

# Opterećenje plastike i sedimenta bakterijama i metalima u tragovima na plaži Sakarun (Dugi Otok)

---

**Stančec, Vito**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:195911>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-09**



*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Vito Stančec

**OPTEREĆENJE PLASTIKE I SEDIMENTA  
BAKTERIJAMA I METALIMA U TRAGOVIMA  
NA PLAŽI SAKARUN (DUGI OTOK)**

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Vito Stančec

**OPTEREĆENJE PLASTIKE I SEDIMENTA  
BAKTERIJAMA I METALIMA U TRAGOVIMA  
NA PLAŽI SAKARUN (DUGI OTOK)**

Diplomski rad

predložen Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja akademskog stupnja magistra Znanosti o  
okolišu

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Kristina Pikelj

Komentor:

Izv. prof. dr. sc. Hana Fajković

Zagreb, 2023.

Ovaj rad je izrađen na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Kristine Pikelj i izv. prof. dr. sc. Hane Fajković. Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra struke znanosti o okolišu.

*Želio bih prvo izraziti svoju zahvalnost svojim mentoricama, izvanrednoj profesorici dr. sc. Kristini Pikelj i izvanrednoj profesorici dr. sc. Hani Fajković. Njihova posvećenost i stručnost bili su izvor motivacije tijekom cijelog procesa izrade ovog diplomskog rada.*

*Također, želim se zahvaliti dr. sc. Damiru Kapetanoviću, dr. sc. Vladi Cuculiću i Ani Rapljenović na njihovoj neprocjenjivoj pomoći, savjetima i dijeljenom znanju tijekom eksperimentalnog dijela istraživanja na Ruđeru. Njihova ljubaznost i stručnost imali su ključnu ulogu u uspješnom završetku mog diplomskog rada.*

*Također, želim se zahvaliti svojoj mami Ivani i tati Tihomiru, Klari, Dunji i svim dragim prijateljima koji su mi pružili podršku tijekom cijelog studija.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

### Diplomski rad

## OPTEREĆENJE PLASTIKE I SEDIMENTA BAKTERIJAMA I METALIMA U TRAGOVIMA NA PLAŽI SAKARUN (DUGI OTOK)

Vito Stančec

**Rad je izrađen na** Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb i u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb u sklopu diplomskog studija Znanosti o okolišu.

**Sažetak:** U posljednje vrijeme utjecaj plastičnog otpada na okoliš značajno se povećao. Plastika može mijenjati mikrobno stanje okoliša te prenositi teške metale u prirodni sustav. Diplomski rad je imao za cilj odrediti opterećenje plastike i sedimenta morskim heterotrofnim bakterijama i vibrijama prije i poslije turističke sezone na plaži Sakarun. Također, sediment je ispitan na mikrobiološke indikatore fekalnog onečišćenja. Sljedeći cilj je bio utvrditi masene udjele Zn, Cd, Pb i Cu koji su adsorbirani na površinu plastičnog otpada na plaži, kao i udjele ovih metala u intertjaldalnom području adsorbiranih na sedimentu koristeći se diferencijalno-pulsnom voltametrijom anodnog otapanja. Analiza plastike je dodatno uključivala određivanje vrste polimera metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR). Sediment je analiziran primjenom osnovnih sedimentoloških metoda te je opisan kao pijesak s vrlo visokim udjelom karbonantne komponente (>95%). Nakon turističke sezone izmjerena je povećana brojnost morskih heterotrofnih bakterija na plastičnom otpadu. Nisu pronađene patogene bakterije za ljude i životinje na plastici, ali u sedimentu je identificirana vrsta *Vibrio harveyi* koja može biti patogena za morske organizme i čovjeka ukoliko konzumira sirovu morsku hranu. Najviše uzorkovanih plastičnih fragmenata pripada polipropilenu (PP), što je u skladu s trendom u prikupljenim podacima u regiji Jadrana. Rezultati opterećenja sakarunskog sedimenta teškim metalima su ispod preporučenih granica te ga svrstavamo u nezagađeni jadranski sediment. S druge strane, plastika je u mnogo većoj mjeri onečišćena teškim metalima kadmija, cinka, olova i bakra što može dovesti do prijenosa ovih teških metala u okoliš.

**Ključne riječi:** bakterije, metali, plastika, onečišćenje, voltetrija, FTIR  
**Rad sadrži:** 69 + XX stranica, 31 slika, 11 tablica, 88 literaturnih navoda i 1 tabli  
**Jezik izvornika:** hrvatski  
**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF  
**Mentor(i):** Izv. prof. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb  
Izv. prof. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb  
**Ocjenjivači:** Izv. prof. dr. sc. Petar Kružić, PMF, Zagreb  
Prof. dr. sc. Danijel Orešić, PMF, Zagreb

**Datum završnog ispita:** 11. srpnja, 2023.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### Graduate Thesis

#### BACTERIAL AND TRACE METAL LOAD OF PLASTIC DEBRIS AND SEDIMENT ON SAKARUN BEACH (DUGI OTOK ISLAND)

Vito Stančec

**Thesis completed in** Division of Geology and Paleontology, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a and Laboratory for physical chemistry of traces, Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb where the work on the thesis was carried out in the context of the graduate study of Environmental sciences.

**Abstract:** Recently, the impact of plastic waste on the environment has increased significantly. Plastic can change the microbial load of the environment and transfer heavy metals into the natural system. The thesis aimed to determine the load of plastic and sediment with marine heterotrophic bacteria and *Vibrio* before and after the tourist season at Sakarun beach. Additionally, the sediment was tested for microbiological indicators of faecal pollution. The next goal is to determine concentrations of Zn, Cd, Pb and Cu adsorbed on the surface of plastic waste on the beach, as well as concentrations of these metals in the intertidal sediment using differential pulse voltammetry of anodic dissolution. The analysis of the plastic additionally included the determination of the type of polymer by the method of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The sediment was analysed using basic sedimentological methods and was described as sand with a very high proportion of the carbonate component (>95%). After the tourist season, an increased abundance of marine heterotrophic bacteria on plastic waste was measured. No pathogenic bacteria for humans and animals were found on the plastic, but the species *Vibrio harveyi* was identified in the sediment, which can be pathogenic for marine organisms and humans if they consume raw seafood. Most of the sampled plastic fragments belong to polypropylene (PP), which is in line with the trend in the data collected in the Adriatic region. The results of heavy metal loading of Sakarun sediment are below the recommended limits, and we classify it as an unpolluted Adriatic sediment. On the other hand, plastic is much more contaminated with heavy metals cadmium, zinc, lead, and copper, which can lead to the transfer of these heavy metals into the environment.

**Keywords:** bacteria, metals, plastic, pollution, voltammetry, FTIR

**Thesis contains:** 69 + XX pages, 31 figures, 11 tables, 88 references, and 1 plate

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

**Supervisor:** Kristina Pikelj, Ph.D., Assoc. Professor, Faculty of Science, Zagreb  
Hana Fajković, Ph.D., Assoc. Professor, Faculty of Science, Zagreb

**Reviewers:** Petar Kružić, Ph.D., Assoc. Professor, Faculty of Science, Zagreb  
Danijel Orešić, Ph.D. Full Professor, Faculty of Science, Zagreb

**Date of the final exam:** July 11<sup>th</sup>, 2023

## Sadržaj

1. <b>Uvod</b> .....	1
1.1. Plastika kao otpad.....	2
1.2. Morske i priobalne bakterije.....	4
1.3. Teški metali u tragovima.....	7
1.4. Ciljevi istraživanja.....	8
2. <b>Geološke i geografske karakteristike istraživanog područja</b> .....	9
2.1. Geološki razvoj istočne obale Jadranskog mora .....	9
2.2. Geološki sastav i geomorfologija Dugog otoka .....	10
2.4. Geografska obilježja područja Dugog otoka .....	14
2.5. Uvala Sakarun .....	14
3. <b>Materijali i metode istraživanja</b> .....	17
3.1. Terenski rad.....	17
3.2. Mikrobiološka analiza .....	18
3.3. Sedimentološka analiza .....	22
3.3.1 Analiza veličine zrna sedimenta.....	23
3.3.2 Određivanje udjela karbonata u sedimentu .....	26
3.4. Analiza opterećenja teških metala na plastici i sedimentu .....	28
3.5. Analiza vrste plastike FTIR metodom.....	33
3.6. Korišteni programi za analizu podataka .....	36
4. <b>Rezultati</b> .....	37
4.1. Rezultati mikrobiološke analize .....	37
4.2. Rezultati analize veličine zrna sedimenta .....	42
4.3. Rezultati određivanja udjela karbonata .....	44
4.4. Rezultati analize mineralnog sastava sedimenta .....	45
4.5. Rezultati analize opterećenja teškim metalima .....	47
4.6. Rezultati analize vrste plastičnog materijala .....	49
5. <b>Rasprava</b> .....	52
6. <b>Zaključci</b> .....	61
7. <b>Literatura</b> .....	62
Tabla 1 .....	V



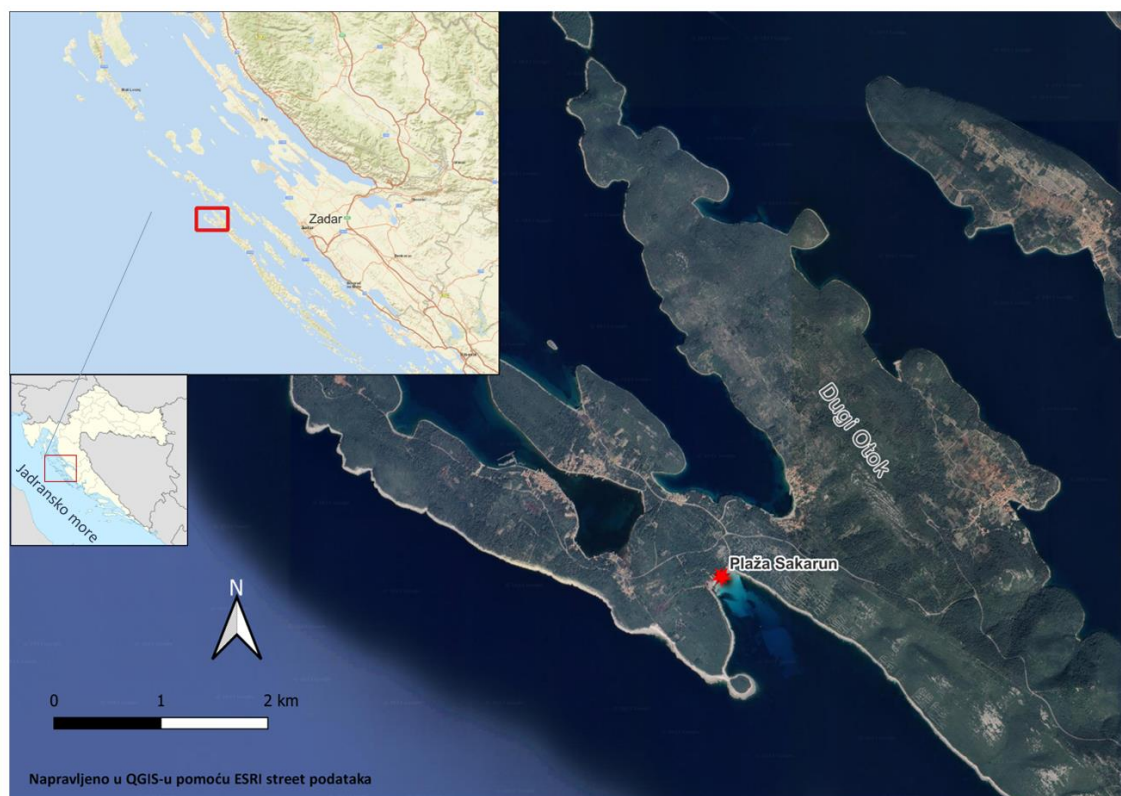
# 1. UVOD

Pritisak antropogenih faktora na okoliš, uključujući sve veću količinu otpada, povećava se svake godine. Onečišćenje oceana i mora plastikom predstavlja jedan od najvećih izazova s kojim se suočavamo, a njezina globalna proizvodnja je stalno u porastu. Utjecaj plastičnog otpada na morske i priobalne okoliše sve se više istražuje i dokumentira, uključujući interakciju plastike s mikrobnom zajednicom u ekosustavima. Osim što plastika utječe na zajednice svih morskih organizama, ona može adsorbirati i prenositi različite štetne kemijske spojeve i teške metale, što dodatno povećava njezin negativni utjecaj na prirodni sustav (HOLMES i sur., 2012; MIKHAILENKO i sur., 2023).

Plaže (u ovom slučaju termin plaža se koristi za obalni oblik, odnosno rastresito sedimentno tijelo) su važan dio geološke baštine koji je nastao djelovanjem jedinstvenih procesa kroz dugu geološku prošlost. Osim toga, plaže su dragocjena prirodna bogatstva koja značajno doprinose turističkoj ponudi država koje se nalaze na obali mora, rijeka i jezera. Osjetljive su na prirodne i ljudske faktore koji mogu dovesti do njihovih promjena i devastiranja. Općenito, obalni je pojas kontinuirano u interakciji s hidrosferom, atmosferom, litosferom i biosferom te ga to čini vrlo promjenjivim i ugroženim dijelom okoliša (PIKELJ, 2019). Stoga je važno identificirati sve faktore koji negativno utječu na plaže kako bi se uklanjanje istih moglo uključiti u globalne i lokalne strategije upravljanja koje obuhvaćaju obalne zone. U posljednje vrijeme se primjenjuju različite metode istraživanja i praćenja plaža kako bi se njihovo korištenje u turizmu moglo prilagoditi, ali uz poštivanje bioraznolikosti i georaznolikosti priobalnih ekosustava. Hrvatska, kao popularna turistička destinacija s brojnim plažama, provodi u posljednjem desetljeću sve više istraživanja nužnih za stvaranje različitih mjera i strategija koje će osigurati očuvanje obalne zone i njezinih raznolikih ekosustava te pružiti smjernice za održivi razvoj turizma i drugih gospodarskih aktivnosti na obalnom području.

Iz gore navedenih je razloga provedeno istraživanje na poznatoj turističkoj plaži Sakarun u Hrvatskoj smještenoj na Dugom otoku (**Slika 1.1.**). Plaža Sakarun jedna je od popularnijih plaža u Hrvatskoj i nakon njene turističke promocije pritisci na plažu u obliku broja kupaca i broja vezova u istoimenoj uvali su u sve većem rastu. Osim utjecaja čovjeka kroz aktivnosti u turizmu, uvala i plaža su prirodno orijentirane prema jugoistoku, odnosno na direktan utjecaj valova juga s otvorenog mora. To omogućuje dotok značajnih količina plastičnog i drugog otpada koji je nošen valovima i strujama, što dovodi do akumuliranja plastike u moru i na

plaži. Istraživanje predstavljeno u ovom radu je obuhvatilo mikrobiološku analizu različitih vrsta plastike prikupljenih s plaže Sakarun, kao i mikrobiološku analizu intertajdnog sedimenta i naplavina morske cvjetnice *Posidonia oceanica* (dalje u tekstu posidonija). Sediment, kao ključan dio plaže, analiziran je sedimentološkim metodama. Osim toga, uzorci plastike i sedimenta bili su analizirani na opterećenje teškim metalima, a kod plastika je determinirana vrsta polimera. Dobiveni podaci bit će predloženi za uključivanje u mjere i planove upravljanja plažama u Zadarskoj županiji.



**Slika 1.1.** Geografski položaj istraživane plaže Sakarun.

### 1.1. Plastika kao otpad

U proteklih 100 godina proizvodnja sintetičkih organskih polimera, poznatih kao plastika, naglo je porasla i dosegla 390,7 milijuna tona u 2021. godini. Samo u Europi proizvedeno je 60 milijuna tona plastike (STATISTA, 2023). To je dovelo do značajnog porasta onečišćenja plastikom u kopnenim i vodenim okolišima, posebno u morskim okolišima, zbog niske razine biorazgradivosti i duge postojanosti plastike u prirodnom okolišu. Plastični otpad

može završiti u morskome okolišu zbog izvora na moru poput plovidbe, ribarstva i crpljenja nafte i plina ili iz izvora na kopnu poput mjesta ispuštanja industrijskih i oborinskih voda, odlaganja na odlagalištima i bacanja otpada od strane posjetitelja plaža (ČULIN i BIELIĆ, 2016; MARŠIĆ-LUČIĆ, 2018).

Plastika je opasna za okoliš iz mnogo razloga. Velika količina plastike koja se proizvodi i koristi svakodnevno uglavnom nije biorazgradiva i potrebno je dugo vremena kako bi se prirodno razgradila u okolišu. To znači da se plastika s vremenom nakuplja u značajnim količinama onečišćavajući tlo, zrak i vodu, što uzrokuje ozbiljne probleme za životinje i biljke, a time u konačnici i za zdravlje ljudi.

Osim toga, mnoge životinje poput morskih kornjača, kitova, riba i ptica se mogu ugušiti komadom plastike, a neke se životinje mogu uplesti u plastične proizvode i uginuti zbog nemogućnosti kretanja, disanja ili prehrane. Plastični otpad također može utjecati na hranidbeni sustav morskih organizama putem filtriranja sitnih plastičnih fragmenata od strane organizama poput školjkaša i riba. Ovaj proces omogućava prenošenje plastike kroz hranidbeni lanac, što rezultira nakupljanjem plastičnih čestica kod organizama koji se nalaze na vrhu lanca, kao što su veće ribe ili sisavci. Navedeno ponovo dovodi do štetnog utjecaja na zdravlje ljudi koji konzumiraju ribu i druge morske plodove u svrhu prehrane. Nadalje, plastični otpad je estetski neugledan i može umanjiti vrijednost okoliša. Nagomilavanje otpada u prirodi narušava prirodnu ljepotu i čistoću okoliša, što može negativno utjecati na turizam i u konačnici na ekonomiju.

Poseban značaj onečišćenja plastikom se pridonosi na njezino svojstvo usitnjavanja i degradacije. Plastika je podložna vanjskim faktorima kao što su sunčevo zračenje, voda, djelovanje organizama i topline, što dovodi do njezine degradacije na sitnije dijelove i stvaranja sekundarne mikroplastike koja se disperzira i dospijeva u gotovo sve dijelove okoliša (BELLASI i sur., 2022).

Sljedeći veliki problem plastičnih fragmenata je to što imaju sposobnost adsorpcije i transporta toksičnih spojeva u okolišu, kao što su poliklorirani bifenil, organokloridi (DDE), nanofenoli (NP) i aromatski ugljikovodici (PAH), ali i toksičnih teških metala, na primjer cinka, kadmija, olova, žive, bakra, nikla i drugih (MUNIER i BENDELL, 2018; MARŠIĆ-LUČIĆ, 2018).

