

# Određivanje otopljenog i partikularnog organskog ugljika u prirodnim vodama

---

Šuman, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2017

*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:149:248390>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Šuman

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Šuman

Određivanje otopljenog i partikularnog organskog ugljika u prirodnim  
vodama

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Neposredni voditelj: dr.sc. Irena Ciglenečki-Jušić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

dr. sc. Irena Ciglenečki-Jušić

doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Zagreb, rujan 2017.

*Ekperimentalni dio ovog rada izrađen je na Institutu "Ruđer Bošković" u Zavodu za istraživanje mora i okoliša, u Laboratoriju za fiziku mora i kemiju vodenih sustava (LFKVS) u okviru HRZZ projekta "The Sulphur and Carbon Dynamics in the Sea and Fresh-Water Environment" (IP-11-2013-1205 SPHERE).*

*U prvom redu, veliku zahvalnost dugujem dr. sc. Ireni Ciglenečki-Jušić na predloženoj temi, savjetima tijekom izrade rada, vremenu uloženom u oblikovanje teksta, kao i na pruženoj podršci i razumijevanju.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Ani Lončarić Božić na pruženoj prilici i povjerenju te na pomoći pri konačnom uređivanju i oblikovanju teksta.*

*Posebnu zahvalnost dugujem Jeleni Dautović i Zdeslavu Zovku na svemu naučenom prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada, na mnogobrojnim savjetima u svakoj prilici, strpljenju, podršci te uloženom vremenu.*

*Također, zahvaljujem se svim ostalim članovima Laboratorija za fiziku mora i kemiju vodenih sustava kao i članovima Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković, Zagreb i Centra za istraživanje mora, Rovinj, na pomoći, ljubaznosti, prijateljskoj atmosferi i nezaboravnom iskustvu na terenskom radu.*

*Veliko hvala kolegici Saši Marcinek na ogromnoj potpori, mnogobrojnim savjetima te neizmjerne podršci i ohrabrenjima prilikom pisanja rada.*

*Na kraju, najveću zaslugu dugujem svojoj sestri, bratu, tati, dečku i svim prijateljima i kolegama koji su mi omogućili studiranje i bili uz mene u svakom trenutku kao najveća potpora.*

## SAŽETAK

Organski ugljik u prirodnim vodama važna je komponenta u ciklusu ugljika, te kao jedan od najvećih spremnika ugljika na Zemlji sudjeluje u mnogim biogeokemijskim procesima i predstavlja važan parametar kod praćenja kakvoće prirodnih voda uključujući i more. U ovom radu cilj je bio primijeniti metodu visokotemperaturne katalitičke oksidacije (engl. *high temperature catalytic oxidation* - HTCO) za mjerenje mjesečnih i sezonskih varijacija otopljenog (engl. *dissolved organic carbon* - DOC) i partikularnog (engl. *particulate organic carbon* - POC) organskog ugljika u uzorcima mora sjevernog Jadrana, te obzirom na sadržaj organske tvari i dugogodišnja saznanja procijeniti stanje mora na ispitivanom području. Obradeno je ukupno 440 uzoraka prikupljenih na tri različite postaje (101, 108 i 107) tzv. profila rijeke Po na različitim dubinama (0.5 m, 10 m, 20 m, 30 m i dno), u razdoblju od 2014. do 2017. godine. Ispitane su sezonske varijacije koncentracije organske tvari (DOC i POC frakcije) unutar vodenog stupca obzirom na dotok slatke vode iz rijeke Po, odnosno utjecaj saliniteta mora. Na površini su potvrđena najveća kolebanja i izmjerene su najviše koncentracije s povišenim vrijednostima u proljeće i ljeto, dok su u jesen i zimi određene niže vrijednosti DOC i POC koncentracija. Općenito je opaženo kako je salinitet negativno koreliran s DOC i POC vrijednostima; izrazito niske vrijednosti saliniteta određene su u proljeće i ljeto 2014. godine kada su izmjerene i najviše DOC i POC koncentracije. Uzeći u obzir sve izmjerene koncentracije DOC i POC parametara u navedenom razdoblju, sjeverni Jadran može se okarakterizirati kao oligotrofni sustav, što je u skladu s dosada poznatim podacima i dugogodišnjim istraživanjima.

**Ključne riječi:** organska tvar, sjeverni Jadran, DOC, POC, salinitet, HTCO, sezonske varijacije

## **SUMMARY**

Organic carbon in natural water represents an important component of the global carbon cycle. As one of the largest reservoirs of carbon on Earth it is included in all biogeochemical processes and it is an important parameter in monitoring the quality of natural waters including the seawater. The aim of the present work was to use the high temperature catalytic oxidation (HTCO) method for measurements of dissolved (DOC) and particulate (POC) organic carbon in the seawater, sampled in the northern Adriatic during different seasons, and to estimate the seawater quality regarding its organic matter content and long-term data. A total of 440 samples were collected at three stations along the transect Po River at different depths (0.5 m, 10 m, 20 m, 30 m and bottom) during the period 2014.-2017. Seasonal variations of the organic matter concentrations (DOC and POC fractions) in relation to inflow from the freshwater river Po and its impact on salinity were discussed. The highest concentrations and its variations were observed in the surface layer in spring and summer seasons, while lower DOC and POC concentrations were determined in autumn and winter. In general, salinity is negatively correlated with DOC and POC values; extremely low salinity was recorded in the spring and summer of 2014 when highest DOC and POC concentrations were measured. Considering the obtained results in the studied period, the northern Adriatic can be characterized as an oligotrophic system which is in accordance with the known long-term investigation.

**Key words:** organic matter, North Adriatic, DOC, POC, salinity, HTCO, seasonal variations

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio .....	2
2.1 Organska tvar u prirodnim vodama.....	3
2.1.1. Porijeklo, izvori, veličina molekula, reaktivnost i kemijski sastav organske tvari u moru.....	4
2.1.2. Kruženje otopljene i partikularne organske tvari u prirodnim vodama .....	7
2.1.3 Organska tvar i procesi eutrofikacije .....	9
2.1.4 Istraživanja DOC na području sjevernog Jadrana .....	9
2.2 Literaturni pregled metoda za određivanje otopljenog i partikularnog organskog ugljika.....	12
2.2.1 Metoda visokotemperaturne katalitičke oksidacije .....	14
2.2.1.1 Katalizator .....	16
2.2.1.2 Nedisperzivni infracrveni detektor (NDIR) .....	17
2.3 Općenito o filtraciji i konzerviranju .....	18
3. Eksperimentalni dio .....	20
3.1 Kemikalije i materijali .....	20
3.2 Instrumentacija.....	20
3.3 Analitičke metode .....	20
3.3.1 Određivanje otopljenog organskog ugljika metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije .....	20
3.3.2 Određivanje partikularnog organskog ugljika metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije .....	22
3.4 Plan i provedba eksperimenta .....	23
3.4.1 Uzorkovanje uzoraka mora .....	23
3.4.2. Filtracija uzoraka mora .....	25
4. Rezultati i rasprava.....	27
4.1. Distribucija parametara unutar vodenog stupca postaje 101 sjevernog Jadrana.....	27
4.2. Distribucija parametara unutar vodenog stupca postaje 108 sjevernog Jadrana.....	31
4.3. Distribucija parametara unutar vodenog stupca postaje 107 sjevernog Jadrana.....	35
4.4 Sezonska raspodjela DOC-a i POC-a u vodenom stupcu istraživanih postaja u odnosu na salinitet.....	38
5. Zaključak .....	43
6. Literatura .....	45



# 1. Uvod

Organska tvar prirodnih vodenih sustava složena je smjesa organskih molekula (lipida, proteina, ugljikohidrata) i humusnih tvari (heterogenih polimera s velikim rasponom molekularnih masa), a sadrži dvije operativno definirane frakcije: (i) topljivi organski ugljik (engl. dissolved organic carbon - DOC) i (ii) partikularni organski ugljik (engl. particulate organic carbon - POC).

Mora i oceani koji pokrivaju 71% Zemljine površine glavni su izvor organske tvari, posebno otopljenih organskih spojeva. Organska tvar u moru je glavni spremnik ugljika na Zemlji. Iako je u odnosu na ostale sastojke morske vode prisutna u relativno malom postotku (0.01%), organska tvar ima iznimno važnu ulogu u globalnom ciklusu ugljika i morskom hranidbenom lancu, te utječe na dubinu prodiranja svjetlosti, izmjenu plinova u površinskom sloju, te biodostupnost metala u tragovima i nutrijenata. Količina organske tvari u moru izražava se i mjeri kao ukupni organski ugljik (engl. *total organic carbon* - TOC) koji se dijeli na otopljeni (DOC) i partikularni (POC) organski ugljik.<sup>1</sup> Otopljeni organski ugljik (DOC) jedan je od najvećih bio-aktivnih spremnika organskog ugljika u svjetskim oceanima (662±32 gigatona ugljika), približno jednak količini u atmosferi (750 gigatona ugljika). Uzeći u obzir tako velike količine ugljika i njihove međusobne izmjene može se zaključiti da promjene u ugljikovom protoku kroz DOC mogu imati značajan utjecaj na globalni ciklus kruženja ugljika u kratkim vremenskim razmacima.<sup>2</sup>

Sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća znanstvenici su vjerovali da je otopljeni organski ugljik biološki neaktivna komponenta i da se ne razlikuje mnogo kroz različite dubine oceana, stoga je to bilo manje zanimljivo i nije se posebno proučavalo. 1988. godine Sugimura i Suzuki su objavili 2-5 puta veće koncentracije otopljenog organskog ugljika zahvaljujući novoj razvijenoj metodi visokotemperaturne katalitičke oksidacije (engl. *high temperature catalytic oxidation* - HTCO). Dobiveni rezultati su pokazali značajnu varijabilnost koncentracije DOC unutar vodenog stupca mora. Takvo otkriće pokazalo je kako su male promjene DOC-a vrlo bitne za biogeokemijske procese u oceanskim vodama.<sup>3,4</sup>

Koncentracije organske tvari u moru uključujući DOC i POC mogu biti uvjetovane temperaturom, salinitetom morske vode, količinom padalina odnosno dotokom slatke vode, te količinom nutrijenata koji su osnovni uvjet za cvat fitoplanktona kao važnog izvora

organske tvari u moru. Parametri kao što su DOC, POC, temperatura, salinitet važni su za određivanje mehanizma putem kojih život u moru utječe na biogeokemijske cikluse.<sup>5</sup>

Cilj ovog rada bio je primijeniti metodu visokotemperaturne katalitičke oksidacije za mjerenje mjesečnih i sezonskih varijacija otopljenog (DOC) i partikularnog (POC) organskog ugljika u uzorcima mora sjevernog Jadrana. Obradeno je ukupno 440 uzoraka prikupljenih na različitim dubinama (0.5 m, 10 m, 20 m, 30 m i dno), triju postaja tzv. profila rijeke Po (SJ 107, SJ 101, SJ 108) u razdoblju od 2014. do 2017. godine. Dobivene koncentracije DOC i POC raspravljane su i korelirane sa salinitetom, obzirom na slatkovodan donos rijeke Po. Raspravljena je sezonska varijabilnost, kao i trend s obzirom na dugogodišnja istraživanja te na osnovu saznanja procijenjen trend i stanje mora.

## 2. Opći dio

### 2.1 Organska tvar u prirodnim vodama

Organska tvar u prirodnim vodama je kompleksna smjesa organskih spojeva koji se nalaze u otopljenom obliku ili u formi suspendiranih čestica, i kao takva predstavlja glavni rezervoar ugljika na Zemlji. Kao važan parametar mnogih biogeokemijskih procesa morskog okoliša, organska tvar se počela proučavati 70-ih godina prošlog stoljeća.<sup>6</sup> Prema literaturi, organska tvar ima vrlo važnu ulogu u raznim biološkim procesima, geološkim procesima sedimentacije te fizikalno-kemijskim procesima kao što su kompleksiranje metala, flokulacija te adsorpcija.<sup>7</sup> U tim procesima organska tvar predstavlja važan izvor ugljika i energije za cjelokupan živi svijet te kontrolira koncentracije otopljenog kisika, dušika, fosfora, sumpora, raznih tragova metala i kiselost.<sup>8</sup> Uz sve to, od bitnog je interesa za proučavanje boje, okusa i mirisa te služi u vezanju i prijenosu anorganskih i organskih onečišćivala.<sup>9</sup>

71% Zemljine površine pokriveno je morima i oceanima koji su najvažniji spremnik organske tvari, posebno otopljene organske frakcije ugljika na Zemlji, te imaju posebnu pažnju u istraživanju organske tvari u prirodnim sustavima. Istraživanju organske tvari u moru možemo pristupiti dvjema različitim strategijama: holističkom i redukcionističkom. Istraživanje koje je usmjereno na ispitivanje ukupne koncentracije, zajedničkih svojstava te kolektivnog ponašanja kompleksne smjese organske tvari u moru pripada holističkom pristupu istraživanja. Informacije o strukturi, dinamici i reakcijskim putevima pojedinih tipova organske tvari u moru kao što su lipidi, šećeri i aminokiseline pripadaju redukcionističkom pristupu. Holistički pristup usmjeren je na ispitivanje otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* - DOC), partikularnog organskog ugljika (engl. *particular organic carbon* - POC), otopljenog organskog dušika (engl. *dissolved organic nitrogen* - DON), kumulativne promjene kisika i hranjivih soli vezanih uz mikrobiološku razgradnju organske tvari te elektrokemijska ispitivanja adsorpcijskih svojstava površinsko aktivne frakcije otopljene organske tvari.<sup>10, 11</sup>

### 2.1.1. Porijeklo, izvori, veličina molekula, reaktivnost i kemijski sastav organske tvari u moru

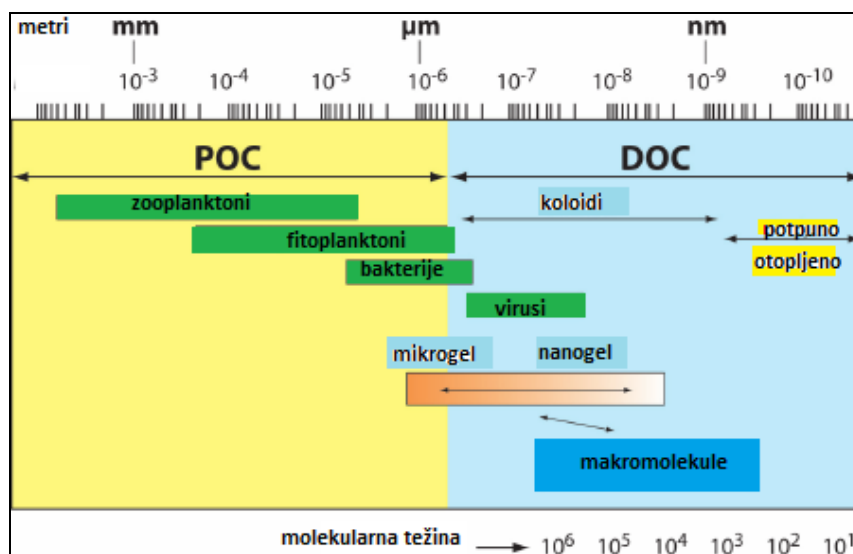
Osnovna podjela organske tvari u moru je prema porijeklu, veličini molekula (otopljeno i partikularno), kemijskom sastavu i reaktivnosti.

*Porijeklo i izvori OT u moru:* prema porijeklu, organska tvar može biti autohtona i alohtona. Autohtona nastaje unutar morskog okoliša primarnom proizvodnjom makrofita, algi i bakterija, a može se i otpuštati kroz razne mehanizme: ekstracelularno otpuštanje, otpuštanje od strane fitoplanktona, autoliza i viralna liza stanica. Tim mehanizmima nastaju polisaharidi i proteini koji su iznimno bioaktivni i pogodni za heterotrofnu razgradnju. Alohtona organska tvar nastaje izvan morskog sustava i može biti pedogenog i antropogenog porijekla. Pedogena koja čini samo 1% godišnjeg fluksa nastaje procesom mikrobiološke razgradnje viših biljaka, a u more dospjeva ispiranjem okolnog tla te donosom rijeka i podzemnih voda. Tim dugotrajnim procesom razgradnje biljnih tkiva iz kompleksnih spojeva nastaju manje molekule kao što su fenoli, ugljikohidrati i aminokiseline iz kojih procesima oksidacije nastaje humusni materijal. Antropogena organska tvar kao posljedica unosa organske tvari ljudskom aktivnošću, u more dospjeva iz otpadnih voda, atmosfere ili direktnim unosom.<sup>12</sup> Autohtona organska tvar se biološki brzo razgrađuje u odnosu na organsku tvar pedogenog i antropogenog porijekla koja se biološki sporo razgrađuje.<sup>8</sup>

*Podjela otopljeno/partikularno (DOC i POC):* organska tvar u moru može biti prisutna u obliku otopine, koloida ili u partikularnom obliku (Slika 1.). Otopljena organska tvar uključuje pravu otopinu i koloidnu frakciju, dok na filteru zaostaje partikularna organska tvar. Otopljenu od partikularne faze odjeljujemo filtracijom kroz filter veličine pora 0.45  $\mu\text{m}$ . U postupku filtracije uklanja se i dio koloidnog materijala, manjeg od veličine pora filtera zbog interakcije s površinom filtera. Proces uklanjanja ovisi o veličini, koncentraciji i kemijskim svojstvima površine koloida kao i koncentraciji elektrolita.<sup>10</sup>

Kao što DOC ima važnu ulogu u ciklusu ugljika te u biogeokemijskim procesima, odnosno biološkim, geološkim i kemijskim reakcijama koje se odvijaju u moru, tako su i čestice partikularnog organskog ugljika važne za prijenos i preraspodjelu mnogih kemijskih elemenata u vodenom ekosustavu. Udio partikularne organske tvari u ukupno prisutnoj organskoj tvari (engl. *total organic carbon* - TOC) ( $\text{TOC} = \text{DOC} + \text{POC}$ ) u prosjeku je manji od 10%, osim u područjima visoke produktivnosti ili u područjima gdje

su velike turbulencije vodenih masa. POC predstavlja složenu smjesu živog i neživog organskog materijala različitog raspona, oblika i reaktivnosti.<sup>12</sup> Najmanje čestice veličine 0.5-10  $\mu\text{m}$  sadrže mikroalge, bakterije, fine organske i anorganske čestice kao što su kokolitoforidi te glinene čestice koje često imaju organsku prevlaku. U čestice veličine 10-100  $\mu\text{m}$  spadaju dijatomeje i enterokoki, a veće stanice koje se nazivaju morski snijeg sastoje se od detritusa, fitoplanktona, bakterijskih stanica, gline i nekih drugih anorganskih tvari.<sup>13</sup>



Slika 1. Raspon veličina otopljene i partikularne organske tvari.<sup>14</sup>

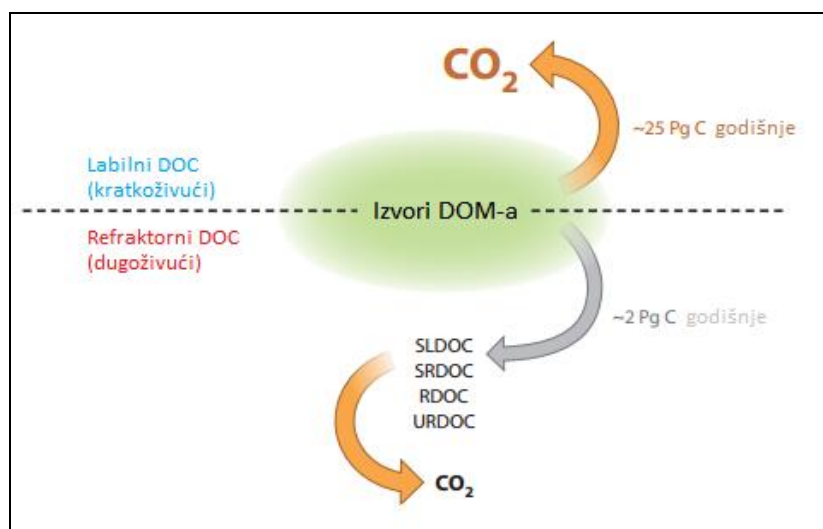
Koncentracije DOC-a u prirodnim vodama variraju u širokom rasponu, a najniže su na otvorenom oceanu i u podzemnim vodama, a najviše u močvarama odnosno slatkovodnim tokovima gdje je visoko isušivanje i nisko otjecanje.<sup>15</sup> Obzirom na svoju veliku količinu na globalnoj razini s podatkom da čini oko 90% ukupne organske tvari u moru i tako predstavlja jedan od najvećih bio-aktivnih spremnika ugljika na Zemlji (662 pikograma ugljika) DOC je u otvorenom oceanu prisutan u relativno niskim koncentracijama (34 - ~ 80  $\text{mg dm}^{-3}$ ).<sup>16, 17</sup>

*Podjela prema kemijskom sastavu:* DOM se sastoji od jednostavnih otopljenih tvari, kao što su ugljikohidrati, vitamini, pigmenti, masne kiseline, kompleksnih biopolimera poput proteina, polisaharida, lignina male molekulske mase te kompleksnih spojeva velike molekulske mase, koji su okarakterizirani kao humusne tvari. U humusne tvari ubrajamo humin, te huminsku i fulvinsku kiselinu građenu od alifatskih lanaca i aromatskih prstenova na koje su vezane brojne funkcionalne skupine. Takva struktura im daje mogućnost vezanja hidrofobnih i hidrofilnih tvari, a samim time i važan utjecaj na prisutna

onečišćivala u vodenom ekosustavu. Također, postoje razlike između morske i kopnene fulvinske kiseline. Kopnene su veće molekulske mase i aromatičnosti, dok su autohtone više alifatskog karaktera.<sup>18</sup>

*Podjela prema reaktivnosti:* osim što služi kao hrana heterotrofima, jedan dio DOM-a se oksidira fotokemijskim procesima ili se trajno ukopava u sediment, međutim značajna frakcija ipak ostaje u vodenom stupcu gdje ostvaruje interakciju u raznim biogeokemijskim procesima u moru kao što su pohranjivanje dušika i fosfora koji bi u suprotnom bili dostupni samo mikroorganizmima u gornjem vodenom sloju.<sup>19</sup>

Frakcije DOM-a koje ne mineraliziraju pretvaraju se u otporan materijal odnosno akumuliraju kao biološki nezadovoljavajući DOM stvarajući tako ogromnu količinu otopljenog organskog ugljika. Na slici 2. su prikazane dvije glavne skupine DOC-a u moru.



