

# Nastanak atmosferskih lebdećih čestica u urbanom okolišu

---

**Bikić, Antonija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:579017>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-31**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Antonija Bikić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, Rujan 2023.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

**Antonija Bikić**

**NASTANAK ATMOSFERSKIH LEBDEĆIH ČESTICA U  
URBANOM OKOLIŠU**

**DIPLOMSKI RAD**

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

**Komentor:** dr. sc. Kristijan Vidović

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

prof. dr. sc. Sanja Martinez

dr. sc. Kristijan Vidović

Zagreb, Rujan 2023.

*Ovaj rad izrađen je na Kemijskoga Institutu, Ljubljana, Slovenija te na Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska uz financijsku podršku Slovenske agencije za istraživanje (ARRS) program P1-0034 i Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) projekt IP-2018-01-1717 (MARRES).*



## **ZAHVALA**

*Prije svega, zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković i komentoru dr. sc. Kristijanu Vidoviću na stručnom vodstvu, konstruktivnim savjetima, riječima ohrabrenja i pomoći tijekom izrade ovog rada.*

*Također se zahvaljujem dr. sc. Ireni Ciglenečki-Jušić na podršci i pomoći s diskusijom.*

*Veliko hvala studentici Nuši Božič s kojom sam u ugodnoj i zabavnoj atmosferi provela potrebna mjerenja.*

*Hvala i Studentskoj sekciji Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa koji su mi bili velika podrška i motivacija u dosadašnjem studiranju.*

*Za kraj, želim iskazati veliku zahvalnost mojim roditeljima, sestri, baki, dečku i prijateljima koji su bili neprocjenjiva i neizostavna podrška tijekom studiranja i izrade mog diplomskog rada.*

## SAŽETAK

Atmosferski aerosoli definiraju se kao relativno stabilne suspenzije krutih ili tekućih čestica u plinu. Unatoč niskoj koncentraciji, njihov broj i masena koncentracija, raspodjela veličina, fizikalna svojstva i kemijski sastav vrlo su značajni. Formiranje novih čestica može značajno povećati koncentraciju kondenzacijskih jezgri oblaka u atmosferi u samo jednom danu, a na nekim mjestima dolazi do više od dvostrukog povećanja. Stoga je stvaranje novih čestica (NPF) ključno za naše razumijevanje globalne klime i trebalo bi ga uključiti u klimatske modele.

Uzorkovanje se provodilo u Ljubljani te ova lokacija predstavlja urbanu pozadinsku sredinu. Za uvid u brzine rasta čestica NPF-a provedeno je izravno uzorkovanje te izravno prikupljeni podaci su izanalizirani već postojećim algoritmima i matematičkim pristupima na instrumentima: Spektrometar za brojanje submikronskih čestica (SMPS, engl. Scanning mobility particle sizer) i etalometar (AEE33). Za neizravno uzorkovanje koristio se kaskadni impaktor (engl. Berner impactor) i PM<sub>2.5</sub> uzorkivač (engl. PM sampler). Kemijska analiza uključivala je različite kromatografske metode (ionsku kromatografiju, tekućinsku kromatografiju visoke učinkovitosti s UV/VIS ili MS detekcijom i plinsku kromatografiju s MS detekcijom), SEM-EDS analizu i elektroanalitičke pristupe. Posebna pozornost posvećena je površinski aktivnim tvarima (SAS) i njihovoj ulozi u urbanim NPF, te identifikaciji, fizikalnoj i kemijskoj karakterizaciji 6 karakterističnih dana s različitim događajima. Analiza je ukazala na ključnu ulogu SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC, O<sub>3</sub> u procesu formiranja čestica. Iako je uloga SO<sub>2</sub> značajna, analize čestica su istaknule da su ugljik, kisik i dušik prevladavali u najmanjim česticama (s promjerom do 30 nm), ističući ključnu ulogu dušikovih spojeva i VOC-a za navedene dane.

**Ključne riječi:** Nove atmosferske čestice(NPF), Atmosferski aerosoli, kondenzacijske jezgre oblaka(CCN), urbana sredina

## ABSTRACT

Atmospheric aerosols are defined as relatively stable suspensions of solid or liquid particles in a gas. Despite their low concentration, both in terms of number and mass, as well as their size distribution, physical properties, and chemical composition, they play a significant role in atmospheric processes. The formation of new particles can significantly increase the concentration of CCN in the atmosphere in as little as a day, with some locations experiencing more than a twofold increase. Therefore, new particle formation (NPF) is crucial to our understanding of global climate and should be incorporated into climate models.

A systematic study was conducted at the urban site of Ljubljana using physical and chemical measurements (offline and online) to gain a better understanding of urban NPF. For insight into NPF physical growth rates a setup of online instrumentation was used; Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) and Aethalometer (AEE33). The offline setup consisting of a cascade impactor and PM sampler was used for the chemical characterization of the nucleation mode particles. The chemical analysis included different chromatographic methods (ionic chromatography, High-performance liquid chromatography with UV/VIS or MS detection, and gas chromatography with MS detection), SEM-EDS analysis and electroanalytical approaches. Special attention was given to surface-active substances (SAS) and their role in urban NPF and identification, physical and chemical characterization of 6 characteristic days with different events. The analysis indicated the key role of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC, O<sub>3</sub> in the process of particle formation. Although the role of SO<sub>2</sub> is significant, particle analyzes pointed out that carbon, oxygen and nitrogen predominated in the smallest particles (up to 30 nm in diameter), highlighting the key role of nitrogen compounds and VOCs for the given days.

**Keywords:** New particle formation (NPF), Atmospheric aerosols, cloud condensation nuclei (CCN), molecular clusters, urban sites

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Atmosfera .....	3
2.2. Atmosferske lebdeće čestice .....	5
2.2.1. Porijeklo lebdećih čestica.....	7
2.3. Sastav lebdećih čestica .....	9
2.3.1. Elementarni ugljik (EC) ili crni ugljik (BC) .....	11
2.3.2. Organski ugljik (OC) .....	11
2.3.3. Topljivi organski ugljik u vodi (WSOC).....	11
2.3.4. Površinski aktivne tvari (PAT).....	13
2.4. Nastanak novih atmosferskih lebdećih čestica (NPF).....	15
2.4.1. Dani s događajima nastajanja čestica (engl.event days) .....	16
2.4.2. „Tiho nastajanje lebdećih čestica“ u atmosferi.....	19
2.4.3. Karakteristične veličine za analizu dana s događajima nastajanja čestica (engl.event days) .....	19
2.4.4. Brzina stvaranja čestica .....	20
2.4.5. Ukupna brzina rasta .....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. Uzorkovanje lebdećih čestica .....	26
3.1.1. Uvjeti uzorkovanja.....	26
3.1.2. Metoda uzorkovanja.....	26
3.2. Metode i analize .....	28
3.2.1. Obrada uzoraka.....	28
3.2.2. Analiza uzoraka .....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	34

4.1. Identifikacija i karakterizacija NPF događaja u urbanome okolišu .....	34
4.1.1. Događaji nastanka novih atmosferskih čestica u Ljubljani .....	43
4.2. Fizikalna karakterizacija odabranih NPF događaja.....	46
4.3. Kemijska karakterizacija odabranih dana.....	50
4.3.1. Karakterizacija ionskog sastava.....	50
4.3.2. Karakterizacija elementnog sastava odabranih dana .....	52
4.3.3. Karakterizacija hidrofobnosti/hidrofilnosti .....	54
4.3.4. Morfologija i karakterizacija kemijskog sastava SEM-EDS analizom.....	56
5. ZAKLJUČAK .....	58
6. LITERATURA .....	60
7. POPIS KRATICA.....	68
8. PRILOZI .....	69

# 1. UVOD

Atmosferske lebdeće čestice sastoje se od raspršenih čvrstih ili tekućih čestica u zraku i prisutni su u Zemljinoj atmosferi. Ove čestice značajno utječu na kvalitetu života na brojne načine. Tako u urbanim područjima, postoji značajna korelacija između onečišćenja zraka i preuranjene smrtnosti ljudi. Svake godine, onečišćenje zraka uzrokuje otprilike 400.000 preuranjenih smrti te troškove povezane sa zdravljem u visini od nekoliko stotina milijardi eura. [1]. Na globalnoj razini, vjeruje se da atmosferske čestice pridonose obrascima klimatskih promjena, posebno u troposferi. Razumijevanje složenog odnosa između kvalitete zraka i klime zahtijeva temeljito poznavanje atmosferskih lebdećih čestica, uključujući njihovu koncentraciju, distribuciju i kemijski sastav, kao i duboko razumijevanje nelinearnih procesa koji upravljaju njihovom dinamikom. Osim toga, potrebno je dublje razumijevanje načina na koji lebdeće čestice ulaze u atmosferu i prolaze kroz transformacije prije nego što budu uklonjene suhim ili mokrim taloženjem. [2, 3, 4]

Općeprihvaćeno je da je proces stvaranja novih čestica (NPF, engl. New Particle Formation) iz plinske faze i njihov naknadni rast ključan u atmosferi. NPF uključuje stvaranje i rast molekularnih klastera koji rastu najprije do nekoliko nm u promjeru, a zatim do nukleacijskog i Aitkenovog moda čestica u rasponu veličina do 100 nm. U trenutku kada novo nastale čestice dosegnu promjer od 100 nm postaju klimatski i optički relevantne te se mogu ponašati kao jezgre kondenzacije oblaka (CCN, engl. Clod Condensation Nuclei). Mehanizmi stvaranja i rasta u procesima NPF-a su složeni, pa stoga njihovi temeljni mehanizmi ostaju nepotpuno razumljivi. [5, 6] Studije modeliranja i parametrizacije na velikim prostornim skalama sugeriraju da je NPF glavni izvor ukupne koncentracije broja čestica i značajno doprinosi proračunu CCN-a u globalnoj troposferi, što utječe na formiranje oblaka i globalni radijacijski proračun. Kroz stvaranje novih lebdećih čestica te njihovih daljnjih pretvorbi, atmosferski NPF i procesi pretvorbe plina u čestice mijenjaju brojčanu koncentraciju, raspodjelu čestica po veličini, kemijski sastav i masenu ravnotežu populacije lebdećih čestica u atmosferi. [7] Ova bliska veza između NPF-a, pretvorbe plina u čestice, kvalitete zraka i klime ističe značajan utjecaj koji lebdeće čestice mogu imati na okoliš. Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća diljem svijeta bilježe se procesi nukleacije, formiranja i rasta lebdećih čestica nanometarske veličine. Primijećeni su iznenadni porasti novoformiranih čestica s promjerima u rasponu od približno 1 nm do 3 nm u različitim područjima, uključujući slobodnu troposferu, morski granični sloj, priobalna područja, u blizini isparavajućih oblaka na Arktiku, urbana područja, dimni plinovi i borealne šume. Ova zapažanja ističu sveprisutnu prirodu nukleacije i rasta

čestica u različitim okruženjima. Glavna pokretačka sila iza ovog fenomena su regionalni dani s događajima nastajanja čestica (engl. event days) koji se uglavnom događaju tijekom dana, kad je sunčana radijacija u svome maksimumu i obično traju nekoliko sati. U kontinentalnoj atmosferi takvi događaji poznati su kao dani s događajima nastajanja čestica (regionalni događaji) i mogu se pojaviti od nekoliko posto do 90% svih dana. Tipična frekvencija (regionalnih) događaja kreće se između 10% do 40% (urbano područje). Brzina formiranja lebdećih čestica unutar regionalnih događaja kreću se od  $0,01$  do  $10 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , a neka urbana područja doživljavaju stope i do  $100 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Zabilježene brzine rasta tih čestica kreću se u rasponu od  $1$  do  $10 \text{ nm h}^{-1}$ , ali u zagađenim područjima brzine rasta mogu premašiti  $10 \text{ nm h}^{-1}$ . Osim regionalnih događaja, mogu se dogoditi i subregionalni ili lokalni događaji. Dimni plinovi iz termoelektrana na ugljen bili su jedno od prvih mjesta u atmosferi gdje su opaženi obilni lokalni događaji. Brzine formiranja lebdećih čestica u tim dimnim plinovima bile su veće od  $1000 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . [8, 6] Pored gore navedenih dana s događajima u zadnjih nekoliko godina primijećeni su učestali događaji u urbanim okolišima [8], koje imaju nešto drugačije karakteristike od regionalnih događaja. Iako je dobro poznato da se procesi nastanka novih lebdećih čestica učestalije događaju u relativno čistim okolišima [9], u literaturi postoji sve više i više dokaza kako lebdeće čestice mogu nastati i u jako zagađenim sredinama, te se takvi događaji nazivaju „tiho nastajanje lebdećih čestica“ (engl. „Quiet NPF“) [10]. Takvi rezultati se kose s teoretskim proračunima, koji su pokazali da se NPF ne može dogoditi u zagađenim okolišima. Rezultati da se NPF može dogoditi i u izrazito nepovoljnim uvjetima za rastuću populaciju molekularnih klastera otvara nekoliko bitnih pitanja: i) da li je nastanak novih lebdećih čestica učestaliji nego što se vjerovalo?, ii) koliko takvo „tiho nastajanje lebdećih čestica“ može doprinijeti ukupnoj brojevanoj koncentraciji čestica u atmosferi? i iii) da li postoje kemijske karakteristike takvih događaja?.

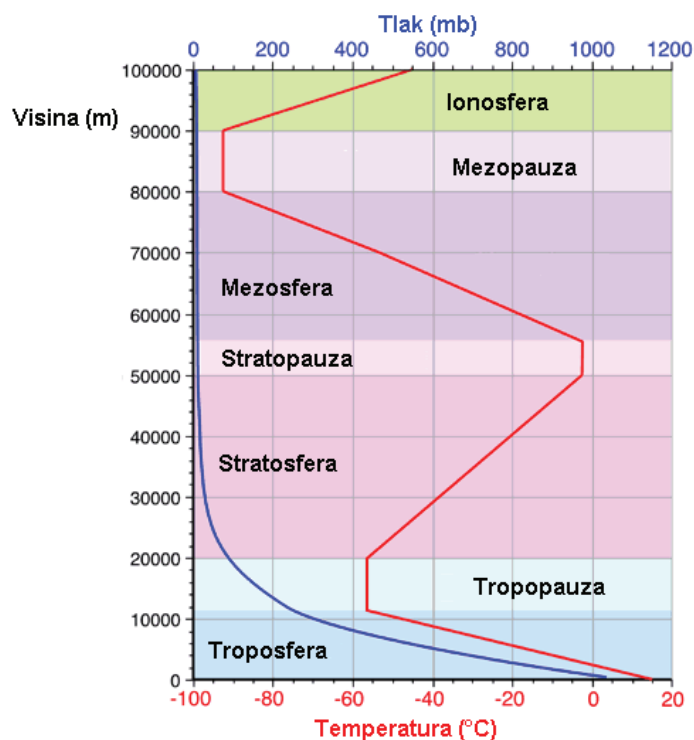
Ovaj rad je izrađen u svrhu utvrđivanja ključnih komponenata koje su odgovorne za nukleaciju i rast čestica u urbanim sredinama. Ciljevi rada se mogu svrstati u nekoliko kategorija. Prva kategorija je identifikacija i karakterizacija NPF događaja u urbanome okolišu Ljubljane (Slovenija), druga kategorija je fizikalna karakterizacija novo nastalih čestica što podrazumijeva određivanje konstante brzine kondenzacije za određene plinove, brzinu formiranja lebdećih čestica od  $4 - 10 \text{ nm}$ , te brzinu rasta tijekom nastanka lebdećih čestica. Treća kategorija bi bila kemijska karakterizacija novo nastalih lebdećih čestica. Prema tome glavni cilj rada je povezivanje svih tih kategorija u svrhu identifikacije i razumijevanja mehanizma nastanka lebdećih čestica u urbanome okolišu.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Atmosfera

Atmosfera je plinoviti omotač koji okružuje zemlju i zadržana je gravitacijom. Atmosfera se prostire na 560 km iznad površine planete i obuhvaća nekoliko slojeva, a svaki sloj ima odgovarajuće toplinske, kemijske i fizikalne značajke. Kroz slojeve se bitno mijenjaju temperatura i tlak. S obzirom na udaljenost od površine Zemlje, te promjenu temperature u pojedinom sloju, razlikujemo: troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu te pripadajuće međuslojeve: tropopauzu, stratopauzu i mezopauzu (Slika 1).

Troposfera je najniži sloj gdje temperatura zraka u prosjeku opada  $6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  na 1 km. Ovo je najbitniji sloj za praćenje klimatskih promjene kao i nastanak oblaka. Tropopauza je jedan do dva kilometara široki prijelazni sloj u kojem se temperatura zraka gotovo ne mijenja, a nalazi se iznad troposfere. Iznad troposfere, na visinama sve do 50 km se nalazi stratosfera, sloj u kojem temperatura u prosjeku najprije lagano, a potom naglo raste te na svojem vrhu doseže vrijednosti kao pri tlu. Troposfera i stratosfera najznačajnije utječu na uvjete života na Zemlji. Između 50 km i 80 km se nalazi mezosfera, atmosferski sloj u kojem temperatura zraka s visinom opada te na vrhu sloja doseže vrijednosti od  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Iznad mezosfere se nalazi ionosfera u kojoj temperatura ponovno raste s visinom, a proteže se između 80 km i 500 km. [11]

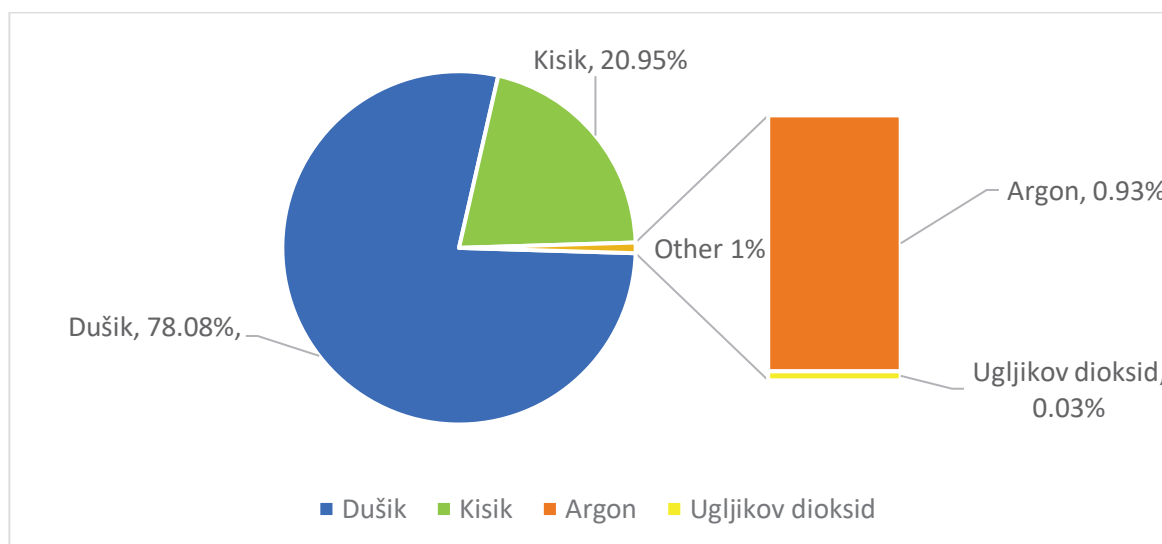


Slika 1. Slojevi atmosfere i promjene temperature i tlaka s visinom [12]



Prema kemijskom sastavu atmosferu dijelimo na dva dijela: homosfera i heterosfera. [11, 13] Homosfera, donji dio atmosfere koji se nalazi do visine 80 km, ima stalan sastav pojedinih plinova ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, Ne, He, Kr, i dr.) te vodene pare koja je uglavnom zastupljena u donjem dijelu atmosfere (troposfera) i njene koncentracije su visoko varijabilne. Masa atmosfere i sva vodena para se skoncentrirane u troposferi koja je najbitnija za procese koje se odnose na čovjeka.

U višim slojevima atmosfere (stratosfera) kojeg nazivamo heterosfera plinovi apsorbiraju UV zračenje te tako dolazi do njihove ionizacije odnosno događaju se promjene volumnih omjera. Zrak je sastavljen prvenstveno od plinovitog dušika (78%), kisika (21%), argona (0,9 %) te ostalih ( $CH_4$ , CO,  $CO_2$  i lebdeće čestice) čije su koncentracije ovisne o geološkoj vremenskoj skali biosfere, antroposferi te o unosu i otpuštanju materijala i otplinjavanju (Slika 2). [14]

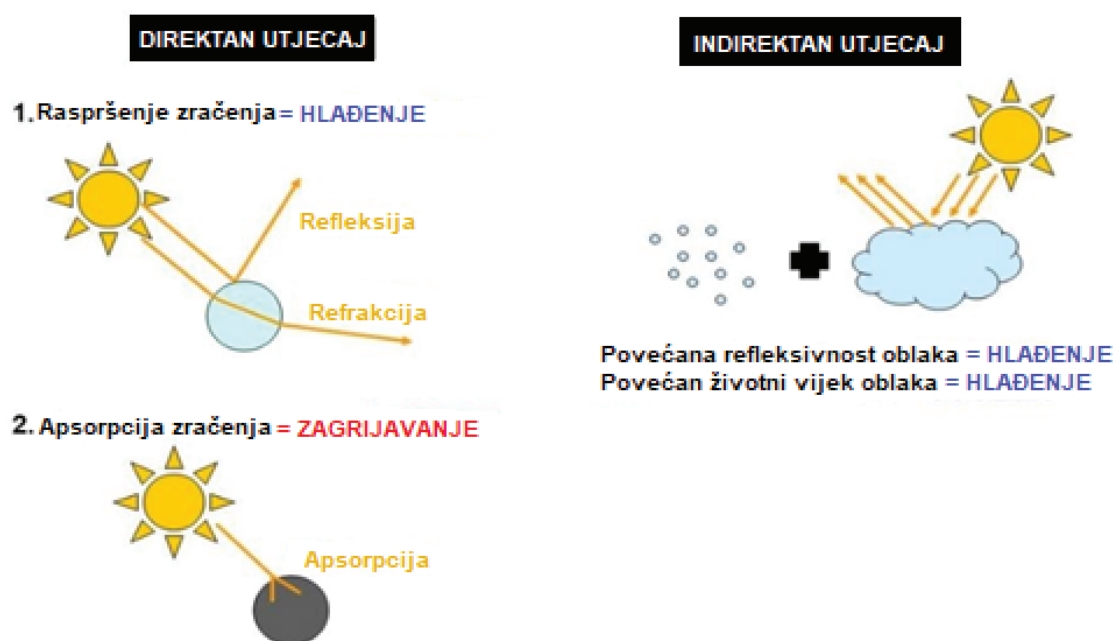


Slika 2. Sastav zraka

Osim spomenutih plinova u atmosferi se nalaze i lebdeće čestice (aerosoli). Lebdeće čestice su smjesa čestica u krutoj i tekućoj fazi raspršenih u atmosferi te mogu biti raznolikoga sastava. Iako su zastupljeni u relativno malom postotku u atmosferi imaju iznimno važnu ulogu. Bez lebdećih čestica ne bi bilo oblaka i kiše te bi klima bila potpuna drugačija nego što je. Stoga je fundamentalno znanje o fizikalnim i kemijskim svojstvima lebdećih čestica od iznimne važnosti za razumijevanje njihovoga utjecaja na globalne klimatske promjene i ljudsko zdravlje. Moguće ih je razlikovati se po porijeklu, veličini i kemijskom sastavu. [15]

## 2.2. Atmosferske lebdeće čestice

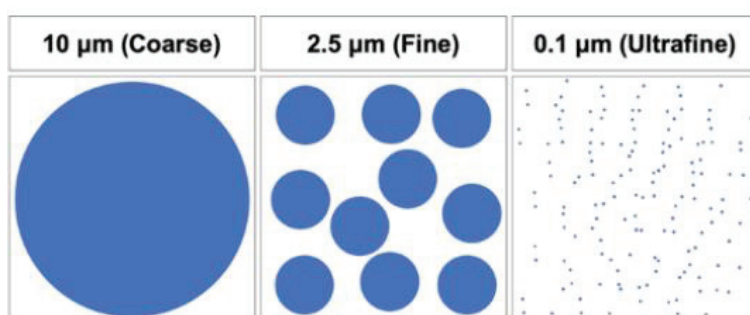
Iako je niska koncentracija lebdećih čestica, njihova brojnost i masena koncentracija, raspodjela veličina, fizikalna svojstva i kemijski sastav vrlo su značajni. Najvažniji faktor je veličina čestica te je povezana ne samo s izvorom čestica, već i s njihovim učincima na ljudsko zdravlje, vidljivost, klimu i kulturnu baštinu. Ovisno o različitim područjima, urbanim ili ruralnim, brojčana koncentracija atmosferskih lebdećih čestica može doseći vrijednosti od  $10^6$  –  $10^7$   $\text{cm}^{-3}$  i  $5$ – $100$   $\text{cm}^{-3}$ . Lebdeće čestice mogu imati učinke na ljudsko zdravlje gdje udisanjem prodiru u najdublje dijelove pluća. Stvaranje novih čestica utječe na klimu putem svojeg utjecaja na koncentraciju i svojstva lebdećih čestica. Lebdeće čestice mogu raspršivati i apsorbirati sunčevu svjetlost, što dovodi do promjena u ravnoteži energije Zemlje i utječe na regionalne i globalne obrasce klime. Lebdeće čestice također mogu djelovati kao jezgra kondenzacije oblaka, utječući na formiranje oblaka, njihovu trajnost i albedo (reflektivnost), što pak utječe na radijacijsku ravnotežu Zemlje. Lebdeće čestice također predstavljaju problem za kulturnu baštinu gdje doprinose onečišćenju, propadanju ili kemijskim reakcijama koje mogu utjecati na integritet građevina tijekom vremena (Slika 3).



Slika 3. Utjecaj lebdećih čestica na klimu

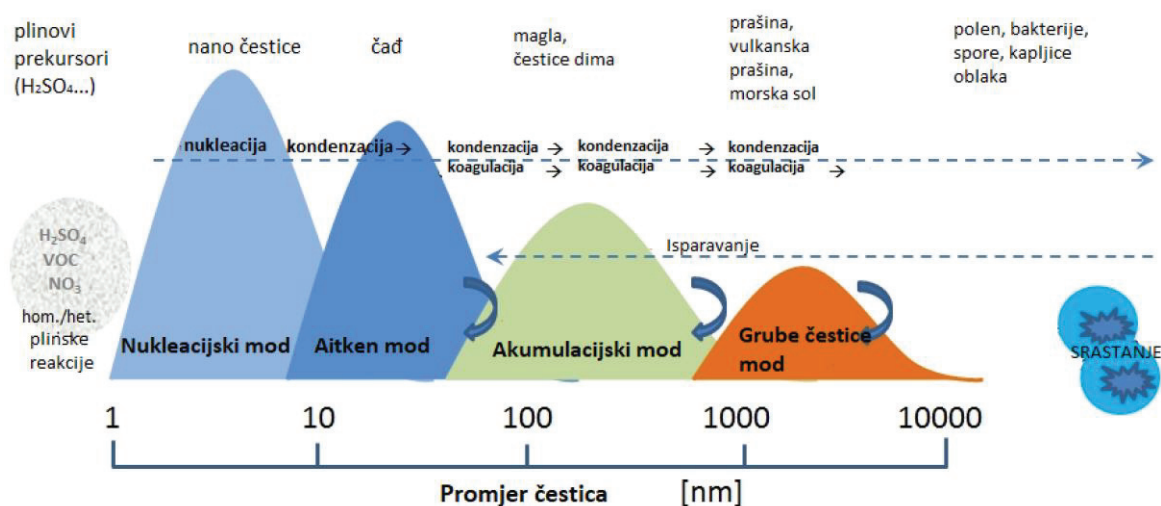
Promjer atmosferskih čestica ima raspon od četiri reda veličina, od nekoliko nanometara (nm) do stotine mikrometara ( $\mu\text{m}$ ). Lebdeće čestice se dijele na fine čestice, aerodinamičkog promjera manjeg od  $2,5$   $\mu\text{m}$  (PM  $2,5$ , engl. Particulate Matter) te krupne, aerodinamičkog promjera većeg od  $2,5$   $\mu\text{m}$ . Ovisno o veličini, različite čestice se uklanjaju iz atmosfere različitim mehanizmima, imaju različit kemijski sastav i optička svojstva (Slika 4). [14]

Ovisno o uvjetima mjerenja, promjer čestice se može definirati kao Stokesov promjer, optički promjer i aerodinamički promjer. Najčešće se koristi aerodinamički promjer koji predstavlja promjer kugle gustoće  $1 \text{ g/cm}^3$ , čija je konačna brzina pada u mirnom zraku jednaka konačnoj brzini pada stvarne čestice uz istu temperaturu, tlak i relativnu vlažnost.