Raznovrsni materijali od plastike se mogu klasificirati prema sastavu. Različite vrste plastike se razlikuju po molekularnoj strukturi i kemijskom sastavu što rezultira različitim

svojstvima kao što su čvrstoća, elastičnost, toplinska otpornost, prozirnost i drugi. Postoje mnogi materijali koji se koriste za izradu plastike, među kojima su: polipropilen (PP), polietilen (PE) (koji se razdvaja na polietilen niske gustoće (LDPE) i polietilen visoke gustoće (HDPE)), celulozni acetat (CA), poliester (PET), polistiren (PS), najlon (PA), polivinil klorid (PVC) i drugi materijali.

Plastika se također može podijeliti prema veličini čestica. Makroplastika je ona veća od 2,5 cm, mezoplastika se sastoji od čestica u rasponu od 5 mm do 2,5 cm, mikroplastika se dijeli na dvije kategorije: veća mikroplastika s česticama u rasponu od 1 mm do 5 mm i manja mikroplastika s česticama u rasponu od 1 µm do 1 mm. Najmanja veličina, nanoplastika, sastoji se od čestica manjih od 1 µm. Ova podjela je definirana od strane MSFD GES *Technical Subgroup on Marine Litter* (2013). U ovom radu je uzorkovana i analizirana makroplastika, odnosno čestice plastike koje su veće od 2,5 cm.

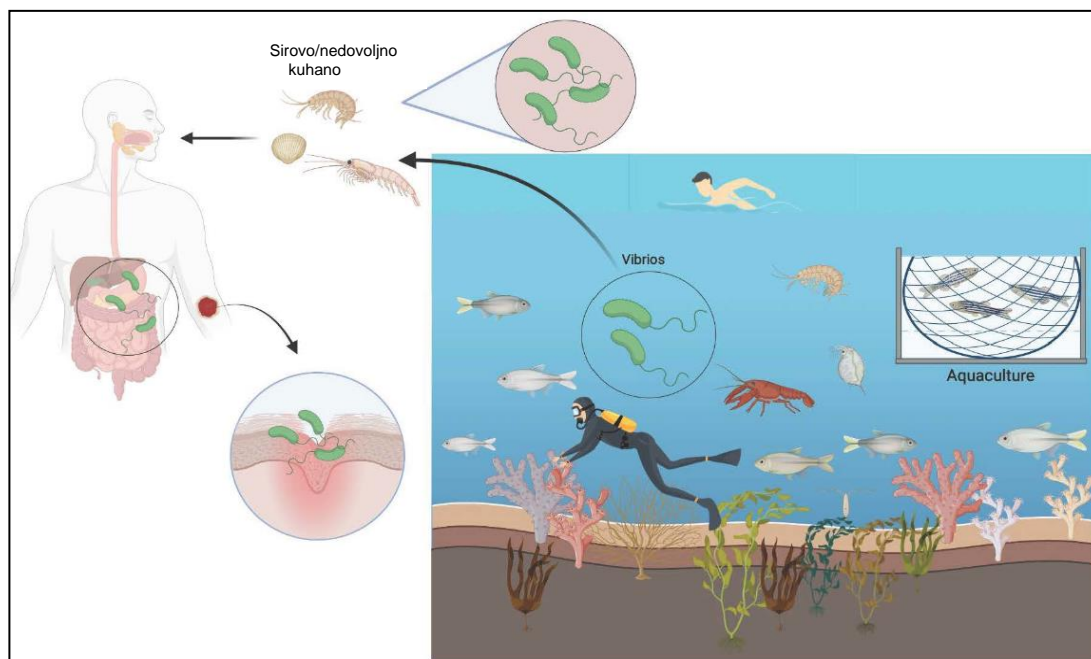
## 1.2. Morske i priobalne bakterije

Morske i priobalne bakterije imaju vrlo važnu ulogu u ekosustavima mora i obala. Bakterije su ključne za održavanje ravnoteže u okolišu, jer su odgovorne za razgradnju organskih tvari, kontroliranje prirodnog procesa hranjivih tvari u morskim ekosustavima te regulaciju razine kisika i drugih plinova u vodi. Broj i vrste bakterija također utječu na kvalitetu morske vode i zdravlje morskog života. Međutim, neke vrste bakterija mogu biti patogene za ljudsko zdravlje i životinjski svijet, a fluktuacije u broju bakterija mogu na ekosustav utjecati negativno.

Heterotrofne bakterije su skupina bakterija koja kao izvor ugljika i energije koristi dostupne organske tvari koje ne mogu same sintetizirati. One su rasprostranjene u svim dijelovima svijeta, a ono što je zajedničko svim morskim heterotrofnim bakterijama jest da sudjeluju u procesu remineralizacije organske tvari u okolišu, na način da je prerađuju u druge spojeve čime se smanjuje koncentracija akumulirane organske tvari. Ove bakterije također predstavljaju temelj morskih prehrambenih lanaca, jer proizvode organske tvari, vitamine i kofaktore koji su neophodni za metabolizam i preživljavanje viših organizama (GROSSART i sur., 2005). U određenim uvjetima, npr. uvjetima ograničenja izvorom hranjive tvari, ove bakterije se mogu pričvrstiti na različite površine čime formiraju biofilmove, a jedna od tih površina je također i makroplastika. Formiranje bakterijskih biofilmova na plastici varira

ovisno o godišnjem dobu, geografskom položaju, supstratu i starosti, a utječe na kruženje nutrijenata, produktivnost sustava i transport toksičnih spojeva (MINCER i sur., 2016). Heterotrofne bakterije u vodenim sustavima obično nisu povezane s patogenim uvjetima kod ljudi, ali neke od njih, kao što je rod *Pseudomonas*, mogu uzrokovati infekcije kože i pluća. Drugi tipovi heterotrofnih bakterija, kao što su patogeni oportunisti roda *Aeromonas*, mogu uzrokovati gastroenteritis (BARTRAM i sur., 2003). Heterotrofna bakterija *Vibrio cholerae* uzročnik je poznate bolesti tankog crijeva - kolere. Heterotrofne bakterije imaju veći utjecaj na razvijanje bolesti kod morskih riba, posebno u ribogojilištima stvarajući ekonomske gubitke. Neke od poznatih bolesti uzrokovanih heterotrofnim bakterijama kod morskih riba su vibrioza, furunkuloza, pastereleza, nokardioza, mikobakterioza uzrokovane bakterijama roda *Flexibacter*, *Pseudomonas*, *Aeromonas* i *Streptococcus* (STRUNJAK-PEROVIĆ i sur., 1997).

Skupina najistraživijih heterotrofnih bakterija su vibrioni – bakterije roda *Vibrio* koje žive u vodenim okolišima, od morskih dubina do površine vodenog stupca. Ove Gram-negativne bakterije su autohtone za morski okoliš radi čega podnose veliki raspon saliniteta te imaju važnu ulogu u razgradnji organske tvari. Ove bakterije lako se mogu razmnožavati u okolišu i prenose otopljeni organski ugljik na više trofičke razine (THOMPSON i sur., 2009). Često žive u simbiozi s mikro- i makroalgama, beskralježnjacima i kralježnjacima poput riba. U posljednje vrijeme zabilježen je porast infekcija u svijetu uzrokovanim ovim tipom bakterija (**Slika 1.2.**). To može biti povezano s globalnim promjenama u ponašanju ljudi, poput povećanja turističkih aktivnosti, pomorskog prometa, potrošnje morskih plodova, proizvodnje akvakulture, zahtjeva za vodom i zagađenja. Od 147 prepoznatih vrsta *Vibrio*, manje od desetak su patogeni za ljude, a neke od najpoznatijih su *Vibrio cholerae*, *Vibrio parahaemolyticus* i *Vibrio vulnificus* (SAMPAIO i sur., 2022).



**Slika 1.2.** Grafički prikaz zaraze vibriionima iz morske vode (prema SAMPAIO i sur., 2022).

Mikrobiološka kakvoća morske vode može se procijeniti prema prisutnosti patogenih mikroorganizama. Koncentracije patogenih bakterija ovise o različitim čimbenicima kao što su broj ljudi u području, količina otpada i otpadnih voda, blizina kanalizacijskih otvora, stopa bolesti u zajednici te uvjetima okoliša poput temperature, saliniteta i turbulencije mora. *E. coli*, enterokoki i koliformne bakterije vrste su bakterija koje se nalaze u crijevima ljudi i životinja, kao i u zemlji i vodi, a njihova prisutnost u visokim koncentracijama ukazuje na moguće prisustvo patogenih mikroorganizama u okolišu. Stoga, jedna od metoda za procjenu kakvoće morske vode ili sedimenta na plažama je mjerenje koncentracije bakterija *Escherichia coli*, enterokoka i koliforma, jer se njihova prisutnost u vodi proporcionalno odražava na prisutnost patogenih bakterija (PALIAGA, 2015).

Zbog svega navedenog, kako bi se procijenila spomenuta bakteriološka svojstva sedimenta i plastike na plaži Sakarun, određen je broj heterotrofnih bakterija, uključujući *Vibrio* bakterije, te brojnost indikatora fekalnog onečišćenja za procjenu mikrobiološke kakvoće u intertjaldalnom sedimentu plaže Sakarun.

### 1.3. Teški metali u tragovima

Jedan od ozbiljnijih ekoloških problema s kojima se svijet suočava jest kontaminacija okoliša neorganskim, organskim i organometalnim spojevima. Posebno je zanimljivo praćenje teških metala u prirodnim sustavima te otkrivanje njihovih puteva i izvora. Toksični metali poput žive, olova, kadmija, arsena, bakra, cinka, kroma i željeza uključuju se u sustave pitke vode i razne hranidbene lance. Budući da većina teških metala nije metabolički aktivna i nisu esencijalni elementi, oni se obično nakupljaju u raznim vitalnim organima - stoga čak i izlaganje teškim metalima u niskim koncentracijama može dovesti do dugoročnih toksičnih učinaka. Na primjer, kadmij i njegovi spojevi su opasni za ljudski organizam na način da njegova toksičnost djeluje na pluća, srce, jetru, bubrege i tkiva kostiju te dugoročnim trovanjem kadmijem nastaje *Itai - Itai* bolest, koja u doslovnom prijevodu znači „boli – boli“ bolest.

Prema SADIQ (1992) glavni antropogeni izvori teških metala u morskom okolišu su industrijske i urbane otpadne vode, poljoprivredni utjecaji, luke, marine, rudnici i zaštitne prevlake na brodovima.

Nedavna istraživanja ukazuju na to da plastične čestice djeluju kao nosači tragova metala u morskom okolišu zbog adsorpcije iona teških metala iz okolne morske vode i ostalih izvora na svoju površinu (BRENNECKE i sur., 2016; VEDOLIN i sur., 2018; MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2018; FAJKOVIĆ i sur., 2022). Posebna pažnja treba biti usmjerena na plaže, jer se one koriste kao mjesto za rekreaciju te mogu biti izvor velike količine plastike koja se nakuplja i može biti odnesena u otvorene morske okoliše. Također, plaže mogu služiti i kao mjesta nakupljanja plastike iz otvorenog mora, što može doprinijeti izlaganju opasnim tvarima, uključujući teške metale, posjetiteljima i morskoj bioti. Upravo zato, mnoga su istraživanja usmjerena na istraživanje koncentracija teških metala vezanih na plastični otpad, posebno na morskim plažama (MIKHAILENKO i sur., 2023). U ovom radu bit će predstavljeni rezultati analize masenih udjela teških metala (cinka, kadmija, olova i bakra) koji su vezani na plastične fragmente i sediment na plaži Sakarun. Ovi podaci će biti korisni za moguću usporedbu i integraciju s podacima prikupljenim na drugim geografskim lokacijama širom svijeta, kako bi se dobila cjelokupna slika o problemu onečišćenja teškim metalima u morskim okolišima.

## **1.4. Ciljevi istraživanja**

Cilj ovog diplomskog rada temelji se na određivanju opterećenja plastike i sedimenta bakterijama i metalima u tragovima, a dobiveni podaci bi mogli poslužiti kao temelj za donošenje mjera i planova daljnjeg upravljanja plažom Sakarun.

Pojedinačni ciljevi istraživanja su sljedeći:

- Utvrditi mikrobiološko opterećenje plastičnog otpada i sedimenta prije i poslije turističke sezone, kako bi se utvrdilo stanje i utjecaj turizma na obalni okoliš pod antropogenim pritiskom.
- Ustanoviti brojnost kolonija i analizirati skupine bakterija, uključujući potencijalno patogene vrste za ljude i morske životinje, pomoću uzimanja mikrobioloških briseva sa sedimenta, različitih komada plastike i naplavina posidonije.
- Izmjeriti masene udjele teških metala cinka, kadmija, bakra i olova koji se nalaze na plastičnom otpadu i sedimentu korištenjem voltometrijskih metoda.
- Identificirati pojedinačne tipove plastike u uzorku pomoću spektroskopske metode.
- Utvrditi sastav i veličinu zrna provođenjem osnovne analize sedimenta: analize veličine zrna, udjela karbonatne komponente i analize mineralnog sastava.



## 2. GEOLOŠKE I GEOGRAFSKE KARAKTERISTIKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

### 2.1. Geološki razvoj istočne obale Jadranskog mora

Obala istočne strane Jadranskog mora, općenite orijentacije SZ – JI, se opisuje kao pretežno stjenovita i visoka, sastavljena od mezozojskih karbonata, s brojnim šljunčanim uvalama te nekolicinom pješčanih plaža i aluvijalnih zona u riječnim ušćima. Karakteristično razvedena i okršena hrvatska obala, koja čini 95% istočne obale Jadranskog mora s duljinom od 5835 km, sadrži 1185 otoka od kojih je 67 naseljeno (BARIĆ i sur., 2008). Nasuprot velike raznolikosti geomorfoloških oblika, udio plaža ne prelazi 5-6% istočne jadranske obale, no zbog velike gospodarske važnosti i turističkog pritiska one su u posljednjem desetljeću važan objekt znanstvenog istraživanja u svrhu boljeg upravljanja (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013).

Geološki događaji koji su prethodili nastanku Jadranske karbonatne platforme, odnosno podloge za formiranje današnjeg reljefa istočne obale Jadranskog mora, počeli su u srednjem trijasu. Tada počinje plitkomorska sedimentacija karbonatnih naslaga na prostranoj karbonatnoj platformi formiranoj na mikroploči Adria. Ekstenzijska tektonika koja je uslijedila krajem donje jure dovele su do raspada megaplatforme na tri, manje, izolirane platforme: Apeninsku, Apulijsku i Jadransku karbonatnu platformu (VLAHOVIĆ i sur., 2005). U mezozoiku i ranom paleogenu na Jadranskoj karbonatnoj platformi taloženjem karbonatnih sedimenata se stvaraju serije vapnenačkih i dolomitnih naslaga debljine od nekoliko kilometara (na nekim dijelovima i do 8 kilometara) (VLAHOVIĆ i sur., 2005). Jadranska karbonatna platforma postojala je do srednjeg eocena (HUSINEC i JELASKA, 2006) kada je kompresijska tektonika s geodinamičkim procesima u smjeru JZ – SI obustavila plitkovodnu sedimentaciju i rezultirala izdizanjem Vanjskih Dinarida, a duboki uronjeni dijelovi bivše platforme bivaju ispunjeni flišom (MRINJEK i sur., 2011; PIKELJ i JURAČIĆ, 2013).

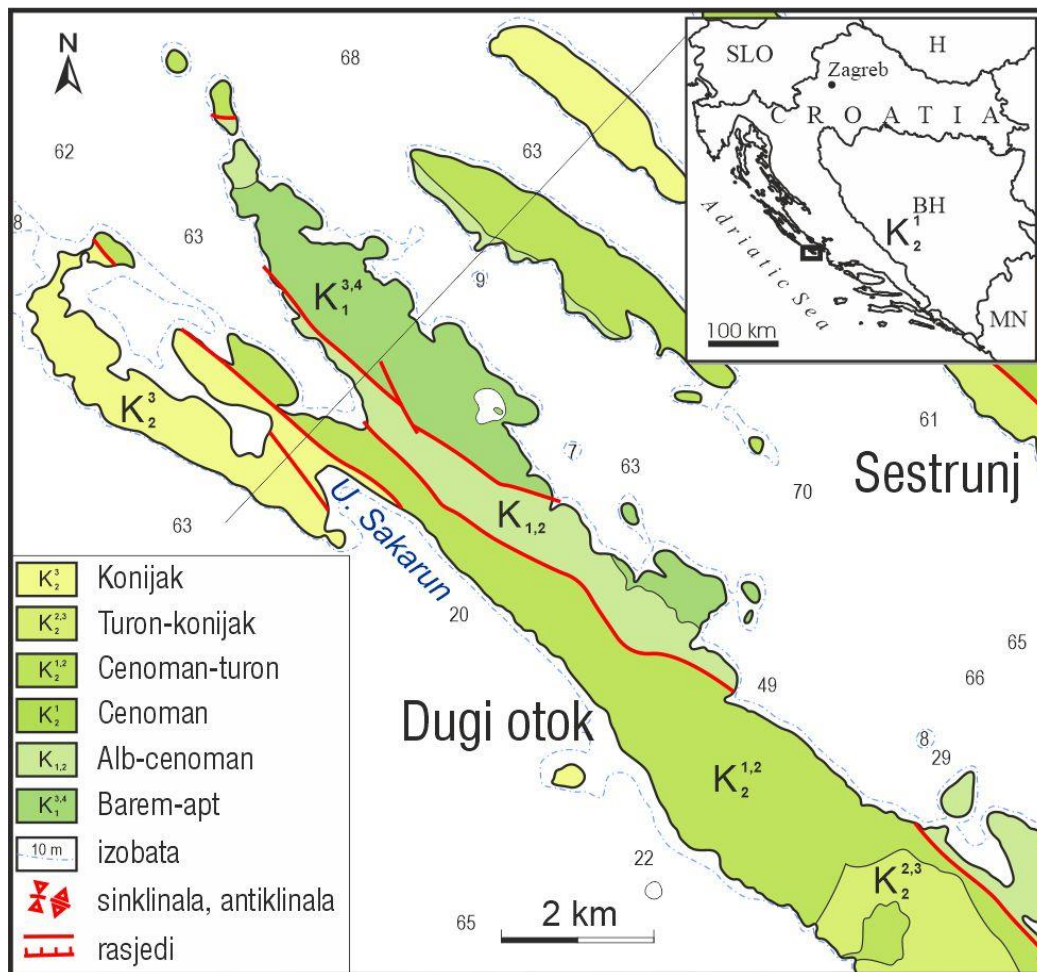
U periodu od miocena do ranog pliocena stvara se današnji tektonski okvir područja istočnog Jadrana (KORBAR, 2009) kojeg karakteriziraju složene rasjedne, naborane i navučene strukture pružanja SZ – JI (dinarsko pružanje). Slijedom navedenog, u miocenu je moglo započeti kontinuirano okršavanje izdignutog karbonatnog reljefa koje traje i danas (MOCOCHAIN i sur., 2009). Istočna obala Jadrana kakvu danas znamo, poznata pod nazivom dalmatinski tip obale, oblikovana je tijekom kasnog pleistocena i tijekom holocena

kada je morska razina porasla za približno 120 metara potopivši okršeni i naborani stjenoviti reljef (SURIĆ i sur. 2005). Posljedica je bila stvaranje jedne od najrazvedenijih obala na svijetu, odnosno primarno transgresivne i strme istočne obale Jadranskog mora, gdje su antiklinale paralelne s obalom bile potopljene, njihovi vrhovi postali otoci, a doline i zaljevi postali tjesnaci (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013).