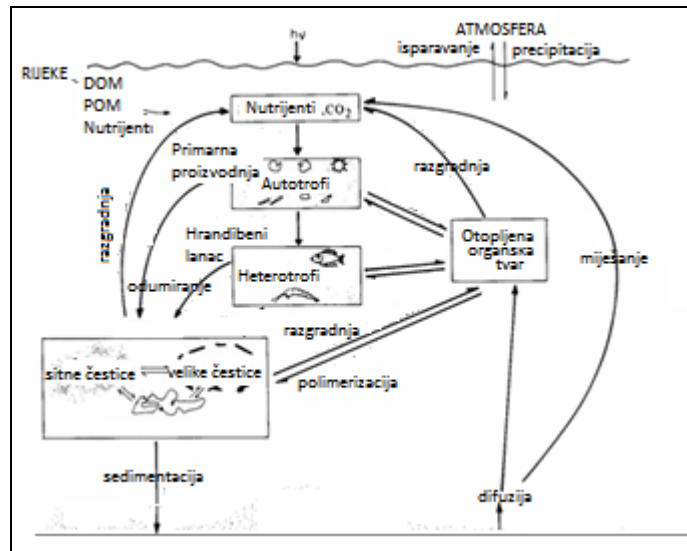
Slika 2. Shematski prikaz raspodjele DOC-a u oceanima.<sup>20</sup>

U površinskom dijelu prevladava labilni ili reaktivni DOC koji se ne uspije akumulirati zbog brze biološke aktivnosti, odnosno razgradnje u razdoblju od nekoliko sati do nekoliko dana. U dubljim slojevima se nalazi refraktorni DOC koji služi kao rezervoar ugljika do eventualne mineralizacije ili uklanjanja drugim postupcima. Labilni DOC rezultat je prvenstveno autotrofne primarne proizvodnje, ali mu doprinose i efekti lize stanica te fotokemijska oksidacija refraktorne organske tvari koja dospijeva u eufotičku zonu iz velikih dubina. Refraktorni organski ugljik se još može podijeliti na frakcije po životnom vijeku, od najkraćeg do najdužeg. To su: polu-labilni (SLDOC), polu-refrattorni (SRDOC), refraktorni (RDOC) i ultra-refrattorni (URDOC) DOC.<sup>20, 21</sup> SLDOC predstavlja

iznimno važan izvor hrane mikroorganizmima, s vremenom kruženja kroz vodeni stupac od nekoliko mjeseci do nekoliko desetaka godina. Refraktorni DOC je otporan na daljnju kemijsku ili biološku razgradnju i kao takav može opstati i do nekoliko tisuća godina. Iako nije reaktivan, ukoliko dospije u eufotičku zonu može doći do fotooksidacije obojene refraktorne organske tvari.<sup>14, 22</sup>

### **2.1.2. Kruženje otopljene i partikularne organske tvari u prirodnim vodama**

Ovisno o izvornom materijalu sastav i struktura DOC-a mijenja se pod utjecajem fotokemijske i mikrobiološke aktivnosti, ali i nekih fizikalnih procesa kao što je miješanje voda s različitih dubina i iz različitih izvora.<sup>18</sup> Promjena koncentracije POC-a i DOC-a unutar vodenog stupca ukazuje na to da je proizvodnja organske tvari ograničena na epipelagički sloj u kojem svjetlost i hranjive tvari nisu ograničavajući faktor.<sup>12</sup> Miješanjem površinskih slojeva s nižim slojevima vode površinski DOC prelazi u veće dubine što može utjecati na vrijeme boravka proizvedenog CO<sub>2</sub> u oceanu koji se oksidira i vraća u atmosferu tek nakon nekoliko ciklusa miješanja u oceanu. Međutim, većina organske tvari proizvedena u gornjem dijelu vodenog stupca recirkulira u epipelagičkoj zoni, što je u rasponu nekoliko stotina metara. Epipelagička zona je zona svjetlosti a samim time je bogata sadržajem hranjivih tvari jer ovdje dolazi do brze fotokemijske razgradnje organske tvari na manje molekule. Razgrađeni materijal neprekidno se zamjenjuje novim materijalom koji nastaje procesom fotosinteze uz pomoć hranjivih tvari u površinskom dijelu prirodnih voda. 5-10% ugljika nastalog primarnom proizvodnjom potone i samim time nestane iz epipelagičke zone i prijeđe u mezopelagičnu i batijalnu zonu gdje služi kao hrana heterotrofima, a samo mali dio dopijeva u sediment. Potonuće čestica organske tvari od površine pa do samog dna predstavlja glavni put za transport ugljika, ali i nekih drugih važnih bioloških elemenata unutar oceana. Razni fizikalni, kemijski i biološki procesi koji se odvijaju utječu na sastav organske tvari dok tone kroz vodeni stupac. Organska tvar nastala u površinskom dijelu uglavnom služi kao hrana zooplanktonu i bakterijama stoga samo mali dio i može prijeći u dublje slojeve oceana. Organska tvar koja potone samim time sadrži mali postotak labilne otopljene organske tvari, a veći dio refraktorne. Iako je većina organske tvari na putu do dna mineralizirana do CO<sub>2</sub>, djelić izvorne organske tvari koji je dospio u sediment predstavlja važno spremište ugljika.<sup>23, 24</sup>



Slika 3. Kruženje otopljene i partikularne organske tvari u prirodnim vodama.<sup>24</sup>

Prijenos DOC-a kroz stupce vodenih sustava određen je lokalnim padalinama, biološkim i fizikalnim interakcijama, otjecanjem voda i donosom rijeka. Njegova prisutnost u obliku obojene otopljene organske tvari utječe na prodiranje UV zračenja i vidljive svjetlosti te služi za izmjenu plinova na morskoj površini.<sup>25</sup> Važan doprinos organskoj tvari su spojevi koji se nalaze u otpadnim vodama, a u procesima obrade voda djeluju kao prekursor štetnih dezinfekcijskih nusprodukata.

Kroz utjecaj na kiselost, na dostupnost i rasprostranjenost metala, apsorpciju svjetlosti i fotokemiju te opskrbu hranjivim tvarima, DOC utječe na funkcioniranje vodenih ekosustava, a kao prijenos ugljika od kopnenih do vodenih i konačno morskih ekosustava čini značajnu komponentu globalnog ciklusa ugljika. Još jedan od razloga stalnog rasta interesa za proučavanje kruženja i transformacije organske tvari u morskim ekosustavima je činjenica da je, kao preteča fosilnih goriva, indirektno povezana s problemima današnjeg svijeta kao što su prijetnje osiromašenjem nafte i plina, zatim istraživanje nafte i goriva u oceanu, industrijsko onečišćenje te korištenje bioloških i mineralnih resursa oceana.<sup>26</sup>

Postoje sezonske i prostorne varijabilnosti koje utječu na koncentraciju otopljene organske tvari.<sup>8</sup> U površinskom sloju na varijabilnost koncentracije DOC utječe unos partikularne organske tvari ispiranjem tla i cvjetanjem algi, zatim hidrološki transport, strujanje, izmjena topline između vodenih slojeva te biološka razgradnja koja je uvjetovana temperaturom, svjetlošću i hranjivim tvarima.<sup>12</sup> Dotokom slatkovodnih rijeka u morski ekosustav povećava se unos humusnih tvari a samim time i koncentracija otopljene



organske tvari. Uz sve to moraju se uzeti u obzir i složene cirkulacije vodenih masa mora te interakcije između mora i zraka koje utječu na varijabilnost i raspodjelu organske tvari a samim time imaju ulogu u fizikalnim i biogeokemijskim procesima. Kada se povežu varijable koje direktno utječu na koncentraciju DOC-a poput donosa slatke vode odnosno salinitet, koncentracija nutrijenata uz definiranje uvjeta eutrofikacije i oligotrofikacije, intenzitet nastajanja hipoksično-anoksičnih uvjeta, organska tvar može biti dobar pokazatelj globalnih promjena.<sup>22</sup>

### 2.1.3 Organska tvar i procesi eutrofikacije

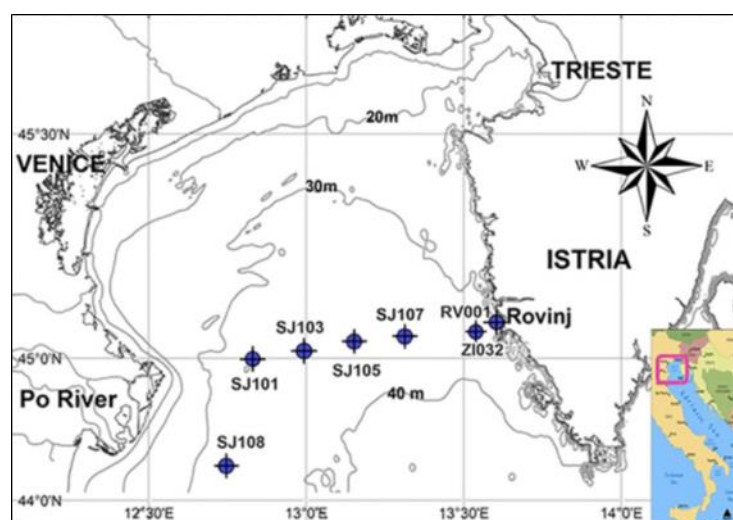
Porast primarne proizvodnje iznad uobičajene razine u moru uzrokovana kontinuiranim donosom nutrijenata i organske tvari iz vanjskih izvora naziva se eutrofikacija.

Do eutrofikacije, odnosno stalnog dotoka hranjivih tvari može doći prirodnim mehanizmima kao što je pojava uzdizanja dubinskih voda koje su bogate hranjivim solima te antropogenim koji su posljedica neke ljudske djelatnosti kao što je ispuštanje otpadnih voda. Prirodna eutrofikacija je pozitivna za ekosustav dok antropogena narušava ekološku ravnotežu zbog prekomjerne proizvodnje organske tvari. Višak organske tvari značajno troši kisik i ne može se nadoknaditi iz dovoljno zasićenih slojeva što je nepovoljno za bentoske organizme, a time i na cjelokupni morski ekosustav. Takvo stanje u morskom okolišu definira se hipoksičnim, odnosno anoksičnim uvjetima. Hipoksični se uvjeti definiraju koncentracijom otopljenog kisika nižom od  $4 \text{ mg dm}^{-3}$  dok je anoksija potpuni nedostatak kisika.<sup>27</sup> Pojave hipoksije i anoksije su karakteristične za poluzatvorena područja, kao što su fjordovi, duboki bazeni i sva ostala područja kod kojih je dinamika izmjene vode s otvorenim morem ograničena ili smanjena. Prema literaturi<sup>28</sup> oligotrofna su slabo produktivna područja s produktivnošću izraženom naspram ugljiku  $<100 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , mezotrofna  $100\text{-}300 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , a eutrofna s vrijednošću  $301\text{-}500 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ .<sup>27</sup>

### 2.1.4 Istraživanja DOC na području sjevernog Jadrana

More sjevernog Jadrana okarakterizirano je kao plitko more, prosječne dubine svega 33.5 m, ukupne površine  $118.000 \text{ km}^2$  i volumena od  $635 \text{ m}^3$ , poluotvoreno s obilježjima priobalnih i otvorenih voda i značajnom fitoplanktonskom produktivnošću.<sup>22, 29</sup>

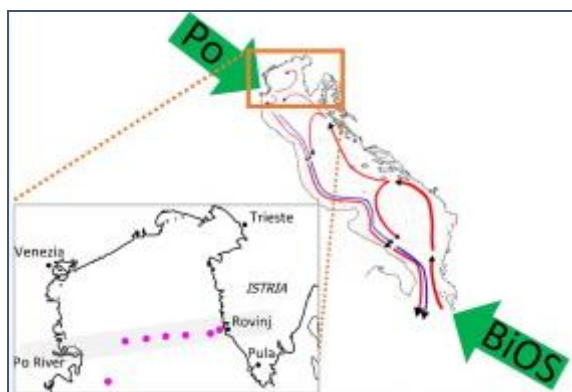
Kao područje koje je pod snažnim utjecajem europskog kontinenta i rijeke Po, kao glavnog izvora slatke vode i hranjivih soli, s varijabilnom i vrlo složenom cirkulacijom vodenih masa i režimom vjetera, te izraženim sezonskim i godišnjim hidrološkim promjenama, istraživanja u sjevernom Jadranu sežu od 1989. godine pa sve do danas na postajama u okviru tzv. profila rijeke Po, prikazanim na Slici 1.<sup>30</sup> Jedan od razloga za povećani interes za istraživanje ovog područja bile su pojave prekomjernog cvjetanja mora uz stvaranje velikih sluzavih agregata 80-ih godina prošlog stoljeća. Takve eutrofne karakteristike mora bile su posebno učestale te su s različitim intenzitetom obilježile 1988., 1989., 1991., i 1997. godinu te razdoblje od 2000. do 2004. godine.<sup>22</sup> Smatra se da stvaranju sluzavih nakupina prethodi akumulacija organske tvari polisaharidnog karaktera koju u najvećoj mjeri izlučuje fitoplankton, prvenstveno dijatomeje.



Slika 4. Oceanografske postaje u sjevernom Jadranu: SJ108 (44°45'24" sjeverno, 12°45'0" istočno); SJ101 (44°59'53" sjeverno, 12°49'48" istočno); SJ107 (45°2'52" sjeverno, 13°19'0" istočno).<sup>22</sup>

Sjeverni Jadran sa svim svojim karakteristikama predstavlja idealan model za praćenje biogeokemijskih procesa i globalnih promjena. Utjecaj slatke rijeke Po, s prosječnim protokom od  $1469 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , sezonske i godišnje varijacije uzrokovane meteorološkim faktorima kao i advekcija oligotrofne morske vode iz središnjeg dijela Jadrana duž istočne obale i vrlo varijabilne i složene cirkulacije čine to područje zanimljivim za razna istraživanja (Slika 5.).<sup>5</sup> Varijabilna morska struja uz obalu Istre te složena cirkulacija koju pokreće jadransko-jonski bimodalni oscilirajući sustav (BiOS) i snažne interakcije zraka i mora igraju temeljnu ulogu u fizikalnim i biogeokemijskim procesima u sjevernom Jadranu, te time imaju i značajan utjecaj na sezonske varijacije

organske tvari, posebno DOC-a.<sup>22</sup> BiOS opisan kao povratni mehanizam cirkulacije između Jadranskog i Jonskog mora rezultira promjenama u cirkulaciji odnosno miješanju vodenih slojeva kao i unosu atlantske odnosno istočnomediterranske vode u Jadran.<sup>31</sup> Stoga BIOS ima važan utjecaj na jadranski ekosustav kroz promjenu termohalinih svojstava te razliku gustoće između površinskih i dubljih slojeva ali isto tako BiOS može utjecati i na promjenu autotrofne biomase zbog promjene u koncentraciji hranjivih tvari kao i donos alohtonih organizama u Jadransko i Jonsko more.<sup>31, 32</sup>



Slika 5. Prikaz utjecaja rijeke Po i jadransko-jonskog bimodalnog oscilirajućeg sustava (BiOS).<sup>22</sup>

S druge strane, sliv rijeke Po je jedan od najgušće naseljenih i poljoprivredno najproduktivnijih područja u Europi, prema tome, ova rijeka unosi više od 50% ukupnih hranjivih tvari u Jadransko more.<sup>33</sup> Na taj način svojim prosječnim godišnjim donosom predstavlja najvažniji alohtoni izvor hranjivih soli ali i drugih tvari. Radi utjecaja slatkovodnog donosa sjeverni Jadran je podložan promjenama u fitoplanktonskoj biomasi i primarnoj proizvodnji. Uslijed tog neravnomjernog odnosa sjeverni Jadran se može podijeliti na zone po stupnju eutrofikacije koji varira od izrazito oligotrofnog na južnijim područjima udaljenim od obale do epizodno eutrofnog posebno u zoni ušća rijeke Po. Protok rijeke može varirati tijekom godine ovisno o kišnim ili sušnim razdobljima, tj. o dinamici padalina u njezinom slivnom području. Najveći protoci se javljaju između svibnja i lipnja zbog povećane precipitacije ali i otapanja alpskog snijega te u jesen između listopada i studenog kada su kišna razdoblja. To se može odraziti na sniženje saliniteta i prekomjernu proizvodnju organske tvari, a time i na sniženje sadržaja kisika u pridnom sloju.<sup>27</sup>

Pored sjevernog Jadrana na kojem će u ovom radu biti poseban naglasak, DOC se na području Jadranskog mora ispitivao ili još uvijek ispituje u Podvelebitskom kanalu, oko kaveza za uzgoj riba u Zadarskom akvatoriju, Šibenskom kanalu, Rogozničkom jezeru, Mljetskim jezerima, Bokokotorskom zaljevu, Albanskim priobalnim vodama (baza podataka LFKVS). Novija istraživanja provedena su i Limskom kanalu, Bakarskom zaljevu, Šibenskom akvatoriju, Bračko-splitskom kanalu te Pašmansko-zadarskom kanalu u okviru Nadzornog i operativnog monitoringa priobalnih i prijelaznih voda jadranskog vodnog područja.<sup>5</sup> Svako područje mjerenja sadrži određene karakteristike koje ga čine zanimljivim za istraživanje i praćenje.

