

Sezonske razlike u sastavu makrozoobentosa i mikroplastike u uzorcima sedimenta duž potoka Vrapčaka

Jurina, Dunja

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:688480>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-03**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Dunja Jurina

**Sezonske razlike u sastavu
makrozoobentosa i mikroplastike u
uzorcima sedimenta duž potoka Vrapčak**

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Biology

Dunja Jurina

**Seasonal differences in the composition of
macrozoobenthos and microplastics in
sediment samples along the Vrapčak stream**

Master thesis

Zagreb, 2022.

Ovaj diplomski rad je izrađen na Zoologijskom zavodu Biološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Mirele Sertić-Perić i laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Hane Fajković. Rad je predan na ocjenu Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra znanosti o okolišu

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Diplomski rad

Sezonske razlike u sastavu makrozoobentosa i mikroplastike u uzorcima sedimenta duž potoka Vrapčak

Dunja Jurina

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Urbanizacija je proces širenja gradova, a izgradnjom gradske infrastrukture dolazi do mijenjanja prirodnog okoliša. Cilj ovog rada je istražiti: (i) taksonomski sastav i brojnost makrozoobentosa (ii) razliku u sastavu i brojnosti makrozoobentosa u dva godišnja doba (proljeće/jesen) (iii) vrstu i masu mikroplastike u uzorcima sedimenta prikupljenih tijekom proljeća i jeseni 2021. godine na dvije postaje (V1, V2) smještene duž potoka Vrapčak koji protječe kroz grad Zagreb. Uzorkovanjem svaka dva do tri tjedna sakupljeno je 24 (proljeće), odnosno 18 uzoraka (jesen). Osim izdvajanja i determinacije makrozoobentosa, u uzorcima sedimenta se provodila analiza mikroplastike, fazna analiza, udio karbonatne komponente te analiza fizikalno-kemijskih parametara u uzorcima vode. Ukupna brojnost jedinki makrozoobentosa bila je veća na postaji V1 tijekom cijelog razdoblja istraživanja i u proljeće. Na proljeće je opaženo značajno više jedinki iz redova Diptera i Ephemeroptera, a na jesen jedinki Isopoda, što ukazuje na sezonske životne cikluse navedenih svojiti makrozoobentosa. Najbrojnije svojite u uzorcima bile su Chironomidae i Oligochaeta. Od 76 čestica snimljenih na spektrofotometru, njih 16 je pokazalo dobra poklapanja s polimerima plastike karakteriziranih u dostupnoj literaturi. Fizikalno-kemijski parametri vode između postaja nisu pokazali značajne razlike, ali se većina mjerenih parametara značajno razlikovala između dva istraživana godišnja doba.

(49 stranice, 30 slika, 5 tablica, 95 literaturni navod, prilozi 7 jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: urbani potok, sezonska dinamika, antropogeni utjecaj, fizikalno-kemijski parametri

Rad je pohranjen u Središnjoj biološkoj knjižnici.

Mentor: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić
Komentor: doc. dr. sc. Hana Fajković
Ocjenitelji: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić
doc. dr. sc. Hana Fajković
izv. prof. dr. sc. Neven Bočić
prof. dr. sc. Renata Matoničkin Kepčija
doc. dr. sc. Kristina Pikelj

Rad prihvaćen: 8.9.2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Biology

Master thesis

Seasonal differences in the composition of macrozoobenthos and microplastics in sediment samples along the Vrapčak stream

Dunja Jurina

Rooseveltova trg 6, 10000 Zagreb, Croatia

Urbanization is the process of a city's growth, and the construction of urban infrastructure changes the natural environment. The goal of this thesis is to investigate: (i) the taxonomical composition and abundance of macrozoobenthos, (ii) the difference in the taxonomic composition and abundance of macrozoobenthos during two seasons (spring/autumn), (iii) the type and mass of microplastics in sediment samples collected during spring and autumn 2021 at two sites (V1, V2) located along the Vrapčak stream which flows through the city of Zagreb. By sampling every two to three weeks 24 samples were collected in spring and 18 in autumn. Apart from extracting and identifying macrozoobenthos, the phase analysis, analysis of microplastics, the content of the carbonate component, and the analysis of physicochemical parameters in the water samples were also analyzed. The abundance of macrozoobenthos was higher at the site V1 during the entire research period and in spring. In the spring, significantly more Diptera and Ephemeroptera individuals were observed, whereas in the autumn, there was significantly more Isopoda individuals, which indicates the seasonal life cycles of these macrozoobenthos taxa. The most abundant taxa in the samples were Chironomidae and Oligochaeta. Out of the 76 particles recorded by the spectrophotometer, 16 of them showed a good match with certain plastic polymers found in literature. Physicochemical water parameters between the sites did not show significant differences, but most of the measured parameters differed significantly between the two investigated seasons.

Keywords: urban stream, seasonal dynamics, anthropogenic influence, physicochemical parameters (49 pages, 30 figures, 5 tables, 95 references, 7 appendices original in: Croatian)

This thesis is deposited in Central Biological Library.

Mentor: Asst. Prof. Mirela Sertić Perić, PhD

Co-mentor: Asst. Prof. Hana Fajković, PhD

Reviewers: Asst. Prof. Mirela Sertić Perić, PhD

Asst. Prof. Hana Fajković, PhD

Assoc. Prof. Neven Bočić, PhD

Prof. Renata Matonićkin Kepčija, PhD

Asst. Prof. Kristina Pikelj, PhD

This thesis accepted: September 8, 2022

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Utjecaj urbanizacije na slatkovodne sustave.....	1
1.2. Makrozoobentos urbanih potoka.....	2
1.3. Mikroplastika u vodenim ekosustavima	3
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	6
3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA.....	7
4. MATERIJALI I METODE.....	9
4.1. Uzorkovanje i analiza makrozoobentosa	9
4.2. Laboratorijska obrada uzoraka vode	10
4.3. Analize sastava mikroplastike.....	13
4.4. Analiza sedimenta	16
4.5. Obrada i prikaz podataka	18
5. REZULTATI.....	19
5.1. Sastav makrozoobentosa.....	19
5.1.1. Brojnost organizama u makrozoobentosu	19
5.1.2. Taksonomski sastav makrozoobentosa	21
5.2. Fizikalno-kemijski parametri vode.....	26
5.3. Sastav mikroplastike.....	32
5.4. Udio karbonatne komponente u sedimentu potoka Vrapčak	37
5.5. Mineralni sastav u sedimentu potoka Vrapčak	38
6. Rasprava	39
6.1. Brojnost makrozoobentosa	39
6.2. Taksonomski sastav makrozoobentosa.....	40
6.3. Fizikalno-kemijski parametri vode i utjecaj na makrozoobentos	42
6.4. Sastav mikroplastike.....	44
6.5. Udio karbonatne komponente i mineralni sastav u sedimentu potoka Vrapčak	47
7. Zaključak	48
8. LITERATURA	49
Prilozi.....	61
ŽIVOTOPIS	

Popis kratica

FTIR – Infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom

SPT – natrijev polivolframmat

v (m s^{-1}) – brzina strujanja vode

t_{vode} ($^{\circ}\text{C}$) – temperatura vode

O_2 (mg L^{-1}) - masena koncentracija otopljenog kisika

O_2 (%) – volumni udio kisika u vodi

TDS – ukupna otopljena kruta tvar

UTV – ukupna tvrdoća vode

Alk – alkalitet

Kond – konduktivitet

$\text{KPK}_{\text{KMnO}_4}$ – kemijska potrošnja kisika

N-NO_2^- (mg L^{-1}) – masena koncentracija nitrita

N-NO_3^- (mg L^{-1}) – masena koncentracija nitrata

P-PO_4^{3-} (mg L^{-1}) – masena koncentracija fosfata

MP – mikroplastika

PS – polistiren

PE – polietilen

PP – polipropilen

PMMA – polimetil metakrilat

PVC – polivinil klorid

HDPE – polietilen visoke gustoće

H_2O_2 – vodikov peroksid

HCl – klorovodična kiselina

1. UVOD

1.1. Utjecaj urbanizacije na slatkovodne sustave

Urbanizacija je proces širenja gradova i pretpostavlja se da će do 2050. godine, 68% svjetskog stanovništva živjeti u gradovima (UNDESA, 2018). Urbanizacijom dolazi do mijenjanja postojećeg prirodnog okoliša. Izgradnja gradova i infrastrukture utječe na prirodni tok, fizikalne i kemijske parametre potoka i rijeka, što dovodi do smanjenja bioraznolikosti i promjena u strukturi životnih zajednica u vodenim ekosustavima (Gál i sur., 2019). Vodena tijela u gradu poput potoka i rijeka pružaju stanovništvu usluge, kao što su, primjerice sniženje temperature zraka (koje je omogućeno zbog visokog toplinskog kapaciteta vode), obrana od poplava i osiguravanje područja za rekreaciju gradskog stanovništva u okruženju tih vodenih tijela (Meyer i sur., 2005). Osim toga, urbani potoci pružaju stanište životinjskim i biljnim vrstama te sudjeluju u kruženju tvari i protoku energije kroz urbane ekosustave (Walsh i sur., 2005). Sve te usluge skupno se nazivaju uslugama urbanih ekosustava i one se smatraju benefitima (koristima) koje stanovnici izvide iz strukture i funkcije urbanih ekosustava, koji nastaju združenim prirodnim i antropogenim utjecajem (McPhearson i sur., 2016; Tan i sur., 2020).

Zbog sve brže urbanizacije i veće populacije ljudi u gradovima, vodeni ekosustavi postaju onečišćeni i degradirani te se u novijoj literaturi pojavljuje pojam sindrom urbanog potoka (eng. „*urban stream syndrom*“, Walsh i sur., 2005). Najčešći „simptomi“ po kojima se prepoznaje taj sindrom su: povišena koncentracija nutrijenata i onečišćujućih tvari, promijenjeni prirodni tok potoka, odnosno promijenjene hidromorfološke karakteristike potoka, smanjena bioraznolikost u vidu povećanja brojnosti vrsta tolerantnijih na onečišćenje i promjene u okolišu (Meyer i sur., 2005).

Promjene u hidromorfologiji urbanih potoka opažaju se kao učestali bujični tokovi, a razlog tome je povećanje vodonepropusnih površina (beton, asfalta) i neadekvatan ili zastarjeli sustav odvodnje oborinskih voda u gradovima, čime se povećava površinsko otjecanje vode, a smanjuje procjeđivanje vode u tlo i podzemnu infrastrukturu za odvodnju (Walsh i sur., 2005). Takvi događaji djeluju i na morfologiju urbanih potoka, erodirajući njihove obale i produbljujući njihova korita (Paul i Meyer, 2001; Walsh i sur., 2005). Morfologiju potoka mijenja i čovjek: kanaliziranjem potoka, zatrpavanjem dijelova potoka i pretvaranjem u podzemne tokove, popločivanjem dna i ugradnjom brana radi regulacije toka. Takve radnje

dovode do smanjenja kompleksnosti i heterogenosti potočnog korita i dna te izostanka slobodnog meandriranja, što ima za posljedicu smanjenje različitih staništa unutar toka (Walsh i sur., 2005).

Povišene koncentracije nutrijenata i onečišćivača dopijevaju u urbane potoke s površine, otjecanjem oborinske vode. Vrste onečišćivača koje su prisutne u gradskim potocima ovise o uporabi zemljišta koje ih okružuje, odnosno antropogenim djelatnostima u okruženju potoka. Oborinske vode mogu u potok donijeti kemijske spojeve poput pesticida, farmaceutika, ftalata, policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), teških metala, te spojeva dušika i fosfora, odnosno nitrata, nitrita i fosfata (Masoner i sur., 2019). U istraživanju koje su proveli Wright i suradnici (2007), opaženo je da je kemizam vode urbanih potoka varijabilniji od kemizma potoka koji nisu u urbanim sredinama te je u urbanim potocima zabilježen viši pH, alkalitet i konduktivitet.

1.2. Makrozoobentos urbanih potoka

Makrozoobentos čini zajednica beskraljeznjaka većih od 200 ili 500 μm (ovisno o klasifikaciji, odnosno autoru), koji nastanjuju dno vodenih ekosustava (Hauer i Resh, 2007). Raznolikost makrobeskralješnjaka u slatkovodnim sustavima je velika. Najčešći sastav makrozoobentosa u lotičkim sustavima čine: člankonošci (kukci, grinje, rakovi), mekušci (školjkaši, puževi), kolutićavci (maločetinaši), oblići i virnjaci (Hauer i Resh, 2007). Na sastav makrozoobentosa utječu abiotički (koncentracija kisika, temperatura vode, pH, alkalitet, konduktivitet, vrsta supstrata, itd.) i biotički čimbenici (predatorstvo, interspecijska i intraspecijska kompeticija), a u urbanim sredinama veliki utjecaj imaju i antropogene aktivnosti (Trichkova i sur., 2013). Prema načinu hranjenja, organizme makrozoobentosa možemo podijeliti na: usitnjivače (hrane se usitnjavajući krupne komadiće raspadajućeg detritusa), strugače (hrane se struganjem biofilma sa sedimenta), procjeđivače (hrane se tako da posebnim organima za filtriranje uzimaju fino usitnjene čestice organske tvari iz stupca vode), sakupljače (hrane se sabirući čestice organske tvari $< 1 \text{ mm}$) i predatore (hrane se drugim životinjama) (Wallace i Webster, 1996). Zastupljenost svake od navedenih skupina je bitna za održavanje stabilnosti ekosustava. Makroskopski beskraljeznjaci imaju važnu ulogu u kruženju tvari u vodenom ekosustavu, razgradnji i translokaciji tvari. Osim toga, glavni su izvor hrane ribama te služe kao biološki indikatori kakvoće vode (Wallace i Webster, 1996), budući da su prisutni u različitim tipovima vodenih staništa, slabo su pokretni, dugo žive, poznati su odgovori pojedinih vrsta na različita onečišćenja, a i jednostavni su za uzorkovanje

i detekciju (metode uzrokovanja i analize su dobro razrađene, kao i taksonomski ključevi) (Carter i sur., 2017).

Najzastupljenija i najraznovrsnija skupina vodenih beskralješnjaka, taksonomski i funkcionalno su kukci (Hauer i Resh, 2007). Pojedini redovi kukaca, kao što su vodencvjetovi (Ephemeroptera), tulari (Trichoptera) i obalčari (Plecoptera), se koriste kao vrlo učinkoviti biološki indikatori zbog izrazite osjetljivosti na antropogene stresore (Hauer i Lamberti, 2007). Osim tih vrsta, neke porodice iz reda kornjaša (Coleoptera) i polukrilaca (Hemiptera), koji koriste mjehuriće zraka ili plastron za disanje pod vodom, također su osjetljivi na onečišćenje vode i degradaciju staništa. Suprotnost tim vrstama su pojedine vrste reda Diptera (dvokrilci), koje naseljavaju onečišćene vodotoke i koje su oportunisti (Tchakonté i sur., 2015). Istraživanja urbanih vodotoka pokazuju da je brojnost i raznolikost vrsta netolerantnih na onečišćenje u tim ekosustavima smanjena, dok se brojnost vrsta koje su tolerantnije na onečišćenje i degradaciju staništa povećava (Allan, 2004; Cuffney i sur., 2010). U jako degradiranim urbanim potocima zabilježeno je da su najzastupljenije jedinke vrsta iz skupina Oligochaeta i Chironomidae (Walsh i sur., 2005).

1.3. Mikroplastika u vodenim ekosustavima

Svake godine je na globalnoj razini proizvedeno 300 milijuna tona plastike koja se koristi u razne svrhe (vrećice, plastični pribor za jelo, igračke, odjeća, elektronički uređaji, itd.) i pretpostavlja se da barem 14 milijuna tona završi u oceanima svake godine (Internetski izvor 1). Plastika koja završi u kopnenim ili morskim vodenim sustavima, predstavlja ugrozu za njih i organizme koji ih nastanjuju. Mikroplastiku čine čestice plastike manje od 5 mm (Andrady, 2011). Nadalje se mikroplastika može podijeliti na „veliku mikroplastiku“ čije su čestice veličine od 1 do 5 mm i na „malu mikroplastiku“ čije su čestice veličine od 20 µm do 1 mm (Hanke i sur., 2013). Mikroplastika nađena u okolišu može biti klasificirana kao primarna ili sekundarna mikroplastika. Primarna mikroplastika je plastika koja je proizvedena tako da bude manja od 5 mm, a sekundarna mikroplastika je nastala degradacijom makroplastike (Mora-Teddy i Matthaei, 2020). Najznačajniji izvori mikroplastike su plastična tekstilna vlakna i degradacija makroplastike koja je koncentrirana na kopnu (Brown i sur., 2011; Windsor i sur., 2019). Iako se u literaturi stavlja naglasak na plastiku u morima i oceanima (Löder i Gerds, 2015; Lambert i Wagner, 2017), ona je sveprisutna i u slatkovodnim sustavima (Mora-Teddy i Matthaei, 2020). Mikroplastika je u slatkovodnim sustavima opažena u sedimentu, stupcu vode i organizmima (Eerkes-Medrano i sur., 2015; Lambert i Wagner, 2017). Eriksen i suradnici (2013) zabilježili su u stupcu vode Velikih

jezera u Sjevernoj Americi primarnu mikroplastiku u obliku mikrozrnca iz komercijalnih sredstva za čišćenje lica. Najveća prosječna količina takve mikroplastike je zabilježena u površinskom sloju vode jezera i iznosi 43 000 čestica po km². Zabilježena je u jezerima koja se nalaze u blizini velikih gradova, pa se može pretpostaviti da su upravo gradske sredine izvor takve mikroplastike (Eriksen i sur., 2013). Iz industrijskih izvora u rijekama Kalifornije i jezeru Huron zabilježeni su peleti plastične smole (Moore i sur., 2011; Zbyszewski i Corcoran, 2011). U srednjem dijelu toka rijeke Los Angeles u prosjeku je različitih vrsta mikroplastike zajedno opaženo 12 000 čestica po m³ (Moore i sur., 2011). Mikroplastika iz sekundarnih izvora također je zabilježena u stupcu vode u jezeru Hovsgol u Mongoliji i sedimentu jezera Garda u Italiji, a znanstvenici smatraju da su ti fragmenti sekundarne mikroplastike nastali degradacijom i fragmentacijom veće plastike koja se može naći u kućanstvima (Imhof i sur., 2013; Free i sur., 2014). Najčešće identificirani polimeri mikroplastike izolirane iz slatkovodnih sustava su: polistiren (PS), polietilen (PE) i polipropilen (PP). Što se tiče oblika mikroplastike zabilježene u slatkovodnim ekosustavima, 60% je u obliku raznih fragmenata, a ostatak su sintetička vlakna (Wagner i sur., 2014). Koncentracija i bioraspoloživost mikroplastike u vodama i sedimentu je u korelaciji s otjecanjem padalina s urbanih površina, strujama i smjerom puhanja vjetra, načinom korištenja zemljišta te s blizinom kanalizacijskog ulijeva u vodotoke (Windsor i sur., 2019).

Opasnost mikroplastike leži u njezinoj veličini – dovoljno je sitna da je i organizmi poput makrobekralješnjaka mogu progutati te se lako može nakupljati i u sedimentu potoka, rijeka ili mora. Prisutnost mikroplastike u probavnom sustavu organizama može negativno utjecati na njegov rast, reprodukciju i preživljavanje (Windsor i sur., 2019; Mora-Teddy i Matthaei, 2020). Istraživanja o utjecaju mikroplastike na organizme u vodenim ekosustavima su još uvijek malobrojna. Prisutnost mikroplastike zabilježena je u mnogim morskim organizmima poput zooplanktona (Cole i sur., 2013; Lee i sur., 2013; Stelälä i sur., 2014), vrsti *Arenicola marina* iz razreda Polychaeta (Besseling i sur., 2013), u školjkašu *Mytilus edulis* (Brown i sur., 2008; Von Moos i sur., 2012; Wegner i sur., 2012) i amfipodnom raku *Talitrus saltator* (Ugolini i sur., 2013). Neki od opaženih učinaka mikroplastike je manja stopa unosa hrane kod zooplanktona (Cole i sur., 2013) te povećana smrtnost i smanjenje fertilitnosti kod Copepoda (veslonožaca) (Lee i sur., 2013). Također je zabilježena smanjena stopa filtracije i histološke promjene u tkivu školjkaša *Mytilus edulis* (Von Moos i sur., 2012; Wegner i sur., 2012). Unos mikroplastike je zabilježen i u nekoliko slatkovodnih vrsta: vrsti *Lumbriculus variegatus* iz skupine Annelida (kolutićavci), vrstama *Daphnia magna*, *Gammarus pulex* i

Notodromas monacha iz skupine Crustacea (rakovi), te u pužu *Potamopyrgus antipodarum* (Imhof i sur., 2013). Što se tiče slatkovodnih kralježnjaka, unos mikroplastike jedino je zabilježen kod ribe *Gobio gobio*, ulovljene u 11 francuskih potoka – u 12% riba su pronađene čestice mikroplastike u probavnom sustavu (Sanchez i sur., 2014). Prema Wagneru i suradnicima (2014), toksikološki učinci mikroplastike nisu istraženi za slatkovodne vrste.

Budući da su istraživanja mikroplastike još nepotpuna te izostaju standardizirani protokoli za uzrokovanje mikroplastike, nedostaju pouzdani podaci o koncentraciji mikroplastike i vrstama polimera u okolišu. Problemi koji su opaženi kod uzrokovanja mikroplastike su višestruki izvori zagađenja uzoraka, poput opreme za uzrokovanje, vlakna s odjeće te čestice u zraku, koji mogu dovesti do krive procjene koncentracije mikroplastike u uzorku. Mikroplastika u vodenom okolišu se može uzrokovati iz stupca vode (najčešće planktonskim mrežama), iz sedimenta (korerima ili malim lopatama, najčešće se uzima do 5 cm dubine) i iz organizama (sadržaja probavnog sustava ili izlučevina organizma) (Löder i Gerds, 2015). Gustoća mikroplastike je većinom od 0,9 do 1,6 g cm⁻³, te se upravo zbog tog svojstva odvaja iz ostatka uzorka pomoću otopina veće gustoće (Thomas i sur., 2020). Čestice plastike isplivaju na vrh kiveta, dok teže čestice (sediment) potonu na dno.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Glavni cilj ovog istraživanja je utvrditi razlike u sastavu makrozoobentosa te količini i vrsti mikroplastike u sedimentu duž urbanog potok Vrapčak u različitim godišnjim dobima (proljeće/jesen).

Specifični ciljevi ovog istraživanja su utvrditi sljedeće: (i) sezonsku razliku u brojnosti i taksonomskom sastavu makrozoobentosa, (ii) utjecaj abiotičkih čimbenika (fizikalno-kemijskih parametara vode) na sastav makrozoobentosa, te (iii) masu i vrstu mikroplastike, sastav minerala i karbonatne komponente u uzorcima sedimenta prikupljenih tijekom proljeća (travanj i svibanj) i jeseni (listopad, studeni i prosinac) 2021. godine na dvije postaje (V1, V2) smještene duž potoka Vrapčak.

Očekuju se značajne razlike u sastavu makrozoobentosa između dva promatrana godišnja doba (proljeće/jesen), u ovisnosti o vremenskim i prostornim razlikama okolišnih (fizikalno-kemijskih) parametara mjerenih na dvije postaje duž potoka Vrapčak.