## 2.2. Geološki sastav i geomorfologija Dugog otoka

Dugi otok se pruža pravilnim dinarskim pravcem u smjeru sjeverozapad – jugoistok te pripada mezogeomorfološkoj regiji otočja SZ Dalmacije, točnije tektonskoj jedinici Zadarskog otočja koja je dio Dinarskog gorskog sustava (BOGNAR, 2001). Boranja uz reversna rasjedanja tijekom miocena – ranog pliocena stvorila su borano-rasjedno-ljuskave geološke strukture karakteristične za zonu Vanjskih Dinarida kojima geotektonski pripada i Dugi otok. Današnji otočni reljef Dugog otoka nastao je krajem pleistocena povišenjem morske razine za približno 120 metara otapanjem leda posljednjeg pleistocenskog glacijala (DŽAJA, 2003), a trenutne promjene geomorfologije obale su posljedica dostupnosti sedimenta, obalnih procesa, klime i ljudske aktivnosti (RUNNING i sur., 2000).

Prema MAMUŽIĆU i SOKAČU (1973) litologija Dugog otoka nam pokazuje kako je gotovo potpuno izgrađen od karbonatnih stijena koje datiraju iz krede. Najstarije naslage na otoku starosti su donje krede, točnije naslage **barem – apt** ( $K_1^{3,4}$ ) koje su smještene u jezgrama tektonski razorenih antiklinala na SZ dijelu otoka, oko mjesta Božave. Naslage su sačinjene od dobro uslojenih sivosmeđih vapnenca s mjestimičnim lećama dolomita. Nadalje, na temelju superpozicijskog položaja određene su naslage dobro uslojenih, srednjozrnatih do sitnozrnatih dolomita starosti **alb – cenomana** ( $K_{1,2}$ ) stratigrafskog smještaja između donje i gornje krede. Naslage alb-cenomana pronađene su oko mjesta: Soline, Dragove, Brbinj, Zaglav, Luka i Žman. Velik dio otoka prekrivaju dobro uslojeni vapnenci s ulošcima debljine od 10 do 30 cm sivog dolomita starosti **cenoman – turon** ( $K_2^{1,2}$ ). U ovoj litološkoj jedinici dolazi do stalne izmjene mehanički taloženih vapnenačkih stijena i dolomitnih stijena.



Slika 2.1. Pojednostavljena geološka karta Dugog otoka (prilagođeno prema MAMUŽIĆ, 1970).

Najrasprostranjenije naslage od kojih je sagrađen Dugi otok su laporoviti rudistni vapnenci s tankim ulošcima dolomita **turon – konijak** ( $K_2^{2,3}$ ) koje pronalazimo od središnjeg dijela pa sve do krajnjeg jugoistočnog dijela otoka. Najvažnije naslage za ovaj rad su rudistni vapnenci **konijaka** ( $K_2^3$ ) jer je u njima nastala istraživana uvala Sakarun na rasjednom kontaktu s naslagama cenoman – turon (Slika 2.1.) Pronalazimo ih od sjeverozapadnog dijela otoka oko Velog Rata i južno od Savra. Naslage čine sivi, svijetlosivi do sivosmeđi vapnenci debljine slojeva 20 – 60 cm koji su uglavnom kalcilititi, a u manjoj mjeri se javljaju i kalkareniti. Upravo se ove stijene nalaze u podlozi istraživane plaže Sakarun, Slojevi su nastali u plitkom moru te sadrže biodetritus od foraminifera i fragmenata ljuštura drugih organizma. Od rudistnih fosila su pronađene vrste: *Hippurites (Orbignya) socialis*, *H. (O.) praecessor*, *H. (O.) lapeirousei*, *Gorjanovicia costata*, *Globotrucana arca*. S gornjokrednim naslagama senona završava razvoj krednih naslaga na Dugom otoku. Nadalje, važan sediment na otoku

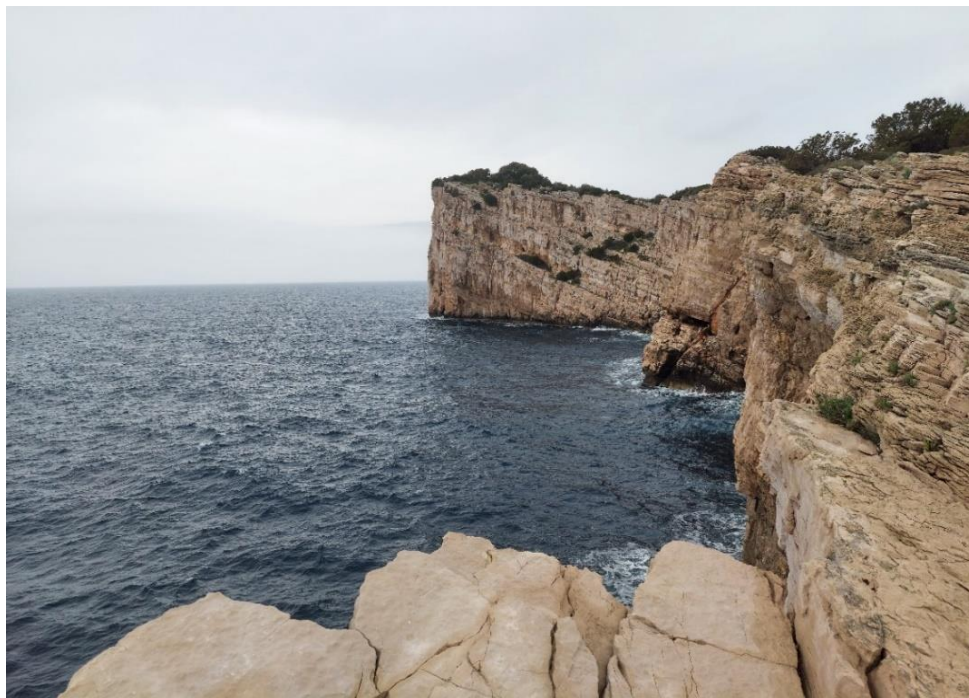
kvartarne starosti je **terra rossa** (crvenica) koja ispunjava udubljenja na karbonatnoj podlozi u obliku tankog pokrova, ponegdje prisutna i u debljim slojevima (na primjer Žmanska jezera i Polje kod Božave). Crvenica je nastala trošenjem i transportom karbonatnih stijena uz djelovanje hidrokemijskih procesa.

Dugi otok je bogat egzogenim i endogenim reljefnim oblicima koji su nastali kao posljedica utjecaja tektonike, klime, korozije i čovjeka, a uvjetovani su litološkim osobinama, strukturom i pedologijom reljefa. Zbog toga što vapnenačke naslage na otoku sadrže visok udio čistog  $\text{CaCO}_3$  (u pravilu preko 90%) krški je reljef danas dominantan reljefni oblik na području Dugog otoka. Najrazvijeniji oblik krškog reljefa na otoku su grižine, odnosno „izjedline“ nastale kemijskim trošenjem stijena vodom. Na Dugom otoku grižine su prisutne u sljedećim oblicima: žljebovi, škrape, kamenice i biokorozijske udubine, a često se pronalaze na golome (ljutom) kršu duž cijeloga otoka. Nadalje, značajan oblik krškog reljefa na otoku su ponikve (na primjer Malo jezero kod Žmana) i uvale (Velo Jezero i Dugo Polje). Od endokrškog tipa reljefa otkriveno je 57 speleoloških objekata kao što su poznate Strašna peć, Kozja peć i potopljena Y-špilja (DŽAJA, 2003).

Na jugozapadnom dijelu Dugog otoka u Parku Prirode „Telaščica“ pojavljuje se marinski tip jezera koji je vapnenačkim pukotinama povezan s morem. Ovo slano jezero imena Mir nastalo je potapanjem krške udubine podzemnom morskom vodom koja je prolazila kroz okršeni teren i čija se razina podizala istodobno s porastom razine mora tijekom kasnog pleistocena (SURIC, 2016).

Nadalje, na jugozapadnoj obali otoka nalazi se vrlo atraktivan geološki fenomen koji obilježava Dugi otok, a to je dugootočki tektonski strmac (**Slika 2.2.**). Iako često nazivan klifom, ovaj geološki fenomen to nije jer nema abrazijskih i akumulacijskih terasa u podnožju. Ovakvi obalni strmci nastaju kao posljedica subdukcije Jadranske litosferne mikroploče pod Euroazijsku ploču što je proizvelo navlačenje i rotaciju geotektonskih jedinica te horizontalna smicanja vidljivih u obliku rasjeda (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013).

Jedan je od takvih rasjeda već spomenuti Dugootočki rasjed koji je vertikalnim micanjem po rasjednoj plohi (paraklazi) stvorio impozantnu tektonsku padinu Dugog otoka (DŽAJA, 2003). Ova granica između geotektonskih jedinica Jadrana i Dinarida visoka je na najvišem dijelu ukupno čak 250 metara ispod i iznad morske razine (strmac Grpašćak) pri čemu se ispod mora nalazi gotovo 90 metara dubine njegove visine (JURAČIĆ i sur., 2002; DŽAJA, 2003).



**Slika 2.2.** Dugootočki strmac pogleda s JZ strane otoka.

Važno je napomenuti kako na kreiranje otočne obalne crte, osim prirodnih geomorfoloških procesa i tektonike, djeluje i utjecaj abrazije, pogotovo na jugozapadnoj strani otoka koja je pod direktnim utjecajem vjetrova s pučine Jadranskog mora (JI vjetar jugo). Na primjer, destruktivno djelovanje valova mijenjalo je izgled dugootočkog strmca stvarajući valne potkapine, ali i oblikovalo uvale u tektonski oslabljenim i litološki za to predisponiranim karbonatnim stijinama, kao što je slučaj na istraživanoj uvali Sakarun (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013).

Na geomorfologiju otoka znatno je imao i antropogeni utjecaj koji od starijeg kamenog doba mijenja izgled reljefa. Čovjek je uništavao šume hrasta crnike i šikare kako bi stvorio pašnjake, livade i obradive površine, a to je rezultiralo bržom erozijom tankog pedološkog pokrivača, ostavljajući goli i polupokriveni krš. Na dijelovima otoka s dubljim slojevima tla čovjek je razvijao maslinike, vinograde, polja i vrtove, a ograđivao ih suhozidom. Građevinski materijal se dobivao iz kamenoloma, pogotovo na obali gdje je sukladnost nagiba slojeva pogodovalo vađenju kamenih blokova. Ovo je jedan od primjera kako je čovjek i u prošlosti mijenjao obalni reljef stvaranjem priobalnih kamenoloma, gdje je obala postala zaravnjena i poprimila oblik ravnih ploča (DŽAJA, 2003; PERICA i sur., 2004).

## 2.4. Geografska obilježja područja Dugog otoka

Dugi otok pripada južnojhrvatskom (dalmatinskom) otočju te je s površinom od 114 km<sup>2</sup> i duljinom od 44,4 km najveći i najduži otok zadarskog arhipelaga. Prema popisu stanovništva iz 2021. Dugi otok ima ukupno 1746 stanovnika raspoređeno u 12 naselja (DZS, 2022). Mjesto Sali je općinsko i administrativno središte otoka, a ujedno i mjesto s najviše stanovnika. Po Köppenovoj klasifikaciji na Dugi otok djeluje sredozemna klima koju čini umjereno topla kišna klima. Za ovo područje karakteristično je sušno razdoblje tijekom toplijeg dijela godine, s prosječnom temperaturom zraka najtoplijeg mjeseca iznad 22 °C (LOŽIĆ i sur., 2013). Povoljna klima utjecala je na gospodarstvo sve od kamenog doba, kada se čovjek počinje baviti poljodjelstvom, maslinarstvom, vinogradarstvom, stočarstvom, ribarstvom i kamenom industrijom te svojim djelovanjem stvara specifični kulturni krajolik Dugog otoka. Od 19. stoljeća do danas, najrazvijeniji oblik gospodarstva na otoku je turizam. To nije slučajno, jer Dugi otok, nakon otoka Paga, sa svojim kompleksnim geomorfološkim oblicima obale zauzima drugo mjesto na Jadranu po razvedenosti otočne obalne crte (razvedenost obale Dugog otoka je 4,5) što privlači turiste diljem svijeta. Osim toga, turisti posjećuju otok kako bi vidjeli mnoge prirodne i kulturne znamenitosti, kao što su svjetionik s najvišom lanternom na Jadranu imena Veli Rat, popularna plaža Sakarun, prirodni mostovi i tombola, Park prirode Telašćica sa slanim jezerom Mir, dugootočki tektonski strmac te drugi atraktivni sadržaji značajnog krajobraza otoka (URL 1).

## 2.5. Uvala Sakarun

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je plaža Sakarun (**Slika 2.3.**), vrlo popularna turistička destinacija na Jadranu i važan dio krajobraza Dugog otoka. Smještena je na sjeverozapadnoj obali u blizini mjesta Veli Rat, Verunić, Soline i Božava. Ova šljunčano-pješčana karbonatna plaža stvorena je kao rezultat oblikovanja tektonski oslabljenih i litološki predisponiranih karbonatnih stijena koje su kroz dugi vremenski period izložene mehaničkoj sili valova nastalih pod utjecajem jakog jugoistočnog vjetrova - juga (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013). Tako je nastala oko 800 metara dugačka uvala, dok je na plaži, gdje prevladava krupniji šljunak, široka oko 290 metara. Sakarun je veoma popularan turistima, jer trećinu plaže čini bijeli pijesak radi čega je reklamirana kao „jedna od najljepših pješčanih plaža Jadrana“ (GODEC, 2021).

Zbog svojih jedinstvenih obilježja bioraznolikosti i georaznolikosti uvala Sakarun zaštićena je u kategoriji značajnog krajobraza. Osim same jedinstvene geomorfologije ove uvale, geološkoj važnosti Sakaruna značajno i pridonosi karbonatni sediment veličine pijeska, jer je najvećim dijelom sastavljen od različitih ljuštura morskih organizama (GODEC, 2021; JAGEČIĆ, 2021). Flora obalnog dijela Sakaruna obiluje mnogim zaštićenim vrstama, kao što je endemska vrsta izverugana gromotulja (*Aurinia sinuata*), a pješćana uvala Sakaruna je stanište za livade posidonije koja je također zakonom zaštićena vrsta (RUPČIĆ, 2018). Ove livade morske cvjetnice važan su dio krajobraza jer za vrijeme jeseni odbacuju svoje lišće koje valovima dospijeva na obalu i stvaraju ugroženo stanište sačinjeno od naslaga rizoma i lišća debelih do nekoliko metara (strukture imena banketi, engl. *banquettes*) (Slika 2.4.). Velikim dijelom godine plaža Sakarun je prekrivena spomenutim naslagama koje imaju važnu funkciju zaštite plaže od erozije apsorbirajući energiju mora i vjetra te stvarajući uvjete ključne za visoku bioraznolikost (GODEC, 2021).

Čovjek je u posljednjih nekoliko desetljeća svojim djelovanjem mijenjao uvalu Sakarun utječući na bioraznolikost i geomorfologiju plaže. Prema neslužbenim podacima tijekom turističke sezone uvalu Sakarun dnevno posjeti 700–1000 turista s kopna ili mora, što je prevelika brojka za kapacitet ove uvale i plaže koja se nalazi na njenom kraju. Zbog estetskih razloga općina organizira uklanjanje naslaga posidonije građevinskim strojevima za iskop (bagerima) te tako devastira uvalu na način da otkopavajući naslage posidonije grabe i odnose i sediment, što rezultira ubrzanom erozijom plaže. Nadalje, izvan turističke sezone u periodu od listopada do ožujka, zbog klimatskih utjecaja uvala biva preplavljena otpadom koji stiže s mora među kojim značajno dominira plastika. Plastika mijenja ekosustav plaže prenoseći bakterije i teške metale u okoliš, a postupnim raspadanjem i fragmentacijom stvara mikroplastiku. Zbog svega navedenog, Sakarun u posljednje vrijeme ima velik interes znanosti i javnosti u obliku različitih tipova praćenja zbog održivijega upravljanja ovog značajnog dijela obale.



Slika 2.3. Uvala Sakarun (preuzeto s URL 2).



Slika 2.4. Naslage morske cvjetnice posidonije na plaži Sakarun.



### 3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Terenski rad

Terenski rad na uvali Sakarun obavljen je dva puta tijekom 2021. godine, ciljano prije i poslije turističke sezone (u danjem tekstu predsezona i postsezona), odnosno tijekom travnja i rujna. Tom prilikom su prikupljeni uzorci plastike i sedimenta za mikrobiološku analizu, detekciju i analizu teških metala te za određivanje vrste plastičnog materijala. Kako su naplavine posidonije važan dio istraživane plaže, uzorkovana je i ona na predsezonskom terenu u svrhu mikrobiološke analize.



Slika 3.1. Uzorkovanje briseva plastike i posidonije na plaži Sakarun.

Fragmenti plastike veći od 2,5 cm, za koje se smatra da nisu prethodno manipulirani od strane čovjeka, uzorkovani su na način da je s pronađenih polimera direktno na obali uzet bris pomoću sterilnog štapića koji je potom vraćen u hermetički zatvorenu epruvetu u koju je uliveno 9 ml fiziološke otopine. Istraživani uzorci makroplastike su bili odabrani s ciljem da budu što raznovrsniji te da se obradi što veći broj različitih vrsta materijala (Slika 3.2.). Isti komadi plastike su nakon uzimanja brisa spremljeni za daljnje analize u sterilne vrećice uz uporabu plastičnih rukavica kako ne bi došlo do kontaminacije. Listovi biljke posidonije su uzorkovani tako da je s podpovršinskog sloja uzet bris pomoću sterilnog štapića na isti način

kako su obrađeni i komadi plastičnog otpada. Naposljetku, uzorci sedimenta su prikupljeni na 4 različitim profila uvale u intertajdalu pomoću sterilizirane plastične lopatice tako da se oko 2 žlice sedimenta direktno prenijelo u sterilnu posudicu. Svi uzorkovani materijali su odmah spremljeni na hladno te čuvani u hladnjaku do 4°C do narednih analiza u laboratoriju.



Slika 3.2. Primjeri uzorkovane makroplastike.

### 3.2. Mikrobiološka analiza

Mikrobiološka analiza uzoraka sakupljenih na terenu odrađena je u Laboratoriju za akvakulturu i patologiju akvatičkih organizama Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković (IRB).

