴ Iako su poznati čimbenici koji utječu na mokro taloženje, njihov utjecaj i dalje nije u potpunosti razjašnjen. Pojedina istraživanja pokazuju kako je uklanjanje crnog ugljika iz atmosfere mokrim taloženjem učinkovitije kada je trajanje oborina duže od jednog dana te da su koncentracije BC porasle.⁵⁵ Međutim, drugo istraživanje ne potvrđuje ovu tezu jer se koncentracije BC koje su sakupljene na taj način nisu ponašale kao funkcija oborina.⁵¹



Slika 2. Mehanizmi nastanka i izvori BC u atmosferi.

2.2.5. Utjecaj crnog ugljika na okoliš, klimu i zdravlje

Štetne tvari koje prirodnim ili antropogenim djelovanjem dopijevaju u okoliš utječu na klimatske promjene kao i na zdravlje čovjeka. Budući da je dobar adsorbens, crni ugljik može na svoju površinu adsorbirati onečišćene čestice koje su prisutne u atmosferi i na taj način negativno utjecati na okoliš.²

Crni ugljik, kao jedna od sastavnica lebdećih čestica često se nalazi u interakciji s reaktivnim plinovima, vodenom parom, oblacima, oborinama i Sunčevim zračenjem.² Njegov učinak na klimu može se podijeliti na izravni i neizravni^{8,10} te uključuje niz složenih procesa u atmosferi.⁴⁶

Izravan učinak odnosi se na apsorpciju i raspršenje Sunčevog zračenja čime dolazi do promjena u ukupnoj ravnoteži zračenja na Zemlji.^{8,10,56} BC utječe na ukupnu ravnotežu zračenja na način da taloženje njegovih čestica na snijegu i ledenjacima dovodi do apsorpcije Sunčevog zračenja na površini snijega i leda i posljedično njihovog topljenja.^{36,57,58} Crni ugljik je sastavnica atmosferskih lebdećih čestica koja ima najveću sposobnost apsorpcije Sunčeve svjetlosti, za razliku od drugih frakcija lebdećih čestica koje sadrže npr. sulfate, koje doprinose raspršenju svjetlosti.³⁸ Apsorpcijom zračenja BC utječe na kondenzaciju oblaka mijenjajući tako njihova kemijska i fizikalna svojstva te ima najveći doprinos efektu staklenika poslije CO₂. Zbog jake apsorpcije svjetlosti u vidljivom dijelu spektra, BC može uzrokovati slabljenje vidljivosti.^{30,59,60}

Neizravni učinak na klimatske promjene podrazumijeva njihov utjecaj na kondenzaciju oblaka i nastajanje kristalića leda na česticama u atmosferi što dovodi do albeda oblaka. On se javlja kada oblak sadrži sitne kapljice koje povećavaju refleksiju Sunčevog zračenja. Što su kapljice oblaka brojnije i sitnije, količina oborina se smanjuje čime se povećava životni vijek oblaka u atmosferi, a istovremeno i njegova sposobnost refleksije. Ovaj efekt povećava temperaturu površine što dovodi do otapanja snijega ili leda, smanjuje se vlažnost zraka te može rezultirati isparavanjem kapljica oblaka.^{7,10,61}

Osim na okoliš, BC negativno djeluje na zdravlje ljudi uzrokujući osim respiratornih bolesti² i kardiovaskularne⁶, zarazne² i alergijske bolesti.⁷

Zbog svoje velike površine koja ima tendenciju adsorbiranja štetnih organskih spojeva, njihovo kemijsko djelovanje u tijelu čovjeka postaje snažnije što može dovesti do fibroze pluća. Adsorpcijom mikroba iz atmosfere, koji su uzročnici zaraznih bolesti, može dovesti do slabljenja imunološkog i obrambenog sustava te time ugroziti zdravlje odraslog čovjeka ili čak dovesti do poremećaja u razvoju pluća kod djece.⁶² Povećava rizik od bolesti na način da prodire duboko u pluća gdje se taloži u plućnim alveolama čime dolazi do slabljenja njihove funkcije. Na temelju istraživanja neki ga i svrstavaju u prvu skupinu kancerogenih tvari što indicira da može uzrokovati rak u ljudi.²⁹ Uz respiratorne bolesti, utječe i na slabljenje kognitivnih funkcija,⁵⁷ i kardiovaskularnog sustava.²⁸ Istraživanja pokazuju uzročno–

posljedičnu povezanost zagađenja zraka i negativnog učinka na kardiovaskularni sustav. Negativan učinak na kardiovaskularni sustav indirektno se nadovezuje na respiratorne probleme uzrokovane udisanjem zagađenog zraka. Naime, upala pluća može dovesti do zgrušavanja krvi uslijed čega nastaje tromba te može dovesti do poremećaja u otkucaju srca.⁶³ Istraživanja su također pokazala povezanost onečišćenja zraka crnim ugljikom i drugim frakcijama lebdećih čestica s aterosklerozom i porodima s nepovoljnim ishodima.⁶⁴

Podaci Svjetske zdravstvene organizacije pokazuju da je crni ugljik rizičan za najosjetljivije skupine stanovnika odnosno djecu budući da njihov obrambeni sustav nije još uvijek razvijen kao i kod osoba starije životne dobi. (WHO 2022.)

Nadalje, crni ugljik, kao jedna od frakcija atmosferskih lebdećih čestica, ulazi u okoliš (kopneni ili morski) suhim ili mokrim taloženjem te dovodi do različitih okolišnih problema.⁵² Taloženje crnog ugljika i drugih sastavnica lebdećih čestica utječe na površinske vode i tla što može dovesti do narušavanja optimalnog kemijskog sastava voda i tla te oštećenje poljoprivrednih površina i šuma odnosno cijelih ekosustava.^{65,66}

Kontrola kvalitete zraka u Republici Hrvatskoj regulirana je *Zakonom o zaštiti zraka* (NN 127/19, 57/22). Ona uključuje mjerenje, računanje i procjenu razine onečišćenja u atmosferi. Procjena se temelji na rezultatima analize koja se provodi na podacima koji su prikupljeni kroz razdoblje od najmanje pet godina. Budući da na području Nacionalnog parka Brijuni nema sustavnog praćenja kakvoće zraka, istraživanje u ovom diplomskom radu upravo daje prvi uvid u razinu onečišćenja zraka na zaštićenom prostoru s naglaskom na crni ugljik. Nacionalni park Brijuni predstavlja osjetljiv otočni ekosustav budući da nema lokalnog stanovništva, prometa niti industrije pa sva onečišćenja putem atmosfere dolaze tzv. dalekosežnim prijenosom zračnih masa iz drugih područja Republike Hrvatske i/ili zemalja Europske unije.

§ 3. MATERIJALI I METODE

3.1. Mjesto uzorkovanja

Nacionalni park Brijuni sastoji se od četrnaest otoka, otočića i hridi ukupne površine 33,95 km² te je smješten u sjevernom dijelu Jadranskog mora uz zapadnu obalu Istre (44°55'00" N, 13°46'00" E) (slika 3).



Slika 3. Geografski položaj Nacionalnog parka Brijuni.⁶⁷

Budući da je riječ o NP, na ovome području nije dopuštena gospodarska aktivnost već je glavni cilj očuvati prirodu te raznolikost biljnih i životinjskih vrsta. Na otoku nema stalno niti privremeno naseljenog stanovništva te su posjete NP Brijuni moguće isključivo službenim plovilima JU NP Brijuni iz luke Fažana u rekreativne, odgojno–obrazovne ili znanstvene

svrhe. Zahvaljujući razvedenosti obale i turističke atraktivnosti Brijuna, raste značaj nautičkog turizama ovog prostora.

Klimu sjevernog Jadrana karakterizira blaga, mediteranska klima s visokim udjelom vlage u zraku (76 %) te čestim jugoistočnim, sjeveroistočnim i sjeverozapadnim vjetrovima. Srednja temperatura zraka u proljeće iznosi 12,2 °C, ljeti 22,2 °C, u jesen 14,8 °C te 6,3 °C zimi što čini prosječnu godišnju temperaturu oko 13,9 °C.⁶⁸

Za provedbu istraživanja, na sjevernom dijelu otoka Veliki Brijun odabrana je optimalna lokacija za postavljanje istraživačke opreme, pri čemu je luka Veli Brijun najveći lokalni izvor onečišćenja, a najbliže naseljeno mjesto je luka Fažana (~ 3 569 stanovnika) smještena ~ 3,5 km jugozapadno od mjesta uzorkovanja. Područje karakterizira biljna vegetacija s pravim mediteranskim obilježjima te fauna kao spoj autohtonog istarskog i alohtonog životinjskog svijeta.⁶⁸

3.2. Sakupljanje i obrada podataka

3.2.1. Meteorološki parametri

Automatizirana meteorološka postaja (Davis Vantage Vue, USB data logger) postavljena na visinu od 2 m iznad tla (slika 4.) pri čemu se podaci šalju bežično do glavne konzole smješteneu obližnjem unutrašnjem prostoru. Postaja bilježi i sprema meteorološke parametre: temperatura zraka, relativna vlaga zraka, količina i intenzitet oborine, smjer i brzina vjetra te udar vjetra pomoću kombiniranih senzora.



Slika 4. Meteorološka postaja u Nacionalnom parku Brijuni.

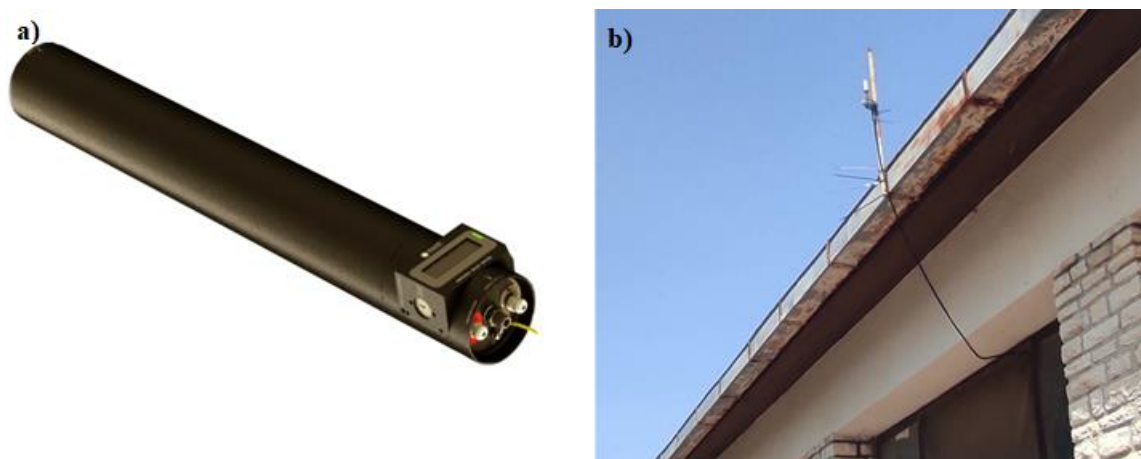
3.3. Mjerenje etalometrom

Masene koncentracije crnog ugljika, BC, mjerene su u realnom vremenu pomoću etalometra (AE33 model, Magee Scientific, USA) (slika 5).



Slika 5. Etalometar (AE33 model, Magee Scientific, USA)⁶⁹

Etalometar analizira lebdeće čestice mjereći koeficijente apsorpcije svjetlosti (b_{abs}) na 7 različitih valnih duljina u rasponu od bliskog infracrvenog do bliskog ultraljubičastog zračenja (370–950 nm) s vremenom rezolucije od 1 min. Instrument je postavljen u zatvorenom prostoru, dok je selektivnim ulazom za čestice PM_{2,5} postavljen vani na visini 5 m iznad razine tla (slika 6 b)). Kako bi se spriječila kondenzacija vlažnog zraka unutar instrumenta, korišten je difuzijski sušač (slika 6 a)).