## 2.2 Literaturni pregled metoda za određivanje otopljenog i partikularnog organskog ugljika

S obzirom da je razumijevanje biogeokemijske uloge ugljika u prirodnim vodama usko povezano s praćenjem klimatskih procesa, održivošću ekosustava i procjenom kvalitete okoliša, rasla je potreba za dobivanjem što točnijih koncentracija otopljenog organskog ugljika, kao jednog od glavnih pokazatelja biogeokemijskih i klimatskih procesa. Metode za određivanje DOC-a razvijale su se poprilično sporo jer je glavnu poteškoću predstavljao sastav morske vode. Koncentracije DOC-a u morskoj vodi kreću se otprilike oko  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  dok koncentracije soli iznose oko  $35 \text{ mg dm}^{-3}$ , a koncentracije anorganskog ugljika  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  više su od  $25 \text{ mg dm}^{-3}$ .<sup>34</sup> Na samom početku sve su metode bile razvijane na principu oksidacije ugljikovog dioksida te određivanjem istog raznim kemijskim ili fizikalnim metodama. Problem kod ovih metoda je bilo nastajanje interferencija koje su ometale određivanje samog ugljika. Stoga je izazov bio osmisliti metodu koja može kvantitativno transformirati relativno malu količinu ugljika u vrlo složenim smjesama organskih molekula bez stvaranja neželjenih nusprodukata.<sup>35</sup>

Standardne tehnike koje su služile za određivanje otopljenog organskog ugljika bile su vlažna kemijska oksidacija, foto oksidacija uz pomoć UV zračenja te suha oksidacija na visokoj temperaturi ( $600\text{-}900^\circ\text{C}$ ). Vlažna kemijska oksidacija provodila se na temperaturi vrelišta vode uz jake oksidanse: kalijevog permanganata  $\text{KMnO}_4$ , kalijevog dikromata  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ili kalijevog persulfata  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .<sup>36</sup> Pokazala se učinkovitom ( $>95\%$ ) za mnoge organske molekule uključujući i neke biopolimere, iako su neki spojevi kao što je na

primjer urea pokazivali vrlo nisku razinu oksidacije. Kod vlažne oksidacije problem je predstavljala količina oksidansa koji bi nakon nekog vremena postajao sve slabiji nakon što bi oksidirao jedan dio materijala do CO<sub>2</sub>. Na taj način oksidacija nije bila potpuna i učinkovita. U morskoj vodi reakcije između oksidansa i kloridnog iona dodatno smanjuju sposobnost oksidansa da oksidira DOC prisutan u uzorku. Korištenje oksidansa u velikom suvišku može biti izvor kontaminacije a i dalje se ne može sa sigurnošću potvrditi da je oksidacija bila potpuna. Kod foto oksidacije uz pomoć UV zračenja nakon uklanjanja anorganskog ugljika zakiseljavanjem i uklanjanja nastalog CO<sub>2</sub> slijedi prolaz tankog filma uzorka kroz kvarcnu kapilaru omotanu oko izvora UV zračenja. Oksidans se ne troši kao kod metode vlažne kemijske oksidacije, međutim vrlo je teško bilo oksidirati partikularnu organsku tvar UV zračenjem. Metoda suhe oksidacije zasnivala se na uklanjanju anorganskog ugljika zakiseljavanjem i uklanjanju vode nakon čega se mjerila organska tvar u suhom zaostatku visoko temperaturnim sagorijevanjem nakon što sva voda ispari. Suhom oksidacijom organska tvar ostaje sačuvana, no postoji problem dodatne adsorpcije organske tvari iz atmosfere na dobiveni suhi ostatak. Također, problem je predstavljala morska sol prisutna u relativno visokim koncentracijama, posebno u morskim uzorcima.

Neusklađenost rezultata koja se javljala između standardnih metoda kojima su se dobivale niske koncentracije DOC-a i nove metode kojima su se mjerile relativno visoke koncentracije, rezultat je same prirode DOC-a odnosno strukture organske tvari, prisutnost drugih kemijskih čimbenika kao i postupak uzrokovanja. Jedan od mogućih razloga odstupanja je pretpostavka da postoji vrlo kompleksan i nepoznat dio DOC-a koji se nije mogao izmjeriti, a taj se dio pretpostavljalo se, može sastojati od velikih umreženih organskih makromolekula. Uz to, prisutnost sumpora ili nekih specifičnih organskih struktura može inhibirati vlažnu kemijsku i foto oksidaciju. Drugi razlog koji objašnjava odstupanje jesu spojevi koji ne mogu u potpunosti oksidirati i time stvaraju nereaktivne spojeve.<sup>37, 38</sup>

Niske koncentracije DOC-a koje su se dobivale spomenutim standardnim metodama su vjerojatno predstavljale samo dio DOC-a u morskoj vodi, a ne ukupnu količinu. Kako bi se dobili točni i pouzdani rezultati bilo je potrebno prilikom mjerenja postići potpunu oksidaciju organske tvari. Sukladno tome razvijena je metoda visokotemperaturne katalitičke oksidacije, jednostavna i pouzdana metoda za mjerenje DOC-a u morskoj vodi.<sup>39</sup> Tom metodom dobiveni su rezultati koji su pokazivali 1-1.5 puta veće koncentracije DOC-a (180-280 mg dm<sup>-3</sup> ugljika) u površinskim oceanskim vodama

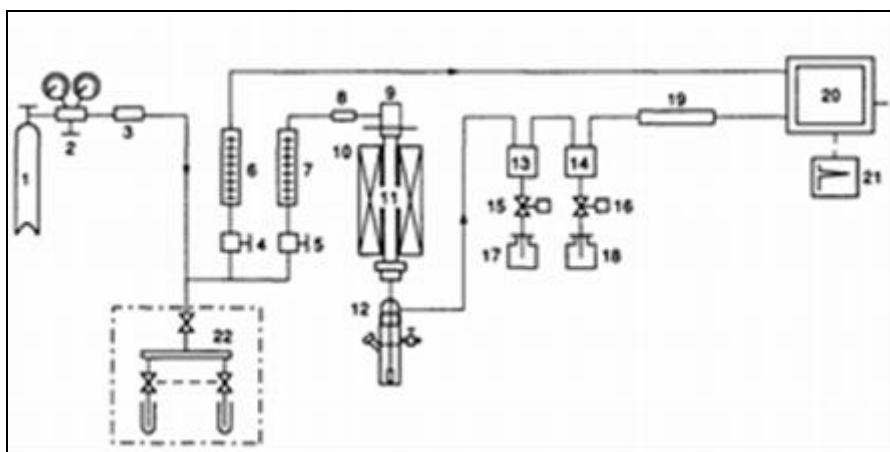
nego što je to prethodno bilo opisano standardnim metodama. Uočeni su i veliki vertikalni gradijenti DOC-a u gornjim vodenim slojevima kao i jaka inverzna korelacija s biološkom potrošnjom kisika ( $BPK_5$ ) čija se korelacija s DOC-om mjerenim starijim analitičkim tehnikama nije mogla objasniti.<sup>3, 39</sup>

Nakon otkrića visokotemperaturne katalitičke oksidacije kao tehnike za određivanje DOC-a, mnogi znanstvenici su dobivene rezultate DOC samo djelomično uzeli u obzir. Inverzan odnos DOC-a i duboke oceanske potrošnje kisika nije bio potpuno u skladu s postojećim modelom biološke pumpe u kojem je mikrobna oksidacija tonećih biogenih čestica dominirala potrošnjom kisika. Također, bilo je teško reproducirati analitičku tehniku zbog teško dostupnog katalizatora kojeg su koristili Sugimura i Suzuki.<sup>39</sup> Međutim, daljnjim istraživanjem te standardiziranjem i optimizacijom metodologije katalitičkog izgaranja ostvarila su se znatna poboljšanja. Poboljšana metodologija donijela je nove spoznaje te pravilniju procjenu DOC-a u biogeokemijskim procesima, te se stvorila puno jasnija slika o ukupnom kao i o pojedinim specijama organskog ugljika u oceanu.<sup>3</sup>

### **2.2.1 Metoda visokotemperaturne katalitičke oksidacije**

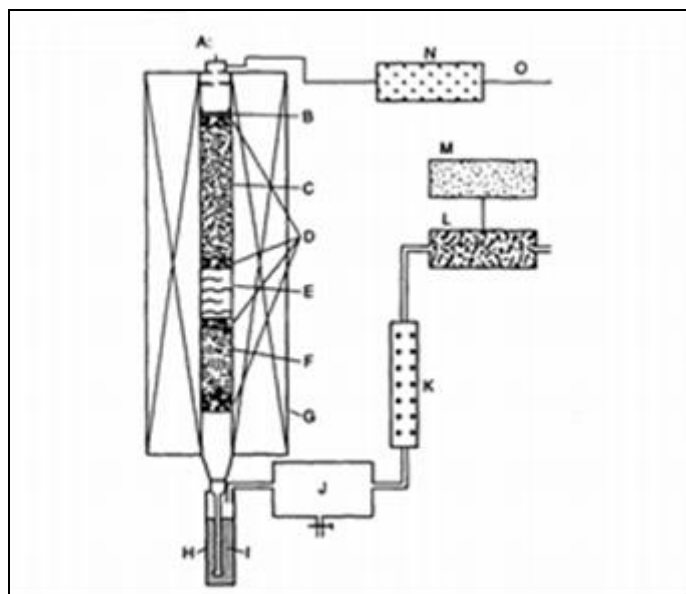
Analiza otopljenog organskog ugljika provodi se na katalitičko oksidacijskom sustavu koji djeluje na načelu visokotemperaturne katalitičke oksidacije organskih ugljikovih spojeva u tekućim uzorcima nakon čega slijedi određivanje koncentracije dobivenog ugljičnog dioksida analizom na infracrvenom detektoru.<sup>40</sup>

Infracrveni analizator plina ima vrlo visoku osjetljivost i djeluje unutar tri područja (0-10, 0-30 and 0-100 ppm), kromatogram služi za računanje površine pika, a dva električna kondenzatora su zatvorena u sustavu. Shema cijelog sustava prikazana je na slici 6,



Slika 6. Shema HTCO instrumenta. 1. Boca kisika ili zraka visoke čistoće; 2. Regulator tlaka; 3. Kolona za zadržavanje CO<sub>2</sub>; 4. i 5. Ventili za kontrolu protoka plinova; 6. i 7. Mjerači protoka; 8. Ventil; 9. Otvor za injektiranje; 10. Električna pećnica; 11. Tuba za sagorijevanje; 12. Kolona za sakupljanje vode; 13. i 14. Električni kondenzatori; 15. i 16. Ventili; 17. i 18. Drenažni sustav; 19. Kolona od magnezijevog perklorata; 20. Infracrveni analizator plina; 21. Kromatogram; 22. Sustav za pročišćavanje anorganskog ugljika.<sup>41</sup>

a detaljniji prikaz dan je na slici 7. "A" je otvor za ubrizgavanje mikroinjekcijom s otvorenim ventilom, bez silikonskog septuma. Kontaminacija iz septuma prilikom ubrizgavanja potpuno je isključena. "B" predstavlja platinasta gazu na vrhu katalizatora koja sprječava pokretanje katalizatora nakon injektiranja uzorka. "C" je silika impregirana s platinom. "D" je kvarcna vuna (oko 3 g), a "E" je bakreni oksid upakiran u cijev za izgaranje (oko 20 g). "F" je smjesa (1:1) bakrenog oksida i sumporovodika koja se koristi za uklanjanje sumpornih i kloridnih spojeva koji nastaju tijekom procesa sagorijevanja. "G" je električna peć otvorenog tipa, "H" je kolona za sakupljanje vode koja sadrži staklenu kuglu, a "I" je otopina fosforne kiseline i srebrovog nitrata koja mora biti smještena neposredno ispod električne peći. "J" je električni kondenzator koji se nalazi na temperaturi ispod -30°C. "K" je magnezijev perklorat, koji služi za sušenje plina prije uvođenja CO<sub>2</sub> u infracrveni analizator plina. "L" je infracrveni analizator plina, "M" je spektrogram, "N" je adsorbens askarit, a "O" je čisti zrak ili čisti kisik (99,999%) koji se pročišćava adsorpcijom CO<sub>2</sub> na askarit. Električni signal iz analizatora plina uvodi se u računalo koje računa površinu ispod krivulje kromatografskim poretkom.



Slika 7. Detaljni prikaz HTCO instrumenta. A. Otvor za injektiranje plina; B. Platinasta gaza; C. Pt/Si; D. Kvarcna vuna; E. Bakreni oksid; F. Smjesa bakrenog oksida i sumporovodika; G. Električna pećnica; H. Kolona za sakupljanje vode; I. Otopina fosforne kiseline i srebrovog nitrata; J. Električni kondenzator; K. Magnezijev perklorat; L. Infracrveni analizator plina; M. Spektrogram; N. Adsorbens; O. Zrak ili kisik visoke čistoće. <sup>41</sup>

### 2.2.1.1 Katalizator

Katalizatori u instrumentu služe za ubrzanje procesa oksidacije kada se uzorak injektira vertikalno u peć. Tijekom vremena korišteno je nekoliko vrsta katalizatora: 5% platinizirani azbest, 5% Pt na Triton Kaowool i kobaltov oksid na alumini, smjesa Pt na alumini sa CuO i sulfixom, Pt na siliki, kvarc. Većina eksperimenata visokotemperaturnom katalitičkom oksidacijom provodila se s Pt/Al katalizatorom. Ubrzo je otkriveno da je u Pt/Al katalizatoru aluminij primarni izvor onečišćenja ugljika. Stoga se taj isti katalizator zamijenio platiniziranim kvarcnim katalizatorom koji se isprva činio kao bolje rješenje. Međutim, vrlo brzo se pokazalo kako se sol iz morske vode nakuplja u tubi katalizatora čije je ispiranje bilo onemogućeno. Nakon toga se, prema literaturi, proučavao Pt/Si katalizator te se pokazalo da Pt/Si ima gotovo istu učinkovitost oksidacije kao i Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rezultati provjere koji su se dobivali s Pt/Si katalizatorom bili su niži u odnosu na rezultate dobivene upotrebom Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora. Kemijsko objašnjenje koje objašnjava ovakav fenomen je taj da je silika kiseli oksid koji ima vrlo mali apsorpcijski kapacitet i samim



time ne apsorbira CO<sub>2</sub> dok je aluminijev oksid amfoterna vrsta koja može apsorbirati puno veće količine CO<sub>2</sub>. Stoga se danas, katalizator napravljen od Pt na silici najviše koristi jer najmanje onečišćuje i zahtjeva samo nekoliko injektiranja.<sup>42</sup>

### 2.2.1.2 Nedisperzivni infracrveni detektor (NDIR)

Nakon oksidacije uzorka slijedi određivanje ugljičnog dioksida uz pomoć detektora. Primjenjivano je nekoliko detektora: nedisperzivni infracrveni detektor (NDIR), konduktometrijski, konverzija CO<sub>2</sub> u CH<sub>4</sub> i plamenoionizacijska detekcija (engl. *flame ionization detection* - FID) ili kolorimetrijski korištenjem pH-osjetljivog indikatora.<sup>42</sup> Svaki od njih ima svoje prednosti i nedostatke ovisno o ciljevima istraživanja i financijskim mogućnostima. NDIR je osjetljiv i selektivan detektor koji nije otporan na vremenske nepogode (prilikom uporabe na istraživačkim brodovima), vibracije, prijelazne vrhove u električnoj opskrbi te na smetnje brodskog radija. Sve to onemogućava upotrebu NDIR detektora na istraživačkim brodovima koji se uglavnom pokreću dizelskim motorima. Određivanje CO<sub>2</sub> u detektoru zasniva se na apsorpciji plinova zračenja na poznatoj valnoj duljini. Njegov temeljni dio sastoji se od infracrvenog izvora, mjerne komore, filtera određene valne duljine te infracrvenog detektora (Slika 8.). Svaka molekula CO<sub>2</sub> prisutna unutar mjerne komore apsorbira samo svjetlost određene valne duljine koju daje infracrveni izvor. Filtar omogućava prolazak određena valne duljine svjetlosti od 4.3 μm. Intenzitet svjetlosti koji prima detektor je tada proporcionalan broju danih molekula CO<sub>2</sub> unutar komore i može se opisati kroz Lambert-Beerov zakon u jednadžbi (1):

$$I = I_0 \times e^{-k \times l \times [CO_2]} \quad (1)$$

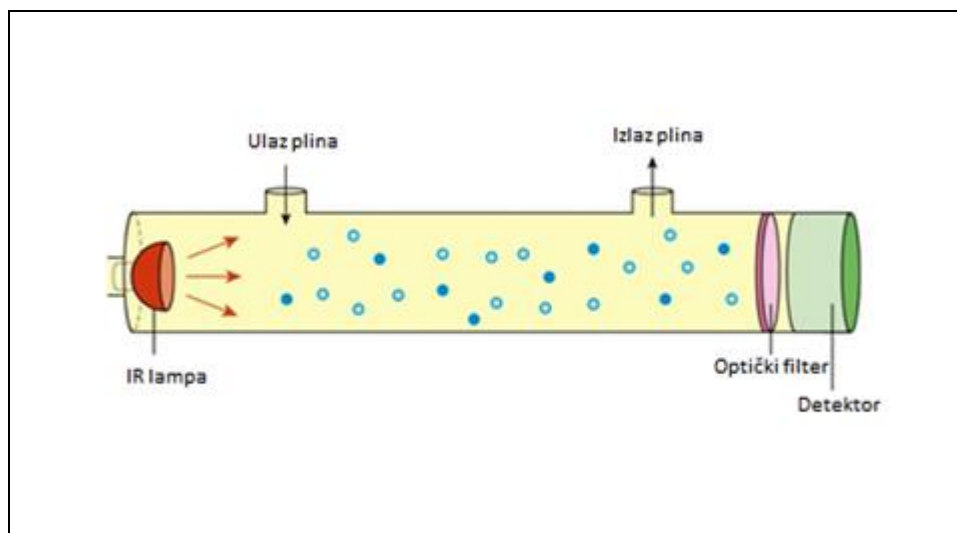
$I$  = intenzitet snage svjetla nakon apsorpcije CO<sub>2</sub>, mjereno na detektoru (W m<sup>-2</sup>),

$I_0$  = intenzitet snage svjetla na izvoru (W m<sup>-2</sup>),

$k$  = indeks apsorpcije CO<sub>2</sub> na 4,3 μm (bez dimenzija),

$l$  = duljina puta zrake (cm),

$[CO_2]$  = koncentracija CO<sub>2</sub> koja se mjeri (mol dm<sup>-3</sup>).<sup>43</sup>



Slika 8. Shema nedisperzivnog infracrvenog detektora.<sup>43</sup>

Postupak za određivanje DOC-a podrazumijeva nekoliko različitih stadija:

1. uzorkovanje
2. konzerviranje (filtriranje, zakiseljavanje, hlađenje),
3. uklanjanje anorganskog ugljika,
4. mjerenje DOC i POC koncentracija metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije uz pomoć NDIR detektora.

### 2.3 Općenito o filtraciji i konzerviranju

Filtracija je najčešće korištena metoda razdvajanja otopljenog i partikularnog organskog ugljika. U otopljeni organski ugljik spadaju sve organske tvari koje prolaze kroz odabrani filter za odvajanje i ne gube se u uklanjanju otopljenog CO<sub>2</sub>. Iako izbor filtera ovisi o ciljevima istraživanja, najčešći tip filtera koji se koristi za razdvajanje organskih frakcija je GF/F filter staklenih vlakana.<sup>44</sup> Gusta struktura staklenih vlakana daje im visoki kapacitet zadržavanja.<sup>45</sup> U nakupljenom filtratu nalazi se ukupna otopljena organska tvar u vodi (<0.005 μm) zatim nepoznat postotak (<15%) koloidne organske tvari (>0.001 do 0.2 μm) te vrlo sitne frakcije čestica (>0.2 μm do < 1 μm).<sup>17</sup> Veličina pora takvih filtera za odvajanje je 0.7 μm i promjera 25 mm stoga je većina bakterija i koloida uključena u otopljenoj frakciji. Takvi filteri mogu se žariti na vrlo visokoj temperaturi (450°C) tijekom 4 sata, te takvom pripremom onemogućiti dodatnu kontaminaciju uzorka. Filteri se nakon žarenja pakiraju u aluminijsku foliju.<sup>34</sup> Uvjeti okoliša tijekom provedbe filtracije moraju

odgovarati uvjetima u kojima funkcionira vakuum pumpa, a to su široki raspon temperature i relativne vlažnosti.