Određivani mikrobiološki parametri su brojanje ukupnog broja morskih heterotrofnih bakterija – HPC (engl. *Heterotrophic Plate Count*) i bakterija roda *Vibrio*. Prema metodama koje su opisali KAPETANOVIĆ i sur. (2019), ovi parametri su izmjereni na predsezonskim i postsezonskim uzorcima sedimenta i plastičnog otpada, a također i na uzorcima listova posidonije sakupljenih u predsezoni. Dodatno, uzorci sedimenta prikupljeni u intertajdalu analizirani su na ukupan broj koliformnih bakterija, *E. coli* i enterokoka u svrhu ispitivanja mikrobioloških pokazatelja kakvoće sedimenta (fekalnog onečišćenja). Sva mjerenja rađena su u duplikatu kako bi se osigurala točnost rezultata i smanjila varijabilnost uzorka.

Za određivanje broja morskih heterotrofnih bakterija (HPC) na plastici i u sedimentu korištena je metoda širenja razmaza na podloge za rast bakterija Difco™ Marine Agar 2216 BD (BD Difco™) (Slika 3.3.). Ove mikrobiološke analize plastike iz predsezona rađene su bez razrjeđenja, dok su postsezonski uzorci plastike i sedimenta odrađeni decimalnim razrjeđenjem, odnosno procesom kojim se razrijedi uzorak za faktor 10 kako bi se smanjila koncentracija organizama za preciznije očitavanje rezultata. Podloge su inkubirane na 22 °C za plastiku te 22 °C i 35 °C za sediment, a rezultati su iskazani kao koncentracija „jedinica koje tvore koloniju“ po mililitru odnosno kao CFU/mL. Podlogama inkubiranim na 35 °C želi se ispitati postoji li rast bakterija na navedenoj temperaturi, što bi ukazalo na prisutnost bakterija koje se mogu razmnožavati na temperaturi tijela čovjeka i mogu biti potencijalno patogene.



Slika 3.3. Difco™ Marine Agar 2216 BD (lijevo) i TCBS podloga (desno) s izraslim kolonijama.

Brojnost bakterija roda *Vibrio* na plastici i u sedimentu određen je metodom širenja razmaza na hranjivom mediju *Thiosulphate Citrate Bile Salt Sucrose* - TCBS podlozi (BD Difco™) (MORIARTY, 1998). Bakteriološke analize na vibrione svih uzoraka makroplastike rađene su bez razrjeđenja. Podloge su ponovno inkubirane na 22 °C za plastiku te na 22 °C i 35 °C za sediment. Sva bakteriološka mjerenja za brojnost heterotrofnih bakterija i bakterija roda *Vibrio* u uzorcima sedimenta rađena su pomoću serije decimalnih razrjeđenja.

Inkubacija podloga je trajala 24 – 48 sati. Nakon završetka razvoja kolonija one su prebrojane uređajem *Colony counter* i time je određen broj bakterija u svakom uzorku (**Slika 3.4.**).



**Slika 3.4.** Uređaj Colony counter za prebrojavanje bakterijskih kolona.

Nakon što su uzgojene kolonije bakterija na podlogama, odabrani su različiti morfološki tipovi kolonija za daljnju identifikaciju. Kako bi se dobila reprezentativna slika, odabrano je što više različitih kolonija, a zatim je svaka kolonija prenesena na sterilnu podlogu Tryptic soy agar (BD BBL™) uz dodatak NaCl-a kako bi se razvile čiste kulture bakterija za daljnju analizu (KAPETANOVIĆ i sur., 2019). Za identifikaciju sojeva bakterija korištena je automatizirana analitička tehnika zvana MALDI-TOF MS, koja omogućuje mjerenje masenog spektra bakterijskog uzorka i usporedbu s referentnim spektrima u bazi podataka. Ova metoda se oslanja na matricom potpomognutu ionizaciju desorpcijom laserskog zračenja i omogućuje brzu i pouzdanu identifikaciju bakterija, a provedena je u Laboratoriju za spektrometriju masa i funkcionalnu proteomiku Instituta Ruđer Bošković pomoću pomoću Bruker Microflex LT MALDI-TOF masenog spektrometra opremljenog s MALDI Biotyper 3.0 programom (Bruker Daltonics, Germany).

Mikrobiološka mjerenja glavnih indikatorskih bakterija (ukupan broj *E. coli*, koliforma i enterokoka) u sedimentu su određena pomoću komercijalnih supstrat testova čiji rezultati pokazuju korelaciju s rezultatima tradicionalne metode membranske filtracije, što su dokazali PALMER i sur. (1993), i ABBOTT i sur. (1998). Korišteni supstrat test je Colilert-18 (IDEXX, SAD) za ukupan broj koliformnih bakterija i *E. coli*, a brojnost enterokoka izmjeren je testom Enterolert-E (IDEXX, SAD).

Colilert-18 i Enterolert-E testovi temelje se na tome da koliformne bakterije, *E. coli* i enterokoki posjeduju određene enzime koje razlažu pojedine spojeve u supstratima i tvore žuto obojenje, odnosno fluorescenciju. Koliformne bakterije sadrže enzim  $\beta$ -D-galaktozidazu pomoću kojeg razgrađuju spoj  $\beta$ -D-galaktopiranozid u o-nitrofenol stvarajući žuto obojenje jažica. *E. coli*, osim navedenog enzima, sadrži i  $\beta$ -D-glukoronidaze što omogućuje razgradnju  $\beta$ -glukuronida u spoj 4-metilumbeliferon koji fluorescira također žutom bojom. Test Enterolert-E funkcionira na sličan način, gdje enterokoki pomoću enzima  $\beta$ -glukozidaze reakcijom nad  $\beta$ -D-glukozidu sintetiziraju žuto fluorescentni spoj 4-metilumbeliferon (TRYLAND i sur., 1997; ECKNER, 1998).

Protokol za analizu bakterija u sedimentu je bio sljedeći: 30 grama izvaganog sedimenta je suspendirano u 300 mL fiziološke otopine  $w(\text{NaCl}) = 0.9\%$  kako bi se postiglo razrjeđenje 1:10, a sadržaj tikvice je dobro izmiješan. Nakon toga, 100 mL supernatanta je odvojeno u zasebnu tikvicu u koju je pomiješan odgovarajući supstrat test. Sadržaj je potom homogeniziran i dodano je nekoliko kapljica antipjenila. Za enumeraciju bakterija korišten je Quanti – Tray 2000 (IDEXX, SAD) (**Slika 3.5.**) u kojeg je preliven sadržaj tikvice. Ove ploče s više jažica su potom hermetički zatvorene pomoću uređaja IDEXX Quanti-Tray Sealer.

Uzorci koji su ispitivani na brojnost *E. coli* i totalnih koliforma inkubirani su 18 sati na optimalnoj temperaturi od 35°C, a ploče za određivanje brojnosti enterokoka inkubirane su 24 sata na optimalnoj temperaturi od 41°C.

Nakon inkubacije, rezultati za enterokoke i *E. coli* su očitani pomoću fluorescentne lampe od 6W na 365 nm UV u tamnoj prostoriji gdje pozitivni uzorci fluoresciraju žutom bojom radi nastajanja spoja 4-metilumbeliferon. Ukupan broj koliformnih bakterija je opažen kao promjena boje jažice u žuto. Svi rezultati su iskazani kao najvjerojatniji broj (engl. *Most Probable Numbers*) po 100 mL, odnosno MPN/100 mL.



Slika 3.5. Quanti – Tray 2000 (IDEXX, SAD) sastavljen od 97 jažica.

### 3.3. Sedimentološka analiza

Kako bi se više saznalo o osnovnim litološkim karakteristikama sedimenta plaže Sakarun provedene su sedimentološke analize dvaju uzoraka sedimenta uzorkovanih na profilu 4 i profilu 7 intertajdalne (litoralne) zone (Slika 3.6.). Planirano je bilo uzorkovati i uzorak s profila 1, no u trenutku terenskog rada nije bilo dostupnog sedimenta. Udio karbonata u sedimentu izmjeren je metodom volumetrije plina u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka, a veličina i raspodjela zrna u uzorku izmjerena je metodom granulometrije u laboratoriju na Geološko-paleontološkom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a. Analiza mineralnog sastava sedimenta nije rađena u ovom radu, ali radi potpunije sedimentološke slike uzoraka sedimenta rezultati ove analize preuzeti su iz diplomskog rada GODEC (2021).



**Slika 3.6.** Položaji profila na litoralnoj zoni plaže Sakarun. Na profilima P1, P6 i P7 je uzorkovan sediment za mikrobiološku analizu, na profilima P4 i P7 za sedimentološku analizu te na profilima P1, P4 i P7 za analizu teških metala.

### 3.3.1 Analiza veličine zrna sedimenta

Raspodjela veličine zrna u uzorcima sedimenta definirana je pomoću metode mokrog sijanja. Tijekom ove analize prethodno izvagani suhi poduzorak sedimenta je pomiješan s destiliranom vodom, a zatim prosijan kroz set sita s različitim otvorima mreže. Frakcija čestica se mjeri prema tome koliko čestica zaostane na rešetkama određenih veličina pora.

Metoda je provedena tako da je odvagano 70 grama svakoga uzorka te pomiješano s destiliranom vodom kako bi se zrna sedimenta razmočila i međusobno odvojila. Uzorci su potom prosijani kroz standardna Retsch® ASTM sita od nehrđajućeg čelika pomoću sito tresilice Fritsch Analysette® (**Slika 3.7.**). Veličina otvora pora na pojedinačnim sitima iznose: 0,063 mm, 0,125 mm, 0,25 mm, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm i 4 mm, a predstavljaju granice od sitnog šljunka do vrlo sitnog pijeska koje je klasificirao WENTWORTH (1922). Svaki proces mokrog sijanja je trajao 30-45 minuta uz neprestano ispiranje destiliranom vodom kako bi zaostale čestice pale u sljedeće sito. Frakcije sedimenta koje su ostale na sitima nakon razdvajanja prenijete su u pojedinačne staklene posude, potom ostavljene da se osuše, a zatim izvagane. Sljedeći korak je bio izračunavanje masenih udjela pojedinih frakcija u ukupnom sedimentu čemu je slijedila programska obrada podataka.



Slika 3.7. Komplet Retsch® ASTM sita, Geološko-paleontološki zavod PMF-a.

Statistička obrada dobivenih podataka upisanih u MS Excel je izvedena uz pomoć Excel proširenja GRADISTAT® VER 6.0 (BLOTT i PYE, 2001). Iz takve računalne obrade podataka proizašli su podaci o postocima pojedinih frakcija u nađenim uzorcima i sortiranosti uzorka. Također, dobiveni su podaci o srednjoj i prosječnoj veličini mjerenih čestica, iz čega je dobivena asimetričnost distribucije i zaoštrenost krivulje. Kategorizacija vrste sedimenta rađena je pomoću FOLKOVE (1954) klasifikacije, a za prikaz podataka svih analiziranih uzorka korišteni su trokomponenti dijagrami i kumulativne krivulje. Konkretno, program je na temelju dobivenih podataka stvorio kumulativne krivulje, gdje je veličina zrna prikazana na osi  $x$  kao logaritamska vrijednost  $\phi$ :



$$\Phi = -\log_2 d,$$

gdje je  $d$  veličina zrna u milimetrima, a na  $y$  osi je prikazana masa u postocima.

Preko kumulativnih distribucija: 5, 16, 25, 50, 75, 84 i 95 izračunati su sljedeći parametri veličine zrna prema FOLKU i WARDU (1957):

**Srednja veličina zrna** je definirana kao vrijednost kod koje 50% čestica u uzorku ima veću veličinu, a 50% ima manju veličinu.

$$M_d = \Phi 50.$$

**Prosječna veličina zrna ( $M_z$ )** je srednja vrijednost veličine zrna u uzorku.

$$M_z = \frac{\Phi 16 + \Phi 50 + \Phi 84}{3}.$$

**Sortiranost ( $S_o$ )** je koeficijent koji prikazuje jednoličnost distribucije zrna:

$$S_o = \frac{\Phi 84 - \Phi 16}{4} + \frac{\Phi 95 - \Phi 5}{6,6},$$

gdje su kategorije sortiranosti: vrlo dobra (< 0,35), dobra (0,35 – 0,50), umjereno dobra (0,50 – 0,70), umjerena (0,70 – 1,00), loša (1,00 – 2,00), vrlo loša (2,00 – 4,00) i izrazito loša (> 4,00).

**Asimetričnost raspodjele ( $S_K$ )** označava razliku između srednje vrijednosti veličine čestica i modalne vrijednosti veličine čestica (najčešće pojavljivanje veličine čestica) u uzorku.

$$S_K = \frac{\Phi 16 + \Phi 84 - 2\Phi 50}{2(\Phi 84 - \Phi 16)} + \frac{\Phi 5 + \Phi 95 - 2\Phi 50}{5(\Phi 95 - \Phi 5)}.$$

Kategorije asimetričnosti krivulje su: vrlo negativno zakošena krivulja (od -1,00 do -0,30), negativno zakošena krivulja (od -0,30 do 0,10), gotovo simetrična krivulja (od -0,10 do 0,10), pozitivno zakošena krivulja (od 0,10 do 0,29) i vrlo pozitivno zakošena krivulja (od 0,30 do 1,00). Pozitivne vrijednosti označavaju kako prevladava sitnija frakcija, a negativna da prevlada krupnija frakcija u uzorku.

**Zaoštrenost krivulje** ( $K_G$ ) označava distribuciju uzorka, odnosno koliko su veličine čestica u uzorku slične ili različite. Ukoliko je zaoštrenost krivulje visoka, to znači da su veličine čestica u uzorku slične, dok ako je zaoštrenost krivulje niska, to nam pokazuje da su veličine čestica u uzorku različite.

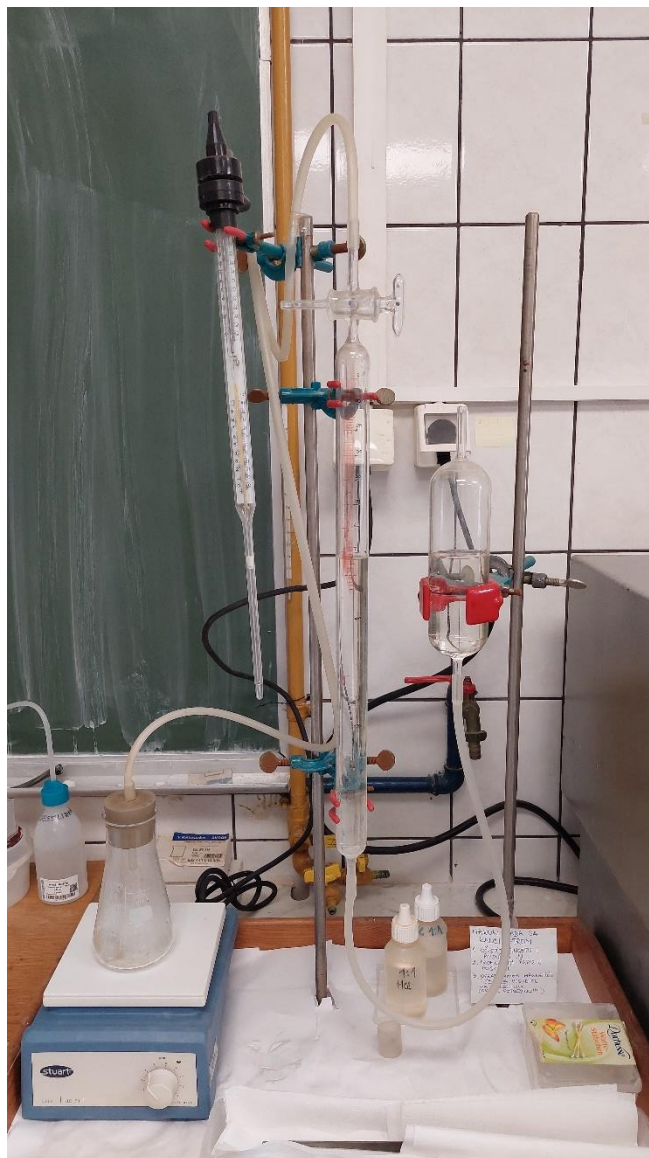
$$K_G = \frac{\Phi_{95} - \Phi_5}{2,44(\Phi_{75} - \Phi_{25})}$$

Kategorije zaoštrenosti krivulje su: vrlo zaravnjena krivulja ( $< 0,67$ ), zaravnjena krivulja ( $0,67 - 0,90$ ), srednje zaoštrena krivulja ( $0,90 - 1,11$ ), zaoštrena krivulja ( $1,11 - 1,50$ ), vrlo zaoštrena krivulja ( $1,50 - 3,00$ ) i izuzetno zaoštrena krivulja ( $> 3,00$ ).

### 3.3.2 Određivanje udjela karbonata u sedimentu

Udio kalcijevog karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) u uzorcima sedimenta je određena analitičkim postupkom volumetrije, odnosno mjerenja obujma nastalog plina Scheiblerovom metodom koja se izvodi pomoću Scheiblerove aparature (**Slika 3.8.**). Analiza se zasniva na mjerenju volumnog udjela ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) koji se stvara prilikom reakcije karbonata s klorovodičnom kiselinom ( $\text{HCl}$ ) prema sljedećoj formuli:





**Slika 3.8.** Scheiblerova aparatura za određivanje udjela karbonatne komponente u sedimentu, Mineraloško-petrografski zavod PMF-a.

Mjerenja su napravljena u duplikatu na 300 mg uzorka sedimenta koji je prethodno bio zdrobljen u prah. Prije nego što je izmjeren udio karbonatne komponente u uzorcima, obavljeno je mjerenje standarda - čistog kalcijevog karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ).

Najprije je odvagano po 300 mg uzorka u staklenu čašicu. Čašica je potom stavljena u Erlenmeyerovu tikvicu skupa s malim magnetom i plastičnom posudicom u kojoj se nalazilo 5 ml 10%-tne klorovodične kiseline. Erlenmeyerova tikvica je bila začepljena gumenim čepom s ciljem da se stvori potpuno izolirani sustav. Zatim je uključena magnetska miješalica koja je oborivši plastičnu posudicu s kiselinom započela kemijsku reakciju koja je trajala 5 minuta.

Tijekom reakcije, stvarao se ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>) čiji je volumen naposljetku izmjeren i očitao u milimetrima.

Osim volumena, tijekom mjerenja je određen faktor  $F_{t,p}$  iz tablice uzimajući u obzir tlak zraka i sobnu temperaturu (ÖNORM, 1989). Izmjereni volumen ugljikovog dioksida, faktor  $F_{t,p}$  i početna masa sedimenta su uvršteni za izračun masenog udjela karbonata u uzorku sedimenta po sljedećoj formuli

$$\%CaCO_3 = \frac{ml(CO_2) \cdot F_{t,p} \cdot 2,274 \cdot 100}{mg(uzorak)}.$$

### 3.4. Analiza opterećenja teških metala na plastici i sedimentu

Mjerenje koncentracija teških metala adsorbiranih na plastici napravljeno je u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova Zavoda za istraživanje mora i okoliša IRB-a. Odredili su se maseni udjeli cinka (Zn), kadmija (Cd), olova (Pb) i bakra (Cu) koji su bili adsorbirani na površini uzoraka plastike prikupljenih na postsezonskom terenu. Elektroanalitička tehnika koja je korištena pri analizi opterećenja teškim metalima je diferencijalno-pulsna voltometrija anodnog otapanja. Nadalje, uzorci sedimenta su također bili analizirani na onečišćenje teškim metalima cinka, kadmija, olova, bakra pomoću voltometrijske metode. Iz razloga što je analiza metala u sedimentu napravljena u drugom laboratoriju, u ovom diplomskom radu je detaljnije opisana jedino obrada plastike, no svi rezultati opterećenosti sedimenta i plastike teškim metalima bit će prezentirani kasnije u tekstu.