Slika 6. Difuzijski susač i selektivni ulaz postavljen na NP Brijuni.⁶⁹

Etalometrom je uzorkovan zrak pri konstantnom protoku (5 L min^{-1}). Apsorbiranje čestica na filtru od staklenih vlakana koji je obložen teflonom (M8060 filter traka) rezultira povećanjem prigušenja svjetlosti. Koncentracija BC određena je kao promjena prigušenja svjetlosti na 880 nm korištenjem masenog apsorpcijskog presjeka (σ_{air}) i parametra višestrukog raspršenja (C). Maseni apsorpcijski presjek za BC na 880 nm iznosi $7,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dok parametar višestrukog raspršenja iznosi 1,39.^{31,70,71}

Apsorpcijski fotometri koji se temelje na filtrima, poput etalometra, često se koriste za mjerenja crnog ugljika u realnom vremenu i kroz duži vremenski period. No, ovaj način mjerenja ima i svoje nedostatke. Apsorpcijski koeficijent mjeri se neizravno pomoću prigušenja svjetlosti pa višestruko raspršenje smanjuje prijenos svjetlosti kroz filter što rezultira većom apsorpcijom. Također, često dolazi do nakupljanja apsorbiranih čestica u matriksu filtera što se naziva učinkom opterećenja.^{70–73}

3.4. Model etalometra za raspodjelu izvora

Etalometar AE33 ima integriran model za raspodjelu izvora kojim se može odrediti raspodjela izvora, odnosno doprinos fosilnih goriva i gorenja biomase ukupnoj koncentraciji BC pri čemu se koriste jednačbe (1) – (6).^{40,74} Model se temelji na razlici u ovisnosti apsorpcijskog koeficijenta o valnoj duljini koja definira kao Angström–ov koeficijent, α . Pretpostavka je da je apsorpcijski koeficijent zbroj frakcije izgaranja fosilnih goriva i frakcijegorenja biomase (1). Za raspodjelu izvora korištene su valne duljine 470 nm i 950 nm u izrazima (1) – (3) te za

izračun udjela gorenja biomase ukupnoj koncentraciji crnog ugljika (BB %). Potom je dobivena vrijednost BB % korištena kako bi se dobile BC_{ff} i BC_{bb} koncentracije (5) i (6).⁴⁰

$$b_{abs}(\lambda) = b_{abs}(\lambda)_{FF} + b_{abs}(\lambda)_{BB} \quad (1)$$

$$\frac{b_{abs}(470 \text{ nm})_{FF}}{b_{abs}(950 \text{ nm})_{FF}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{FF}} \quad (2)$$

$$\frac{b_{abs}(470 \text{ nm})_{BB}}{b_{abs}(950 \text{ nm})_{BB}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{BB}} \quad (3)$$

$$BB(\%) = \frac{b_{abs}(950 \text{ nm})_{BB}}{b_{abs}(950 \text{ nm})} \quad (4)$$

$$BC_{BB} = BB \times eBC \quad (5)$$

$$BC_{FF} = (1 - BB) \times eBC \quad (6)$$

BC koji potječe od gorenja biomase pokazuje snažnu apsorpciju svjetlosti prema kraćim valnim duljinama te stoga ima i veće vrijednosti α . Razlog tomu je što se tijekom njihovog izgaranja oslobađa smeđi ugljik (BrC) koji apsorbira svjetlost te na taj način doprinosi povećanju α . S druge strane, BC koji potječe od izgaranja fosilnih goriva ima α vrijednosti oko 1 zbog njegove slabe ovisnosti o valnoj duljini. Vrijednosti α_{bb} najčešće se nalaze u rasponu od 1,4 do 2,2, dok za α_{ff} od 0,8–1,2.^{31,40,41,74,75} U ovom radu kao optimalni α par odabrani su $\alpha_{ff} = 1$ i $\alpha_{bb} = 2$ te $\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$.

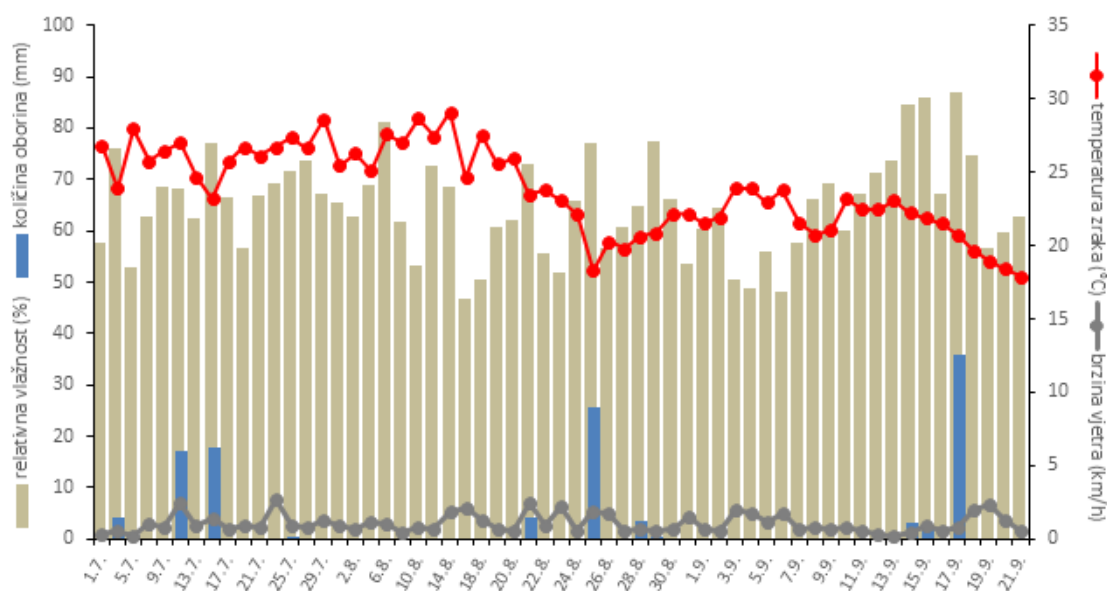
3.4.1. Statistička obrada podataka

Za statističku obradu podataka kao što je određivanje srednje vrijednosti, medijana, standardne devijacije, maksimuma i minimuma te prikaz odnosa varijabli korišten je Microsoft Excel i OriginPro 9.0.

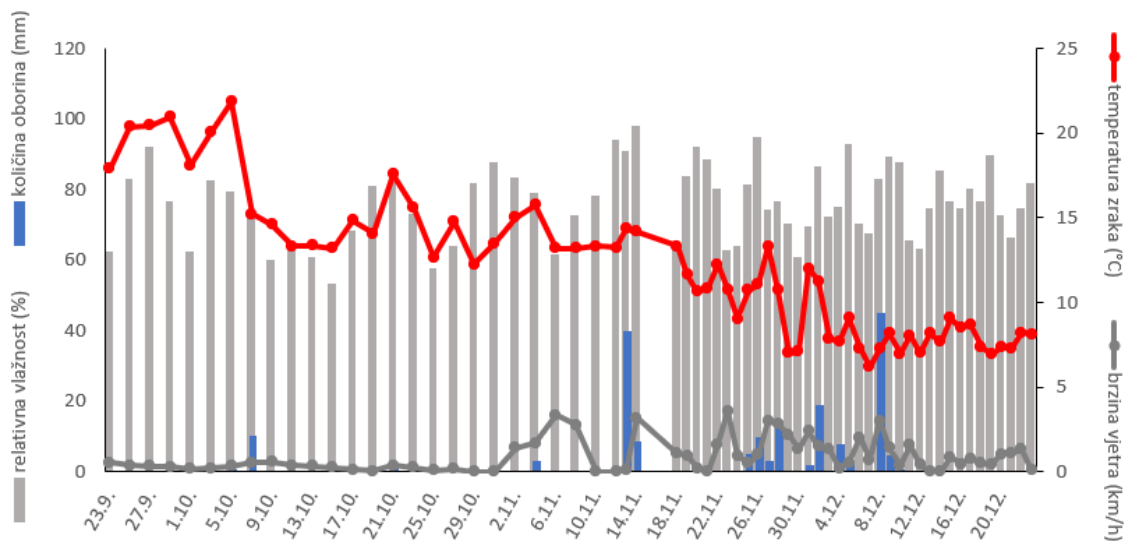
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Meteorološki parametri

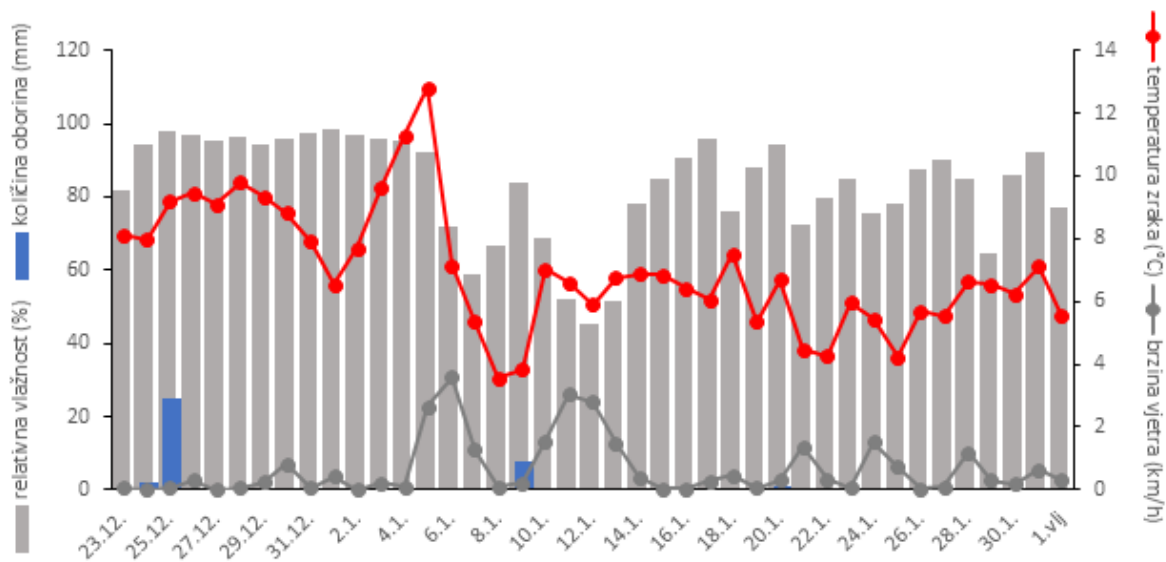
Na odabranom području uzorkovanja, NP Brijuni, tijekom odabranog razdoblja prikupljeni su meteorološki parametri: temperatura zraka, relativna vlažnost zraka, količina oborina te brzina vjetra. Vrijednosti navedenih parametara dobivenih mjerenjem tijekom tri sezone: ljeta, jeseni i zime što je grafički prikazano na Slikama 7, 8 i 9.



Slika 7. Temperatura zraka, relativna vlažnost zraka, količina oborina i brzina vjetra tijekom ljetnog razdoblja 2021. godine na području NP Brijuni.



Slika 8. Temperatura zraka, relativna vlažnost zraka, količina oborina i brzina vjetra tijekom jesenskog razdoblja 2021. godine na području NP Brijuni.



Slika 9. Temperatura zraka, relativna vlažnost zraka, količina oborina i brzina vjetra tijekom zimskog razdoblja 2021. godine na području NP Brijuni.

Tablica 1. Sažeti prikaz vrijednosti temperature zraka, relativne vlažnosti zraka, brzine vjetra i količine oborina tijekom ljetnog razdoblja 2021. godine na području NP Brijuni.

	temperatura zraka (°C)	relativna vlažnost (%)	brzina vjetra (km/h)	količina oborina (mm)
srednja vrijednost	24,55	64,83	1,09	1,66
standardna devijacija	2,74	9,01	0,62	5,72
maksimalna vrijednost	29,1	86,95	2,78	35,8
minimalna vrijednost	17,88	44,9	0,2	0
25. percentil	22,49	58,45	0,64	0
75. percentil	26,68	70,28	1,42	0

Tijekom ljeta, na području NP Brijuni, srednja vrijednost temperature zraka bila je viša u odnosu na srednje mjesečne temperaturne vrijednosti prema klimatološkim podacima DHMZ-a⁷⁶ te je iznosila $24,55 \pm 2,74$ °C. Relativna vlažnost zraka imala je srednju vrijednost $64,83 \pm 9,01$ % dok je srednja vrijednost brzine vjetra bila $1,09 \pm 0,62$ km/h. Količina oborina iznosila je $1,66 \pm 5,72$ mm te je prema podacima DHMZ-a⁷⁶ bila ispodprosječna za ovo doba godine. Na temelju izračunatih vrijednosti 25. i 75. percentila može se zaključiti da nije bilo ekstremnih odstupanja u vrijednostima meteoroloških parametara (tablica 1).