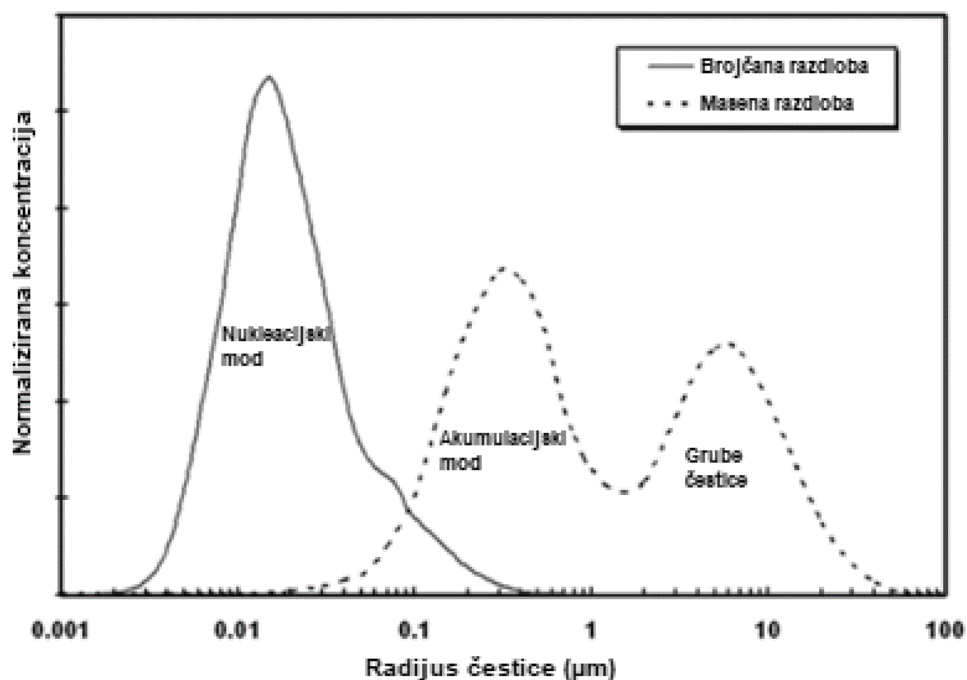
Slika 4. Prikaz lebdećih čestica s različitim promjerima [16]

Kako bi lebdeće čestice lakše klasificirali na osnovu njihovog promjera definirani su različiti modovi čestica (Slika 5.), gdje nukleacijski mod predstavlja skupinu čestica s promjerom do 10 nm, Aitken mode predstavlja čestice promjera od 10 do 100 nm, akumulacijski mod s promjerom od 0.1 do 1 μm te čestice s većim promjerom spadaju u grube čestice. Nukleacijske čestice nastaju kondenzacijom prezasićenih plinova. Aitken čestice nastaju iz nukleacijskog moda ili nepotpunim izgaranjem (npr. čađa), akumulacijske dalje nastaju iz Aitken moda ili intenzivnim mehaničkim procesima, te najzad grube čestice iz akumulacijskog moda odnosno predstavlja kombinaciju mineralne prašine, vulkanskog pepela i slično. Ovi modovi se preklapaju u raspodjeli veličina, jer se veličine čestica kontinuirano mijenjaju uslijed kondenzacije, koagulacije i fragmentacije.



Slika 5. Raspodjela atmosferskih lebdećih čestica po veličini [17]

Najveću vrijednost brojčane koncentracije imaju nukleacijski mod i Aitken mod, ali budući da su te čestice male nemaju značajnu masenu koncentraciju. [18] Grubi mod ima maksimum razdiobe mase ili volumena te se akumulacijskom modu pridružuje maksimum razdiobe površinske prekrivenosti (Slika 6). Akumulacijski mod je sveprisutan i najstabilniji, Grubi mod su najčešće skloni jakom variranju s promjenama zračnih masa i oni se djelomično mogu ukloniti oborinom.



*Slika 6. Prosječna raspodjela veličine čestica lebdećih čestica normalizirana brojem i masenom koncentracijom.*

### **2.2.1. Porijeklo lebdećih čestica**

Lebdeće čestice se mogu emitirati primarno iz različitih antropogenih ili prirodnih izvora ili mogu nastajati sekundarno različitim transformacijskim procesima ili pomoću NPF. Postoje različiti izvori ispuštanja različitih lebdećih čestica u atmosferu, uključujući industriju (tvornice cementa, azbesta, željezara), opskrba energijom (rafinerije, spalionice, termoelektrane) promet, poljoprivredne aktivnosti, upravljanje otpadom, domaćinstva, životinje a također su i prirodni izvori odgovorni za ispuštanje nekih lebdećih tvari.

Primarne lebdeće čestice predstavljaju smjesu čestica koje su direktno emitirane iz izvora. One mogu nastati prirodnim procesima kao što su različiti mehanički procesi stvaranja prašine, zapljuskivanjem mora (eng. buble busting), erupcijom vulkana, šumskim požarima ili antropogenim procesima kao što su poljoprivreda, industrijski procesi, gorenje drva i fosilnih goriva, tijekom izgradnje i rušenja građevina. [15] Čestice emitirane prirodnim procesima su većeg promjera (grube čestice), dok čestice prouzrokovane ljudskom aktivnošću se uglavnom

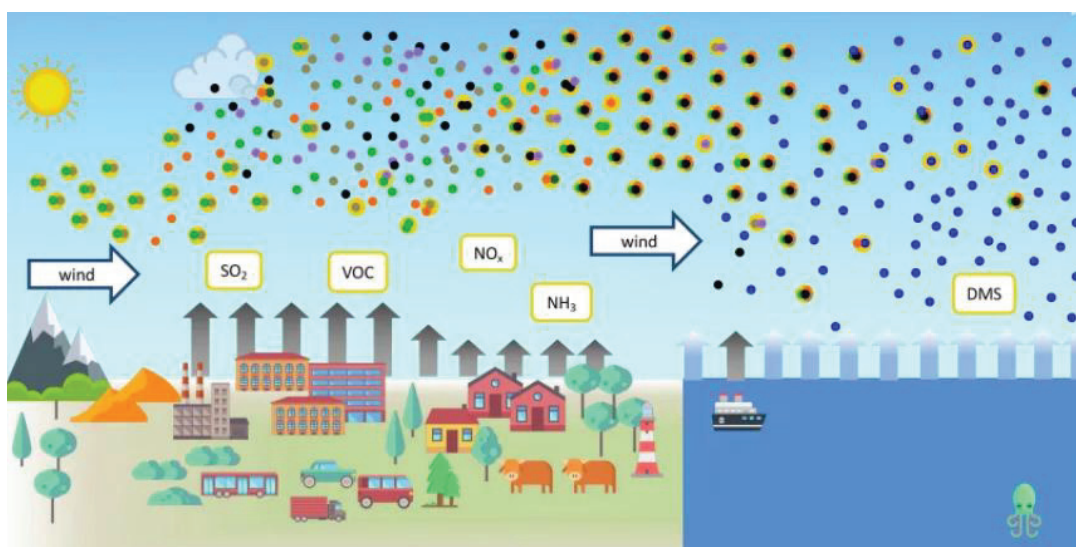
sastoje od čađe, što uključuje ugljik i poliacetilenski materijal, ali i anorganski pepeo, složene katrane i smole. Izgaranje biomase predstavlja značajan izvor čađe, organskog ugljika i prekursora ozona. [14]

Sekundarne lebdeće čestice nastaju u atmosferi kao posljedica različitih heterogenih, homogenih ili višefaznih reakcija koje mogu uključiti sve tri faze (vodenu, plinsku i krutu). Takve reakcije ponajviše doprinose stvaranju nisko hlapljivih spojeva koji mogu dalje sudjelovati u nastanku ili rastu već postojećih čestica. [19] Oksidacija sumpornog dioksida u sumpornu kiselinu ( $H_2SO_4$ ) može se odvijati u plinovitoj fazi (homogena reakcija), ali u većoj mjeri u vodenoj fazi u magli i oblacima (višefazne reakcije). Formirana  $H_2SO_4$  reagira sa slabom bazom kao što je amonijak ( $NH_3$ ) i proizvodi nove čestice nukleacijom. [20] Sekundarne čestice također mogu nastati putem reakcija različitih atmosferskih plinova na površini primarnih čestica. Na primjer, dušična kiselina može reagirati s česticama morske soli te reakcijom kiselinske dislokacije može nastati nova čestica natrijevog nitrata (heterogena reakcija). Čestice koje nastaju u atmosferi obično su manje od mikrometra. Veličina čestica ne utječe samo na njihov vijek trajanja, već i na njihova kemijska i fizikalna svojstva

Glavni procesi koji se odvijaju prilikom nastanka komponenata čestica su oksidacija, fotooksidacija, razgradnja, a najznačajnija je oksidacija. [19] Fotokemijskim reakcijama VOC (hlapljivi organski spojevi, eng. Volatile organic compounds) se dalje oksidira u topljivi ugljik u vodi (WSOC). [21] Mehanizmi stvaranja i nastanka novih čestica nisu u potpunosti razjašnjeni, no poznato je kako nastanak novih čestica direktno ovisi o sastavu atmosfere, meteorološkim uvjetima, kao i utjecajem učinaka iona, električnih naboja te raspodjele plin-čestica. Oksidacija organskih tvari u atmosferi pomoću oksidanasa kao što su ozon, radikali dušikovih oksida i hidroksidnih radikala doprinose stvaranju teško hlapivih spojeva (LVOC engl. Low volatile organic compounds) koje mogu sudjelovati u procesima nukleacije i rasta novih lebdećih čestica. [22, 19]

### 2.3. Sastav lebdećih čestica

Kemijski sastav čestica još je jedan kriterij klasifikacije atmosferskih lebdećih čestica. Kemijski sastav utječe na svojstva aerosola kao što su učinci zračenja, higroskopski rast, reaktivnost, sposobnost stvaranja kapljica oblaka što sve posljedično ima učinke na okoliš i klimatske promjene. [23] Ovdje dalje razlikujemo čestice lebdećih čestica topljive u vodi (na bazi amonijevih ili sulfatnih spojeva, natrijevog klorida, složenih organskih kiselina) i netopive čestice, npr. mineralnu prašinu, kao što je saharska prašina ili materijal zemljine kore, te čestice vulkanskog pepela i antropogene čađe. Općenito je teško odrediti sastav lebdećih čestica i ne postoji nijedna analitička metoda koja može detektirati sve prisutne elemente. Sastav značajno ovisi o veličini čestica, godišnjem dobu, meteorološkim parametrima, starosti čestica, mjestu uzorkovanja, vrsti i svojstvima izvora.



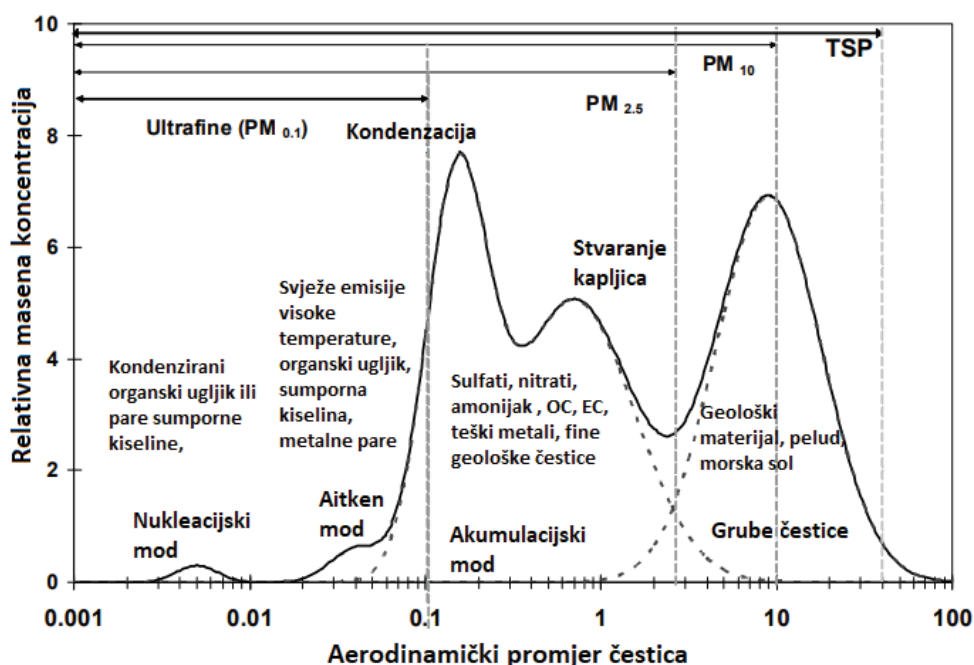
Slika 7. Sastav lebdećih čestica ovisno o različitim sredinama

Poznato je da su u lebdećim česticama sveprisutni sulfati, nitrati, amonijevi ioni, organske tvari, ugljične čestice. Ugljične atmosferske lebdeće čestice se sastoje od elementarnog ugljika (EC) i organskog ugljika (OC). Elementarni ugljik se još zove i crni ugljik i u atmosferu dolazi izgaranjem. [24] Smjesa EC i OC se često zove čađa. Međutim u čađi se nalaze i drugi elementi poput kisika, dušika i vodike ugrađenog u grafitnu strukturu.

Uz to je moguće odrediti određene elemente koji su ključni za određene izvore. Tako na primjer u urbanim sredinama, cestovni promet u stalnom je porastu, a važan je izvor čestičnih tvari. Očekivani elementi koji nastaju iz prometa su Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Ca, Fe, Mn, As, V, Ti. Čestice se emitiraju direktno u atmosferu kao rezultat nepotpunog sagorijevanja fosilnih goriva ili abrazivnih procesa vezanih za dijelove automobila (trošenje kočnica ili guma). [25]



Mjerenjima je dokazano da je u manjim frakcijama značajniji udio više oksidiranih organskih tvari te porastom promjera čestice su sve manje oksidirane. Na osnovu tih saznanja te drugih mjerenja dokazano je da kemijski sastav nije jednak među različitim frakcijama. Ultrafine čestice (nukleacijski i Aitken mod) su nastale homogenom nukleacijom te sadrže sekundarne spojeve kao što su sulfati i organska tvar. Akumulacijski mod sadrži elemente poput ugljika, elemenata u tragovima, sulfata, nitrata i polarnih organskih tvari. Čestice promjera iznad 2,5  $\mu\text{m}$  (grube čestice) sadrže elemente iz tla i morske soli (Slika 8). Kad se uspoređuju čestice nukleacijskog moda i Aitkenovog moda, glavni utjecaj na njihov različiti sastav predstavlja sposobnost kondenzacije plinova, koja ovisi o površini čestica. Što znači da kako promjer čestica raste organski spojevi s višim tlakom zasićene pare se mogu lakše kondenzirati na njih. Taj efekt se naziva Kelvinov efekt. [14]



Slika 8. Prikaz sastava lebdećih čestica po modovima

Organski aerosoli se mogu klasificirati kao primarni ili sekundarni. Primarni organski aerosoli (POA) se izravno emitiraju u kondenziranoj fazi ili polu hlapljive pare pri atmosferskim uvjetima. U primarne spadaju OC i EC. U primarnim organskim lebdećim česticama organska tvar je manje oksidirana, dok je među sekundarnim složenija i sadrži različite oksidirane tvari poput kiseline, alkohola, aldehida, ketona, estera, itd. Sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), dušikovi oksidi (smjesa dušikovog monoksida i dušikovog dioksida,  $\text{NO}_x$ ) i VOC su glavni plinoviti prekursori koji formiraju sekundarne organske aerosoli (SOA). Različiti spojevi kao što su amonijeve soli, nitrati ili fosfati nastaju od prekursora, najčešće fotokatalitičkim reakcijama u zraku.

### 2.3.1. *Elementarni ugljik (EC) ili crni ugljik (BC)*

Crni ugljik (BC) ima kemijsku strukturu sličnu grafitu i predstavlja primarno onečišćujuću tvar. Ima veliku specifičnu površinu, nehlapljiv je, inertan i netopljiv u otapalima. U odnosu na organski ugljik zauzima manji dio u masenoj koncentraciji frakcija. BC apsorbira u cijelom spektru jer je crne boje. Naziva se još i čađom, odnosno elementarnim ugljikom (EC), termin se koristi za mjerenje ugljika termičkim analitičkim metodama, dok se BC odnosi na optička mjerenja. [26] Crni ugljik ima životni vijek od nekoliko dana do nekoliko tjedana. Tijekom ovog relativno kratkog životnog vijeka ima značajan direktan i indirektan utjecaj na klimu, poljoprivredu i zdravlje ljudi. Dodatan problem predstavljaju čestice BC koje se talože na ledu i snijegu te direktno smanjuju sposobnost reflektiranja sunčeve svjetlosti, zagrijevaju površinu i dolazi do topljenja leda te u konačnici do rasta nivoa mora. [27] BC se prema veličini čestica, porijeklu i temperaturi može podijeliti u dvije kategorije: BC koji potječe iz ugljena i iz čađe. Čestice koje potječu iz ugljena su veće čestice te su nastale sagorijevanjem na nižim temperaturama (nepotpuno sagorijevanje). Najveći udio BC potječe iz prometa točnije iz dizelskih motora. [28]

### 2.3.2. *Organski ugljik (OC)*

Organski ugljik predstavlja sav ugljik vezan u spojevima koji u strukturi sadrže druge kemijske elemente poput: kisika, vodika i dušika. Stoga se podrazumijeva da organski ugljik čini samo jednu od frakcija složene organske tvari koja sadržava stotine organskih spojeva različitih hlapivosti. To je jedan od razloga zbog kojeg još uvijek koncentracije, sastav i mehanizmi nastajanja organskih čestica nisu potpuno razjašnjeni, osobito u odnosu na druge komponente čestica, kao npr. sulfate i nitrate. Spojevi čija su svojstva poznata i dostupna u bazama podataka mogu se zasebno analizirati. VOC predstavljaju spojeve s ugljikom (osim CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MC, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) koji sudjeluju u fotokemijskim reakcijama u atmosferi, te se ubrajaju u skupinu sporednih stakleničkih plinova. Lako isparavaju već pri normalnim atmosferskim uvjetima zbog svoje strukture te obuhvaćaju spojeve poput izoprena i monoterpena, alkana, alkena i karbonila, alkohola, estera, etera, kiselina te aromatske spojeve i policikličke aromatske ugljikovodike. Iz antropogenih izvora VOC nastaju kao produkti nepotpunog sagorijevanja goriva, što uključuje i spaljivanje biomase. Prirodni izvori su more i slatke vode, tla i sedimenti, mikrobiološka razgradnja organskog materijala, a najznačajniji izvor emisije je vegetacija i šume koji emitira izoprene, terpena te oksidirane oblike hlapljivih organskih spojeva. [29] [30] Određenim spojevima, poput aldehida, aromatskih spojeva, policikličkih aromatskih ugljikovodika, alkohola i ketona, koji pripadaju skupini VOC-a, pripisuju se kancerogena i toksična svojstva. Topljivi organski ugljik u vodi (WSOC)



Organske tvari u lebdećim česticama čine od 10 do 70% mase. Organski ugljik se klasificira u dvije kategorije: organski ugljik topljiv u vodi (WSOC, engl. Water soluble organic carbon) i organski ugljik netopljiv u vodi (WIOC, engl. Water insoluble organic carbon). [31]

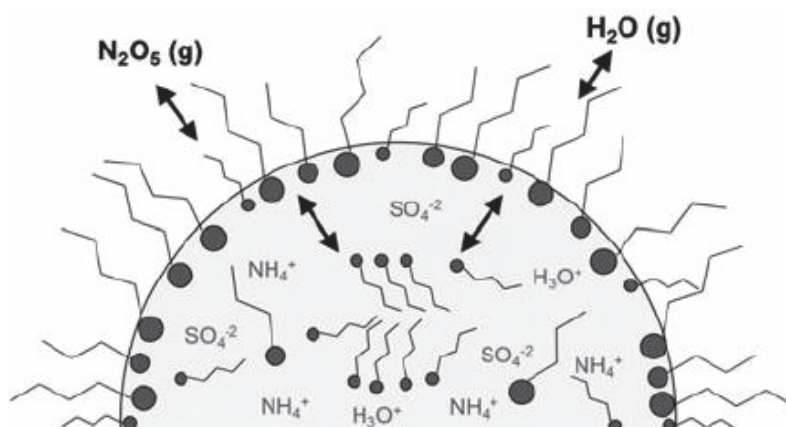
WSOC čini 20-70% organskog ugljika, a zanimljiv je jer može utjecati na higroskopnost lebdećih čestica što direktno povećava šanse za čestice da budu jezgre kondenzacije oblaka, te tako direktno utječu na klimatske promjene odnosno utječe na ravnotežu atmosferskog zračenja i na hidrološki ciklus. Kapljice oblaka učinkovito reflektiraju solarnu radijaciju i mala promjena u njihovim svojstvima može značajno utjecati na količinu solarne radijacije na Zemlji te tako i na klimu. Izvori WSOC-a mogu biti iz primarnih izvora kao što je gorenje biomase, no važniji su sekundarni izvori gdje WSOC nastaje oksidacijom hlapljivih organskih spojeva. [32]

WSOC se sastoji od oksidiranih spojeva koji sadrže funkcionalne skupine kao što su COOH, COH, C=O, COC, CONO<sub>2</sub>, CNO<sub>2</sub> i CNH<sub>2</sub> te se već prema skupinama može zaključiti da WSOC predstavlja smjesu neutralnih, lužnatih i kiselih polarnih spojeva. WSOC se može podijeliti na umjereno hidrofilnu frakciju i jako hidrofilnu frakciju. [14] Ove frakcije usko su povezane s duljinom ugljikovog lanca i brojem funkcionalnih grupa u molekuli. Umjereno hidrofilna frakcija WSOC-a uglavnom se sastoji od tvari sličnih humusu (HULIS), koje su nerazdvojena mješavina policikličkih prstenastih struktura sa supstituiranim hidroksilnim, karboksilnim, karbonilnim, metoksi i esterskim skupinama. Osim toga, neke manje molekule s dobro definiranim strukturama, kao što su ftalna kiselina i suberinska kiselina, također mogu činiti manji dio umjereno hidrofilne frakcije WSOC. Jako hidrofilna frakcija uglavnom se sastoji od organskih kiselina niske molekularne težine (kao što su oksalna kiselina, jantarna kiselina i jabučna kiselina) i šećere (kao što su levoglukozan, ksiloza i saharoza) [33]

### 2.3.3. Površinski aktivne tvari (PAT)

Dio lebdećih čestica ključan za površinsku aktivnost su organski spojevi koji su topljivi u vodi. [34] Površinski aktivne tvari (PAT), identificirane u okolišu rezultat su ljudske aktivnosti i prirodnih procesa. Određene PAT su emitirane u atmosferu iz primarnih izvora kao što su biomolekule u površinskom mikrosloju mora ili iz prženja ulja. Ostale vrste nastaju kroz sekundarne reakcije u atmosferi. Reakcije mogu biti heterogene gdje reakcijom plinova nastaju nisko hlapljivi, slabo topljivi spojevi koji se adsorbiraju na česticu lebdećih čestica ili se može odvijati u čvrstoj fazi gdje imamo homogenu reakciju.

PAT mogu biti anionske i kationske vrste ili vrste koje nisu ioni. [35] PAT predstavljaju smjesu organskih tvari koje imaju amfipatsku strukturu jer mogu sadržati hidrofobni i hidrofilni kraj te zahvaljujući tom svojstvu doprinose smanjenju površinske napetosti kad su adsorbirani na granici faza. Među hidrofilne grupe spadaju: fosfatna ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), amino ( $-\text{NH}_2$ ), sulfatna ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), karboksilna ( $-\text{COOH}$ ), esterska ( $-\text{COO}^-$ ) itd. Hidrofobne skupine imaju nepolarni karakter te tu spadaju aromatskih ili alifatski dijelovi molekula. Stoga se ovakve molekule svojim hidrofilnim dijelom orijentiraju prema vodi, dok hidrofobnim izbjegavaju kontakt s vodom što uzrokuje njihovo akumuliranje na granicama faza. [36]



Slika 9. Prikaz površinski aktivne tvari [37]

Među njima spadaju tvari slične humusu (HULIS), proteini te karboksilne kiseline i dikiseline niže molekulske mase. pH atmosferskih lebdećih čestica može se kretati od 0 do 8, raspon koji uključuje  $\text{pK}_a$  većine prirodnih organskih kiselina. [37] Posebno su masne kiseline prepoznate kao stvaraoci površinskih filmova te polikarboksilnih kiselina koje imaju vrlo izraženo svojstvo površinske aktivnosti, četiri puta jače od mono- i di- karboksilnih kiselina. [34] Tvari slične humusu te njihove komponente huminska kiselina (HA) i fulvinska kiselina (FA), su sveprisutne u vodenim i kopnenim sustavima te nastaju oksidativnom razgradnjom biljnih i

životinjskih vrsta. Zahvaljujući svojstvima humusnih materijala koja su slična deterdžentima njihova aktivnost s hidrofobnim organskim tvarima vodi stabilizaciji.

Već male koncentracije PAT u lebdećim česticama imaju značajan utjecaj na fizikalna i kemijska svojstva. PAT koji mijenjaju optička svojstva lebdećih čestica će utjecati na raspršenje svjetlosti i apsorpciju što ima za posljedicu mijenjanje utjecaja zračenja na klimu. Oni koji mijenjaju higroskopna svojstva ili će upijanje vode utjecati na sposobnost čestica da prerastu u kapljice oblaka, također mijenjajući utjecaj zračenja. Na isti način će se ponašati lebdeće čestice koji utječu na adsorpciju leda na površini čestica. Osim toga potiču reakciju s reaktivnim plinovima u atmosferi kao što su ozon i hidroksilni radikal. [35]

PAT se adsorpcijom akumuliraju na graničnim površinama kao što su voda/zrak, kruta čestica/voda pri čemu se javljaju hidrofilne, elektrostatske, hidrostaske, hidratacijske i hidrofobne interakcije. Hidrofilne interakcije se ostvaruju između karakterističnih polarnih skupina kao što su: hidroksilna, amino, karbonilna, karboksilna skupna, kao i o ionskim grupama koje određuju elektrostatsku hidrataciju. Hidrofobne i elektrostatske (ionske) interakcije imaju važnu ulogu u ponašanju otopljenih tvari na međupovršini zrak/voda, kruta čestica/voda. Adsorpcijom PAT dolazi do modificiranja površine. [36] [38]

Utjecaj PAT u stvaranju novih atmosferskih čestica i oblaka nije u potpunosti istražen te je bitno istraživanje njihovih svojstava kako bi se mogao procijeniti njihov indirektan utjecaj na klimatske promjene, kao i predviđanje buduće klime. Prikladna metoda za određivanje PAT je metoda fazno osjetljive voltametrije izmjenične struje na živinoj elektrodi. Iako se o ulozi PAT u stvaranju jezgre kondenzacije oblaka puno toga napravilo u posljednjem desetljeću, njihova uloga u stvaranju novih lebdećih čestica je relativno nepoznata.

## 2.4. Nastanak novih atmosferskih lebdećih čestica (NPF)

Posljednjeg desetljeća mjerenja su provedena u različitim tipovima okoliša te je dokazano da u svakom dijelu Zemlje dolazi do formiranja atmosferskih čestica. Istraživanja su provedena u subarktičkim predjelima, tajgama, urbanim sredinama, priobalnim područjima, šumama itd. Na svim područjima je primijećen nastanak čestica te njihov daljnji rast uz specifične uvjete. [39]

Mehanizmi stvaranja i rasta novih čestica u atmosferi nisu potpuno razjašnjeni i kvantificirani. Međutim, poznato je kako stvaranje novih čestica ovisi o sastavu atmosfere i meteorološkim uvjetima, a može biti pod utjecajem učinaka iona i električnih naboja te raspodjele plinova-čestica kao i heterogenih ili višefaznih reakcija. Izraz „heterogena reakcija“ općenito se odnosi na reakcije plinova na površini čestica, dok se pojam „višefazna reakcija“ odnosi na reakcije koje se događaju između dvije faze pri čemu je jedna faza unutar druge.