3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Uzorkovanje sedimenta provodilo se na zagrebačkom potoku Vrapčak. Odabrane su dvije postaje smještene duž potoka: postaja V1 i postaja V2. Postaja V1 nalazi se uzvodno u gradskoj četvrti Špansko na $45^{\circ}48'13.43''\text{S}$ geografske širine i na $15^{\circ}54'24.79''\text{I}$ geografske dužine. Postaja V2 nalazi se nizvodno u gradskoj četvrti Rudeš na $45^{\circ}47'45.02''\text{S}$ geografske širine i na $15^{\circ}54'24.79''\text{I}$ geografske dužine (Slika 1). Postaje se nalaze na međusobnoj zračnoj udaljenosti od 1 km.



Slika 1. Prikaz postaja uzorkovanja na potoku Vrapčak (Izrađeno u programu QGIS 3.10.3)

Uzorkovanje je provedeno u donjem toku potoka, koji je kanaliziran i djelomično popločen kao posljedica urbanizacije. Korito postaje V2 šire je od korita postaje V1. Obala je strmija na postaji V1, a na obje postaje vidljiv je antropogeni utjecaj u obliku onečišćenja (Slika 2).



Postaja V1

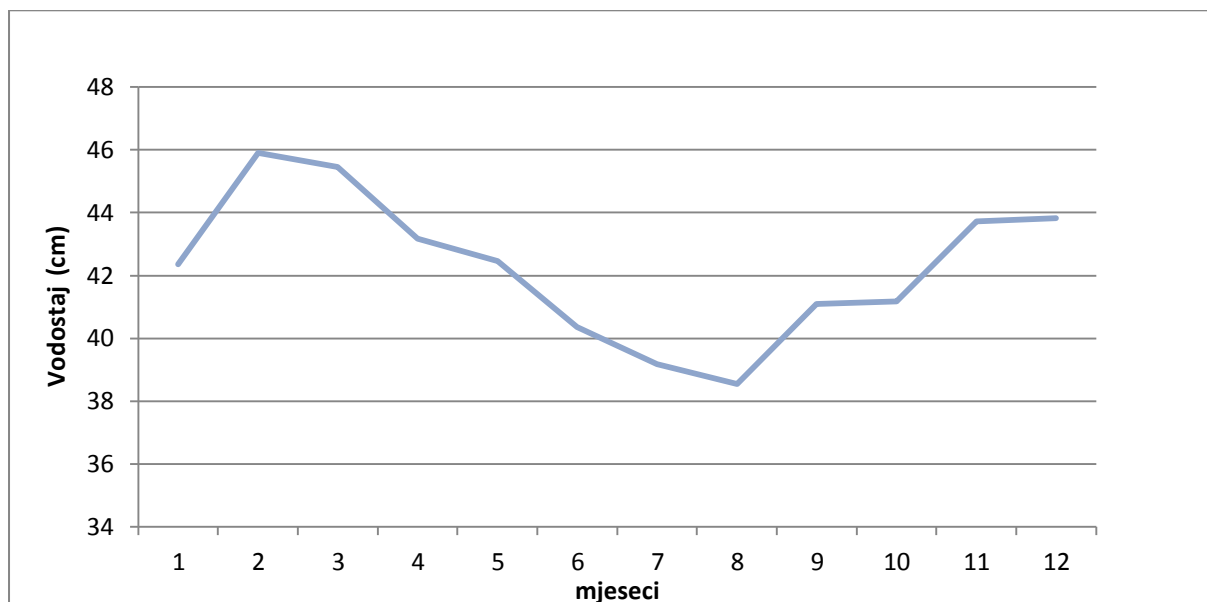


Postaja V2

Slika 2. Postaje uzorkovanja (Fotografije: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić)

Postaja V1 nalazi se uz šetnicu uz koju se nalazi drvenasta vegetacija, dok se postaja V2 nalazi podno velike zagrebačke prometnice (Zagrebačka avenija). Na postaji V1, tijekom uzorkovanja, zabilježeno je više različitih mikrostaništa poput makrofita, listinca, šljunka, sitnog pijeska i popločenog dna, dok na postaji V2 prevladavaju mulj, pijesak i šljunak.

Potok Vrapčak izvire na jugozapadnom dijelu Medvednice te zajedno s ostalim medvedničkim potocima pripada porječju rijeke Save (Internetski izvor 2). Jugozapadni dio Medvednice, kroz koji teče potok Vrapčak, čine sedimentne stijene kao što su breče, pješčenjaci i vapnenci (Šikić i sur., 1978). U gornjem toku potoka Vrapčak nalazi se najveći medvednički slap Sopot, visine od 9 metara (Internetski izvor 3). Na potoku Vrapčak nalaze se dvije hidrološke postaje. Prema podacima s postaje Zagreb 3125 prikazanim na slici 3, možemo primijetiti da je vodostaj potoka Vrapčak najveći u zimskim mjesecima (maksimum u veljači), a najmanji u ljetnim mjesecima (minimum u kolovozu) (Internetski izvor 4).



Slika 3. Srednji mjesečni vodostaj potoka Vrapčaka na mjernoj postaji Zagreb 3125, za razdoblje 2010. – 2020. (Izvor: DHMZ, 2022)

Prema Generalnom urbanističkom planu grada Zagreba - izmjene i dopune 2016 (Zavod za prostorno uređenje grada Zagreba, 2016), dolina potoka Vrapčak svrstana je u kategoriju krajobraza kao posebno vrijedno područje i cjelina koju valja zaštititi i očuvati. Duž potoka uređene su šetnice koje služe u rekreacijsku svrhu građanima Zagreba. Šetnica se proteže sve do Jaruna, gdje se potok ulijeva u rijeku Savu.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Uzorkovanje i analiza makrozoobentosa

Makrozoobentos je uzrokovan u proljeće (travanj, svibanj) i jesen (listopada, studeni, prosinac) 2021. godine, na dvije postaje duž potoka Vrapčak. Na teren se izlazilo svaka dva do tri tjedna u navedenim mjesecima. Tijekom proljeća su odrađena četiri terenska izlaska, a na jesen tri. U proljeće je sakupljeno 24 uzoraka, a u jesen 18, što zajedno čini 42 uzorka. Proljetni uzorci sakupljeni su u sklopu drugog diplomskog rada, a jesenska uzorkovanja odradila sam samostalno u sklopu ovog diplomskog rada. Svi uzorci sakupljeni su pomoću Hessovog uzorkivača (površine 0,049 m²), s mrežom promjera oka 200 µm. Na postajama V1 i V2, prilikom svakog izlaska na teren odabrala sam tri različita mikrostaništa s kojih sam uzorkovala makrozoobentos. Uzorkovanje sam provela tako da sam Hessov uzorkivač stavila na dno potoka, tako da je otvor mreže bio usmjeren prema struji vode (Slika 4). Zatim sam rukom, kroz gornji otvor uzorkivača, dovoljno jako promiješala vodu i sediment s dna potoka, kako bi organizmi i organska tvar iz bentosa završili u mreži uzorkivača (Slika 4). Sediment koji sam sakupila unutar mreže Hessovog uzorkivača prebacila sam u plastične bočice s oznakama datuma i postaje uzorkovanja te nadopunila do vrha 96%-tnim etanolom, kako bi ostao očuvan za daljnje analize u laboratoriju.



Slika 4. Uzorkovanje makrozoobentosa pomoću Hessovog uzorkivača na posataji V1 (Fotografija: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić)

Uzorke sam u laboratoriju prebacila iz plastičnih bočica u Petrijeve zdjelice, isprala od etanola i pregledala pod lupom. Iz uzoraka sam izdvojila organizme makrozoobentosa (Slika 5) te sam ih zatim determinirala do reda ili razreda, uz iznimku nekih predstavnika iz reda Diptera koje sam determinirala do razine porodice (Chironomidae i Simuliidae). Determinaciju sam vršila pomoću dostupnih ključeva za determinaciju (Nilsson, 1996, 1997). Nakon izdvajanja i determiniranja makrozoobentosa, ostatak sedimenta je sačuvan za daljnju analizu.



Slika 5. Organizmi makrozoobentosa pod lupom (Fotografije: Dunja Jurina)

4.2. Laboratorijska obrada uzoraka vode

Prilikom svakog izlaska na teren, na obje sam postaje mjerila sljedeće fizikalno-kemijske parametre vode: temperaturu vode (t_{vode} ; °C), zasićenje kisikom (% O_2), koncentraciju otopljenog kisika ($\text{mg } O_2 \text{ L}^{-1}$), pH, konduktivitet (Kond; $\mu\text{S cm}^{-1}$) i ukupnu otopljenu krutu tvar (TDS – engl. *total dissolved solids*; mg L^{-1}). Temperaturu vode, zasićenje kisikom i koncentraciju otopljenog kisika u vodi mjerila sam oksimetrom WTW OXI 96, pH vode mjerila sam pH-metrom WTW 330i, a konduktivitet i ukupnu otopljenu krutu tvar mjerila sam mjeračem Hach Sension 5. Također sam na svakom mikrostaništu odabranom za uzrokovanje izmjerila brzinu strujanja vode (m s^{-1}) pomoću protočne sonde za tekućine Mini Water 6050-1008 i uređaja P-670-M te dubinu vodenog stupca ručnim metrom (Slika 6).



Slika 6. Mjerenje brzine strujanja vode na postaji V1 (Fotografija: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić)

Prilikom svakog izlaska na teren, sa svake sam postaje prikupila 1 L vode za daljnje laboratorijske analize koje sam provela u laboratoriju Zoologijskog zavoda na Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

U laboratoriju sam određivala sljedeće parametre prema standardnim metodama za ispitivanje vode - ukupnu tvrdoću vode (UTV), alkalitet (Alk), koncentraciju nitrita (N-NO_2), nitrata (N-NO_3^-) i orto-fosfata (N-PO_4^{3-}) određivala sam sljedeć metode opisane u APHA (1985), a kemijsku potrošnju kisika ($\text{KPK}_{\text{KMnO}_4}$), odnosno surogat-parametar za količinu otopljene organske tvari u vodi određivala sam sljedeć metode opisane u Deutsches Institut für Normung (1986).

Ukupna tvrdoća voda (UTV) je zbroj svih kalcijevih i magnezijevih spojeva otopljenih u vodi, a izražavamo je u $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. Za određivanje UTV koristila sam kompleksometrijsku metodu. Metoda se temelji na vezanju dodavanog kompleksala III na ione metala magnezija i kalcija. U uzorke vode stavila sam po jednu tabletu indikatora, nakon čega je voda promijenila boju u crveno-smeđu. Nakon toga sam dodala 2 mL amonijaka, te krenula titrirati otopinu dodavanjem kompleksala III (dinatrijeve soli etilena-diamina-tertaoctene kiseline, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$). Titrirala sam sve dok se u tikvici nije pojavila zelena boja, koja označava kraj reakcije. UTV se izračunava na temelju utrošenog kompleksala III prema sljedećoj formuli :

$$\text{UTV}(\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = V(\text{kompleksala III})[\text{mL}] * 17,80$$

gdje je 17,80 faktor za preračunavanje, jer je 1 njemački stupanj tvrdoće jednak 17,80 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

Alkalitet (Alk) je mjera sposobnosti vode da se opire promjeni pH. U uzorke vode dodala sam tri kapi indikatora metiloranža, te titrirala s 0,1 N klorovodičnom kiselinom, do promjene boje u boju kore luka. Alkalitet sam odredila pomoću utrošenog volumena klorovodične kiseline.

Količinu otopljene organske tvari određivala sam temeljem količine utrošenog kisika (KPK) iz kalijevog permanganta (KMnO_4), po Kubel-Tiemannu, koji je ekvivalentan količini otopljene organske tvari u uzorku vode. U uzorke vode stavila sam 10 mL 0,01 N otopine kalijevog permanganata, 2,5 mL koncentrirane sumporne kiseline (H_2SO_4) i staklene kuglice te stavila na zagrijavanje (Slika 7). Nakon 10 minuta vrenja, u uzorke sam dodala 10 mL 0,01 N natrijevog oksalata ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Topli uzorak sam retitrirala 0,01 N kalijevim permanganatom do obojenja otopine u slabo-ružičasto. Izračunima sam dobila količinu potrošenog kisika koja je ekvivalentna količini otopljene organske tvari u uzorku.



Slika 7. Određivanje količine otopljene organske tvari u uzorcima vode (Fotografija: Dunja Jurina)

Masene koncentracije nitrita, nitrata i orto-fosfata mjerila sam pomoću spektrofotometra HACH DR/2000. Uzorke vode tretirala sam različitim reagensima za određivanje masene koncentracije različitih aniona. U uzorak vode za određivanje koncentracije nitrita dodala sam 1 mL sulfanilne kiseline, 0,5 mL octene kiseline i 1 mL α -naftilamina. Otopinu sam stavila u staklene kivete te spektrofotometrijski izmjerila apsorbanciju pri valnoj duljini $\lambda=520 \text{ nm}$. U

uzorak vode za određivanje koncentracije nitrata prvo sam dodala 1 mL 0,5% otopine natrijevog salicilata, sačekala sam da tekućina ispari, zatim sam dodala 1 mL koncentrirane sumporne kiseline kako bi se talog otopio. Zatim sam dodala 7 mL otopine 30% natrijeve lužine i 0,6% kalij-natrijevog tartarata. Otopinu sam stavila u staklene kivete te spektrofotometrijski izmjerila apsorbanciju pri valnoj duljini $\lambda=420$ nm. U uzorak vode za određivanje koncentracije orto-fosfata dodala sam 1 mL amonij-molibdat reagensa i tri kapi kositar-klorid reagensa, provjerila sam da je pH manji od 1 te u staklenim kivetama pomoću spektrofotometra mjerila apsorbanciju uzorka pri valnoj duljini $\lambda=690$ nm. Koncentraciju svih aniona izračunala sam temeljem izmjerene absorbancije uzoraka i standardnih dijagrama za pojedine anione (nitrite, nitrata i orto-fosfate).

4.3. Analize sastava mikroplastike

Izdvajanje i analizu sastava mikroplastike provela sam u laboratoriju na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Triplikate istog uzorka sedimenta, nakon izdvajanja beskralješnjaka iz njih, spojila sam u jedan uzorak, te ispirala od alkohola pomoću destilirane vode i filtrirala pomoću vakuuma preko filter papira s oznakom crne vrpce. Takve sam uzorke stavila na sušenje. Mikroplastiku sam iz uzoraka izdvajala na temelju razlike u gustoći. Najčešće otopine koje se mogu koristiti za izdvajanje mikroplastike na temelju gustoće su: zasićena otopina NaCl (natrijev klorid; $\rho \approx 1,2$ g cm⁻³) (Brown i sur., 2010), otopina natrijeva polivolfarmata (SPT, eng. sodium polytungstat; $\rho \approx 1,4$ g cm⁻³) (Corcoran i su., 2009), otopina cinkovog klorida ($\rho \approx 1,5-1,7$ g cm⁻³) (Imhof i sur., 2012) i otopina natrijevog jodida ($\rho \approx 1,8$ g cm⁻³) (Nuelle i sur., 2014). Otopina natrijeva polivolfarmata se radi tako da se prah natrijeva polivolfarmata pomiješa s destiliranom vodom do željene gustoće otopine, koja se određuje pomoću areometra. Najveća gustoća koja se može doseći je 3,1 g cm⁻³ (Savage, 1988). U ovom istraživanju koristila sam otopinu SPT-a gustoće 1,65 g cm⁻³.

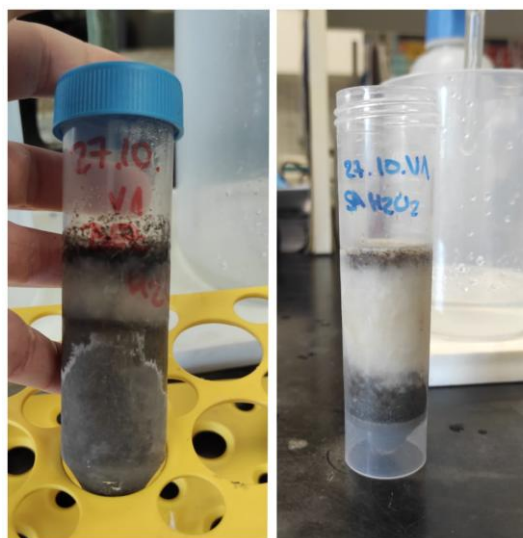
Koristila sam dvije različite pripreme uzoraka kako bi na temelju dobivenih rezultata pokušala odrediti prednosti i mane pojedine pripreme. Osušene uzorke sam izvagala, te 1/3 mase pojedinog uzorka odvojila za tretiranje s vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom koje je prethodilo koraku dodavanja otopine SPT-a (natrijevog polivolfarmata, $\rho=1,65$ g cm⁻³), 1/3 mase uzorka u koji sam dodala samo otopinu SPT-a (natrijevog polivolfarmata, $\rho=1,65$ g cm⁻³) te 1/3 mase za određivanje karbonatne komponente i sastava minerala.

Skupinu uzoraka koju sam tretirala sa H_2O_2 , u svrhu uklanjanja organske tvari, stavila sam u visoke staklene čaše i u digestor. Uklanjanjem organske tvari iz uzoraka, uklanja se i biofilm na česticama mikroplastike koji daje dodatnu težinu čestici te se onda smanjuje mogućnost njezinog izdvajanje iz uzorka na temelju gustoće. Isto tako, micanje organske tvari iz uzorka olakšava kasnije identifikaciju polimera pomoću instrumenata. Prvotno sam dodala 200 mL 10%-tnog vodikovog peroksida, a nakon miješanja staklenim štapićem i smirivanja reakcije, dodala sam još 200 mL koncentriranog vodikovog peroksida. Uzorke sam zatim isprala destiliranom vodom, profiltrirala pomoću vakuuma preko filter papira s oznakom crne vrpce i tretirala klorovodičnom kiselinom (Slika 8). Kiselinu sam dodavala postepeno, ovisno o jačini reakcije, koju sam odredila po količini šuštanja. U slučaju jakog šuštanja, dodala sam manje kiseline, a u slučaju slabog šuštanja dodala sam više kiseline. Uloga klorovodične kiseline je da ukloni karbonatnu komponentu iz uzorka, da bi se uklonile ljušturice školjkaša i puževa koje su građene od aragonita i kalcita. Zbog velikog volumena, ljušturice se mogu izdvojiti na vrhu kivete gdje se očekuju čestice mikroplastike te se dodavanjem klorovodične kiseline u uzorak to izbjegava. Nakon završetka reakcije, uzorke sam isprala destiliranom vodom preko filter papira s oznakom crne vrpce i stavila na sušenje. Osušene uzorke sam izvagala i stavila u plastične kivete. U plastične kivete stavila sam i drugu skupinu uzoraka koje nisam tretirala vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom (Slika 9). Nadalje, u sve uzorke u kivetama sam dodala otopinu SPT-a (natrijev polivolfarmat) gustoće $1,65 \text{ g cm}^{-3}$. Otopinu sam pripremila tako da sam prah natrijeva polivolfarmata pomiješala s destiliranom vodom do željene gustoće od $1,65 \text{ g cm}^{-3}$. Gustoću sam odredila pomoću instrumenta koji se zove areometar. Na taj način mikroplastika se iz uzorka izdvoji na temelju razlike u gustoći, odnosno isplivat će na vrhu kivete, jer je većina plastike manje gustoće od dodane otopine ($\rho = 0.9\text{--}1.6 \text{ g cm}^{-3}$) (Thomas i sur., 2020). Uzorke sam zatim centrifugirala (3000 okretaja, 5 minuta). Prilikom stavljanja kiveta u centrifugu pazila sam da nasuprotne kivete budu približno jednake težine zbog održavanja ravnoteže. Nakon provedenog centrifugiranja, uzorke sam pohranila u zamrzivač do daljnjih analiza.



Slika 8. Uzorci tretirani vodikovim peroksidom (lijevo) i uzorci tretirani klorovodičnom kiselinom nakon tretiranja vodikovim peroksidom (desno) (Fotografija: Dunja Jurina)

Zamrznutim uzorcima polagano sam otapala led destiliranom vodom i filtrirala gornju, lakšu frakciju uzorka kroz filter papir s oznakom crne vrpce. U tom dijelu kivete bi se trebale izdvojiti sve čestice manje gustoće od otopine SPT-a ($\rho = 1,65 \text{ g cm}^{-3}$) pa se zbog toga tu očekuju čestice mikroplastike. Filter papir sam prethodno izvagala, a nakon filtracije lakše frakcije sam ga stavila na sušenje. Sediment koji je potonuo na dno kivete također sam profiltrirala kroz filter papir s oznakom crne vrpce, ali ga više nisam koristila u daljnjim analizama.



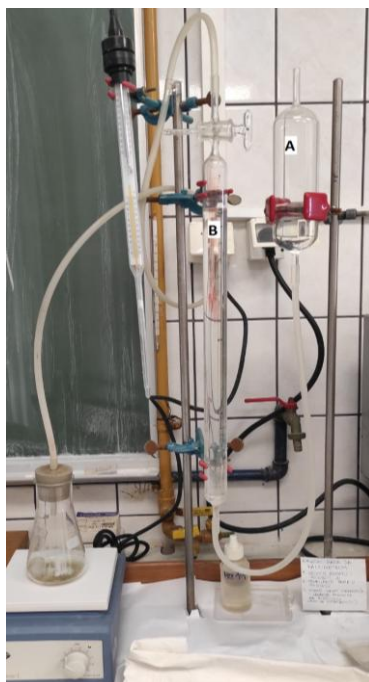
Slika 9. Razilika u izgledu i čistoći uzorka koji nisu tretirani sa H_2O_2 i HCl (lijevo) i uzorka koji su tretirani sa H_2O_2 i HCl (desno). (Fotografija: Dunja Jurina)

SPT koji sam otopila i profiltrirala, reciklirala sam na način da sam ga spremila u plastične boce i stavila na uparavanje. Nakon što se filter papir s lakšom frakcijom posušio, ponovno sam ga izvagala kako bih dobila masu izdvojenih čestica lakših od $1,65 \text{ g cm}^{-3}$. Zatim sam čestice na filter papiru pregledavala pod lupom, fotografirala i snimala na infracrvenom

spektrometru s Fourierovom transformacijom (FTIR-u). Infracrveno zračenje obuhvaća valne duljine od 750 do 1000 μm . U infracrvenoj spektroskopiji se koriste infracrvene zrake koje ili prolaze kroz uzorak ili ih sam uzorak apsorbira na temelju čega se određuje struktura molekula tj. molekularni sastav promatranog uzorka. Spektrometar s Fourierovom transformacijom se sastoji od interferometra koji služi za spektralno razlaganje početnog snopa zraka na temelju valnih duljina. To mu omogućuje polupropusno zrcalo koje razdvaja primarnu infracrvenu zraku iz izvora na dva snopa. Jedan snop se propušta na pomično zrcalo, a jedan na mirujuće, oba snopa se reflektiraju i ponovno vrate na polupropusno zrcalo. Nakon prolaska zrake kroz interferometar zraka biva usmjerena na uzorak. Svjetlosni signal zabilježi detektor koji ga konvertira u električni signal te se dobiva interferogram. Fourierova transformacija je matematička konverzija kojom se interferograma konvertira u spektar koji prikazuje intenzitet svjetla kao funkciju valnih duljina (Günzler i Gremlich, 2006). Iz uzoraka sam izdvojila sve čestice koju su nalikovale na plastiku te ih analizirala pomoću FTIR-a u svrhu određivanja polimera. U identifikaciji sam najviše koristila znanstveni rad Junga i suradnika (2017) te standardizirane spektre u programu OPUS u kojem sam i obradila snimljene spektre.