Tablica 2. Sažeti prikaz vrijednosti temperature zraka, relativne vlažnosti zraka, brzine vjetra i količine oborina tijekom jesenskog razdoblja 2021. godine na području NP Brijuni.

	temperatura zraka (°C)	relativna vlažnost (%)	brzina vjetra (km/h)	količina oborina (mm)
srednja vrijednost	12,96	75,86	0,85	2,73
standardna devijacija	4,15	11,3	0,94	7,94
maksimalna vrijednost	21,84	98	3,58	45,2
minimalna vrijednost	6,21	51,83	0	0
25. percentil	9,06	65,51	0,18	0
75. percentil	15,01	84,78	1,31	0,6

Na području NP u jesenskom razdoblju srednja vrijednost temperature zraka bila je $12,96 \pm 4,15$ °C što je također više u odnosu na prosječnu temperaturu u ovo doba godine⁷⁶ dok je relativna vlažnost zraka bila viša od ljetne i iznosila je $75,86 \pm 11,3$ %. Manja brzina vjetra od $0,85 \pm 0,94$ km/h zabilježena je tijekom jesenskog razdoblja u odnosu na ljetno. Količina oborina bila je veća u odnosu na vrijednosti zabilježene tijekom ljetnog razdoblja što je uobičajeno za promatrano razdoblje, ali su vrijednosti ispod prosjeka za ovo doba godine⁷⁶.

Ekstremna odstupanja vrijednosti meteoroloških parametara u jesenskom razdoblju nisu uočena što potvrđuju vrijednosti 25. i 75. percentila (tablica 2).

Tablica 3. Sažeti prikaz vrijednosti temperature zraka, relativne vlažnosti zraka, brzine vjetra i količine oborina tijekom zimskog razdoblja 2021. godine na području NP Brijuni.

	temperatura zraka (°C)	relativna vlažnost (%)	brzina vjetra (km/h)	količina oborina (mm)
srednja vrijednost	7,01	83,12	0,67	0,93
standardna devijacija	1,98	14,13	0,91	4,06
maksimalna vrijednost	12,81	98,22	3,59	25
minimalna vrijednost	3,57	45,32	0	0
25. percentil	5,7	75,98	0,08	0
75. percentil	7,98	95,16	0,82	0

U zimskom razdoblju, temperatura zraka iznosila je $7,01 \pm 1,98$ °C što je više u odnosu na srednju vrijednost temperature zraka u ovo doba godine.⁷⁶ Relativna vlažnost zraka od $83,12 \pm 14,13$ % bila je viša u odnosu na ljetno i jesensko razdoblje što je uobičajeno za zimsko razdoblje. Brzina vjetra bila je niža u odnosu na ljetno i jesensko razdoblje te je iznosila $0,67 \pm 0,91$ km/h. Zabilježena je ispodprosječna količina oborina za ovo doba godine⁷⁶ i iznosila je $0,93 \pm 4,06$ mm (tablica 3).

4.2. Crni ugljik, BC

4.2.1. Sezonska promjenjivost masene koncentracije BC

Masene koncentracije BC na području NP Brijuni istraživane su u razdoblju od 01.07. 2021. – 31. 01. 2022 koje je podijeljeno u 3 sezone: ljeto, jesen i zimu. U tablici 4. prikazane su srednje vrijednosti, standardne devijacije, medijani i maksimalne vrijednosti masenih koncentracija BC određenih na području NP Brijuni u istraživanom razdoblju.

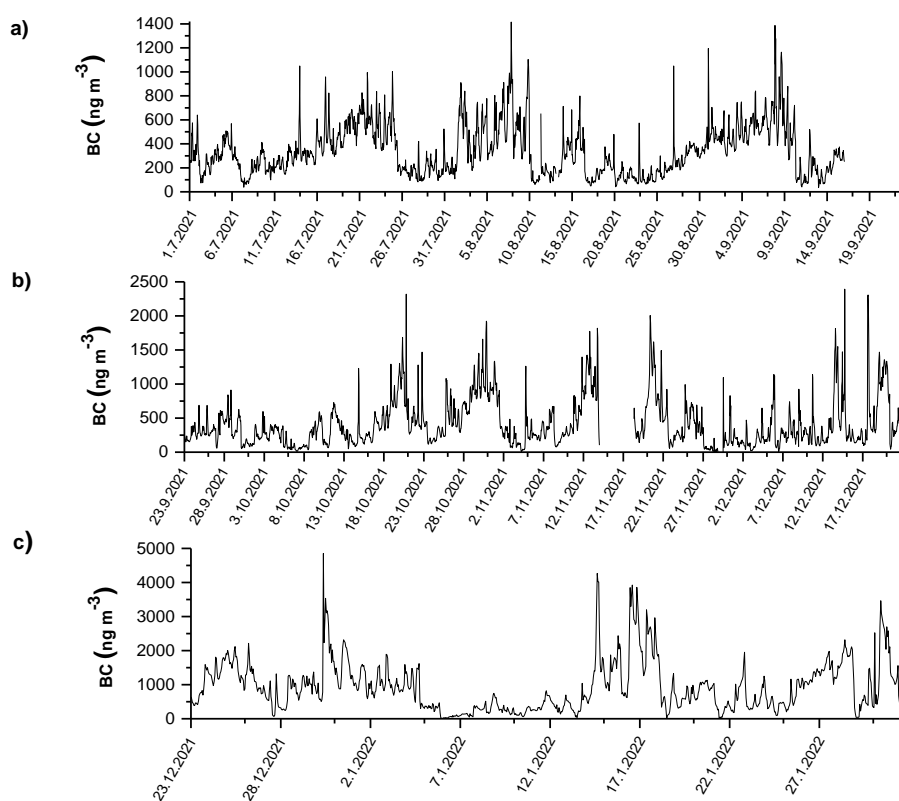
Tablica 4. Srednja vrijednost, standardna devijacija, medijan i maksimalna vrijednost masenih koncentracija crnog ugljika (ng m^{-3}) na području NP Brijuni u periodu od srpnja – veljače 2022. kroz tri sezone.

	srednja vrijednost	standardna devijacija	medijan	maksimalna vrijednost
ljeto	330,98	205,42	289,09	1416,18
jesen	412,93	349,47	308,94	2392
zima	923,66	737,14	768,75	4851,58

Tijekom ljeta (01.07. – 23.09.2021.) određene su najniže koncentracije BC za vrijeme istraživanja. Tijekom jeseni (23.09. – 23.12.2021.) vrijednosti koncentracija BC bile nešto više od onih zabilježenih u ljetnom razdoblju te su najveće koncentracije određene zimi (23.12.2021. – 31.01.2022.). Ljeti je srednja vrijednost masene koncentracije BC iznosila $330,98 \pm 205,42 \text{ ng m}^{-3}$ dok je medijan iznosio $289,09 \text{ ng m}^{-3}$. Najveći porast koncentracije BC zabilježen je 14.08.2021. u 19:00 h ($1416,18 \text{ ng m}^{-3}$). Promjenjivost masenih koncentracija BC ljeti prikazana je na slici 10. a). S druge strane, zimi je srednja vrijednost masene koncentracije BC bila $923,66 \pm 737,14 \text{ ng m}^{-3}$ dok je medijan koncentracija bio $768,75 \text{ ng m}^{-3}$. Najveća izmjerena vrijednost bila je $4851,58 \text{ ng m}^{-3}$ (30.12.2021. u 09:00 h). Vremenska promjenjivost masenih koncentracija BC tijekom zime prikazana je na slici 10. c). Koncentracije BC određene ljeti i zimi na području NP Brijuni pokazale su se nižima u odnosu na do sada izmjerene vrijednosti na području Sredozemlja^{31,46,49,77-83} Primjerice, Milinković i sur.³¹ proučavali su promjenjivost koncentracije BC na istočnoj strani obale srednjeg Jadrana od veljače do srpnja 2019. godine. Mjesto uzorkovanja je nenaseljeno i udaljeno od velikih izvora onečišćenja čime je slično području NP Brijuni. U zimskom razdoblju srednja vrijednost masene koncentracije BC na srednjem Jadranu iznosila je $870 \pm 920 \text{ ng m}^{-3}$, dok je u ljetnom razdoblju bila $490 \pm 270 \text{ ng m}^{-3}$.³³ Uspoređujući masene

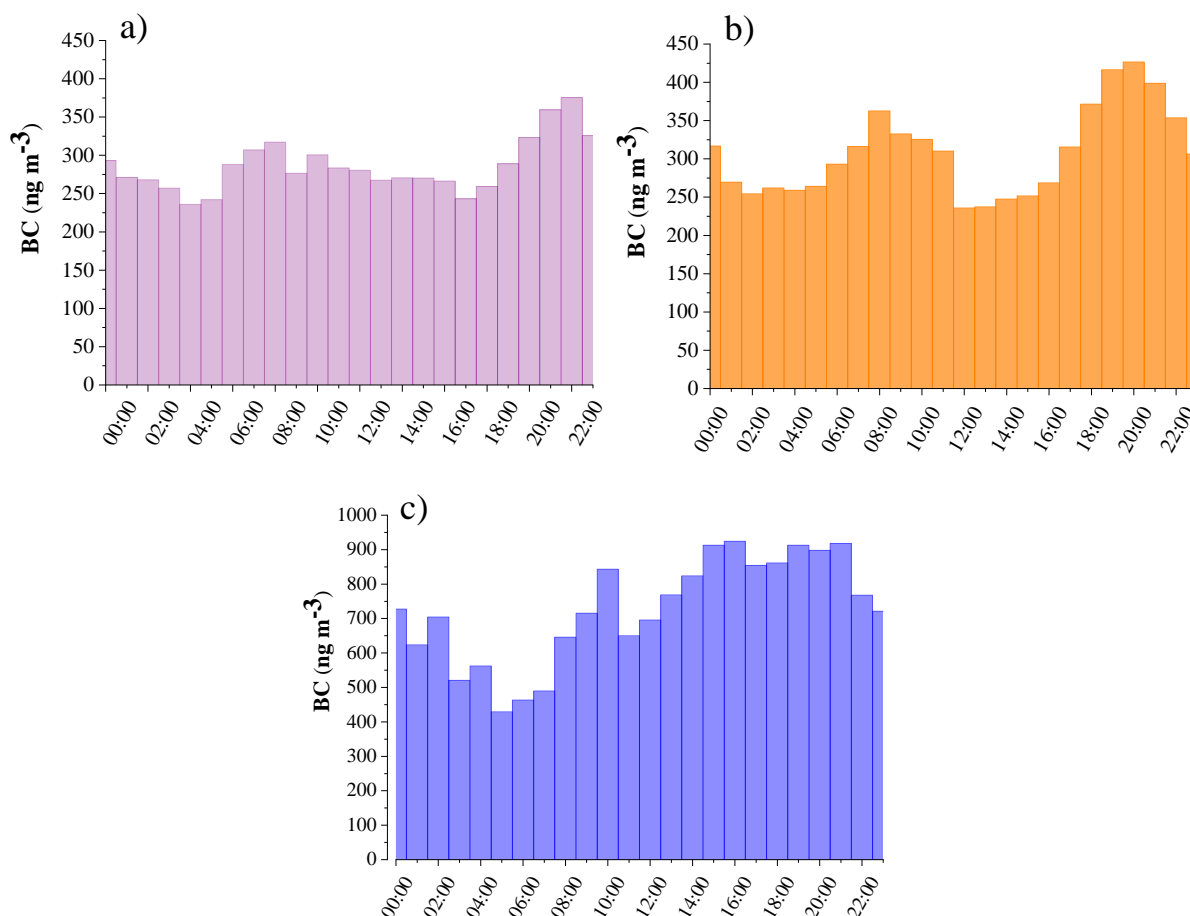
koncentracije BC izmjerene na oba područja može se zaključiti da su koncentracije BC izmjerene na području srednjeg Jadrana usporedive s vrijednostima u NP Brijuni, dok su koncentracije tijekom ljetnog razdoblja bile više od onih na Brijunima. Tijekom jeseni (23.09.2021. – 23.12.2021.) zabilježena je srednja vrijednost masene koncentracije BC od $412,93 \pm 349,47 \text{ ng m}^{-3}$ dok je medijan koncentracija BC iznosio $308,94 \text{ ng m}^{-3}$. Najviša vrijednost određena je 2392 ng m^{-3} (14.12.2021. u 18:00 h). Promjenjivost masenih koncentracija BC tijekom jeseni prikazana je na slici 10. b).

Prosječne koncentracije BC izmjerene na Brijunima bile su usporedive s onima dobivenim na različitim ruralnim mjestima Europe.^{46,81-83}



Slika 10. Masene koncentracije BC za a) ljetno, b) jesensko i c) zimsko razdoblje.

4.2.2. Dnevna promjenjivost masene koncentracije BC



Slika 11. Dnevna promjenjivost masenih koncentracija BC tijekom **a)** ljetnog, **b)** jesenskog i **c)** zimskog razdoblja.