Nakon prikupljanja uzoraka i prije same analize ukoliko ista nije moguća odmah, neophodno je konzervirati uzorke kako ne bi došlo do biorazgradnje. Nema široko prihvaćenog mišljenja o tome koja je tehnika najbolja za konzerviranje uzorka. Jedan od načina podrazumijeva duboko zamrzavanje uzorka, dok je drugi upotreba klorovodične ili fosforne kiseline i čuvanje uzoraka u mraku. Bitno je da se vrijeme između uzorkovanja i zamrzavanja odnosno dodavanja konzervansa svede na minimum, odnosno da se obavi neposredno nakon uzorkovanja.<sup>42</sup> Prema literaturi, kao jedan od dobrih konzervansa pokazao se živin (II) klorid,  $\text{HgCl}_2$  čija je djelotvornost potvrđena nizom eksperimenata koji su potvrdili da nije bilo promjena u uzorku ni nakon tri mjeseca od vremena konzerviranja.<sup>46</sup> Nakon dodavanja konzervansa bitno je da uzorci budu u mraku pri sobnoj temperaturi.

## 3. Eksperimentalni dio

### 3.1 Kemikalije i materijali

Prilikom provođenja eksperimenata i pripreme otopina korištena je ultračista voda, ASTM Tip I, (MQ, 18.2 MΩcm, Merck-Millipore). Sve otopine pripravljene su pri sobnoj temperaturi, pri čemu su korištene navedene kemikalije i materijali:

- ✚ Živin (II) klorid  $\text{HgCl}_2$ , 10 mg  $\text{dm}^{-3}$ ,
- ✚ Klorovodična kiselina, 30%, HCl, suprapur, Merck,
- ✚ D(+)-Glukoza bezvodna glukoze,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , za biokemiju, Merck,
- ✚ Kalijev hidrogen-ftalat,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ , EMSURE, Merck,
- ✚ Krom-sumporna kiselina (otopina kalijevog dikromata ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) u čistoj sumpornoj kiselini),
- ✚ Klorovodična kiselina, HCl, mg  $\text{dm}^{-3}$ ,
- ✚ Kvarcna vuna,
- ✚ GF/F stakleni Whatmann filteri, veličine pora 0.7  $\mu\text{m}$  i promjera 25 mm.

### 3.2 Instrumentacija

Prilikom izrade ovog rada korišteni su navedeni instrumenti:

- ✚ Za određivanje koncentracije otopljenog organskog ugljika korišten je autosampler ASI-V spojen na TOC analizator, Shimadzu TOC- $V_{\text{CPH}}$  i
- ✚ Za određivanje koncentracije partikularnog organskog ugljika korišten je modul za krute uzorke SSM-5000A spojen na TOC analizator, Shimadzu TOC- $V_{\text{CPH}}$ .

### 3.3 Analitičke metode

#### 3.3.1 Određivanje otopljenog organskog ugljika metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije

HTCO instrument sastoji se od tri glavna dijela: jedinice za sagorijevanje, sustava za pročišćavanje plina te NDIR detektora. Koncentracija otopljenog organskog ugljika

(DOC) u  $\text{mg dm}^{-3}$  određuje se metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije u struji sintetskog zraka. Uzorak koji se nalazi u staklenoj kiveti volumena 22 mL se stavlja u ASI-V autosampler i direktnom metodom tj. NPOC (engl. *Non purgable Organic carbon*) se najprije uklanja anorganski ugljik (engl. *inorganic carbon* - IC) iz uzorka dodajući tekućem uzorku pripremljenu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  klorovodičnu kiselinu te se tako IC prevodi u  $\text{CO}_2$ , uz Pt/Si kao katalizator, koji se odvodi iz tekuće faze u struji sintetskog zraka, a na taj način se također odvođe i anorganski visokohlapivi spojevi. Preostali ugljik se odvodi u oksidacijsku komoru tj. visokotemperaturni izgarajući reaktor gdje se uzorak spaljuje na temperaturi od  $680^\circ\text{C}$  te se određuje nastali  $\text{CO}_2$  nedisperzivnom infracrvenom spektroskopijom (NDIR). Daljnjim računalnim konverzijama koji čine programsku podršku instrumenta dobiva se rezultat sadržaja otopljenog organskog ugljika u uzorku. Na slici 9 prikazan je TOC analizator, Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> + ASI-V autosampler.



Slika 9. TOC analizator, Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> + ASI-V autosampler.

Netom prije početka mjerenja radi se kalibracija instrumenta uz pomoć standardne otopine kalijevog hidrogenftalata,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ . Korištena je otopina koncentracije  $1000 \text{ mg dm}^{-3}$  organskog ugljika iz koje se razrjeđivanjem dobiva otopina koncentracije  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  organskog ugljika. Iz otopine koncentracije  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  se daljnjim razrjeđivanjem dobivaju otopine za kalibraciju instrumenta koncentracija  $0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  i  $2.0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Prije svakog mjerenja uzorka pristupa se provjeri čistoće mjernog sustava mjerenjem Milli-Q vode. Kalibracija se provjerava mjerenjem potrebne točke kalibracije tj. standardne otopine kalijevog hidrogenftalata koncentracije  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ . Ukoliko su obje provjere zadovoljavajuće, pristupa se mjerenju uzorka.

### 3.3.2 Određivanje partikularnog organskog ugljika metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije

Partikularni organski ugljik (POC) u mikrogramima,  $\mu\text{g}$ , određuje se metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije u struji kisika i sintetskog zraka. Uzorak koji se nalazi u porculanskoj posudi i koji je prethodno zakiseljen s  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  klorovodičnom kiselinom kako bi se uklonile anorganske tvari, se stavlja u modul za krute uzorke. Uzorak se uz pomoć Pt/Si katalizatora spaljuje na temperaturi od  $900^\circ\text{C}$  u visokotemperaturnoj oksidacijskoj komori u struji ekstra čistog zraka i kisika, te se nastali  $\text{CO}_2$  određuje uz pomoć nedisperzivnog infracrvenog detektora (NDIR). Daljnjim računalnim konverzijama koji čine programsku podršku instrumenta dobiva se rezultat sadržaja partikularnog organskog ugljika u mikrogramima koji se kasnije radi prikazivanja rezultata preračunava u  $\text{mg dm}^{-3}$ . Na slici 10. prikazan je TOC analizator, Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> + SSSM-5000A.



Slika 10. TOC analizator, Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> + SSSM-5000A.

Netom prije početka mjerenja radi se kalibracija instrumenta uz pomoć standardne otopine glukoze,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Korištena je otopina koncentracije  $40 \text{ g dm}^{-3}$  organskog ugljika iz koje se razrjeđivanjem dobivaju otopine za kalibraciju modula za krute uzorke u rasponu od  $40\text{-}200 \mu\text{g}$  organskog ugljika.

Prije svakog mjerenja uzorka pristupa se provjeri čistoće mjernog sustava mjerenjem Mili-Q vode. Kalibracija se provjerava mjerenjem potrebne točke kalibracije tj. standardne otopine glukoze, koja odgovara količini od  $80 \text{ mg}$  organskog ugljika. Ukoliko su obje provjere zadovoljavajuće pristupa se mjerenju uzorka.

Koncentracija DOC-a dobivena kao prosječna vrijednost dvaju mjerenja u paralelnim alikvotima istog uzorka izražena je u  $\text{mg dm}^{-3}$  ugljika. Ukoliko je odstupanje u izmjerenim vrijednostima bilo veće od  $5\%$ , mjerila se i treća kiveta, te se računala

prosječna vrijednost između dviju mjerenja s najmanjim postotkom odstupanja. Rezultat POC-a koji se u mikrogramima dobije mjernim sustavom, preračunavao se u  $\text{mg dm}^{-3}$  tako da se izmjerena vrijednost podijelila s volumenom profiltriranog uzorka.

### 3.4 Plan i provedba eksperimenta

#### 3.4.1 Uzorkovanje morskih uzoraka

Za prikupljanje uzoraka potrebno je pridržavati se određenih mjera kako bi se smanjile ili u potpunosti onemogućile promjene u sastavu uzorka kao rezultat kontaminacije. U svim slučajevima, čista boca je od najveće važnosti. To zahtijeva i odgovarajuće pranje te pažljivu pohrane boce prije i nakon upotrebe. Za uzorkovanje su najprikladnije tamne staklene boce. Boce napravljene od plastičnog materijala treba potpuno izbjegavati jer neki spojevi kao što su poli(vinil-klorid) i guma mogu kontaminirati uzorak. Staklene boce se moraju ispirati deioniziranom vodom, držati na tamnim mjestima i biti prekrivene aluminijskom folijom. Neposredno prije uzorkovanja odstrani se folija te se boca ispere nekoliko puta samim uzorkom. Kako bi se što više izbjegla mogućnost kontaminacije uzoraka, odnosno biološke aktivnosti koja se pojavljuje u uzorku, potrebno je što je prije moguće, najbolje na samom istraživačkom brodu provesti filtraciju.<sup>25, 41, 47</sup>

U ovom radu su ispitani prirodni uzorci morske vode prikupljeni u mjesečnim i sezonskim intervalima na trima postajama na tzv. profilu rijeke Po (Slika 4.): SJ 107, SJ 101, SJ 108 na području sjevernog Jadrana tijekom 2014., 2015., 2016. i 2017. godine. Uzorci su uzorkovani s istraživačkog broda IRBa Vila Velebita (Slika 11.) od strane djelatnika Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Boškovića u Zagrebu. U ožujku 2017., imala sam priliku i sama sudjelovati na uzorkovanju.

Uzorkovanje je provedeno s istraživačkog broda *Vila Velebita* uranjanjem tzv. Niskinovih crpaca (PET-polietilen tereftalat) (Slika 12.) u more. Uz pomoć dizalice uzorci su uzimani na šest različitih dubina: 0.5 m, 5 m, 10 m, 20 m, 30 m i dno na postaji 107, te 5 različitih dubina: 0.5 m, 5 m, 10 m, 20 m i dno za na postajama SJ 108 i SJ 107. Netom

nakon vađenja crpaca iz mora, uzorci su pretakani u tamne staklene boce (Slika 13.) radi lakšeg rukovanja pri postupku filtracije koja se provela na istraživačkom brodu.



Slika 11. Istraživački brod *Vila Velebita* za provođenje uzorkovanja.



Slika 12. PET (polietilen tereftalat) boce za prikupljanje uzoraka morske vode.



Slika 13. Staklene tamne boce za čuvanje uzoraka volumena 1 dm<sup>3</sup>.



### 3.4.2. Filtracija uzoraka mora

Filtracija se primjenjuje za odvajanje otopljene od partikularne organske tvari kako bi se pripremili uzorci za mjerenje obiju frakcija organskog ugljika (otopljeni organski ugljik, DOC i partikularni organski ugljik, POC). Filtracija uzoraka provedla se neposredno nakon uzorkovanja ili kratke pohrane morskog uzorka na hladnom (+4°C).

Izuzetno je važno voditi računa o čistoći radne površine na kojoj se vrši filtracija kako ne bi došlo do kontaminacije uzorka.

Sistem za filtraciju sastoji se od tri dijela: staklenog valjka u kojem se skuplja otopljena frakcija, sintera Millipore s filterom na kojem zaostaje partikularna frakcija i staklenog zvona u koji se ulijeva uzorak. Sistem se uz pomoć mufa, klema i prstena spaja na metalni držač (Slika 15.).



Slika 15. Postolje i aparatura za postupak provedbe filtracije.

Na gornjoj strani staklenog valjka s ispustom za uzorak stavlja se čep kroz koji se provuče sinter. Na sinter dolazi GF/F stakleni filter veličine pora 0.7  $\mu\text{m}$  i promjera 25 mm. Prethodno se filteri žare vremenski 4 sata na temperaturi od 450°C kako bi se uklonile moguće organske nečistoće.

Prije početka filtracije pripremili smo stakleno posuđe: obilježili staklene kivete u koje se skuplja uzorak za DOC i plastične kriotube u koje se sprema uzorak za POC. Na kivete se zapisao naziv postaje, dubina i datum uzorkovanja, a na kriotube naziv postaje, dubina, datum i volumen profiltriranog uzorka morske vode.

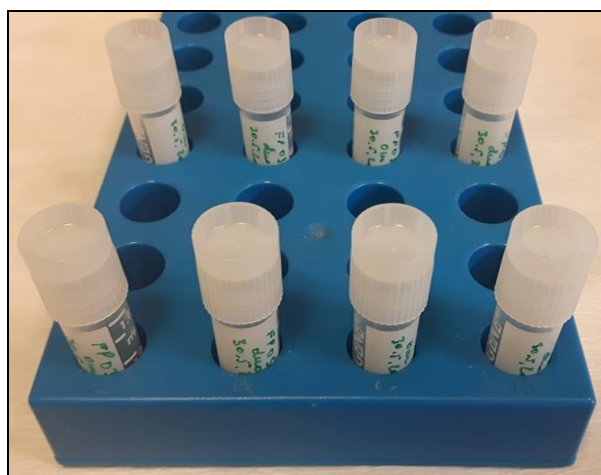
Za uzimanje uzorka za mjerenje DOC-a, uz pomoć ventila na dnu staklenog valjka, u kivetu (Slika 16.) se ispuštala otopljena frakcija tako da se kiveta napunila do suženja na vrhu i na kraju se dodalo 100  $\mu\text{l}$  otopine  $\text{HgCl}_2$  koncentracije 2  $\text{g dm}^{-3}$ . Kiveta se začepila

čepom. Ukoliko se kiveta napuni manjim volumenom poremetit će se koncentracija  $\text{HgCl}_2$  u kiveti što svakako treba izbjegavati. Za svaku postaju i dubinu uzimala su se tri uzorka. Kad se izjednače temperature uzorka i staklene kivete, potrebno je čvrsto još jednom dodatno stegnuti čep na kiveti.



Slika 16. Staklene kivete za uzimanje uzorka za DOC.

Nakon što se profiltrira sav potreban uzorak i uzme uzorak morske vode za DOC, stakleno se zvono odvoji od filtera, filter se ispere s par mililitara Milli-Q vode radi uklanjanja soli i spremi u prethodno obilježenu kriotubu (Slika 17.). Kriotuba s filterom se odmah stavlja u tekući dušik ili u hladnjak na  $-50^\circ\text{C}$  kako ne bi došlo do kontaminacije uzorka.



Slika 17. Kriotube s filterima za mjerenje POC-a.

## 4. Rezultati i rasprava

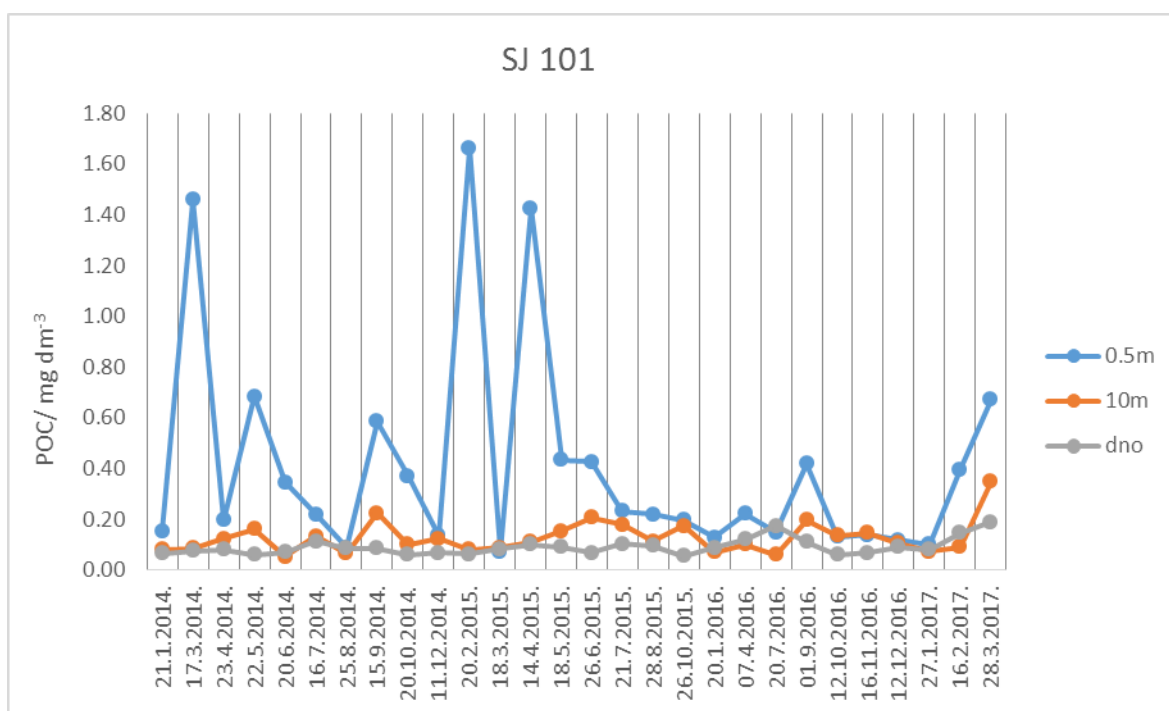
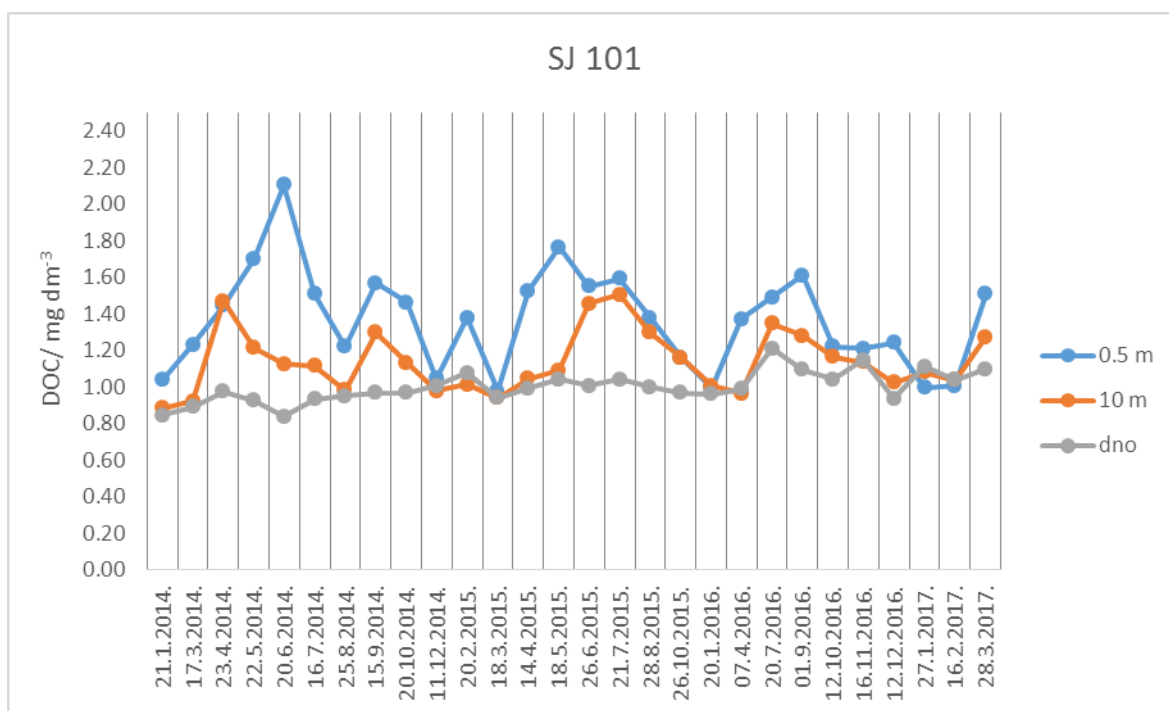
U ovom radu izmjerene su koncentracije otopljenog i partikularnog organskog ugljika metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije u morskim uzorcima sakupljenim na području sjevernog Jadrana, na tzv. profilu rijeke Po u razdoblju od 2014. do 2017. godine te su ispitane sezonske varijacije dobivenih koncentracija organske tvari s obzirom na dotok slatke vode iz rijeke Po, odnosno utjecaj saliniteta mora. Na svakoj postaji i dubini uzorkovanja izmjerene su vrijednosti temperature i saliniteta te je napravljena korelacija DOC-a i POC-a sa salinitetom ovisno o dubini vodenog stupca.