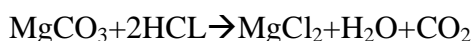
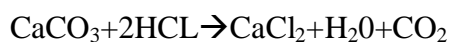
4.4. Analiza sedimenta

Sadržaj karbonatne komponente u uzorcima odredila sam volumetrijskim mjerenjem Scheiblerovim kalcimetrom u laboratoriju na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. U malene plastične posudice odvagala sam 200 – 300 mg uzorka i standard CaCO_3 na analitičkoj vagi. Prije rada sa svojim uzorcima, odredila sam postotak CaCO_3 u standardu CaCO_3 , kako bih provjerila ispravnost instrumenta. Scheiblerov kalcimetar sastoji se od pokretne cijevi označene slovom A i cijevi s ventilom označene slovom B na slici 10. Cijev A služi za izjednačavanje meniskusa tekućine u obje cijevi prilikom rada, a u obje cijevi nalazi se zakiseljena destilirana voda. Od dodatne aparature za izvedbu ove analize uz Scheiblerov kalcimetar nalazi se termometar, barometar, miješalica na kojoj se nalazi Erlenmeyerova tikvica u koju se stavlja uzorak, HCl (1:1) i magnetić.



Slika 10. Scheiblerov kalkimetar s označenom pomičnom cijevi A i graduiranom cijevi B s ventilom. (Fotografija: Dunja Jurina)

Nakon što sam u Erlenmeyerovu tikvicu stavila uzorak, HCl i magnetič, vrh tikvice začepila sam s gumenim čepom te izjednačila meniskuse tekućina u cijevima pomoću pokretne cijevi A i ventila na cijevi B. Zatim sam upalila miješalicu, kiselina se razlila po uzorku i počele su sljedeće reakcije:



Prilikom reakcije dolazi do oslobađanja plina ugljikovog dioksida kao posljedice djelovanja klorovodične kiseline na karbonate u sedimentu. Nastali ugljikov dioksid potiskuje zakiseljenu vodu u cijevi B. Voda je u cijevima zakiseljena sumporovodičnom kiselinom kako bi se spriječilo otapanje ugljikovog dioksida u vodi. Nakon 5 minuta, ugasila sam miješalicu, ponovno iznivelirala meniskus u cijevima i očitala volumen razvijenog CO_2 na skali graduirane cijevi B. Zabilježila sam temperaturu i tlak, te prema sljedećoj formuli odredila postotak CaCO_3 u uzorku:

$$\% \text{CaCO}_3 = (V_{\text{CO}_2} \cdot F \cdot 2.274 \cdot 100) / m_u$$

u kojoj je

V_{CO_2} = volumen razvijenog CO_2 u reakciji

F = težina 1 ml CO_2 pri temperaturi i tlaku provođenja reakcije (iščitava se iz tablice)

2.274 = faktor konverzije

m_u = masa uzorka

Za određivanje minerala prisutnih u sedimentu, odabrala sam po jedan uzorak na svakoj postaji i u pojedinom godišnjem dobu. Uzorke za rendgensku difrakciju pripremila je i snimila dr. sc. Hana Fajković u laboratoriju na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Uređaj koji je korišten je Philips PW3040/60 X'Pert PRO difraktometar. Za stvaranje rendgenskog zračenja, uređaj koristi cijev Cu anode. Uzorci su pripremani na način da su usitnjeni u ahatnom tarioniku do finog praha. Zatim su stavljeni na aluminijski nosač i snimani. Dobivene difrakcijske slike zatim su interpretirane pomoću programa X'pert HighScore Plus.

4.5. Obrada i prikaz podataka

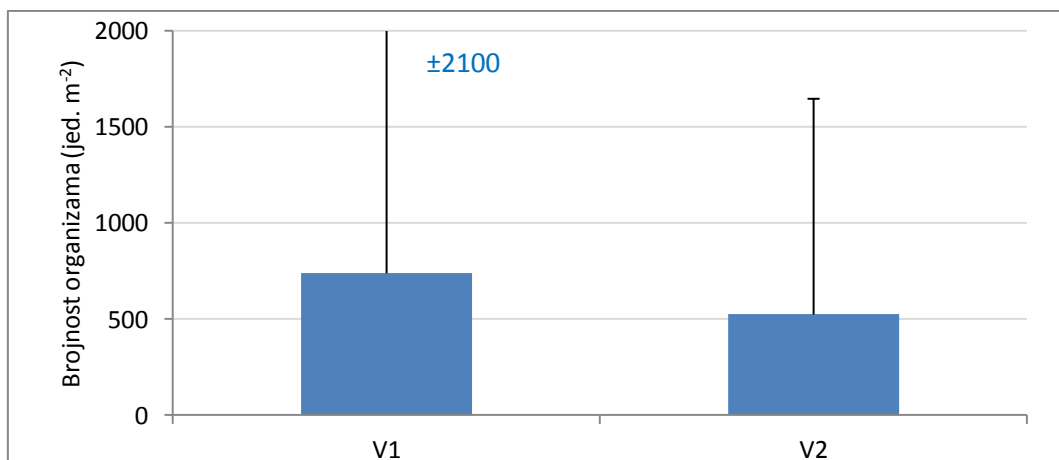
Sve rezultate za uzorke prikupljene na dvije postaje duž potoka Vrapčak na proljeće (travanj, svibanj) i jesen (listopada, studeni, prosinac) 2021.godine obradila sam, statistički analizirala te grafički ili tablično prikazala u računalnim programima Microsoft Office Excel 2016 (Microsoft Corporation, 2016) i Statistica 10 (Statsoft Inc., 2013). Rezultate kvantitativne analize uzoraka makrozoobentosa prikazala sam standardnim statističkim mjerama kao što su srednja vrijednost i standardna devijacija. Od statističkih testova koristila sam neparametrijski Mann-Whitney U test, Kruskal-Wallis test i Spearmanove koeficijente korelacije. Mann-Whitney U test koristila sam kako bih utvrdila statistički značajnu razliku ukupne prosječne brojnosti organizama između postaja i godišnjih doba, te vrijednosti fizikalno-kemijskih parametra na različitim postajama. Kruskal-Wallis test koristila sam za usporedbu razlike u ukupnoj prosječnoj brojnosti organizama između različitih mjeseci uzrokovanja. Spearmanove koeficijente korelacije koristila sam za utvrđivanje korelacije fizikalno-kemijskih parametra i gustoće najzastupljenijih svojiti makroskopskih beskralježnjaka. Koristila sam i PCA (eng. *Principal Component Analysis*), kako bih vizualizirala razlike između postaja s obzirom na mjerene okolišne čimbenike (fizikalno-kemijske parametre vode) te godišnja doba i postaju na kojoj je uzrokovanje provedeno.

5. REZULTATI

5.1. Sastav makrozoobentosa

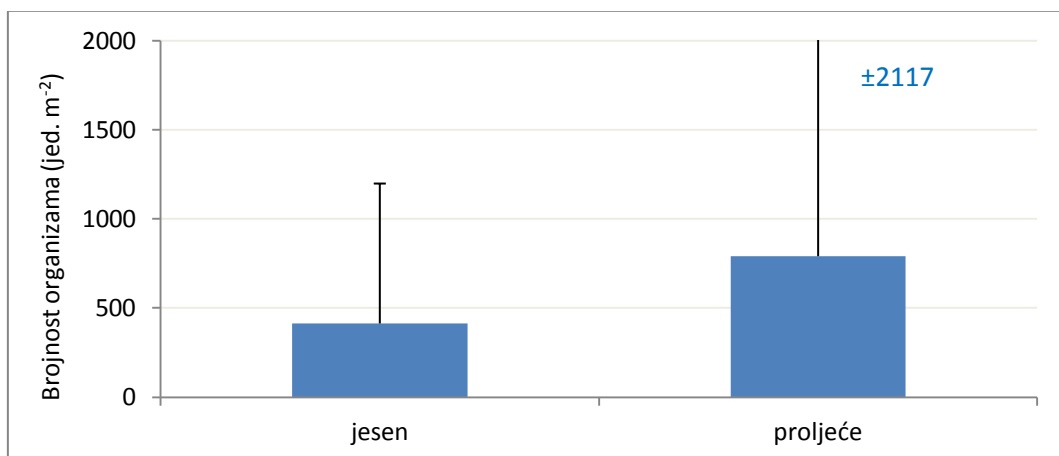
5.1.1. Brojnost organizama u makrozoobentosu

Prosječna brojnost organizama tijekom cijelog razdoblja istraživanja veća je na postaji V1 nego na postaji V2. Na postaji V1 u prosjeku je nađeno 740 (± 2100) jedinki m^{-2} , dok je na postaji V2 nađeno 525 (± 1123) jedinke m^{-2} (Slika 11). Međutim, razlike u prosječnoj brojnosti organizama između dvije postaje nisu statistički značajne (Mann-Whitney U test: $Z=-0,407$, $p=0,684$).



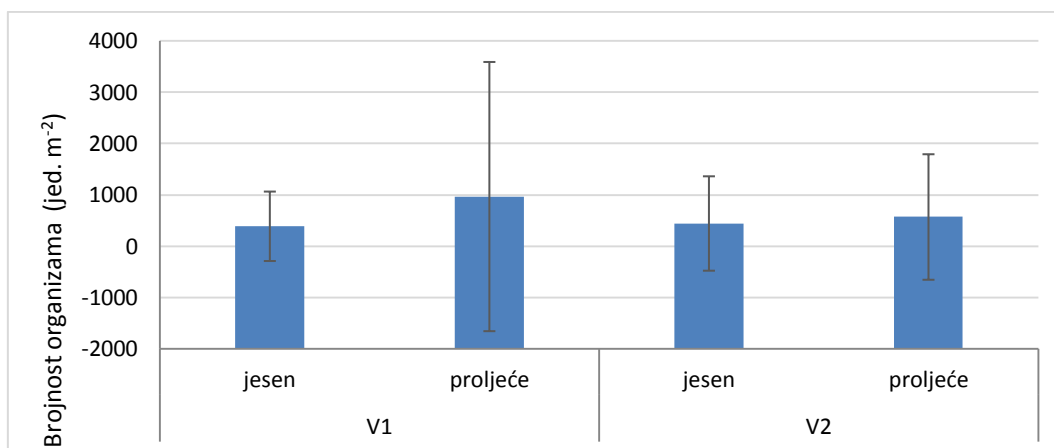
Slika 11. Prosječna brojnost (\pm SD) organizama na postajama V1 i V2 tijekom razdoblja istraživanja.

Na proljeće je u prosjeku, uzimajući u obzir obje postaje, nađeno 790 (± 2118) jedinki m^{-2} , a na jesen gotovo dva puta manje jedinki (Slika 12). Razlika u prosječnoj brojnosti između dva godišnja doba nije statistički značajna (Mann-Whitney U test: $Z=0,155$, $p=0,876$).



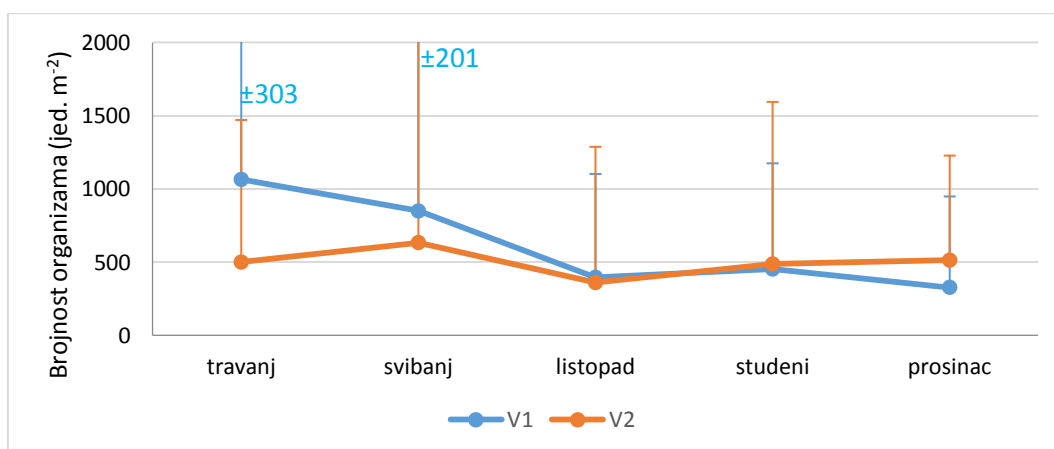
Slika 12. Prosječna brojnost (\pm SD) organizama između dva godišnja doba tijekom razdoblja istraživanja.

Na svakoj postaji, prosječna brojnost organizama veća je u proljeće nego na jesen. Na proljeće je na postaji V1 u prosjeku nađeno 969 (± 2626) jedinki m^{-2} , a na jesen gotovo 2,5 puta manje (Slika 13). Međutim, razlika u prosječnoj brojnosti organizama između dva godišnja doba na postaji V1 nije se pokazala statistički značajnom (Mann-Whitney U test: $Z=-0,163$, $p=0,871$). Na postaji V2, u proljeće je nađena 571 (± 1224) jedinka m^{-2} , dok je na jesen nađeno 444 (± 921) jedinki m^{-2} . Statistički, ni ova razlika nije značajna (Mann-Whitney U test: $Z=0,334$, $p=0,739$).



Slika 13. Razlika u prosječnoj brojnosti makrozoobentosa (\pm SD) između jeseni i proljeća na postajama V1 i V2.

U travnju i svibnju 2021. na postaji V1 u prosjeku je pronađeno više organizama nego u istim mjesecima na postaji V2. Provedbom statističke analize, ta razlika se nije pokazala značajnom (travanj: Mann-Whitney U test: $Z=-0,257$, $p=0,7972$; svibanj: Mann-Whitney U test: $Z=-0,567$, $p=0,5708$). Suprotan trend opažen je u prosincu, odnosno na postaji V2 je nađeno 1,5 puta više organizama nego na postaji V1 (Slika 14). Ova razlika nije statistički značajna (Mann-Whitney U test: $Z=-1,619$, $p=0,1032$).



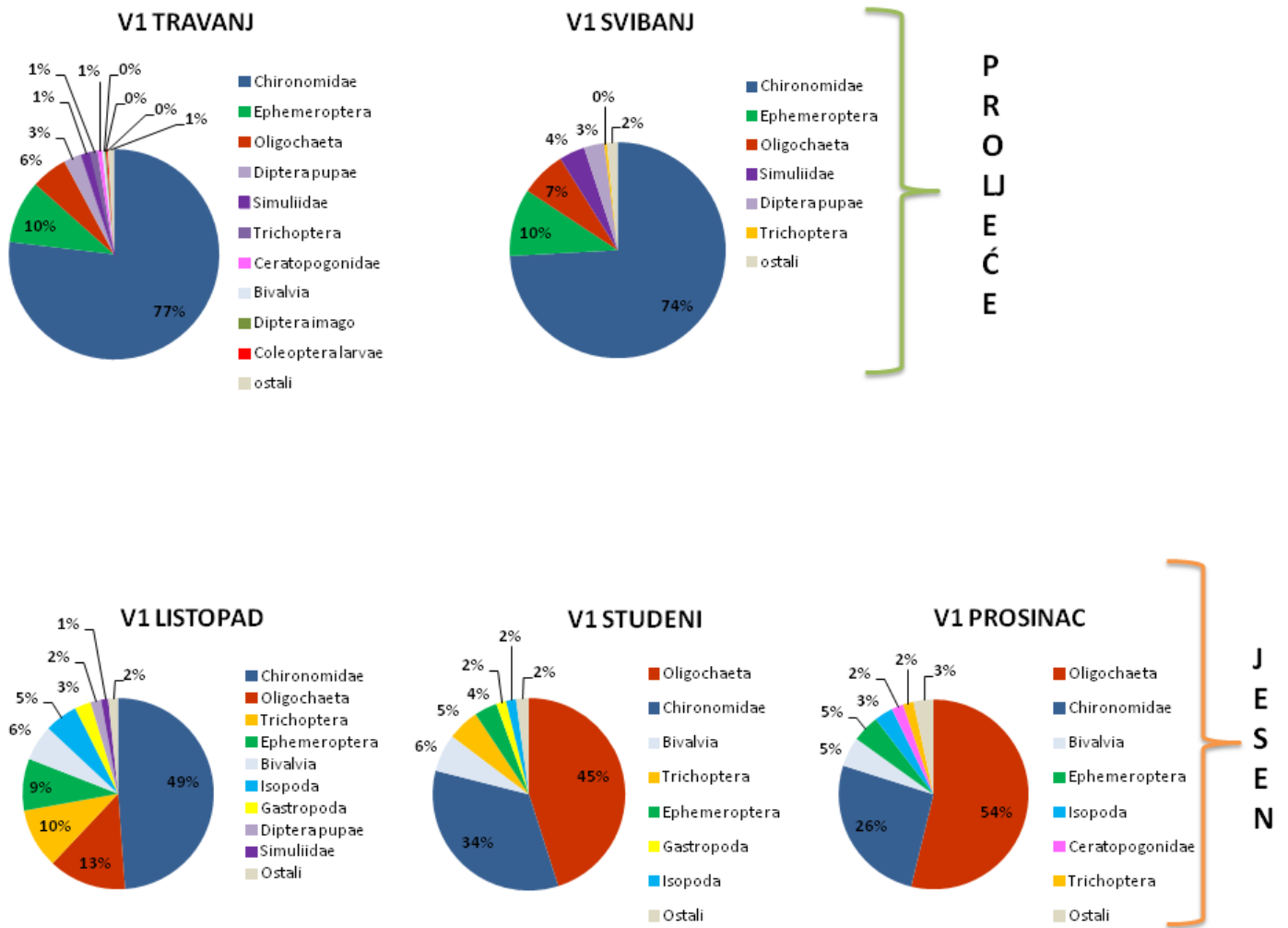
Slika 14. Prosječna brojnost (\pm SD) makrozoobentosa na postajama V1 i V2 u različitim mjesecima uzorkovanja.

U prosjeku, na postaji V1 najviše je organizama opaženo u mjesecu travnju – njih 1065 (± 3035) m^{-2} , a najmanje u prosincu 328 (± 620) m^{-2} . Primjećuje se pad u broju opaženih organizama od travnja do prosinca, uz iznimku mjeseca studenog u kojem je bilo više opaženih organizama nego prethodnog mjeseca. Navedene razlike u broju organizama između mjeseci na postaji V1 nisu statistički značajne (Kruskal-Wallis test: $H(4, N=232) = 0,504$, $p = 0,9731$). Na postaji V2, mjesec s najviše opaženih jedinki, njih 634 (± 1416) m^{-2} , je svibanj, a mjesec u kojem je opaženo najmanje jedinki je listopad u kojem je zabilježeno u prosjeku 360 (± 927) organizama m^{-2} . Provedbom statističke analize, pokazalo se da ne postoji statistički značajna razlika u broju organizama između mjeseci na postaji V2 (Kruskal-Wallis test: $H(4, N=180) = 4,459$, $p = 0,3474$).

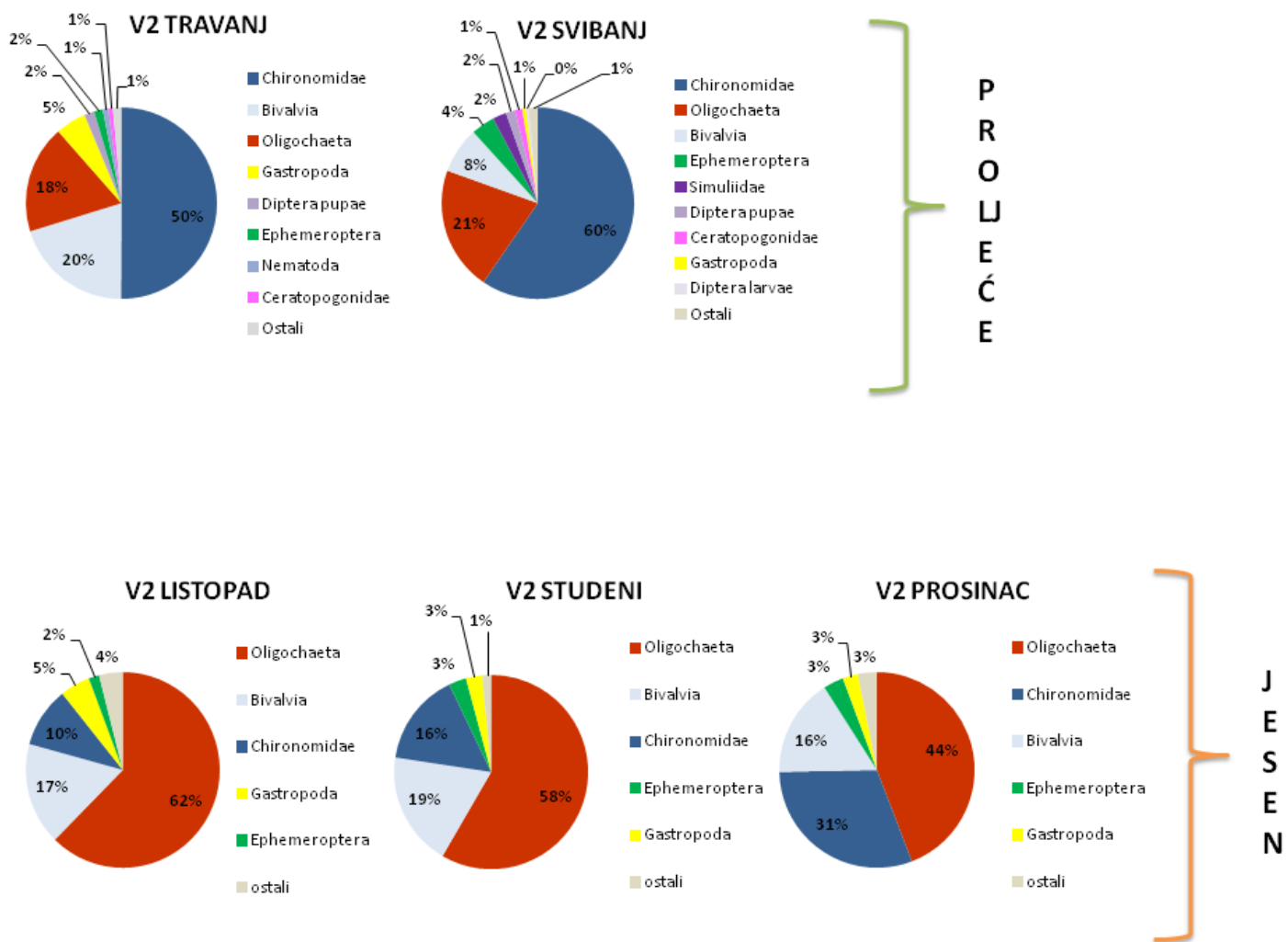
5.1.2. Taksonomski sastav makrozoobentosa

Na slikama 15. i 16. prikazan je sastav makrozoobentosa po postajama u svim mjesecima uzorkovanja. Temeljem zastupljenosti, odabrano je 8 svojti na kojima je provedena detaljnija statistička analiza, kako bi se utvrdilo jesu li razlike u njihovoj brojnosti u različitim godišnjim dobima, postajama i mjesecima statistički značajne. Svojte koje su odabrane su: Chironomidae (trzalci), Oligochaeta (maločetinaši), Bivalvia (školjkaši), Ephemeroptera (vodencvjetovi), Gastropoda (puževi), Isopoda (jednakonošci), Diptera pupae (kukuljice dvokrilaca) i Simuliidae (braničevke).