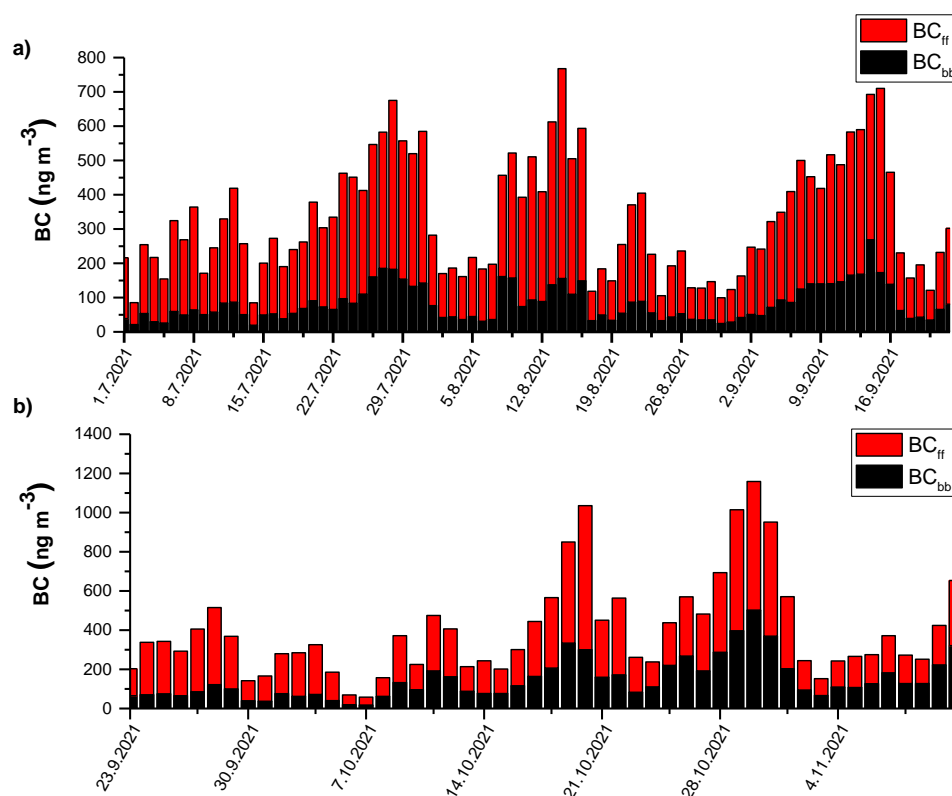
Na slici 11. prikazana je dnevna promjenjivost masenih koncentracija BC tijekom tri sezone. Tijekom ljeta (slika 11 a)) najveća vrijednost zabilježena je u 22:00 h koji odgovara masenoj koncentraciji BC 375,45 ng m⁻³ te pik u 8:00 h (317,15 ng m⁻³). Najniža koncentracija, 235,975 ng m⁻³, uočena u ranim jutarnjim satima, 4:00 h. Na slici 11. b) vidljivo je da je najveća koncentracija BC u jesen bila 426,8 ng m⁻³ (pik u 20:00 h) te 362,75 ng m⁻³ (pik u 08:00 h). Najniža koncentracija uočena u 12:00 h (235,77 ng m⁻³). Tijekom zimskog razdoblja (slika 11 c)) najizraženiji je pik u 16:00 h koji odgovara masenoj koncentraciji BC 924,12 ng m⁻³ te pik u 21:00 h (917,45 ng m⁻³). Najniža koncentracija uočena u 05:00 h (429,32 ng m⁻³). Najviše masene koncentracije BC tijekom sve tri sezone

zabilježene su u jutarnjim i kasnovečernjim satima što može upućivati na potencijalni regionalni utjecaj i pojačan cestovni promet tijekom jutarnjih i popodnevnih sati. Međutim, s obzirom da je riječ o niskim koncentracijama vjerojatniji je dominantni utjecaj meteorologije zbog složenog povratnog učinka promjenjivosti visine atmosferskog graničnog sloja i emisija BC.^{84,85} Tijekom dana Sunčevo zračenje koje dopijeva na tlo pokreće i regulira dnevnu promjenu visine atmosferskog graničnog sloja. S druge strane, maksimum zračenja koje se postiže u ranim popodnevnim satima dovodi do snažnog miješanja i razrijeđenja što rezultira relativno niskom koncentracijom BC.⁸⁶

4.2.3. Sezonska promjenjivost masene koncentracije BC_{ff} i BC_{bb}

Doprinos gorenja biomase i izgaranja fosilnih goriva ukupnoj koncentraciji BC određuje se pomoću α para koji prema tvorničkim postavkama modela AE33 iznose : $\alpha_{ff} = 1$ i $\alpha_{bb} = 2$. Nadalje, Milinković i sur.³¹ su na temelju eksperimentalnih mjerenja na srednjem Jadranu odredili α par ($\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$) specifičan za istraživano područje, stoga je obrada podataka BC sakupljenih na području NP Brijuni izvršena s oba para kako bi se mogla provesti usporedba dobivenih rezultata. Ispitivanje promjenjivosti BC izvora tijekom zimskog razdoblja izuzeto je iz statističke obrade zbog kvara instrumenta.

Na slici 12. prikazana je sezonska promjenjivost masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} tijekom ljeta (slika 12 a)) i dijela jeseni (slika 12 b)) na 24 h rezoluciji na području NP Brijuni za α par $\alpha_{ff} = 1$ i $\alpha_{bb} = 2$. Vidljivo je da se koncentracije BC_{ff} i BC_{bb} tijekom oba razdoblja povećavaju s dolaskom jesenskih mjeseci. Tijekom ljeta, srednja koncentracija BC_{bb} izračunata na 1 min rezoluciji bila je $81,91 \pm 75,88 \text{ ng m}^{-3}$, dok je tijekom jeseni iznosila $155,61 \pm 143,32 \text{ ng m}^{-3}$ što čini udio od 25 % odnosno 35 % ukupnoj koncentraciji BC (tablica 5). Porast u koncentraciji BC_{bb} tijekom jeseni može se objasniti emisijom iz kućanstava zbog grijanja gorenjem biomase koja dolazi zračnim masama na područje uzorkovanja. Srednja koncentracija BC_{ff} tijekom ljeta izračunata na 1 min rezoluciji bila je viša od koncentracije BC_{bb} te je iznosila $249,2 \pm 178,86 \text{ ng m}^{-3}$. Razlog tomu je pojačana emisija kao posljedica nepotpunog sagorijevanja fosilnih goriva u morskom i cestovnom prometu zbog turističke sezone tijekom ljetnih mjeseci. Tijekom jesenskih mjeseci prosječna koncentracija BC_{ff} bila je $265,64 \pm 224,88 \text{ ng m}^{-3}$ što čini doprinos 65 % ukupnoj koncentraciji BC.

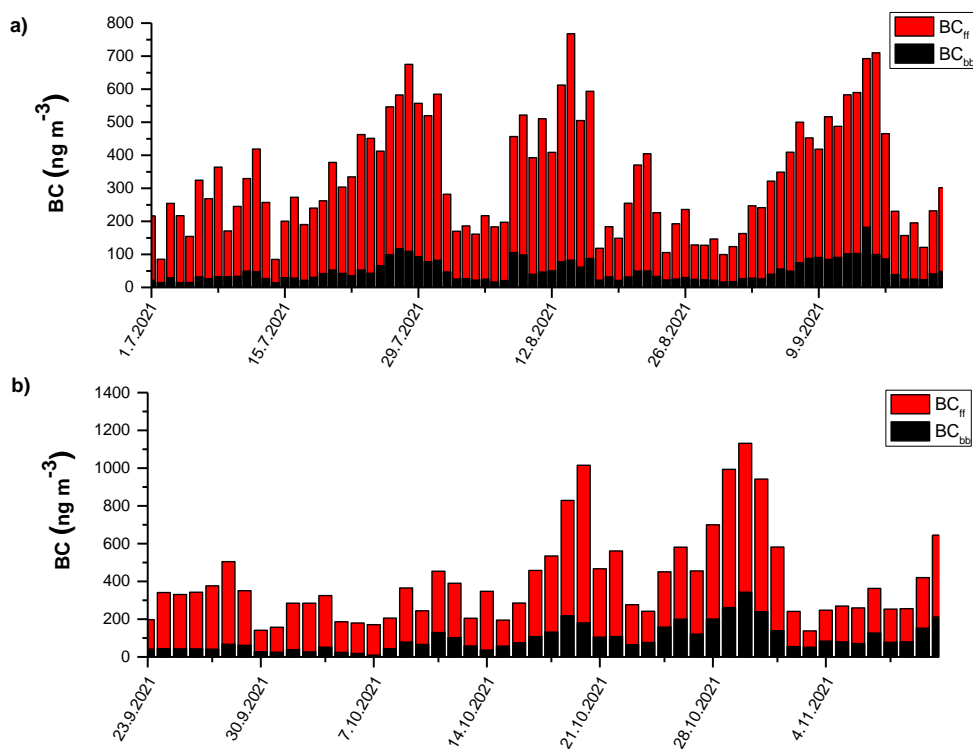


Slika 12. Sezonska promjenjivost masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} tijekom **a)** ljetnog i **b)** jesenskog razdoblja na 24 h rezoluciji na području NP Brijuni za α par $\alpha_{ff} = 1$ i $\alpha_{bb} = 2$.

Tablica 5. Srednja vrijednost, standardna devijacija (SD), medijan, maksimalna vrijednost (MAX) masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} (ng m^{-3}) te udio BC_{ff} i BC_{bb} ukupnom BC (% BC_{ff} i % BC_{bb}) za α par $\alpha_{ff} = 1$ i $\alpha_{bb} = 2$ na području NP Brijuni na 1 min rezoluciji tijekom ljetnog i jesenskog razdoblja.

		ljetno	jesen
BC_{ff}	srednja vrijednost	249,2	265,64
	SD	178,86	224,88
	medijan	217,75	215,35
	MAX	12530	5184
BC_{bb}	srednja vrijednost	81,91	155,61
	SD	75,88	143,32
	medijan	66,58	114
	MAX	2125	1597,35
% BC_{ff}		75 ± 87	65 ± 64
% BC_{bb}		25 ± 37	35 ± 41

Na slici 13. prikazana je sezonska promjenjivost masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} tijekom ljetnog (slika 13 a) i dijela jesenog razdoblja (slika 13 b)) na 24 h rezoluciji na području NP Brijuni za α par $\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$. U odnosu na koncentracije dobivene za α par $\alpha_{ff} = 1$ i $\alpha_{bb} = 2$ (tablica 5), vrijednosti koncentracija za α par $\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$ su nešto više (tablica 6).



Slika 13. Sezonska promjenjivost masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} tijekom a) ljetnog i b) jesenskog razdoblja na 24 h rezoluciji na području NP Brijuni za α par $\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$.

Tablica 6. Srednja vrijednost, standardna devijacija (SD), medijan, maksimalna vrijednost (MAX) masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} ($ng\ m^{-3}$) te udio BC_{ff} i BC_{bb} ukupnom BC (% BC_{ff} i % BC_{bb}) za α par $\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$ na 1 min rezoluciji na području NP Brijuni tijekom ljetnog i jesenskog razdoblja.

		ljetno razdoblje	jesensko razdoblje
BC_{ff}	srednja vrijednost	282,34	318,18
	SD	197,52	261,65
	medijan	246,27	255,63
	MAX	12530	5184
BC_{bb}	srednja vrijednost	48,76	103,05
	SD	53,89	99,83
	medijan	38,02	74,76
	MAX	2009,13	1153,02
% BC_{ff}		85 ± 96	76 ± 75
% BC_{bb}		15 ± 26	24 ± 29

Prosječna koncentracija BC_{bb} na području NP Brijuni tijekom ljetnog razdoblja bila je značajno niža od onih izmjerenih u ruralnim dijelovima Španjolske ($100 \pm 200\ ng\ m^{-3}$)⁴⁵ te suburbanim dijelovima Atene ($100 \pm 100\ ng\ m^{-3}$)³⁶ tijekom istog razdoblja. Također, prosječna koncentracija BC_{ff} na Brijunima bila je puno niža od one u Španjolskoj odnosno Ateni. Srednja vrijednost koncentracije BC_{ff} u Španjolskoj bila je $2600 \pm 2200\ ng\ m^{-3}$ dok je u Ateni iznosila $1500 \pm 600\ ng\ m^{-3}$. Ovako drastična razlika u koncentracijama BC_{bb} i BC_{ff} opažena je i tijekom jesenskog razdoblja na istim područjima uzorkovanja.