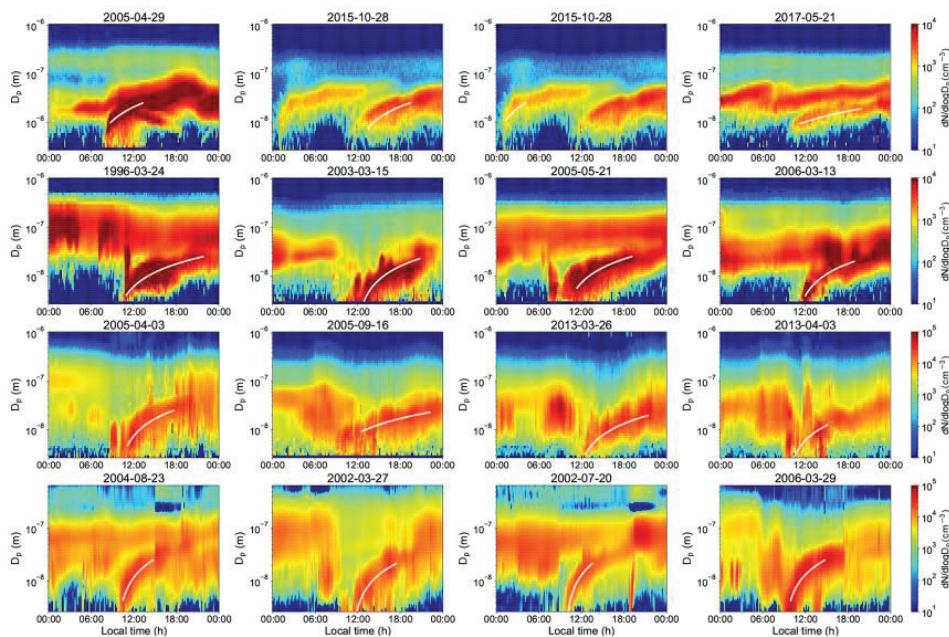
Nastanak novih atmosferskih lebdećih čestica (NPF, engl. New Particle Formation) uključuje stvaranje molekularnih klastera te njihov daljnji rast. Prema dosadašnjih saznanjima pretpostavlja se da je nastanak atmosferskih čestica potaknut fotolitičkim reakcijama u plinovitom stanju, te da su sulfatna kiselina i ekstremno niskohlapivi organski spojevi (ELVOC) ključne za stvaranje klastera. Međutim prije formiranja novih čestica s promjerom većim od 3 nm, klasteri koji sadrže sulfatnu kiselinu trebaju biti stabilizirani drugim plinovima kao što su amini, amonijak, ELVOC-om. Kada su klasteri načinjeni od ELVOC-a tada ioni potiču njihov rast, te su potrebni i drugi plinovi kako bi nastala čestica veličine 3 nm. Nanoklasteri trebaju čestice koje će ih aktivirati te potaknuti dodatno vezanje drugih plinova. Doprinos klaster stabilizirajućih agensa direktno ovisi o njihovoj atmosferskoj koncentraciji. Ioni su uvijek prisutni u atmosferi te oni zasigurno daju svoj doprinos. [40]

### 2.4.1. *Dani s događajima nastajanja čestica (engl. event days)*

Fenomen nastanka novih atmosferskih čestica (NPF) se može podijeliti na dvije glavne kategorije: regionalni i subregionalni NPF događaj. Regionalni NPF događaj događa se na udaljenostima od nekoliko desetaka do nekoliko stotina kilometara, s varijabilnim intenzitetom u vremenu i prostoru. Zbog velikog prostornog obuhvaćanja regionalnog NPF događaja, kontinuirana mjerenja na fiksnim lokacijama unutar područja NPF mogu pružiti vrijedne informacije o vremenu, intenzitetu, trajanju i učestalosti NPF događaja, kao i o formiranju i rastu čestica tijekom tih događaja. S druge strane, subregionalni NPF ima manji prostorni opseg. Mjerenja u atmosferi obično pružaju ograničene informacije o vremenu i intenzitetu subregionalne NPF.

NPF se uglavnom događa tijekom dnevnih sati, a izvješća o noćnom NPF su rijetka. Regionalni NPF događaji obično traju nekoliko sati, a tipično se ne primjećuje više od jednog NPF događaja dnevno, pa je prikladan način izražavanja učestalosti događaja izračunavanje udjela dana s NPF događajem. Učestalost događaja nije dobro definirana za subregionalni NPF, jer mjerenja provedena na fiksnim lokacijama obično zahvaćaju slučajan podskup regionalnog NPF događaja. Neke lokacije su izvijestile o smanjenju učestalosti NPF događaja tijekom vremena, što se poklapalo sa smanjenjem koncentracije atmosferskog SO<sub>2</sub>.

Za proučavanje NPF događaja potrebno je prije svega odrediti na koji dan se pojavljuje taj trend rasta čestica. Takav dan se naziva dan s događajima nastajanja čestica odnosno NPF događaj. U praksi se identifikacija NPF događaja izvodi vizualno iz normalizirane brojčane koncentracije čestica. Normalizacija nam omogućava vizualizaciju karakterističnog banana prikaza za NPF događaje (Slika 10). [8] Ti konturni „banana dijagrami“ predstavljaju idealiziran prikaz NPF-a i rasta koji se događaju u atmosferi. Međutim, prisutnost nehomogenosti u mjerenim zračnim masama, posebno u procesima koji mijenjaju brojčanu raspodjelu veličina čestica unutar tih zračnih masa, može uzrokovati nepravilnosti u obliku banane. Kod NPF događaja odvija se postupno povećanje geometrijskog srednjeg promjera nukleacijskog moda uz karakteristični "banana oblik" raspodjele veličina lebdećih čestica pri čemu se najmanje čestice postupno pomiču prema većim veličinama. [41]



Slika 10. Primjeri dana s NPF događajem uz karakteristični „banana oblik“ [42]

Jačina pojedinog NPF događaja karakterizira se njegovim trajanjem, brzinom kojom se formiraju nove čestice tijekom događaja i brzinom rasta tih čestica. Za regionalni NPF događaj koji se odvija homogeno na velikim udaljenostima, sve ove veličine se mogu relativno jednostavno odrediti iz konturnih dijagrama i raspodjele čestica po veličini. Međutim, u stvarnoj atmosferi, prostorne nejednakosti u procesima koji utječu na raspodjelu veličina čestica mogu otežati pouzdano određivanje jedne ili više tih veličina. Određivanje jačine NPF događaja postaje sve teže kada prostorna rasprostranjenost ovog fenomena postaje manja, pa se veličine poput formiranja čestica i brzine rasta rijetko mogu odrediti za subregionalne NPF događaje.

Pravilna analiza NPF događaja na temelju atmosferskih opažanja, kao i usporedba različitih skupova podataka i studija, zahtijeva dosljedne kriterije za identifikaciju i klasifikaciju ovog fenomena. U tom pogledu, Dal Maso i sur. (2005) definirali su "dane NPF događaja" kao one dane tijekom kojih (1) se pojavljuje jasan novi mod čestica u brojčanoj raspodjeli veličina čestica, (2) taj mod je prvotno identificiran ispod 25 nm promjera čestica, (3) taj mod prevladava više od jednog sata i (4) taj mod pokazuje znakove rasta. Preostali dani definirani su kao dani bez događaja nastajanja čestica (engl. non-event) ili kao "nedefinirani dani" za koje određivanje NPF događaja nije bilo jasno te su uključene nove kategorizacije uvedene od strane Buenrostro i sur. (2009): događaji u obliku repa, kvazi-događaji, događaji povezani s onečišćenjem i događaji povezani s ultrafinim česticama. Karakteristike se određuju vizualnim pregledima konturnih dijagrama i vremenskih nizova brojnosti čestica, koncentracija  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$ .

Tablica 1. Nova kategorizacija uvedena od strane Buenrostro i sur. (2009) [39]

Klasifikacija	Karakteristike
<p>1. Neuspješni dani s događajima nastajanja čestica (engl. Failed events)</p> <p>a) „Kvazi“ dani s događajima nastajanja čestica (engl. Quasi events)</p> <p>b) Događaji u obliku repa (engl. Tail event)</p>	<p>a) Novi nukleacijski mod s promjerom čestica <math>D_p</math> 3–10 nm, no mod ne uspijeva postići jasan rast, mod traje manje od jednog sata ili oboje.</p> <p>b) Novi mod čestica pojavljuje se pri promjeru čestica većem od 10 nm i raste nekoliko sati.</p>
<p>2. Dani s događajima povezanim s onečišćenjem (engl. Pollution-related concentration peaks)</p>	<p>Vrhovi ukupne brojčane koncentracije čestica se podudaraju s povišenim koncentracijama <math>SO_2</math> (&gt;1 ppb) ili <math>NO_x</math> (&gt;5 ppb).</p>
<p>3. Karakteristični vrhovi za ultrafine mod</p> <p>a) Vrhovi vezani za Aitken mod</p> <p>b) Vrhovi vezani za nukleacijski mod</p>	<p>a) Čestice se javljaju u rasponu između 10 i 100 nm, ali ne rastu. Niske koncentracije <math>SO_2</math> (&lt;1 ppb) i <math>NO_x</math> (&lt;5 ppb).</p> <p>b) Čestice se javljaju u rasponu između 3 i 30 nm, ali ne rastu. Niske koncentracije <math>SO_2</math> (&lt;1 ppb) i <math>NO_x</math> (&lt;5 ppb).</p>
<p>4. Neklasificiran dan</p>	<p>Nije pogodan ni za jednu prethodno navedenu klasifikaciju.</p>
<p>5. Izgubljeni podaci</p>	<p>Podaci nedostaju djelomično ili cjelokupno</p>



#### 2.4.2. „Tiho nastajanje lebdećih čestica“ u atmosferi

Pored regionalnog i sub-regionalnog nastanka novih lebdećih čestica u zadnjih nekoliko godina opaženo je frekventno nastajanje čestica u urbanim sredinama. [6] Takvi procesi nastanka novih lebdećih čestica su često prekriveni regionalnim događajima i teže se mogu opaziti. Kako su se nastanci novih lebdećih čestica često klasificirani vizualno, tražeći „banana oblik“ raspodjele čestica, nije bilo moguće vidjeti manje događaje više lokalnoga karaktera koji su većinom posljedica urbanih emisija. Takvi događaji se u novije vrijeme nazivaju „tiho nastajanje lebdećih čestica“ i slabijeg su intenziteta od regionalnog nastanka novih čestica. Primijećeno je da je brzina formiranja takvih čestica od 2 do 50 % manja od brzine formiranja unutar regionalnog nastanka lebdećih čestica. To svakako ovisi o razini zagađenja i prisutnosti određenih plinova u određenoj sredini.

Također je ispostavljeno da se „tiho nastajanje lebdećih čestica“ pojavljuje frekventnije nego tradicionalno regionalno nastajanje lebdećih čestica, te da bi morale postojati urbane sredine gdje „tiho nastajanje lebdećih čestica“ predstavlja važniji izvor nastanka novih lebdećih čestica nego što su to regionalni izvori. [8]

#### 2.4.3. *Karakteristične veličine za analizu dana s događajima nastajanja čestica (engl. event days)*

Dvije najvažnije veličine koje opisuju atmosferske NPF događaje su brzina formiranja čestica ( $J$ ) i brzina rasta čestica. U znanstvenoj literaturi mogu se pronaći različite definicije za formiranje čestica i brzinu rasta, ovisno o tome koristi li se mikroskopski ili makroskopski pristup analizi NPF-a i rasta, te o tome kakve su eksperimentalne informacije dostupne za određivanje tih dviju veličina. Mikroskopski pristup eksplicitno razmatra dinamiku molekularnih klastera različitih veličina koristeći kinetičku jednadžbu za opisivanje sudara molekula (monomera) s klasterima i isparavanje monomera iz njih, dok se makroskopski pristup temelji na pretpostavci da se raspodjela veličina čestica može pretpostaviti kao kontinuirana funkcija veličine čestica. U makroskopskom pristupu NPF-a definirano je nekoliko relevantnih veličina. U ovom radu koristit će se makroskopski pristup kako bi se odredile relevantne veličine koje opisuju formiranje i rast lebdećih čestica.



#### 2.4.4. Brzina stvaranja čestica

Brzina stvaranja čestica ( $J_{dp}$ ) predstavlja tok rastućih nanočestica kroz određenu barijeru veličine čestica, obično označenu promjerom čestica ( $dp$ ), te se izražava u  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  ili čestica  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ . Pojava nukleacijskog moda je prvi korak u stvaranju novih čestica i ovisi o koncentraciji plinova, vlažnosti i temperaturi u atmosferi, te prijelazu plinske faze u tekuću ili čvrstu fazu putem kondenzacije ili kemijskih reakcija, formirajući jezgru ili čestice u atmosferi. Veličine povezane s brzinom formiranja čestica su brzina stvaranja klastera i stopa nukleacije. Brzina stvaranja klastera odnosi se na neto brzinu stvaranja malih klastera definirane veličine, dok se brzinu nukleacije odnosi na brzinu kojom klasteri prelaze energetska barijeru kako bi formirali rastuće nanočestice. [43] Iako se pojmovi "brzina stvaranja čestica" i "brzina nukleacije" ponekad koriste zamjenjivo, to su različiti teorijski koncepti koji se ne bi trebali miješati. U ovom radu koristit će se brzina formiranja definirana prema Kulama et al., (2004):

$$\frac{\Delta N_{D,D_{max}}}{\Delta t} |_{observed} = J_D - \frac{\Delta N_{DD_{max}}}{\Delta t} |_{self-coag} - \frac{\Delta N_{DD_{max}}}{\Delta t} |_{coag-scav} - \frac{\Delta N_{DD_{max}}}{\Delta t} |_{transport} \quad (1)$$

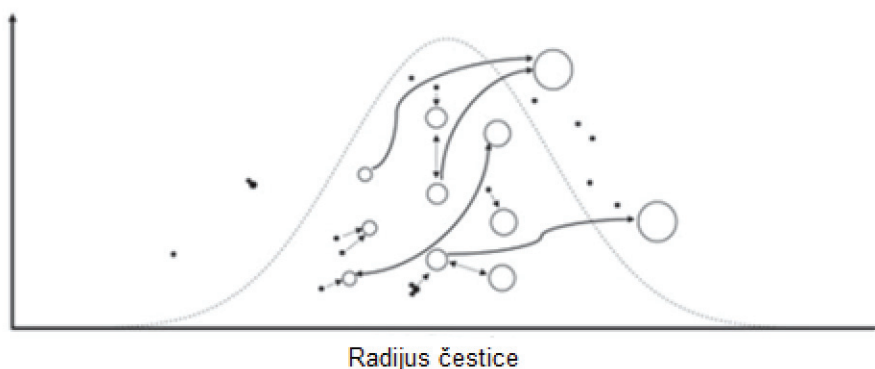
U jednadžbi (1)  $N_{d,max}$  predstavlja ukupnu brojčanu koncentraciju lebdećih čestica u rasponu veličina  $[D, D_{max}]$ , pri čemu je  $D_{max}$  maksimalna veličina klastera koju može doseći tijekom rasta u vremenu  $\Delta t$ . Prvi član na desnoj strani jednadžbe ( $J_D$ ) predstavlja izmjerenu promjenu  $N_{D,D_{max}}$  u vremenu  $\Delta t$ , koja se može izraziti iz raspodjele čestica po veličini ili iz mjerenja brojčane koncentracije čestica. Drugi i treći član na desnoj strani jednadžbe predstavljaju gubitke čestica u određenom rasponu veličina  $[D, D_{max}]$  koje nastaju zbog koagulacije s pozadinskim česticama. Zadnji član na desnoj strani odnosi se na utjecaj transporta zračnih masa na  $N_{d,D_{max}}$ , koje može postati značajan ako postoje nehomogenosti unutar zračnih masa. Međutim ako su brzine koagulacije zanemarive ili male te ako je zračna masa relativno stabilna jednadžba 1 se može pojednostaviti:

$$J_D \approx \frac{\Delta N_{DD_{max}}}{\Delta t} |_{observed} \quad (2)$$

Jednadžba (2) je najčešće korišten oblik pri računanju i procjeni brzine formiranja atmosferskih čestica. Kulama i sur. (2004) je ispostavio kako je jednadžba (2) dobra aproksimacija jednadžbe (1) posebno ako je riječ o relativno stabilnim i homogenim zračnim masama.

### 2.4.5. Ukupna brzina rasta

Ukupna brzina rasta ( $GR$ , engl. Growth rate) je jednaka kondenzacijskoj i dvije koagulacijske brzine. Odnosno kada analiziramo brzinu rasta čestica, važno je razlikovati rast pojedinačnih čestica lebdećih čestica ( $GR_{ind}$ , engl. Growth rate individual) koja predstavlja kondenzacijski rast od rasta populacije čestica. Rast pojedinačne čestice definira se kao brzina promjene promjera čestice u odnosu na vrijeme ( $ddp/dt$ ), uzimajući u obzir maseni tok novog materijala u česticu ( $dmp/dt$ ).



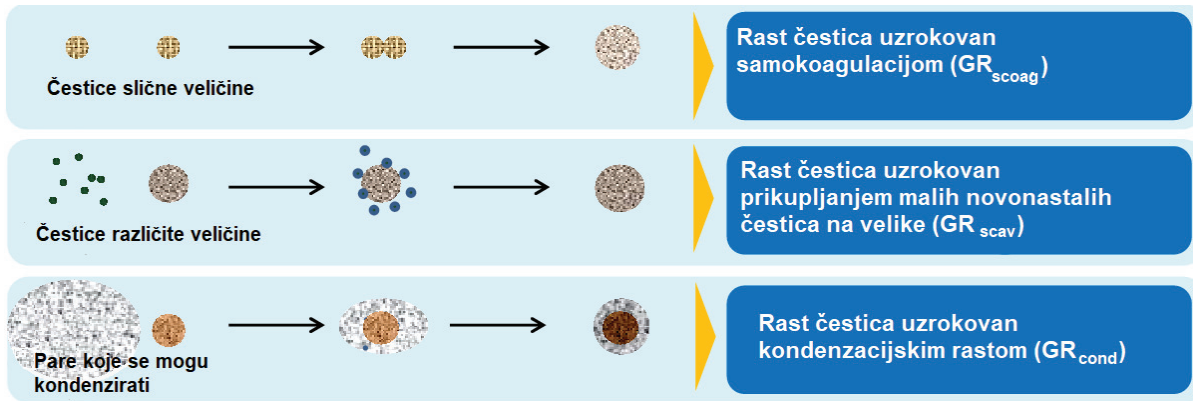
Slika 11. Rast pojedinačne čestice i populacije čestice

Očuvanje mase izravno definira  $GR$  pojedinačne čestice lebdećih čestica,  $GR_{ind} = \frac{dmp}{dt}$ :

$$\frac{dm_p}{dt} = \frac{d(\rho_p V_p)}{dt} = V_p \frac{d\rho_p}{dt} + \frac{1}{2} \pi \rho_p dp^2 \times \frac{ddp}{dt} \approx \frac{1}{2} \pi \rho_p dp^2 GR_{ind} \quad (3)$$

Redom  $m_p$ ,  $V_p$  i  $\rho_p$  predstavljaju masu, volumen i gustoću čestice,  $t$  je vrijeme, a izraz  $dmp/dt$  predstavlja neto masenog toka nove tvari u česticu. Posljednji oblik jednadžbe uključuje aproksimaciju da dodavanje nove mase u česticu malo mijenja gustoću čestice. Rast pojedinačne čestice se odvija kondenzacijom slabo hlapljivih organskih spojeva (LVOC) u česticu, kondenzacijom slabo hlapljivih tvari na površinu, kondenzacijom više hlapljivih para unutar čestice ili koagulacijom malih klastera s česticom.

Pod "rastućom populacijom čestica" mislimo na dobro odvojeni mod čestica koji prolazi kroz rast u veće veličine, obično nukleacijske ili Aitkenove čestice formirane u proteklih nekoliko sati putem nastajanja novih čestica (NPF). Prosječna veličina takvog moda povećava se ne samo rastom pojedinačnih lebdećih čestica ( $GR_{ind}$  ili  $GR_{cond}$ ) odnosno kondenzacijom, već i putem samokoagulacije ( $GR_{scoag}$ ) i koagulacijskom malih novonastalih centara na već postojeću veliku česticu ( $GR_{scav}$ ). Samokoagulacija se događa kada se čestice unutar populacije sudaraju, povećavajući srednju veličinu moda i smanjujući ukupnu koncentraciju čestica (slika 12).



Slika 12. Doprinosi rasta čestica

Ukupna brzina rasta moda računa se prema (4) i jednaka je zbroju tri navedena doprinosa:

$$GR = GR_{cond} + GR_{scoag} + GR_{scav} \quad (4)$$

Koagulacija je proces u kojem se čestice sudaraju i grupiraju kako bi formirale veću lebdeću česticu. Ona se odvija brže između čestica različitog promjera. Na koagulaciju značajno utječe naboj čestice i predstavlja dominantan faktor za male čestice. [39]

Dva dodatna koncepta koja se često koriste pri analizi atmosferskog NPF-a su konstanta brzine kondenzacije ( $CS$ ) i konstanta brzine koagulacije ( $CoagS$ ).  $CS$  predstavlja prosječnu brzinu kojom se nehlapljivi plinovi kondenziraju na cjelokupnu populaciju lebdećih čestica, pa je inverzna veličina  $CS$  jednaka prosječnom vijeku nehlapivih spojeva u plinskoj fazi. Slično tome,  $CoagS(dp)$  se može promatrati kao prosječna stopa kojom se čestice promjera  $dp$  koaguliraju s cjelokupnom populacijom čestica, a njegova inverzna veličina predstavlja prosječni vijek čestica nasuprot koagulacijskog potroška ( $CoagS$ ). [44]

Kako je konstanta brzine kondenzacije bitna veličina koja karakterizira sposobnost raspodjele čestica da ukloni određene plinove iz atmosfere, u ovome radu će se odrediti prema izrazu (Kulmala i suradn 2004):

$$CS = 2\pi D \sum_{dp} \beta_{m,dp} d_p N_{dp} \quad (5)$$

Pri čemu  $\beta_{m,dp}$  predstavlja korekcijski faktor tranzicijskoga režima za kondenzaciju plinova na čestice promjera  $dp$ .  $D$  predstavlja difuzijski koeficijent određenog plina i  $N$  predstavlja kontinuiranu funkciju raspodjele čestica. Pored toga konstanta brzine kondenzacije utječe na ravnotežu atmosferskih plinova te može utjecati na broj molekula određenog plina koji potencijalno može sudjelovati u stvaranju klastera [45].

Prilikom istraživanja uloge kemijskih reakcija u plinskoj fazi u formiranju i rastu čestica, korisni koncepti su ukupna koncentracija nehlapivih plina ( $C$ ) i njihova stopa stvaranja ( $Q$ ). Donahue i sur. (2011) su predložili grupiranje organskih spojeva u nekoliko klasa hlapljivosti radi opisa njihove raspodjele između plinske i čestične faze: izuzetno malo hlapljivi spojevi (ELVOC), malo hlapljivi spojevi (LVOC), polu-hlapljivi spojevi, srednje hlapljivi spojevi i hlapljivi spojevi (VOC). U mnogim primjenama,  $C$  se može aproksimirati kao zbroj koncentracija plinovite sumporne kiseline i ELVOC-a, iako treba imati na umu da nijedan plinoviti spoj prisutan u atmosferi nije strogo nehlapiv. Također je pokazano da rast atmosferskih lebdećih čestica utječe ne samo najmanje hlapive spojeve, već i nisko- i polu-hlapljive spojeve.

Brzina rasta uzrokovana samokoagulacijom procjenjuje se uz jednostavnu pretpostavku da se raspodjela veličina broja čestica rastuće populacije može opisati unimodalnom distribucijom te se može definirati jednačinom:

$$GR_{scoag}(d_p) = \frac{d_p}{6} k(d_p) N \quad (6)$$

Gdje je  $N$  ukupna brojčana koncentracija čestica u modu,  $k(d_p)$  je koeficijent Brownove koagulacije između čestica iste veličine,  $C_c$  je Cunninghamov koeficijent.

$$k(d_p) = 3 \times 10^{-16} \times C_c \quad (7)$$

Brzina rasta uzrokovana s prikupljanjem malih novonastalih čestica na velike, postojeće se računa prema:

$$GR_{scav} = \frac{dd_m}{dt} = d_m Coag S_i \quad (8)$$

Gdje je  $d_m$  veličina moda raspodjele brojčane koncentracije u Aitken i akumulacijskom modu,  $k(d_p)_{ij}$  predstavlja Brownov koagulacijski koeficijent između čestica u odjeljcima  $i$  i  $j$  te čestica u odjeljcima raspona nukleacije  $p$  i  $q$ ,  $N_j$  je broj novonastalih čestica koji je koaguliran na veće čestice. [46]

Kondenzacijski rast predstavlja kondenzaciju para na već postojeću česticu. Kondenzacija je funkcija tlaka zasićene pare koji okružuje česticu i postojeće površine čestice, a oboje direktno ovisi o veličini čestice. Rast uzrokovan kondenzacijom može uključivati razne vrste različitih plinova u tragovima. Rast kondenzacijom ograničen je Kelvinovim efektom i dostupnim zasićenjem parama. Kelvinova jednačina opisuje promjenu tlaka pare na zakrivljenoj granici tekućine i pare, kao što je površina kapljice. Tlak pare na konveksnoj zakrivljenoj površini veći

je od onog na ravnoj površini. Kelvinov efekt je izrazito važan za čestice manje od 100 nm budući da je promjer jako mal, a zakrivljenost kod malih čestica je značajna. [39]

Kondenzacija u najvećoj mjeri uzrokuje rast lebdećih čestica. Brzina rasta uzrokovana kondenzacijom se računa prema jednadžbi:

$$GR_{cond} = \frac{1}{2} \times V_m \times v \times \alpha (C_\infty - C_s) \quad (9)$$

gdje je  $V_m$  – volumen kondenzacije para;  $v$  – srednja brzina molekula;  $C_\infty$  – brojčana koncentracija kondenzirajućih molekula koje su daleko od površine čestice;  $C_s$  – koncentracija zasićene pare pri površini čestice;  $\alpha$  – molekularni akomodacijski koeficijent

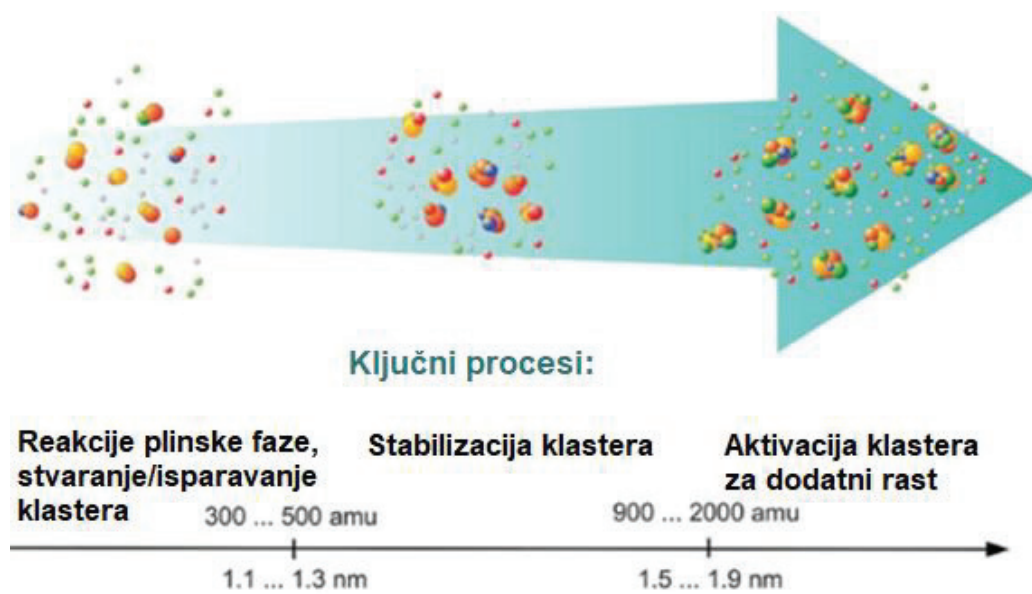
Kondenzacija plinova učinkovito pridonosi stvaranju novih lebdećih čestica putem različitih procesa pretvorbe plinova u čestice (g-to-p), pri čemu se plinovi mogu kondenzirati na postojeće čestice.