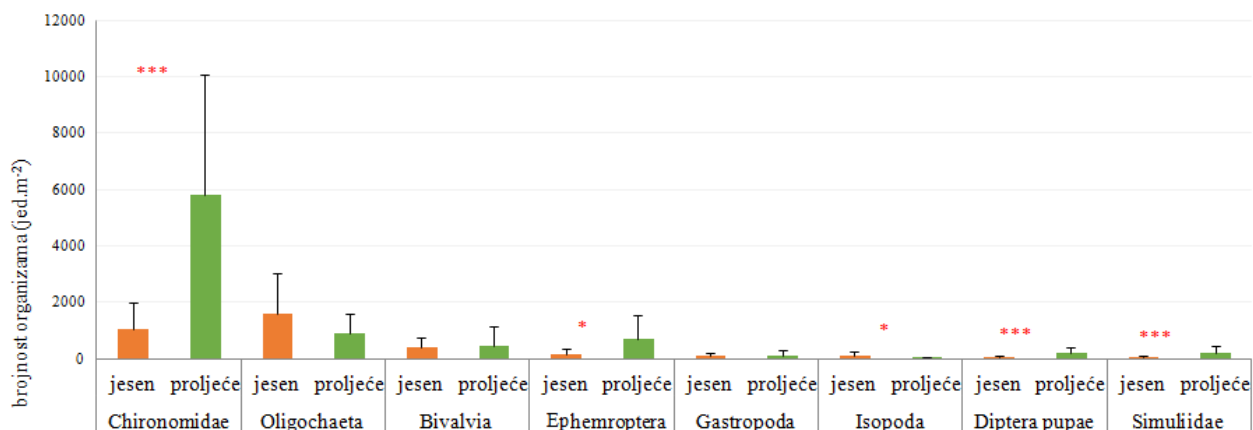
Tijekom cijelog istraživanja, u proljeće je opaženo u prosjeku 5812 (± 955) jedinki m^{-2} porodice Chironomidae, a na jesen 5,5 puta manje (Slika 17). Ova razlika u prosječnoj brojnosti jedinki Chironomidae između godišnjih doba pokazala se statistički značajnom (Prilog I, Slika 17)). Jedinki iz reda Ephemeroptera je na proljeće opaženo 696 (± 843) m^{-2} , a na jesen gotovo 4 puta manje. Ova razlika se pokazala se statistički značajnom (Prilog I, Slika 17). Jedinki Isopoda je na jesen opaženo u prosjeku 131 (± 133) jedinki m^{-2} , a na proljeće 54 (± 25) jedinki m^{-2} i ova razlika u prosječnoj gustoći je statistički značajna (Prilog I, Slika 17). Tijekom cijelog istraživanja, na proljeće je opaženo u prosjeku 4 puta više kukuljica iz reda Diptera (Diptera pupae) nego na jesen. Provedbom statističke analize, razlika u prosječnoj brojnosti kukuljica Diptera između godišnjih doba pokazala se statistički značajnom (Prilog I, Slika 17). Jedinki Simuliidae je značajno više bilo opaženo na proljeće nego na jesen (Prilog I, Slika 17). Skupine Oligochaeta, Bivalvia i Gastropoda nisu pokazale statistički značajnu razliku u prosječnoj brojnosti između proljeća i jeseni (Prilog I, Slika 17).



Slika 15. Sastav makrozoobentosa po mjesecima na postaji V1



Slika 16. Sastav makrozoobentosa po mjesecima na postaji V2



Slika 17. Prosječna brojnost (±SD) najzastupljenijih svojti u dva godišnja doba s dodanim p vrijednostima prema rezultatima Mann-Whitney U testa (*p < 0,05 **p < 0,01 ***p < 0,001)

Tablica 1. Rezultati Kruskal-Wallis testa koji pokazuju statističku značajnost razlika između mjeseci s obzirom na broj jedinki m⁻² najzastupljenijih svojti nađenih u uzorcima.

razred/podrazred/red/pododica	Razdoblje	Rezultati Kruskal-Wallis testa	Razlike među mjesecima
Chironomidae	MJESECI	H (4, N = 42) = 19,830 p = 0,0005	travanj,svibanj>prosinac
Oligochaeta	MJESECI	H (4, N = 42) = 6,496 p = 0,1650	-
Bivalvia	MJESECI	H (4, N = 42) = 3,457 p = 0,4845	-
Ephemeroptera	MJESECI	H (4, N = 42) = 7,037 p = 0,1339	-
Gastropoda	MJESECI	H (4, N = 42) = 5,469 p = 0,2425	-
Isopoda	MJESECI	H (4, N = 42) = 5,995 p = 0,1995	-
Diptera pupae	MJESECI	H (4, N = 42) = 19,887 p = 0,0005	travanj,svibanj>studenj
Simuliidae	MJESECI	H (4, N = 42) = 14,956 p = 0,0048	svibanj>studenj

Statističku značajnost u razlici prosječne brojnosti jedinki po mjesecima pokazale su jedinke iz reda Diptera: porodice Chironomidae i Simuliidae, te kukuljice iz istoimenog reda. Provedbom statističkog Kruskal-Wallis testa pokazalo se da je značajno više jedinki

Chironomidae bilo opaženo u travnju i svibnju, nego u prosincu. Kukuljica iz reda Diptera je bilo značajno više u proljetnim mjesecima (travanj i svibanj) nego u studenom, dok se brojnost Simuliidae statistički značajno razlikuje između svibnja i studenog. U svibnju je opaženo značajno više jedinki iz porodice Simuliidae nego u studenom (Tablica 1).

Tijekom cijelog istraživanja, na postaji V1 nađeno je u prosjeku značajno više jedinki porodice Chironomidae nego na postaji V2 (Tablica 2). Jedinke iz porodice Chironomidae su najzastupljenija vrsta u svibnju i travnju na obje postaje (Slika 5 i 6) Na postaji V1 ih je u navedenim mjesecima opaženo više, sa zastupljenošću od oko 70%, nego na postaji V2 (50 – 60%). Ta razlika je dokazana statistički značajnom (Tablica 2). Razlika u prosječnoj brojnosti jedinki Chironomidae između postaja V1 i V2 u jesenskim mjesecima, također se pokazala statistički značajnom, na postaji V1 je bilo značajno više jedinki ove skupine (Tablica 2).

Značajne razlike u prosječnoj brojnosti između postaja tijekom cijelog razdoblja istraživanja i na proljeće uočene su za jedinke iz razreda Bivalvia i Gastropoda. Tijekom cijelog razdoblja istraživanja i na proljeće, na postaji V2 je zabilježeno značajno više jedinki iz spomenutih razreda nego na postaji V1. Razlika u brojnosti jedinki Bivalvia i Gastropoda na postajama V1 i V2 tijekom jeseni nije dokazana statistički značajnom (Tablica 2).

Tijekom cijelog razdoblja istraživanja, na postaji V1 opaženo je značajno više jedinki Ephemeroptera i kukuljica iz reda Diptera nego na postaji V2. Ista situacija je bila i tijekom proljeća, dok tijekom jeseni nije opažena statistički značajna razlika u broju jedinki Ephemeroptera i kukuljica iz reda Diptera između postaja (Tablica 2). Isopoda je bilo značajno više na postaji V1 nego na postaji V2 tijekom cijelog istraživanja. Na proljeće nije opažena statistički značajna razlika u njihovom broju između postaja, no na jesen je opaženo značajno više jedinki Isopoda na postaji V1 nego na postaji V2 (Tablica 2).

Brojnost jedinki porodice Simuliidae bila je značajno viša na postaji V1 nego na postaji V2 tijekom cijelog razdoblja istraživanja, i tijekom proljeća i tijekom jeseni (Tablica 2). Nasuprot, brojnost jedinki skupine Oligochaeta se nije značajno razlikovala između postaja – niti tijekom cijelog razdoblja istraživanja, niti tijekom zasebnih godišnjih doba (proljeća i jeseni) (Tablica 2).

Tablica 2. Rezultati Mann-Whitney U testa koji pokazuju statističku značajnost razlika između postaja V1 i V2 tijekom cijelog razdoblja istraživanja, na proljeće i na jesen, s obzirom na broj jedinki (jed. m⁻²) najzastupljenijih svojiti nađenih u uzorcima bentosa (*p < 0,05 **p < 0,01 ***p < 0,001; n.s označava da razlike nisu statistički značajne)

razred/podrazred/red/porodica	Razdoblje	Z	p	V1 vs. V2
Chironomidae	cijelo razdoblje istraživanja	3,019	**	V1>V2
	Proljeće	3,435	***	V1>V2
	Jesen	2,562	*	V1>V2
Oligochaeta	cijelo razdoblje istraživanja	-0,654	n.s	-
	Proljeće	-1,184	n.s	-
	Jesen	0,177	n.s	-
Bivalvia	cijelo razdoblje istraživanja	-3,883	***	V1<V2
	Proljeće	-3,861	***	V1<V2
	Jesen	-1,459	n.s	-
Ephemeroptera	cijelo razdoblje istraživanja	3,868	***	V1>V2
	Proljeće	3,670	***	V1>V2
	Jesen	1,596	n.s	-
Gastropoda	cijelo razdoblje istraživanja	-2,469	*	V1<V2
	Proljeće	-2,566	*	V1<V2
	Jesen	-0,847	n.s	-
Isopoda	cijelo razdoblje istraživanja	3,401	***	V1>V2
	Proljeće	1,025	n.s	-
	Jesen	3,656	***	V1>V2
Diptera pupae	cijelo razdoblje istraživanja	2,258	*	V1>V2
	Proljeće	3,268	**	V1>V2
	Jesen	0,530	n.s	-
Simuliidae	cijelo razdoblje istraživanja	2,894	**	V1>V2
	Proljeće	2,591	**	V1>V2
	Jesen	2,467	*	V1>V2

5.2. Fizikalno-kemijski parametri vode

Iz Tablice 3. vidljivo je da se između postaje V1 i V2 vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara statistički značajno ne razlikuju. Na obje postaje, tijekom cijelog istraživanja, srednje vrijednosti svih fizikalno-kemijskih parametara su podjednake.

Tablica 3. Srednje vrijednosti (±SD) fizikalno kemijskih parametara mjerenih tijekom cijelog razdoblja istraživanja na postajama V1 i V2 s rezultatima Mann-Whitney U testa, koji prikazuju statistički značajnu razliku između postaja V1 i V2. (n.s. ukazuje da opažene razlike nisu statistički značajne); SV – srednja vrijednost, STDEV – standardna devijacija; M-W U test – Mann Whitney U test.

	V1		V2		Rezultati M-W U testa
	SV	STDEV.	SV	STDEV.	
t _{vode} (°C)	13,43	5,99	11,97	6,44	n.s.
O ₂ (%)	128	16	127	18	n.s.
O ₂ (mg L ⁻¹)	13,45	1,95	13,60	1,03	n.s.
pH	8,26	0,38	8,78	0,77	n.s.
Kond (μS cm ⁻¹)	551,7	80,7	550,6	85,3	n.s.

Nastavak Tablice 3.

Alk (mg CaCO₃ L⁻¹)	92,9	47,2	94,3	50,6	n.s.
UTV (mg CaCO₃ L⁻¹)	23,9	9,5	25,7	9,5	n.s.
KPK_{KMnO4} (mg O₂ L⁻¹)	1,94	0,69	2,03	0,71	n.s.
TDS (mg L⁻¹)	374,9	55,7	375,6	56,7	n.s.
N-NO₂⁻ (mg L⁻¹)	0,056	0,021	0,061	0,028	n.s.
N-NO₃⁻ (mg L⁻¹)	0,998	0,523	1,072	0,704	n.s.
P-PO₄³⁻ (mg L⁻¹)	0,011	0,003	0,011	0,004	n.s.
v (m s⁻¹)	0,25	0,20	0,20	0,13	n.s.
dubina (cm)	10,7	5,0	11,5	4,6	n.s.

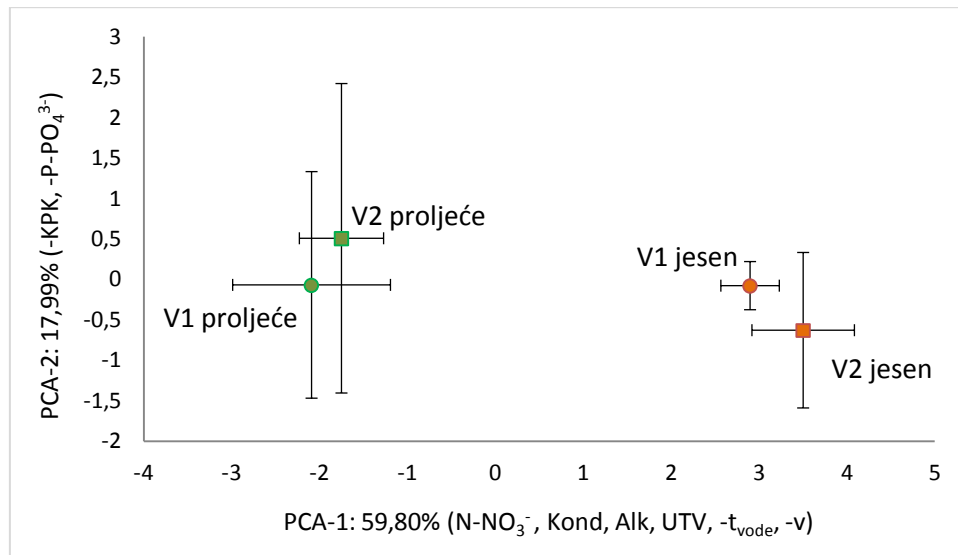
Iz tablice 4. vidljivo je da se između godišnjih doba (proljeća i jeseni) statistički značajno razlikuju sljedeći fizikalno-kemijski parametri: temperatura vode, koncentracija otopljenog kisika, konduktivitet, alkalinitet, ukupna tvrdoća voda, ukupna otopljena kruta tvar, koncentracija nitrita i nitrata, dubina vodenog stupca i brzina strujanja. Temperatura vode je viša na proljeće, zajedno s dubinom vodenog stupca i brzinom strujanja vode. Ostali parametri koji su pokazali statistički značajnu razliku, obzirom na godišnje doba, višu su u jesen nego na proljeće. Fizikalno-kemijski parametri – zasićenost vode kisikom, kemijska potrošnja kisika, pH i koncentracija orto-fosfata nisu pokazali statistički značajnu razliku s obzirom na godišnje doba uzorkovanja (Tablica 4).

Tablica 4. Srednje vrijednosti (\pm SD) fizikalno kemijskih parametara mjerenih tijekom cijelog razdoblja istraživanja na postajama V1 i V2 s p-vrijednostima prema provedenom Mann-Whitney U testu, koje prikazuju statistički značajnu razliku između proljeća i jeseni (crveno označene p-vrijednosti označavaju statistički značajnu razliku među postajama, dok simbol n.s. ukazuje da opažene razlike nisu statistički značajne). Plavo obojeni fizikalno-kemijski parametri nemaju potvrđene statistički značajne razlike među postajama, dok crveno obojeni parametri imaju potvrđene statistički značajne razlike među postajama V1 i V2 (*p < 0,05 **p < 0,01 ***p < 0,001); SV – srednja vrijednost, STDEV – standardna devijacija.

	proljeće		jesen		p
	SV	STDEV.	SV	STDEV.	
$t_{\text{vode}} (^{\circ}\text{C})$	16,83	4,04	7,20	2,81	**
O_2 (%)	133	19	121	13	n.s.
O_2 (mg L^{-1})	12,68	1,30	14,65	0,90	*
pH	8,31	0,71	8,80	0,45	n.s.
Kond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	487,4	26,7	636,2	19,2	**
Alk ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	55,63	5,0	144,17	18,6	**
UTV ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	17,8	3,7	34,1	4,1	**
KPK _{KMnO4} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	2,13	0,84	1,80	0,35	n.s.
TDS (mg L^{-1})	332,3	18,8	432,5	13,9	**
N-NO_2^- (mg L^{-1})	0,041	0,013	0,082	0,010	**
N-NO_3^- (mg L^{-1})	0,574	0,155	1,651	0,311	**
P-PO_4^{3-} (mg L^{-1})	0,010	0,004	0,012	0,004	n.s.
v (m s^{-1})	0,334	0,120	0,072	0,031	**
dubina (cm)	14,6	2,3	6,4	1,3	**

PCA dijagram prikazan na slici 18 prikazuje polarizaciju postaja V1 i V2 s obzirom na godišnje doba. Na ovu polarizaciju najviše su utjecali fizikalno-kemijski parametri izdvojeni duž osi PCA-1 (koncentracija nitrata, konduktivitet, alkalinitet, ukupna tvrdoća vode, temperatura vode i brzina strujanja vode). Parametri izdvojeni duž osi PCA-2 (kemijska potrošnja kisika i koncentracija orto-fosfata) imali su manji utjecaj na opažene sezonske razlike. Prva komponenta PCA dijagrama (os PCA-1) objašnjava 59,80 % varijacije između postaja s obzirom na razdoblje uzrokovanja, a druga komponenta (os PCA-2) objašnjava 17,99 % varijacije. Os PCA-1 podjednako korelira sa svim parametrima navedenim duž te osi ($R_{\text{N-NO}_3^-} = 0,96$, $R_{\text{Kond}} = 0,95$, $R_{\text{Alk}} = 0,94$, $R_{\text{UTV}} = 0,93$, $R_{t_{\text{vode}}} = -0,91$ i $R_v = -0,91$), dok os PCA-2 korelira više s kemijskom potrošnjom kisika ($R = 0,83$), nego s orto-fosfatima ($R = 0,69$). Na jesen je na postajama V1 i V2 zabilježena niža temperatura vode i brzina strujanja vode, a viši

konduktivitet, alkalinitet, koncentracija nitrata i ukupna tvrdoća vode nego na postajama V1 i V2 na proljeće. Varijabilnosti fizikalno-kemijskih parametara koji se nalaze na osi PCA-2 bile su veće od varijabilnosti parametara na osi PCA-1. Na proljeće su na obje postaje te varijabilnosti parametara na osi PCA-2 izraženije nego na jesen (Slika 18).



Slika 18. PCA dijagram dobiven analizom fizikalno-kemijskih parametara. U zagradama duž osi (x-osi tj. PCA-1 i y-osi tj. PCA-2) su poredani čimbenici koji su najznačajnije utjecali na razdvajanje postaja unutar dijagrama. Minus ispred čimbenika označava da se njegova vrijednost duž osi smanjuje. Objašnjenja kratica pojedinih fizikalno-kemijskih parametara su dostupne u poglavlju Materijali i metode. *Error bars* (linije pogrešnice) označavaju varijabilnost fizikalno-kemijskih parametara izdvojenih duž osi među datumima uzorkovanja.

Za utvrđivanje korelacije i utjecaja fizikalno-kemijskih parametara na 8 najzastupljenijih svojiti makrozoobentosa korišteni su Spearman-ovi koeficijenti korelacije. Koeficijenti statistički značajnih vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara za pojedinu svojitu prikazani su u Tablici 5.

Najviše statistički značajnih korelacija za sve ili gotovo sve mjere fizikalno-kemijske parametre uočeno je za jedinke iz skupina Chironomidae, Diptera pupae i Simuliidae. Navedene svojite pokazuju negativnu korelaciju s koncentracijom otopljenog kisika, pH, konduktivitetom, ukupnom otopljenom tvari, alkalitetom, ukupnom tvrdoćom vode i koncentracijom nitrita i nitrata. Odnosno, broj tih jedinki bio je viši kada su navedeni fizikalno-kemijski parametri imali niže vrijednosti. Brojnost jedinki Chironomidae i kukuljica Diptera pokazuje pozitivnu korelaciju s temperaturom vode i koncentracijom orto-fosfata, a brojnost jedinki Simuliidae, uz već navedene parametre, pozitivno je korelirana i sa zasićenjem kisika i kemijskom potrošnjom kisika. Brojnost Gastropoda i Isopoda pozitivno je korelirana s koncentracijom otopljenog kisika, odnosno opaženo je više jedinki spomenutih

vrsta kada je bilo više otopljenog kisika. Brojnost Oligochaeta je pokazala pozitivnu korelaciju s koncentracijom nitrita, a negativnu s koncentracijom orto-fosfata. Brojnost Bivalvia pozitivno korelira s vrijednostima pH i konduktivitetom, te ukupnom otopljenom tvari. Međutim, pad zastupljenosti u uzorcima zabilježen je kada je temperatura vode bila niža. Brojnost jedinki iz reda Ephemeroptera pozitivno korelira samo s temperaturom vode. Negativna korelacija je zabilježena s koncentracijom otopljenog kisika, konduktivitetom, ukupnom otopljenom tvari, alkalitetom i koncentracijom nitrata (Tablica 5).