U radu je obrađeno 440 uzoraka, uključujući površinski (0.5 m), srednji (10 m) i pridneni sloj vodenog stupca. Uzorke iz 2016. i 2017. godine osobno sam izmjerila, dok sam za prethodne dvije godine (2014. i 2015.) dobila izmjerene i provjerene rezultate kao dio baze DOC i POC podataka Laboratorija za fiziku mora i kemiju vodenih sustava, Instituta Ruđer Bošković.

Dobiveni rezultati DOC i POC parametara prikazani su i sezonski u odnosu na salinitet. Dogovorom, obzirom na dugogodišnje iskustvo istraživanja morskog okoliša,<sup>22</sup> za doba jeseni uzeti su u obzir mjeseci rujan, listopad, studeni; za zimu prosinac, siječanj, veljača; za proljeće ožujak, travanj, svibanj, a za ljeto lipanj, srpanj i kolovoz.

### 4.1. Distribucija parametara unutar vodenog stupca postaje 101 sjevernog Jadrana

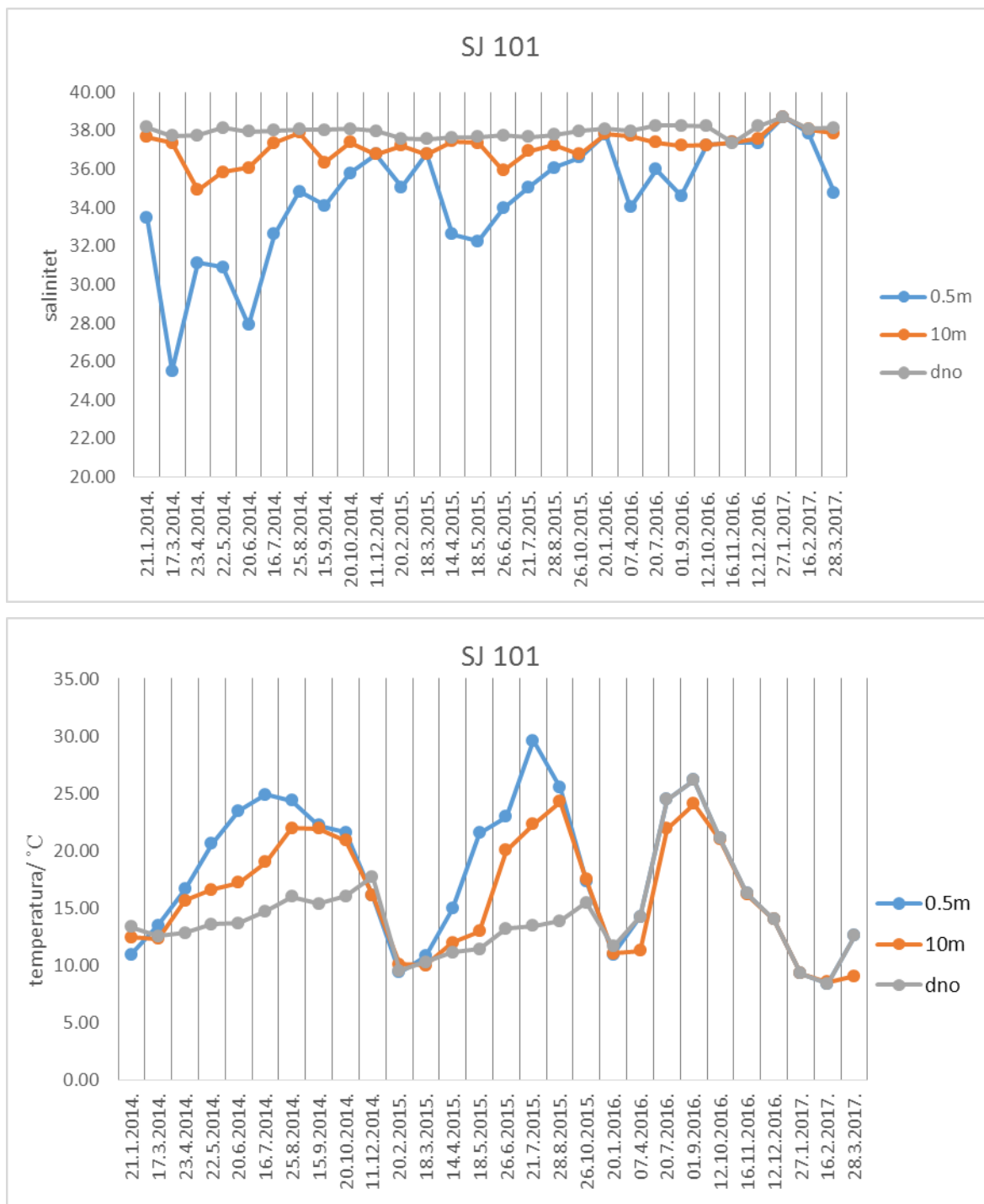
Na slici 18. grafički je prikaz distribucije DOC-a i POC-a odnosno saliniteta i temperature (Slika 19.) za postaju 101 sjevernog Jadrana za sva uzorkovanja u periodu od 2014-2017. godine. Vrijednosti DOC-a kreću se u rasponu koncentracija od 0.977 do 2.103 mg dm<sup>-3</sup> na površini s prosječnom vrijednošću 1.367 mg dm<sup>-3</sup>, zatim na dubini od 10 m u rasponu od 0.883 do 2.504 mg dm<sup>-3</sup> s prosječnom vrijednošću 1.140 mg dm<sup>-3</sup> te u pridnenom sloju od 0.838 do 1.208 mg dm<sup>-3</sup> s prosječnom vrijednošću 0.998 mg dm<sup>-3</sup>. Iz grafa na slici 18 je vidljivo kako su više vrijednosti DOC-a izmjerene u površinskom sloju 20.06.2014 (2.103 mg dm<sup>-3</sup>) te 18.05.2015 (1.763 mg dm<sup>-3</sup>) i 01.09.2016 (1.609 mg dm<sup>-3</sup>). U isto vrijeme zabilježene su niže vrijednosti saliniteta, koje se poklapaju s povećanim donosima rijeke Po čiji su protoci za 2015. prikazani na slici 20.



Slika 18. Grafički prikaz DOC i POC vrijednosti unutar vodenog stupca postaje 101 sjevernog Jadrana za period 2014.-2017. godine.

Nadprosječno visoka koncentracija DOC od 2.103 mg dm<sup>-3</sup>, ujedno je i najveća izmjerena koncentracija na sve tri ispitivane postaje u navedenom razdoblju istraživanja. Slične visoke vrijednosti DOC-a zabilježene su i ranije 2000., 2002. i 2004. godine u

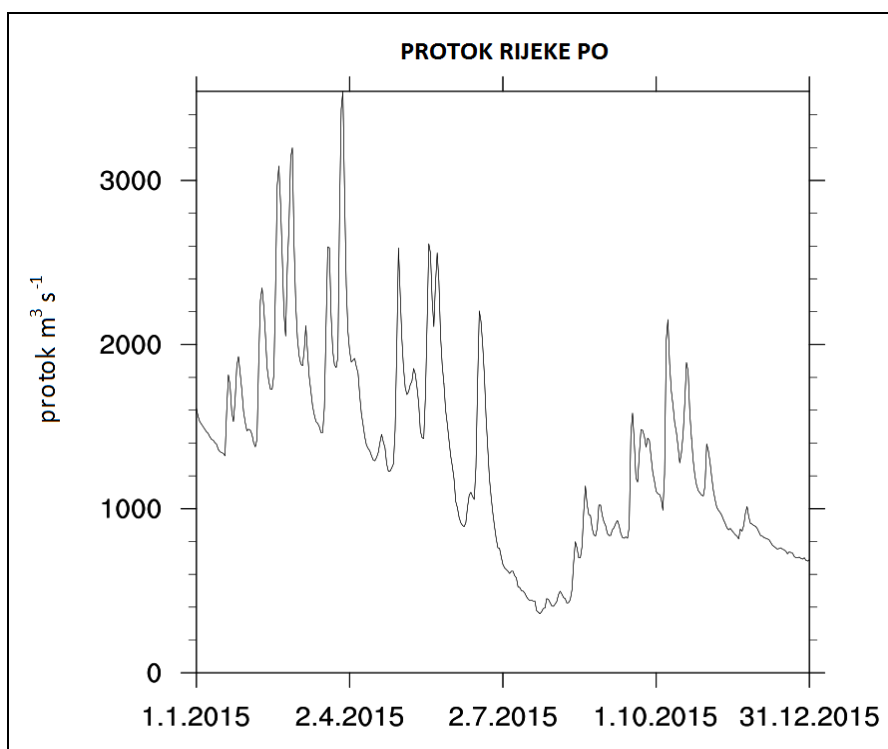
površinskom sloju kada je bilo izraženo prekomjerno cvjetanje mora uz stvaranje sluzavih agregata s eutrofnim obilježjima.<sup>5</sup>



Slika 19. Raspodjela vrijednosti saliniteta i temperature izmjenog na postaji 101 na području sjevernog Jadrana za period 2014.-2017. godine.

Distribucija vrijednosti POC-a za period 2014.-2017. godine, prikazana na slici 18 pokazuje kako se POC kreće u rasponu koncentracija od 0.071 do 1.663 mg dm<sup>-3</sup> na dubini

od 0.5 m s prosječnom vrijednošću  $0.406 \text{ mg dm}^{-3}$ , zatim na dubini od 10 m izmjerene su vrijednosti od  $0.051$  do  $0.349 \text{ mg dm}^{-3}$  s prosječnom vrijednošću od  $0.127 \text{ mg dm}^{-3}$ , dok su na dnu vrijednosti niske s relativno uskim rasponom koncentracija ( $0.056$  do  $0.189 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i s prosječnom vrijednošću od  $0.090 \text{ mg dm}^{-3}$ . Na postaji 101 zabilježene su iznimno visoke vrijednosti POC na površini. U ožujku 2014. (17.03.2014) izmjerena je koncentracija od  $1.460 \text{ mg dm}^{-3}$ , zatim neuobičajeno visoka koncentracija izmjerena je u zimi 2015. (20.02.2015) koja je iznosila  $1.663 \text{ mg dm}^{-3}$  te koncentracija od  $1.426 \text{ mg dm}^{-3}$  izmjerena u proljeće 2015. (14.04.2015). S obzirom da je postaja 101 pod utjecajem slatkovodnog donosa rijeke Po određene visoke koncentracije POC-a i DOC-a su usko povezane sa značajnim donosom organske tvari i hranjivih soli koje su osnova za fitoplanktonski rast i posljedično produkciju i akumulaciju organske tvari, ovdje mjerene putem DOC i POC parametara. Tijekom zimskih mjeseci 2015. protok rijeke Po je bio izrazito povišen (Slika 20.) što se podudara sa zabilježenim neuobičajeno visokim koncentracijama DOC i POC. Povišene vrijednosti DOC i POC se uglavnom podudaraju s nižim vrijednostima saliniteta, i višim vrijednostima temperature. Za ispitivano razdoblje utvrdila se obrnuto proporcionalna ovisnost DOC i POC koncentracija na postaji 101 sa salinitetom. U slučaju DOC-a određen je faktor korelacije sa salinitetom od 0.51 odnosno POC-a od 0.39.



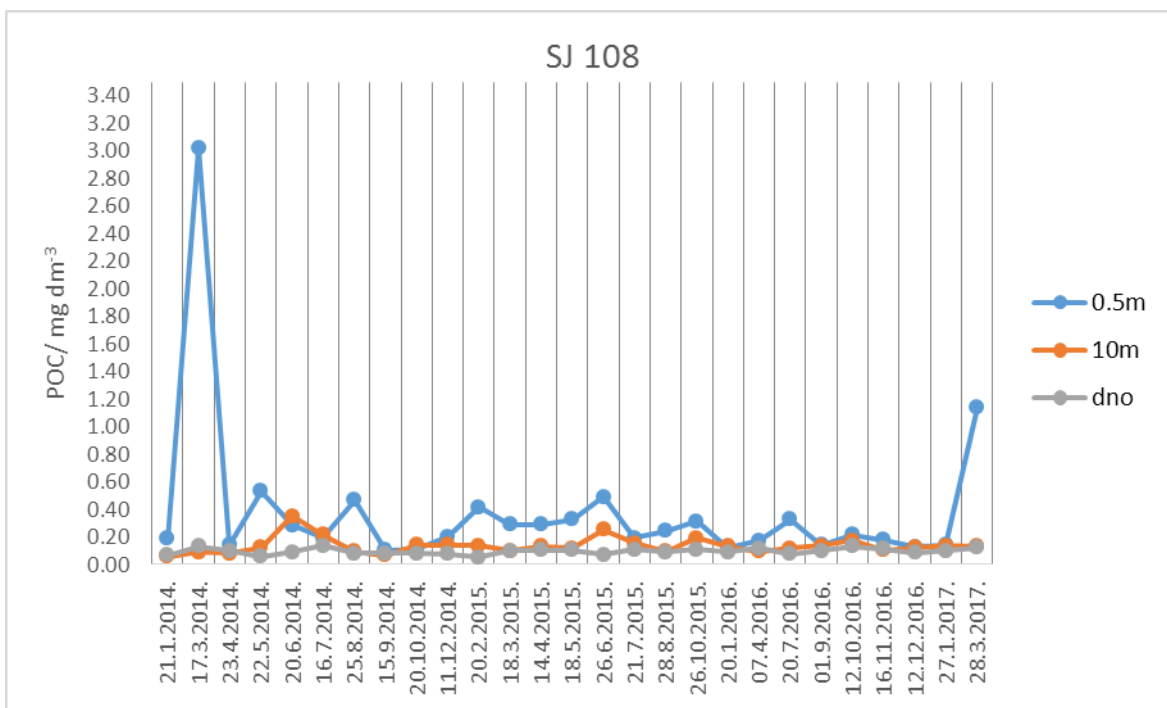
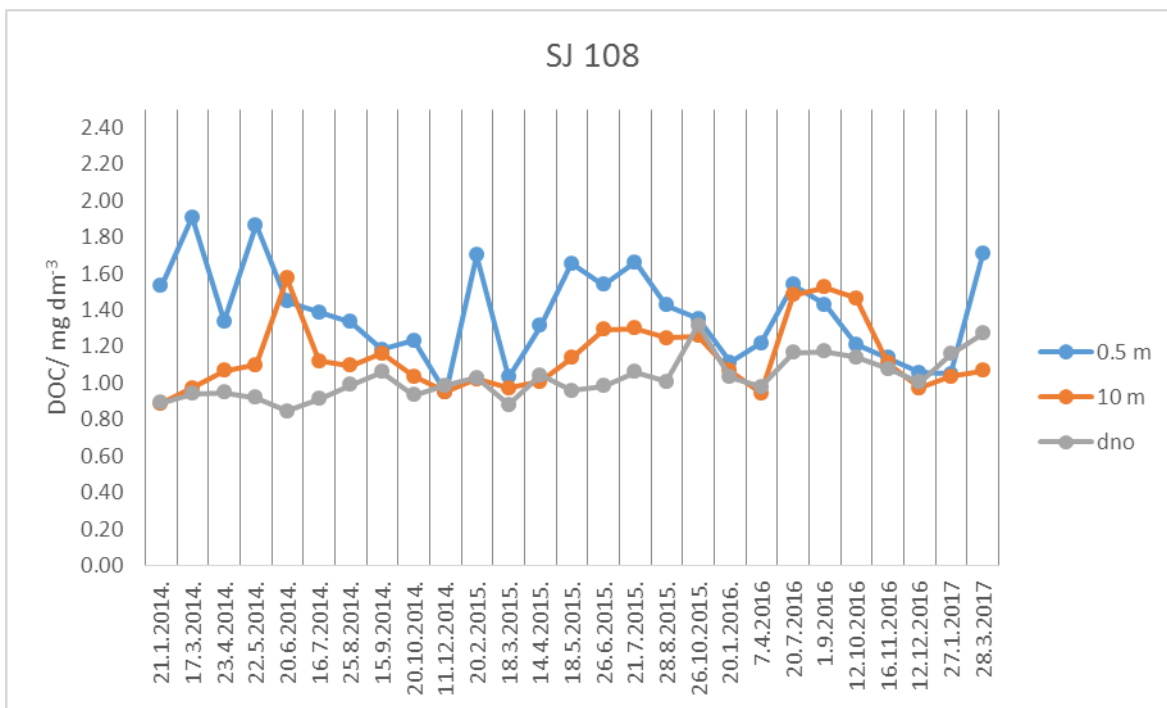
Slika 20. Protok rijeke Po u 2015. godini.

Iz grafa distribucije saliniteta postaje 101 (Slika 19.) vidljivo je da se u donjim slojevima, konkretno u pridnenom sloju i na dubini od 10 m nalazila prosječno slanija voda bez varijacija. Na dnu se kretala u uskom rasponu saliniteta 37.36-38.70, a na dubini od 10 m s gradijentom 34.93-38.70. Kao što je i očekivano u površinskom sloju najizraženija su kolebanja u rasponu od 25.53-38.70 s prosječnom vrijednošću 34.55, što je i za očekivati s obzirom na utjecaj rijeke Po. Izrazito nizak salinitet (25.53) zabilježen je u proljeće 2014. godine kada su i mjerene najviše koncentracije DOC-a i POC-a.

Na dnu su zabilježene najniže temperature, od 8.38 do 26.14°C s prosječnom vrijednošću 14.36°C. Na površini najniže izmjerena temperatura iznosi 8.38, a najviša 29.58°C s prosječnom od 17.99°C. U zimi 2015. i 2016. godine na svim ispitivanim dubinama su zabilježene vrlo slične vrijednosti temperatura (9.40°C, 10.10°C i 9.54°C) koje su vjerojatno rezultat vrlo dobro izmiješanog vodenog stupca mora. Najviša temperatura koja je znatno iznad prosjeka (29.58°C, srpanj 2015.) pripisuje se većoj akumulaciji topline radi poluzatvorenog sustava cirkulacije i slabog vertikalnog miješanja između slojeva. Razlike temperature između pridnenog sloja i dubina 0.5 i 10 m rezultat je termalne stratifikacije, koja odvaja u velikoj mjeri gornje slojeve toplije i lakše vode od hladnije i teže dubinske vode.<sup>27</sup> Međutim, zanimljiva je situacija zabilježna u srpnju i rujnu 2016. godine kada su temperature izmjerene u pridnenom sloju bile u rasponu od 24.45 i 26.14°C, slično kao i temperature izmjerene u površinskom vodenom sloju (Slika 19.). Tada su i vrijednosti DOC-a i POC-a bile relativno slične kroz cijeli vodeni stupac (Slika 18.) ukazujući na slabiju stratifikaciju i moguće miješanje vodenih slojeva.