Diferencijalno-pulsna voltometrija izuzetno je korisna tehnika za mjerenje organskih i anorganskih elektroaktivnih tvari koji su prisutni u vrlo niskim koncentracijama. Zasniva se na mjerenju razlika u struji elektrokemijske ćelije koja proizlazi iz provođenja naponskog impulsa određene veličine na radnu elektrodu. To se postiže dodavanjem pulseva na linearni potencijal i mjerenjem struje prije i nakon impulsa kao funkcija potencijala. Promjena struje koja se javlja prije i poslije impulsnog napona je prikazana kao maksimum na grafu ovisna o potencijalu elektrode (WANG, 2006).

Voltometrija anodnog otapanja se temelji na stvaranju puno negativnijeg potencijala od oksido-redukcijskog potencijala metalnih iona, što uzrokuje njihovu akumulaciju na radnoj elektrodi. Nakon akumulacije na elektrodi, mijenja se polaritet u pozitivnom smjeru i dolazi do oksidacije sakupljenih iona (CUCULIĆ i BRANICA, 2002). Kako se ioni oksidacijom ponovno ispuštaju u otopinu, stvara se diferencijalno-pulsni voltamogram koji se sastoji od

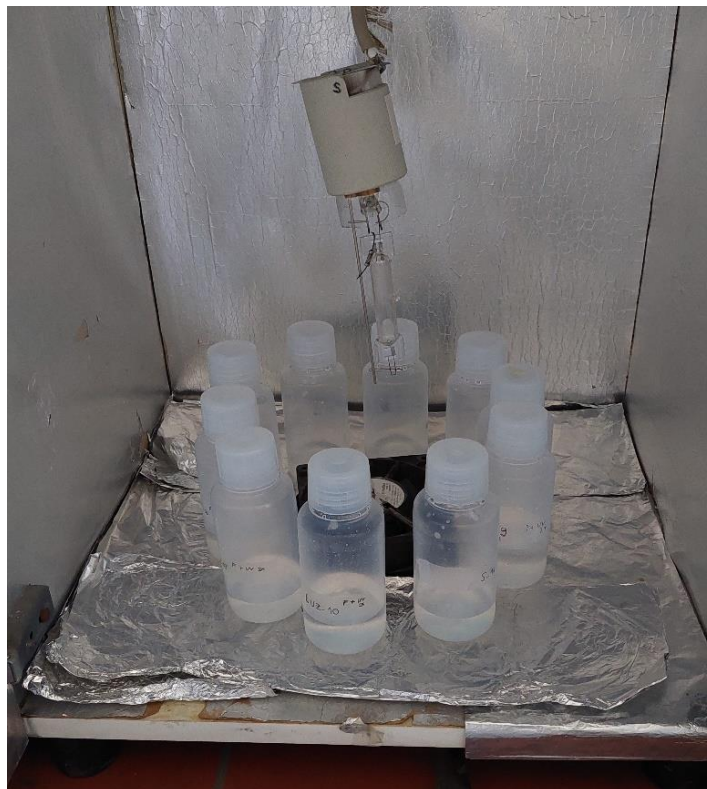
strujnih vrhova, a čija je visina izravno proporcionalna koncentraciji odgovarajućih analita u otopini (WANG, 2006).

Prije provođenja voltametričke analize, uzorci su podvrgnuti predtretmanu koji se sastojao od zakiseljavanja i potom zračenja ultraljubičastim zrakama. Inicijalno su uzorci vagani u analitičke kivete na način da je odvagano maksimalno 1 gram uzorka. Nakon vaganja, uzorci su se tretirali s koncentriranom Suprapur<sup>®</sup> perkloratnom kiselinom HClO<sub>4</sub> (2 mL) i koncentriranom Suprapur<sup>®</sup> dušičnom kiselinom HNO<sub>3</sub> (3 mL) (Merck, Njemačka). Proces acidifikacije u kivetama trajao je 24 sata, a kivete su u tome periodu postavljene na linearnu tresilicu pri frekvenciji od otprilike 80 okretaja po minuti (**Slika 3.9.**). Navedeni se proces provodi kako bi se osiguralo da se svi teški metali izdvoje s plastike i otope u otopini, kao i da se smanji utjecaj hidrolize i vezanja metala na površinama posuda (CUCULIĆ i BRANICA, 2002).

Slijedilo je kvantitativno prebacivanje otopine metala u kiselom okruženju iz kiveta u zatvorene odmjerne teflonske bočice. Teflon (PTFE) je korišten zbog njegovih izrazito inertnih karakteristika. Bočice su se potom nadopunile s Milli-Q vodom do 100 mL. Kako bi se razgradili organski kompleksi koji vežu metalne ione u otopini, uzorci su podvrgnuti procesu zračenja ultraljubičastim zrakama (150W živa žarulja, Hanau, Njemačka) na 24 sata (**Slika 3.10.**).



Slika 3.9. Kivete s uzorcima na linearnoj tresilici.



Slika 3.10. Zračenje uzoraka u PTFE bočicama ultraljubičastim zrakama.

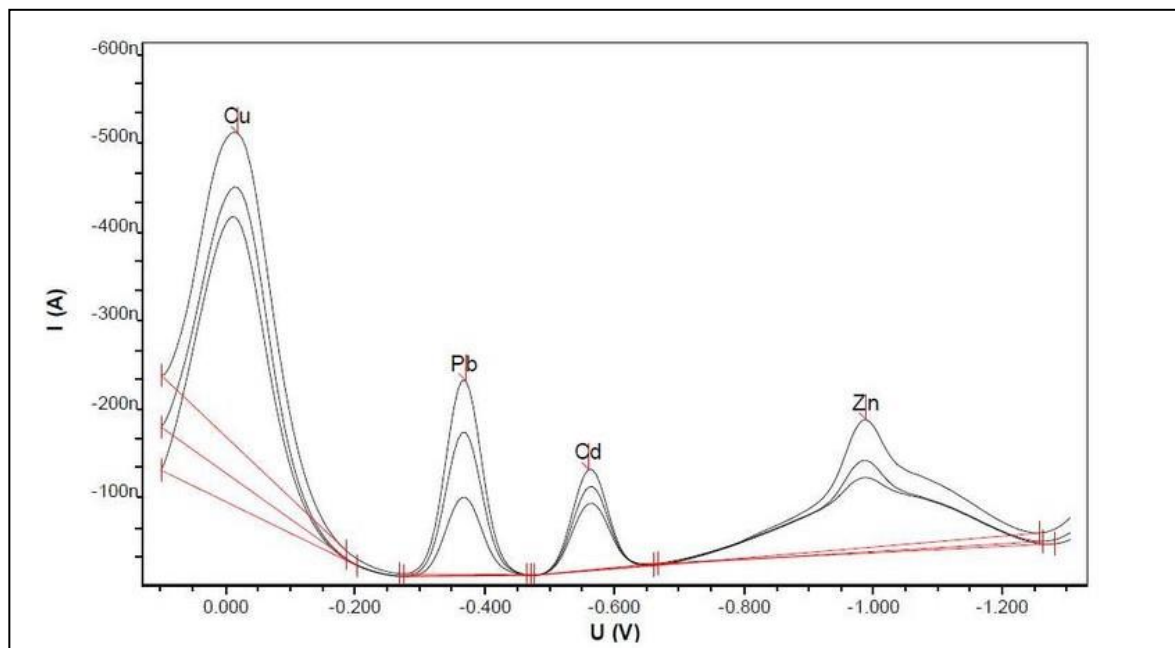
Nakon zračenja, slijedilo je voltametrijsko određivanje koncentracija teških metala Zn, Cd, Pb i Cu pomoću ECO Chemie  $\mu$ AUTOLAB multimodnog potenciostata (Utrecht, Nizozemska) spojenog s tro-elektrodnim sustavom Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska) (**Slika 3.12.**).

Tro-elektrodni sustav, u kojem su izmjerene koncentracije teških metala, sastoji se od radne, referentne i protuelektrode. Radna *Multi-mode* živina elektroda bila je namještena na stacionarnu viseću živinu (Hg) elektrodu (engl. *static mercury drop electrode*, SMDE). Napon radne elektrode kontrolirao se pomoću Ag/AgCl referentne elektrodom uronjene u elektrolit KCl koncentracije  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$  i protuelektrode od staklastog grafita.

Koraci za svako voltametrijsko mjerenje uključivali su dušiciranje uzorka, akumulaciju metala na radnu elektrodu, snimanje voltametrijske krivulje te stvaranje baždarnog pravca pomoću dodavanja standardnih otopina poznatih koncentracija. Konstrukcija voltamograma i baždarnog pravca je izvršena korištenjem NOVA 2.1.4 programa (Utrecht, Nizozemska). Ovaj postupak omogućuje izračunavanje koncentracije ispitanih metala.

Uzorku se uvijek prije analize povisio pH na 2 dodavanjem koncentriranog Suprapur<sup>®</sup> natrijevog hidroksida (NaOH) kako bi se „analitički prozor“ namjestio na od -0,75 V do 0,16 V. Svako mjerenje je rađeno na kapi žive veličine 2 (*medium*), te su vremenski parametri akumulacije iona na živinu kap podešeni na 5 minuta pri potencijalu od -0,8 V prema Ag/AgCl elektrodi. Kako se nakon akumulacije mijenja polaritet u pozitivnom smjeru prvo se oksidiraju bakrovi ioni, zatim olovni ioni i konačno kadmijevi ioni, što tvori diferencijalno-pulsni voltamogram (**Slika 3.11.**).

Prije mjerenja uzoraka bio je izmjeren „blanc“, odnosno mjerenje koje se provodi bez uzorka, na čistoj elektrodi. Referentno mjerenje je oduzeto od svih vrijednosti kako bi se uklonile neželjene kontaminacije elektrode iz rezultata. Nakon oduzimanja „pozadinskih“ vrijednosti, rezultati su prikazani kao ukupna masa teškog metala ( $\mu\text{g}$ ) u 100 mL uzorka. Maseni udio metala na uzorcima plastičnog materijala je izračunat tako da se podijelila ukupna masa metala ( $\mu\text{g}$ ) dobivena voltametrijom s masom uzorka (g) koju smo izvagali prije mjerenja. Opterećenje teških metala cinka, kadmija, olova i bakra na uzorcima plastike i sedimenta iskazana je kao  $\mu\text{g}$  metala po gramu plastike, odnosno sedimenta ( $\mu\text{g/g}$ ).



Slika 3.11. Primjer voltamograma Cu, Pb, Cd i Zn iz morske vode (DESWATI, 2015).



Slika 3.12. Multimodni potenciostat ECO Chemie  $\mu$ AUTOLAB spojen s tro-elektrodnim sustavom Metrohm 663 VA STAND.



### 3.5. Analiza vrste plastike FTIR metodom

Polimerni materijali su identificirani pomoću infracrvene spektroskopije s Furierovom transformacijom (FTIR) na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a. Analizirani su uzorci plastičnog materijala prikupljeni u postsezonskom uzorkovanju pomoću Bruker Tensor 27 FTIR spektrometra (**Slika 3.13.**). Ovaj uređaj ima raspon svjetlosnog odašiljača koji se kreće od 7500 do 370  $\text{cm}^{-1}$  gdje se koristi KBr uređaj za separaciju svjetlosnog snopa zajedno s ATR dijamantom. Pomoću ove metode mogu se odrediti strukture materijala na molekulskoj razini, a koristi se za analizu plinova, tekućina i čvrstih tvari, bez potrebe za kompliciranim pripremanjem uzorka (BARRIOS i sur., 2012).



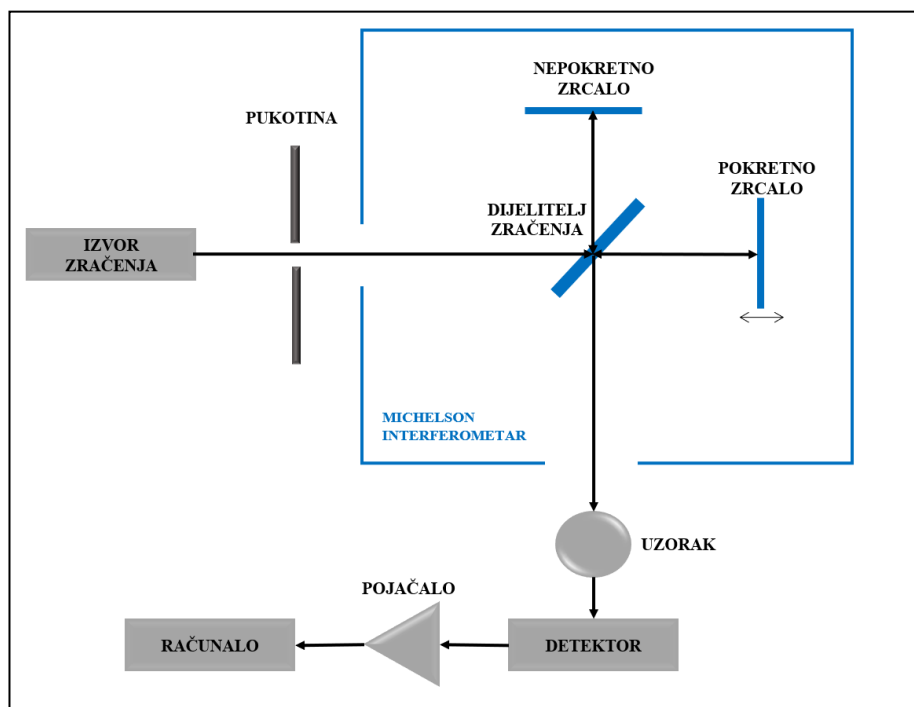
**Slika 3.13.** Tensor 27 FTIR spektrometar.

Infracrvena spektroskopija analitička je tehnika koja se koristi za proučavanje infracrvene spektralne aktivnosti materijala. U tom postupku, infracrveno (IR) zračenje se usmjerava na uzorak koji ga apsorbira ili transmitira pri određenim frekvencijama. Ono se pretvara u električni signal koji se prikuplja kako bi se dobile informacije o kemijskom sastavu ispitanog materijala. Identifikacija molekularne strukture tvari zasniva se na tome da će samo zračenje s

frekvencijom koje odgovara vibracijama veza u molekuli biti apsorbirano. Položaj apsorpcijskog pika u FTIR spektru određen je jačinom kemijske veze, masom atoma u vezi i vrstom vibracije. Energija disocijacije promatrane molekule može se koristiti za određivanje jačine kemijske veze (PAVIA i sur., 2001).

FTIR spektroskopija nastala je kroz transformaciju IR spektroskopije, a uključuje korištenje interferometrijskih metoda na dobivenom IR spektru te matematičko obrađivanje interferograma brzom Fourierovom transformacijskom tehnikom za poboljšanje frekventnog spektara (HUS, 1996). Spektroskopija FTIR zasniva se na ideji interferencije zračenja između dva snopa koja nastaje kao funkcija promjene puta između njih. FTIR spektrometri korištenjem Fourierove transformacije signala stvaraju odnos intenziteta i frekvencije, odnosno IR spektar.

Temeljni dijelovi FTIR spektrometra su: izvor IR zračenja, uzorak, detektor, pojačalo signala, analogno-digitalni konvertor i računalo za Fourierovu transformaciju (**Slika 3.14.**).

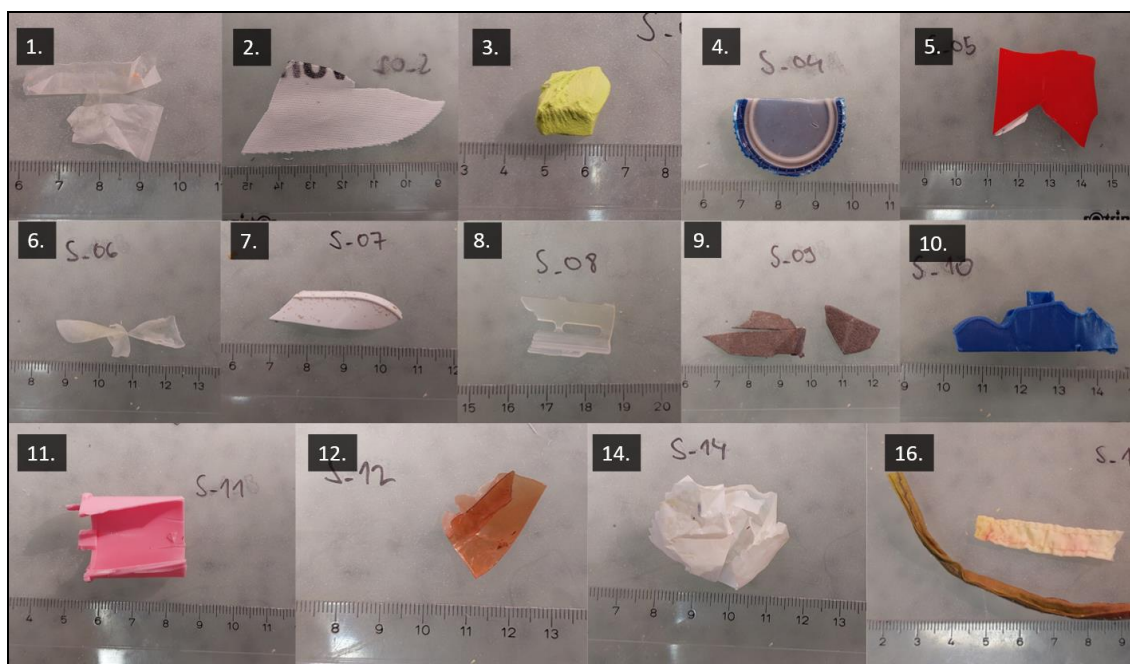


**Slika 3.14.** Shematski prikaz glavnih dijelova FTIR spektrometra (prilagođeno prema PÉREZ, 2005).

Izvor infracrvenog zračenja je globalar. Radi se o termičkom izvoru IR zračenja koji se sastoji od štapića ili spirala napravljenih od silicijevog karbida, a zagrijava se na temperaturu od otprilike 1400 K (KUMAR i sur., 2010). Interferometar je uređaj koji mjeri interferenciju elektromagnetskih valova i stvara interferogram signala. Interferometar se sastoji od djelitelja zračenja, jednog pokretnog i jednog nepokretnog zrcala, što omogućuje mjerenje promjene putanje zračenja između njih. Interferometar razdvaja ulazno infracrveno zračenje u dva snopa svjetlosti. Oba snopa prolaze svoje optičke puteve, zatim se susreću i prelaze kroz uzorak, a zatim padaju na detektor istovremeno. Nakon pojačanja signala, u kojima su visokofrekventni doprinosi eliminirani filtrom, podaci se pretvaraju u digitalni oblik pomoću analogno-digitalnog pretvarača i prenose u računalo za Fourierovu transformaciju (STUART, 2004).