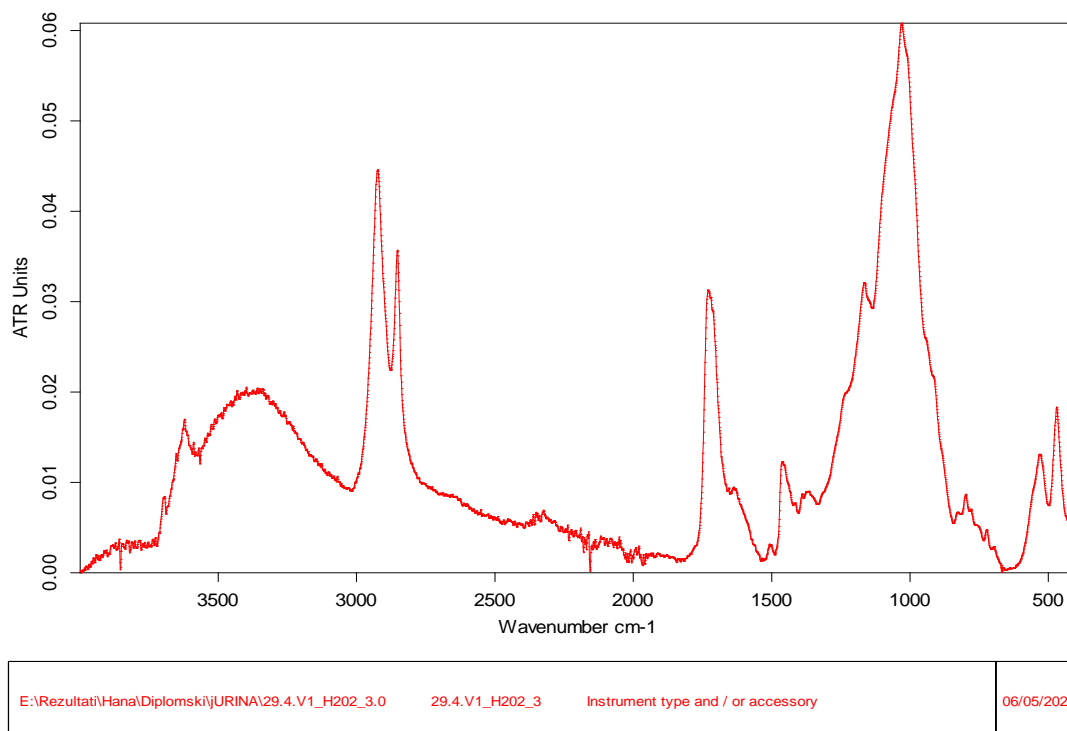
Tablica 5. Spearman-ovi koeficijenti korelacije fizikalno-kemijskih parametara s brojnošću osam najzastupljenijih svojiti makroskopskih beskralježnjaka. Navedeni su samo koeficijenti koji su statistički značajni ($p < 0,05$)

		razred/podrazred/red/porodica							
		Chironomidae	Oligochaeta	Bivalvia	Ephemeroptera	Gastropoda	Isopoda	Diptera pupae	Simuliidae
FIZIKALNO-KEMIJSKI PARAMETRI	t_{vode} (°C)	0,52		-0,32	0,33			0,57	0,58
	O_2 (mg L ⁻¹)	-0,59			-0,33	0,31	0,33	-0,56	-0,45
	O_2 (%)								0,32
	pH	-0,31		0,34				-0,43	-0,53
	Kond (μS cm ⁻¹)	-0,61		0,32	-0,35			-0,64	-0,60
	TDS (mgL ⁻¹)	-0,61		0,32	-0,35			-0,64	-0,60
	KPK _{KMnO4} (mg O ₂ L ⁻¹)								0,40
	Alk (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	-0,62			-0,39			-0,60	-0,50
	UTV (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	-0,61						-0,58	-0,53
	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	-0,60	0,36					-0,54	-0,36
	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	-0,60			-0,37			-0,61	-0,60
	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,41	-0,33					0,47	0,31

5.3. Sastav mikroplastike

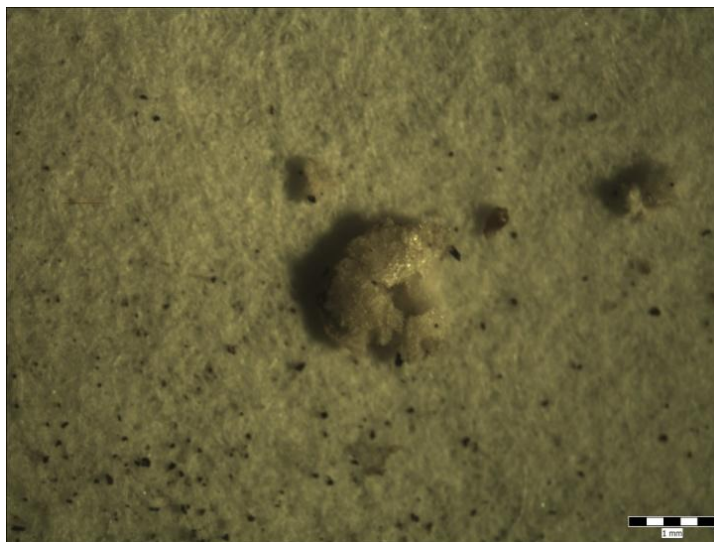
Na FTIR-u je snimljeno sveukupno 76 čestica; 51 čestica iz skupine uzoraka koji su tretiranim vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom prije dodavanja otopine SPT-a, 20 čestica iz skupine uzoraka u koje se dodala samo otopina SPT-a i 3 čestica koje su se vizualno mogle izdvojiti pod sumnjom na plastiku te 2 komada makroplastike (blister tableta i komad gume) prije tretiranja uzoraka kemikalijama. Prilikom obrade snimljenih spektara nije došlo do potpunih poklapanja vrpca snimljenih čestica s vrpčama koje predstavljaju plastiku. No, 15 snimljenih čestica mikroplastike i 2 komada makroplastike su pokazala dobra preklapanje s vrpčama plastike iz literature (Prilog II). Od tih 15 čestica mikroplastike, 13 čestica je iz skupine uzoraka tretiranih vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom prije dodavanja otopine SPT-a, jedna čestica iz skupine uzoraka u koje se dodavala samo otopina SPT-a bez prethodnog tretiranja s vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom i jedna čestice iz uzoraka koji nisu tretirani kemikalijama. Od čestica koje su snimljene na FTIR-u njih 70 (92,11 %) je definirano kao fragmenti, a 6 (7,89 %) kao vlakna.

U Prilogu II. prikazane su vrpce polimera plastike koji su pokazali najveća preklapanja s vrpčama spektara iz literature koja je također navedena u tablici. Najčešći polimer u ovom istraživanju pokazao se etilen-vinil acetat (EVA), koji je identificiran 9 puta (Prilog II, Slika 19).



Slika 19. Reprezentativni spektar čestice identificirane kao polimer etilen-vinil acetat.

Čestica iz uzorka 1.12.V1_H₂O₂ je nepravilnog okruglog oblika, vizualno i pod spatulom podsjeća na teksturu kuglice stiropora (Slika 20). Čestica iz uzorka 19.11.V2_H₂O₂, nepravilnog je oblika, prozirna te je pod spatulom tvrda (Slika 21). FTIR spektri obiju opisanih čestica pokazali su dobra poklapanja vrpca s vrpcoma polistirena (Prilog II).



Slika 20. Čestica mikroplastike identificirana kao polistiren (uzorak: 1.12. V1_H₂O₂) (Fotografija: Dunja Jurina).



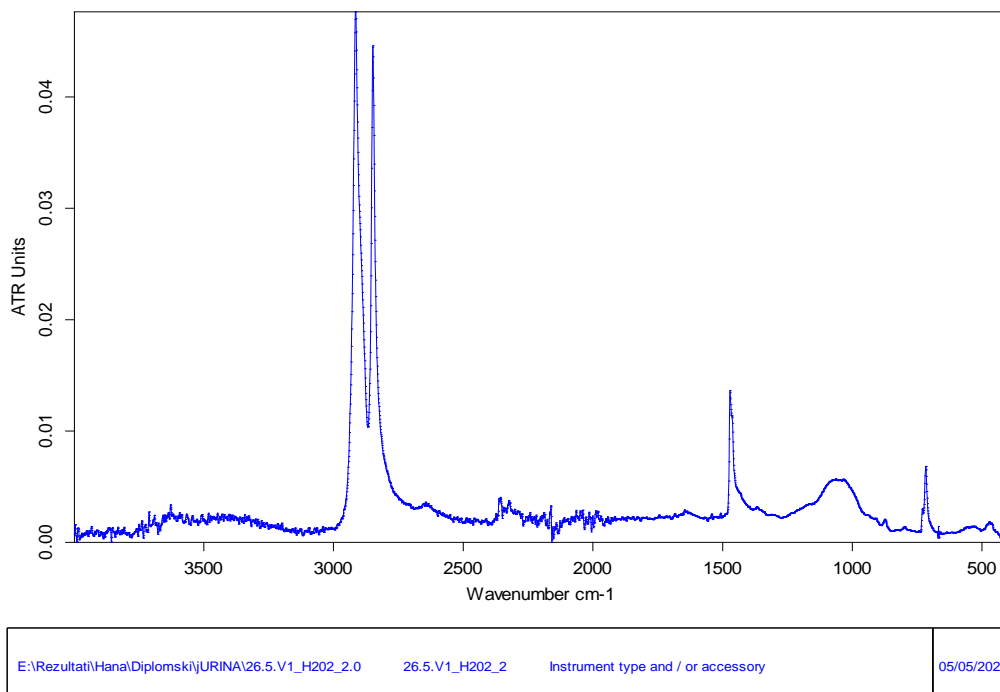
Slika 21. . Čestica mikroplastike identificirana kao polistiren (uzorak: 19.11. V2_H₂O₂) (Fotografija: Dunja Jurina)..

Čestica iz uzorka 1.12.V1_H₂O₂_1 nepravilnog je oblika, bijele boje te se na njoj mogu primijetiti rezovi. Vizualno se već može reći da se radi o plastici te je pod dodirnom spatule tvrda (Slika 22). FTIR spektar ove čestice pokazao je dobro poklapanje s vrpcoma polimetil metakrilata (Prilog II).



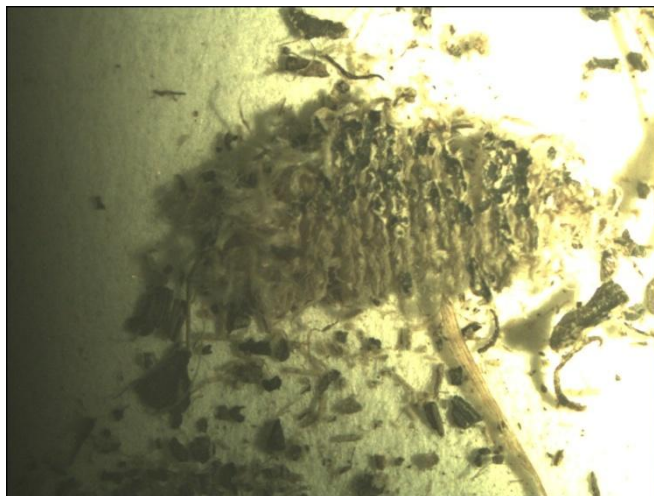
Slika 22. Čestica mikroplastike identificirana kao polimetil metakrilat (uzorak: 1.12. V1_H₂O₂_1) (Fotografija: Dunja Jurina).

Čestica iz uzorka 26.5.V1_H₂O₂_2 je u obliku debljeg vlakna i prozirna, a čestica iz uzorka 15.4.V2_netretirani nepravilnog oblika s rupama, također je prozirna. FTIR spektri prethodno opisanih čestica pokazali su dobro preklapanje vrpca s polietilenom visoke gustoće (HDPE) (Prilog II, Slika 23).



Slika 23. Reprezentativan spektar čestice identificirane kao polietilen visoke gustoće.

Čestica izolirana iz uzorka 11.5.V1 se već pod lupom mogla identificirati kao neka vrsta tkanine te je pretraživanjem literature najviše sličnosti s dobivenim vrpčama, nakon analize na FTIR-u, pokazala s poliesterskom tkaninom tretiranom nanočesticama (Prilog II, Slika 24).



Slika 24. Čestica mikroplastike identificirana kao poliesterska tkanina tretirana nanočesticama. (Fotografija: Dunja Jurina).

Makroplastika koja se i bez lupe mogla izdvojiti iz uzoraka su crni komad materijala nalik gumi i dio pakiranja tableta (Slika 25 i Slika 26). Vrpce dobivene pomoću FTIR-a pokazale su da se komad nalik gumi najviše podudara s vrpčama silikonske gume (Prilog II). Spektar dobiven snimanjem unutarnjeg dijela plastike u kojem se inače nalazi tableta pokazao je najviše sličnosti s polimerom plastike polivinil-kloridom (Prilog II).



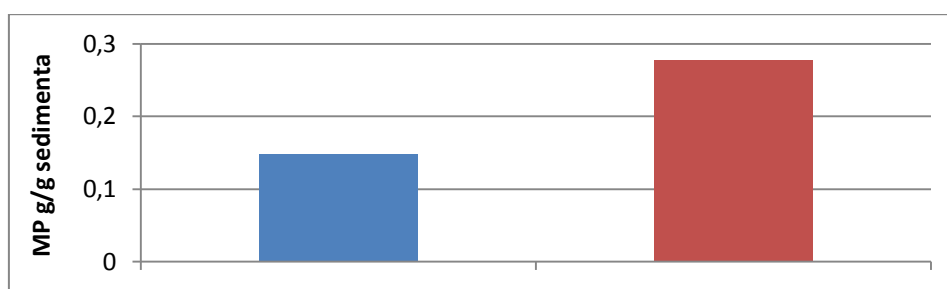
Slika 25. Dio pakiranja tableta u uzorku 27.10.V1. (Fotografija: Dunja Jurina).



Slika 26. Komadić nalik gumi u uzorku 29.4.V2. (Fotografija: Dunja Jurina)

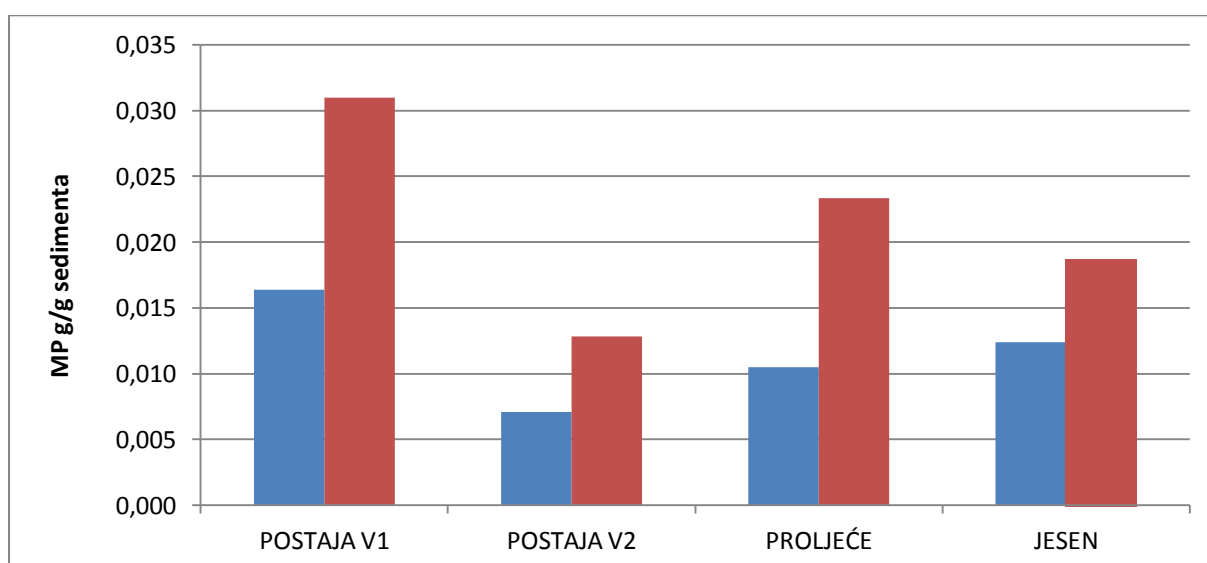
Na postaji V1 sveukupno je identificirano 9 čestica mikroplastike i jedna čestice makroplastike (blister tableta), a na postaji V2 identificirano je 6 čestica mikroplastike i jedna čestica makroplastike (silikonska guma). Iz uzoraka sakupljenih na proljeće izolirano i identificirano je 7 čestica mikroplastike i jedan komad makroplastike, a iz uzoraka sakupljenih na jesen izolirano i identificirano 8 čestica mikroplastike i jedan komad makroplastike.

Na slici 27 prikazan je usporedni prikaz srednjih vrijednosti mase mikroplastike (MP) izdvojene različitim pripremanama uzoraka.



Slika 27. Prikaz razlike srednjih vrijednosti mase mikroplastike (MP) dobivene iz skupine uzoraka tretiranih vodikovim peroksidom, klorovodičnom kiselinom i otopinom SPT-a (uklonjena organska tvar i karbonatna komponenta) (plavo) i iz skupine uzoraka u koje je dodavana samo otopina SPT-a (nije uklonjena organska tvar i karbonatna komponenta) (crveno)

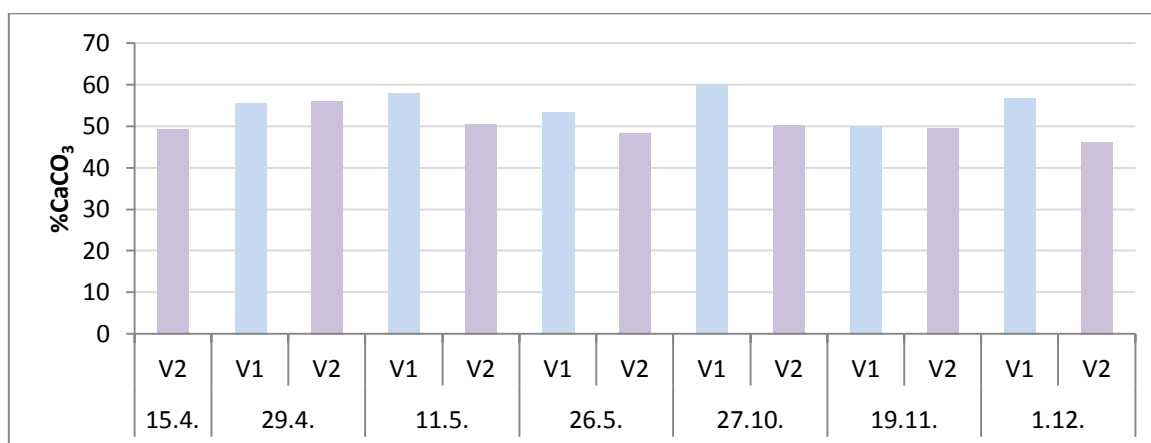
Na slici 28 prikazane su srednje vrijednosti mase mikroplastike (MP) po postajama i godišnjim dobima, izdvojene različitim pripremanama uzoraka.



Slika 28. Srednje vrijednosti mase MP po postaji i godišnjem dobu dobivena iz skupine uzoraka tretiranih vodikovim peroksidom, klorovodičnom kiselinom i otopinom SPT-a (uklonjena organska tvar i karbonatna komponenta) (plavo) i iz skupine uzoraka u koje je dodavana samo otopina SPT-a (nije uklonjena organska tvar i karbonatna komponenta) (crveno)

5.4. Udio karbonatne komponente u sedimentu potoka Vrapčak

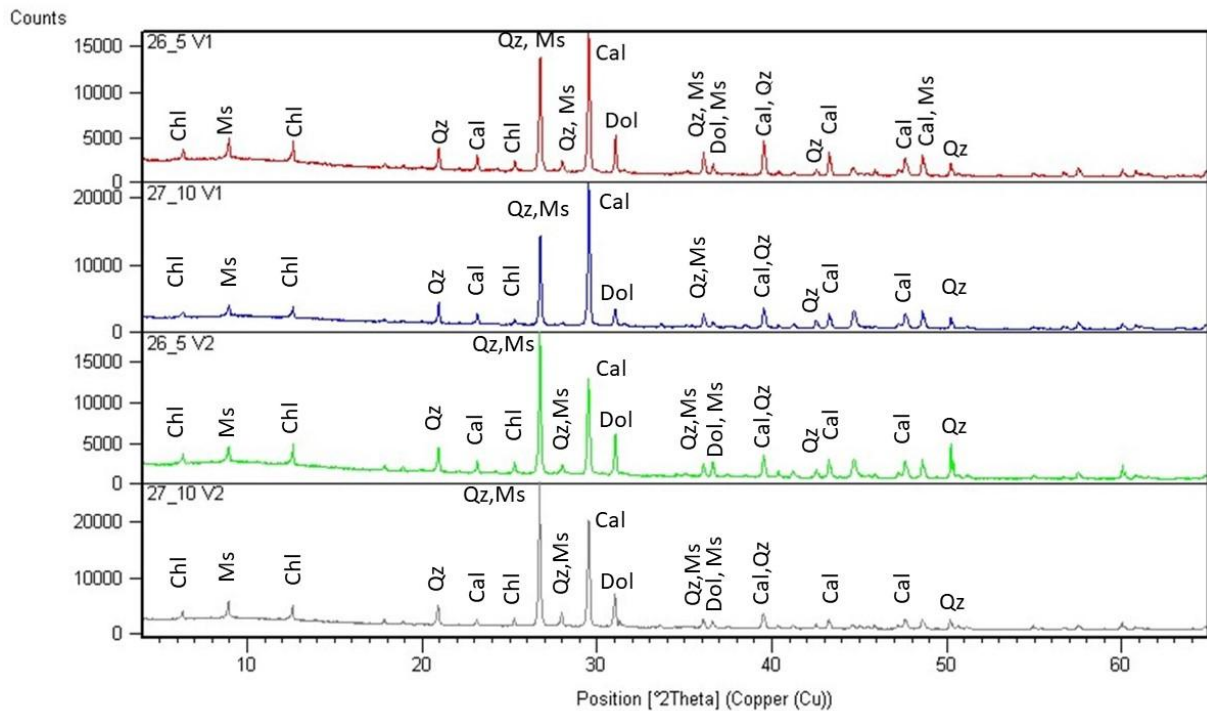
Rezultati analize udjela karbonatne komponente u sedimentu potoka Vrapčak na dvije postaje i tijekom dva godišnja doba (proljeće, jesen) ne pokazuju velike varijacije u rasponu vrijednosti. Iz Slike 29 vidljivo je da je udio karbonatne komponente veći na postaji V1 nego na postaji V2. Prosječna vrijednost udjela karbonatne komponente na postaji V1 je 55,60 ($\pm 0,034$) % a na postaji V2 49,96 ($\pm 0,032$) % (Prilog V). Vrijednosti udjela karbonatne komponente se tijekom u različitim godišnjim dobima u prosjeku razlikuju za svega 1%, na proljeće je u prosjeku udio karbonatne komponente u sedimentu bio 52,02 ($\pm 0,036$) % ,a na jesen 53,02 ($\pm 0,051$) % (Prilog V). Najveća vrijednost izmjerena je u uzorku uzrokovanom 27.10.2021. na postaji V1 (59,94 ($\pm 0,001$) %), a najmanja u uzorku uzrokovanom 1.12.2021. na postaji V2 (45,96 ($\pm 0,020$) %) (Prilog V)



Slika 29. Udio karbonatne komponente (% CaCO₃) u sedimentu potoka Vrapčak po datumima i postajama.

5.5. Mineralni sastav u sedimentu potoka Vrapčak

Uzorci koji su snimljeni na rendgenu (26.5. V1, 26.5. V2, 27.10. V1 i 27.10. V2) nisu pokazali razlike u mineralnom sastavu. Odnosno, ne postoji razlika između određenih minerala niti između postaja V1 i V2 niti između različitih godišnjih doba (proljeće, jesen). Rezultati fazne analize ukazuju na to da sedimenti uzoraka sadrže kalcit, dolomit, muskovit, kvarc i klorit (Prilog VI, Slika 30).



Slika 30. Rendgenogrami prahova uzoraka 26.5 V1, 27.10.V1, 26.5. V2 i 27.10. V2 (Cal-kalcit, Chl-klorit, Dol-dolomit, Ms-muskovit, Qz- kvarc)

6. Rasprava

6.1. Brojnost makrozoobentosa

Tijekom cijelog istraživanja, ukupna gustoća makrozoobentosa pokazala se većom na postaji V1 nego na postaji V2. Moguće objašnjenje ovog rezultata bi mogla biti pozicija postaja na kojima se provelo uzorkovanje. Postaja V1, na kojoj je zabilježeno više jedinki, nalazi se u uz šetnicu uz koju se nalazi drvenasta vegetacija, dok je postaja V2 podno velike prometnice (Zagrebačka avenija). Iako se velika gustoća prometa obično povezuje s onečišćenjem zraka, novija istraživanja povezuju gustoću prometa i s onečišćenjem vodenih tijela u neposrednoj blizini (Markiewicz i sur., 2017; Järllskog i sur., 2020; Awonaike i sur., 2022). Od onečišćivača u urbanim potocima koji se mogu povezati s prometom, kao njihovim izvorom, opaženi su hlapljivi organski spojevi, teški metali, organske kemikalije koje se koriste u proizvodnji guma, tekućine koje isure iz automobila zbog lošeg održavanja (ulje, maziva, antifriz itd.) te kemijski spojevi koji se mogu povezati s posipanjem ceste solju u zimskim mjesecima (Paul i Meyer, 2001; Hwang i sur., 2016; Müller i sur., 2020; Xuan i sur., 2021). Najčešće ti onečišćivači u urbane potoke dopijevaju otjecanjem oborinske vode s prometnica (Hwang i sur., 2016; Awonaike i sur., 2022). U istraživanju Tiana i suradnika (2021) zabilježeno je da kemikalija (6PPD) koja se koristi kao antioksidans u proizvodnji guma povećava smrtnost lososa (*Oncorhynchus kisutch*) tijekom njegove migracije u urbane potoke u sezoni parenja. U potocima s visokim koncentracijama teških metala zabilježena je smanjena brojnost i raznolikost makrobekralješnjaka, pogotovo svojti vodencvijetova, obalčara i tulara (Hickey i Clements, 2009; Kladarić i sur., 2020).