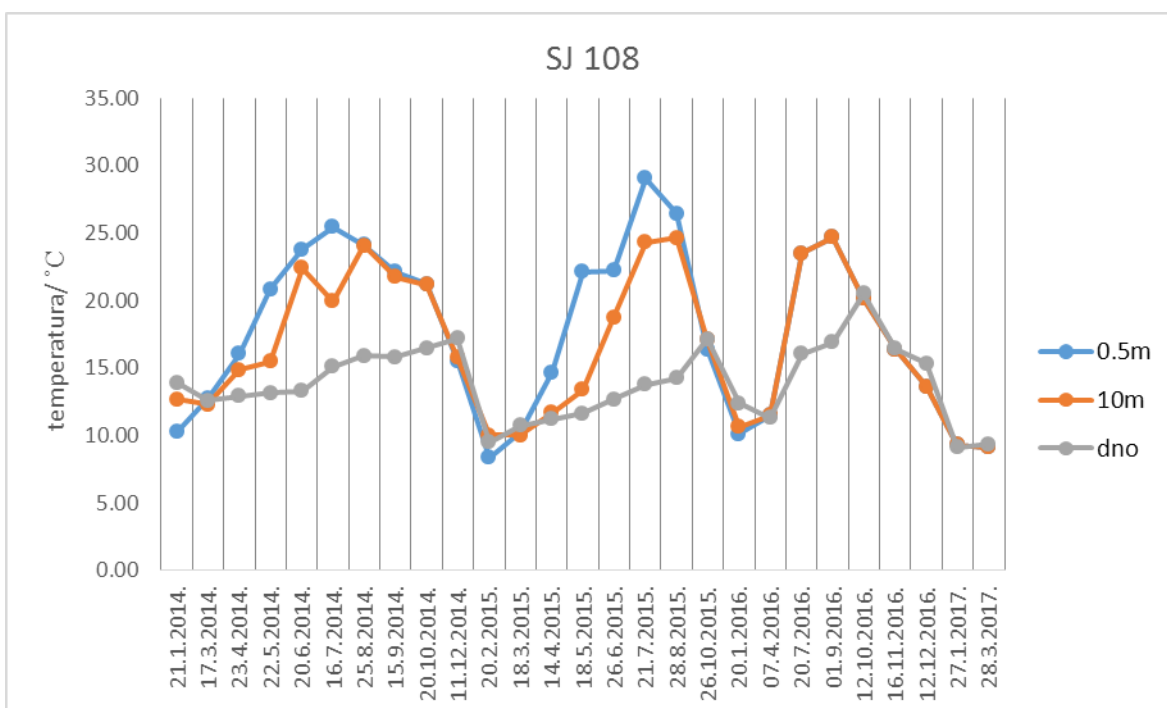
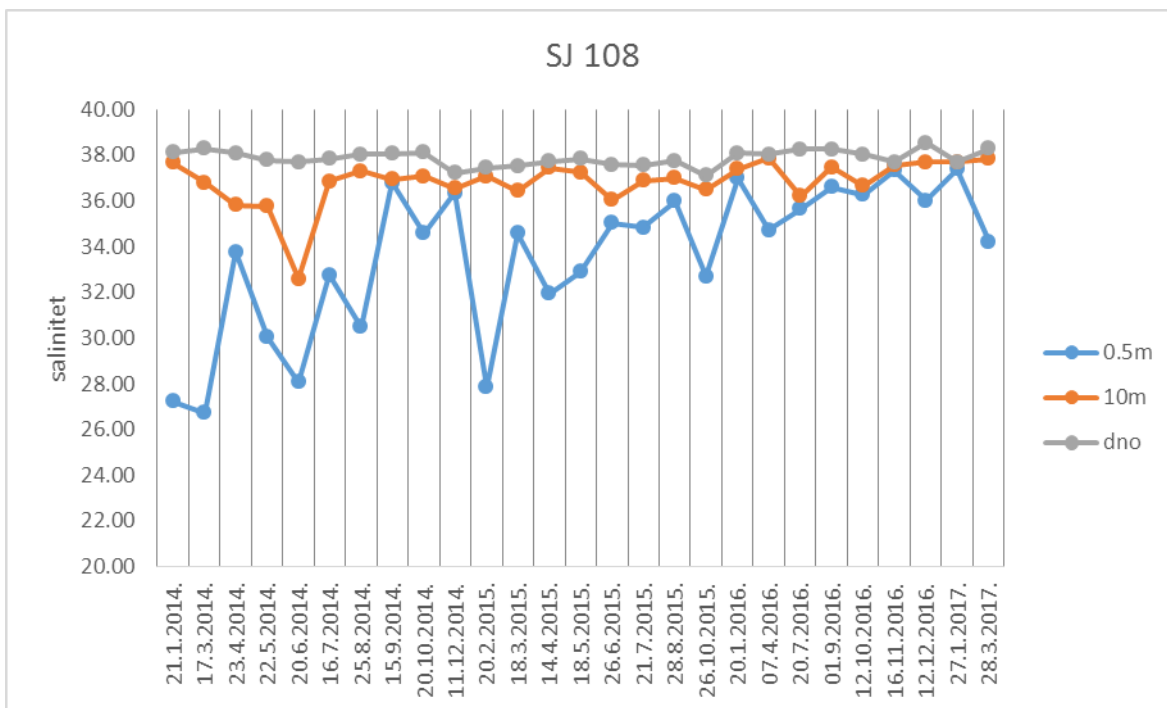
## **4.2. Distribucija parametara unutar vodenog stupca postaje 108 sjevernog Jadrana**

Grafički prikaz distribucije DOC i POC parametra odnosno temperature i saliniteta unutar vodenog stupca postaje 108 sjevernog Jadrana za sva uzorkovanja u periodu od 2014. do 2017. godine prikazan je na slici 21 i 22. Postaja 108 je ovisno o prevladavajućoj cirkulaciji vodenih masa pod većim ili manjim utjecajem slatkovodnog donosa rijeke Po (vidi sliku 4. i 5.) te promjene koje se tamo događaju mogu biti značajnije i učestalije.



Slika 21. Raspodjela DOC i POC vrijednosti unutar vodenog stupca postaje 108 sjevernog Jadrana za period 2014.-2017. godine.





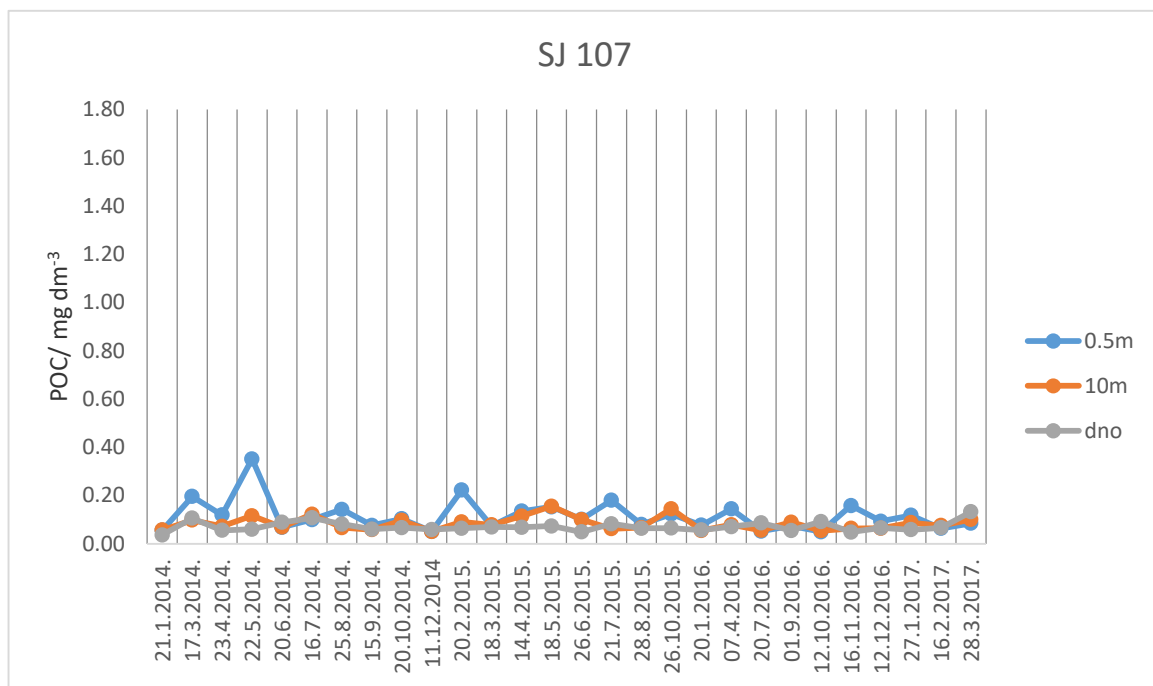
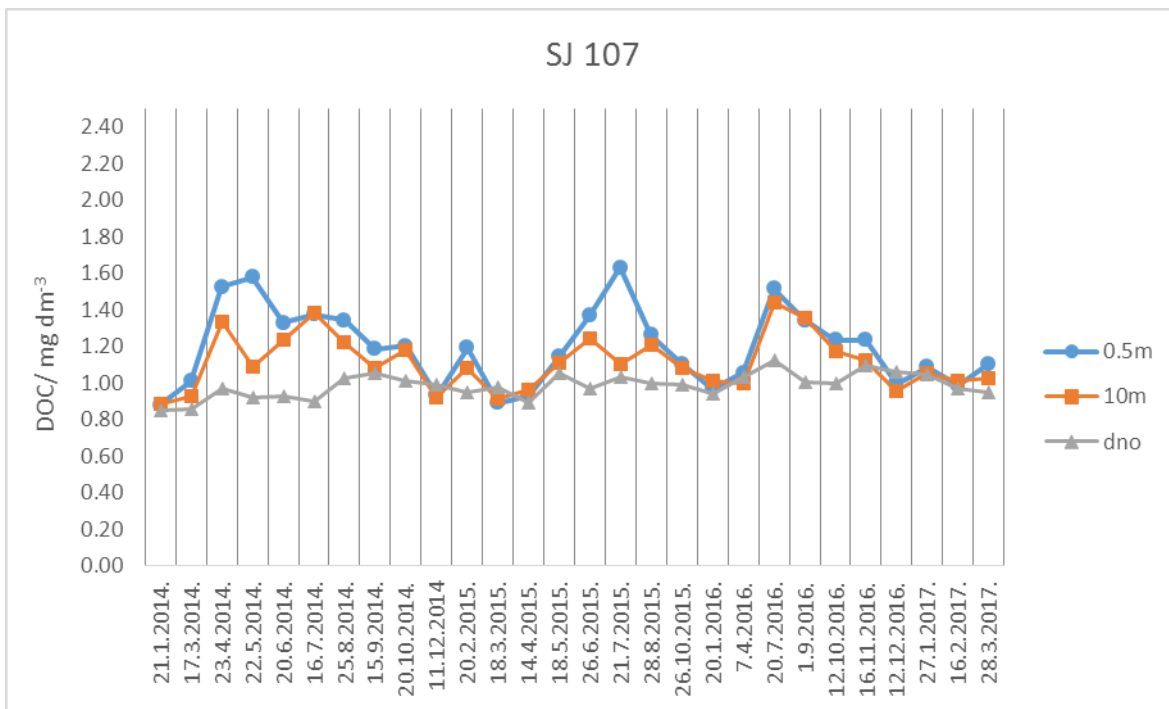
Slika 22. Raspodjela vrijednosti saliniteta i temperature izmjerenog na postaji 108 na području sjevernog Jadrana za period 2014.-2017. godine.

Koncentracije DOC-a kreću se od 0.949 do 1.909 mg dm<sup>-3</sup> s prosječnom vrijednošću 1.383 mg dm<sup>-3</sup>. Najviša koncentracija 1.909 mg dm<sup>-3</sup> izmjerena u proljeće 2014. poklapa se i sa povišenim koncentracijama POC-a (Slika 21.), te vrijednostima DOC-a i POC-a kao i nižim salinitetom zabilježenim na preostalim dvjema ispitivanim postajama (Slika 18. i Slika 19.). Na dubini od 10 m izmjerene su koncentracije od 0.887 do 1.573 mg dm<sup>-3</sup> izmjerena u ljeto 2014., a u pridnenom sloju 0.847 do 1.318 mg dm<sup>-3</sup>. Na postaji 108 visoke koncentracije DOC-a i POC-a između ožujka i svibnja najvjerojatnije su uzrokovane aktivnošću fitoplanktona i slatkovodnim donosom organske tvari i hranjivih soli što ukazuje kako svježa otopljenja i suspendirana organska tvar značajno povećava koncentracije DOC-a. Naime, kako fitoplanktonska aktivnost prestaje krajem jeseni, opskrba svježim labilnim DOC-om se zaustavlja te se uspostavlja stabilna koncentracija koja se održava sve do ponovnog ciklusa biološke aktivnosti u ožujku slijedeće godine.<sup>1</sup> Iz distribucije POC-a za postaju 108 prikazanoj na istoj slici vidi se da nema značajnih varijacija unutar vodenog stupca, osim koncentracije izmjerene na površini 17.03.2014 koja je iznosila 3.026 mg dm<sup>-3</sup> i značajno prelazila prosjek (0.385 mg dm<sup>-3</sup>). To je ujedno najviša izmjerena koncentracija POC-a triju postaja. Izdvaja se još povišena koncentracija POC-a izmjerena u proljeće 2017. (1.145 mg dm<sup>-3</sup>) što ukazuje na blago eutrofni sustav. Na dubini od 10 m i na dnu izmjerene koncentracije su niske i sežu od 0.056 do 0.351 mg dm<sup>-3</sup> te na dnu od 0.055 do 0.136 mg dm<sup>-3</sup>. Povišene koncentracije u površinskom sloju i niske koncentracije u pridnenom kao rezultat prekomjerne proizvedene organske tvari i raslojavanje vodenog stupca, odnosno minimalne horizontalne advekcije može dovesti do posljedica hipoksije, ponekad anoksije. Za koncentracije DOC-a određen je faktor korelacije sa salinitetom od 0.53 odnosno POC-a od 0.33. Za postaju 108 izmjerene vrijednosti temperature i saliniteta, prikazane na slici 22. pokazuju kako su kod saliniteta najznačajnije varijacije na površini, gdje je izmjeren i najniži salinitet 26.72 u ožujku 2014. godine kada je zabilježena i vrlo visoka koncentracija POC-a i DOC-a. Također, 20.02.2015 izmjeren je salinitet 27.84 što je povezano i s neuobičajeno visokom koncentracijom DOC-a za to doba godine (1.701 mg dm<sup>-3</sup>). U isto vrijeme (Slika 20.) izmjereni su i vrlo visoki protoci rijeke Po. Prosječna vrijednost saliniteta na površini iznosi 33.62, a na dubini od 10 m i pridnenom sloju 37.88, s ne toliko značajnim odstupanjima. Temperatura također varira sezonski i najviše je iznosila 29.08°C izmjerena u ljeto 2015. godine. Rezultat je akumulacije topline što i pogoduje većem fitoplanktonskom cvatu i zabilježenim povišenim vrijednostima DOC-a (1.664 mg dm<sup>-3</sup>) i

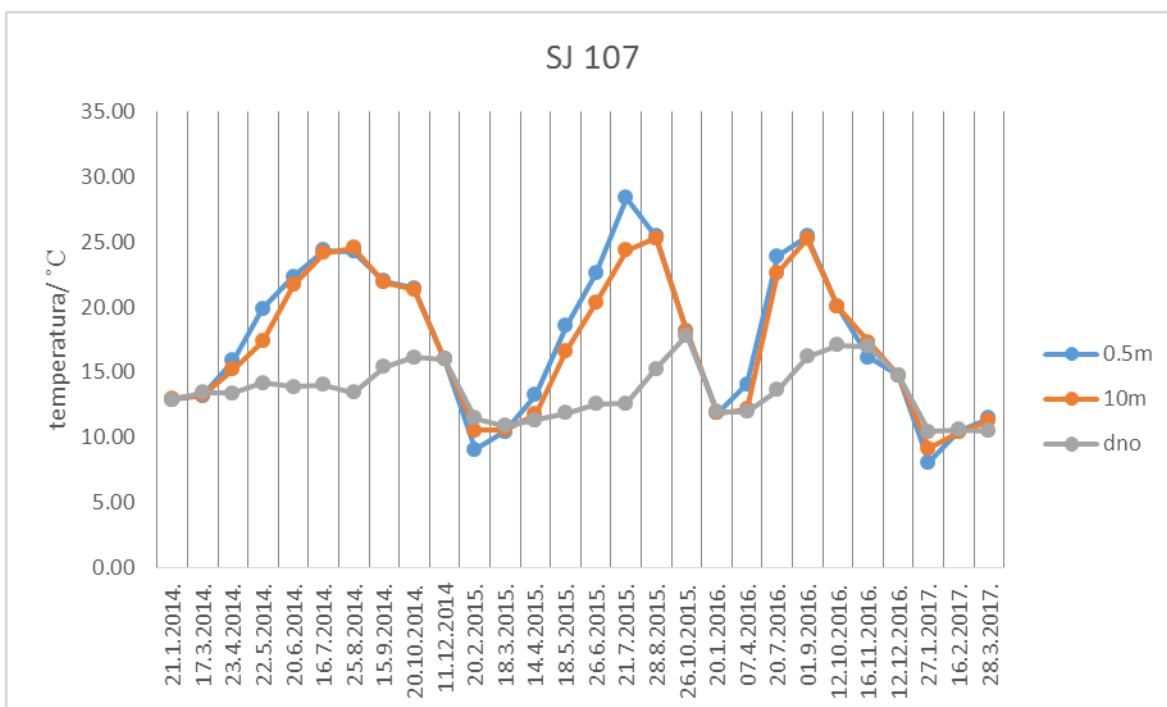
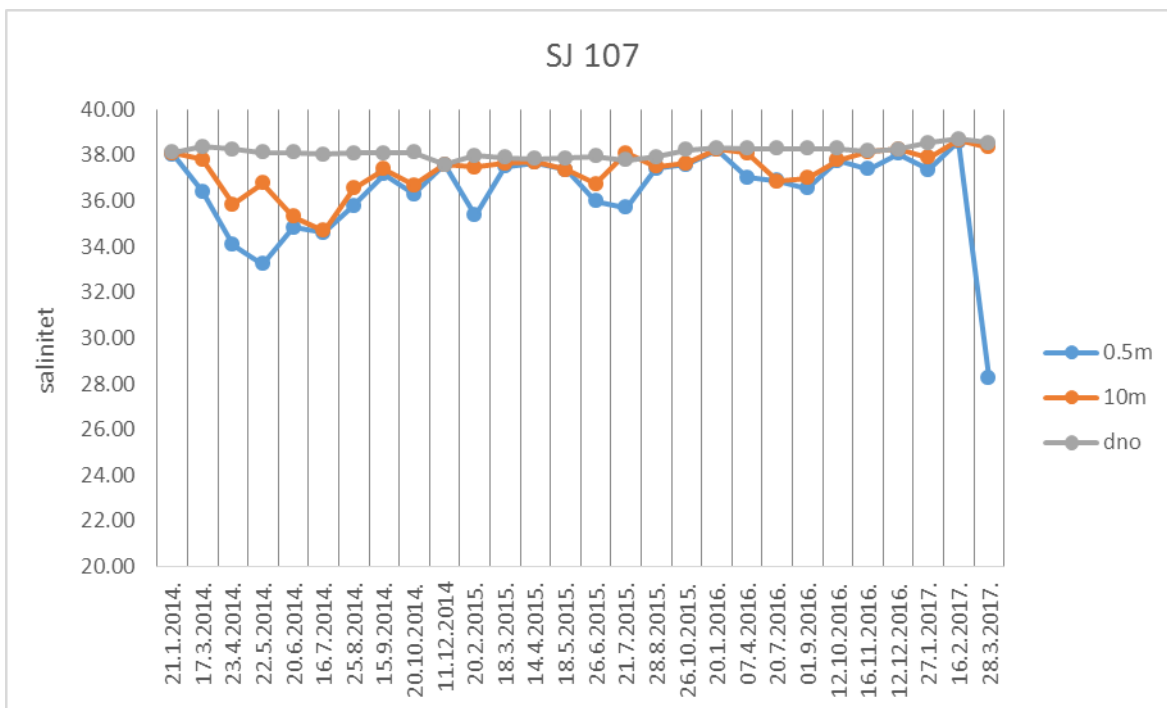
POC-a ( $0.193 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Na dnu su najmanje varijacije i najniže temperature, od  $9.10^{\circ}\text{C}$  zabilježene u siječnju 2017. do  $20.49^{\circ}\text{C}$  zabilježene u listopadu 2016., a na dubini od 10 m variraju u rasponu od  $9.09$  do  $24.70^{\circ}\text{C}$  zabilježene u rujnu 2016.