Smanjenje koncentracije BC_{bb} dolaskom ljetnog razdoblja može se objasniti sa smanjenjem lokalnih i/ili regionalnih emisija koja potječu iz kućanstava koja se griju gorenjem biomase. Ovo osobito utječe na područja kojima je grijanje biogorivima primarni način grijanja kućanstava za vrijeme hladnih mjeseci. Zbog toga nerijetko dolazi do razlika u koncentracijama BC_{bb} ovisno o području uzorkovanja. Tako je u ruralnom području Helsinkija prosječna koncentracija BC_{bb} bila značajno viša te je iznosila $730 \pm 1450\ ng\ m^{-3}$ s obzirom da je riječ o području u kojem je biogorivo dominantni način grijanja kućanstava.⁴⁰ Slično ovome, promjenjivost u koncentraciji BC_{ff} javlja se zbog razlike u području uzorkovanja i

njegovoj izloženosti emisiji onečišćujućih tvari koje dolaze zračnim masa, ali i zbog razlike u vrsti goriva koje je dominantno za područje uzorkovanja. Tako koncentracije BC_{ff} tijekom ljetnog razdoblja nisu značajno niže od onih u jesen s obzirom da je ljetno povezano s turističkom sezonom i jače su emisije iz fosilnih goriva koje dolaze zračnim masama na ispitivano područje. Slično ovome, blagi porast u koncentraciji BC_{ff} tijekom ljeta opažen je u Kanadi, u Ontariu zbog razlika u vrsti goriva koje se koristi tijekom zime odnosno ljeta i povećanog cestovnog prometa.³⁸ Suprotno ovim rezultatima, koncentracije BC_{ff} u Finskoj bile su niske tijekom ljeta što potvrđuje značajan utjecaj područja uzorkovanja na promjenjivost u koncentracijama.^{39,62}

4.2.4. Dnevna promjenjivost masene koncentracije BC_{ff} i BC_{bb}

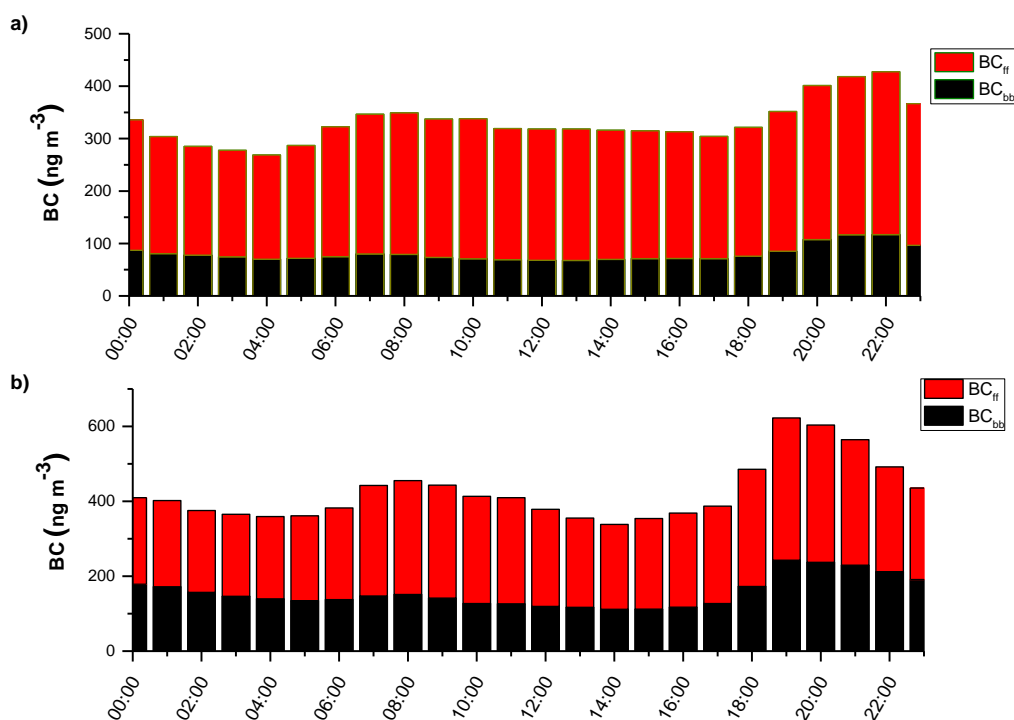
Na slici 14. prikazana je dnevna promjenjivost masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} za ljetno i jesen na području NP Brijuni za α par $\alpha_{ff} = 1$ i $\alpha_{bb} = 2$.

Najizraženija dnevna promjenjivost koncentracija BC_{bb} uočena je za vrijeme jeseni s najvećim vrijednostima u popodnevnim satima (slika 14 b.)). Najveći porast koncentracije BC_{bb} postignut je u 19:00 h s koncentracijom od $242,55 \text{ ng m}^{-3}$. Vrijednosti koncentracija BC_{bb} rastu kako se približava noć, a smanjuju se dolaskom jutarnjih sati. Razlog većim koncentracijama je značajniji antropogeni utjecaj u vidu zagrijavanja kućanstava gorenjem biomase. Minimalna vrijednost postignuta je u 14:00 h te je iznosila $111,74 \text{ ng m}^{-3}$.

Na slici 14. a) vidljivo je da je ljetna dnevna promjenjivost koncentracija BC_{bb} slabije izražena s obzirom da je to vrijeme kada se kućanstva ne griju. Ipak, vidljivo je da koncentracija BC_{bb} raste u večernjim satima te postiže maksimalnu vrijednost od $116,92 \text{ ng m}^{-3}$, dok su u podnevnim satima vrijednosti niže s minimumom u 13:00 h te iznosi $67,81 \text{ ng m}^{-3}$.

Tijekom jeseni koncentracije BC_{ff} također su pokazale najveću dnevnu promjenjivost te veće vrijednosti u popodnevnim i jutarnjim satima. Na slici 14. b) vidljivo je kako su najveće vrijednosti koncentracija BC_{ff} postignute u 20:00 h ($379,94 \text{ ng m}^{-3}$) i 9:00 h ($301,77 \text{ ng m}^{-3}$). Minimalna vrijednost koncentracije BC_{ff} postignuta je u 4:00 h te odgovara koncentraciji od $218,56 \text{ ng m}^{-3}$. Zbog jesenskog razdoblja i izvora emisija koje potječu od prometa koji su udaljeni od mjesta mjerenja, razine koncentracija BC_{ff} malo su pomaknute od očekivanih sati kada su prometne gužve.

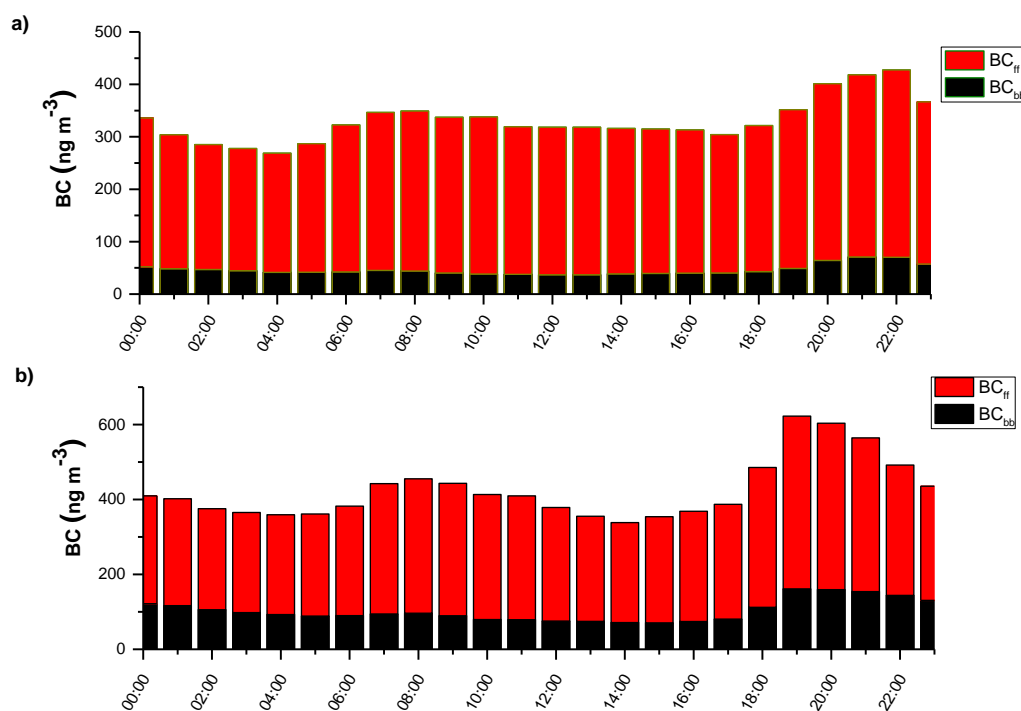
S druge strane, tijekom ljeta koncentracije BC_{ff} bile su povišene u prijedodnevnom, ali i u poslijepodnevnom satima. Razlog povišenim koncentracijama BC_{ff} tijekom ljetnog razdoblja može biti utjecaj regionalnog izvora kao posljedica turističke sezone, međutim atmosfersko miješanje i razrijeđenje tijekom ranih popodnevni sati može utjecati na dnevnu promjenjivost BC koncentracija.⁸⁶ Na slici 14. a) vidljivo je kako su najveće vrijednosti koncentracija BC_{ff} postignute u 22:00 h ($310,44 \text{ ng m}^{-3}$) i 8:00 h ($269,84 \text{ ng m}^{-3}$). Minimalna vrijednost koncentracije BC_{ff} postignuta je slično kao u jesen u 4:00 h te odgovara koncentraciji od $198,72 \text{ ng m}^{-3}$. U odnosu na jesen, najveće vrijednosti koncentracije BC_{ff} u ljetnom razdoblju, pomaknuti su prema ranijim jutarnjim satima zbog pomaka u izlasku Sunca. Ovakva dnevna promjenjivost koncentracija BC_{bb} i BC_{ff} opažena je i u prijašnjim istraživanjima u ruralnim i urbanim sredinama.^{36,44,48,87}



Slika 14. Dnevna promjenjivost masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} tijekom a) ljetnog i b) jesenskog razdoblja na području NP Brijuni za α par $\alpha_{ff}=1$ i $\alpha_{bb}= 2$.

Kako bi se odredio doprinos pojedinog izvora ukupnoj koncentraciji BC , korišten je α par: $\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$ (slika 15) koji se pokazao kao pogodan i za područje središnjeg Jadrana.³¹ Najviše koncentracije BC_{bb} opažene su tijekom popodneva u ljetnom i jesenskom

razdoblju te su iznosile $36,73 \text{ ng m}^{-3}$ odnosno $70,76 \text{ ng m}^{-3}$. Ove koncentracije bile su niže od onih dobivenih za isti α par na području središnjeg Jadrana³¹ što je posljedica porasta u lokalnim, regionalnim i/ili kontinentalnim dalekosežnim emisijama iz kućanstava gorenjem biomase i agronomije.



Slika 15. Dnevna varijabilnost masenih koncentracija BC_{ff} i BC_{bb} tijekom a) ljetnog i b) jesenskog razdoblja na području NP Brijuni za α par $\alpha_{ff} = 1,1$ i $\alpha_{bb} = 2,2$.