Na brojnost makrozoobentosa mogu utjecati i sezonske promjene u uvjetima okoliša i sastavu životnih zajednica (Heckman, 2017; Chuzhekova, 2014). U ovom istraživanju, usporedbom dviju godišnjih doba, u proljeće je opaženo više jedinki u makrozoobentosu, kako sveukupno, tako i po pojedinoj postaji. Isto tako se može primijetiti pad u broju jedinki od travnja do prosinca. Razlog ovakvih rezultata se može objasniti sezonskim promjenama uvjeta u okolišu. Naime, brojnost pojedinih vrsta i njihovo pojavljivanje u okolišu ovisi o njihovim biološkim karakteristikama i životnim ciklusima pojedinih vrsta, koje su uvjetovane sezonskom promjenom abiotičkih i biotičkih čimbenika (Beche i sur., 2006). Većina kukaca ima sezonski životni ciklus te promjenom uvjeta u okolišu (npr. viša temperatura vode, dulje trajanje dana) dolazi do prelaska kukca iz stadija kukuljice ili ličinke u novi životni stadij – imago koji onda izlijeće iz potoka. Taj proces se naziva emergencija (Davies, 1984). Ovakav životni ciklus

imaju tzv. vodeni kukci, na primjer redovi dvokrilaca (Diptera), obalčari (Plecoptera), vodencvijetovi (Ephemeroptera) i vretenca (Odonata) (Corbet, 1964). Izostanak neke vrste sa staništa ovisi o životnom vijeku odraslih jedinki i vremenu dormancije položenih jaja prije izlijeganja ličinki. Za većinu europskih kukaca to razdoblje varira od tjedan dana do dva mjeseca (Heckman, 2017). Promjene u uvjetima u okolišu utječu i na sam izgled staništa, odnosno, mikrostaništa se mijenjaju s promjenom godišnjih doba. Nestankom ili promjenom neke vrste mikrostaništa dolazi i do smanjenja brojnosti jedinki koje su nastanjivale to stanište (Vučković, 2021). Također na smanjenu brojnost jedinki makrozoobentosa u jesen mogu utjecati potencijalni stresni uvjeti tijekom ljeta poput visoke temperature vode. Visoka temperatura vode pospješuje eutrofikaciju što dovodi do smanjene koncentracije otopljenog kisika u vodi što može dovesti do smrti organizama (Perova, 2019).

6.2. Taksonomski sastav makrozoobentosa

Taksonomski sastav makrozoobentosa u proljeće i jesen se vidno razlikuje. Provedbom detaljnije statističke analize na 8 najzastupljenijih svojti: Chironomidae (trzalci), Oligochaeta (maločetinaši), Bivalvia (školjkaši), Ephemroptera (vodencvijetovi), Gastropoda (puževi), Isopoda (jednakonošci), Diptera pupae (kukuljice dvokrilaca) i Simuliidae (braničevke), pokazuju očekivane rezultate s obzirom na životne cikluse i biološke karakteristike tih svojta. Statistički značajan rezultat smanjenja gustoće jedinki Simuliidae, Chironomidae, Ephemeroptera i kukuljica dvokrilaca (Diptera) u jesen u odnosu na proljeće, mogu se objasniti ranije opisanim životnim ciklusom, gdje kukuljice ili ličinke zbog povoljnih okolišnih uvjeta (najdominantniji čimbenik je povišenje temperature) prelaze u stadij imaga i izlijeću iz potoka (Corbet, 1964; Davies, 1984). Bouchard i Ferrington (2010), zabilježili su da 97 % jedinki Chironomidae izlijeće iz potoka u razdoblju od travnja do rujna, što se slaže s rezultatom ovog diplomskog rada, gdje je opaženo značajno više jedinki Chironomidae u travnju i svibnju nego u prosincu. Također, povezano uz emergenciju, brojnost kukuljica dvokrilaca je bila značajno veća u travnju i svibnju nego u studenom, a brojnost Simuliidae je bila značajno veća u svibnju u odnosu na prosinac. Drugačiji trend su pokazale jedinke Isopoda, kojih je bilo značajno više u jesen nego na proljeće. Dosadašnja istraživanja koja su pratila sezonske razlike u taksonomskom sastavu makrozoobentosa, zabilježile su pojavu isušivanja korita i smanjenja količine vode u koritu kao jedan od glavnih razloga promjene u sastavu zajednice. Tijekom tog razdoblja pojavljuju se vrste poput Chiliopoda (striga), Oligochaeta (maločetinaša) i Isopoda (jednakonošca) (Chuzhekova, 2014). U jesen je zabilježena znatno manja dubina vode, u odnosu na proljeće, pa je moguće objašnjenje većeg

broja Isopoda u jesen upravo to te je i vizualno opaženo tijekom terenskih izlazaka u jesen da je korito na postaji V2 djelomično isušeno.

Sastav makrozoobentosa također ovisi o sastavu i strukturi podloge i hidromorfološkim promjenama toka (npr. kanaliziranje) koje dovode do smanjenja različitih mikrostaništa (Ćuk i sur., 2011). Raznolikost svojti i njihova brojnost je također veća na postaji V1, što se može vidjeti iz slika 15. i 16.

Svojte Chironomidae, Ephemeroptera, Isopoda, kukuljice Diptera, Simuliidae, Gastropoda, Bivalvia pokazale su statistički značajnu razliku u brojnosti s obzirom na postaje. Brojnost Chironomidae i Simuliidae je značajno veća na postaji V1 tijekom cijelog razdoblja istraživanja, u jesen i u proljeće, a brojnost Ephemeroptera i kukuljica Diptera je značajno veća na postaji V1 tijekom cijelog razdoblja istraživanja i na proljeće. Isopoda su značajno brojnije također na postaji V1 tijekom jeseni, ali i kumulativno tijekom cijelog razdoblja istraživanja. Razlog bi mogao biti, uz povoljniju poziciju postaje V1 i postojanje više različitih mikrostaništa na toj postaji (makrofiti, listinac, šljunak, sitni pijesak, popločeno dno), nego na postaji V2 (mulj, šljunak). U istraživanju Ya'cob i suradnika (2016) opaženo je da je brojnost jedinki Simuliidae veća u potocima s bržom i dubljom vodom, niskim vrijednostima konduktiviteta, većim česticama u koritu (npr. valutice šljunka, kamenje) i većom količinom priobalne vegetacije. Ovakvi rezultati su zabilježeni i u ovom istraživanju, jer je na postaji V1 u prosjeku zabilježena veća brzina strujanja vode, razvijenija priobalna vegetacija, više listinca i makrofita u koritu te valutica šljunka nego na postaji V2, dok je vrijednost konduktiviteta u prosjeku bila podjednaka na obje postaje. Za jedinke reda Ephemeroptera opaženo je da preferiraju staništa s kamenitim dnom i submerznom vegetacijom (Vilenica i sur., 2015), što je opaženo i na postaji V1. Također, brojnost svojti Ephemeroptera i Trichoptera je veća na uzvodnim dijelovima toka (Masese i sur., 2009), a ovakav trend je opažen i u ovom istraživanju, gdje je veća gustoća jedinki Ephemeroptera i Trichoptera zabilježena na uzvodnoj postaji V1. Ove jedinke nisu zastupljene u velikom postotku (najviše do 10 %), što se slaže saliteraturom koja navodi da su te jedinke manje zastupljene u urbanim potocima zbog veće osjetljivosti na degradaciju staništa i onečišćenje (Hauer i Lamberti, 2007; Masese i sur., 2009).

Brojnost Bivalvia i Gastropoda je na proljeće bila značajno veća na postaji V2. Razlog ovakve raspodjele bi mogao biti u brzini strujanja vode, koja je u prosjeku bila manja na postaji V2 te u tipu supstrata. Jedinke Bivalvia i Gastropoda preferiraju mirnija vodena staništa i mekši supstrat (poput mulja, opaženog na postaji V2) (Pastuchova, 2010; Habdija i sur., 2011).

U proljeće se kao najdominatnija skupina izdvojila Chironomidae, sa zastupljenošću većom od 70% na postaji V1. Kao najdominatnija skupina u jesen izdvojili su se Oligochaeta. Iako im se gustoća statistički značajno ne razlikuje po pojedinim postajama i godišnjim dobima, iz grafova na slici 15 i 16 vidljivo je da je skupina zastupljenija u jesen nego na proljeće. U dosadašnjim istraživanjima urbanih potoka zabilježena je velika brojnost prethodno navedenih svojta (Walsh i sur., 2005; Tchakonté i sur., 2015) te je ovakav rezultat očekivan. Razlog velikog broja jedinki skupina Chironomidae i Oligochaeta u urbanim potocima je zbog njihove mogućnosti naseljavanja i preživljavanja u degradiranim i onečišćenim okolišima (Allan, 2004; Cuffney i sur., 2010). Ovaj rezultat nam potvrđuje i hipotezu o sindromu urbanog potoka, gdje se jedan od najčešćih simptoma navodi porast brojnosti tolerantnih vrsta, a smanjenje osjetljivih vrsta poput jedinki Ephemeroptera i Trichoptera (Walsh i sur., 2005), koje su u ovom istraživanju zastupljene najviše do 10 %.

6.3. Fizikalno-kemijski parametri vode i utjecaj na makrozoobentos

Između postaja V1 i V2 nije bilo statistički značajnih razlika u prosječnim vrijednostima mjerenih fizikalno-kemijskih parametara tijekom cijelog razdoblja istraživanja. No, između proljeća i jeseni su potvrđene statistički značajne razlike u prosječnim vrijednostima gotovo svih mjerenih fizikalno-kemijskih parametara.

Temperatura vode je bila značajno veća na proljeće nego na jesen, što je očekivano zbog smještaja Hrvatske u umjerenom klimatskom pojasu. Temperatura je u negativnoj korelaciji s koncentracijom otopljenog kisika u vodi (Walczyńska i Sobczyk, 2017) te je zbog toga koncentracija otopljenog kisika u vodi veća u jesen, nego na proljeće. Pozitivnu korelaciju s temperaturom vode pokazale su jedinke Chironomidae, Ephemeroptera, kukuljice Diptera i Simuliidae, a negativnu jedinke iz razreda Bivalvia. Pozitivna korelacija navedenih svojti s temperaturom se može objasniti pripremanjem tih jedinki na emergenciju, čiji je glavni pokretač povišenje temperature (Davies, 1984). Negativnu korelaciju s koncentracijom otopljenog kisika pokazuju svojte Chironomidae, Ephemeroptera, kukuljica Diptera i Simuliidae, a pozitivnu Gastropoda i Isopoda. Iako neke vrste porodica Chironomidae i Simuliidae i najtolerantnije vrste reda Ephemeroptera (*Cloeon dipterum* i *Caenis robusta*), mogu živjeti u okolišima s nižim vrijednostima kisika, vrijednosti otopljenog kisika tijekom cijelog razdoblja nisu bila niža od 12,00 mg L⁻¹ (Cranston, 2004; Lock i Goethais 2011; Lock i sur., 2014). Razlog zbog kojeg vrsta *Cloeon dipterum* može živjeti u vodama s nižim koncentracijama kisika je taj da pomicanjem škržnih lamina stvara vlastitu struju vode preko svojih škržna, što im omogućava učinkovitije uzimanje kisika iz vode (Heckman, 2017). Jedinke Chironomidae

toleriraju niže vrijednosti kiska, zbog prisutnosti pigmenta hemoglobina koji ima visoki afinitet za kisik i mogućnost njegove pohrane (Heckaman, 2017). Dobivene korelacije organizama s kisikom, možemo objasniti ranije spomenutom vezom temperature i kisika, jer svojte koje su pozitivno korelirane s kisikom bile su najbrojnije u jesen, kada je i temperatura bila niža. Vrijednosti pH nisu se značajno razlikovale tijekom godišnjih doba, no u jesen su zabilježene nešto više vrijednosti. Voda u potoku Vrapčak se pokazala blago lužnatom. Negativnu korelaciju sa vrijednostima pH pokazale su jedinke reda Diptera (Chironomidae, Simuliidae i kukuljice tog reda), dok je pozitivnu korelaciju pokazala skupina Bivalvia. Viši pH vode pogoduje školjkašima radi bolje i brže kalcifikacije ljušture (Thomsen i sur., 2015). Na postaji V2 je zabilježena malo viša vrijednost pH isto kao i brojnost Bivalvia. Vrijednosti konduktiviteta i TDS pokazali su se značajno višim u jesen, što pogoduje jedinkama iz skupine Bivalvia, jer se hrane filtriranjem čestica iz stupca vode, a viši konduktivitet i masa ukupno otopljene krute tvari (TDS) može ukazati da u vodi ima i više čestica hrane za organizme filtratore. No, visoki konduktivitet i TDS ne odgovara svim organizmima koji žive u vodi. Primjerice, Cormier i suradnici (2013) zabilježili su manju brojnost jedinki Ephemeroptera, Diptera, Trichoptera i Plecoptera u vodi s visokim konduktivitetom ($>1500\mu\text{s}/\text{cm}$). Vrijednosti konduktiviteta u ovom istraživanju u negativnoj su korelaciji s brojnošću jedinki Ephemeroptera, što je zabilježeno i u istraživanju Kladarić i suradnika (2020). Skok u vrijednosti konduktiviteta i TDS-a može ukazivati i na onečišćenje. Povišene vrijednosti konduktiviteta mogu biti posljedica dotoka iona nitrata, nitrita i fosfata, koji mogu u potok doći s poljoprivrednih površina (Internetski izvor 5), ali i bikarbonatnih iona, kojih ima u umjereno tvrdim i alkalnim vodama (Deutsches Institut für Normung, 1986). U blizini postaje V1 nalaze se manji vrtovi i staklenici u kojima se uzgaja povrće pa je moguće da su tijekom proljeća te površine bile tretirane raznim gnojivima, čiji su aktivni sastojci u jesen oborinskim vodama dospjeli u potok. U ovom diplomskom radu opažene su značajno više koncentracije nitrita i nitrata na jesen nego na proljeće, dok se koncentracija orto-fosfata nije značajno razlikovala od proljeća do jeseni. Koncentracije nitrata i nitrita u negativnoj su korelaciji s brojnošću jedinki Chironomidae, Ephemeroptera, kukuljica Diptera i Simuliidae, dok je koncentracija nitrita u pozitivnoj korelaciji s brojnošću jedinki Oligochaeta.

Alkalitet je važno svojstvo slatkovodnih ekosustava, jer ukazuje na to u kolikoj mjeri se potok može oduprijeti promjenama pH. Alkalitet se značajno razlikovao između proljeće i jeseni. U jesen je zabilježena visoka prosječna vrijednost alkaliteta ($144,17 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$), dok je na proljeće vrijednost bila značajno niža ($55,63 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$). Na vrijednosti alkaliteta u

potocima utječe: vrsta podloge/sedimenta, anaerobna respiracija, izljevi otpadnih voda i kisele kiše (Internetski izvor 6, Internetski izvor 7, Vidal-Abarca i sur., 2002). Visoke vrijednosti alkaliteta su opažene u potocima čije se dno sastoji od stijena koje sadrže karbonate i bikarbonate, poput kalcita i dolomita (CaCO_3 i MgCaCO_3) (Internetski izvor 6, Internetski izvor 7). Provedbom fazne analize sedimenata potoka Vrapčak pokazalo se da sediment sadrži upravo kalcit i dolomit te se udio karbonatne komponente pokazao visokim, preko 50 %, čime se mogu objasniti visoke vrijednosti alkaliteta u potoku Vrapčak. Smanjenje alkaliteta na proljeće može biti posljedica češćih kiša (Internetski izvor 8), koje su možda bile kisele te veće količine vegetacije pa time i veće fotosintetske aktivnosti istih (Vidal-Abarca i dr., 2002). Isto tako, Orlović-Leko i suradnici (2020) zabilježili su da kišnica u gradu Zagrebu može imati viši pH, odnosno biti alkalnija ukoliko se u njoj nalazi pijesak iz Sahare koji sadrži ione Ca^{2+} i NH_4^+ koji neutraliziraju kisele komponente, što je možda bio slučaj na jesen. Normalne vrijednosti alkaliteta za slatkovodne vode su od 20 – 200 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, a vrijednosti od 100 – 200 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ upućuju na to da voda ima visoki puferski kapacitet te da se može oduprijeti promjeni pH (Internetski izvor 6). Ukupna tvrdoća je također značajno viša u jesen nego na proljeće. Usporedbom vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara urbanih i prirodnih potoka, Davies i suradnici (2009) su zabilježili da su pH, alkalitet i konduktivitet dvostruko viši u urbanim potocima, smatrajući da je izvor iona koji utječu na povećanje navedenih parametara betonski drenažni sustav. Isto tako navode, da povišene vrijednosti pogoduju školjkašima i puževima, zbog slobodnog kalcija, koji te životinje koriste za izgradnju ljuštura. Ti rezultati odgovaraju opažanjima iz ovog diplomskog rada, jer su se školjkaši i puževi izdvojili među osam najzastupljenijih svojti.

Dubina i brzina strujanja vode bile su značajno više u proljeće nego na jesen, što se može pripisati većoj količini oborina na proljeće (Internetski izvor 8). Isto tako, brzina vode je bila nešto viša na postaji V1, nego na postaji V2, što se može objasniti užim i kamenitim koritom postaje V1 (Shuirman i Slosson, 1992).

6.4. Sastav mikroplastike

Budući da ne postoje standardizirane metode i protokoli za izdvajanje i analizu mikroplastike, u ovom radu korištene su dvije različite pripreme uzoraka za izdvajanje mikroplastike iz sedimenata potoka. Prednosti pripreme uzorka u kojoj se prvotno koristi vodikov peroksid i klorovodična kiselina, a potom dodaje otopina SPT-a su: smanjena količina organske tvari, smanjena količina sedimenata, uklanjanje biofilma i obraštaja sa čestica mikroplastike, lakša separacija čestica na temelju razlike u gustoći (nema čestica koje se protežu duž cijele kivete),

lakša analiza i detekcija čestica pod lupom. Mane ovakve pripreme uzorka su mogućnost dodatnog oštećenja plastike prilikom reakcija vodikovog peroksida i klorovodične kiseline s uzorcima (reakcija je egzotermna; dolazi do razvijanja visokih temperatura). Priprema uzoraka u kojoj se preskače korak tretiranja uzorka s vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom te se samo dodaje otopina SPT-a u osušeni uzorak, pokazala je više mana nego prednosti. Budući da su naši uzorci bili bogati organskom tvari, poprilična količina te organske tvari (drvenasti komadići, komadići stabljike biljaka) se izdvojila na vrhu kivete gdje su se očekivale čestice mikroplastike, neke čestice mikroplastike bile su zapletene u materijalu poput dijelova lišća i stabljiki, u nekim uzorcima odvajanje na tešku i laku frakciju nije bilo jasno jer su se duž kivete protezale niti stabljika bilja. Također, masa mikroplastike koja je dobivena ovim načinom je gotovo dva puta veća, razlog tome je upravo veća količina organske tvari koja se odvojila u lakoj frakciji. Iako u pripremi uzorka kojoj prethodi tretiranje vodikom peroksidom i klorovodičnom kiselinom, također postoje organske čestice koje su se izdvojile u lakoj frakciji, ta količina je bila manja nego kada se koristila samo otopina SPT-a. Također, veći broj čestica je izoliran i identificiran iz uzoraka koji su se tretirali vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom. Zaključujemo da je za uzorke koji su bogati organskom tvari učinkovitije ih prethodno tretirati sa vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom.

Čestice mikroplastike koje su identificirane nisu pokazale potpuna preklapanja s vrpčama polimera iz literature. Razlog tome je različiti stupanj degradacije i istrošenosti plastike koja je izolirana iz okoliša (Woon Joon i sur., 2016). Degradacija plastike podrazumijeva degradaciju na fizičkoj (promjene u izgledu, pukotine, ljuštenje) i kemijskoj (promjene na molekularnoj razini – pucanje veza velikih polimernih lanaca i stvaranje novih molekula) razini. Na degradaciju plastike u okolišu utječu abiotički (svjetlost, temperatura, zrak) i biotički čimbenici (djelovanje mikroorganizama). Najčešće navedeni čimbenici djeluju zajedno, na način da abiotički čimbenici degradiraju makroplastiku do mikroplastike koja je onda dostupnija mikroorganizmima za daljnju degradaciju (Chams i sur., 2020). Još jedna poteškoća s kojom smo se sreli prilikom identifikacije plastike na FTIR-u jest ta da premale obojene čestice (Prilog VII) nismo mogli staviti na uređaj (nisu bile vidljive na spatuli kada su maknute s lupe) ili ako smo ih uspjeli staviti, FTIR ih nije uspio detektirati zbog vrlo male površine, što je zapaženo i u radu Woon Joona i suradnika (2016).

Od čestica mikroplastike identificirali smo 9 čestica etilen-vinil acetata (EVA), 2 čestice polietilena visoke gustoće (HDPE), 2 čestice polistirena (PS), 1 česticu poliesterske tkanine

tretiranu nanočesticama, 1 česticu polimetil metakrilata (PMMA) i dvije čestice makroplastike (polivinil klorid i silikonska guma). Identificirani polimeri u našem istraživanju su najčešći polimeri koji su identificirani i u nekoliko istraživanja mikroplastike u okolišu (Wagner i sur., 2014; Jung i sur., 2017; Mora-Teddy i Matthaei, 2020).

Dobar primjer u kojem se potvrđuje da okolišni uvjeti degradiraju plastiku je primjer blistera tableta koji je nađen u uzorku 27.10 V1, gdje se i nakon ponovljenih snimanja na FTIR-u dobiveni spektar nije u potpunosti poklapao ni s jednim polimerom, iako je evidentno da se radi o plastici. Proučavanjem literature zaključili smo da je moguće da se radi o polivinil kloridu (PVC) na temelju poklapanja nekih vrpca s vrpcama snimljenog spektra neoštećenog pakiranja tableta koji je identificiran kao PVC (Higgins i sur., 2021). Isto tako, polivinil-klorid je uz polipropilen i polietilen tetraftalat naveden kao jedan od najčešćih polimera koji se koristiti za pakiranje lijekova zbog dobre otpornosti na temperaturu (Amarji i sur., 2018).