Tri glavne skupine kemijskih vrsta uključene su u ove procese, a sadrže sumpor, dušik i organske tvari:

1. Različiti prirodni i antropogeni sumporni plinovi ( $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$  i dimetilsulfid (DMS)) mogu se oksidirati u  $SO_2$ , a zatim pretvoriti u sulfatne čestice.
2. Dušična kiselina može se formirati iz  $N_2O_5$  u oblaku, a naknadna evaporacija oblaka oslobađa dušične čestice u zrak, što rezultira djelomičnim tokom nitrata iz prirodnih primarnih i sekundarnih izvora.
3. Organske lebdeće čestice obično se proizvode pretvorbom plinova koji potječu iz biosfere i hlapljivih spojeva, kao što su nafta koja curi na površinu Zemlje, spaljivanje biomase i sagorijevanje fosilnih goriva. [23]

Procesi koagulacije i kondenzacije djeluju odvojeno i različitim intenzitetom ovisno o uvjetima okoline i već postojećoj raspodjeli veličina. U dane jednadžbe nije uvršten naboj kao bitan parametar. Prema istraživanjima nabijene čestice povećavaju brzinu rasta 1.5 do 2 puta za samokoagulaciju (veličina čestica  $< 20$  nm) i koagulaciju nukleacijskih centara na veće čestice. Kondenzacijska brzina rasta u nukleacijskom modu značajno raste ako čestice imaju naboj. Naboj čestica puno više utječe na manje čestice koje pripadaju nukleacijskom modu nego na veće koje pripadaju Aitken ili akumuacijskom modu. [46]

Zaključno NPF uključuje niz koraka gdje je prvi nukleacija koja predstavlja proces u kojem niskohlapljive molekule stvaraju nakupinu molekula i pretvaraju se u molekularni klaster. Kad broj molekula unutar klastera dosegne kritičnu veličinu, klaster postaje stabilan i može rasti još više i lakše uz kondenzaciju. Kad je nastala čestica njen daljnji rast se događa uz koagulaciju i kondenzaciju te kada čestice narastu na oko 100 nm tada se mogu ponašati kao jezgre kondenzacije oblaka (CCN) i utjecati na klimu ili mogu odbijati sunčeve zrake i utjecati na hlađenje Zemlje (slika 13).



Slika 13. Glavni procesi NPF-a [39]

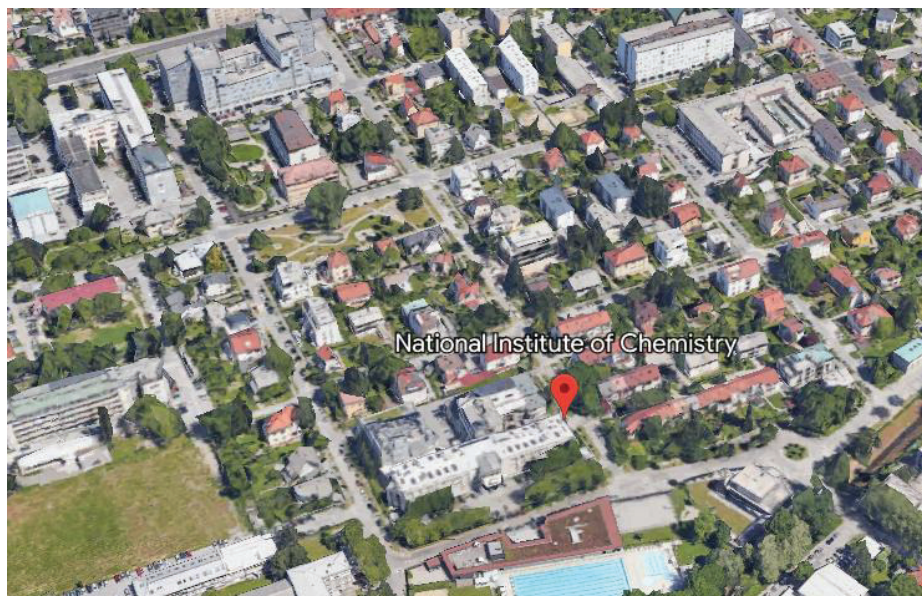


### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Uzorkovanje lebdećih čestica

##### 3.1.1. Uvjeti uzorkovanja

Uzorci su prikupljeni u razdoblju do 8. ožujka 2023. do 8. travnja 2023. na lokaciji Kemijski institut koji se nalazi u Ljubljani te ova lokacija predstavlja urbanu pozadinsku sredinu. Onečišćenja u najvećoj mjeri dolaze od prometa i termoelektrana no utječe i industrija kao i geografski položaj Ljubljane.



*Slika 14. Google Earth prikaz mjesta uzorkovanja*

##### 3.1.2. Metoda uzorkovanja

###### *Izravno prikupljeni podaci*

**Scanning Mobility Particle Sizer** (SMPS 3936L75, proizvođač TSI) ili spektrometar za brojanje submikronskih čestica (Slika 15) razdvaja čestice po veličini pomoću razlike u električnoj mobilnosti. Mjerene su čestice s radijusom u rasponu od 4,61 do 162,50 nm.

SMPS 3936 sastoji se od dva funkcionalna dijela:

- Elektrostatički klasifikator 3080 s diferencijalnim analizatorom mobilnosti (DMA, model 3085 nano) i ugrađenim neutralizatorom lebdećih čestica (model 3077A s  $\beta$ -izvorom s 85Kr)
- Brojač kondenzacijskih čestica, CPC 3775.



*Slika 15. Spektrometar za brojanje submikronskih čestica SMPS 3936L75*

**Etalometar (AE33)** je instrument za mjerenje koncentracije crnog ugljika (čade) u atmosferi. (Slika 16). Ova jedinica uvlači zrak dok filter iznutra zadržava čestice čade iz usisanog zraka. Što je filter tamniji, to sadrži više čade. Uzorak se skuplja kao točka na kolutu filtarske trake. Kada gustoća mjesta naslaga dosegne unaprijed postavljenu granicu, vrpca se pomiče na novo mjesto i mjerenja se nastavljaju. Određivanje BC se temelji na njegovom optičkome svojstvu da apsorbira svjetlost svih valnih duljina, te se iz Angstromovoga ( $\alpha = 1$ ) i masnoga apsorpcijskoga koeficijenta može odrediti koncentracija BC.

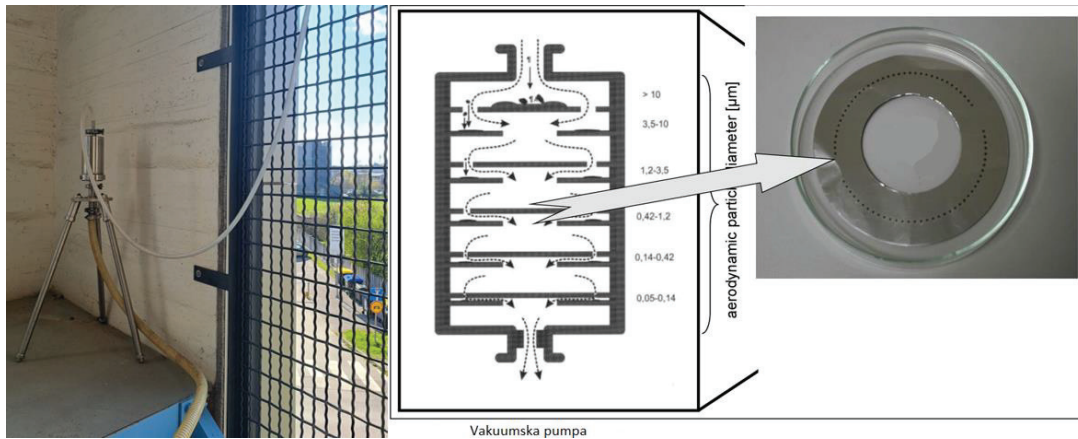


*Slika 16. Etalometar AE33*

#### *Neizravno prikupljeni podaci (offline)*

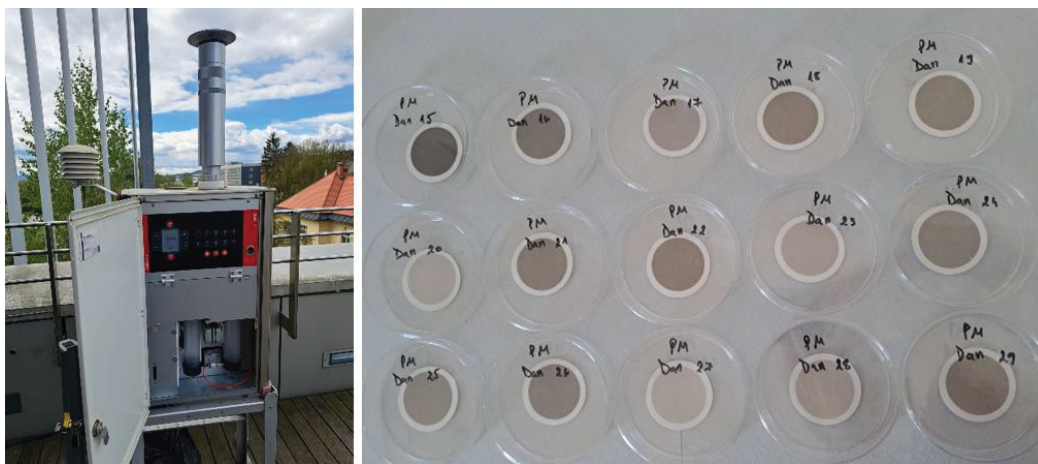
Podaci su prikupljeni na **Bernerovom kaskadnom impaktoru** se sastoji od više stupnjeva, svaki s manjim mlaznicama i pločama (Slika 17). Za uzorkovanje čestica su korišteni aluminijske impakcijske površine koje su prethodno izrezane na rezaču za filtere, oprani u etanolu i milli-Q vodi, žareni u trajanju od 24h na 470 °C, kondicionirani prije vaganja i na kraju izvagani pri kontroliranim uvjetima vlage i temperature.





Slika 17.a) Bernerov impaktor b) Shematski prikaz Bernerovog impaktora i prikaz jedne od uzorkovanih frakcija

Uređaj za uzorkovanje PM čestica (engl. PM Sampler) uzorkuje čestice 24h i ne razdvaja ih po frakcijama (Slika 18). Korišteni su kvarcni filteri koji su prethodno izžareni na 470°C i izvagani. Korištena je PM 1 glava u instrumentu, a PM<sub>1,0</sub> čestice su najfinije čestice prašine od 0,3 do 1,0 μm.

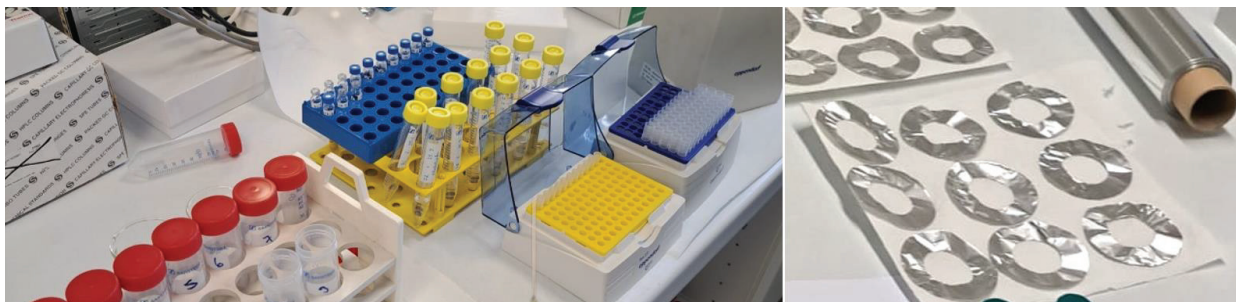


Slika 18. a) PM Sampler, b) Prikupljeni podaci PM 1 po danima

## 3.2. Metode i analize

### 3.2.1. Obrada uzoraka

Uzorci prikupljeni na Bernerovom impaktoru su ekstrahirani 24 h u 20mL Mili-Q vode. Nakon toga ekstrakt je filtriran kroz PTFE filtere za dio uzoraka i kvarcne filtere koji su prethodno žareni 24 h na 500 °C. Filtrirani ekstrakt je korišten za ionsku i elementnu analizu, elektrokemijska mjerenja i DOC analizu. Za ICP-MS je dodana zlatotopka, jer se istraživanjem došlo do saznanja da se ciljani elementi za potrebe ovog rada najbolje otapaju u zlatotopki. Za DOC analizu u uzorke je dodan HgCl<sub>2</sub> koji služi kao konzervans, te su uzorci ostavljeni u hladnjak do analize.



*Slika 19. Priprema uzoraka i filtera*

### **3.2.2. Analiza uzoraka**

#### *Određivanje u vodi topljivog organskog ugljika*

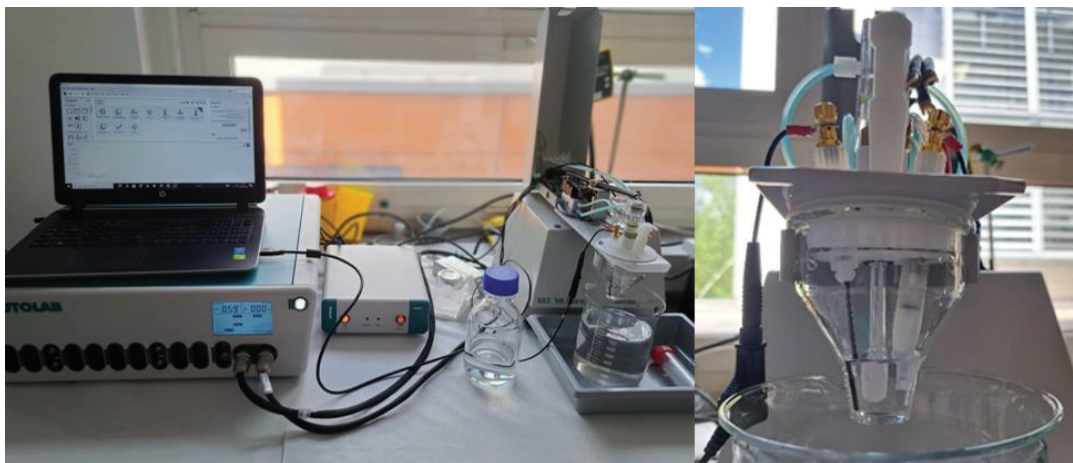
Koncentracija topljivog organskog ugljika u vodi (WSOC) iz frakcija atmosferskih lebdećih čestica se odredila kao topljivi organski ugljik (engl. Dissolved Organic Carbon – DOC) uporabom tehnike visoko temperaturne katalitičke oksidacije. Korišten je uređaj TOC-5000 (Shimadzu) postupkom visoke temperaturne katalitičke oksidacije organske tvari na temperaturi 680 °C s visoko osjetljivim Pt katalizatorom i ne-disperzivnim infracrvenim detektorom za CO<sub>2</sub> (Slika 20).



*Slika 20. TOC-5000 (Shimadzu)*

#### *Elektrokemijska mjerenja*

Elektrokemijska mjerenja površinski aktivnih tvari (PAT) mjerena su nakon što su uzorci filtrirani. Korištena je fazno osjetljiva AC voltometrija (mjerenja van faze,  $\varphi = 90^\circ$ ) za procjenu ukupne površinske aktivnosti. [47] Za navedena mjerenja korišten je instrument  $\mu$ -Autolab (Ecochemie, Nizozemska) sa IME jedinicom (Autolab) povezan s Nova 2.1 programom, uz automatsku elektroanalitičku ćeliju 663 VA Stand (Metrohm, Švicarska) s troelektrodnim sustavom (Slika 21).



*Slika 21. Elektrokemijsko mjerenje PAT-a*

Upotrebljavaju se tri elektrode: radna elektroda, pomoćna ili protuelektroda i referentna elektroda. Između radne i referentne elektrode se mjeri potencijal – signal pobude, a između radne i pomoćne elektrode se mjeri struja – signal odaziva. Radna elektroda je viseća živina kap te zbog svog nepolarnog i hidrofobnog karaktera, međupovršina živa-voda može poslužiti kao dobra površina za adsorpciju hidrofobnih organskih molekula. Referentna elektroda je Ag/AgCl elektroda (zas. KCl) te se svi mjereni potencijali izražavaju u odnosu na nju. Protuelektroda je od Pt i ona služi za zatvaranje električnog kruga. Elektrodni sustav povezan je s potenciostatom AUTOLAB128N i sve operacije (stvaranje kapi, miješanje, propuštanje dušika) automatski su kontrolirane računalom. [48]

Na potenciostatu se narine potencijal i mjeri se jakost struje, a elektrokemijski članak služi kao nosač otopine analita u kojoj su uronjene elektrode. Korišten je primijenjeni izmjenični napon amplitude 10 mV i frekvencija od 75 Hz. Mjerenje je trajalo 30 s te se provodilo uz miješanje otopine (600 okretaja u minuti standardna Metrohm ćelija od 100 cm<sup>3</sup>, teflonska miješalica od 1 cm). Kao osnovni elektrolit korišten je 0,55 M NaCl. Mjereno je sniženje kapacitivne struje na potencijalu elektrode od -0,6 V (vs. Ag/AgCl elektrodi). Do sniženja kapacitivne struje je dolazilo zbog adsorpcije organskih molekula na viseću kap živine elektrode gdje one uzrokuju promjenu kapaciteta dvosloja. Adsorpcija organskih molekula na površinu elektrode prije svega ovisi o njihovoj koncentraciji u otopini, te o potencijalu i naboju površine elektrode. Najveća desorpcija vode odnosno najveća adsorpcija organskih molekula postiže se na potencijalu elektrokapilarnog maksimuma (-0.6 V prema referentnoj Ag/AgCl elektrodi u 0.55M NaCl), tj. na potencijalu na kojem je naboj na živinoj elektrodi jednak nuli). [49]

Na osnovu sniženja kapacitivne struje u prisustvu organskih molekula u odnosu na struju osnovnog elektrolita (0,55M NaCl) određena je relativna koncentracija prisutnih PAT i izražena pomoću kalibracijske krivulje, tj. adsorpcijske izoterme neionske površinski aktivne tvari

Triton-X-100 i izračunata kao ekvivalent Triton-X-100 u  $\text{mg dm}^{-3}$ . Triton-X-100 je odabran jer je topljiv i kemijski stabilan te predstavlja snažno adsorbirajući spoj koji je komercijalno dostupan. [50]

#### *SEM – EDS analiza*

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM, engl. Scanning electron microscope) je mikroskop koji za formiranje slike koristi elektrone umjesto svjetlosti. Prije SEM-EDS analize, uzorak se obično priprema postavljanjem na vodljivu podlogu te je korištena ugljikova i bakrena traka što osigurava vodljivost uzorka i detekciju ugljika (Slika 22). Nakon što zraka pogodi uzorak, elektroni i X-zrake se izbacuju iz uzorka. Detektori skupljaju te X-zrake, povratno raspršene elektrone i sekundarne elektrone i pretvaraju ih u signal koji se šalje na ekran sličan televizijskom ekranu. Ovo proizvodi konačnu sliku visoke rezolucije površinske morfologije i topografije čestica. [51]



*Slika 22. SEM analiza provedena uz vodljivu podlogu načinjena od ugljikove i bakrene trake*

Energetsko-disperzijska rendgenska spektroskopija (EDS, engl. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) je analitička tehnika koja se koristi zajedno s elektronskom mikroskopijom za određivanje elementarnog sastava uzorka. EDS radi otkrivanjem karakterističnih X-zraka koje emitira uzorak kada je bombardiran elektronskom zrakom iz SEM-a. Svaki element emitira X-zrake na određenim razinama energije kada su njegovi elektroni pobuđeni. Ove karakteristične X-zrake jedinstvene su za svaki element i mogu se koristiti za identifikaciju. [52]



### *Ionska kromatografija (IC)*

Kvantifikacija dvanaest aniona (organskih i anorganskih) izvršena je pomoću ion-kromatografskog sustava Dionex ICS 3000 opremljenog detektorom vodljivosti (Slika 23). Separacija aniona izvedena je na koloni (Dionex IonPac AS11-HC,  $4 \times 250$  mm) i zaštitnoj koloni (Dionex IonPac AG11-HC,  $4 \times 50$  mm) pri brzini protoka od  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Kao eluens korišten je KOH u rasponu koncentracija 0,2 do 38 mM. Zapremina ubrizgavanja iznosila je  $50 \mu\text{L}$ . Temperatura analize je bila  $30^\circ\text{C}$ . Pod ovim uvjetima, kvantificirano je dvanaest aniona: fluorid ( $\text{F}^-$ ), laktat ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ), acetat ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ), formijat ( $\text{CHO}_2^-$ ), metansulfonat ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{MS}^-$ ), klorid ( $\text{Cl}^-$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), maleat ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ ), sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), oksalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) i fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).



*Slika 23. Ionski kromatograf Dionex ICS 3000*

### *Elementna analiza (ICP-MS)*

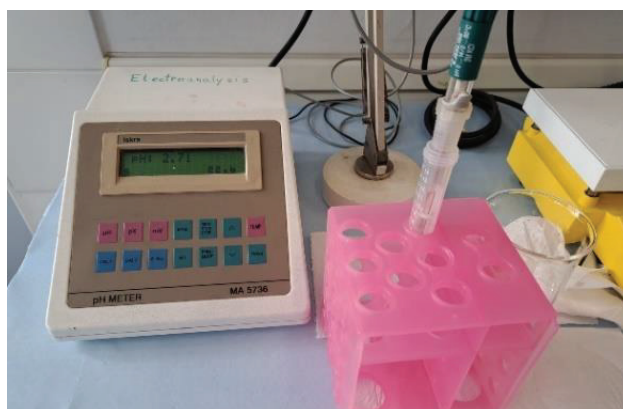
Elementna analiza provedena je korištenjem masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), a korišten je Agilent 7500ce Series ICP-MS opremljen s oktupolnom kolizijskom ćelijom (Agilent, SAD) (Slika 24). Uvjeti plazme koji su korišteni bili su: RF snaga od 1559 W, dubina uzorka od 10 mm, protok plina nosača od  $0,90 \text{ L min}^{-1}$ , protok plina za nadoknadu od  $0,15 \text{ L min}^{-1}$ , brzina pumpe nebulizatora od 0,1 okretaja u sekundi i brzina pumpe uzorka od 0,1 okretaja u sekundi. Svaki uzorak izmjeren je u tri primjeka, a vrijednost slijepe probe iz aluminijske folije je oduzeta. Otkriveno je 18 elemenata Na, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Mo, Cd, Sb, Ba i Pb. Od tih elemenata Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Fe, Mn, As, V i Ti su porijeklom iz prometa.



*Slika 24. Agilent 7500ce Series ICP-M*

### *Mjerenje pH*

Korišten je pH metar MA-5736. Na početku mjerenja pH metar se kalibrirao u području *pH* od 2 do 7 jer je očekivan kiseli *pH* u vodenim otopinama frakcija lebdećih čestica.



*Slika 25. pH metar MA-5736*

### *Mjerenje protoka*

Protok se mjerio pomoću instrumenta za mjerenje protoka (Flowmeter TSI-4000) nasumično tri puta na dan.



*Slika 26. Instrument za mjerenje protoka (Flowmeter TSI-4000)*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

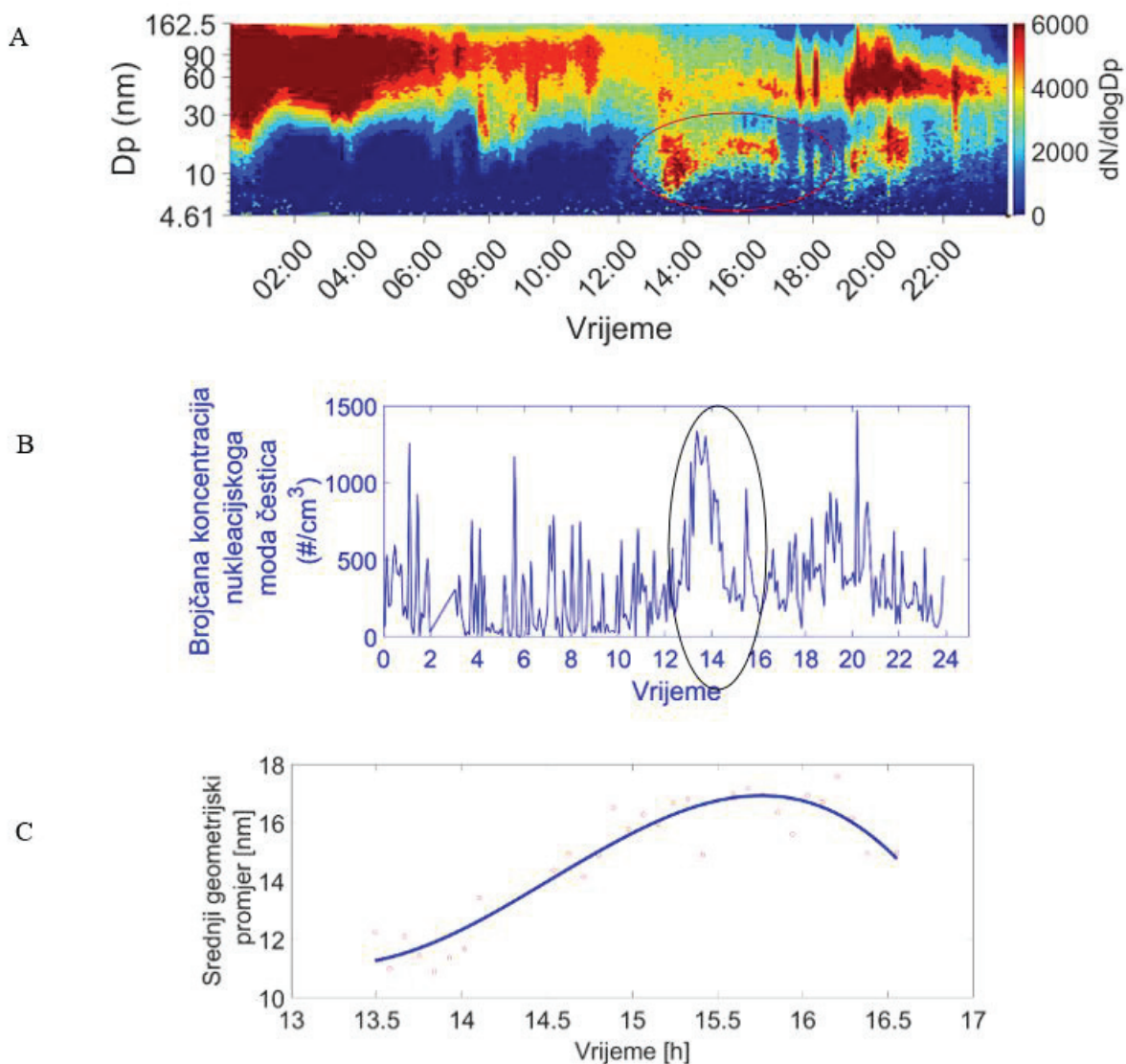
### 4.1. Identifikacija i karakterizacija NPF događaja u urbanome okolišu

Učestalo pojavljivanje i rast lebdećih čestica primijećeni su na urbanom području Ljubljane tijekom prijelaza iz zimske u proljetnu sezonu 2023. Mjerenje je provedeno u trajanju od 31 dana, od 8. ožujka 2023. do 8. travnja 2023. Kako bi se odredila učestalost nastanka novih lebdećih čestica, klasificirani su svi dani prema kriterijima utemeljenim na radu autora Dal Maso i suradnika (2005) i nadograđenim kriterijima prema autorima Buenrostro i suradnika (2009). Identificirani su dani s nastankom novih lebdećih čestica (engl. NPF event days) (slike u prilogu 1.), dan bez nastanka lebdećih čestica (engl. Non-event days) (Slika 28), događaje u obliku repa (engl. Tail events) (slike u prilogu 3), događaje povezane s onečišćenjem (engl. Pollution-related peaks) (slike u prilogu 2) te kvazi-događaje (Slika 31).