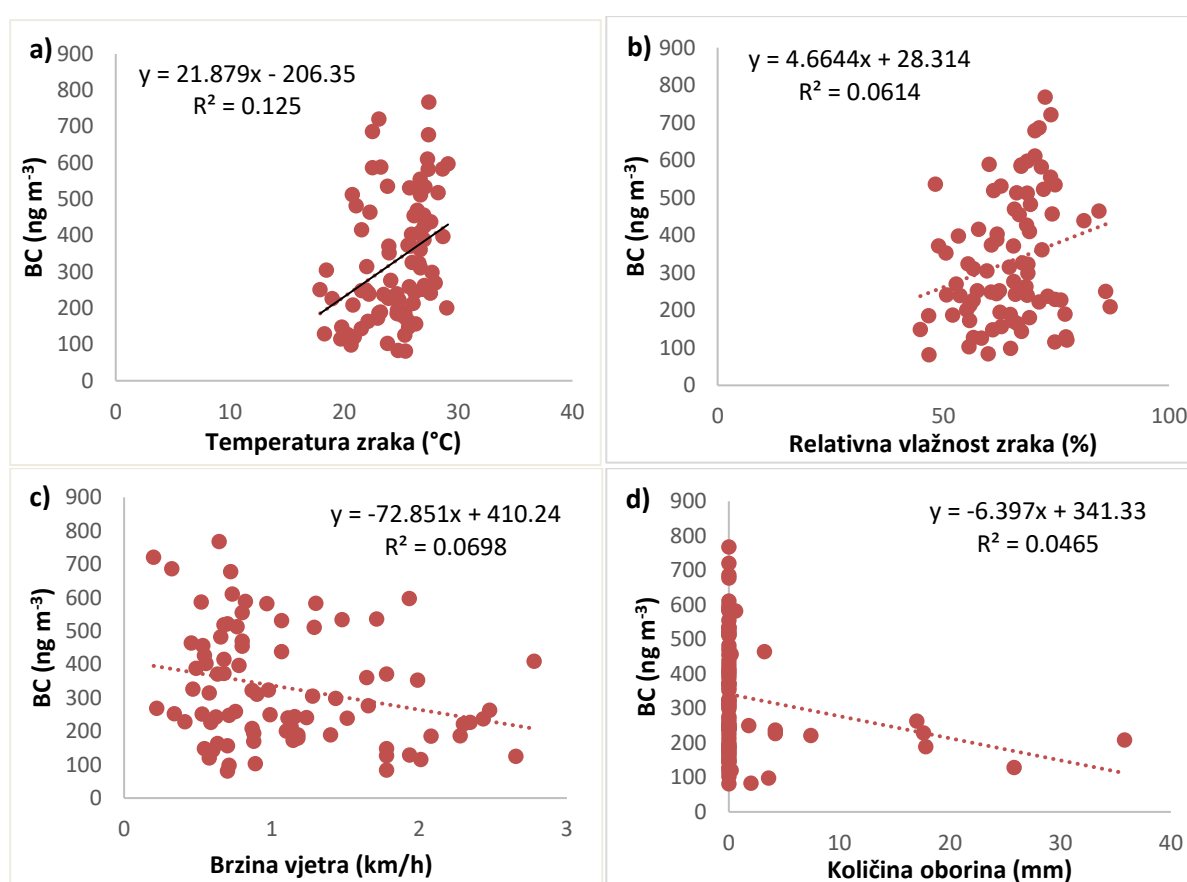
Najveća dnevna promjenjivost masene koncentracije BC_{bb} opažena je tijekom jesenskog razdoblja s najvećim vrijednostima u jutarnjim, a osobito u popodnevničkim satima. Vidljivo je kako koncentracije BC_{bb} rastu s dolaskom noći, a smanjuju se s jutrom. Tijekom ljetnog razdoblja dnevna promjenjivost koncentracija BC_{bb} se smanjila te razine koncentracija u jutarnjim satima nisu bile izražene. Koncentracije su rasle s dolaskom večeri kada je i postignuta maksimalna vrijednost koncentracije BC_{bb}. Ovakva dnevna promjenjivost BC_{bb} bila je slična u prethodnim istraživanjima koja su provedena na ruralnim i urbanim područjima uzorkovanja.^{31,36,40,44,48,80,87}

Tijekom jeseni koncentracija BC_{ff} pokazala je značajnu dnevnu promjenjivost s najvišim vrijednostima u jutarnjim i kasnopopodnevničkim satima. Istu dnevnu promjenjivost

opazili su Gregorič i sur.²⁷ koji su mjerili doprinos gorenja biomase i fosilnih goriva ukupnoj koncentraciji BC na ruralnom području Vipave.

Tijekom ljetnog razdoblja na području NP Brijuni dolazi do porasta koncentracija BC_{ff} kao posljedica učestale emisije koja potječe od cestovnog i/ili pomorskog prometa zbog turističke sezone. Opažene su veće razine koncentracije u jutarnjim i večernjim satima zbog većeg broja ljudi koji provode vrijeme u prirodi. Do istih zaključaka došli su i Saha i Despiou⁷⁹ koji su mjerili koncentracije BC u urbanom području Toulona tijekom 14 mjeseci.

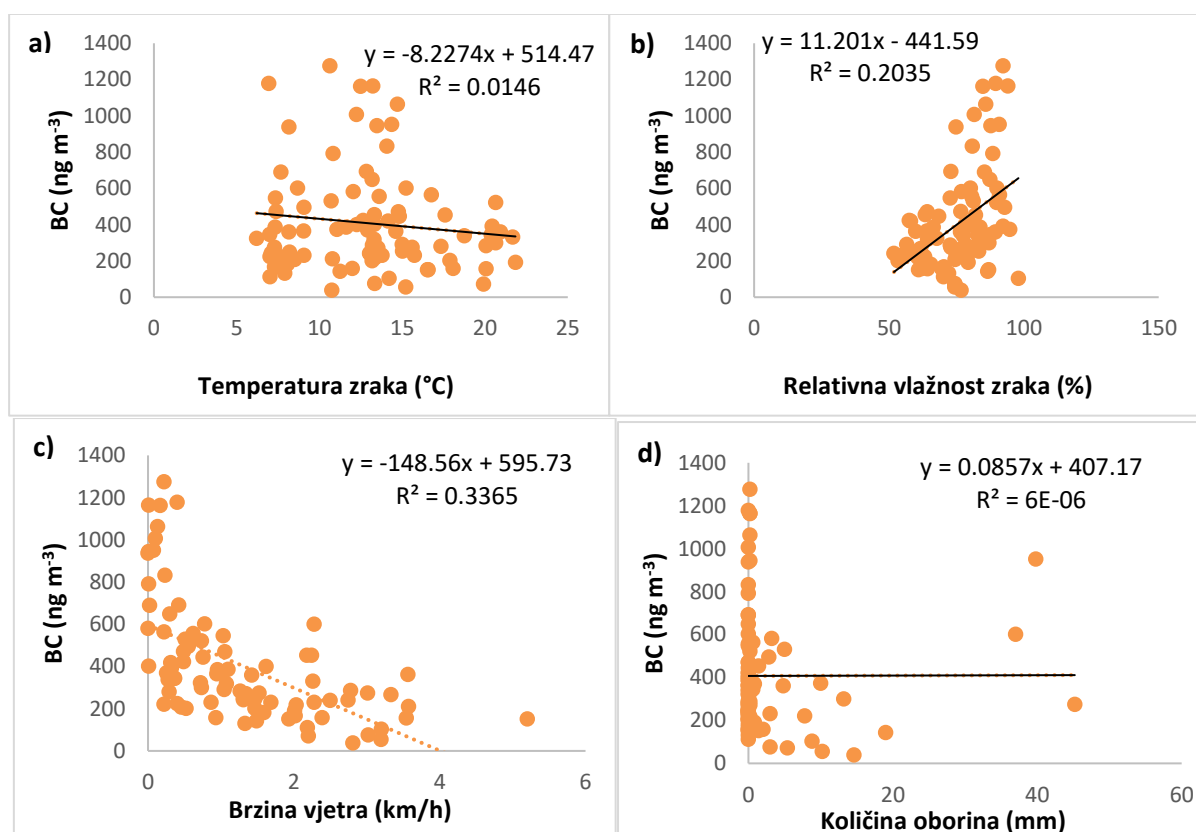
4.2.5. Crni ugljik i meteorologija



Slika 16. Korelacijska analiza povezanosti masene koncentracije crnog ugljika (BC) s meteorološkim parametrima: **a)** temperaturom zraka, **b)** relativnom vlažnosti zraka, **c)** brzinom vjetra i **d)** količinom oborina tijekom ljetnog razdoblja na rezoluciji od 24 h.

Korelacijskom analizom masene koncentracije BC i meteoroloških parametara tijekom ljetnog razdoblja ustanovljena je slabo pozitivna korelacija između temperature zraka i BC

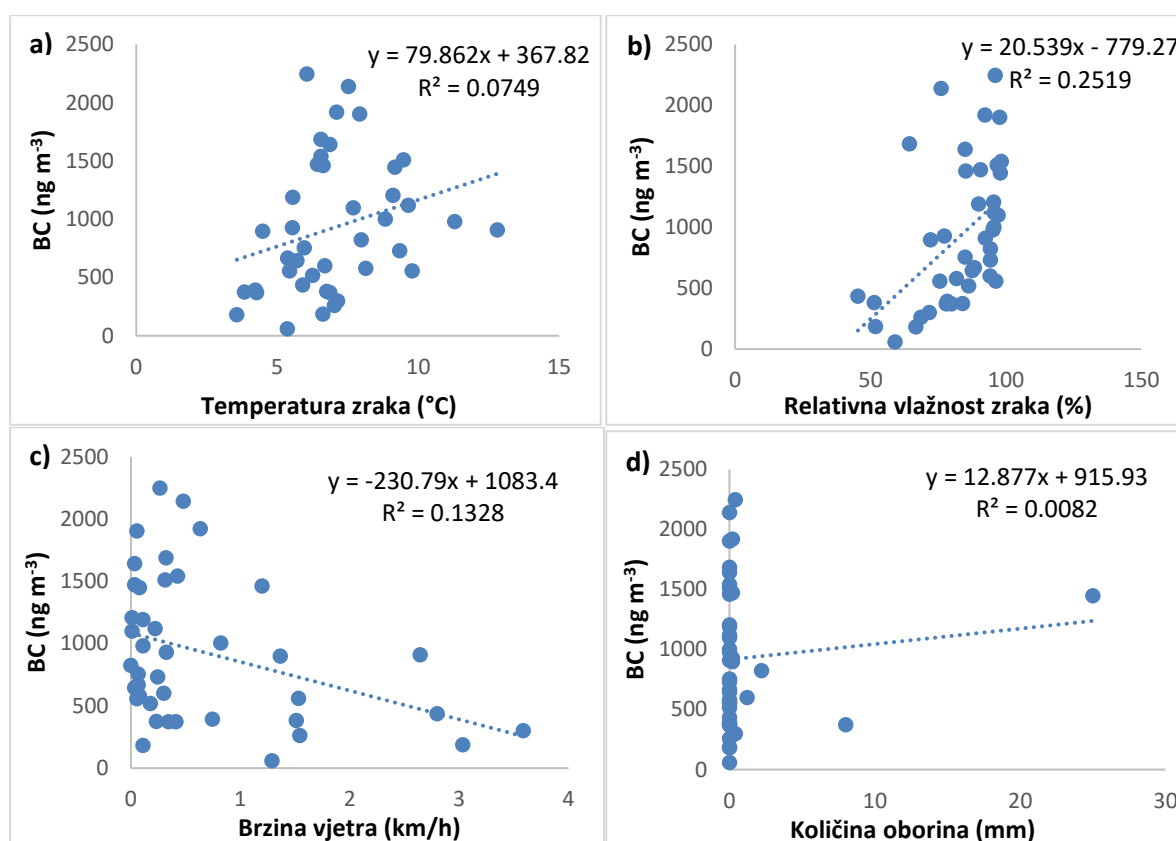
(slika 16 a)) ($r = 0,35$; $N = 85$; $p \leq 0,05$). Porast koncentracije BC porastom temperature u ljetnom razdoblju vjerojatno je povezan s povećanim emisijama BC iz cestovnog odnosno pomorskog prometa u vrijeme turističke sezone. Također, korelacija između koncentracije BC i relativne vlažnosti zraka (slika 16 b)) pokazala se slabo pozitivnom ($r = 0,25$ $N = 85$; $p \leq 0,05$). S druge strane, korelacija između brzine vjetra i koncentracije BC (slika 16 c)) pokazala se slabo negativna. Pearsonov koeficijent iznosio je $-0,26$ ($N = 85$; $p \leq 0,05$). Iako korelacija između koncentracije BC i količine oborina nije statistički značajna, na slici 16. d) može se uočiti kako se porastom količine oborina smanjuje koncentracija BC jer se mokrim taloženjem uklanjaju čestice BC iz atmosfere.



Slika 17. Korelacijska analiza povezanosti masene koncentracije BC s meteorološkim parametrima: **a)** temperaturom zraka, **b)** relativnom vlažnosti zraka, **c)** brzinom vjetra i **d)** količinom oborina tijekom jesenskog razdoblja na rezoluciji od 24 h.