Za identifikaciju vrste plastike u ovom diplomskom radu korištena je dodatna metoda FTIR spektroskopske tehnike koja se temelji na prigušenoj totalnoj refleksiji zračenja (engl. *attenuated total reflection*, ATR). ATR je metoda kontaktnog mjerenja IR spektralne aktivnosti materijala koja uključuje kristal s visokim indeksom refrakcije i izvrsnim IR prijenosnim svojstvima. Zasniva se na analizi spektralnih informacija nastalim smanjivanjem IR refleksije zahvaljujući apsorpciji u površinskom sloju uzorka. ATR je jedna od popularnijih tehnika identifikacije materijala koja se koristi u FTIR spektroskopiji jer je brza, nedestruktivna i ne zahtijeva zahtjevnu pripremu uzorka (BARRIOS i sur., 2012).

Neophodno je snimiti pozadinske vrijednosti, poznate kao "*background*", prije svakog snimanja pojedinog uzorka. Uzorci makroplastike iz postsezone (**Slika 3.15.**) su jedan po jedan stavljani u kontakt s dijamantnim kristalom, a jačinu kontakta je određivala vaservaga uređaja. Nakon snimanja, dobiveni ATR-FTIR spektri su analizirani pomoću Opus 6.5 i SpectraGryph 1.2 programa.



Slika 3.15. Fotografije plastike s odgovarajućim brojem uzorka prije snimanja.

### 3.6. Korišteni programi za analizu podataka

Za provedbu analize podataka u ovom istraživanju korišteni su razni softverski alati i programi. MS Excel je korišten za stvaranje svih tablica, kao i za većinu grafova koji su prikazani u radu.

Za identifikaciju bakterijskih vrsta korišten je MALDI Biotyper 3.0 program, dok je za granulometrijske analize upotrijebljen GRADISTAT program. Spektarske vrpce su analizirane pomoću softvera Opus 6.5 i SpectraGryph 1.2, a stvaranje voltamograma i baždarnih krivulja za izračun koncentracija teških metala koristio se program NOVA 2.1.4.

Za daljnju analizu podataka korišteni su sljedeći statistički paketi; kutijasti dijagrami i t-testovi su izrađeni pomoću Python 3.10 (paket pandas), dok su Spearmanovi korelacijski koeficijenti i njihove statističke značajnosti izračunati korištenjem R 4.2.1.

## 4. REZULTATI

### 4.1. Rezultati mikrobiološke analize

Nakon brojanja kolonija morskih heterotrofnih bakterija, bakterija roda *Vibrio* i glavnih indikatorskih bakterija (ukupan broj *E. coli*, koliforma i enterokoka) u sedimentu, uzevši u obzir sva razrjeđenja, dobiveni su sljedeći rezultati.

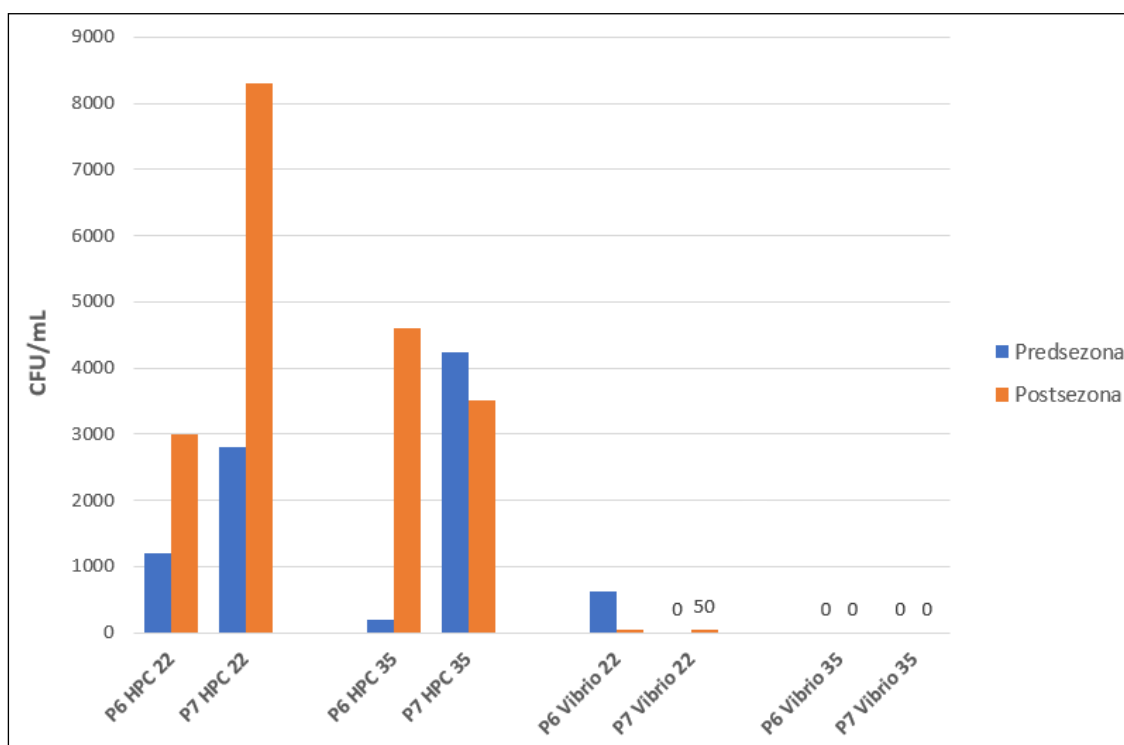
Prema rezultatima iz **Tablice 4.1.** najveća vrijednost HPC izraslih na 22 °C u sedimentu iz predsezona je izmjerena na profilu 7 ( $2805 \pm 735$  CFU/mL), a najmanja na profilu 6 ( $1195 \pm 285$  CFU/mL). Srednja vrijednost HPC na 22 °C u sedimentu iz predsezona iznosi  $2122 \pm 818$  CFU/mL. U postsezoni raste broj HPC izmjerenih na 22 °C u sedimentu, te tako na profilu 6 je izbrojano  $3000 \pm 700$  CFU/mL, a na profilu 7 je izbrojano  $8300 \pm 1800$  CFU/mL. Izmjerena srednja vrijednost HPC na 22 °C u sedimentu iz postsezona iznosi  $5650 \pm 2981$  CFU/mL.

Najveći HPC inkubiran na 35 °C u predsezonskom sedimentu je izmjeren na profilu 7 ( $4240 \pm 310$  CFU/mL), a najmanji na profilu 6 ( $195 \pm 185$  CFU/mL). Srednja vrijednost HPC na 35 °C u sedimentu iz predsezona iznosi  $2032 \pm 1685$  CFU/mL. U postsezoni HPC vrijednosti sedimenta s profila 6 raste na  $4600 \pm 1600$  CFU/mL, odnosno  $3500 \pm 1500$  CFU/mL na profilu 7. Srednja vrijednost HPC na 35 °C u sedimentu iz postsezona iznosi  $4050 \pm 1645$  CFU/mL.

Iako je ukupan broj HPC (22 °C i 35 °C) veći u postsezonskom sedimentu (**Slika 4.1.**), nema statistički značajne razlike ( $p > 0,05$ ) između izraslog broja kolonija u sedimentu prije i poslije turističke sezone.

**Tablica 4.1.** Rezultati (srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija) ukupnog broja heterotrofnih bakterija (HPC) na 22 °C i 35 °C, ukupnog broja *Vibrio* spp. na 22 °C i 35 °C, ukupnog broja koliforma, *E. coli* i enterokoka iz uzoraka sedimenta iz predsezone i postsezone.

Vrijeme uzorkovanja sedimenta	Broj profila	HPC CFU/mL 22 °C	HPC CFU/mL 35 °C	<i>Vibrio</i> spp. CFU/mL 22 °C	<i>Vibrio</i> spp. CFU/mL 35 °C	ukupni koliformi MPN/100 mL	<i>E.coli</i> MPN/100 mL	Enterococci MPN/100 mL
predsezona	P1	2365 $\pm$ 55	1660 $\pm$ 90	1075 $\pm$ 155	0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0
	P6	1195 $\pm$ 285	195 $\pm$ 185	615 $\pm$ 55	0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0
	P7	2805 $\pm$ 735	4240 $\pm$ 310	0	0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0
	Mean	2122 $\pm$ 818	2032 $\pm$ 1685	563 $\pm$ 450	0			
postsezona	P6	3000 $\pm$ 700	4600 $\pm$ 1600	5 $\pm$ 5	0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0
	P7	8300 $\pm$ 1800	3500 $\pm$ 1500	5 $\pm$ 5	0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0	< 10 $\pm$ 0
	Mean	5650 $\pm$ 2981	4050 $\pm$ 1645	5 $\pm$ 5	0			



**Slika 4.1.** Usporedba koncentracija heterotrofnih bakterija i *Vibrio* spp. (22 °C i 35 °C) na profilima 6 i 7 sedimenta u predsezoni i postsezoni.

Pomoću MALDI-TOF masene spektrometrije uspješno su izolirane i određene vrste bakterija prikazanih u **Tablici 4.2.** Bakterijske kolonije koje nisu uspješno determinirane navedenom metodom izostavljene su iz rezultata. Uočena je razlika u bakterijskim kulturama na plastici i sedimentu. Uspješno su izolirane sljedeće vrste i rodovi bakterija prisutni u biofilmovima na plastici: *Bacillus algicola*, *Psychrobacter alimentarius*, *Psychrobacter immobilis*, *Bacillus sp.* i *Bacillus aquimaris*. Iz sedimenta je determiniran rod *Bacillus* i vrste *Vibrio gigantis* i *Vibrio harveyi*, a s listova posidonije *Fictibacillus arsenicus* i *Bacillus algicola*.

**Tablica 4.2.** Rezultati MALDI-TOF masene spektrometrije bakterija izoliranih s plastike, sedimenta i posidonije iz predsezone i postsezone.

	<b>Predsezona</b>	<b>Postsezona</b>
<b>Plastika</b>	<i>Bacillus algicola</i> <i>Bacillus sp.</i> <i>Psychrobacter alimentarius</i> <i>Psychrobacter immobilis</i>	<i>Bacillus sp.</i>
<b>Sediment</b>	<i>Vibrio gigantis</i> <i>Bacillus sp.</i>	<i>Vibrio harveyi</i> <i>Bacillus sp.</i>
<b>Posidonija</b>	<i>Fictibacillus arsenicus</i> <i>Bacillus algicola</i>	NA

NA - nije analizirano

Prebrojavanjem broja HPC i bakterija roda *Vibrio* u uzorcima plastike iz predsezone i postsezone prezentirani su sljedeći rezultati. Prema **Tablici 4.3.**, niti jedan uzorak plastike iz predsezone nije pozitivan na bakterije roda *Vibrio*. Također, osam uzoraka plastike nije pozitivno na HPC. Najmanja pozitivna vrijednost HPC je izmjerena na uzorku broj 6. koja iznosi  $0,5 \pm 0,5$  CFU/mL, a najveća vrijednost je izmjerena na uzorku broj 2. i iznosi  $1040 \pm 20$  CFU/mL. Srednja vrijednost svih pozitivnih uzoraka na HPC iz predsezone iznosi  $207,7 \pm 21,7$  CFU/mL. Uzorci posidonije nisu pozitivni na bakterije roda *Vibrio*, te jedan od dva uzorka je pozitivan na HPC s vrijednošću od  $4,5 \pm 1,5$  CFU/mL.

**Tablica 4.3.** Rezultati (srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija) ukupnog broja heterotrofnih bakterija (HPC) i *Vibrio* spp. na 22 °C s uzoraka plastike i posidonije iz predsezone.

Broj uzorka plastike	HPC (CFU/mL)	<i>Vibrio</i> sp. (CFU/mL)
1.	0	0
2.	1040 $\pm$ 20	0
3.	0	0
4.	40 $\pm$ 6	0
5.	6 $\pm$ 4	0
6.	0,5 $\pm$ 0,5	0
7.	0	0
8.	19,5 $\pm$ 1,5	0
9.	1 $\pm$ 1	0
10.	0	0
11.	0	0
12.	0	0
13.	391,5 $\pm$ 37,5	0
14.	0	0
15.	14 $\pm$ 8	0
16.	0	0
17.	41,5 $\pm$ 1,5	0
18.	727 $\pm$ 151	0
posidonija 1*	4,5 $\pm$ 1,5	0
posionija 2*	0	0

\*osim plastike, analizirani su i listovi biljke *Posidonica oceanica*.



Prema **Tablici 4.4.**, svi uzorci plastike iz postsezone su također negativni na bakterije roda *Vibrio*. Deset uzoraka plastike iz postsezone nisu pozitivni na HPC, ali primjećujemo rast HPC na pozitivnim uzorcima s obzirom na uzorke iz predsezone. Najmanja vrijednost HPC iznosi  $6575 \pm 475$  CFU/mL na uzorku plastike broj 4., dok je najveća vrijednost  $13400 \pm 2900$  CFU/mL na uzorku broj 9. Srednja vrijednost uzoraka plastike iz postsezone koji su bili pozitivni na HPC iznosi  $11581 \pm 2232$  CFU/mL.

**Tablica 4.4.** Rezultati (srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija) ukupnog broja heterotrofnih bakterija (HPC) i *Vibrio* spp. na 22 °C s uzoraka plastike iz postsezone.

Broj uzorka plastike	HPC (CFU/mL)	<i>Vibrio</i> sp. (CFU/mL)
1.	$16250 \pm 3250$	0
2.	$11515 \pm 515$	0
3.	$8750 \pm 250$	0
4.	$6575 \pm 475$	0
5.	$13000 \pm 6000$	0
6.	$0 \pm 0$	0
7.	$0 \pm 0$	0
8.	$0 \pm 0$	0
9.	$13400 \pm 2900$	0
10.	$0 \pm 0$	0
11.	$0 \pm 0$	0
12.	$0 \pm 0$	0
13.	$0 \pm 0$	0
14.	$0 \pm 0$	0
15.	$0 \pm 0$	0
16.	$0 \pm 0$	0

## 4.2. Rezultati analize veličine zrna sedimenta

Nakon mokrog sijanja, dobiveni podaci za uzorke sedimenta s profila 4 i 7 analizirani su pomoću statističkog softvera GRADISTAT<sup>®</sup> (BLOTT i PYE, 2001). Programom su dobiveni podaci o vrsti i nazivu sedimenta, te o njegovoj srednjoj veličini zrna ( $M_D$ ), prosječnoj veličini zrna ( $M_Z$ ), sortiranosti ( $S_O$ ), asimetričnosti ( $S_K$ ) i zaoštrenosti krivulje ( $K_G$ ).

Rezultati osnovnih sedimentoloških analiza provedenih na sedimentu plaže Sakarun pokazali su kako u uzorcima dominira pijesak s 99,2% na profilu 4 i 99,7% na profilu 7 (**Tablica 4.5.**).

Prema trokomponentnom dijagramu (**Slika 4.2.**) te kumulativnim krivuljama i granulometrijskim parametrima (FOLK i WARD, 1957) prikazanih u **Tablici 4.6.**, sediment uzorkovan na profilu 4 opisan je na sljedeći način. Srednja i prosječna veličina zrna sugeriraju da je sediment srednji pijesak. Analiza sortiranosti pokazuje umjereno dobru sortiranost zrna. Nadalje, koeficijent asimetričnosti ukazuje na negativnu zakošenost krivulje, što znači da u uzorku prevladavaju krupnija zrna, a srednja zaoštrana krivulja govori o sličnoj veličini čestica u uzorku. Navedeni parametri upućuju kako je sediment na profilu 4 plaže Sakarun **blago šljunkovit pijesak**.

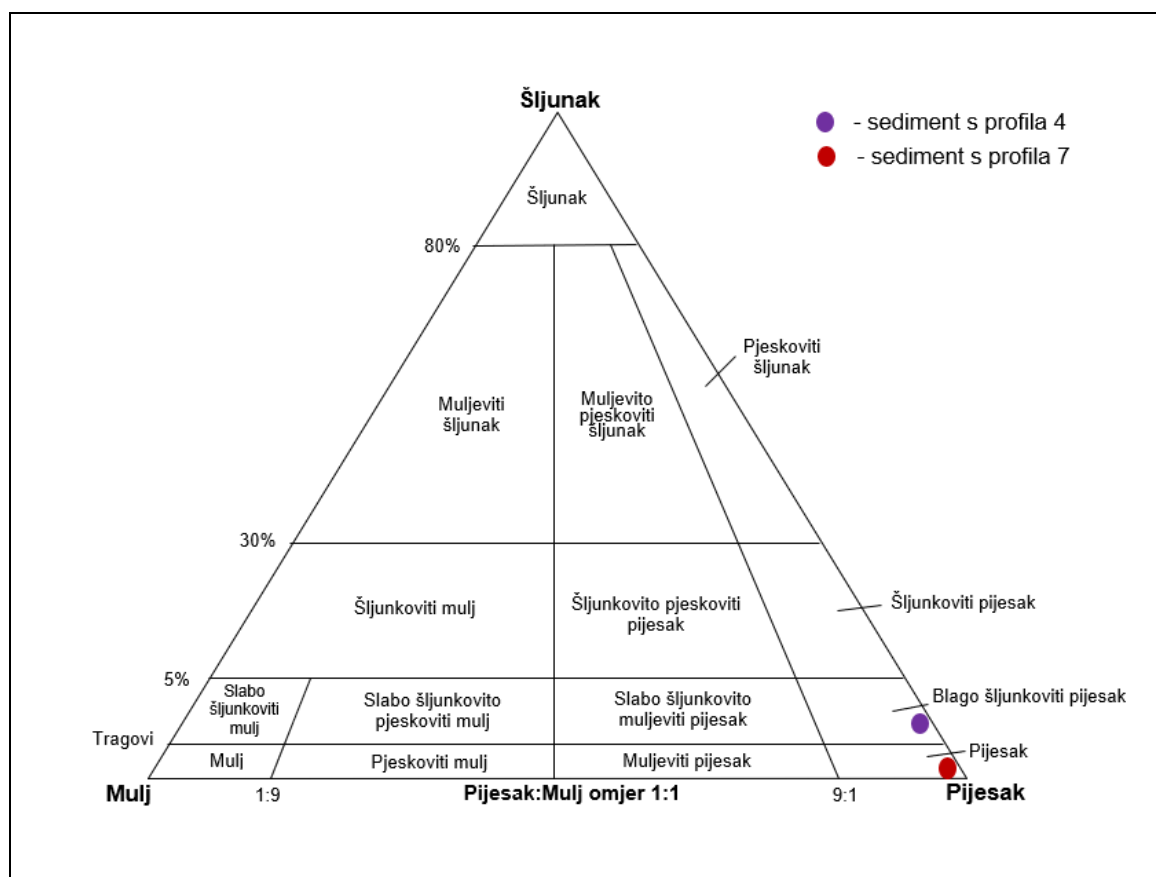
Prema **Tablici 4.6.**, uzorkovani sediment na profilu 7 pokazuje slične rezultate kao sediment na profilu 4 uz neka odstupanja. Opisan je kao **pijesak**, što potvrđuje srednja i prosječna veličina zrna. Koeficijent sortiranosti ukazuje kako je sediment umjereno dobro sortiran. Analiza asimetričnosti zrna upućuje na pozitivno zakošenu krivulju, što će reći kako u uzorku prevladavaju sitnija zrna. Prema rezultatima srednje zaoštrenosti krivulje u sedimentu se nalazi slična veličina čestica.