Broj identificiranih polimera je podjednak po postajama i godišnjim dobima. Prema Masura i suradnicima (2015) ono što se izdvoji kao lakša frakcija nakon zadnjeg koraka izolacije mikroplastike iz sedimeta se može smatrati mikroplastikom i u tom slučaju se može odrediti masa mikroplastike, na način da se masa na filter papiru podijeli s masom početnog sedimenta te je rezultat masa mikroplastike po gramu sedimenta. Ukupna prosječna masa mikroplastike (MP) ($0,148 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$) dobivena iz skupine uzoraka koji u tretirani vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom je manja od prosječne mase MP ($0,276 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$) dobivene iz uzoraka u koje se dodala samo otopina SPT-a. Isti trend se može primijetiti kada se prosječne mase plastike prikažu po postajama i godišnjim dobima (Slika 27). Razlog ovakvih rezultata leži u tome da se uz mikroplastiku, u uzorcima koji nisu tretirani vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom, u lakoj frakciji izdvojilo više organske tvari i sedimenta nego u drugoj skupini uzoraka. Prosječna masa MP dobivena iz skupine uzoraka iz kojih je uklonjena karbonatna komponenta i organska tvar, veća je na postaji V1 ($0,016 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$), nego na postaji V2 ($0,007 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$). Kada se gledaju godišnja doba, prosječna masa MP dobivena iz skupine uzoraka iz kojih je uklonjena karbonatna komponenta i organska tvar, veća je u jesen ($0,012 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$) nego na proljeće ($0,011 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$). Mase MP dobivene u ovom istraživanju su manje od masa MP dobivene u nedavnom istraživanju mikroplastike u sedimentu rijeke Save, čijem slivu pripada istraživani potok Vrapčak (Čačić, 2022). Na točki uzorkovanja sedimenta rijeke Save, koja se nalazi uzvodno od Jankomirskog mosta, zabilježena je masa mikroplastike $0,0195 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$, a na nizvodnoj točki

uzorkovanja koja se nalazi na istočnoj strani grada Zagreba zabilježena je masa mikroplastike $0,0315 \text{ g}_{(\text{mikroplastike})}/\text{g}_{(\text{sedimenta})}$ (Čačić, 2022). Masa mikroplastike u sedimentu rijeke Save povećava se nizvodno, što nije slučaj u našem istraživanju. Na uzvodnoj postaji uzorkovanja na potoku Vrapčak zabilježena je veća količina mikroplastike nego na nizvodnoj postaji. Zaključujem da je potok Vrapčak pod umjerenim antropogenim utjecajem. Usporedbom dobivenih rezultata sa rezultatima mase mikroplastike iz sedimenta rijeke Save, zaključujem da je sediment potoka Vrapčak zagađen u manjoj mjeri mikroplastikom nego rijeka Sava, što je vjerojatno posljedica razlika u dimenziji i redu ovih tekućica (Vrapčak je potok, a Sava je velika rijeka), koje se uvelike razlikuju po protoku vode i izvorima onečišćenja koje primaju.

6.5. Udio karbonatne komponente i mineralni sastav u sedimentu potoka Vrapčak

Udio karbonatne komponente u sedimentu potoka Vrapčak se ne razlikuje u različitim godišnjim dobima, no što se tiče postaja, na postaji V1 udio karbonata je veći u gotovo svim uzorcima (osim jednog) nego na postaji V2. Udio karbonatne komponente se smanjuje nizvodno. Dobivene vrijednosti su u rasponu od 45,96 % CaCO_3 do 59,94 % CaCO_3 , što ukazuje na to da je sediment potoka Vrapčak izrazito karbonatan. U prilog tim rezultatima idu i rezultati fizikalno-kemijskih parametara koji pokazuju visok alkalinitet i tvrdoću vode.

Rezultati fazne analize su pokazali da sediment potoka sadrži kalcit, dolomit, muskovit, kvarc i klorit. Kalcit i dolomit su minerali koji su građeni od kalcijevog i magnezijevog karbonata, a tvore karbonatne sedimentne stijene-vapnenac i dolomit. Muskovit i klorit su minerali glina, koje karakterizira listićava struktura i mala tvrdoća. Karakteristični su za metamorfne stijene poput škriljevaca (Internetski izvor 9; Internetski izvor 10). Kvarc je polimorfna modifikacija silicijevog oksida, može se pronaći u svim vrstama stijena, jedan je od najrasprostranjenijih minerala (Internetski izvor 11). Minerali koje nalazimo u sedimentu potoka Vrapčak su rezultat trošenja stijena i transporta tih čestica od izvora potoka prema ušću. Potok Vrapčak izvire na jugozapadnom dijelu planine Medvednice (Internetski izvor 2). Na geološkoj karti možemo opaziti da je taj dio Medvednice građen od vapnenaca, dolomita, pješčenjaka, lapora i škriljevaca (Šikić i sur., 1978), što se poklapa s rezultatima dobivenim faznom analizom sedimenta potoka Vrapčak.

7. Zaključak

- 1) Nije dokazana statistički značajna razlika u ukupnoj brojnosti makrozoobentosa te nije dokazana razlika u brojnosti makrozoobentosa između različitih postaja i godišnjih doba.
- 2) Na postaji V1 opaženo je značajno više jedinki Chironomidae, Ephemeroptera, kukuljica Diptera, Simuliidae i Isopoda, dok je na postaji V2 opaženo značajno više jedinki Gastropoda i Bivalvia. U proljeće je zabilježeno značajno više jedinki Chironomidae, Ephemeroptera, Simuliidae i kukuljica Diptera, nego u jesen. U jesen je opaženo značajno više jedinki Isopoda. Ovakvi sezonski trendovi u taksonomskom sastavu makrozoobentosa vjerojatno su posljedica sezonske dinamike životnih ciklusa navedenih skupina organizama.
- 3) Najzastupljenije skupine u uzorcima su bile jedinke Chironomidae i Oligochaeta, koje su poznate kao svojte tolerantne na degradaciju staništa i onečišćenja.
- 4) Fizikalno-kemijski parametri nisu pokazali statistički značajne razlike između postaja, no većina parametara pokazala je značajne razlike između proljeća i jeseni. Alkalinitet, konduktivitet i pH vode pokazali su visoke vrijednosti, pogotovo na jesen. Mogući razlozi ovakvih rezultata su urbani (antropogeni) izvori iona.
- 5) U uzorcima sedimenta sakupljenima na dvije postaje na potoku Vrapčak, identificirano je 15 čestica mikroplastike (MP) i dva komada makroplastike. Broj identificiranih čestica po postaji i godišnjem dobu je podjednak. Masa MP u uzorcima iz kojih su uklonjene organska tvar i karbonatna komponenta, veća je na postaji V1, nego na postaji V2. Masa MP u uzorcima iz kojih su uklonjene organska tvar i karbonatna komponenta, veća je u jesen, nego na proljeće. Usporedbom dobivenih rezultata sa rezultatima mase mikroplastike iz sedimenta rijeke Save, zaključujem da je sediment potoka Vrapčak u manjoj mjeri zagađen mikroplastikom nego rijeka Sava.
- 6) Priprema uzorka u kojoj tretiranje vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselim prethodi dodavanju otopine SPT-a pokazalo se efikasnijom za rad s uzorcima koji su bogati organskom tvari.
- 7) Udio karbonatne komponente u sedimentu potoka Vrapčak je visok, što ukazuje na to da je sediment izrazito karbonatan. Mineralni sastav sedimenta potoka Vrapčak (kalcit, dolomit, kvarc, klorit i muskovit) odgovara okolnoj geologiji i stijenskoj podlozi kroz koji prolazi potok.

8. LITERATURA

- Allan, J.D., 2004. Landscapes and riverscapes: the influence of land use on stream ecosystems. *Annual Review of Ecology, Evolution and Systematics*, 35, 257–284.
- Amarji, B., Kulkarni, A., Deb, P., K., Deepika, Maheshwari, R., Tekade, R., K., 2018. Package Development of Pharmaceutical Products: Aspects of Packaging Materials Used for Pharmaceutical Products. *Dosage Form Design Parameters*, 2, 521–552.
- Andrady, A. L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62 (8), 1596–1605.
- APHA, 1985. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 16th Edition, American Public Health Association, Washington DC.
- Awonaiké, B., Parajulee, A., Lei, Y., D., Wania, F., 2022. Traffic-related sources may dominate urban water contamination for many organic contaminants. *Environmental research letters*, 17, 1–10.
- Bhattacharya, S., S., Chaudhari, S., B., 2014. Study on Structural, Mechanical and Functional Properties of Polyester Silica Nanocomposite Fabric. *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, 21(1), 43–52.
- Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E., M., van den Heuvel-Greve, M., J., Koelmans, A., A., 2013. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.). *Environmental Science and Technology*, 47, 593–600.
- Browne M., A., Dissanayake A., Galloway, T., S., Lowe, D., M., Thompson, R., C., 2008. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel *Mytilus edulis* (L.). *Environmental Science and Technology*, 42, 5026–5031
- Browne, M., A., Galloway, T. S., Thompson, R., C., 2010. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environmental Science and Technology*, 44(9), 3404–3409.
- Browne, M., A., Crump, P., Niven, S., J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., C., 2011. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, 45, 9175–9179.
- Carter, J., L., Resh, V., H., Hannaford, M., J., 2007. Macroinvertebrates as Biotic Indicators of Environmental Quality, U: Hauer, F.R., Lamberti, G.A. (ur.) *Methods in Stream Ecology*, Volume 1. Academic press, pp. 293–318.
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J., H., Abu-Omar, M., Scott, S., L., Suh, S., 2020. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (9), 3494–3511

- Cole M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T., S., 2013. Microplastic ingestion by zooplankton. *Environmental Science and Technology*, 47, 6646–6655.
- Corbet, P., S., 1964. Temporal Patterns of Emergence in Aquatic Insects. *The Canadian Entomologist*, 96, 264–279.
- Corcoran, P., L., Biesinger, M., C., Grifi, M., 2009. Plastics and beaches: A degrading relationship. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 80–84.
- Cormier, S., M., Suter, G., W., II, Zheng, L., Pond, G., J., 2013. Assessing causation of the extirpation of stream macroinvertebrates by a mixture of ions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32: 277-287
- Cranston, P., S., 2004. Insecta: Diptera, Chironomidae. *The Freshwater Invertebrates of Malaysia Region*, 711–735
- Cuffney, T., F., McMahon, G., Kashuba, R., May, J., T., Waite, I., R., 2010. Responses of benthic macroinvertebrates to urbanization in nine metropolitan areas. *Ecological Applications*, 20, 1384–1401.
- Čačić, V., 2022. Opterećenje rijeke Save plastikom. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Biološki odsjek, Zagreb
- Ćuk, R., Vučković, I., Stanković, I., Grubiša, D., 2011. Obilježja zajednica bentičkih beskraljješnjaka u potocima na području grada Zagreba i Zagrebačke županije. *Hrvatske vode*, 75, 1–12.
- Davies, I., J., 1984. Sampling aquatic insect emergence. U: Downing J.A., Rigler F.H. (ur.) A manual on methods for the assessment of secondary productivity in fresh waters. Blackwell scientific publications, Oxford, str. 161–227.
- Davies, P., J., Wright, I., A., Findlay, S., J., Jonasson, O., J., Burgin, S., 2009. Impact of urban development on aquatic macroinvertebrates in south eastern Australia: degradation of in-stream habitats and comparison with non-urban streams. *Aquatic Ecology*, 44, 685–700.
- Deutsches Institut für Normung, 1986. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 16th edn. Vol II. Verlag Chemie, Weinheim.
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R., C., Aldridge D., C., 2015. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, 1–65.

- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S., 2013. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin* 77, 177–182.
- Free, C., M., Jensen, O., P., Mason, S., A., Eriksen, M., Williamson, N., J., Boldgiv, B., 2014. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin* 85(1), 156–163.
- Gál, B., Szivák, I., Heino, J., Schmera, D., 2019: The effect of urbanization on freshwater macroinvertebrates – Knowledge gaps and future research directions, *Ecological Indicators*, 357–364.
- Generalni urbanistički plan grada Zagreba (GUP) – izmjene i dopune 2016., Zavod za prostorno uređenje Grada Zagreba, (https://www.zagreb.hr/userdocsimages/arhiva/prostorni_planovi//GUP%20ZAGREB_A_USVOJENI%20plan%206-2016/01_GUP%20GZ_ID%202016%20_KNJIGA%20I%20-%20Odredbe%20za%20provo%20C4%91enje_.pdf)
- Günzler, H., Gremlich, H., U., 2006. Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 288.
- Habdija, I., Primc Habdija, B., Radanović, I., Špoljar, M., Matoničkin Kepčija, R., Vujčić Karlo, S., Miliša, M., Ostojić, A., Sertić Perić, M., 2011. PROTISTA – PROTOZOA METAZOA – INVERTEBRATA- strukture i funkcije. Zagreb, Alfa d. d.
- Hanke, G., Galgani, F., Werner, S., Oosterbaan, L., Nilsson, P., Fleet, D., i sur., 2013 .MSFD GES technical subgroup on marine litter. Guidance on monitoring of marine litter in European Seas. Luxembourg: Joint Research Centre–Institute for Environment and Sustainability, Publications Office of the European Union.
- Hauer, F., R., Resh, V., H., 2007. Macroinvertebrates, u: Hauer, F. R., Lamberti, G. A., *Methods in Stream Ecology*, Elsevier, UK, 435–465.
- Heckman, C.W. 2017. *Ecological Strategies of Aquatic Insects* (1st ed.). CRC Press.
- Hickey, C., W., Clements, W., H., 2009. Effects of heavy metals on benthic macroinvertebrate communities in New Zealand streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 2338–2346.
- Hwang, H., W., Fiala, M., J., Park, D., Wade, T., L., 2016. Review of pollutants in urban road dust and stormwater runoff: part 1. Heavy metals released from vehicles. *International Journal of Urban Science*, 20, 334–360

- Imhof, H., K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N., P., Laforsch, C., 2012. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnology and Oceanography-Methods*, 10, 524–53.
- Imhof, H., K., Ivleva, N., P., Schmid, J., Niessner, R., Laforsch, C., 2013. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology* 23(19), 867–868.
- Järllskog, I., Strömwall, A., M., Magnusson, K., Gustafsson, M., Polukarova, M., Galfi, H., Aronsson, M., Andersson-Sköld, Y., 2020. Occurrence of tire and bitumen wear microplastics on urban streets and in sweepsand and washwater *Science of the Total Environment*, 1–13.
- Jung, M., R., Horgen, F., D., Orski, S., V., Rodriguez, V., Beers, K., L., Balazs, G., H., Jones, T., T., Work, T., M., Brignac, K., C., Royer, S-J., Hyrenbach, K., D., Jensen, B., A., Lynch, J. M., 2017. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms, *Marine Pollution Bulletin* 127, 704–716
- Lambert, S., Wagner, M., 2017. Microplastics are contaminants of emerging concern in freshwater environments: an overview. U: Wagner, M., Lambert, S., (ur.) *Freshwater microplastics*. 58, *The handbook of environmental chemistry*. Cham: Springer; p. 1–24.
- Lee K., W., Shim, W., J, Kwon, O., Y., Kang, J.,H., 2013. Size-dependent effects of micro polystyrene particles in the marine copepod *Tigriopus japonicus*. *Environmental Science Technology*, 47, 11278–11283.
- Lock, K., Goethals, P. 2011. Distribution and ecology of the mayflies (Ephemeroptera) of Flanders (Belgium). *Annales De Limnologie - International Journal of Limnology*, 47(2), 159–165.
- Lock, K., Adriaens, T., Goethals, P., 2014. Effect of water quality on blackflies (Diptera: Simuliidae) in Flanders (Belgium), *Limnologica*,44, 58–65.
- Löder, M., G., J., Gerdt, G., 2015. Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal, *Marine Anthropogenic Litter*, 201–227.
- Markiewicz, A., Björklund, K., Eriksson, E., Kalmykova, Y., Strömwall, A., M., Siopi, A., 2017. Emissions of organic pollutants from traffic and roads: priority pollutants selection and substance flow analysis *Scienc of theTotal Environment*, 580, 1162–1174.

- Masoner, J., R., Kolpin, D., W., Cozzarelli, I., M., Barber, L., B., Burden, D., S., Foreman, W., T., Forshay, K., J., Furlong, E., T., Groves, J., F., Hladik, M., L., Hopton, M., E., Jaeschke, J., B., Keefe, S., H., Krabbenhoft, D., P., Lowrance, R., Romanok, K., M., Rus, D., L., Selbig, W., R., Williams, B., H., Bradley, P., M., 2019. Urban Stormwater: An Overlooked Pathway of Extensive Mixed Contaminants to Surface and Groundwaters in the United States. *Environmental Science Technology*, 53, 10070–10081.
- Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., 2015. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48
- McPhearson, T., Pickett, S., T., A., Grimm, N., B., Niemelä, J., Alberti, M., Elmqvist, T., Weber, C., Haase, D., Breuste, J., Qureshi, S., 2016. Advancing Urban Ecology toward a Science of Cities. *Bioscience*, 66, 198–212.
- Meyer, J., L., Paul, M., J., Taulbee, W., K., 2005. Stream ecosystem function in urbanizing landscapes. *Journal of the North American Benthological Society*, 24, 602–612.
- Moore, C., J., Lattin, G., L., Zellers, A., F., 2011. Quantity and type of plastic debris flowing from two urban rivers to coastal waters and beaches of Southern California. *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, 11(1), 65–73.
- Mora-Teddy, A., K., Matthaei, C., D., 2020. Microplastic pollution in urban streams across New Zealand: concentrations, composition and implications. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 54 (2), 233–250.
- Müller, A., Österlund, H., Marsalek, J., Viklander, M., 2020. The pollution conveyed by urban runoff: a review of sources. *Science of the Total Environment*, 709, 125–136.
- Nilsson A. (1996): Aquatic insects of North Europe 1. Apollo Books, Stenstrup.
- Nilsson A. (1997): Aquatic insects of North Europe 2. Apollo Books, Stenstrup
- Nuelle, M., T., Dekiff, J., H., Remy, D., Fries, E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184, 161–169.
- Orlović-Leko, P., Vidović, K., Ciglencečki, I., Omanović, D., Dutour Sikirić, M., Šimunić, I., 2020. Physico-Chemical Characterization of an Urban Rainwater (Zagreb, Croatia). *Atmosphere*, 11, 1–18.
- Paul, M., J., Meyer, J., L., 2001. Streams In The Urban Landscape. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematic*, 32, 333–365.

- Perova, S., N., 2019. Changes in the Structure of Macrozoobenthos in the Rybinsk Reservoir under Conditions of Rising Temperature. *Inland Water Biol* **12** (Suppl 2), 49–59.
- Salih, S., Oleiwi, J., K., Ali, H., M., 2018. Study the Mechanical Properties of Polymeric Blends (SR/PMMA) Using for Maxillofacial Prosthesis Application. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 454(1), 1–9.
- Sanchez, W., Bender, C., Porcher, J., M., 2014. Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: preliminary study and first evidence. *Environmental Research*, 128, 98–100.
- Savage, N., M., 1988. The use of sodium polytungstate for conodont separations. *The Journal of Micropalaeontology*, 7(1), 39–40.
- Setälä, O., Fleming-Lehtinen, V., Lehtiniemi, M., 2014. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environmental Pollution*, 185, 77–83.
- Shim, W., J., Hong, S., H., Eo, S., 2016. Identification methods in microplastic analysis: A review. *Analytical Methods*, 1–8.
- Shurman, G., Slosson, J., E., 1992. 10 - River morphology: mining versus agriculture u: *Forensic Engineering*, Academic Press, 242-262.
- Strayer, D. L. (1993): Macrohabitats of Freshwater Mussels (Bivalvia: Unionacea) in Streams of the Northern Atlantic Slope, *Journal of the North American Benthological Society*, 12 (3), 236–246.
- Šikić, K., Basch, O. & Šimunić, A., 1978. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Zagreb L33–80. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1972); Savezni geološki institut, Beograd (1977).
- Tan, P., Y., Zhang, J., Masoudi, M., Alemu, J., B., Edwards, P., J., Grêt-Regamey, A., Richards, D., R., Saunders, J., Song, X., P., Wong, L., W., 2020. A conceptual framework to untangle the concept of urban ecosystem services. *Landscape and Urban Planning*, 200, 1–11.
- Tchakonté, S., Ajeegah, G., A., Camara, A., I., Diomandé, D., Nyamsi Tchatcho, N., L., Ngassam, P., 2015. Impact of urbanization on aquatic insect assemblages in the coastal zone of Cameroon: the use of biotraits and indicator taxa to assess environmental pollution. *Hydrobiologia*, 755, 123–144.
- Thomsen, J., Haynert, K., Wegner, K. M., and Melzner, F.: Impact of seawater carbonate chemistry on the calcification of marine bivalves, *Biogeosciences*, 12, 4209–4220.
- Thomas, D., Schütze, B., Heinze, W., H., Steinmetz, Z., 2020. Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil—A Review, *Sustainability*, 1–28.

- Trichkova, T., Tyufekchieva, V., Kenderov, L., Vidinova, Y., Botev, I., Kozuharov, D., Hubenov, Z., Uzunov, Y., Stoichev, S., Cheshmedjiev, S., 2013. Benthic macroinvertebrate diversity in relation to environmental parameters, and ecological potential of reservoirs, Danube river basin, North-West Bulgaria. *Acta Zoologica Bulgarica*, 65, 337–348.
- Ugolini, A., Ungherese, G., Ciofini, M., Lapucci, A., Camaiti, M., 2013. Microplastic debris in sandhoppers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 129, 19–22.
- UNDESA, 2018. World urbanization Prospect: The 2018 Revision.
- Vidal-Abarca, R., Suárez, L., Gómez, R., Moreno, J. L., Guerrero, C. 2002. Diel variations in physical and chemical parameters in a semi-arid stream in Spain (Chicamo Stream), *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie* 28, 1–5.
- Vilenica M, Gattolliat J-L, Mihaljević Z, Sartori M 2015. Croatian mayflies (Insecta, Ephemeroptera): species diversity and distribution patterns. *ZooKeys*, 523, 99–127.
- Von Moos, N., Burkhardt-Holm, P., Kohler, A., 2012. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. *Environmental Science Technology*, 46, 11327–11335.
- Vučković, N., 2021. Makrozoobentos kao pokazatelj ekološkog potencijala umjetnih stajaćica. Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.
- Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, E., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A., D., Winther-Nielsen, M., Reifferscheid, G., 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe*, 26, 12, 1–9.
- Wallace, J.,B., Webster, J.,R., 1996. The Role Of Macroinvertebrates In Stream Ecosystem Function. *Annual Reviews Entomology*, 41, 115–139.
- Walsh, C. J., Roy, A. H., Feminella, J. W., Cottingham, P. D., Groffman, P. M., Morgan II, R., P., 2005. The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. *Journal of the North American Benthological Society*, 24(3), 706–723.
- Wegner, A., Besseling E., Foekema, E., M., Kamermans, P., Koelmans, A., A., 2012. Effects of nanopolystyrene on the feeding behavior of the blue mussel (*Mytilus edulis* L.). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 2490–2497.