Korelacijom masene koncentracije BC tijekom jesenskog razdoblja i temperature zraka nije pronađena statistički značajna korelacija. Međutim, treba naglasiti da iako ne postoji statistički značajna korelacija između njih, na slici 17. a) može se vidjeti kako

koncentracija BC raste sa smanjenjem temperature zraka što može biti posljedica povećanja emisije iz kućanstava gorenjem biomase. S druge strane, pronađena je statistički umjereno jaka, pozitivna korelacija između relativne vlažnosti zraka i koncentracije BC (slika 17 b)). Pearsonov koeficijent iznosio je 0,45 ($N = 89$; $p \leq 0,05$). Iz slike 17. c) može se zaključiti kako je korelacija između brzine vjetra i koncentracije BC slabo negativna. Na temelju Pearsonovog koeficijenta ($r = -0,58$, $N = 89$; $p \leq 0,05$) ustanovljeno je da između BC i brzine vjetra postoji umjereno do dobra povezanost. Dakle, najveće koncentracije BC zabilježene su pri najmanjim brzinama vjetra i stabilnim atmosferskim uvjetima. Korelacija količine oborina i koncentracije BC nije se pokazala statistički značajnom što potvrđuje i slika 17. d), ali je vidljiv trend boljeg uklanjanja čestica BC iz atmosfere mokrim taloženjem.



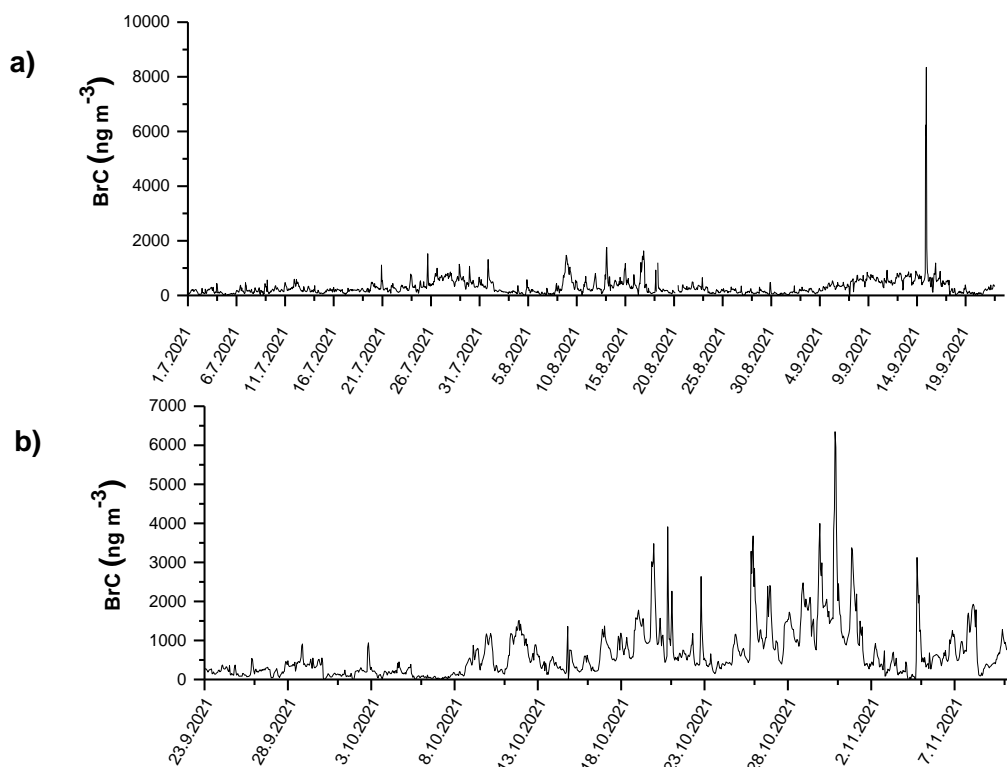
Slika 18. Korelacijska analiza povezanosti masene koncentracije BC s meteorološkim parametrima: **a)** temperaturom zraka, **b)** relativnom vlažnosti zraka, **c)** brzinom vjetra i **d)** količinom oborina tijekom zimskog razdoblja na rezoluciji od 24 h.

Tijekom zimskog razdoblja uočena je 0,27 slaba korelacija između temperature zraka i masene koncentracije BC. Statistički značajna, slaba pozitivna korelacija uočena je između relativne vlažnosti zraka i koncentracije BC (slika 18 b)) te je Pearsonov koeficijent iznosio 0,5 ($N = 39$; $p \leq 0,05$). Iz slike 18. c) može se zaključiti kako je slaba korelacija između brzine vjetra i koncentracije BC negativna ($r = -0,36$, $N = 39$; $p \leq 0,05$) što upućuje kako su najveće koncentracije BC zabilježene pri najmanjim brzinama vjetra i stabilnim atmosferskim uvjetima. Tijekom zimskog razdoblja ne postoji statistički značajna korelacija između količine oborina i koncentracije BC (slika 18 d)) ali je kao i kod ostalih sezona vidljiv trend boljeg uklanjanja čestica BC iz atmosfere mokrim taloženjem.

4.3. Smeđi ugljik, BrC

4.3.1. Sezonska promjenjivost masene koncentracije BrC

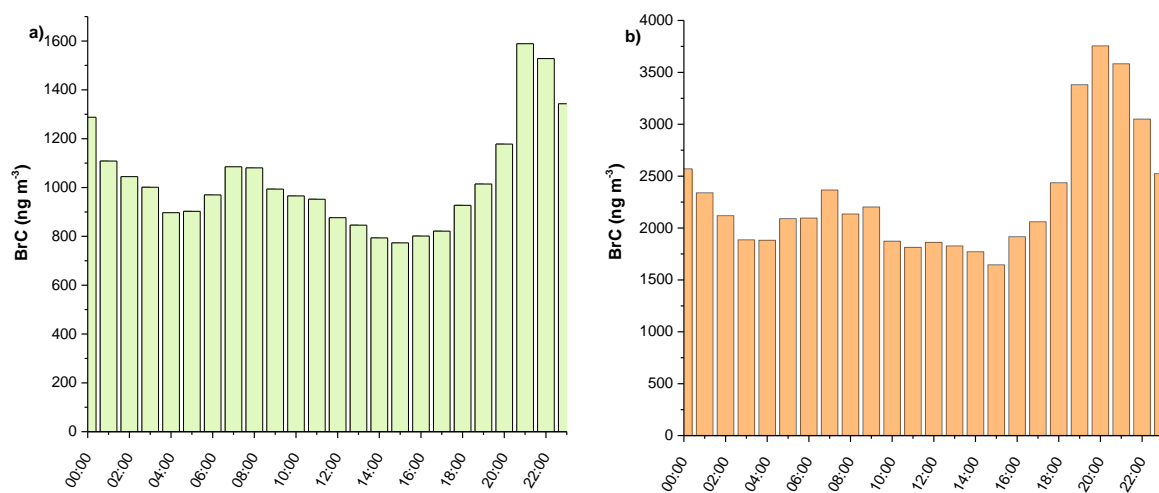
U ljetnom razdoblju srednja vrijednost masene koncentracije BrC iznosila je $303,361 \pm 347,553 \text{ ng m}^{-3}$ dok je medijan iznosio $220,659 \text{ ng m}^{-3}$. Najveći porast koncentracije BrC zabilježen je 14.09.2021. u 22:00 h ($8349,486 \text{ ng m}^{-3}$). Promjenjivost masenih koncentracija BrC tijekom ljetnog razdoblja na 1 h rezoluciji prikazana su na slici 19. a). S druge strane, tijekom jesenskog razdoblja zabilježena je srednja vrijednost masene koncentracije BrC od $741,39 \pm 769,23 \text{ ng m}^{-3}$ dok je medijan koncentracija BrC iznosio $476,59 \text{ ng m}^{-3}$. Najviša vrijednost bila je $6348,383 \text{ ng m}^{-3}$ (30.10.2021. u 20:00 h). Kretanja masenih koncentracija BrC tijekom jesenskog razdoblja na 1 h rezoluciji prikazana su na slici 19. b). Tijekom zimskog razdoblja nije bilo moguće odrediti godišnju raspodjelu masenih koncentracija BrC zbog kvara instrumenta.



Slika 19. Masene koncentracije BrC za a) ljetno i b) jesensko razdoblje.

4.3.2. Dnevna promjenjivost masene koncentracije BrC

Dnevnu promjenjivost masene koncentracije BrC ljeti karakterizira najveća vrijednost od 1588,81 ng m^{-3} koja je zabilježena u 21:00 h (slika 20 a). Najniža koncentracija BrC u dnevnom profile ljeti bila je 773,27 ng m^{-3} u 15:00 h. S druge strane, najveća vrijednost masene koncentracije BrC u jesenskom dnevnom profilu određena je u 20:00 h te je iznosila 3755,93 ng m^{-3} dok je najniža koncentracija bila 1644,93 ng m^{-3} u 15:00 h (slika 20 b)). Dnevna raspodjela masene koncentracije BrC tijekom zimskog razdoblja nije određena zbog kvara na instrument.



Slika 20. Dnevna promjenjivost masenih koncentracija BrC tijekom **a)** ljetnog i **b)** jesenskog razdoblja.

§ 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja i statističke obrade podataka dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Rezultati pokazuju značajne oscilacije u masenim koncentracijama BC ovisno o godišnjem dobu i dobu dana te njihovu usku povezanost s meteorološkim parametrima i izvorima emisija.
- Srednja vrijednost masene koncentracije BC u zimskom razdoblju bila je veća u odnosu na ljetno i jesensko razdoblje zbog većih i učestalijih lokalnih/regionalnih emisija te emisija koje dolaze dalekosežnim prijenosom zračnih masa na ispitivano područje, a potječu od gorenja biomase te cestovnog i/ili pomorskog prometa.
- Tijekom sve tri sezone uočena je dnevna promjenjivost masene koncentracije BC s najmanjim vrijednostima u razdoblju između jutarnjih i kasnovečernjih sati zbog atmosferskog miješanja i posljedičnog razrijeđenja emitiranog BC u zraku te mogućeg doprinosa regionalnog onečišćenja.
- Na temelju raspodjele izvora ustanovljeno je kako BC_{ff} najviše doprinosi ukupnoj koncentraciji BC na području NP Brijuni s obzirom da tijekom ljetnog i jesenskog razdoblja pokazuje veću koncentraciju u odnosu na BC_{bb} . BC_{ff} ima veće koncentracije u jesen zbog smanjenog atmosferskog miješanja i zadržavanja onečišćujućih tvari u zraku koje potječu od lokalnih i/ili regionalnih emisija iz prometa, ali i utjecaja kontinentalnih dalekosežnih zračnih masa. Iako niže, koncentracije BC_{ff} su značajne tijekom ljetnog razdoblja zbog posjećenosti Brijuna tijekom turističke sezone, pomorskog prometa i utjecaja maritimnih zračnih masa.
- Najveća dnevna promjenjivost uočena je kod koncentracije BC_{bb} tijekom jesenskog razdoblja s najvećim vrijednostima u jutarnjim, a osobito u večernjim satima kada je dominantan izvor gorenje biomase tijekom hladnijih mjeseci.
- Dnevna promjenjivost masene koncentracije BC_{ff} primjećena je tijekom ljeta, ali i jeseni s najvećim koncentracijama u jutarnjim i večernjim satima što upućuje na postojanje potencijalnog regionalnog izvora onečišćenja uslijed izgaranja fosilnih

goriva. Također, niže koncentracije u razdoblju između jutarnjih i večernjih sati upućuje na povezanost atmosferskog miješanja i razrijeđenja BC u zraku.