**Tablica 4.5.** Udio frakcija sedimenta na profilima.

Profil	Šljunak (%)	Pijesak (%)	Mulj (%)
4	0	99,2	0,8
7	0	99,7	0,3

Tablica 4.6. Granulometrijski parametri i tipovi sedimenta uzoraka.

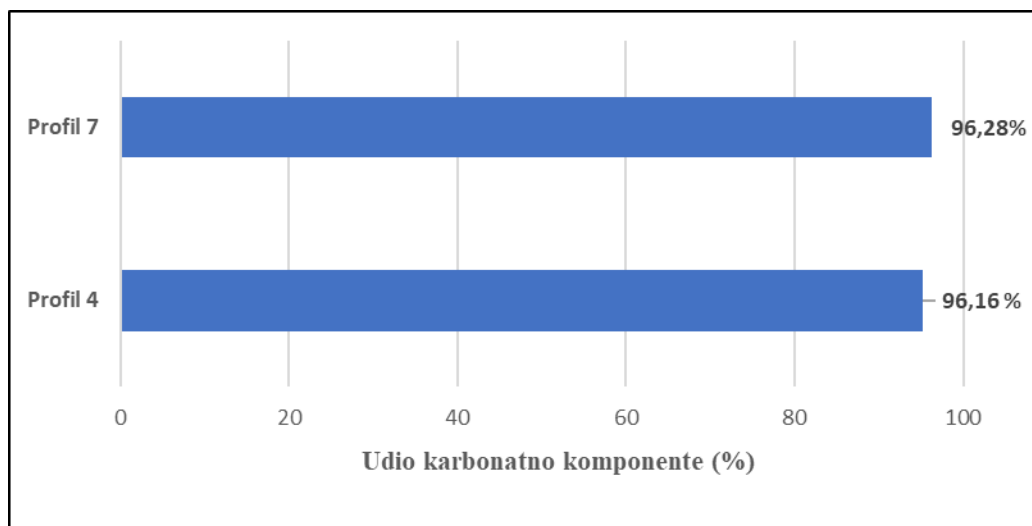
Profil	Tip sedimenta	Granulometrijski parametri						
		$M_D$		$M_Z$		$S_o$	$S_K$	$K_G$
		$\phi$	mm	$\phi$	mm	$\phi$	$\phi$	$\phi$
4	blago šljunkoviti pijesak	1,37	0,39	1,3	0,41	0,54	-0,25	1,08
7	pijesak	0,7	0,61	0,8	0,58	0,59	0,26	0,92



Slika 4.2. Trokomponentni dijagram uzoraka sedimenta s profila 4 i 7 plaže Sakarun.

### 4.3. Rezultati određivanja udjela karbonata

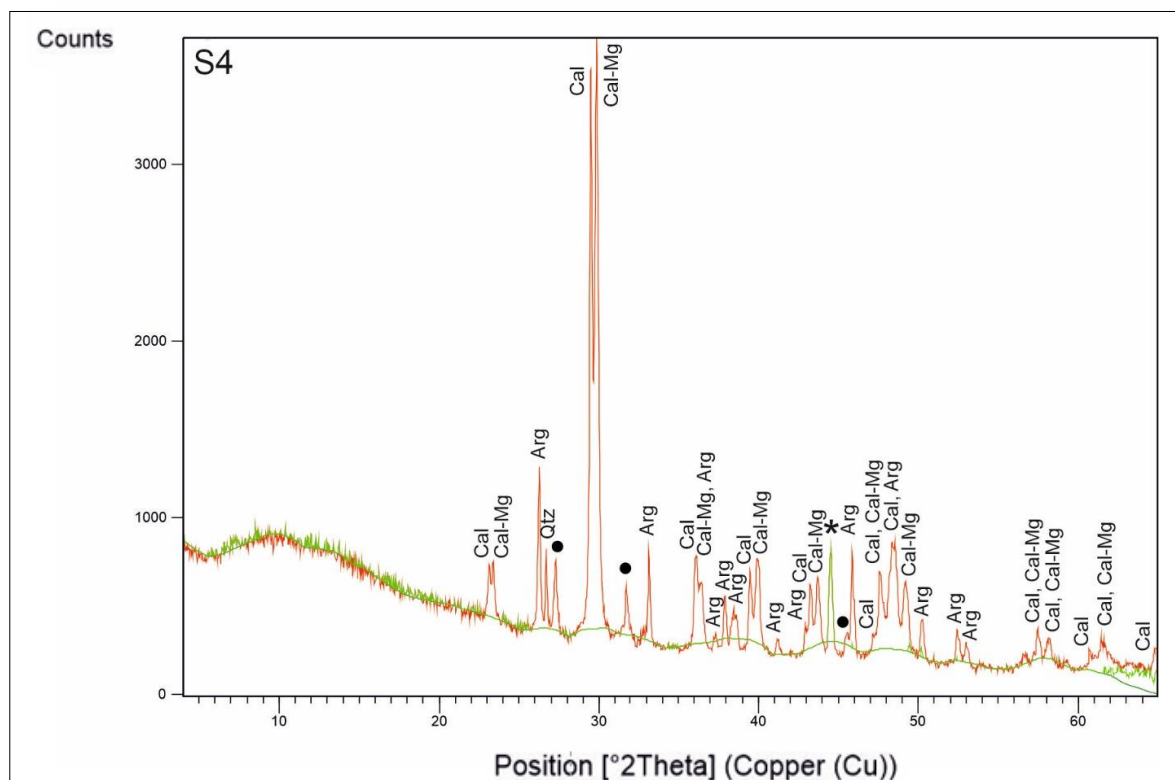
Rezultati određivanja udjela karbonata na uzorkovanim sedimentima ukazuju kako je udio karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) u oba profila veći od 95%. Prema **Tablici 4.3.**, udio karbonata u sedimentu profilu 7 iznosi 96,28%, dok je udio karbonata u sedimentu profilu 4 nešto niži, ali i dalje iznadprosječno visok, te iznosi 96,16%.



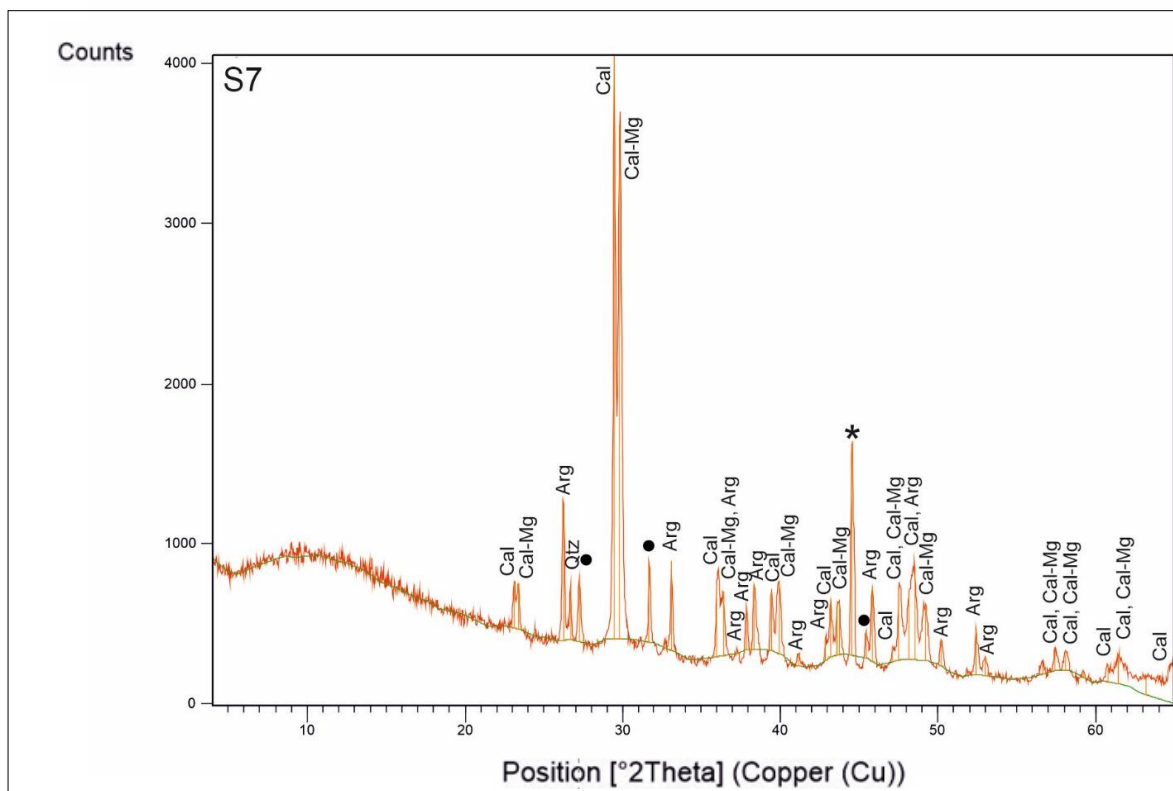
**Slika 4.3.** Udio karbonatne komponente u uzorcima sedimenta iz litoralne zone plaže Sakarun.

#### 4.4. Rezultati analize mineralnog sastava sedimenta

Analiza prisutnih minerala u sedimentu nije odrađena u ovom radu, ali su rezultati preuzeti iz diplomskog rada GODEC (2021). Metoda koja se koristila je rendgenska difrakcija na praškastom uzorku. Zasniva se na raspršivanju (difrakciji) rendgenskih zraka u interakciji s kristalnom rešetkom minerala. Rezultati analize za sedimente s profila 4 i 7 intertajdalne zone Sakaruna prikazani su kroz rendgenograme koji pokazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja i kuta pod kojim zrake padaju na mrežnu ravninu. Prema **Slici 4.5.** i **Slici 4.6.** kalcit i magnezijem obogaćen kalcit, su glavni i najzastupljeniji minerali u ispitanom sedimentu, dok je aragonit manje zastupljen među karbonatnim mineralima. Kremen i halit se pojavljuju kao minerali u tragovima, pri čemu je halit odraz sušenja morskog sedimenta.



Slika 4.5. Rendgenogram uzorka sedimenta na profilu 4.



Slika 4.6. Rendgenogram uzorka sedimenta na profilu 7.

#### 4.5. Rezultati analize opterećenja teškim metalima

Nakon provedene metode diferencijalno-pulsne voltametrije anodnog otapanja, pomoću koje se ispitala količina teških metala cinka, kadmija, olova i bakra u tragovima, dobiveni su rezultati prikazani u **Tablici 4.7.** Rezultati prikazuju maseni udio navedenih metala koji su adsorbirani na postsezonskim uzorcima makro plastike, iskazani kao mikrogram metala po gramu plasike ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Također, u **Tablici 4.8.** nalaze se maseni udjeli navedenih teških metala u uzorcima sedimenta s profila 1, 4 i 7.

Tako je utvrđeno da na uzorcima plastičnog otpada iz postsezone najveći maseni udio cinka iznosi  $4,68 \text{ g kg}^{-1}$ , dok je srednja vrijednost  $494,23 \mu\text{g g}^{-1}$ . Uzorci su također sadržavali kadmij, pri čemu najveći maseni udio iznosi  $6,83 \mu\text{g g}^{-1}$ , a srednja vrijednost je  $0,62 \mu\text{g g}^{-1}$ . Olovo je također bilo prisutno u uzorcima, s najvećom vrijednosti od  $94,1 \mu\text{g g}^{-1}$  i srednjom vrijednosti od  $7,32 \mu\text{g g}^{-1}$ , dok najveći maseni udio bakra iznosi  $17,14 \mu\text{g g}^{-1}$  sa srednjom vrijednošću od  $2,3 \mu\text{g g}^{-1}$  prema **Tablici 4.7.**

**Tablica 4.7.** Maseni udjeli metala Zn, Cd, Pb i Cu (minimum, maksimum, srednja vrijednost, standardna devijacija) na uzorcima plastike iz postsezone.

Broj uzorka plastike	maseni udio metala ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )							
	Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
1.	0,758	0,121	0,022	0,147	0,051	0,008	0,090	0,016
2.	92,699	11,785	0,024	0,004	0,465	0,075	0,388	0,023
3.	85,759	11,824	0,002	0,001	0,057	0,006	0,066	0,010
4.	0,819	0,065	0,002	0,001	0,843	0,245	17,141	2,535
5.	0,144	0,033	0,001	0,001	0,235	0,030	0,047	0,007
6.	0,551	0,171	0,000	0,000	0,193	0,032	3,085	0,296
7.	1949,87	35,728	0,465	0,044	1,294	0,132	0,323	0,059
8.	0,332	0,096	0,001	0,000	0,062	0,011	0,056	0,004
9.	102,674	36,942	6,834	0,842	94,104	6,094	0,000	0,000
10.	0,470	0,046	0,002	0,000	0,065	0,008	0,384	0,028
11.	0,210	0,032	0,003	0,000	0,042	0,002	0,034	0,002
12.	0,326	0,057	0,001	0,001	0,063	0,004	4,914	0,427
13.	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP
14.	4680,81	221,990	1,317	0,117	4,689	0,619	5,651	1,228
15.	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP
16.	3,844	0,815	0,000	0,000	0,302	0,035	0,000	0,000
Min	0,14		0		0,04		0	
Max	4680,81		6,83		94,10		17,14	
Mean	494,23		0,62		7,32		2,30	
SD	1262,62		1,76		24,10		4,52	

NP – nema podataka

Prema prikazanim rezultatima u **Tablici 4.8.**, analiza sedimentnih uzoraka otkrila je sljedeće masene udjele teških metala. Maksimalna vrijednost cinka (Zn) iznosila je  $6,02 \mu\text{g g}^{-1}$ , dok je srednja vrijednost  $5,47 \mu\text{g g}^{-1}$ . Kadmij (Cd) je imao maksimalnu vrijednost od  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ , a srednju vrijednost od  $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ . Maksimalna izmjerena vrijednost olova (Pb) bila je  $2 \mu\text{g g}^{-1}$ , a srednja vrijednost  $1,8 \mu\text{g g}^{-1}$ . Što se tiče bakra (Cu), maksimalna vrijednost iznosila je  $0,33 \mu\text{g g}^{-1}$ , dok je srednja vrijednost bila  $0,11 \mu\text{g g}^{-1}$ .

**Tablica 4.8.** Maseni udjeli metala Zn, Cd, Pb i Cu (minimum, maksimum, srednja vrijednost, standardna devijacija) u uzorcima sedimenta.

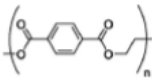





Broj profila	Udio metala u sedimentu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )							
	Zn	0,95% CI	Cd	0,95% CI	Pb	0,95% CI	Cu	0,95% CI
P1	5,41	1,08	0,08	0,01	1,94	0,14	0,01	0,14
P4	4,99	0,09	0,04	0,01	1,46	0,02	0,33	0,07
P7	6,02	0,62	0,1	0,03	2	0,37	0	0
Min	4,99		0,04		1,46		0	
Max	6,02		0,1		2		0,33	
Mean	5,47		0,07		1,8		0,11	
SD	0,42		0,02		0,24		0,15	

0,95% CI - 95%-tni interval pouzdanosti

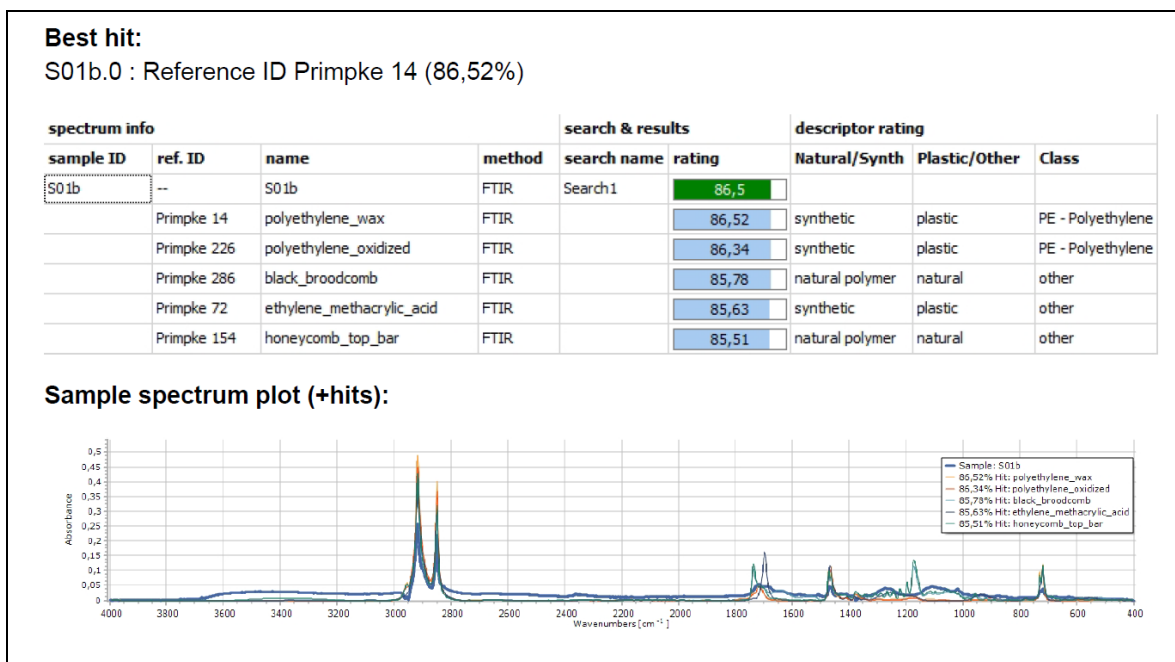


## 4.6. Rezultati analize vrste plastičnog materijala

Pomoću ATR metode infracrvene spektroskopije s Furierovom transformacijom (ATR-FTIR) dobiveni su IR spektri koji su analizirani u programima Opus 6.5 i SpectraGryph 1.2. Svaka vrsta plastike ima svoje jedinstvene spektre čije se vrpce i pikovi preklapaju s već prijašnje determiniranim materijalima. Tako su određene vrste plastičnih materijala uzorkovanih u postsezonskom terenu uspoređujući rezultate s internom bazom podataka PMF-a, ali i uz dodatne provjere uspoređujući vrijednosti apsorpcijskih vrpca s podacima definiranim prema JUNG i sur. (2017) (**Slika 4.7.**). Također, u programu SpectaGryph odrađena je dodatna identifikacija uz pomoć baze podataka razvijene od PRIMPKE i sur. (2018) (**Slika 4.8.**). Od 16 analiziranih uzoraka, za 14 se uspješno odredila vrsta polimera. U uzorcima su pronađeni sljedeći tipovi plastike: polietilen velike gustoće (HDPE), polipropilen (PP), etilen vilin acetat (EVA), polietilen tereftalat (PET) i polivinil alkohol (PVA) (**Tablica 4.9.**).