- Windsor, F.,M.,Tilley, R., M., Tyler, C., R., Ormerod, S., J., 2019. Microplastic ingestion by riverine macroinvertebrates, *Science of the Total Environment*, 68–74.
- Wright, I., A., Davies, P., Wilks, D., Findlay, S., Taylor, M., P., 2007. Aquatic macroinvertebrates in urban waterways: comparing ecosystem health in natural reference and urban streams. In A. L. Wilson, A. Curtis, R. L. Dehaan, R. J. Watts, K. J. Page, & K. H. Bowmer (Eds.), *Proceedings of the 5th Australian Stream Management Conference: Australian rivers : making a difference*, pp. 467–472
- Ya'cob, Z.,Takaoka, H., Pramual, P., Low, V., L., Sofian-Azirun, M., 2016. Distribution pattern of black fly (Diptera: Simuliidae) assemblages along an altitudinal gradient in Peninsular Malaysia. *Parasites & Vectors*, 9, 1–16.
- Xuan, L., Ma, Y., Xing, Y., Meng, Q., Song, J., Chen, T., Wang, H., Wang, P., Zhang, Y., Gao, P., 2021 Source, temporal variation and health risk of volatile organic compounds (VOCs) from urban traffic in Harbin, China. *Environmental Pollution*, 270, 116074.
- Zbyszewski, M., Corcoran, P.L., 2011. Distribution and degradation of fresh water plastic particles along the beaches of Lake Huron, Canada. *Water Air Soil Pollution*, 220, 365–372.

Internetski izvori

- Internetski izvor 1: Marine plastic pollution, 2022. (<https://www.iucn.org/resources/issues-briefs/marine-plastic-pollution>) (5.5.2022.)
- Internetski izvor 2: KNJIGA 3 – Potoci i izvori - grafički prikazi – kartogrami, 2014.(<https://mpgi.gov.hr/UserDocsImages//dokumenti/Prostorno/Planovi/PPPPMedvednica//Kartogram12.jpg>) (5.5.2022.)
- Internetski izvor 3: Park Prirode Medvednica, 2017. (<http://www.parkovihrvatske.hr/park-prirode-medvednica>) (5.5.2022.)
- Internetski izvor 4: Državni hidrometeorološki zavod – Sektor za hidrologiju,2022. (<https://hidro.dhz.hr/>) (20.1.2022.).
- Internetski izvor 5: Conductivity, Salinity & Total Dissolved Solids, 2022. (<https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/conductivity-salinity-tds/#cond11a>) (28.6.2022.)
- Internetski izvor 6: The Role of Alkalinity in Citizen Monitoring (<https://www.knowyourh2o.com/outdoor-4/the-role-of-alkalinity-in-citizen-monitoring>) (28.6.2022.)

- Internetski izvor 7.: General Information on Alkalinity, 2007.
(<http://bcn.boulder.co.us/basin/data/NEW/info/Alk.html#:~:text=Levels%20of%20%2D200%20mg,natural%20and%20human%2Dcaused%20sources>) (28.6.2022.)
- Internetski izvor 8: Državni hidrometeorološki zavod-Oborine i trjanje sisanja sunca, 2021.
(https://meteo.hr/klima.php?section=klima_pracenje¶m=klel&Grad=zagreb_maksimir&Mjesec=12&Godina=2021) (25.6.2022.)
- Internetski izvor 9: Muskovit, 2021.
(<https://moodle.srce.hr/eportfolio/view/view.php?id=6263>) (1.7.2022.)
- Internetski izvor 10: Klorit, 2021. (<https://moodle.srce.hr/eportfolio/view/view.php?id=6265>)
(1.7.2022.)
- Internetski izvor 11: Kvarc, 2019. (<https://moodle.srce.hr/eportfolio/view/view.php?id=6299>)
(1.7.2022.)

Prilozi

Prilog I. Rezultati Mann-Whitney U testa koji pokazuju statističku značajnost razlika između različitih godišnjih doba s obzirom na broj jedinki m^{-2} najzastupljenijih svojiti nađenih u uzorcima bentosa (*p < 0,05 **p < 0,01 ***p < 0,001; n.s označava da razlike nisu statistički značajne)

Prilog II. Tablica prikaz čestica koje su pokazale najveća podudaranja sa vrpčama polimera iz literaturnih izvora. Podebljano su vrpce koje su pokazale dobra poklapanja sa vrpčama iz navedene literature.

Prilog III. Masa mikroplastike po gramu sedimenta dobivena iz skupine uzoraka koji su tretirani vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom te otopinom SPT-a.

Prilog IV. Masa mikroplastike po gramu sedimenta dobivena iz skupine uzoraka u koje je dodavana samo otopina SPT-a.

Prilog V. Srednje vrijednosti (\pm SD) udjela karbonatne komponente dobivene dvostrukim mjerenjem pojedinog uzorka sedimenta potoka Vrapčak.

Prilog VI. Popis difrakcijskih maksimuma dobivenih rendgenskom difrakcijom na prahu uzoraka 26.5. V1, ($^{\circ}$ 2Th- upadni kut rendgenskog zračenja, d-vrijednost- razmak između dviju mrežnih ravnina, relativni intenzite

Prilog VII. Fotografije čestica koje su bile presitne za identifikaciju pomoću FTIR-a.

Prilog I. Rezultati Mann-Whitney U testa koji pokazuju statističku značajnost razlika između različitih godišnjih doba s obzirom na broj jedinki m⁻² najzastupljenijih svojiti nađenih u uzorcima bentosa (*p < 0,05 **p < 0,01 ***p < 0,001; n.s označava da razlike nisu statistički značajne)

razred/podrazred/red/porodica	Z	p	proljeće vs. jesen
Chironomidae	4,435	***	proljeće>jesen
Oligochaeta	-1,665	n.s	-
Bivalvia	-1,579	n.s	-
Ephemeroptera	2,342	*	proljeće>jesen
Gastropoda	-1,569	n.s	-
Isopoda	2,170	*	proljeće<jesen
Diptera pupae	4,099	***	proljeće>jesen
Simuliidae	3,512	***	proljeće>jesen

Prilog II. Tablica prikaz čestica koje su pokazale najveća podudaranja s vrpčama polimera iz literaturnih izvora. Podebljano su vrpce koje su pokazale dobra poklapanja sa vrpčama iz navedene literature.

Uzorak	Vrpce snimljene čestice	Vrpce iz literaturnih izvora	Polimer	Literaturni izvor
1.12.V1_H ₂ O ₂ _1	2993, 2949, 1723 , 1631, 1424, 1386, 1237, 1189, 1143 , 1059, 1031, 993 , 839, 750 , 530, 468	2992, 2949, 1721, 1433, 1386, 1238, 1189, 1141, 985, 964, 750	Polimetil metakrilat	Jung i sur., 2017
1.12.V1_H ₂ O ₂	3578-3216, 3020, 2919, 2851 , 1731, 1654, 1508, 1459 , 1420, 1236, 1161, 1032, 537 , 472	3026, 2921, 2846, 1600, 1492, 1452, 1027, 756, 698, 538	Polistiren	Jung i sur., 2017
19.11.V2_H ₂ O ₂	3022 , 2914, 2849, 1599, 1491, 1450, 1026 , 906, 747, 699, 534 , 472	3024, 2847, 1601, 1492, 1451, 1027, 694, 537	Polistiren	Jung i sur., 2017
1.12.V2_H ₂ O ₂ _1	2916, 2849, 1732, 1464 , 1193, 1166, 1083, 1034 , 955, 720	2917,2848,1740,1469,1241,1020,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur., 2017
1.12.V2_H ₂ O ₂ _2	3620, 2916, 2849, 1735 , 1636, 1508, 1465 , 1161, 1027 , 797, 528, 468	2917,2848,1740,1469,1241,1020,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur. ,2017
1.12.V2_H ₂ O ₂ _3	3696, 3619, 2918, 2850, 1733 , 1507, 1465 , 1163, 1029 , 798, 722 , 695, 531, 471	2917,2848,1740,1469,1241,1020,720	Etilen-vinil	Jung i sur., 2017

		20,720	acetat	
15.4.V2_H ₂ O ₂ _4	2917,2849, 1737, 1462, 1372, 1237, 1019, 800, 534, 471	2917,2848,1740,1469,1241,10 20,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur., 2017
26.5.V1_H ₂ O ₂ _1	2917, 2849, 1730, 1465, 1164, 1029, 797, 780, 531, 468	2917,2848,1740,1469,1241,10 20,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur., 2017
29.4.V1_H ₂ O ₂ _3	3621, 2923, 2852, 1729, 1637, 1502, 1461, 1166, 1030, 799, 723, 531, 470	2917,2848,1740,1469,1241,10 20,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur., 2017
29.4.V1_H ₂ O ₂ _4	2916, 2849, 1731, 1514, 1464, 1364, 1165, 1030, 831, 799, 720, 528, 468	2917,2848,1740,1469,1241,10 20,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur., 2017
19.11.V1_H ₂ O ₂ _1	3629, 2917, 2850, 1728, 1517, 1463, 1163, 1027, 829, 798, 779, 530, 468	2917,2848,1740,1469,1241,10 20,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur., 2017
19.11.V1_H ₂ O ₂ _2	2916, 2849, 1730, 1517, 1463, 1167, 1028, 831, 799, 527, 468	2917,2848,1740,1469,1241,10 20,720	Etilen-vinil acetat	Jung i sur., 2017
26.5.V1_H ₂ O ₂ _2	2914, 2847, 1471, 1064, 716	2915, 2845, 1472, 1462, 730, 717	Polietilen visoke gustoće	Jung i sur., 2017
15.4.V2_netretira no	2914, 2847, 1471, 1461, 1028, 873, 797, 717, 530, 468	2915, 2845, 1472, 1462, 730, 717	Polietilen visoke	Jung i sur., 2017

			gustoće	
11.5.V1	1711 , 1578, 1504 , 1470, 1452, 1408 , 1339 , 1240 , 1090 , 1016 , 871 , 846 , 721 , 504, 473	2966, 235, 1715, 1503, 1409, 1331, 1241, 1094, 1021, 967, 869, 845, 792, 718	Poliesterska tkanina tretirana nano česticama	Bhattacharya i sur., 2014
29.4.V2_netretirano	1411 , 1082 , 872 , 712 , 529, 470	1410, 1258, 864, 1080, 1009, 787	Silikonska guma	Salih i sur., 2018
27.10.V1_dio blistera u kojem se nalazi tableta	1795.20, 1726.11 , 1508.06, 1424.56 , 1333.02 , 1234.48 , 1039.33, 872.80, 799.36, 697.27 , 607.55 , 528.21, 469.11	2913,2, 2581,1, 1736,2 1425,5, 1352,9, 1327,6 1239,1, 1094,5, 962,1; 833,9; 755.5; 697,8; 683,4; 609,1; 489,2; 427,8;	PVC – polivinil klorid	Higgins i sur., 2021

Prilog III. Masa mikroplastike po gramu sedimenta dobivena iz skupine uzoraka koji su tretirani vodikovim peroksidom i klorovodičnom kiselinom te otopinom SPT-a.

UZORAK (tretirani sa H ₂ O ₂ i HCl+otopina SPT-a)	[(g mikroplastike) / (g sedimenta)]
15.4. V2	0,004
29.4. V1	0,011
29.4. V2	0,004
11.5. V1	0,017
11.5. V2	0,008
26.5. V1	0,025
26.5. V2	0,004
27.10. V1	0,009
27.10. V2	0,009
19.11. V1	0,032
19.11. V2	0,014
1.12. V1	0,004
1.12. V2	0,007

Prilog IV. Masa mikroplastike po gramu sedimenta dobivena iz skupine uzoraka u koje je dodavana samo otopina SPT-a.

UZORAK (dodana samo otopina SPT-a)	[(g mikroplastike) / (g sedimenta)]
15.4. V2	0,008
29.4. V1	0,013
29.4. V2	0,019
11.5. V1	0,087
11.5. V2	0,006
26.5. V1	0,026
26.5. V2	0,004
27.10. V1	0,037
27.10. V2	0,022
19.11. V1	0,010
19.11. V2	0,011
1.12. V1	0,012
1.12. V2	0,020

Prilog V. Srednje vrijednosti (\pm SD) udjela karbonatne komponente dobivene dvostrukim mjerenjem pojedinog uzorka sedimenta potoka Vrapčak (SV-srednja vrijednost, SD-standardna devijacija)

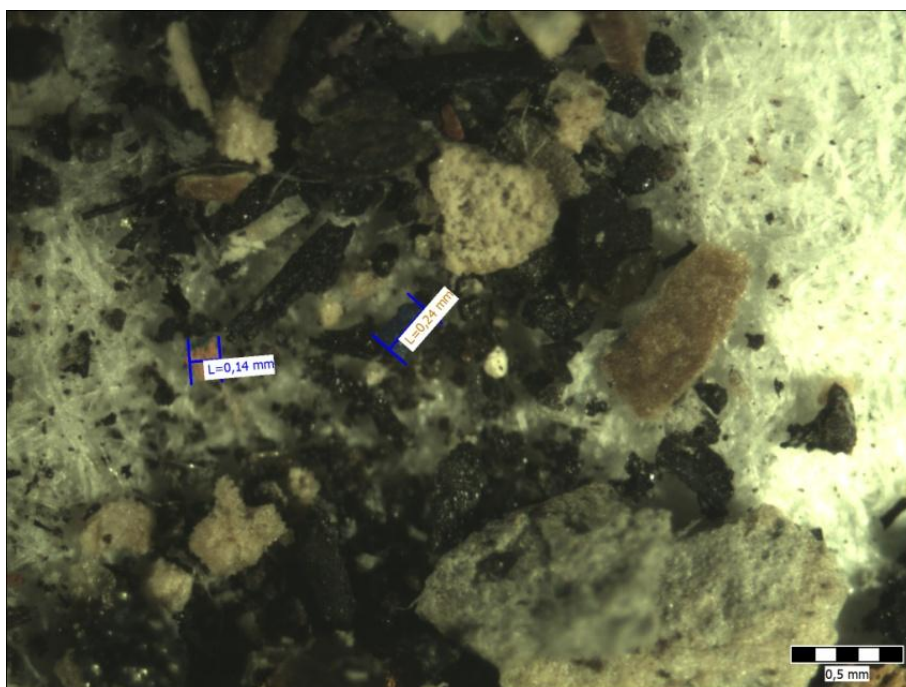
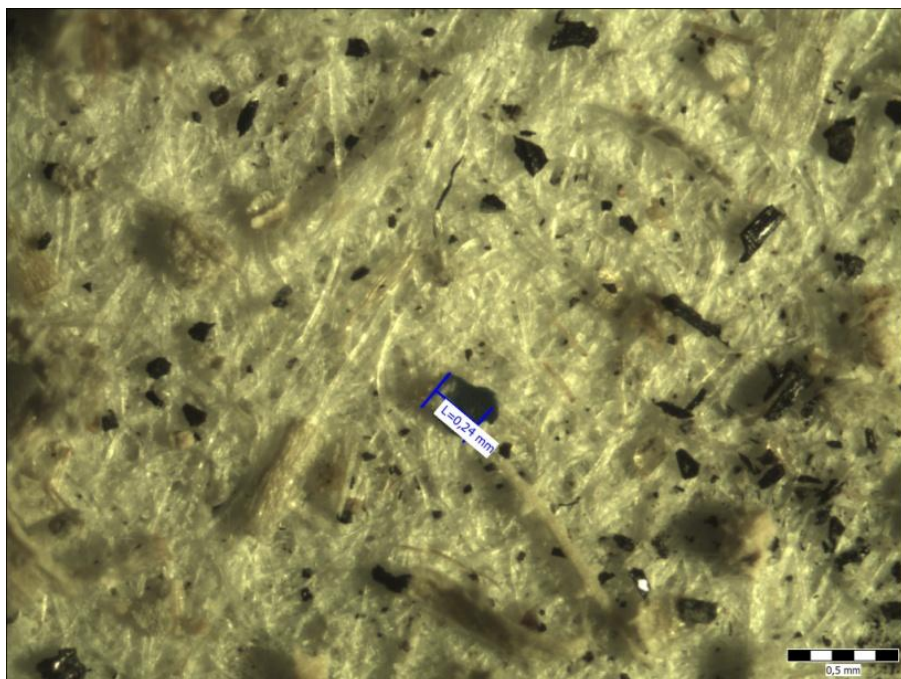
DATUM	POSTAJA	SV % CaCO₃	SD
15.4.	V2	49,32	0,001
29.4.	V1	55,62	0,002
29.4.	V2	56,09	0,003
11.5.	V1	57,83	0,000
11.5.	V2	50,54	0,020
26.5.	V1	53,46	0,019
26.5.	V2	48,33	0,008
27.10.	V1	59,94	0,001
27.10.	V2	50,11	0,016
19.11.	V1	50,02	0,017
19.11.	V2	49,41	0,020
1.12.	V1	56,86	0,002
1.12.	V2	45,96	0,020

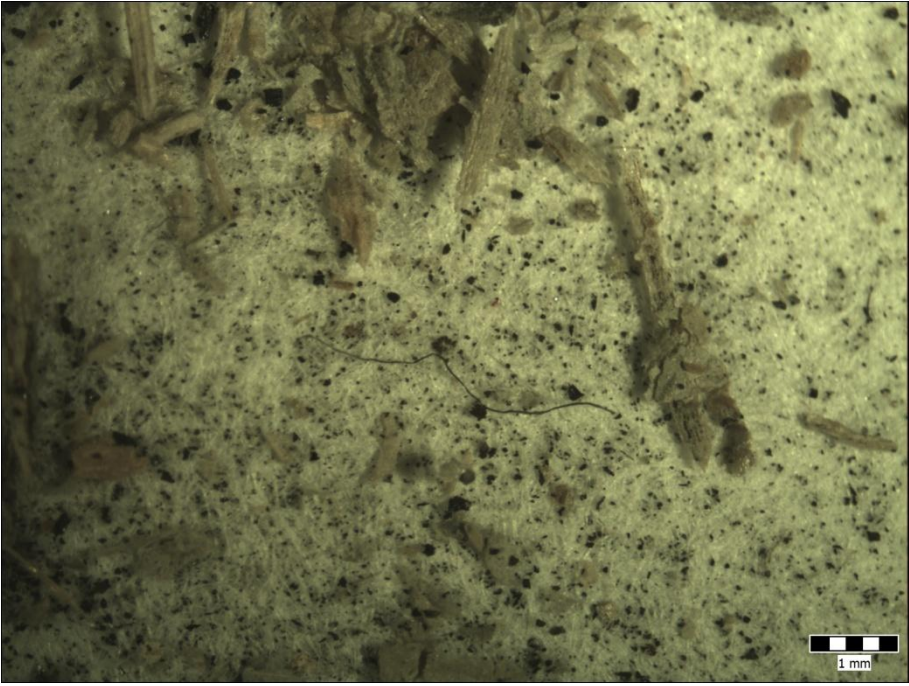
Prilog VI. Popis difrakcijskih maksimuma dobivenih rendgenskom difrakcijom na prahu uzoraka 26.5. V1, ($^{\circ}2\theta$ - upadni kut rendgenskog zračenja, d-vrijednost-međumrežni razmak ekvidistantnih ploha, relativni intenzitet- dobiven uspoređivanjem visine (h) intenziteta pojedinih difrakcijskih maksimuma ($I_R = \frac{hx}{h_{max}} * 100$)

Položaj [$^{\circ}2\theta$.]	d-vrijednost [Å]	Relativni intenzitet [%]	Mineral
6,34	13,93	6,86	klorit
8,95	9,88	14,46	muskovit
12,62	7,01	15,43	klorit
17,86	4,97	2,73	muskovit
18,92	4,69	2,45	klorit
20,94	4,24	15,25	kvarc
22,14	4,02	1,70	dolomit, kvarc
23,16	3,84	10,18	kalцит
25,29	3,52	6,48	klorit
26,73	3,34	82,52	kvarc, muskovit
28,01	3,19	5,24	kvarc, muskovit
29,50	3,03	100,00	kalцит
31,03	2,88	25,81	dolomit
31,53	2,84	2,31	kalцит
36,06	2,49	14,90	kalцит, muskovit
36,63	2,45	6,46	kvarc, muskovit
37,50	2,40	0,55	dolomit, muskovit
39,51	2,28	23,87	kalцит, kvarc
40,36	2,23	3,17	kvarc, muskovit
41,21	2,19	2,20	dolomit, kvarc muskovit
42,52	2,13	3,80	kvarc
43,25	2,09	15,12	kalцит
44,63	2,03	4,94	aluminij
44,99	2,01	1,25	dolomit
45,50	1,99	1,63	muskovit
45,86	1,98	3,58	kvarc, muskovit
47,20	1,93	4,59	kalцит
47,59	1,91	12,24	kalцит

47,74	1,91	6,57	-
48,60	1,87	14,55	kalцит, muskovit
48,75	1,871	7,08	-
49,32	1,85	0,11	dolomit
50,20	1,82	8,39	kvarc
50,35	1,82	4,40	-
50,59	1,80	1,44	kvarc, dolomit
51,20	1,78	1,17	dolomit
52,93	1,73	1,07	muskovit
54,94	1,67	2,60	kvarc
55,44	1,66	0,67	kvarc
56,67	1,62	3,61	kalцит, muskovit
56,82	1,62	1,74	-
57,50	1,60	6,04	kalцит, kvarc, muskovit
57,67	1,60	3,52	-
58,22	1,58	0,44	kalцит
58,88	1,57	0,43	klorit
60,01	1,54	5,06	kvarc, dolomit, muskovit
60,77	1,52	4,20	kalцит, muskovit
61,49	1,50	2,16	kalцит, muskovit
63,15	1,47	0,54	kalцит, kvarc, dolomit
63,52	1,46	0,35	dolomit
64,11	1,45	0,15	kvarc, muskovit
64,77	1,44	2,29	kalцит, dolomit

Prilog VII. Fotografije čestica koje su bile presitne za identifikaciju pomoću FTIR-a.





ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Dunja Jurina

Datum rođenja: 21.8.1997.

Mjesto rođenja: Zabok, Hrvatska

RADNO ISKUSTVO I PROJEKTI

Paralelno uz studij, od 2018. godine obavljam studentski posao u Žabac Food Outletu. Tijekom studija sudjelovala sam na dva projekta koji su se odvijali u sklopu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Akademske godine 2019./2020. sudjelovala sam na studentskom znanstveno-istraživačkom projektu pod nazivom: „Mramorni i bodljobradi rak kao prijenosnici bolesti račje kuge u Hrvatskoj“ (pod mentorstvom doc. dr. sc. Sandre Hudina, doc. dr. sc. Ane Bielen i prof. dr. sc. Ivane Maguire). Godinu kasnije sudjelovala sam na projektu „Geoekološka studija parka Maksimir i značajnog krajobraza Savica“. Sudjelovanjem na projektima stekla sam iskustva u terenskom radu i radu u laboratoriju (metode izolacije nukleinskih kiselina, PCR i elektroforeze). Također sam poboljšala svoje komunikacijske vještine i pristup ljudima kod provođenja ankete u sklopu posljednjeg navedenog projekta. Tijekom proljetnih mjeseci 2021. i 2022. godine volontirala sam na akciji „Sanacija crne točke za vodozemce u Štrucljevu“, za Javnu ustanovu za upravljanje zaštićenim dijelovima prirode Krapinsko-zagorske županije Zagorje zeleno. Također sam aktivno sudjelovala na manifestaciji „Noć biologije“ 2018. i 2019. godine.

OBRAZOVANJE

Završila sam preddiplomski sveučilišni studij Znanosti o okolišu na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu 2019.godine i stekla naziv prvostupnica struke znanosti o okolišu. Prethodno sam 2016.godine završila Gimnaziju Antuna Gustava Matoša u Zaboku, prirodoslovno-matematički smjer.

VJEŠTINE

Poznavanje jezika: poznavanje engleskog jezika u govoru i pismu.

Računalne vještine: vrlo dobro snalaženje u Microsoft Office paketima (Word, PowerPoint, Excel), rad u programima ArcGIS i QGIS.