### **4.3. Distribucija parametara unutar vodenog stupca postaje 107 sjevernog Jadrana**

Grafički prikaz distribucije DOC, POC parametra te saliniteta i temperature unutar vodenog stupca postaje 107 sjevernog Jadrana prikazan je na slici. 23 i 24 za sva uzorkovanja u periodu od 2014.-2017. godine. Većina vrijednosti DOC-a je uglavnom niska s najmanjom vrijednošću od  $0.798 \text{ mg dm}^{-3}$ , uzorkovano 20.06.2014 na dubini od 30 m dok najviša izmjerena koncentracija iznosi  $1.629 \text{ mg dm}^{-3}$ , uzorkovano 21.07.2015 na dubini od 0.5 m. Na dnu su najmanje varijacije koncentracija DOC ( $0.848$ - $1.120 \text{ mg dm}^{-3}$ ), dok su na površini (0.5 m) najveće ( $0.880$ - $1.629 \text{ mg dm}^{-3}$ ) no ipak ne toliko značajne. Generalno više koncentracije DOC-a zabilježene su u proljeće 2014. ( $1.576 \text{ mg dm}^{-3}$ ), ljeto 2015. ( $1.629 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i 2016. godine ( $1.514 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Distribucija POC-a unutar vodenog stupca postaje 107 na području sjevernog Jadrana za sva uzorkovanja u periodu od 2014.-2017. godine pokazuje kako u ispitivanom vodenom stupcu nema značajnih varijacija koncentracija. Najveća izmjerena koncentracija je  $0.352 \text{ mg dm}^{-3}$ , uzorkovano 22.05.2014 na dubini od 0.5 m. Izrazito niske koncentracije ( $0.037 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $0.048 \text{ mg dm}^{-3}$ ) zabilježene su u pridnenom sloju. Za isti vremenski period prikazane su vrijednosti saliniteta i temperature. Iz grafa na slici 24. je vidljivo kako su najmanje varijacije i najveće vrijednosti saliniteta prisutne u sloju od i ispod 10 m. U pridnenom sloju vrijednosti saliniteta bile su od 37.59-38.70, dok su najveće varijacije zabilježene na dubini od 0.5 m (28.25-38.61) s prosječnom vrijednosti 36.39. U ožujku 2017. (28.03.2017) izmjeren je salinitet 28.25 na dubini od 0.5 m što je izrazito niska vrijednost i možemo ju vjerojatno povezati s povećanim dotokom slatke vode iz rijeke Po koja je ovisno o cirkulaciji vodenih masa pristigla i do postaje 107. Interesantno da u istom periodu nisu zabilježene povišene vrijednosti niti POC-a, niti DOC-a, iako se za ispitivano razdoblje utvrdila obrnuto proporcionalna ovisnost DOC i POC koncentracija sa salinitetom.



Slika 23. Raspodjela DOC i POC vrijednosti unutar vodenog stupca postaje 107 sjevernog Jadrana za period 2014.-2017. godine



Slika 24. Raspodjela vrijednosti saliniteta i temperature izmjenog na postaji 107 na području sjevernog Jadrana.

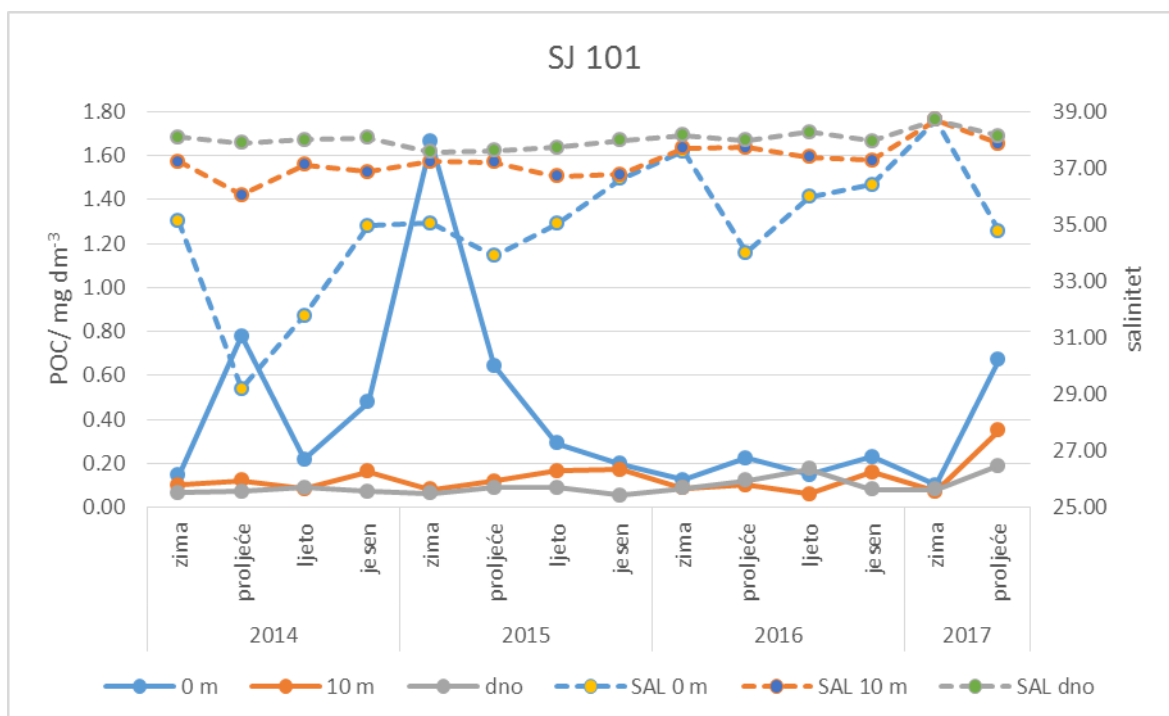
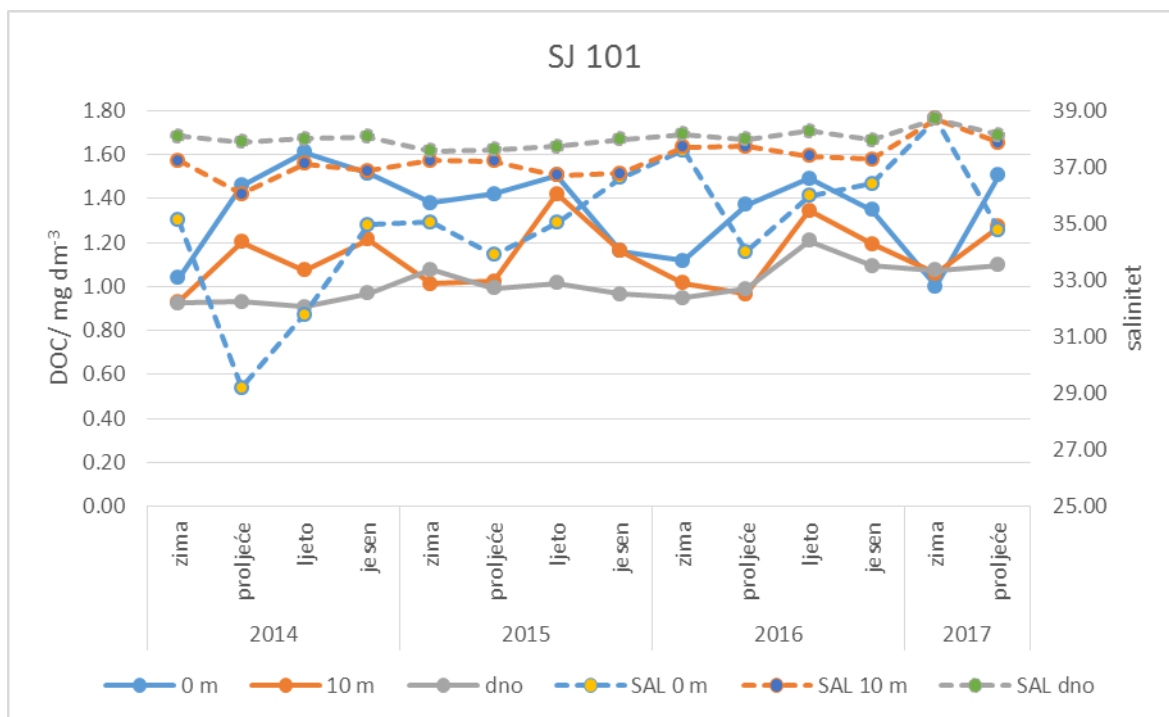
U slučaju DOC-a određen je faktor korelacije sa salinitetom od 0.52 odnosno vrlo nizak faktor od 0.16 za POC. Na slici 21. u kojoj je prikazana distribucija temperature također je vidljivo da su najmanje varijacije na dnu gdje se temperature kreću u rasponu

10.40-17.80°C, a najveće na dubini 0.5 m u rasponu 8.10-28.36°C s prosječnom vrijednosti 17.65°C. Također na dubini od 10 m temperature se kreću od 9.16 pa do 25.28°C. U srpnju 2015. godine izdvojio se površinski, ekstremno topao sloj (28.36 °C). Tada je izmjerena i relativno visoka vrijednost DOC-a (1.514 mg dm<sup>-3</sup>) te je zabilježen i niži salinitet (35.72). U listopadu iste godine temperatura se snizila na 18.15°C pa možemo zaključiti da je došlo do miješanja slojeva. Povišene vrijednosti DOC i POC se uglavnom podudaraju s nižim vrijednostima saliniteta, i višim vrijednostima temperature. Na postaji 107 ta je ovisnost posebno izražena u slučaju DOC-a.

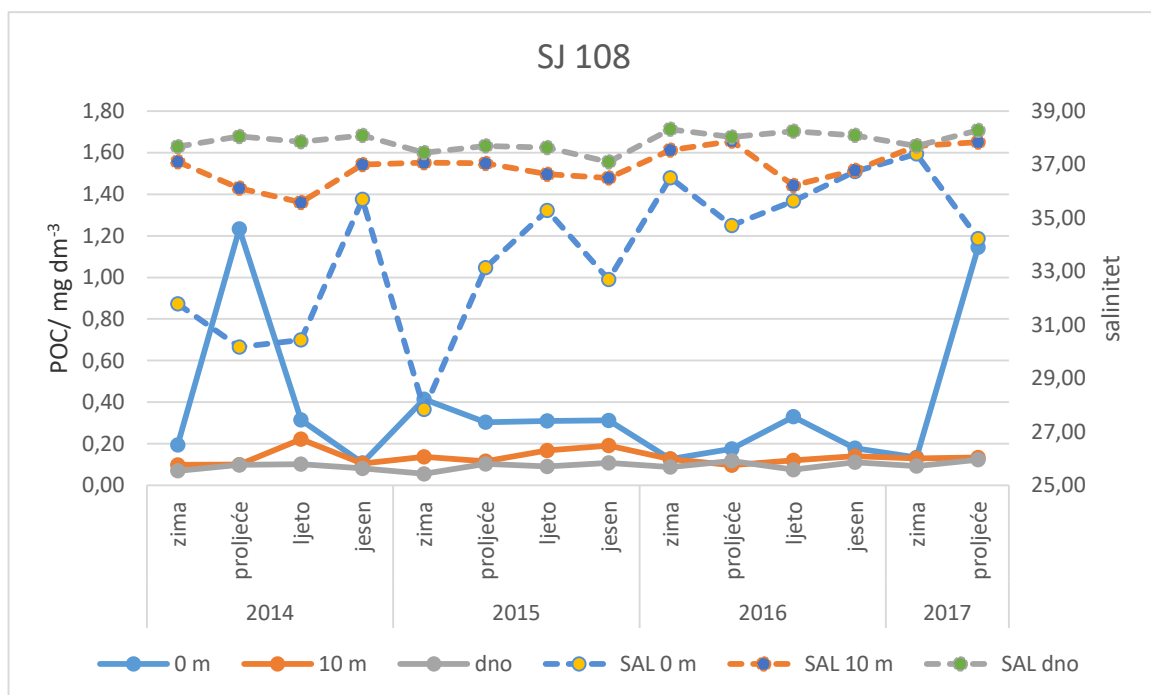
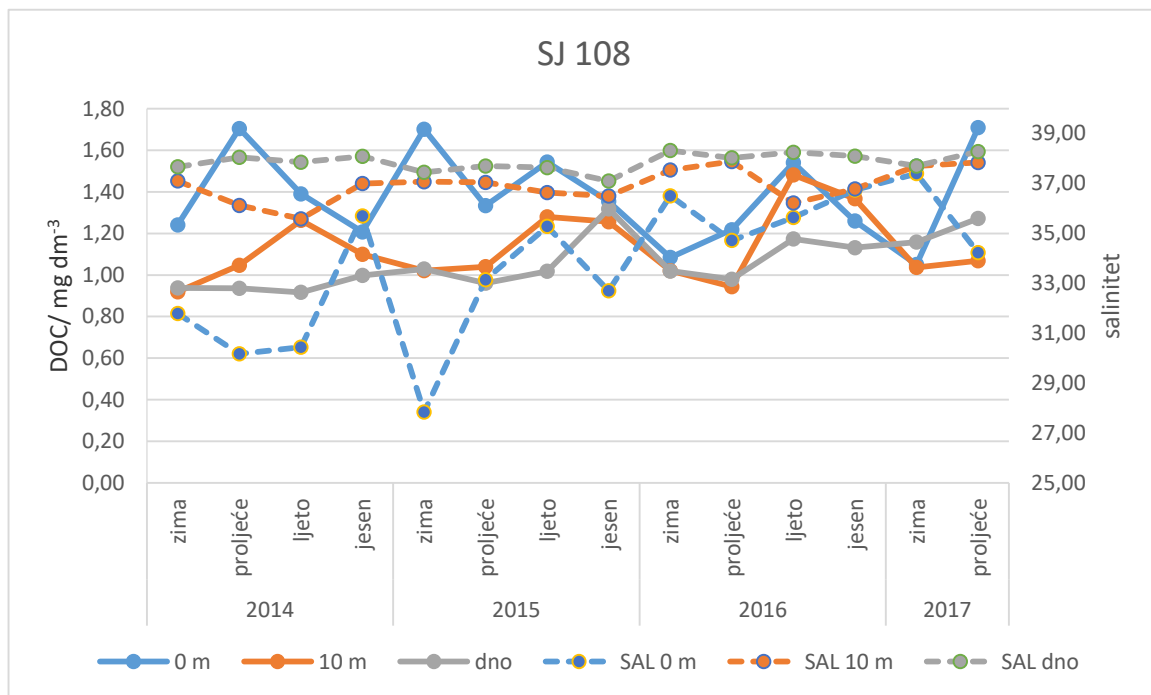
#### **4.4 Sezonska raspodjela DOC-a i POC-a u vodenom stupcu istraživanih postaja u odnosu na salinitet**

Sezonska raspodjela DOC-a i POC-a u vodenom stupcu istraživanih postaja u odnosu na izmjereni salinitet prikazana je na slikama: 27., 28., 29., 30., 31. i 32. Za sva godišnja doba izračunate su srednje vrijednosti DOC-a i POC-a te saliniteta. Sezonska dinamika koncentracija DOC-a i POC-a na trima postajama vrlo je izražena. DOC profili, također i POC profili kada se koreliraju sa salinitetom, ako se osvrne na površinski sloj pokazuju da su koncentracije u proljetnim i ljetnim mjesecima više, a vrijednosti saliniteta niže. Na grafovima je jasno prikazano kako je salinitet obrnuto proporcionalan s DOC-om i POC-om. Što je salinitet niži, više su koncentracije DOC-a i POC-a. Kao što je već objašnjeno niskom salinitetu je uzrok donos svježih, bogatih anorganskih materijala i hranjivih tvari iz slatkovodne rijeke Po. Smanjenje saliniteta i povećanje DOC-a i POC-a izraženo je osobito u površinskom sloju vode. U proljeće i ljeto 2014. godine zabilježene su izrazito niske vrijednosti saliniteta na postajama 101 (25.53;27.89) i 108 (26.72;28.09) koje su direktno u slaganju s visokim izmjerenim vrijednostima POC-a i DOC-a za taj period. U proljeće 2015. na postaji 101 salinitet je također niži od prosjeka ali ne značajno (32.26). Iz grafa je vidljivo da je prisutno raslojavanje vodenog stupca u proljetnim i ljetnim mjesecima, odnosno da je izražen horizontalni gradijent zaslađene vode. U zimskim i jesenskim mjesecima obično se vodeni stupac konvektivno miješa što je povezano s hlađenjem površine mora čime se smanjuju vertikalne razlike u salinitetu.<sup>30</sup> Za sjeverni Jadran karakteristično je raslojavanje vodenog stupca u proljetnim i ljetnim mjesecima uslijed pojačanog donosa slatke vode i zagrijavanja površinskog sloja. U takvim uvjetima obično dolazi do izraženog transverzalnog transporta vode iz područja ušća rijeke

Po u istočni dio sjevernojadranskog bazena, uključujući i zapadni dio obale Istre. Raslojenost se zbog slatke vode u površinskom sloju dodatno pojačava, a izmjena vode između sjevernog i srednjeg Jadrana smanjuje.<sup>47</sup>