Dani s nastankom lebdećih čestica definirani su pojavom čestica u nukleacijskom modu (3-10 nm) koje su praćene rastom do većih promjera [53, 54, 46, 55]. Dal Maso i suradnici (2005) jasno su istaknuli da je pojava novih čestica uvijek popraćena njihovim rastom. To je opravdano činjenicom da čestice mogu biti manjeg promjera tijekom formiranja nego što ih instrumenti mogu detektirati. Na slici 27 prikazan je primjer dana s nastankom novih lebdećih čestica. Može se primijetiti da oko 12 sati dolazi do pojave novog nukleacijskog moda čestica, koji raste u brojčanoj koncentraciji (Slika 27 B, crni krug). Slika 27 C pokazuje da svježe nastali nukleacijski mod podliježe rastu u trajanju do 4 sata. Prema definiciji nastanka novih atmosferskih čestica, može se jasno uočiti da se događaj 26. ožujka 2023. godine uklapa u tu definiciju i stoga se može smatrati danom s nastankom novih atmosferskih čestica (engl. NPF event day). Bitno je napomenuti da "banana oblik dijagrami" (kao što je prikazano na slici 27 A - crveni krug), koji su karakteristični oblici u konturnim dijagramima tijekom nastanka novih atmosferskih čestica, predstavljaju idealizirane oblike i rijetko se mogu opaziti u dinamičnim uvjetima atmosfere. Češće se pojavljuju nepotpuni "banana dijagrami" u kojima nedostaju pojedini dijelovi, obično manji modovi čestica). Za to postoji više razloga, prije svega, različite nehomogenosti u zračnim masama ili procesi koji mogu utjecati na modificiranje raspodjele čestica po veličini, pri čemu je koagulacija najvažnija [56]. Za neke događaje koji su identificirani kao događaji s nastankom novih atmosferskih čestica (slike u prilogu 1), može se primijetiti da nedostaje najmanji mod čestica (između 4 i 10 nm). To se može objasniti povećanom brzinom koagulacije, pri čemu su najmanje čestice u kompeticiji između koagulacije i kondenzacijskog rasta. Međutim, iako čestice od 4 nm nisu jasno vidljive,



primjećuje se naknadni rast nukleacijskog moda čestica (do 10 nm), što ih i dalje jasno svrstava u dane s nastankom atmosferskih lebdećih čestica.



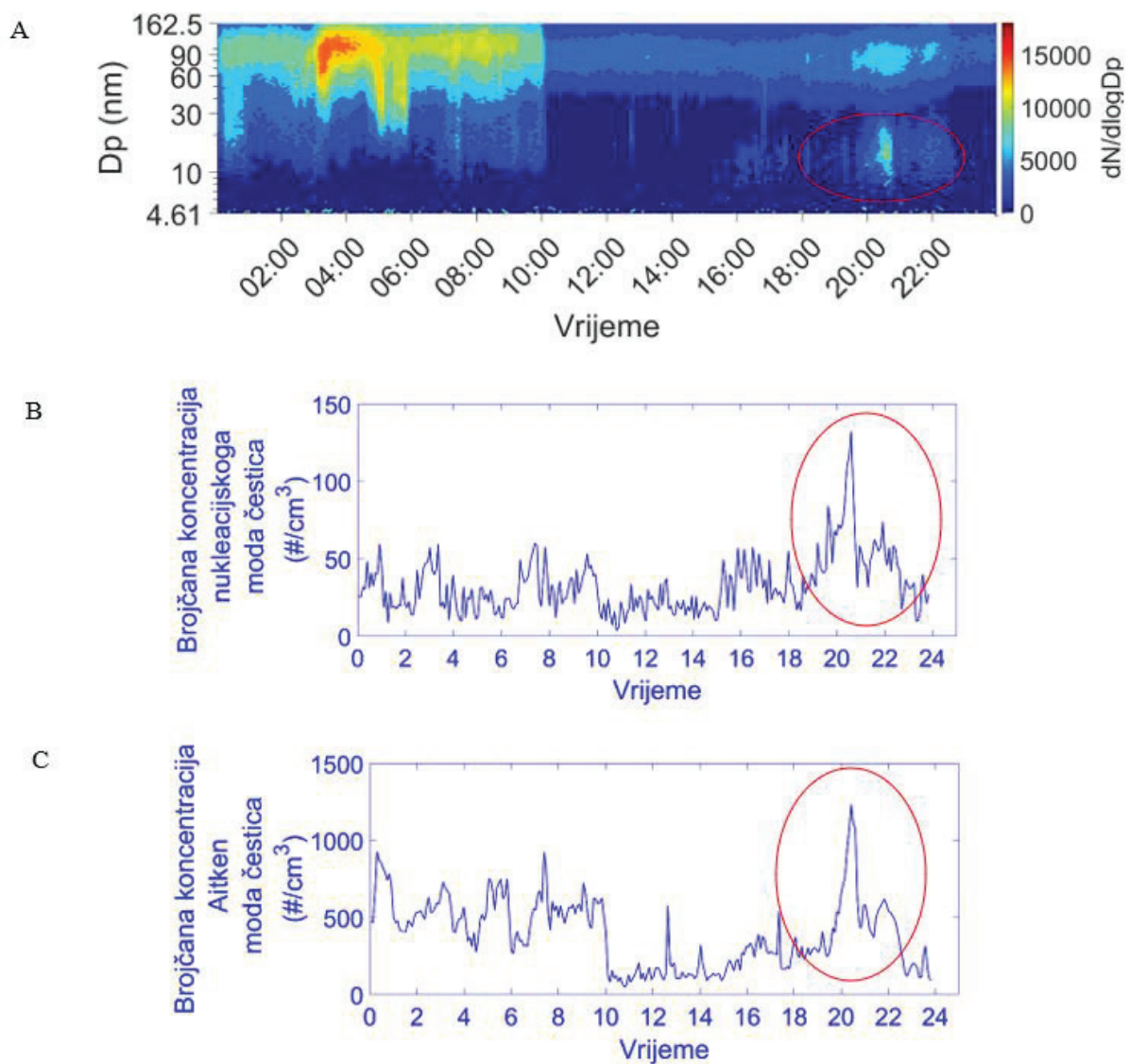
Slika 27. A) Konturni dijagram raspodjele čestica po veličini i brojčanoj koncentraciji, B) brojčana koncentracija nukleacijskog moda čestica (4 – 10 nm) C) rast srednjeg geometrijskog promjera čestica za 26.3.2023.

Između ostalog, u literaturi je također poznato da se čestice mogu formirati i na većim promjerima te biti podložne daljnjem rastu, što također može biti razlog nedostatka čestica ispod 10 nm [57].

Na temelju definicije nastanka novih atmosferskih lebdećih čestica i rezultata mjerenja (slike u prilogu 1), može se primijetiti da od 31 dana mjerenja, tijekom 22 dana je došlo do nastanka novih atmosferskih lebdećih čestica u Ljubljani. Što je relativno velika frekvencija (71%) nastanka novih atmosferskih lebdećih čestica za jednu urbanu sredinu. Ako uzmemo u obzir da

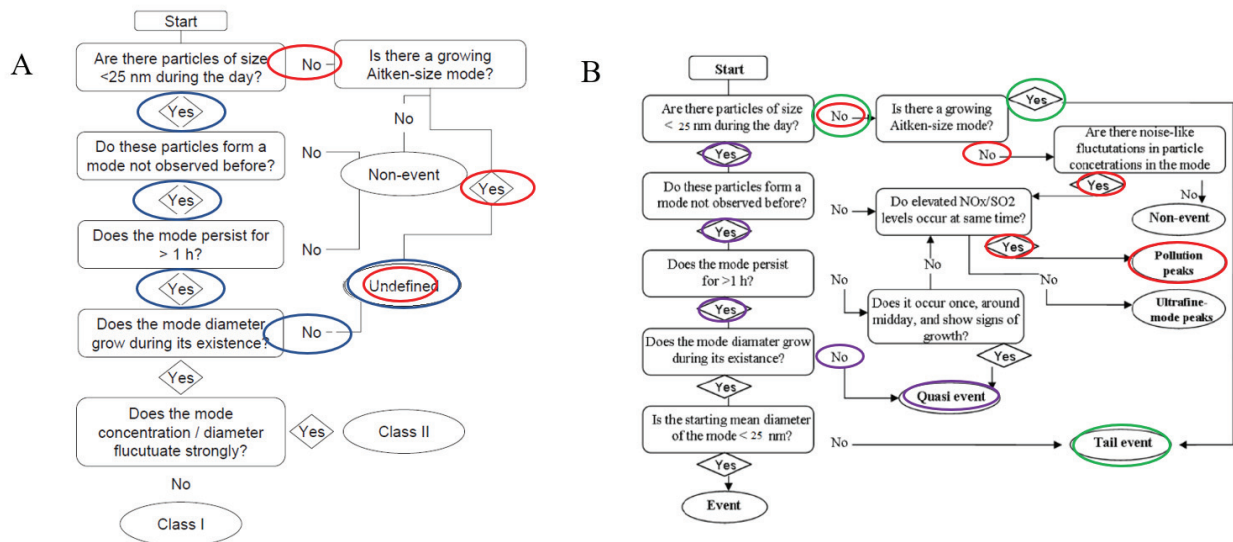
lebdeće čestice češće nastaju u čistim tipologijama (ruralnim, arktičkim, morskim i oblačnim područjima) s nižim koncentracijama pozadinskih čestica, može se primijetiti da Ljubljana kao urbano područje ima maksimalnu koncentraciju  $PM_{2.5}$  od  $26 \mu g/m^3$  (u periodu mjerenja). Ova vrijednost i dalje se svrstava u relativno čisto okoliš, posebno u usporedbi s velegradovima poput Frankfurta, Pekinga ili New Delhija [58, 59], gdje koncentracije  $PM_{2.5}$  premašuju  $1000 \mu g/m^3$ .

U usporedbi s danima nastanka novih atmosferskih čestica, dani bez ikakvog događaja pokazuju drugačiji obrazac i na konturnom dijagramu i u brojčanoj koncentraciji čestica nukleacijskoga i Aitken moda (Slika 28). Slika 28 A) prikazuje konturni dijagram za dan 19. ožujka 2023. godine bez zabilježenih događaja u Ljubljani. Ono što se prvo može primijetiti jest da nema vidljivih znakova „banana dijagrama“ ili sličnih oblika. Skoro da ne postoje čestice ispod 25 nm. Oko 20 sati primjećuje se pojava čestica bez vidljivog rasta (crveni krug na slici 28 A i B), koje su vjerojatno povezane s lokalnom temperaturnom inverzijom, što je čest fenomen u urbanoj sredini [60]. Lokalna temperaturna inverzija je fenomen koji se događa kada je topliji zrak zarobljen unutar graničnog sloja miješanja iznad hladnijeg zraka, što može uzrokovati vertikalni transport različitih čestica i plinova iz gornjih dijelova troposfere. Najčešće se događa kada se površina Zemlje ohladi tijekom večernjih sati, što uzrokuje hlađenje sloja zraka unutar graničnog sloja i rezultira toplijim zrakom iznad hladnijeg. Slika 28 B prikazuje brojčanu koncentraciju čestica do 10 nm za 19. ožujka 2023. Može se primijetiti da brojčana koncentracija nema značajnih fluktuacija. Naprotiv, oko 10 sati dolazi do naglog smanjenja nukleacijskog moda čestica, upravo u trenutku kada bi se moglo očekivati nastajanje novih atmosferskih čestica i povećanje broja čestica. Brojčana koncentracija Aitken moda čestica pokazuje sličan uzorak kao i nukleacijski mod; nisu prisutne značajne fluktuacije ili karakteristični vrhovi, osim vrha povezanog s temperaturnom inverzijom. Sva svojstva raspodjele čestica po veličini i broju ukazuju na to da je 19. ožujka dan bez događaja nastanka novih atmosferskih lebdećih čestica. Nastanak novih atmosferskih čestica je kompleksan atmosferski proces koji ovisi o mnogim čimbenicima u atmosferi, prije svega o koncentraciji dostupnih plinova, pozadinskoj koncentraciji čestica i meteorološkim uvjetima. Ono što je zanimljivo primijetiti jest da tijekom cijelog razdoblja mjerenja samo jedan dan pokazuje svojstva dana bez događaja.



Slika 28. A) Konturni dijagram raspodjele čestica po veličini i brojčanoj koncentraciji  
 B) brojčana koncentracija nukleacijskog moda čestica (4 – 10 nm)  
 C) brojčana koncentracija čestica do 25 nm (Aitken mode) za 19.3.2023.

Većinu događaja koji ne uključuju dane s nastankom novih atmosferskih lebdećih čestica (Slika u prilogu) i dane bez događaja nastanka lebdećih čestica (Slika 28) prema Dal Massu i suradnicima (2005) mogu se klasificirati kao neodređeni dani (Slika 29 A).



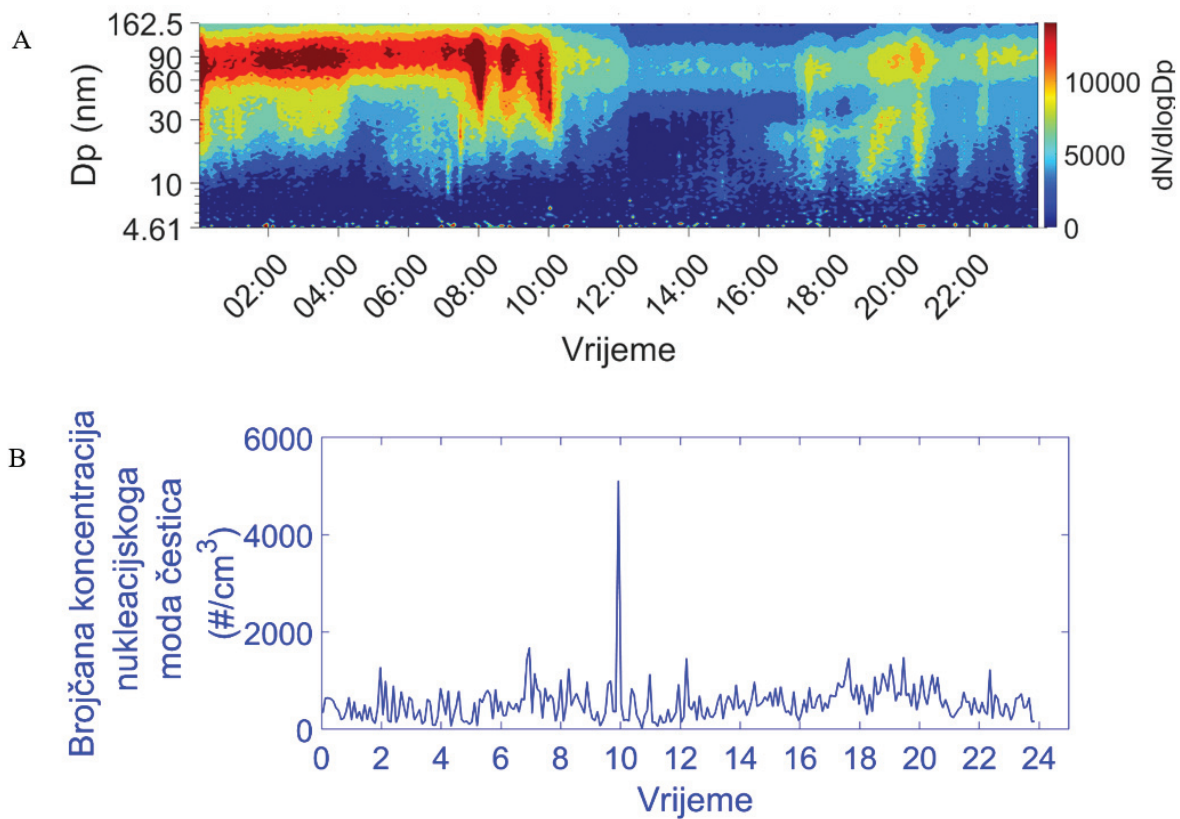
Slika 29. A) Tijek odlučivanja za dnevnu klasifikaciju raspodjele čestica po veličini (prilagođeno prema Dal Maso i sur., 2005).

B) Revidirani tijek odlučivanja prilagođen prema Dal Maso i sur. (2005), koji ilustrira klasifikaciju dana u događaje, dane bez događaja i neodređene dane, uključujući nove kategorizacije uvedene od strane Buenrostro i sur. (2009): događaji u obliku repa, kvazi-događaji, događaji povezani s onečišćenjem i događaji povezani s ultrafinim česticama.

Slika 29 A prikazuje tijek odlučivanja za klasifikaciju događaja prema Dal Maso i sur. (2005). Analizirajući slike (u prilogu 1, 2 i 3), primjećujemo da se većina događaja koji ne uključuju dane s nastankom atmosferskih lebdećih čestica ponaša ili pokazuje svojstva slična neodređenim danima. To znači da pri tim događajima, ili dolazi do pojave nukleacijskog moda čestica koji ne pokazuje znakove rasta (označeno ljubičastim krugovima na slici 29 B) ili se čestice nukleacijskog moda ne pojavljuju, ali se pojavljuju veće čestice koje rastu (označeno crvenim krugovima na slici 29 B, pogledati slike u prilogu 2). Prema Dal Maso i sur. (2005), događaji s takvim svojstvima klasificiraju se kao neodređeni događaji. No međutim, uzimajući u obzir klasifikacijsku shemu prema Buenrostro i sur. (2009), sve dane koji bi bili prethodno klasificirani kao neodređeni, klasificirali smo kao događaje povezane s onečišćenjem, događaje u obliku repa ili kvazi-događaje.

Prema Buenrostro i sur. (2009) događaji povezani s onečišćenjem su dani koji pokazuju povećanje brojčane koncentracije čestice u bilo kojem rasponu koje je praćeno povećanjem SO<sub>2</sub> ili NO<sub>x</sub> plinova. Slika 30 (i odgovarajuće slike u prilogu 2) pokazuje primjer dana s događajem povezanim s onečišćenjem.

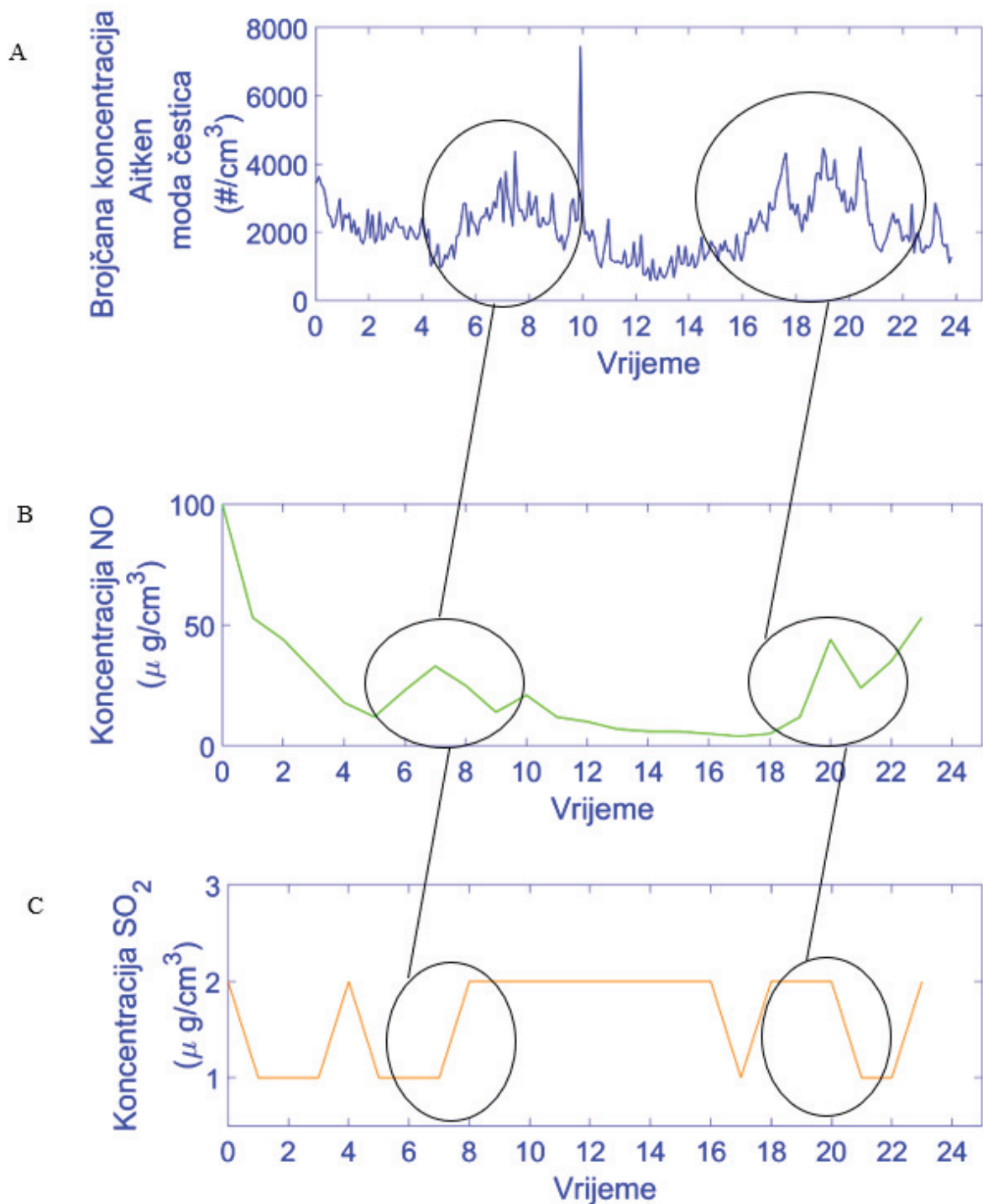




Slika 30. A) Konturni dijagram raspodjele čestica po veličini i brojčanoj koncentraciji  
 B) brojčana koncentracija nukleacijskoga moda čestica (4 – 10 nm) za 18.3.2023.

Slika 30 A ne pokazuje znakove značajnog rasta čestica, dok Slika 30 B prikazuje relativno nisku brojčanu koncentraciju čestica do 10 nm bez značajnih fluktuacija. Oko 10 sati dolazi do iznenadnog vrha koji je karakterističan za primarne izvore, uglavnom crni ugljik (engl. Black carbon -BC). Međutim, ako pogledamo brojčanu koncentraciju čestica do 25 nm, jasno se mogu primijetiti vrhovi koji su povezani s onečišćenjem (Slika 31 A - crni krugovi). Vrhovi čestica do 25 nm pozitivno koreliraju s vrhovima NO i SO<sub>2</sub> (Slika 31 B i C), što ukazuje na njihov zajednički izvor. Dobro je poznato da NO i SO<sub>2</sub> u urbanim područjima dolaze isključivo kao posljedica prometa. Prema tome, promatrajući definiciju i rezultate mjerenja čestica i plinova, može se zaključiti da se događaj 18. ožujka 2023. podudara s definicijom događaja povezanih s onečišćenjem (vidi sliku 29 B - crveni krugovi).

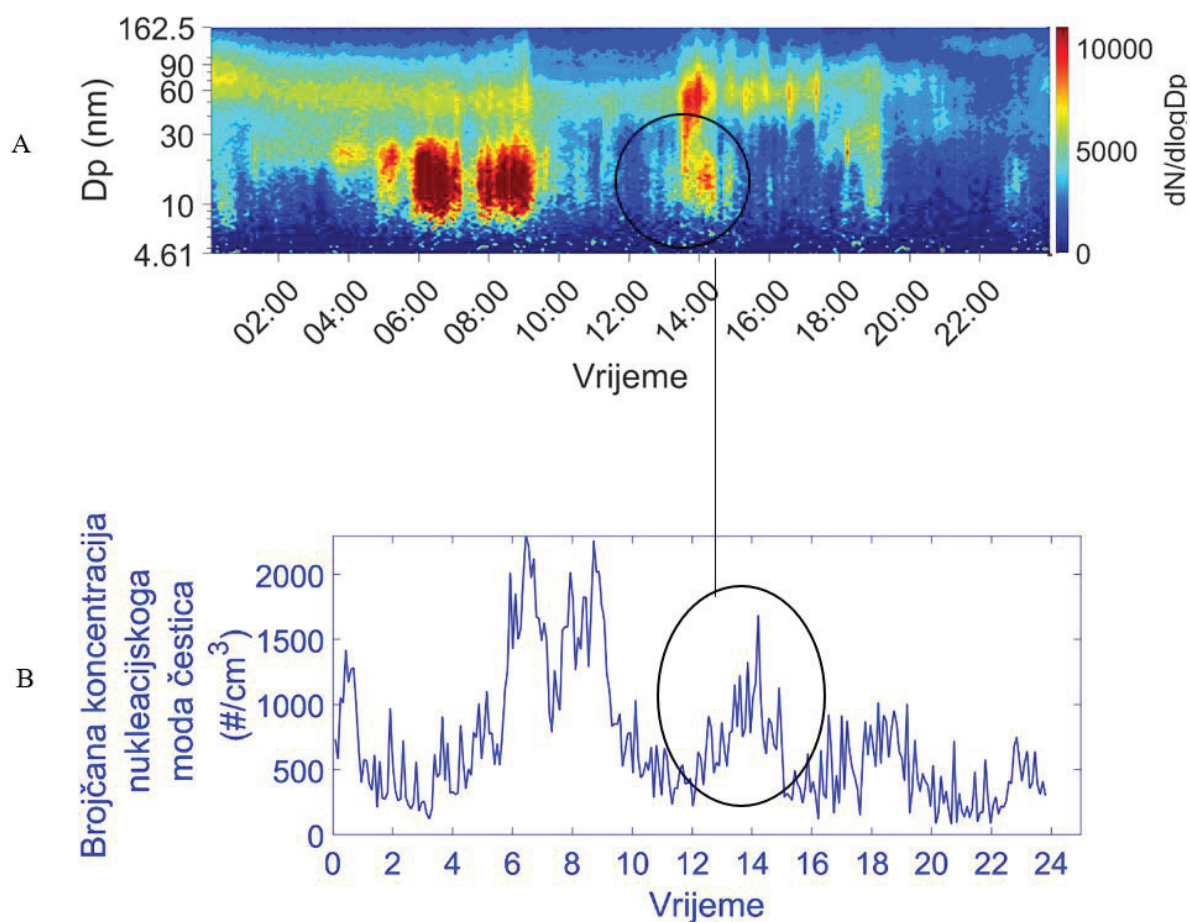
Tijekom mjerne kampanje primijetili smo 4 događaja povezana s onečišćenjem (vidi slike u prilogu 2), što čini 12% od ukupnog broja promatranih dana.



Slika 31. A) brojčana koncentracija Aitken moda (-25 nm) čestica  
 B) koncentracija NO i C) koncentracija SO<sub>2</sub> za 18.3.2023.

Pored događaja povezanim s onečišćenjem Buenrosto i surd (2009) također su definirali i neuspjele događaje (engl. Failed events) koji se dijele u dvije sub grupe: događaji u obliku repa i kvazi događaji. Tijekom mjerne kampanje provedene u Ljubljani opaženo je pojavljivanje i događaja u obliku repa i kvazi događaja.

Kvazi događaji su definirani kao dani pri kojima dolazi do pojavljivanja nukleacijskog moda (3- 10 nm) čestica pri čemu takav mode ne pokazuje svojstva rasta, te takav mode traje manje od jednoga sata. Slika 32 A prikazuje konturni dijagram za kvazi događaj 30. ožujka 2023.