- Korelacijskom analizom tijekom ljetnog razdoblja ustanovljeno je da porastom temperature zraka raste koncentracija BC što je vjerojatno posljedica povećane emisije iz cestovnog odnosno pomorskog prometa u vrijeme turističke sezone. Također, negativna korelacija s količinom oborina u ovom razdoblju upućuje da se porastom količine oborina smanjuje koncentracija BC jer se mokrim taloženjem uklanjaju čestice BC iz atmosfere. Tijekom jesenskog razdoblja, ustanovljena je negativna korelacija temperature zraka i koncentracije BC što znači da koncentracija BC raste sa smanjenjem temperature zraka što može biti posljedica povećanja emisije BC iz kućanstava gorenjem biomase. Nadalje, korelacija brzine vjetra i koncentracije BC upućuje da su najveće koncentracije BC zabilježene pri najmanjim brzinama vjetra i stabilnim atmosferskim uvjetima.
- Doprinos BrC kao frakcije sekundarnih organskih atmosferskih čestica pokazuje značajan doprinos tijekom toplijeg dijela godine zbog mogućeg fotokemijskog stvaranja. Također, pronađena je dnevna promjenjivost masene koncentracije BrC tijekom ljetnog i jesenskog razdoblja s izraženim maksimalnim vrijednostima u jutarnjim, a naročito u kasnovečernjim satima.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

α – Ångstromov eksponent apsorpcije

α_{bb} – Ångstromov eksponent apsorpcije za gorenje biomase

α_{ff} – Ångstromov eksponent apsorpcije za izgaranje fosilnih goriva

b_{abs} – koeficijent apsorpcije svjetlosti

BB – gorenje biomase

BB% – udio gorenja biomase u ukupnoj koncentraciji crnog ugljika

BC – crni ugljik

BC_{bb} – crni ugljik nastao gorenjem biomase

BC_{ff} – crni ugljik nastao izgaranjem fosilnih goriva

BrC – smeđi ugljik

C – parametar višestrukog raspršenja

CC – karbonatni ugljik

CCN – jezgra kondenzacije oblaka

D_p – aerodinamički promjer

EC – elementarni ugljik

FF – izgaranje fosilnih goriva

N – broj uzoraka

OC – organski ugljik

p – značajnost koeficijenta korelacije

PM – atmosferske lebdeće čestice

PM₁ – atmosferske lebdeće čestice aerodinamičkog promjera 1 μm

PM_{2,5} – atmosferske lebdeće čestice aerodinamičkog promjera 2,5 μm

PM₁₀ – atmosferske lebdeće čestice aerodinamičkog promjera 10 μm

r – Pearsonov koeficijent korelacije

σ_{air} – maseni apsorpcijski presjek

SOA – sekundarne organske atmosferske čestice

TSP – ukupne suspendirane čestice

VOC – hlapljivi organski spojevi

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke, J. Wiley, *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*, Wiley, 2011, 3–5.
2. M. Kampa, E. Castanas, *Environ. Pollut.* **151** (2008) 362–367.
3. A. I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A. M. Vicente, R. Fraile, *Atmospheric Research* **120** (2013), 1–28.
4. G. Spindler, A. Grüner, K. Müller, S. Schlimper, H. Herrmann, *Atmos. Chem.* **70** (2013) 165–195.
5. M. R. Canagaratna, J. T. Jayne, J. L. Jimenez, J. D. Allan, *Wiley InterScience* **26** (2007) 185–222.
6. S. Fuzzi, M. O. Andreae, B. J. Huebert, M. Kulmala, T. C. Bond, *Atmos. Chem. Phys.* **6** (2006) 2017–2038.
7. S. Ausmeel, A. Eriksson, E. Ahlberg, A. Kristensson, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **12** (2019) 4149–4619.
8. U. Pöschl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7520–7540.
9. J. R. Pierce, *Atmos. Chem. Phys.* **11** (2011) 9019–9036.
10. D. Contrini, R. Vecchi, M. Viana, *Atmosphere* **9** (2018) 1–8.
11. F. Raes, J. Putaud, R. Van Dingenen, A. Alastuey, *Atmos. Environ.* **44** (2010) 1308–1320.
12. J. Williams, M. De Reus, R. Krejci, H. Fischer, *Atmos. Chem. Phys.* **2** (2002) 133–145.
13. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
14. E. Wiberg, *Anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1967.
15. R. Godec, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* **59** (2008) 309–318.
16. L. W. A. Chen, J. C. Chow, J. G. Watson, *Aerosol Science* **35** (2004) 765–780.
17. E. D. Goldberg, *Geological Journal* **21** (1986) 353–354.
18. M. W. I. Schmidt, A. G. Noack, *Global Biogeochemical Cycles* **14** (2000) 777–793.
19. M. I. Bird, J. G. Wynn, G. Saiz, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **43** (2015) 273–298.
20. T. A. J. Kuhlbusch, *Science* **280** (1998) 1903–1904.
21. C. M. Preston, M. W. I. Schmidt, *Biogeosciences* **3** (2006) 397–420.

22. B. Hardy, *Pre-industrial charcoal kiln sites in Wallonia, Belgium: spatial distribution, effects on soil properties and long-term fate of charcoal in soil*, Doktorski rad, Faculté des bioingénieurs, Université catholique de Louvain, 2017, str. 28.
23. A. Laskin, J. Laskin, S. A. Nizkorodov, *Chem. Rev.* **115** (2015) 4335–4382.
24. J. J. Lin, H-S. Tai, *Atmos. Environ.* **35** (2001) 2627–2636.
25. L. Husain, A. Dutkiewicz, A. J. Khan, *Atmos. Environ.* **41** (2007) 6872–6883.
26. L. Ferrero, G. Mocnik, S. Cogliati, *Environ. Sci. Technol.* **52** (2018) 3546–355.
27. A. Gregorič, L. Drinovec, I. Ježek, *Atmos. Chem. Phys.* **20** (2020) 14139–14162.
28. H. Merabet, R. Kerbachi, N. Mihalopoulos, *Clean Air Journal* **29** (2019) 2–19.
29. S. K. Grange, H. Lötscher, A. Fischer, *Atmos. Meas. Tech. Discuss* (2019) 2–27.
30. J. Deng, H. Gou, H. Zhang, *Atmos. Chem. Phys.* **20** (2020) 14419–14435.
31. A. Milinković, A. Gregorič, V. Dž. Grgičin, *Atmospheric Pollution Research* **12** (2021) 101221.
32. R. Chirico, P. F. Decarlo, M. F. Heringa, *Atmos. Chem. Phys.* **10** (2010) 11545–11563.
33. A. Thorpe, R. M. Harrison, *Science of the Total Environment* **400** (2008) 270–282.
34. M. Suner, E. Yalcin, *Advances in Sustainable Aviation*, Springer, Berlin, 2018, str. 205–219.
35. C. Blanco-Alegre, A.I. Calvo, E. Coz, A. Castro *Environmental Pollution* **246** (2018) 336–345.
36. E. Diapouli, A. C. Kalogridis, C. Markantonaki *Atmosphere*, **8** (2017) 234.
37. D. M. Butterfield, P. Quincey, *Aerosol and Air Quality Research* **17** (2017) 218–229.
38. R. M. Healy, J. M. Wang, C.-H. Jeong, *American Geophysical Union* **120** (2015) 6619–6633.
39. F. Costabile, S. Gilardoni, F. Barnaba, *Atmos. Chem. Phys.* **17** (2017) 313–326.
40. A. Helin, J. V. Niemi, A. Virkkula, *Atmos. Environ.* **190** (2018) 87–98.
41. P. Zotter, H. Herich, M. Gysel, *Atmos. Chem. Phys.* **17** (2017) 4229–4249.
42. L. Järvi, H. Junninen, A. Karppinen, *Atmos. Chem. Phys.* **8** (2008) 1017–1027.
43. H. Herich, C. Hueglin, B. Buchmann, *Atmos. Meas. Tech.* **4** (2011) 1409–1420.
44. G. W. Fuller, A. H. Tremper, T. D. Baker, *Atmos. Environ.* **87** (2014) 87–94.
45. M. Becerril-Valle, E. Coz, A. Prévôt, *Atmos. Environ.* **169** (2017) 36–53.
46. A.-P. Hyvärinen, P. Kolmonen, V.-M. Kerminen, *Atmos. Environ.* **45** (2011) 4042–4050.

47. K. Saarnio, J. V. Niemi, S. Saarikoski, *Environ. Res.* **17** (2012) 163–183.
48. J. Martinsson, H. Abdul Azeem, M. K. Sporre, *Atmos. Chem. Phys.* **17** (2017) 4265–4281.
49. J. Sciare, H. Bardouki, C. Moulin, *Atmos. Chem. Phys.* **3** (2003) 291–302.
50. T. A. Rajesh, S. Ramachandran, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24** (2017) 8411–8424.
51. M. Giardina, P. Buffa, *Atmos. Environ.* **180** (2018) 11–22.
52. S. Mariraj Mohan, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13** (2016) 387–402.
53. Y. Sanada, G. Katata, N. Kaneyasu, *Science of the Total Environment* **618** (2018) 881–890.
54. T.E. Barrett, A.G. Ponette–González, J.E. Rindy, K.C. Weathers, *Atmos. Environ.* **213** (2019) 558–567.
55. A. Witkowska, A. U. Lewandowska, *Science of The Total Environment* **573** (2016) 337–346.
56. L. D. Schiferl, C. L. Heald, *Atmos. Chem. Phys.* **18** (2018) 5953–5966.
57. T. Zielinski, E. Bolzacchini, M. Cataldi, *Atmosphere* **11** (2020) 2–27.
58. R. Godec, *Vremenska i prostorna razdioba ugljika u lebdećim česticama u zraku*, Doktorski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2013, str. 5–41.
59. S. Xiao, X. Yu, B. Zhu, *Journal of Aerosol Science* **139** (2020) 105461.
60. M. G. Flanner, C. S. Zender, P. G. Hess., *Atmos. Chem. Phys.* **9** (2009) 2481–2497.
61. P. Formenti, S. J. Piketh, A. Namwoonde, D. Koppler, *Atmos. Chem. Phys.* **18** (2018) 17003–17016.
62. Z. Ren–Jian, H. O. Kin–Fai, S. Zhen–Xing, *Atmospheric and oceanic science letters* **5** (2012) 156–161.
63. K. Donaldson, N. Mills, W. MacNee, S. Robinson, D. Newby, *Toxicology and Applied Pharmacology* **207** (2005) 483 – 488.
64. J. Lelieveld, C. Barlas, D. Giannadaki, A. Pozzer, *Atmos. Chem. Phys.* **13** (2013) 7023–7037.
65. D. A. Grantz, J. H. B. Garner, D. W. Johnson, *Environment international* **29** (2003) 213–239.
66. P. K. Rai, *Ecotoxicology and environmental safety* **129** (2016) 120–136.
67. <https://www.google.hr/intl/hr/earth/> (datum pristupa 20. studenog 2022.)

68. <https://www.np-brijuni.hr/> (datum pristupa 20. studenog 2022.)
69. https://gml.noaa.gov/aftp/user/betsy/AE33_UsersManual_Rev154.pdf (datum pristupa 11. prosinca 2022.)
70. E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, *J. Aerosol Sci.* **34** (2003) 1445–1463.
71. L. Drinovec, G. Močnik, P. Zotter, *Atmos. Measur. Tech.* **8** (2015), 1965–1979.
72. W. P. Arnott, K. Hamasha, H. Moosmueller, *Aerosol Sci. Technol.* **39** (2005) 17–29.
73. M. Collaud Coen, E. Weingartner, A. Apituley., *Atmos. Meas. Tech.* **3** (2010) 457–474.
74. J. Sandradewi, A. S. H. Prevot, S. Szidat., *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 3316–3323.
75. J. Martinsson, H. Abdul Azeem, M. K. Sporre, *Atmos. Chem. Phys.* **17** (2017) 4265–4281.
76. <https://meteo.hr/> (datum pristupa 16. ožujka 2022.)
77. M. Calvello, F. Esposito, G. Pavese, C. Serio, *Atmos. Chem. Phys.* **10** (2010), 2195–2208.
78. A. Mousavi, M. H. Sowlat, S. Hasheminassab, *Basin. Sci. Total Environ.* **640** (2018) 1231–1240.
79. A. Saha, S. Despiiau, *Atmos. Res.* **92** (2009), 27–41.
80. S. K. Grange, H. Lötscher, A. Fischer, *Atmos. Meas. Tech.* **13** (2020) 1867–1885.
81. A. Kristenssen, S. Ausmeel, J. Pauraite, *Atmosphere* **11** (2020) 263.
82. S. Mbengue, N. Serfozo, J. Schwarz, *Environ. Pollut.* **260** (2020) 113771.
83. J. P. Putaud, F. Raes, R. Van Dingenen, *Atmos. Environ.* **38** (2004) 2579–2595.
84. A. J. Ding, X. Huang, W. Nie, *Geophysical Research Letters* **43** (2016) 2873–2879.
85. D. Liu, J. Whitehead, M. Rami Alfarra, *Nature Geoscience* **10** (2017) 184–188.
86. R. B. Stull, *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1988
87. G. Titos, G., del Águila, A. Cazorla, *Sci. Total Environ.* **578** (2017) 613–625.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ivona Mikić

Datum rođenja: 20. ožujka 1999.

Mjesto rođenja: Vinkovci

Obrazovanje

2005–2013 Osnovna škola Vođinci, Vođinci

2013–2017 Gimnazija Matije Antuna Reljkovića, Vinkovci

2017–2020 Preddiplomski sveučilišni studij kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek

2020–2023 Diplomski sveučilišni studij kemije, smjer: istraživački, grane: analitička i anorganska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019 Smotra sveučilišta

2020 MasKEMbal

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. A. Cvitešić Kušan, S. Vignjević, I. Mikić, A. Gregorič, V. Gluščić, R. Godec, Ž. Zgorelec, S. Frka, *Variability of aerosol sources and atmospheric deposition processes to the area of Brijuni National Park, Croatia*, iCACGP-IGAC2022 11. – 15.09.2022. Manchester, UK.