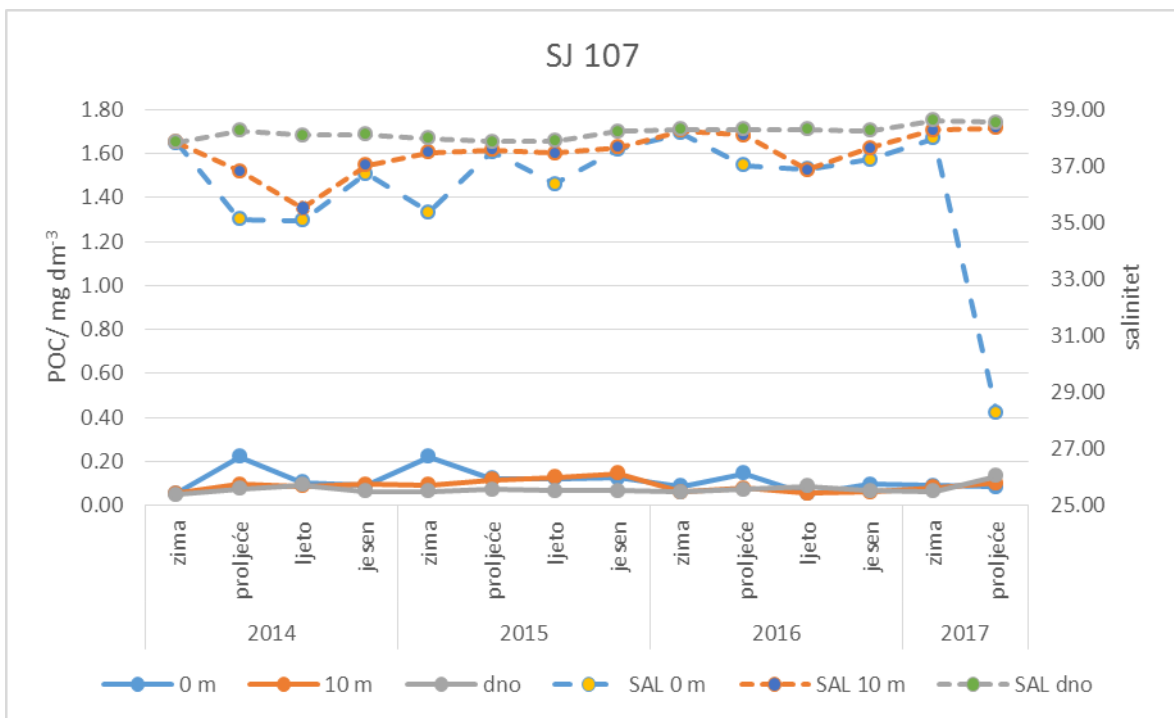
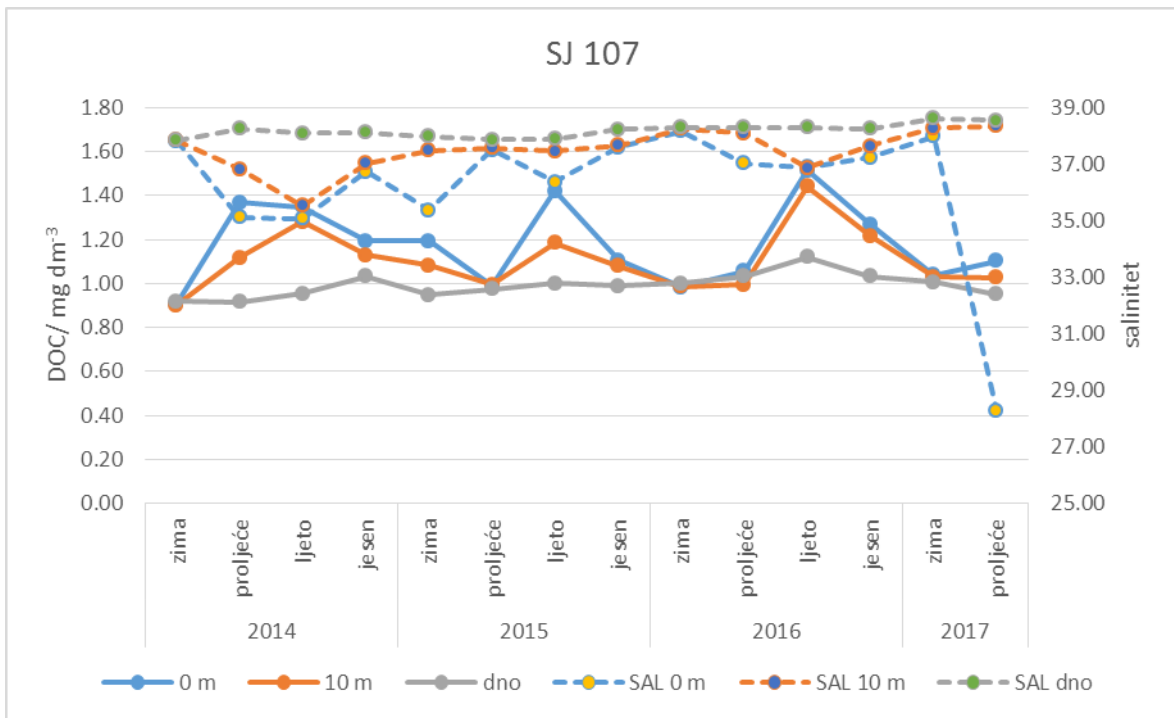


Slika 25. Raspodjela DOC i POC vrijednosti u vodenom stupcu postaje 101 u odnosu na salinitet za razdoblje 2014. - 2017. godine.



Slika 26. Raspodjela DOC i POC vrijednosti u vodenom stupcu postaje 108 u odnosu na salinitet za razdoblje 2014. - 2017. godine.





Slika 27. Raspodjela DOC i POC vrijednosti u vodenom stupcu postaje 101 u odnosu na salinitet za razdoblje 2014. - 2017. godine.

Povišena koncentracija DOC zabilježena u ljeto 2015 na postaji 107 s obzirom na podudaranje s povišenim vrijednostima DOC na postaji 101 u isto vrijeme, također može biti povezana s obilnim padalinama koje su i rezultirale poplavama i tako povećale protok i unos rijeke Po u Jadransko more. Utjecaj slatke vode zbog zatvorene ljetne cirkulacije postao je vidljiv i na postaji 107 koja je smještena istočnije.

Iz prikazanog na grafovima na slici 27 je vidljivo kako su najviše DOC i POC vrijednosti za postaju 107 koja je najmanje zahvaćena donosom slatke vode iz rijeke Po izmjerene tijekom proljeća i ljeta, te se smanjuju u zimu i proljeće. Prosječni postotak koncentracije DOC vrijednosti u odnosu na ukupni organski ugljik u površinskom dijelu vode na postaji 107 je 91%, a postotak POC-a 9%. U zimu 2015. izmjerena je viša koncentracija POC-a ( $0.222 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i činila je 16% ukupnog organskog ugljika. Izdvaja se i niski salinitet izmjeren u proljeće 2017. godine (28.25) koji nije prouzročivao znatno povećanje koncentracija DOC-a i POC-a. Na postaji 101 koja je prikazana na slici 25 izmjerene su više koncentracije POC-a u odnosu na postaju 107 i samim time čine veći udio ukupnog organskog ugljika. Prosječni postotak DOC-a na površinskom sloju iznosi 81% što je za 10% manje u odnosu na 107 postaju. Izdvajaju se visoki udjeli POC-a u proljeće 2014. (55%), zatim u proljeće 2015. (48%) te neuobičajeno visok u zimu 2015. godine (55%). Takav trend povišenih koncentracija POC-a, a isto tako i DOC-a prate niske vrijednosti saliniteta. Tako je u proljeće 2014. izmjeren salinitet 25.53 što je znatno ispod prosjeka, a u proljeće 2015. 32.63 što je isto niže od prosjeka. U zimu 2015. salinitet je iznosio 35.06 što i nije tako relativno niska vrijednost, s obzirom na prethodne godine kada u zimi doseže i 38.70. Kao što je već navedeno, u zimi 2015. zabilježeni su visoki protoci rijeke Po kao rezultat poplava koje su zahvatile veći dio Italije te godine. Na postaji 108 prikazanoj na slici 26 koja je direktnije pod utjecajem rijeke Po prosječna vrijednost DOC-a u odnosu na ukupni organski ugljik iznosi 82%, a POC-a 18%. Na istoj postaji izmjerena je najveća koncentracija POC-a u proljeće 2014. ( $3.026 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i činila je 61% ukupnog organskog ugljika u moru. Tada je salinitet iznosio 26.72 što je znatno ispod prosjeka. U proljeće 2014. također je izmjerena koncentracija POC-a ( $1.145 \text{ mg dm}^{-3}$ ) s udjelom od 40% u odnosu na ukupni organski ugljik, međutim salinitet je iznosio 34.23 što je više od prosjeka (33.62). Na slici 26. distribucije DOC-a uočavamo trend povišenih koncentracija u proljeće i ljeto koje prate niže vrijednosti saliniteta, te izuzetak u zimi 2015. kada se koncentracija DOC-a povisila na  $1.701 \text{ mg dm}^{-3}$  i salinitet snizio na 27.84.

## 5. Zaključak

Mora i oceani koji pokrivaju 71% Zemljine površine glavni su izvor organske tvari, posebno otopljenih organskih spojeva. U ovom radu organska tvar u moru kao glavnom spremniku ugljika na Zemlji, odredila se metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije koja se pokazala dovoljno osjetljivom za određivanje distribucije koncentracija otopljenog (DOC) i partikularnog organskog ugljika (POC) unutar vodenog stupca na različitim dubinama (0.5 m, 10 m, 20 m, 30 m i dno) na tri različite postaje tzv. profila rijeke Po u sjevernom Jadranu (Slika 4.) u mjesečnim i sezonskim intervalima.

Na temelju dobivenih rezultata i njihove rasprave izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Prosječna koncentracija DOC-a u ispitivanom razdoblju svih postaja na dubini 0.5 m iznosi  $1.31 \text{ mg dm}^{-3}$ . Uspoređujući s dugim nizom godina (1989. - 2014.) u kojem prosječna vrijednost iznosi  $1.35 \pm 0.42 \text{ mg dm}^{-3}$  možemo zaključiti da se u posljednje četiri godine nisu dogodile značajne promjene s obzirom na koncentraciju DOC-a. Takva prosječna koncentracija ukazuje da je sjeverni Jadran kao područje poluzatvorene cirkulacije oligotrofan s povremenim kratkim eutrofnim karakteristikama u proljetnim i ljetnim mjesecima. Najviše koncentracije određene su na postaji 101 u rasponu  $0.977\text{-}2.103 \text{ mg dm}^{-3}$ , prosjek  $1.367 \text{ mg dm}^{-3}$  i 108 u rasponu  $0.949\text{-}1.909 \text{ mg dm}^{-3}$  s prosječnom vrijednošću  $1.383 \text{ mg dm}^{-3}$ .
2. Prosječna koncentracija POC-a u ispitivanom razdoblju svih postaja na dubini od 0.5 m iznosi  $0.301 \text{ mg dm}^{-3}$ . Međutim, značajna su i izražena sezonska kolebanja s najmanjim vrijednostima u zimskim mjesecima, zatim porastom u proljetnim mjesecima i najvećim vrijednostima u ljetnim i jesenskim mjesecima. Izuzetak su povišene koncentracije POC-a ( $1.663 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i DOC-a ( $1.379 \text{ mg dm}^{-3}$ ) na postaji 101 u zimi 2015. kad je zabilježen visok protok rijeke Po. Najviše POC koncentracije u rasponu od  $0.071$  do  $1.663 \text{ mg dm}^{-3}$  s prosječnom vrijednošću  $0.406 \text{ mg dm}^{-3}$  izmjerene su na postaji 101 te na postaji 108 u rasponu  $0.102\text{-}3.026 \text{ mg dm}^{-3}$ , prosjek  $0.385 \text{ mg dm}^{-3}$ .
3. Kolebanja DOC-a i POC-a u vertikalnom stupcu najizraženija su u površinskom sloju i opadaju prema dubini od 10 m gdje su varijacije manje izražene, dok u pridnom sloju varijacija gotovo da i nema.
4. Koncentracije DOC-a i POC-a uglavnom su obrnuto proporcionalne salinitetu i rastu od dna prema površini. To potvrđuju izrazito niske vrijednosti u proljeće i

ljetu 2014. godine (25.53;27.89) kada su zabilježene najviše DOC i POC koncentracije. Najniže vrijednosti saliniteta izmjerene su na postaji 108, prosječna vrijednost na površini iznosi 33.62 što i potvrđuje najveći utjecaj slatkovodnog donosa iz rijeke Po u ispitivanom razdoblju.

5. Postaja 107 najudaljenija je i pod najmanjim utjecajem rijeke Po. Tamo su zabilježene najniže koncentracija DOC-a ( $1.096 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i POC-a ( $0.090 \text{ mg dm}^{-3}$ ) s najmanje izraženim kolebanjima unutar vodenog stupca ali i sezonski.

## 6. Literatura

1. Maciejewska, A., Pempkowiak J., DOC and POC in the water column of the southern Baltic, Part I. Evaluation of factors influencing sources, distribution and concentration dynamics of organic matter, *Oceanologia*, **56** (2014) 523-548.
2. Hansell, D. A., Carlson, C. A., Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, Academic Press, San Diego, 2014., str. 66.
3. Hansell, D. A., Carlson, C. A., Dissolved Organic Matter in the Ocean Carbon Cycle, *Eos*, **96** (2015) 8-12.
4. Peterson, M. L., Lang, S. Q., Aufdenkampe, A. K., Hedges, J. I., Dissolved organic carbon measurement using a modified high-temperature combustion analyzer, *Marine Chemistry* **81** (2003) 89-104.
5. Vojvodić, V., Dautović, J., Čosović, B., Tepić, I., Ciglencečki-Jušić, I., Otopljeni organski ugljik u Jadranu: dugoročna ispitivanja - mogući pokazatelj globalnih promjena, 6th Croatian Water Conference with International Participation, Opatija, Hrvatska, 2015., str. 465-473.
6. MacKinnon, M. D., The measurement of organic carbon in sea water, Elsevier Oceanography Series, **31** (1981) 415-443.
7. Cauwet, G., Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the sub-ppm range, *Marine Chemistry*, **14** (1984) 297-306.
8. Leenheer, J. A., Croue, J. P., Aquatic organic matter: understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water, *Environmental Science and Technology*, **37** (2003) 18-26.
9. Benner, R., Pakulski, J. D., McCarthy, M., Hedges, J. I., Hatcher, P. G., Bulk Chemical Characteristics of Dissolved Organic Matter in the Ocean, *Science*, **255** (1992) 1561-1564.
10. Vojvodić, V., Određivanje i karakterizacija organske tvari u prirodnim vodama, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1991.
11. Čosović, B., Vojvodić, V., Voltammetric analysis of surface active substances in natural seawater, *Electroanalysis*, **10** (1998) 429-434.

12. Carlson, C. A., Hansell, D. A., DOM sources, sinks, reactivity, and budgets. u: Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, San Diego, Academic Press, 3 (2014) 65-126.
13. Volkman, J. K., Tanoue, E., Chemical and biological studies of particulate organic matter in the ocean, *Journal of Oceanography*, **58** (2002) 265-279.
14. Lee, C., Wakeham, S., Arnosti, C., Particulate organic matter in the sea: the composition conundrum, *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, **33** (2004) 565-575.
15. Evans, C. D., Monteith, D., T., Cooper, D., M., Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts, *Environmental pollution*, **137** (2005) 55-71.
16. Hansell, D. A., Carlson, C. A., Repeta, D. J., Schlitzer R., Dissolved Organic Matter in the Ocean, *Oceanography*, **22** (2009) 202-211.
17. Otsukil, A., Hanya T., Production Of Dissolved Organic Matter From Dead Green Algal Cells. II. Anaerobic Microbial Decomposition Department of Chemistry, *Limnology and Oceanography*, **17** (1972) 258-264.
18. Kirchman, D. L., *Microbial ecology of the oceans*, John Wiley and Sons, New York, 2010., str 20.
19. Cauwet, G., Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the sub-ppm range, *Marine Chemistry*, **14** (1984) 297-306.
20. Hansell, D. A., Recalcitrant Dissolved Organic Carbon Fractions, *Annual Review of Marine Science*, **5** (2013) 441-445.
21. Kepkay, P. E., Johnson, B. D., Coagulation on bubbles allows microbial respiration of oceanic dissolved organic carbon, *Nature*, **338** (1989) 63-65.
22. Dautović, J., Vojvodić, V., Tepić, N., Čosović, B., Ciglencečki-Jušić, I., Dissolved organic carbon as potential indicator of global change: A long-term investigation in the northern Adriatic, *Science of The Total Environment*, **587** (2017) 185-195.
23. Lee, C., Wakeham, S., Arnosti, C., Particulate organic matter in the sea: the composition conundrum, *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, **33** (2004) 565-575.
24. Wakeham, S. G., Lee, C., Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column u: Macko, S. A., Estep, M. L. F., Engel,

- M. H., Hare, P. E., Organic geochemistry, New York, Springer US, 6 (1993) 145-169.
25. Cauwet, G., HTCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation, *Marine Chemistry*, **47** (1994) 55-64.
  26. Romankevich, E. A., *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*, Springer Science & Business Media, Berlin, 1984., str. 1-2.
  27. Đakovac, T., Učestalost i uvjeti nastajanja cvjetanja mora, izrazite hipoksije i anoksije u sjevernom Jadranu, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2005.
  28. Nixon, S. W., Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns, *Ophelia*, **41** (1995) 199-219.
  29. Pettine, M., Patrolecco, L., Manganelli, M., Capri, S., Farrace, M. G., Seasonal variations of dissolved organic matter in the northern Adriatic Sea, *Marine Chemistry*, **64** (1999) 153-169.
  30. Giani, M., Djakovac, T., Degobbis, D., Cozzi, S., Solidoro, C., Umani, S. F., Recent changes in the marine ecosystems of the northern Adriatic Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **115** (2012) 1-13.
  31. Gačić, M., Borzelli, G. L., Civitarese, G., Cardin, V., Yari, S., Can internal processes sustain reversals of the ocean upper circulation? The Ionian Sea example, *Geophysical Research Letters*, **37** (2010).
  32. Viličić, D., Specific oceanological characteristics of the Croatian part of the Adriatic Sea, *Hrvatske vode: časopis za vodno gospodarstvo*, **90** (2014) 297-314.
  33. Pettine, M., Patrolecco, L., Manganelli, M., Capri, S., Farrace, M. G., Seasonal variations of dissolved organic matter in the northern Adriatic Sea, *Marine Chemistry*, **64** (1999) 153-169.
  34. Cauwet, G., Determination of dissolved organic carbon and nitrogen by high temperature combustion u: Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M., *Methods of Seawater Analysis*, New York, John Wiley & sons, **15** (2007) 407-420.
  35. Batley, G. E., Gardner, D., Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis, *Water Research*, **11** (1977) 745-756.
  36. Menzel, D. W., Vaccaro, R. F., The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater, *Limnology and Oceanography*, **9** (1964) 138-142.

37. Lee, C., Henrichs, S. M., How the nature of dissolved organic matter might affect the analysis of dissolved organic carbon, *Marine chemistry*, **41** (1993) 105-120.
38. Williams, P. M, Measurement of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters, *Oceanography*, **5** (1992) 105-116.
39. Sugimura, Y., Suzuki, Y., A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample, *Marine Chemistry*, **24** (1988) 105-131.
40. Suzuki, Y., Tanoue, E., Ito, H., A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of dissolved organic carbon in seawater: analysis and improvement, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, **39** (1992) 185-198.
41. Spyres, G., Nimmo, M., Worsfold, P. J., Achterberg, E. P., Miller, A. E., Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **19** (2000) 498-506.
42. Dafner, E. V., Wangersky, P. J., A brief overview of modern directions in marine DOC studies. Part I. Methodological aspects, *Journal of Environmental Monitoring*, **4** (2002) 48-54.
43. Mendes, L. B., Ogink, N. W., Edouard, N., Van Dooren, H. J. C., Tinôco, I. D. F. F., Mosquera, J., NDIR gas sensor for spatial monitoring of carbon dioxide concentrations in naturally ventilated livestock buildings, *Sensors*, **15** (2015) 11239-11257.
44. Batley, G. E., Gardner, D., Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis, *Water Research*, **11** (1977) 745-756.
45. Abdel-Moati, A. R., Adsorption of dissolved organic carbon (DOC) on glass fibre filters during particulate organic carbon (POC) determination, *Water Research*, **24** (1990) 763-764.
46. Ogawa, H., Ogura, N., Comparison of two methods for measuring dissolved organic carbon in sea water, *Nature*, **356** (1992) 696-698.
47. Bauer, J., Benner, R., Hegeman, J., Ittekkot, V., Miller, A., Norrman, B., McCarthy, M., DOC subgroup report, *Marine Chemistry*, **41** (1993) 11-21.



## ŽIVOTOPIS

Monika Šuman [REDACTED] Pohađala je jezičnu gimnaziju u srednjoj školi Mate Balota u Poreču gdje je maturirala 2011. godine s odličnim uspjehom. Iste godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu i diplomirala kao prvostupnik 2015. godine, smjer Ekoinženjerstvo, pod vodstvom doc. dr. sc. Domagoja Vrsaljka, s temom „Toplinska analiza polimernih materijala“. Iste godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstva na istoimenom fakultetu. Tijekom studiranja na preddiplomskom studiju odradila je stručnu praksu na Institutu Ruđer Bošković u Rovinju u Laboratoriju za morsku mikrobnu ekologiju. Bila je demonstratorica na laboratorijskim vježbama koje se održavaju u sklopu kolegija Mikrobiologija i Zaštita okoliša na Zavodu za industrijsku ekologiju. Na prvoj godini diplomskog studija sudjeluje na XI. susretu mladih kemijskih inženjera s posterskim izlaganjem „Uklanjanje fenola iz vodene otopine adsorpcijom na kominu maslina“.