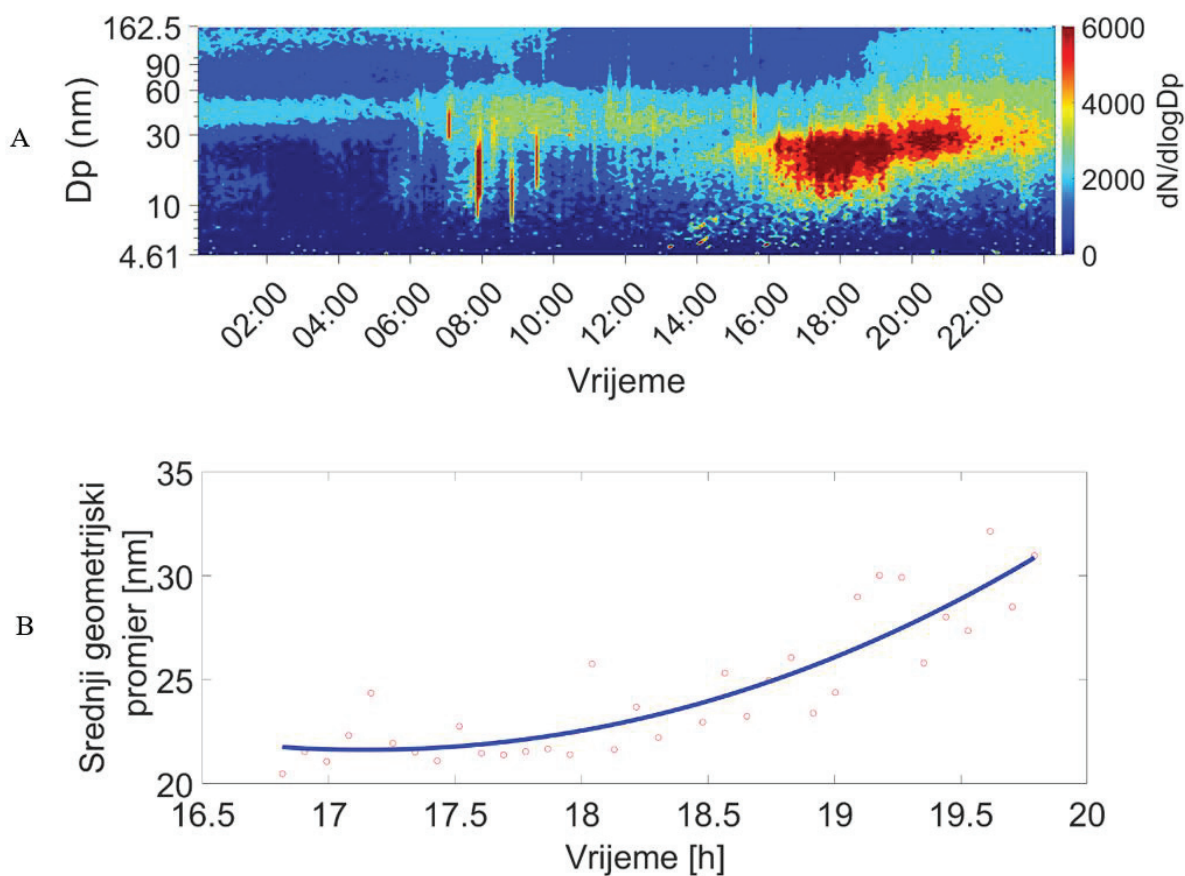
Slika 32. A) Konturni dijagram raspodjele čestica po veličini i brojčanoj koncentraciji  
B) brojčana koncentracija nukleacijskoga moda čestica (4-10 nm) čestica za 30.3.2023.

Slika 32 B prikazuje brojčanu koncentraciju nukleacijskog moda čestica za 30. ožujka 2023. Može se primijetiti da između 13 i 14 sati dolazi do pojave nukleacijskog moda čestica (4-10 nm) koji ne pokazuje znakove rasta. Također se može uočiti da se pojava nukleacijskog moda događa i prije 13 sati, no te pojave se mogu povezati s onečišćenjem ultrafinim česticama. Analizirajući definiciju kvazi-događaja i mjerne rezultate, može se zaključiti da dan 30. ožujka 2023. ispunjava kriterije za kvazi-događaj (Slika 29 B - ljubičasti krugovi). Bitno je napomenuti da se kvazi-događaj pojavio samo tijekom jednog dana unutar mjerenja.

Druga podgrupa neuspjelih događaja su događaji u obliku repa. Tijekom mjerne kampanje u Ljubljani, primijećena su 3 dana (9,7 %) koji su pokazali svojstva događaja u obliku repa (Slika u prilogu 3). Događaji u obliku repa definirani su kao dani kada dolazi do pojave rastućeg nukleacijskog moda čestica koji se javlja na većim promjerima. Ovo može biti posljedica



nastanka novih lebdećih čestica na drugim lokacijama koje su konvektivno došle do mjernog mjesta, što rezultira vidljivošću samo dijela procesa nastanka novih lebdećih čestica.



Slika 33. A) Konturni dijagram raspodjele čestica po veličini i brojčanoj koncentraciji  
B) rast srednjega geometrijskoga promjera čestica kroz vrijeme za 4.4.2023.

Slika 33 A prikazuje konturni dijagram za 4. travnja 2023. Iz konturnog dijagrama može se jasno vidjeti da oko 16 sati dolazi do pojave čestica većih promjera koji imaju svojstva rasta (Slika 33 B). Ovakvi mjerni rezultati se uklapaju u definiciju događaja u obliku repa (Slika 29 B - zeleni krugovi).

Iz klasifikacije događaja uočenih u Ljubljani jasno je da je nastanak novih atmosferskih lebdećih čestica učestala pojava. Kako bi se bolje razumjeli uzroci nastanka lebdećih čestica u urbanom okruženju (što je relativno nepoznato područje), ovaj rad će se detaljnije pozabaviti klasifikacijom događaja nastanka novih lebdećih čestica i provesti detaljnu kemijsku i fizikalnu karakterizaciju nekoliko odabranih dana tijekom tih događaja. Analiza se ograničava na samo 6 karakterističnih dana kako bi se osiguralo da analiza svih dana ne bi premašila obim ovog diplomskog rada.

#### 4.1.1. Događaji nastanka novih atmosferskih čestica u Ljubljani

Tijekom mjerne kampanje u Ljubljani primijećeno je da u 71 % dana dolazi do pojave nastanka novih atmosferskih lebdećih čestica (NPF). Zanimljivo je primijetiti da smo tijekom jednog dana opazili pojavu dva različita događaja (3. travnja, 23., 26. i 28. ožujka), što nije učestala pojava. Događaji nastanka novih atmosferskih čestica u Ljubljani mogu se podijeliti na one koji se javljaju u jutarnjim satima, večernjim satima ili u podne. Također je zanimljivo primijetiti da pojedini događaji traju nekoliko sati, što im daje lokalni karakter, dok drugi traju duže i intenzivniji su, što im daje regionalni karakter. Tablica 2. prikazuje sve događaje nastanka novih atmosferskih lebdećih čestica opaženih u Ljubljani tijekom mjerne kampanje.

Tablica 2. Pregled podataka bitnih za karakterizaciju tipa događaja za jutarnje, popodneve i večernje događaje

	CS (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) [s-1]	CS (OOM) [s-1]	GR <sub>t</sub> [nm h-1]	GR <sub>g</sub> [nm h-1]	GR <sub>e</sub> [nm h-1]	PM <sub>2.5</sub> [ug/m <sup>3</sup> ]	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	VOC	Trajanje [h]	Tip
<b>NPF-Jutarnji sati</b>											
8.ožujka	7,70·10 <sup>-3</sup>	3,28·10 <sup>-3</sup>	4,40	5,16	-0,40	13,53	↓	↑	↑	3	lokalni
16.ožujka	1,35·10 <sup>-2</sup>	5,78·10 <sup>-3</sup>	8,76	10,68	-5,55	13,15	↓	↑	↑	3	lokalni
17.ožujka	1,63·10 <sup>-2</sup>	6,97·10 <sup>-3</sup>	14,42	14,41	-	18,2	↓	↑	↓	6	regionalni
24.ožujka	6,11·10 <sup>-3</sup>	2,60·10 <sup>-3</sup>	-1,522	4,91	-4,63	17,43	↓	↑	↑	3	lokalni
27.ožujka	2,96·10 <sup>-3</sup>	1,26·10 <sup>-3</sup>	1,85	1,85	-	6,39	↓	↑	↓	10	regionalni
31.ožujka	6,85·10 <sup>-3</sup>	2,92·10 <sup>-3</sup>	-0,68	2,07	-3,14	11,67	↓	↑	↑	6	regionalni
3.travnja	2,69·10 <sup>-3</sup>	1,15·10 <sup>-3</sup>	0,40	1,69	-3,03	7,38	↓	↑	↑	12	regionalni
6.travnja	1,18·10 <sup>-2</sup>	5,06·10 <sup>-3</sup>	6,56	6,56	-	3,38	↓	↑	↑	3	lokalni
<b>NPF-podneveni sati</b>											
11.ožujka	7,26·10 <sup>-3</sup>	3,10·10 <sup>-3</sup>	3,15	3,15	-	12,09	↑	↓	↓	4	lokalni
15.ožujka	6,83·10 <sup>-3</sup>	2,91·10 <sup>-3</sup>	1,19	1,19	-	8,72	↑	↓	↓	8	regionalni
23.ožujka	9,30·10 <sup>-3</sup>	3,98·10 <sup>-3</sup>	1,56	2,30	-1,65	19,65	↑	↓	↓	4,5	lokalni
26.ožujka	7,11·10 <sup>-3</sup>	3,03·10 <sup>-3</sup>	0,923	2,40	-2,58	15,02	↑	↓	↓	4	lokalni
28.ožujka	7,22·10 <sup>-3</sup>	3,08·10 <sup>-3</sup>	0,47	0,92	-0,41	8,65	↑	↓	↓	6	regionalni
29.ožujka	1,13·10 <sup>-2</sup>	4,81·10 <sup>-3</sup>	1,26	2,34	-0,78	14,27	↓	↓	↓	8	regionalni
1.travnja	6,30·10 <sup>-3</sup>	2,69·10 <sup>-3</sup>	2,89	2,89	-	8,99	↓	↓	↓	8	regionalni
2.travnja	8,62·10 <sup>-3</sup>	3,68·10 <sup>-3</sup>	1,64	4,71	-2,44	10,06	↑	↓	↓	8	regionalni
3.travnja	2,69·10 <sup>-3</sup>	1,15·10 <sup>-3</sup>	-1,10	3,09	-2,19	7,38	↑	↓	↓	3	lokalni
<b>NPF-noćni sati</b>											
10.ožujka	1,00·10 <sup>-2</sup>	4,30·10 <sup>-3</sup>	0,79	1,03	-1,2	18,08	↓	↑	↑	5	lokalni
12.ožujka	8,50·10 <sup>-3</sup>	3,64·10 <sup>-3</sup>	3,77	3,77	-	9,56	↓	↑	↑	5	lokalni
21.ožujka	1,62·10 <sup>-2</sup>	6,89·10 <sup>-3</sup>	1,38	8,64	-7,43	26,18	↓	↓	↓	5	lokalni
22.ožujka	1,24·10 <sup>-2</sup>	5,29·10 <sup>-3</sup>	0,84	2,71	-2,88	24,57	↓	↓	↓	5	lokalni
23.ožujka	9,30·10 <sup>-3</sup>	3,98·10 <sup>-3</sup>	0,64	2,01	-2,89	19,65	↓	↓	↓	5	lokalni
25.ožujka	7,23·10 <sup>-3</sup>	3,08·10 <sup>-3</sup>	4,27	6,09	-1,16	10,65	↓	↓	↑	5	lokalni
26.ožujka	7,11·10 <sup>-3</sup>	3,03·10 <sup>-3</sup>	2,20	3,92	-2,58	15,02	↓	↓	↓	4	lokalni
28.ožujka	7,22·10 <sup>-3</sup>	3,08·10 <sup>-3</sup>	4,76	5,89	-3,20	8,65	↓	↓	↓	4	lokalni

CS- (engl. condensation singk)- Konstanta brzine kondenzacije za određeni plin ili sumpornu kiselinu ili modalne oksidirane organske molekule (OOM).

GR<sub>t</sub>- (engl. Growth rate total)- ukupna brzina rasta koja je jednaka zbroju kondenzacijske brzine, koagulacijske i evaporacijske brzine rasta.

GR<sub>g</sub>- (engl. Grwoth rate growing)- brzina rasta koja je jednaka koagulacijskoj i kondenzacijskoj brzini rasta.

GR<sub>e</sub>- (engl. Growth rate evaporation)- brzina evaporacije ili brzina smanjenja čestice.

↑-označava povećanje koncentracije određenog plina u trenutku nastanka novih atmosferskih čestica

↓- označava smanjenje koncentracije određenog plina u trenutku nastanka novih atmosferskih čestica

U Tablici 2. prikazani su svi dani s događajima novog nastanka lebdećih čestica (NPF). Jasno se može primijetiti razlika između događaja NPF koji se javljaju u jutarnjim, večernjim ili podnevnim satima. Za događaje u jutarnjim satima karakteristično je da se iniciraju uz smanjenje koncentracije troposferskog  $O_3$ , što je praćeno povećanjem koncentracije dušikovih oksida ( $NO_x$ ) i hlapljivih organskih spojeva (VOC) kao što su benzen, toluen i para-metaksilen.

Događaji NPF u večernjim satima također se iniciraju smanjenjem koncentracije  $O_3$ , koje često prate smanjenje koncentracije  $NO_x$  i VOC. S druge strane, događaji NPF u podnevnim satima inicirani su povećanjem koncentracije troposferskog  $O_3$ , što često prati smanjenje koncentracije  $NO_x$  i VOC. Ova analiza sugerira da različiti vremenski uvjeti i koncentracije tih plinova igraju ključnu ulogu u inicijaciji NPF događaja u Ljubljani. Može se primijetiti da su događaji NPF u večernjim satima više lokalnoga karaktera te se događaju u kraćem vremenskome periodu. Uzroci večernjih događaja NPF pored lokalne emisije plinova (prije svega  $NO_x$ ,  $SO_2$  i VOC) može biti i već spomenuta lokalna temperaturna inverzija koja može uzorkovati vertikalni transport iz viših dijelova atmosfere i duže zadržavanje različitih plinova u graničnome sloju donje troposfere. Događaji NPF u noćnim satima nisu toliko istraženi i u literaturi se može naći tek nekoliko referenci povezanih za njih [61, 62].

Ovdje se može primijetiti jasnu razliku između događaja NPF u noćnim satima u usporedbi s događajima NPF u jutarnjim i podnevnim satima. Za događaje NPF u noćnim satima karakteristične su veće konstante brzine kondenzacije  $H_2SO_4$  i OOM za izmjerene raspodjele čestica po veličini i broju (Tablica 2). Shang i sur. (2022) su klasificirali događaje NPF s visokim konstantama brzine kondenzacije kao događaje NPF povezane s onečišćenjem te su postulirali da takvi događaji moraju biti regionalnoga podrijetla, što je u suprotnosti s našim opažanjem [63]. Na temelju rezultata mjerenja i dostupne literature, vjerujemo da su događaji NPF u noćnim satima, opaženi u Ljubljani, isključivo lokalnog karaktera te su vjerojatno povezani s onečišćenjem. U večernjim satima, kada više nisu aktivne fotokemijske reakcije i proizvodnja OH radikala, kompetencija između VOC i  $NO_x$  za OH radikale više nije aktivna. U tom slučaju, počinje kompetencija između  $O_3$  i  $NO_x$  za VOC [14]. Te ako nema svježih emisija (u noćnim satima ne očekujemo emisije u urbanome području), nabrojani plinovi se počinju trošiti pri čemu nastaju oksidirane ili nitrirane organske molekule (nisko hlapljive) koje mogu doprinijeti NPF. Da organske molekule imaju veći značaj u stvaranju novih čestica se također može vidjeti iz konstante brzine reakcije koja je manja za OOM u usporedbi sa  $H_2SO_4$  (više detalja slijedi u nastavku). Što znači da OOM imaju veću tendenciju za stvaranje atmosferskih klastere od  $H_2SO_4$ , koja će se više trošiti na rast nastalih čestica. [64]

Događaji NPF koji se javljaju u podne razlikuju se od ostalih po tome što tijekom tih događaja dolazi do povećane koncentracije  $O_3$ , što je praćeno smanjenjem koncentracije  $NO_x$  i VOC. Osim toga, događaji NPF u podne imaju najmanje konstante brzine kondenzacije i, sukladno tome, najmanje brzine rasta čestica. Male brzine rasta mogu biti posljedica toga da je kondenzacija preferirana pri nižim temperaturama, a tijekom dana su temperature obično više u usporedbi s jutrima ili noćima. Poznato je da se regionalni događaji NPF najčešće javljaju u podnevnim satima, kada je sunčeva radijacija najjača [65, 66, 39]. Bitno je primijetiti da se evaporacija javlja tijekom svih događaja NPF (Tablica 2.), ali za podnevne NPF je evaporacija najmanja.

Jutarnji događaji NPF su karakteristični po tome da tijekom NPF koncentracija  $O_3$  opada dok koncentracije  $NO_x$  i VOC raste. U jutarnjim satima dok još nije jako sunčevo zračenje proizvodnja OH radikala nije efektivna, a snažnije su svježije emisije  $NO_x$  i VOC uzorkovane prometom. Zato što proizvodnja OH radikala nije efektivna, većina nastalih OH radikali se troše na oksidaciju  $NO_x$  rađe nego na oksidaciju VOC što je u konačnici izvor troposferskog  $O_3$ . Količina nastalog  $O_3$  se troši na oksidaciju VOC-a tvoreći manje hlapljive molekule koje mogu sudjelovati u stvaranju novih čestica. Kako je potrošnja  $O_3$  u reakciji s VOC-om veća nego njegovo stvaranje iz reakcije OH radikala s VOC-om, koncentracija  $O_3$  ima opadajući trend. Također se može primijetiti da je brzina rasta čestica za jutarnje događaje NPF najveća, što se može objasniti malim temperaturama na kojima je kondenzacija preferirana.

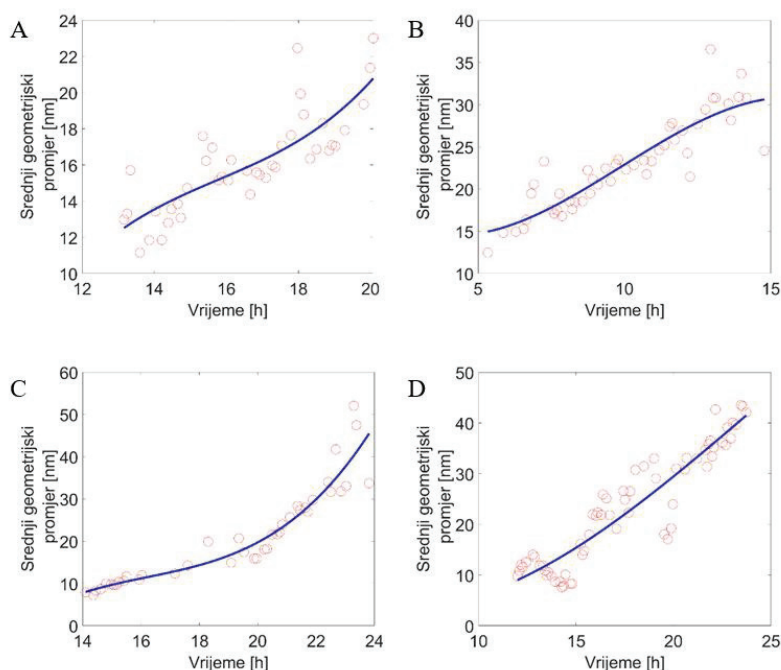
## 4.2. Fizikalna karakterizacija odabranih NPF događaja

Kemijska i fizikalna analiza određenih događaja NPF bit će ograničena na 4 događaja, te detaljne analize za 15. ožujka, 27. ožujka te za 1. travnja i 2. travnja.

Tablica 3. Prikaz osnovnih fizikalnih parametara NPF događaja

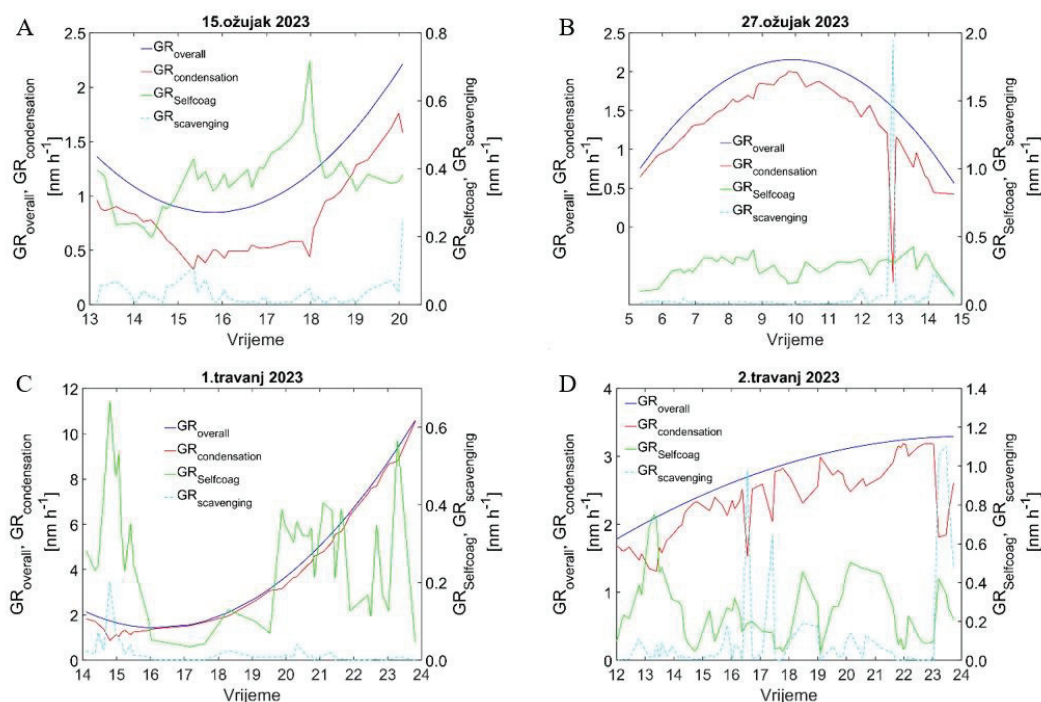
Događaji NPF	$J_{10}$ [ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]	$\text{GR}_{\text{overall}}$ [ $\text{nm h}^{-1}$ ]	$\text{GR}_{\text{cond}}$ [ $\text{nm h}^{-1}$ ]	$\text{GR}_{\text{scav}}$ [ $\text{nm h}^{-1}$ ]	$\text{GR}_{\text{self-coag}}$ [ $\text{nm h}^{-1}$ ]
15. ožujka	0,31	1,19	0,78	0,03	0,37
27. ožujka	0,13	1,72	1,50	0,09	0,28
1. travnja	2,07	4,27	3,90	0,02	0,27
2. travnja	1,44	2,71	2,10	0,15	0,25

U tablici 3 su prikazane srednje vrijednosti formiranja čestica do 10 nm ( $J_{10}$ ), ukupna srednja brzina rasta čestica ( $\text{GR}_{\text{overall}}$ ), srednja brzina kondenzacijskoga rasta ( $\text{GR}_{\text{cond}}$ ), srednja brzina koagulacije malih čestica s velikim česticama ( $\text{GR}_{\text{scav}}$ ), te srednja brzina koagulacije između najmanjih čestica ( $\text{GR}_{\text{self}}$ ). Može se primijetiti da je  $J_{10}$  nešto manji nego u drugim urbanim sredinama [67]. To može biti posljedica toga da je Ljubljana s obzirom na  $\text{PM}_{2.5}$  relativno čist okoliš s manje stanovnika pri čemu su i emisije plinova znatno manje nego u velikim gradovima. U ovome radu brzina rasta (GR) za svaki događaj je određena upotrebom log-normalne regresijske metode moda čestica [65] (Slika 34).



Slika 34. Rast geometrijskoga srednjega promjera kroz vrijeme određenog log-normalnom regresijskom metodom određenoga moda čestica.  
A) 15. ožujka B) 27. ožujka, C) 1. travnja i D) 2. travnja

Iz Tablice 3 se može vidjeti da su srednje brzine rasta čestica usporedive s drugim urbanim sredinama [62]. Kako bi izračunali brzinu za svaki period vremena koristili smo nedavno uvedenu semi-empirijsku metodu prve derivacije [68]. Prema spomenutoj metodi dobiveni srednji geometrijski promjer iz log normalne regresijske metode moda čestica prikazan je kao funkcija vremena (Slika 35). Prva derivacija takve funkcije rezultira trenutnom brzinom za bilo koje vremensko razdoblje. Ovakav pristup je izuzetno koristan jer se na taj način može odrediti kondenzacijska brzina za bilo koji period vremena, što može biti korisno u određivanju mehanizma rasta čestica.



Slika 35. Ukupna brzina rasta ( $GR_{\text{overall}}$ ), kondenzacijska brzina rasta ( $GR_{\text{cond}}$ ), brzina rasta koagulacijom s manjim česticama ( $GR_{\text{self-coag}}$ ) i brzina rasta koagulacijom s većim česticama ( $GR_{\text{scav}}$ ) tijekom dana s događajima NPF

Slika 35 prikazuje trenutnu brzinu rasta za dane s događajima NPF te se na njoj može vidjeti da je kondenzacija dominantan proces rasta čestica. Oko 80% rasta pripisuje se kondenzacijskom rastu. Također je zanimljivo primijetiti da događaji nastanka NPF u jutarnjim satima imaju drugačiji obrazac rasta u usporedbi s događajima NPF u podnevnim satima, što ukazuje na različite mehanizme rasta i nastanka atmosferskih čestica. Bitno je primijetiti da su kondenzacijske brzine rasta veće u doba dana kad nema sunca ili je radijacija sunca slaba. To bi između ostalog moglo ukazati na to da su za rast čestica značajnije oksidacijsko redukcijske reakcije koje se događaju u atmosferskoj vodenoj fazi nego što bi to bile homogene ili heterogene plinske reakcije (radikalne) [69].

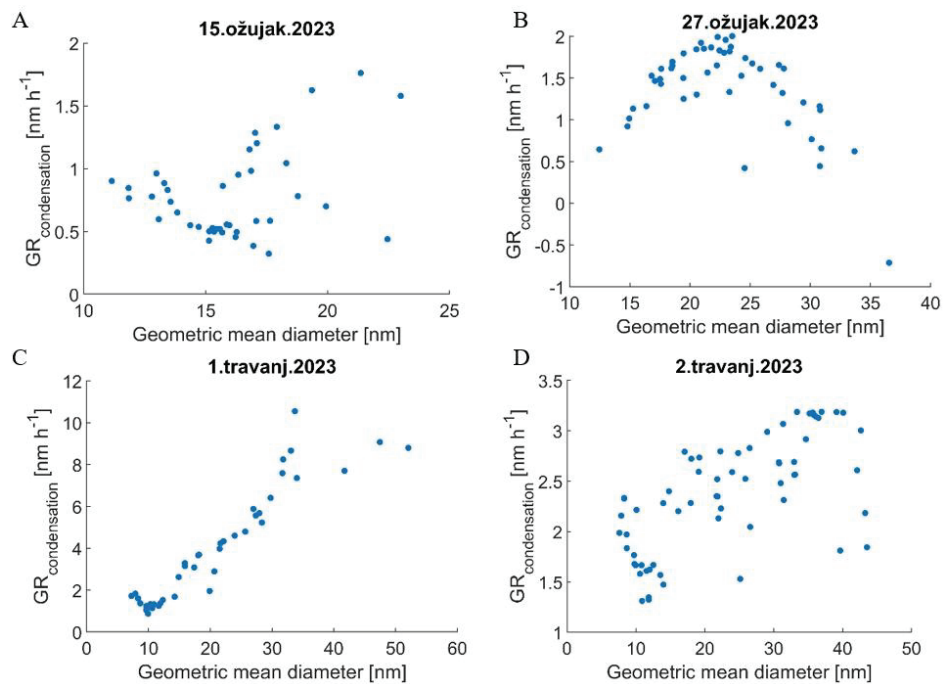


U urbanoj sredini glavni odgovorni agensi za NPF su  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , VOC i  $\text{O}_3$ . Kao što smo vidjeli u prethodnom poglavlju, tijekom jutarnjih sati, kada nema sunca i kada su emisije VOC visoke, nastali  $\text{O}_3$  vjerojatno reagira s VOC-om, stvarajući manje hlapive komponente koje mogu sudjelovati u procesu rasta čestica, pri čemu se troše. Budući da tijekom jutarnjih sati nema dovoljno OH radikala (zbog smanjena sunčeve radijacije),  $\text{O}_3$  se ne obnavlja.

Iz slike 35 se također može primijetiti da u vremenu najveće radijacije brzine rasta imaju najmanje vrijednosti. Tijekom maksimalnog sunčevoga zračenja dolazi do najveće proizvodnje OH radikala koji direktno reagiraju s VOC i  $\text{NO}_x$  proizvodeći dušikove spojeve,  $\text{O}_3$  i oksidirane organske molekule. Nastali dušikovi spojevi mogu dalje sudjelovati u transformaciji organskih spojeva što rezultira stvaranjem nitriranih organskih spojeva koje mogu pridonijeti rastu. S obzirom na to da tijekom maksimalne sunčeve radijacije dolazi do povećanja koncentracije  $\text{O}_3$  i smanjenja koncentracije VOC-a i  $\text{NO}_x$  u trenutku nastanka novih čestica, intuitivno je zaključiti da u tom kontekstu  $\text{NO}_x$  i VOC igraju ključnu ulogu u stvaranju novih čestica. Iako je poznato da  $\text{SO}_2$  i sumporna kiselina imaju značajnu ulogu u stvaranju novih čestica SEM i EDS analiza čestica pokazale su da u najmanjim frakcijama (do 30 nm) dominira ugljik, kisik i dušik. Iako ovdje ne možemo isključiti ulogu  $\text{SO}_2$  u stvaranju čestica, njegova uloga nije toliko dominantna kolika je uloga dušikovih spojeva i VOC-a.

Još jedno važno svojstvo semi-empirijske metode prve derivacije je tzv. diferencijalna brzina; brzina rasta čestica ovisna je o veličini čestice. Na slici 36 može se vidjeti kako se kondenzacijska brzina mijenja s veličinom čestice. Između ostalog se može uočiti prisutnost infleksije rasta, pri čemu brzina rasta prelazi iz rastuće u padajuću ili obratno. Takvo ponašanje kondenzacijske brzine rasta sugerira da brzina rasta može ovisiti o različitim prisutnim vrstama, kako svaka vrsta može imati različitu brzinu kondenzacije. To djelomično potvrđuje kemijska karakterizacija gdje smo potvrdili prisutnost različitih iona u najmanjoj frakciji uzorkovanih atmosferskih čestica.





Slika 36. Slika D. Kondenzacijska brzina rasta ( $GR_{cond}$ ) u odnosu na srednji geometrijski promjer (GMD) populacije čestica za NPF događaje promatrane u Ljubljani za datume A) 15. ožujka 2023. B) 27. ožujka 2023. C) 1. travnja 2023. D) 2. travnja 2023.

### 4.3. Kemijska karakterizacija odabranih dana

Točno određivanje kemijskog sastava atmosferskih čestica težak je analitički zadatak. Male količine uzoraka obično se sastoje od nekoliko glavnih sastojaka i stotina sporednih sastojaka i sastojaka u tragovima. Osobito u urbanim sredinama, čestice u zraku mogu se zamisliti kao rezultat "eksplozivnog kemijskog reaktora", koja se sastoji od bilo kojeg nehlapljivog ili poluhlapljivog kemijskog spoja koji se pojavljuje u biosferi, hidrosferi i litosferi ili antroposferi. Oni se kreću od gotovo neutralnih i visoko topljivih tvari kao što su amonijev sulfat, amonijev nitrat i natrijev klorid preko čađavih čestica koje se većinom sastoje od elementarnog ugljika prevučenog organskim spojevima i uglavnom netopljivih minerala kao što su čestice gline te metala u tragovima. Osim primarnih kemijskih komponenti, koje izravno emitiraju prirodni i antropogeni izvori, čestice zraka većinom sadrže i sekundarne kemijske komponente, koje nastaju reakcijama u plinovitoj fazi i kasnijom pretvorbom plina u česticu ili kemijskom transformacijom primarnih komponenti čestica u atmosferi. [19]

#### 4.3.1. Karakterizacija ionskog sastava

Tablica 4. naglašava varijacije u ionskom sastavu između NPF događaja, događaja povezanog s onečišćenjem i događaja u obliku repa. Izražene su prosječne koncentracije prve tri frakcije u  $\text{ng/m}^3$ . Fosfati, maleati, laktati i MSA (metansulfonska kiselina) nisu detektirani za prve tri frakcije pa su izuzeti iz tablice.

Tablica 4. Prosječne vrijednosti ionskih koncentracija prve tri frakcije izraženo u  $\text{ng/m}^3$

	Acetat	Formijat	Laktat	Oksalat	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$
<b>NPF događaj</b>									
15.3.2023.	39,89	42,50	50,27	3,36	2,61	26,08	34,59	5,81	n.d.
27.3.2023.	n.d.	n.d.	n.d.	0,54	0,07	n.d.	4,68	44,08	n.d.
1.4.2023.	n.d.	23,67	11,74	5,34	9,88	248,53	n.d.	291,65	39,33
2.4.2023.	13,00	n.d.	n.d.	n.d.	21,12	218,54	16,89	2,80	n.d.
<b>Događaj povezan s onečišćenjem</b>									
20.3.2023.	n.d.	2,70	2,78	13,95	19,36	52,69	7,75	13,73	0,23
<b>Događaj u obliku repa</b>									
5.4.2023.	n.d.	n.d.	153,49	n.d.	n.d.	65,46	25,09	47,51	n.d.

n.d. – nije detektirano

Za nastanak novih čestica su odgovorni VOC, te  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  uz OH radikale. U dane s događajima rasta lebdećih čestica spadaju 15. ožujka, 27. ožujka, 1. travnja i 2. travnja, od kojih je prema potklasifikaciji 27. ožujka jutarnji događaj, dok su ostali podnevni događaji. Nitrati i nitriti koji nastaju oksidacijom dušikovih oksida emitirani su iz izvora poput vozila i industrijskih procesa. Ovi dušikovi oksidi dalje mogu reagirati s atmosferskim kisikom i drugim spojevima i formirati dušičnu kiselinu ( $\text{HNO}_3$ ). Primijećeno je da su dani s podnevnim

dogadajima sadržavali znatno veće koncentracije nitrata posebno dani 1. travnja i 2. travnja gdje su koncentracije iznosile  $248,53 \text{ ng/m}^3$  i  $218,54 \text{ ng/m}^3$ , dok navedeni jutarnji događaj (27. ožujka) nije uopće sadržavao nitrata te je imao najniže vrijednosti koncentracija anorganskog i organskog sastava u usporedbi s ostalim odabranim danima (tablica 5). Razlog tome povezan je sa smanjenim intenzitetom sunčevog zračenja što uzrokuje smanjenu proizvodnju OH radikala koji su odgovorni za daljnju oksidaciju  $\text{NO}_x$  i VOC-a. Prema tome može se pretpostaviti da je  $\text{O}_3$  odgovoran za nastanak čestica u jutarnjim satima na što upućuje smanjenje koncentracije  $\text{O}_3$  u trenutku nastanka čestica, dok u podnevnim satima dolazi do oksidacije  $\text{NO}_x$  i VOC koji su odgovorni za nastanak NPF događaj.

Acetati, formijati, laktati i oksalati se mogu pronaći u aerosolima iz različitih prirodnih i antropogenih izvora, a nastaju atmosferskom oksidacijom organskih spojeva koji se oslobađaju iz vegetacije, šumskih požara i antropogenih izvora kao što su emisije vozila i industrijski procesi. Oni također mogu biti prisutni u aerosolima kao rezultat sekundarnog stvaranja aerosola, gdje VOC reagiraju u atmosferi stvarajući organske aerosole. Na dan 15. ožujka je bila prisutna značajna koncentracija VOC-a (acetata, formijata, laktata i oksalata), no zato su nešto niže bile koncentracije nitrata i nitrita, što znači da je na ovaj dan dominirao utjecaj VOC-a u odnosu na anorganski sastav (tablica 4). Događaj u obliku repa (5. travnja) je najveću koncentraciju imao za laktate te je iznosila  $153,49 \text{ ng/m}^3$ , te značajne koncentracije nitrata i nitrita. Dan povezan s onečišćenjem (20. ožujka) je sadržavao gotov sve anione u nešto manjim koncentracijama u usporedbi s ostalim danima izuzev jutarnjeg događaja.

Sulfati nastaju oksidacijom sumporovog dioksida ( $\text{SO}_2$ ) koji u atmosferu dolazi iz izvora poput industrijskih procesa, vulkana i izgaranja fosilnih goriva.  $\text{SO}_2$  reagira s atmosferskim kisikom i vodenom parom u obliku sumporne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), koja se zatim može kombinirati s drugim česticama u obliku sulfatnih aerosola. Posljednjih desetljeća zabilježene su znatno niže razine  $\text{SO}_2$  nakon stroge provedbe kontrole proizvodnje električne energije, proizvodne industrije i goriva za cestovni promet, iako u središnjoj i istočnoj Europi elektrane na ugljen i dalje igraju veliku ulogu. Promet cestovnih vozila odgovoran je za znatno veće koncentracije plinovitog  $\text{NO}_2$  u južnoj i srednjoj Europi nego u zapadnoj i sjevernoj i to je razlog povećanih koncentracija  $\text{NO}_2$  u Ljubljani. [70] Oksidacija emitiranih primarnih plinova (npr. hlapljivih organskih spojeva,  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$ ) atmosferskim oksidansima (tj.  $\text{O}_3$ , OH i  $\text{NO}_3$ ) dovodi do stvaranja spojeva niske hlapljivosti kao što su slabo hlapljivi organski spojevi ili plinovita sumporna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) za koje je dokazano da su ključni prekursori u nukleaciji i kasnijim procesima rasta. Sulfatni ioni nisu detektirani u svim NPF događajima što znači da je  $\text{H}_2\text{SO}_4$  imala utjecaja na određene dane s događajima dok je na druge dane utjecala  $\text{HNO}_3$  ili VOC.

Tablica 5. Zbrojene vrijednosti organskog i anorganskog sastava iz tablice 3

	Zbroj organskih aniona	Zbroj anorganskih aniona	Zbroj svih aniona
<b>NPF događaj</b>			
15.3.2023. (podnevni)	136,02	69,09	205,11
27.3.2023. (jutarnji)	0,54	48,83	49,37
1.4.2023. (podnevni)	40,75	589,39	630,14
2.4.2023. (podnevni)	13,00	259,35	272,35
<b>Događaj povezan s onečišćenjem</b>			
20.3.2023.	19,43	93,76	113,19
<b>Događaj u obliku repa</b>			
5.4.2023.	153,49	138,06	291,55

#### 4.3.2. Karakterizacija elementnog sastava odabranih dana

U tablicama 6. i 7. su prikazane prosječne vrijednosti elementnog sastava za prve tri frakcije odabranih dana. Svih navedenih 18 elemenata je detektirano među tri frakcije ovih dana.

Tablica 6. Prosječne vrijednosti elementnih koncentracija prve tri frakcije izraženo u ng/m<sup>3</sup>

	Na	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
<b>NPF događaj</b>									
15.3.2023.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27.3.2023.	36,17	n.d.	0,03	0,01	0,02	0,31	0,89	0,25	n.d.
1.4.2023.	31,78	0,29	n.d.	0,07	0,12	0,09	n.d.	0,39	0,01
2.4.2023.	n.d.	3,15	n.d.	n.d.	n.d.	0,65	n.d.	3,93	0,26
<b>Događaj povezan s onečišćenjem</b>									
20.3.2023.	2,02	0,15	n.d.	0,02	0,02	0,14	n.d.	0,03	n.d.
<b>Događaj u obliku repa</b>									
5.4.2023.	0,37	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04

n.d. – nije detektirano

Tablica 7. Nastavak tablice 3. s prosječnim vrijednostima elementnih koncentracija prve tri frakcije izraženo u ng/m<sup>3</sup>

	Zn	Ga	As	Br	Mo	Cd	Sb	Ba	Pb
<b>NPF događaj</b>									
15.3.2023.	0,14	0,01	0,01	1,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,45
27.3.2023.	11,82	0,27	0,02	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	2,75	0,47
1.4.2023.	18,52	n.d.	0,02	39,84	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	0,10
2.4.2023.	6,64	2,55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	17,71	0,07
<b>Događaj povezan s onečišćenjem</b>									
20.3.2023.	2,53	0,04	0,06	2,76	0,02	0,01	0,02	0,06	0,08
<b>Događaj u obliku repa</b>									
5.4.2023.	n.d.	0,06	0,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,02

n.d. – nije detektirano

Najviše detektiranih elemenata je bilo u danima s događajima, osim 15. ožujka (kako je prikazano u Tablici 8) koji je zato imao značajniji ionski sastav. To sugerira da je promet glavni izvor stvaranja novih čestica i da su ovi događaji lokalnog karaktera što dalje upućuje da bi ovi događaji mogli biti rezultat tihe pojave stvaranja novih čestica. Događaj povezan s onečišćenjem 20. ožujka koji se odvija najvećim dijelom u jutarnjim satima od 5 h do 14 h (vidi prilog 15 i 44) ima iznenađujuće malu koncentraciju elemenata, s obzirom na to da je za događaj uključena i jutarnja prometna gužva. To znači da promet nije glavni razlog povećane koncentracije elemenata. Za događaj u obliku repa (5. travnja) je detektirana najmanja koncentracija elemenata jer događaji u obliku repa nastaju na drugim lokacijama i konvekcijom su doneseni na mjerno područje. Manje koncentracije elemenata vezanih za promet upućuju na to da su ti događaji više regionalnog nego lokalnog karaktera. Među navedenim danima najzastupljeniji element je Na, Zn je sljedeći, a nakon njega slijede Br i Ba. Obično su u mnogim urbanim područjima industrijske emisije i izvori povezani s prometom među najznačajnijim čimbenicima koji doprinose povišenim razinama Zn u atmosferskim aerosolima. U kontinentalnim, urbanim mjestima Br najvećom mjerom dolazi iz industrije. Detektiran je za dane s događajima koji se događaju u podne (1. travnja i 15. ožujka) te je bitan za fotokemijske reakcije jer remeti ravnotežu atmosferskih oksidanasa ( $O_3$ , OH i  $NO_3$ ) pri čemu nastaju radikali Br koji dalje oksidiraju VOC. Radikali Br bi mogli biti posljedica najveće brzine rasta za 1. travnja. Osim za ta dva dana Br se nalazi u uzorku 20. ožujka kad nije došlo do NPF događaja zbog nedostatka prisutnosti nitrata, koji je potreban za aktivaciju Br. Prema tablici 4 je vidljivo da najviše raznovrsnih detektiranih organskih tvari imaju upravo ova tri dana kad se u uzorku javlja Br.

Tablica 8. Zbrojene vrijednosti koncentracija elemenata iz tablica 5 i 6. izražene u  $ng/m^3$

Suma svih koncentracija elemenata	
<b>NPF događaji</b>	
15.3.2023.	3,02
27.3.2023.	53,02
1.4.2023.	91,30
2.4.2023.	34,98
<b>Događaj povezan s onečišćenjem</b>	
20.3.2023.	7,96
<b>Događaj u obliku repa</b>	
5.4.2023.	0,79

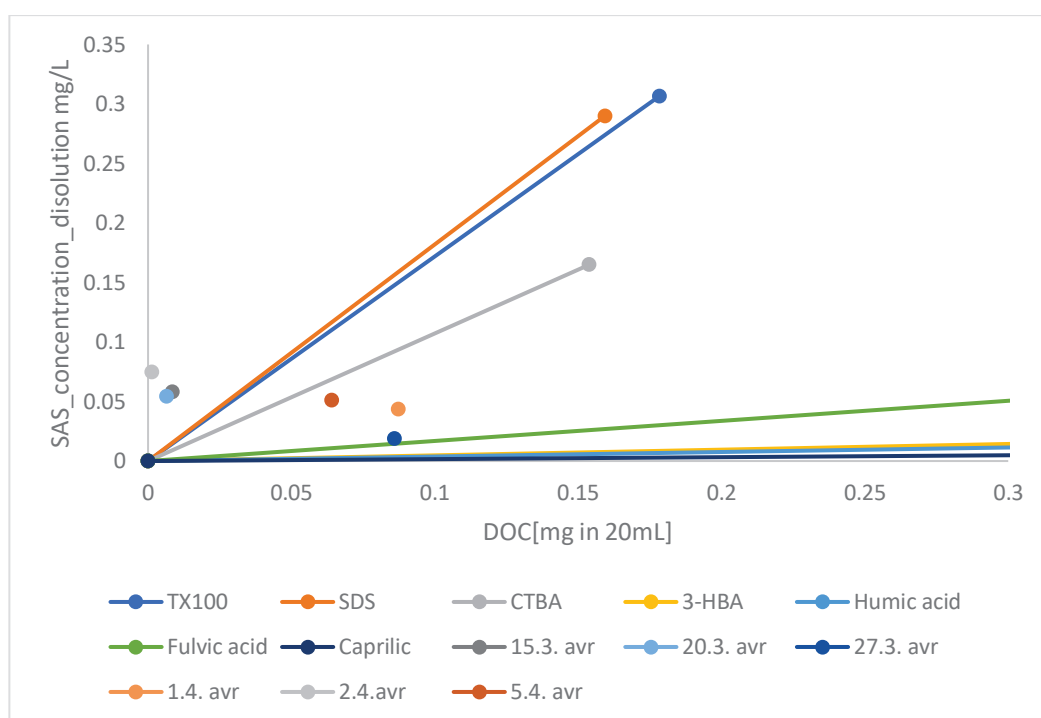
### 4.3.3. Karakterizacija hidrofobnosti/hidrofilnosti

Površinski aktivne tvari (engl. SAS- Surface Active Substances) često se nalaze u atmosferskim česticama, prisutne na površini kao monoslojevi, pjegavi otočići ili deblji filmovi i prevlake. Njihova uloga u procesu kondenzacije čestica na nukleaciji (CCN) je poznata, budući da mogu smanjiti površinsku napetost tekućeg sloja i utjecati na Kelvinov učinak, ili mogu migrirati iz bulk tekućeg sloja na površinu i utjecati na Raoultov fenomen. Međutim, njihova uloga u procesima nastanka novih čestica (NPF) je dvosmislena i malo se zna o njima. Otopljeni organski ugljik (engl. DOC) može utjecati na higroskopnost lebdećih čestica što direktno povećava šanse za čestice da budu jezgre kondenzacije oblaka. [35] Površinska aktivnost ultrafinskih čestica (30 -100 nm) mjerena je potvrđenom elektrokemijskom metodom tijekom dana događaja i dana bez događaja u Ljubljani.

Za procjenu hidrofobnosti/hidrofilnosti, odnosno različitih adsorpcijskih svojstava na površini žive uzorkovanih ultrafinskih čestica (30 – 100 nm), upotrijebili smo NPA (normaliziranu površinsku aktivnost) koja prikazuje odnos SAS i DOC-a. Iz visoke vrijednosti NPA može se izvući zaključak da je uzorak:

- Hidrofoban kad je visoka NPA što sugerira da je značajan dio organskih tvari u otopini hidrofoban ili manje topiv u vodi. Hidrofobne organske molekule imaju afinitet prema nepolarnim otapalima i imaju tendenciju odbijanja vode. Visoka vrijednost NPA često su povezani s organskim spojevima koji mogu formirati micelle ili druge strukture kako bi se smanjila njihova izloženost vodi. To ukazuje na prisutnost površinski aktivnih tvari ili amfifilnih molekula u otopini. Manje je vjerojatno da će se te organske tvari lako otopiti u vodi i mogu se ponajprije povezati s drugim hidrofobnim materijalima.
- Hidrofilan kad je niska vrijednost NPA što sugerira da su organske tvari u otopini više hidrofilne odnosno topive u vodi. Hidrofilne organske molekule imaju jak afinitet prema vodi i lako su topljive u vodenim otopinama. Niske vrijednosti NPA često su povezani s organskim spojevima topivim u vodi, kao što su šećeri, alkoholi i karboksilne kiseline, koji se lako otapaju i stupaju u interakciju s molekulama vode.

Na slici 37. je vidljivo da su uzorci, 1. travnja (Noon event) 27. ožujka (Morning event) i 5. travnja (Tailed event) hidrofilni, a uzorci 15. ožujka (Noon event), 20. ožujka (Pollution related) i 2. travnja (Noon event) hidrofobni. Uzimajući u obzir da najveći udio hidrofobnog organskog materijala u lebdećim česticama dolazi od nepotpuno izgorjelih fosilnih goriva [69], povećanje potrošnje fosilnih goriva u sezoni grijanja vjerojatno pridonosi dobivenim razlikama u svojstvima SAS. Prema dosad prikupljenoj literaturi očekivane su niže koncentracije SAS-a u proljeće/ljeto, a više na jesen zimu. Tijekom hladne sezone, hidrofobni WSOC je glavna frakcija (jesen/zima), dok hidrofilna frakcija postaje kritičnija tijekom tople sezone (proljeće/ljeto). [71] Vrijeme od 15. ožujka do 5. travnja u Ljubljani je bilo izrazito promjenjivo s kišama, te predstavlja prijelaznu sezonu grijanja te zato ni vrijednosti ne koreliraju sa zaključcima iz drugih radova.

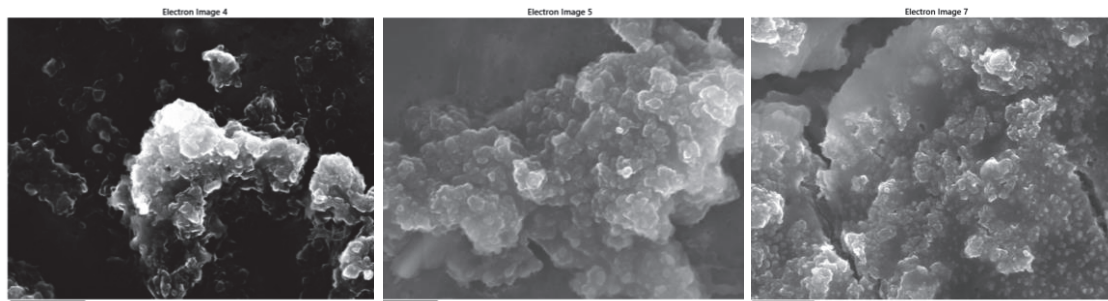


Slika 37. Korelacija koncentracija SAS/DOC



#### 4.3.4. Morfologija i karakterizacija kemijskog sastava SEM-EDS analizom

SEM filteri su pokazali heterogenu populaciju lebdećih čestica. Na SEM snimkama (Slika 38) je moguće vidjeti kombinaciju ultrafine moda čestica po veličini te aglomerate. S lijeva na desno su prikazane prve tri frakcije uzorka 1.travnja gdje je vidljiv slikovni prikaz porasta pokrivenosti površine s porastom broja frakcije.



Slika 38. Prikaz SEM Slika za prve tri frakcije uzorka 1.travnja

U SEM-EDS analizi su detektirani sljedeći makroelementi: C, O, Al, K, S. Prisutnost ugljika i kisika ukazuje da uzorak sadrži oksidirane organske tvari koje su nastale oksidacijom VOC-a. Prisutnost kisika znači da uzorak može sadržavati okside, minerale ili organske spojeve s kisikom. Prisutnost sumpora upućuje na izgaranje goriva koja sadrže sumpor. Dok prisutnost K upućuje na mogući utjecaj prirodnih izvora na sastav lebdećih čestica. Detektirano je još drugih elemenata masenog udjela ispod 1% kao što su: Si, Na, Cl, Zn, Fe. U svakom uzorku je detektiran Al detektiran jer se uzorak nalazi na aluminijskoj impakcijskoj površini te na osnovu Al možemo zaključiti kakva je pokrivenost površine te ona raste kako se povećava broj frakcije za sve uzorke (tablica 9). Najveću srednju vrijednost pokrivenosti površine imaju dani s podnevnim događajima (1.travnja, 2.travnja i 15.ožujka), dok najmanju ima dan s jutarnjim događajem.

Tablica 9. Pokrivenosti površine za prve tri frakcije uzoraka te njihova srednja vrijednost

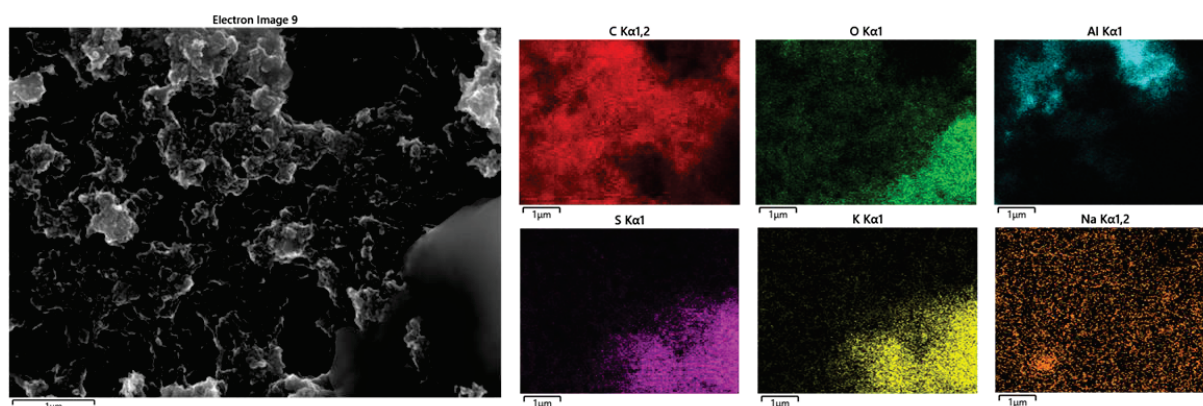
	Pokrivenost površine 1. Frakcije	Pokrivenost površine 2. Frakcije	Pokrivenost površine 3. Frakcije	Prosjek pokrivenosti površine za sve tri frakcije
<b>NPF događaji</b>				
15.3.	17 %	66 %	92 %	58 %
27.3.	20 %	45 %	57 %	41 %
1.4.	38 %	54 %	86 %	59 %
2.4.	48 %	66 %	81 %	65 %
<b>Događaj povezan s onečišćenjem</b>				
20.3.	18 %	30 %	98 %	49 %
<b>Događaj u obliku repa</b>				
5.4.	10 %	63 %	72 %	48 %

Najzastupljeniji element u sve tri frakcije je C, slijedi ga O, te dalje u manjoj mjeri (1-3%) S, K i Fe. U tablici 10 je vidljivo kako je zastupljeno puno više ugljika u manjim frakcijama za NPF događaje naspram ostalih dana što govori da je C u malim frakcijama vjerojatno posljedica oksidacije VOC što je još jedna potvrda da  $H_2SO_4$  nema dominantnu ulogu u stvaranju atmosferskih čestica. Treća frakcija je bila najviše prekrivena što znači da je taj dan bilo najviše čestica i to ukazuje na to da je posljedica te pokrivenosti primarni izvori jer se zna da primarni izvori emitiraju čestice oko 100 nm.

Tablica 10. Maseni udjeli C i O za prve tri frakcije

Sastav površine 1. frakcije		Sastav površine 2. frakcije	Sastav površine 3. frakcije
<b>NPF događaji</b>			
15.3.	C (12%), O (4%)	C (48%) O (6%)	C (60%), O (19%)
27.3.	C (18%), O (2%)	C (41%), O (3%)	C (53%), O (3%)
1.4.	C (33%), O (4%)	C (46%) O (7%)	C (66%), O (16%)
2.4.	C (43%), O (5%)	C (59%) O (6%)	C (60%), O (19%)
<b>Događaj povezan s onečišćenjem</b>			
20.3.	C (14%), O (1%)	C (38%), O (2%),	C (89%), O (8%)
<b>Događaj u obliku repa</b>			
5.4.	C (5%), O (2%)	C (55%), O (6%),	C (56%), O (14%)

Na slici 39 je primijećen povećan udio S, K, i O na istom mjestu (donji desni kut). Povećana koncentracija K povećava konverziju S(IV) u S(VI) što dalje povećava vezivanje sumpora s kalijem u spoj  $K_2SO_4$  koji dalje kondenzira na česticu. Anorganski spojevi, te metali pronađeni u tragovima su manji udio u uzorku. [72]



Slika 39. SEM i EDS snimke treće frakcije uzorka 15. ožujka

## 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog istraživanja, provodila su se sistematska mjerenja u urbanom kontekstu grada Ljubljane tijekom tranzicije iz zimske u proljetnu sezonu 2023. godine. Primarni cilj ovog istraživanja bio je analizirati učestalost i osobine formiranja lebdećih čestica u atmosferskom okruženju ovog urbanog područja. Tijekom mjesec dana mjerenja, od 8. ožujka 2023. do 8. travnja 2023., primijećeno je da se 22 dana karakteriziraju kao dani s NPF događajima, što čini visoku frekvenciju od 71% za urbano područje Ljubljane. Osim dana s nastankom novih lebdećih čestica, uočeni su i drugi tipovi događaja, uključujući dan bez događaja (1 dan), događaje povezane s onečišćenjem (4 dana), događaje u obliku repa (3 dana) i kvazi-događaj (1 dan). Za potrebe dubljeg razumijevanja ovih fenomena, odabrano je šest karakterističnih dana od kojih je 4 dana s NPF događajima, na kojima su se provele fizikalna i kemijska karakterizacija.

Bitno je napomenuti da su karakteristike ovih atmosferskih događaja ovisile o varijablama kao što su vremenski uvjeti i doba dana. U urbanom okolišu, glavni agensi odgovorni za stvaranje novih čestica su sumpor-dioksid ( $\text{SO}_2$ ), dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ), organske hlapljive tvari (VOC) i ozon ( $\text{O}_3$ ). Unatoč prepoznatoj ulozi  $\text{SO}_2$  i sumporne kiseline u procesu stvaranja čestica, analize putem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energijske disperzijske spektroskopije (EDS) su pokazale da dominira prisutnost ugljika, kisika i dušika u najmanjim frakcijama čestica (s promjerom do 30 nm). Time se naglašava da uloga dušikovitih spojeva i VOC-a nije zanemariva, te da oni igraju ključnu ulogu u NPF procesima za ove dane. Posljedica tome može biti jer su europskom direktivom smanjene koncentracije  $\text{SO}_2$  ispušnih plinova, a za ovaj dio Europe u kojem se nalazi i Slovenija su idalje povećane koncentracije  $\text{NO}_x$  iz cestovnog prometa.

Brzina nastanka čestica je manja, dok su brzine rasta usporedive s drugim urbanim sredinama. Kondenzacija predstavlja dominantnu brzinu rasta, a posebno je zanimljivo primijetiti da su kondenzacijske brzine više ujutro kada nema sunčeve radijacije ili je njena prisutnost ograničena. Tako za jutarnji tip događaja (27. ožujka) je bilo karakteristično da su ima najniže koncentracije iona, najmanju pokrivenost površine, nisu detektirani nitrati što znači da su reagirali VOC (koncentracija toluena se smanjivala za vrijeme događaja) i  $\text{O}_3$  te su stvarali manje hlapive komponente sklone kondenzaciji. Kad je najveća radijacija tad su najmanje brzine raste jer je najveća proizvodnja OH radikala koji reagiraju s VOC i  $\text{NO}_x$  što smanjuje njihove koncentracije, dok istovremeno potiče formiranje ozona. Dva podnevna događaja koje smo izdvojili (1. i 2. travnja) su imali izrazito visoke koncentracije nitrata, uz velike

pokrivenosti površine, visoke koncentracije elementnog i ionskog sastava koje nisu bile istovrsne zbog puno faktora koji utječu na sastav čestica u jednom danu. Podnevni događaj (15. ožujka) je imao dominantniji VOC u odnosu na anorganski sastav, te izrazito niske koncentracije elemenata što sugerira da se radi o regionalnom događaju koji nije bio povezan s prometom, budući da su karakteristični elementi povezani s prometom bili značajno smanjeni. Između tih dana, ključni čimbenici su se mijenjali, pri čemu su nitrati bili značajni za neke dane, dok su VOC dominirali drugima. Posebno je zanimljivo istaknuti prisutnost broma (Br) u podnevnim događajima, s obzirom na njegovu važnost za fotokemijske reakcije koje mogu narušiti ravnotežu oksidanasa.

Prema dobivenim podacima brojčana koncentracija malih čestica za prosječan NPF događaj iznosila je  $8625 \text{ l/cm}^3$ , dok je za dan bez događaja iznosila  $3950 \text{ l/cm}^3$ . To znači da je brojnost čestica bila dvostruko veća tijekom NPF događaja te da su sekundarni procesi glavni izvori čestica. Ovi rezultati sugeriraju da su NPF procesi i stvaranje sekundarnih čestica glavni faktori koji doprinose ukupnoj brojčanoj koncentraciji čestica u zraku. Važno je napomenuti da su te čestice male, s promjerom manjim od 100 nanometara, što znači da ne doprinose značajnom povećanju masene koncentracije čestica u zraku. Kada je u pitanju kvaliteta zraka, ključna mjera je masena koncentracija čestica odnosno PM 2.5.

Sve ove spoznaje naglašavaju važnost kontinuiranog praćenja i razumijevanja kvalitete zraka u urbanim sredinama te potrebu za daljnjim istraživanjima kako bi se bolje razjasnili uzroci i posljedice ovih složenih atmosferskih događaja. Razumijevanje ovih procesa od suštinskog je značaja za očuvanje kvalitete zraka, zaštitu okoliša i zdravlja stanovništva u urbanim područjima. Buduća istraživanja bi trebala produbiti naše spoznaje kako bi se bolje nosili s izazovima koje donosi kvaliteta zraka u urbanim sredinama i kako bi se razvile učinkovite strategije za smanjenje onečišćenja zraka.

## 6. LITERATURA

- [1] [Mrežno]. Available: <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/air-quality-23-2018/hr/>. [Pokušaj pristupa 28. 4. 2023.].
- [2] Chen, Y., Cheng, Y., Ma, N., Wei C., Ran, L., Wolke, R., Groß, J., Wang, Q., Pozzer, A., Denier van der Gon, H.A.C., Spindler, G., »Natural sea-salt emissions moderate the climate forcing of anthropogenic nitrate,« *Atmos. Chem. Phys.*, svez. 20, br. 2, pp. 771-786., 2020.
- [3] Stott, P.A., Tett, S.F.B., Jones, G.S., Allen, M.R., Mitchell, J.F.B., Jenkins, G.J., »External Control of 20th Century Temperature by Natural and Anthropogenic Forcings,« *Science.*, svez. 290, br. 5499, pp. 2133-2137., 2000.
- [4] Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld D., »Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle,« *Science.*, svez. 294, br. 5549, pp. 2119-2124., 2001.
- [5] Nieminen, T., Kerminen, V.M., Petäjä, T., Aalto, P.P., Arshinov, M., Asmi, E., Baltensperger, U., Beddows, D.C.S., Beukes, J.P., Collins, D., Ding, A., Harrison, R.M., Henzing, B., Hooda, R., Hu, M., Hörrak, U., Kivekäs, N., Komsaare, K., Krejci, R., »Global analysis of continental boundary layer new particle formation based on long-term measurements,« *Atmos. Chem. Phys.*, svez. 18, br. 19, pp. 14737-14756., 2018.
- [6] Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Kerminen, V.M., Mann, G.W., Sihto, S.L., »The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales,« *Atmos. Chem. Phys.*, svez. 6, br. 12, p. 5631–5648., 2006.
- [7] Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Kerminen, V.M., »Contribution of particle formation to global cloud condensation nuclei concentrations,« *Geophys. Res. Lett.*, pp. 1-2., 2007.
- [8] Kulmala, M., Junninen, H., Dada, L., Salma, I., Weidinger, T., Thén, W., Vörösmarty, M., Komsaare, K., Stolzenburg, D., Cai, R., Yan, C., Li, X. Deng, C., Jiang, J., Petäjä,

- T., Nieminen, T., Kerminen, V.M., »Quiet New Particle Formation in the Atmosphere«, *Front. Environ. Sci.*, svez. 10, p. 11, 2022.
- [9] Du, W., »Highly oxidized organic aerosols in Beijing: Possible contribution of aqueous-phase chemistry«, *Atmos. Environ.*, svez. 273, br. 118971, 2022.
- [10] Singh, D., Gautam, A. S., Buchunde, P. S., Kamra, A. K., »Classification of the new particle formation events observed at a tropical site, Pune, India«, *Atmos. Environ.*, svez. 190, pp. 10-22., 2018.
- [11] Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, G., Leelőssy, A., *Atmospheric Chemistry*, Budapest: Eötvös Loránd University, 2013..
- [12] »Wikiwand«, [Mrežno]. Available: <https://www.wikiwand.com/hr/Atmosfera>. [Pokušaj pristupa 2. 5. 2023.].
- [13] Pruppacher, H.R., Klett, J.D. , »Microphysics of Cloud and Precipitation«, *Aerosol Sci. Technol.*, svez. 28, br. 4, pp. 381-382, 1998.
- [14] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change*, New York: Wiley, 2006.
- [15] »San Joaquin Valley«, Air pollution control district, [Mrežno]. Available: [https://www.valleyair.org/air\\_quality\\_plans/AQ\\_plans\\_PM\\_sources.htm](https://www.valleyair.org/air_quality_plans/AQ_plans_PM_sources.htm). [Pokušaj pristupa 2. 6. 2023.].
- [16] Kwon, H.S., Ryu, M.H., Carlsten, C., »Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease«, *Exp. Mol. Med.*, p. 318–328., 2020.
- [17] »Deutscher Wetterdienst«, Wetterdienst, D., [Mrežno]. Available: [https://www.dwd.de/EN/research/observing\\_atmosphere/composition\\_atmosphere/aerosol/cont\\_nav/particle\\_size\\_distribution\\_node.html](https://www.dwd.de/EN/research/observing_atmosphere/composition_atmosphere/aerosol/cont_nav/particle_size_distribution_node.html);
- [18] Brasseur, G., Prinn, R.G., Pszenny, A.A.P., *Atmospheric chemistry in a changing world: an integration and synthesis of a decade of tropospheric chemistry research: the international global atmospheric chemistry project of the international geosphere-biosphere programme*, New York: Springer, 2003.



- [19] Pöschl, U., »Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects,« *Angew. Chem., Int. Ed.*, svez. 44, br. 46, pp. 7520-7540., 2005.
- [20] Kürten, A., »New particle formation from sulfuric acid and ammonia: nucleation and growth model based on thermodynamics derived from CLOUD measurements for a wide range of conditions,« *Atmos. Aerosols: Reg. Charact., Chem. Phys.*, svez. 19, br. 7, p. 5033–5050., 2019.
- [21] Rusu, A.O., Dumitriu, E., »Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic,« *Environ. Eng. Manag. J.*, svez. 4, br. 2, pp. 273-302., 2003.
- [22] Rajput, P., Sarin, M.M., Kundu, S.S., »Atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>), EC, OC, WSOC and PAHs from NE–Himalaya: abundances and chemical characteristics,« *Atmos. Pollut. Res.*, svez. 4, p. 214–221., 2013.
- [23] Tomasi, C., Lupi, A., »Coagulation, Condensation, Dry and Wet Deposition, and Cloud Droplet Formation in the Atmospheric Aerosol Life Cycle,« u *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*, New York, Wiley, 2016, pp. 115-182..
- [24] Finlayson-Pitts, B. J., Wingen, L. M., Perraud, V., Ezell, M. J. , »Open questions on the chemical composition of airborne particles,« *Commun. Chem*, svez. 3, br. 105, 2020.
- [25] Wang, S., Ji, Y., Zhao, J., Zhang, L., Li, Y., »Sources and exposure risk of trace elements for traffic policemen in roadside locations,« *Transp. Res. D: Transp. Environ.*, svez. 78, br. 30, 2019.
- [26] Godec, R., Čačković, M., Šega, K., Bešlić, I., »Winter Mass Concentrations of Carbon Species in PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> in Zagreb Air, Croatia,« *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, svez. 89, pp. 1087-1090., 2012.
- [27] »Climate & Clean Air Coalition,« [Mrežno]. Available: <https://www.ccacoalition.org/en/slcp/bs/black-carbon>. [Pokušaj pristupa 5 5 2023].
- [28] Han, Y., Cao, J., Chow, J.C., Watson, J.G., An, Z., Jin, Z., Fung, K., Liu, S., »Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC,« *Chemosphere*, svez. 69, pp. 569-574., 2007.

- [29] Kesselmeier, J., Staudt, M., »Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology,« *J. Atmos. Chem.*, svez. 33, pp. 23-88., 1999.
- [30] Atkinson, R., Arey, J., »Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds,« *Chem.Rev.*, svez. 103, pp. 4605-4638., 2003.
- [31] Miyazaki, T., Hotta, Y., Kunii, J., Kuriyama, S., Tamaki, Y., »A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience,« *Dent. Mater. J.*, svez. 28, br. 1, pp. 44-56., 2009.
- [32] Tang, X., Zhang, X., Wang, Z., Ci, Z., »Water-soluble organic carbon (WSOC) and its temperature-resolved carbon fractions in atmospheric aerosols in Beijing,« *Atmos. Res.*, svez. 290, pp. 200-210., 2016.
- [33] Qing, Y., Jing, C., Weihua, Qin., Siming, C., Yuepeng, Z., Yuewei, S., Ke, X., Mushhtaq, A., »Characteristics, primary sources and secondary formation of water-soluble organic aerosols in downtown Beijing,« *Atmos. Chem. Phys.*, svez. 21, br. 3, 2021.
- [34] Decesari, S., Fachini, M.C., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A.R., Smith, D.M., »Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot,« *Atmos. Environ.*, svez. 36, br. 11, pp. 1827-1832., 2002.
- [35] Wokosin, K.A., Schell, E.L. Faust, J.A., »Emerging investigator series: surfactants, films, and coatings on atmospheric aerosol particles: a review,« *Environ. Sci.: Atmos.*, svez. 2, pp. 775-828., 2022.
- [36] Čosović, B., »Adsorption kinetics of the complex mixture of organic solutes at model and natural phase boundaries,« *Int. J. Chem. Kinet.*, svez. 10, pp. 291-310., 1990.
- [37] McNeill, V.F., Sareen, N., Schwier A.N., »Surface-Active Organics in Atmospheric Aerosols,« *Top. Curr. Chem.*, svez. 339, pp. 201-259., 2013.
- [38] Latif, T.L., Brimblecombe, P., Ramli, N.A., Sentian, J., Sukhapan, J., Sulaiman, N., »Surfactants in South East Asian Aerosols,« *Environ. Chem.*, svez. 2, br. 3, pp. 198-204., 2005.

- [39] Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.M., »Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations,« *J. Aerosol Sci.*, svez. 35, br. 2, pp. 143-176., 2004.
- [40] Kulmala, M., Kerminen, V.M., Petaja, T., Ding A.J., Wang, L., »Atmospheric gas-to-particle conversion: why NPF events are observed in megacities?,« *Faraday Discuss.*, svez. 200, pp. 271-288., 2017.
- [41] Kalkavouras, P., Bougiatioti, A., Hussein, T., Kalivitis, N., Stavroulas, I., Michalopoulos, P., Mihalopoulos, N., »Regional New Particle Formation over the Eastern Mediterranean and Middle East,« *Atmosphere*, svez. 12, 2021.
- [42] Su, P., Joutsensaari, J., Dada, L., Zaidan, M.A., Nieminen, T., Li, X., Wu, Y., Decesari, S., Tarkoma, S., Petäjä, T., Kulmala, M., Pellikka, P., »New particle formation event detection with Mask R-CNN,« *Atmos. Chem. Phys.*, svez. 22, br. 2, pp. 1293-1309., 2022.
- [43] J. Curtius, »Nucleation of atmospheric particles,« *Eur. Phys. J. Conferences*, svez. 1, pp. 199-209., 2009.
- [44] Tuovinen, S., Kontkanen, J., Jiang, J., Kulmala, M., »Investigating the effectiveness of condensation sink based on heterogeneous nucleation theory,« *J. Aerosol Sci.*, pp. 1-4., 2020.
- [45] Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., »Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects,« *Atmos. Environ.*, svez. 34, pp. 2983-3013., 2000.
- [46] Sarangi, B., Aggarwal, S. G., Gupta, P. K., »A Simplified Approach to Calculate Particle Growth Rate Due to Self-Coagulation, Scavenging and Condensation Using SMPS Measurements during a Particle Growth Event in New Delhi,« *Aerosol and Air Quality Research*, svez. 15, p. 166–179., 2015.
- [47] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F. J., *Osnove analitičke kemije*, Zagreb: Školska knjiga, 1999.
- [48] J. Wang, *Analytical Electrochemistry Second Edition*, New York: Wiley-VCH, 2000.

- [49] M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2000.
- [50] Čosović, B., Vojvodić, V., »Voltammetric Analysis of Surface Active Substances in Natural,« *Electroanalysis*, svez. 10, br. 6, pp. 429-434., 1998.
- [51] P. University, »Environmental Health and Safety,« [Mrežno]. Available: <https://www.purdue.edu/ehts/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>. [Pokušaj pristupa 5. 9. 2023.].
- [52] Eurolab. [Mrežno]. Available: <https://www.labaratuar.com/hr/testler/malzeme/enerji-dagilimli-x-ray--eds--analizi/>. [Pokušaj pristupa 5. 9. 2023.].
- [53] Maso, M.D., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P.P., »Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II,« *Boreal Environ. Res.*, svez. 10, pp. 323-326, 2005.
- [54] Buenrostro Mazon, S., Riipinen, I., Schultz, D.M., Valtanen, M., Dal Maso, M., Sogacheva, L. , »Classifying previously undefined days from eleven years of aerosol-particle-size distribution data from the SMEAR II station, Hyytiälä, Finland,« *Atmos. Chem. Phys.*, svez. 9, br. 2, pp. 667-676, 2009.
- [55] Mäkelä, J.M., Maso, M.D., Pirjola, L., Keronen, P., Laakso, L., Kulmala, M., , »Characteristics of the atmospheric particle formation events observed at a boreal forest site in southern Finland,« *Boreal Environ. Res.*, svez. 5, br. 4, pp. 299-313, 2000.
- [56] Kerminen, V.M., Chen, X., Vakkari, V., Petäjä, T., Kulmala, M., Bianchi, F., »Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations,« *Environ. Res. Lett.*, svez. 13, br. 10, 2018.
- [57] Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H.C., Artaxo, P. , »Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season,« *J. Geophys. Res. Atmos.* , svez. 107, pp. 22-10, 2002.
- [58] Du W, Cai J, Zheng F, Yan C, Zhou Y, Guo Y, , »Influence of Aerosol Chemical Composition on Condensation Sink Efficiency and New Particle Formation in Beijing,« *Environ. Sci. Technol. Lett.*, svez. 9, br. 5, pp. 375-382, 2022.

- [59] Wang, Z., Wu, Z., Yue, D., Shang, D., Guo, S., Sun, J., , »New particle formation in China: Current knowledge and further directions,« *Sci. Total Environ.*, svez. 577, pp. 258-266, 2017.
- [60] Nidzgorska-Lencewicz, J., Czarnecka, M. , »Thermal Inversion and Particulate Matter Concentration in Wrocław in Winter Season,« *Atmosphere* , svez. 11, br. 12, p. 1351, 2020.
- [61] Man, H., Zhu, Y., Ji, F., Yao, X., Lau, N.T., Li, Y., , »Comparison of Daytime and Nighttime New Particle Growth at the HKUST Supersite in Hong Kong,« *Environ. Sci. Technol.*, svez. 49, br. 12, pp. 7170-7178, 2015.
- [62] Salimi, F., Rahman, M.M., Clifford, S., Ristovski, Z., Morawska, L., »Nocturnal new particle formation events in urban environments,« *Atmos. Chem. Phys.* , svez. 17, br. 1, pp. 521-530, 2017.
- [63] Shang, D., Hu, M., Tang, L., Fang, X., Liu, Y., Wu, Y.,, »Significant effects of transport on nanoparticles during new particle formation events in the atmosphere of Beijing,« *Particuology* , svez. 80, pp. 1-10, 2023.
- [64] Tuovinen, S. Kontkanen, J., Caia, R., Kulmala, M., »Condensation sink of atmospheric vapors: the effect of vapor properties and the resulting uncertainties,« *Environ. Sci.: Atmos.*, svez. 1, pp. 543-557, 2021.
- [65] Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., Manninen, H.E., Lehtipalo, K., , »Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles,« *Nat. Protoc.*, svez. 7, br. 9, pp. 1651-1667, 2012.
- [66] Kulmala, M., Maso, M.D., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., »On the formation, growth and composition of nucleation mode particles,« *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, svez. 53, br. 4, pp. 479-490, 2001.
- [67] Dai, L., Wang, H. Zhou, J., An, J., Tang, L., Lu, C., Yan, W., Liu, R. et al., »Regional and local new particle formation events observed in the Yangtze River Delta region, China,« *Atmospheres*, svez. 122, br. 4, pp. 2389-2402, 2017.
- [68] Vidović, K., Hočevar, S. Menart, E., Drventić, I. Grgić, I., Kroflič, A., »Impact of air pollution on outdoor cultural heritage objects and decoding the role of particulate

matter: a critical review,« *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, svez. 29, br. 31, pp. 46405-46437, 2022.

- [69] Vidović, K. Lašič Jurković, D., Šala, M., Kroflič, A., Grgić, I., »Nighttime Aqueous-Phase Formation of Nitrocatechols in the Atmospheric Condensed Phase,« *Environ Sci Technol*, svez. 52, br. 17, pp. 9722-9730, 2018.
- [70] Dall'Osto, M., Beddows, D.C.S., Asmi, A. et al., »Novel insights on new particle formation derived from a pan-european observing system,« *Sci Rep*, svez. 8, p. 1482, 2018.
- [71] Orlović-Leko, P., Vidović, K., Ciglencečki, I., Omanović, D., Sikirić, Šimunić, I., »Physico-Chemical Characterization of an Urban Rainwater (Zagreb, Croatia),« *Atmosphere*, svez. 11, br. 2, 2020.
- [72] Nielsen, L. B., »Combustion aerosols from potassium-containing fuels,« PhD thesis NEIDK--3392, Inst. for Kemiteknik, Denmark, 1998.



## 7. POPIS KRATICA

NPF – New particle formation (nastanak novih čestica)

BC - black carbon (crni ugljik)

CNN - cloud condensation nuclei (jezgra kondenzacije oblaka)

DOC - dissolved organic carbon (topljivi organski ugljik)

EC - elementar carbon (elementarni ugljik)

HULIS - Humic Like Substances (tvari slične humičnim)

LVOCs - low volatility organic compounds (slabo hlapljivi organski spojevi)

NVOCs – nonvolatile organic compounds (nehlapljivi organski spojevi)

OC - organic carbon (organski ugljik)

PAT - površinski aktivne tvari

POA - primary organic aerosol (primarni organski aerosoli)

SOA - secondary organic aerosol (sekundarni organski lebdeće čestice)

VOCs - volatile organic compounds (hlapljivi organski spojevi)

VŽK - viseća živina kap

WSOC - water soluble-organic carbon (topljivi organski ugljik u vodi)

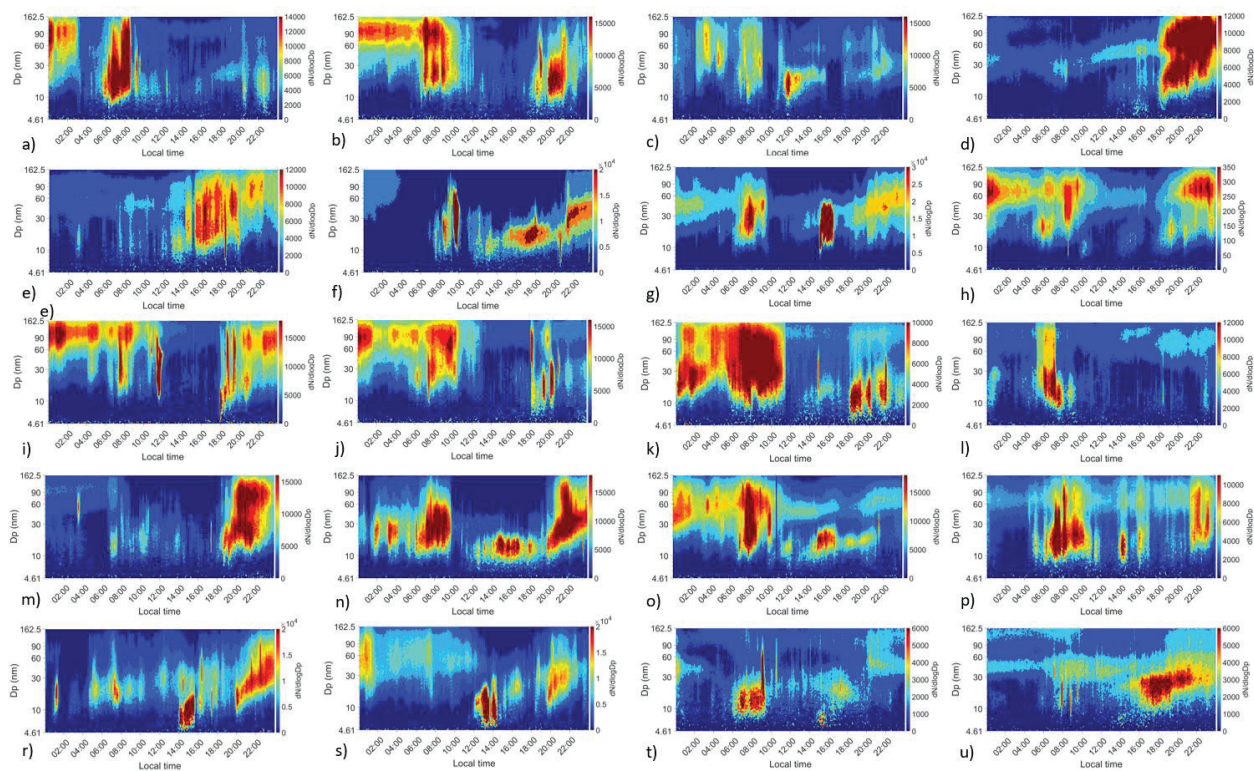
NSA – normalized surface activity (normalizirana površinska aktivnost)

PTFE – politetrafluoretilen

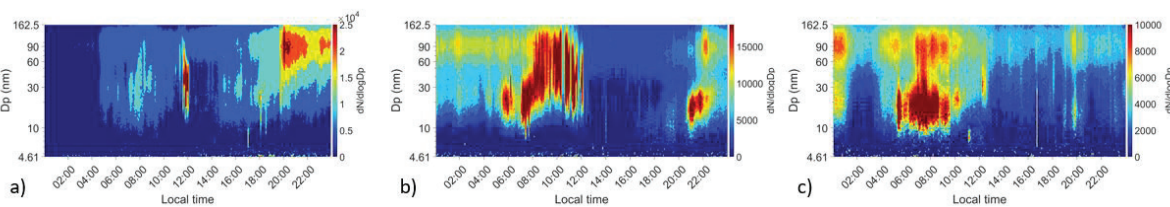
SEM - engl. Scanning electron microscope (skenirajući elektronski mikroskop)

EDS - engl. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Energetsko-disperzijska rendgenska spektroskopija)

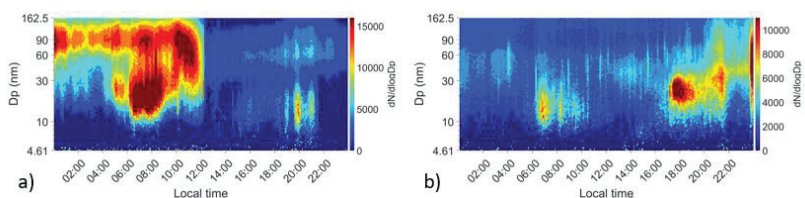
## 8. PRILOZI



Prilog 1. Prikaz preostalih konturnih dijagrama za dane s događajima nastajanja čestica po datumima a) 8. ožujka 2023. b) 10. ožujka 2023. c) 11. ožujka 2023. d) 12. ožujka 2023. e) 14. ožujka 2023. f) 15. ožujka 2023. g) 16. ožujka 2023. h) 17. ožujka 2023. i) 21. ožujka 2023. j) 22. ožujka 2023. k) 23. ožujka 2023. l) 24. ožujka 2023. m) 25. ožujka 2023. n) 28. ožujka 2023. o) 29. ožujka 2023. p) 31. ožujka 2023. r) 1. travnja 2023. s) 2. travnja 2023. t) 3. travnja 2023. u) 6. travnja 2023.



Prilog 2. Prikaz preostalih konturnih dijagrama za dane s događajima povezanim s onečišćenjem po datumima a) 20. ožujka 2023. b) 7. travnja 2023. c) 8. travnja 2023.



Prilog 3. Prikaz preostalih konturnih dijagrama za dane s događajima u obliku repa po datumima a) 13. ožujka 2023. b) 5. travnja 2023.