Polymer	Resin code	Chemical structure	Absorption bands (cm <sup>-1</sup> ) used for identification <sup>a</sup>	Assignment	Reference in addition to this study
Polyethylene terephthalate (PETE)	1		1713 (a) 1241 (b) 1094 (c) 720 (d)	C=O stretch C-O stretch C-O stretch Aromatic CH out-of-plane bend	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
High-density polyethylene (HDPE)	2		2915 (a) 2845 (b) 1472 (c) 1462 (d) 730 (e) 717 (f)	C-H stretch C-H stretch CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> rock	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
Polyvinyl chloride (PVC)	3		1427 (a) 1331 (b) 1255 (c) 1099 (d) 966 (e) 616 (f)	CH <sub>2</sub> bend CH bend CH bend C-C stretch CH <sub>2</sub> rock C-Cl stretch	Beltran and Marcilla, 1997; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
Low-density polyethylene (LDPE) or linear LDPE (LLDPE)	4	 R = H or alkyl (LLDPE), PE (LDPE)	2915 (a) 2845 (b) 1467 (c) 1462 (d) 1377 (e) 730 (f) 717 (g)	C-H stretch C-H stretch CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> rock	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
Polypropylene (PP)	5		2950 (a) 2915 (b) 2838 (c) 1455 (d) 1377 (e) 1166 (f) 997 (g) 972 (h) 840 (i) 808 (j)	C-H stretch C-H stretch C-H stretch CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> bend CH bend, CH <sub>3</sub> rock, C-C stretch CH <sub>2</sub> rock, CH <sub>3</sub> bend, CH bend CH <sub>3</sub> rock, C-C stretch CH <sub>2</sub> rock, C-CH <sub>3</sub> stretch CH <sub>2</sub> rock, C-C stretch, C-CH stretch	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
Polystyrene (PS)	6		3024 (a) 2847 (b) 1601 (c) 1492 (d) 1451 (e) 1027 (f) 694 (g) 537 (h)	Aromatic C-H stretch C-H stretch Aromatic ring stretch Aromatic ring stretch CH <sub>2</sub> bend Aromatic CH bend Aromatic CH out-of-plane bend Aromatic ring out-of-plane bend	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007

**Slika 4.7.** Prikaz informacija o molekulama polimera dobivenih ATR-FTIR spektroskopijom (preuzeto iz: Jung i sur., 2017).



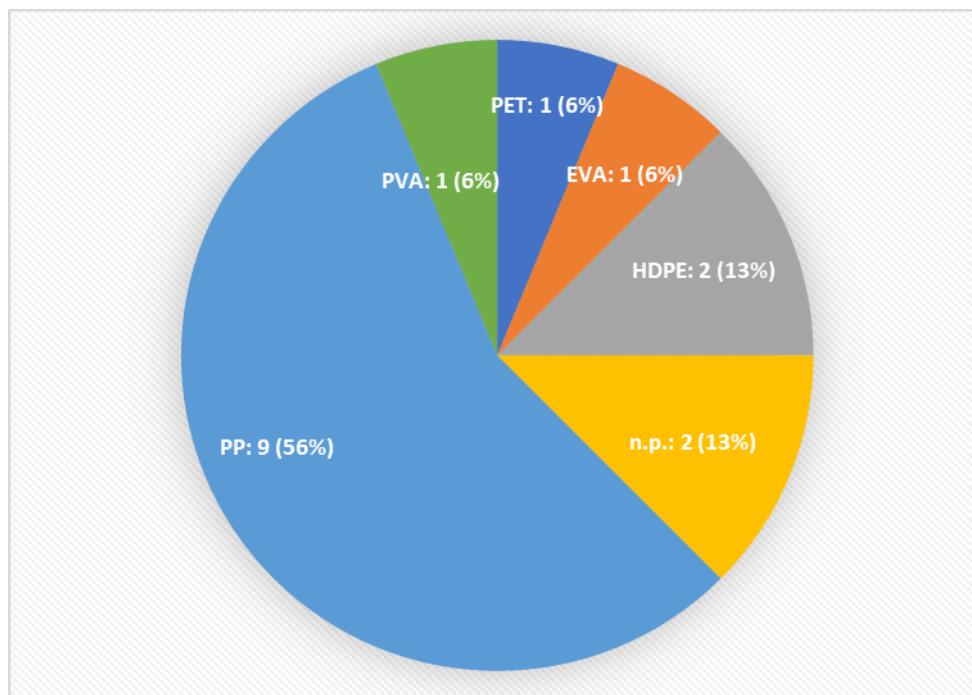
Slika 4.8. Dodatna provjera tipova plastike u programu SpectaGryph.

Tablica 4.9. Tipovi plastike uzorka iz postsezona plaže Sakarun.

Broj uzorka plastike	Vrsta plastike
1.	HDPE
2.	PP
3.	EVA
4.	PP
5.	PP
6.	PET
7.	HDPE
8.	PP
9.	PP
10.	PP
11.	PP
12.	PP
13.	n.i.
14.	PP
15.	n.i.
16.	PVA

n.i. – nije identificirano

Prema **Slici 4.9.**, rezultati dobiveni FTIR analizom u ovom radu pokazuju da je najzastupljeniji tip plastike u uzorku s plaže Sakarun polipropilen (PP) s 56% prisutnosti u uzorku, a iza njega polietilen velike gustoće (HDPE) s 13%. Ostali određeni tipovi plastike su etilen vilin acetat (EVA, 6%), polietilen tereftalat (PET, 6%) i polivinil alkohol (PVA, 6%).



**Slika 4.9.** Udio pojedinih tipova plastike u postsezonskim uzorcima s plaže Sakarun.

## 5. RASPRAVA

Prema GODEC (2021) sediment plaže Sakarun je opisan kao pijesak i djelomično šljunkoviti pijesak, što se podudara s dobivenim rezultatima u ovom diplomskom radu. Granulometrijski parametri u oba istraživanja svrstavaju sediment u frakciju sitnozrnatog i srednjezrnatog pijeska prema WENTWORTH-ovoj skali (1922). Sediment je dobro sortirano i umjereno dobro sortirano, što je također izmjereno u radu JAGEČIĆ (2021). Između ostalog, u spomenutim radovima također je zabilježen iznadprosječan udio karbonatne komponente koji prelazi 90% u svim mjerenjima.

Prema PIKELJ i sur. (2022) uvala Sakarun zapravo je šljunčana uvala gdje zbog orijentacije uvale i utjecaja vjetrova dolazi do akumulacije pijeska na šljunčanu podlogu. Ovaj nakupljeni pijesak ima iznimnu geokološku vrijednost jer je građen od sitnih i uništenih ljuštura morskih organizama (GODEC, 2021; JAGEČIĆ, 2021). Tako je mikroskopskim analizama utvrđeno njegovo biogeno podrijetlo, što nije učestalo obilježje za sediment na hrvatskoj obali. Prisutni recentni biogeni ostaci u sedimentu mogu biti korisni u daljnjim geološkim istraživanjima jer omogućuju da u budućnosti definiramo zajednicu organizama koji čine ove biogene ostatke sedimenta, odnosno da definiramo morski okoliš.

Nadalje, mjerenjem udjela karbonatne komponente u sedimentu utvrđeno je kako oba uzorka sadrže više od 95%  $\text{CaCO}_3$ . Ovi rezultati također ukazuju na to kako je pješćana faza sedimenta nastala od morskih organizama koji su bili građeni od karbonatnih čvrstih struktura. Zaključujemo kako u sedimentu s plaže Sakarun prevladava biogeni morski recentni karbonat. Visok udio kalcijevog karbonata pridonosi određenim svojstvima i posebnosti pijeska, a također utječe na smanjenje količine fekalnih bakterija i opterećenja teškim metalima u sedimentu, kao što će biti opisano u daljnjem tekstu. Ovaj karbonatni biogeni pijesak, koji podsjeća na pjeskoviti sediment u tropskim krajevima, čini more prozirnim i atraktivnim te tako daje plaži Sakarun veliku ekološku i turističku važnost. Nastao je kao posljedica biogenog stvaranja na morskome dnu ispred uvale, a transportiran je valovima na plažu koja nema terigeni donos sedimenta.

Međutim, postoje faktori koji ugrožavaju stabilnost ovog sedimenta i same plaže. Već spomenuto mehaničko čišćenje banketa posidonije s obale ima negativni utjecaj jer  $1 \text{ m}^3$  ovih prirodnih erozijskih izolatora može sadržavati prosječno 64 kg sedimenta, te tako dolazi do direktnog uklanjanja pijeska sa Sakaruna (PIKELJ i sur., 2022). Također, postoji mogućnost da pijesak bude zagađen različitim vrstama otpada koji se donose na plažu vjetrom ili

valovima. Osim toga, s obzirom da su uvala i plaža popularna turistička destinacija, mogu se očekivati i negativni utjecaji onečišćenja morske vode i sedimenta otpadom, mikrobima i drugim aktivnostima koje turisti obavljaju na plaži.

Jedna od vrsta otpada koja je uveliko prisutna na plaži je plastika. Iako se veći dio plastičnog otpada, zbog orijentacije uvale, akumulira vjetrovima i valovima, određen izvor plastičnog onečišćenja također je turistička aktivnosti na samoj plaži. Najveći dio plastičnog otpada koje se nalaze u morskome okolišu izrađen je uglavnom od polietilena i polipropilena, što odgovara najčešće proizvedenim vrstama plastike (PLASTICS EUROPE, 2013; SUARIA i sur., 2016). Rezultati dobiveni FTIR analizom u ovom radu potvrđuju navedeno jer je najzastupljeniji tip plastike u uzorku s plaže Sakarun polipropilen (PP) s 56% prisutnosti u uzorku, a nakon njega slijedi polietilen velike gustoće (HDPE) s 13%. Ovakva zastupljenost tipova polimera se podudara s rezultatima rada BELLASI i sur., (2022) koji navode kako su polipropilen i polietilen najprisutniji tipovi plastike na jednoj talijanskoj plaži. Nadalje, ASENSIO-MONTESINOS i sur., (2020) ukazuju da ostaci cigareta građeni od celuloznog acetata predstavljaju najveći problem na većini posjećenih plaža na jugozapadu Španjolske, ali izuzev njega su polipropilen i polietilen najbrojniji tipovi plastičnog otpada na plažama.

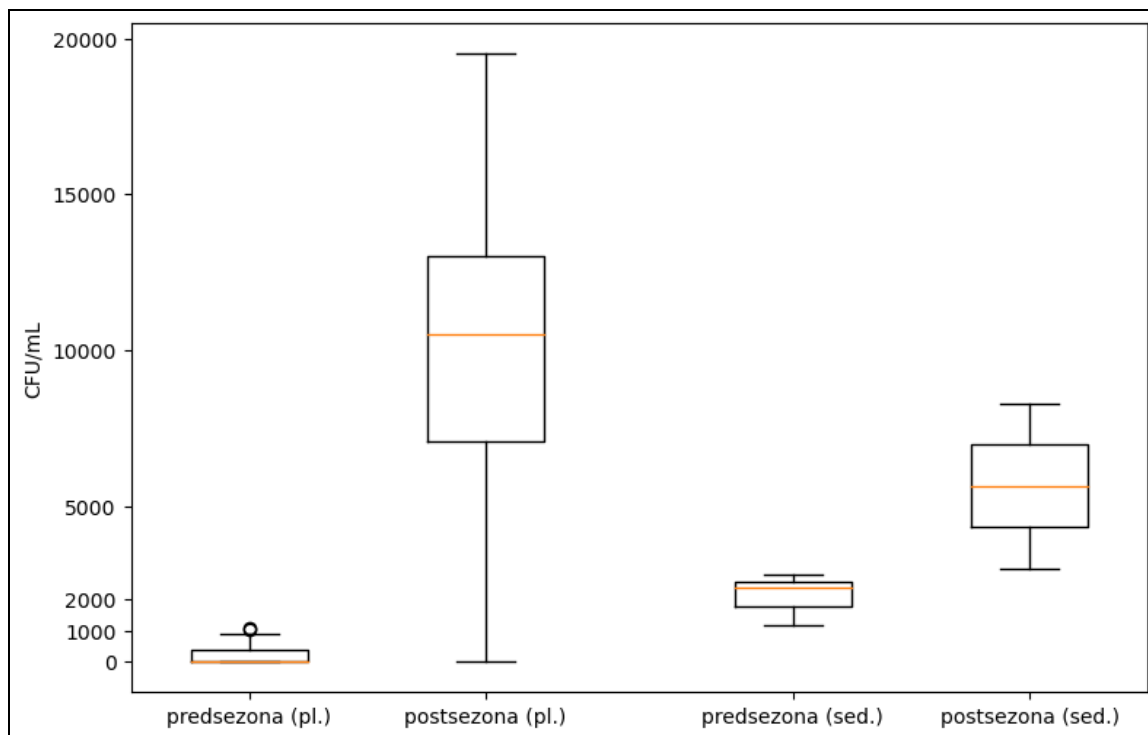
Svi ovi tipovi plastike na plaži mogu sadržavati razne toksične tvari koji se mogu osloboditi u okoliš i utjecati na obalni ekosustav. Također, veliki fragmenti plastike mogu se vremenom degradirati na sitnije dijelove, što dovodi do stvaranja mikroplastike. Ova mikroplastika se može osloboditi u okoliš i utjecati na zdravlje morskog života i ljudi koji posjećuju plažu (BROWNE i sur., 2008). RENZI i sur., (2018) istražuju prijenos fragmenata mikroplastike s abiotičkih na biotičke komponente morskog trofičkog lanca, odnosno preko sedimenta u organizme koji se prehranjuju filtracijom. U tome istraživanju analizirani su morski krastavci kako bi se utvrdila prisutnost mikroplastike u njima i sedimentu. Rezultati su pokazali da je više od 70% unesene plastike u morskim krastavcima bilo veće od 500  $\mu\text{m}$  i da su svi uzorci sedimenta i organizama bili pozitivni na mikroplastiku. Navedeni rezultati naglašavaju moguće negativne posljedice onečišćenja plastikom na morski okoliš, poput uvale Sakarun. Istraživanje provedeno 2018. godine na Sakarunu pokazuju vrlo visoku gustoću otpada na plaži s gustoćom od 7,5 komada/ $\text{m}^2$  i svrstava ju u ekstremno prljave plaže prema CCI-u (engl. *Clean Coast Indeks*) (MOKOS i sur., 2019). Stopa akumulacije plastike na plaži Sakarun izmjerena tijekom 2019. bila je 12,2 komada plastike po danu, sa zabilježenom gustoćom od 0,6 komada/ $\text{m}^2$ , te ju je to svrstavalo u status prljave do umjereno-prljave plaže prema CCI-u (ŠARUNIĆ, 2020). Veliki fragmenti plastike mogu služiti kao površina na kojoj

se bakterije mogu nastaniti i razmnožavati, a to može predstavljati opasnost za zdravlje ljudi i ostalih organizama koji posjećuju plažu, ali i utječe na mikrobiološku stabilnost sustava.

Povećane koncentracije bakterija fekalnog onečišćenja u moru su povezane s ispuštanjem otpadnih voda, kakvih nema u uvali Sakarun. Kao što je prikazano u **Tablici 4.1.**, svi uzorci sedimenta prije i poslije sezone bili su negativni na indikatore fekalnog zagađenja (MPN/100 mL < 10). Sukladno tome, PIGGOT i sur. (2012) objašnjavaju kako vrlo važnu ulogu u stvaranju bioloških zajednica fekalnih bakterija (biofilmova) u pješčanom sedimentu imaju mikrobnj ekstracelularni polisaharidi (engl. *extracellular polymeric substances*, EPS). Takav biopolimer, osim što olakšava mikrobima prianjanje uz površinu, pruža zaštitu od značajnih fizičkih i bioloških uvjeta obalnog okoliša, uključujući česte fluktuacije temperature, iona, vlage i dinamike valova (BRETTAR i HÖFLE, 1992; CRAIG i sur., 2004). Ono što bi moglo objasniti vrlo niske koncentracije fekalnih bakterija u pijesku plaže Sakarun je vrlo visok udio kalcijevog karbonata, koji je preko 95% u ispitanom sedimentu. PIGGOT i sur. (2012) su pokazali negativnu korelaciju između EPS-a i udjela zrna kalcijevog karbonata. Također, prijašnji radovi pokazuju kako su bakterije fekalnog onečišćenja više vezane za zrna kvarca, nego za zrna kalcijevog karbonata (CaCO<sub>3</sub>), u vodenim otopinama (HARTZ i sur., 2012).

Niti jedan uzorak sedimenta nije bio pozitivan na potencijalno patogene bakterije roda *Vibrio* inkubirane na 35 °C. BÖER i sur. (2012) objašnjavaju kako je visoka temperatura morske vode najznačajniji faktor za pojavljivanje ovog tipa bakterija u sedimentu, a također je važna i količina organske tvari u sedimentu, kao i količina oborina. Iako u istraživanju nije utvrđeno prisustvo potencijalno patogenih vibriona u uzorcima, ne treba odbaciti mogućnost povremenog onečišćenja sakarunskog sedimenta patogenim tipom bakterija, jer ono ovisi o mikro-stanišnim uvjetima, koji mogu varirati na dnevnoj razini, ali i broju uzoraka koji se testiraju.

Nakon provedba bakterioloških analiza plastike, primijećena je velika razlika u broju izraslih kolonija (CFU/mL) između predsezonskih i postsezonskih uzoraka plastike s kojih su bakterije uspješno izolirane, stoga je iz toga razloga napravljen kutijasti dijagram (engl. *Box Plot*) kako bi se bolje prikazala značajna razlika u podacima (**Slika 5.1.**). Ukoliko se usporede vrijednosti CFU/mL na plastici iz predsezone (**Tablica 4.3.**) i postsezone (**Tablica 4.4.**), uzimajući u obzir pozitivne agrarne ploče, primijećena je statistički značajna razlika u brojnosti bakterija ( $p < 0,05$ ), gdje je više bakterija izraslo na plastici uzorkovanoj na postsezonskom terenu.



**Slika 5.1.** Box Plot ukupnog broja kolonija heterotrofnih bakterija (CFU/mL) na uzorcima plastike i sedimenta u predsezoni i postsezoni.

Dok prosječna vrijednost izraslih HPC bakterija na plastici iz predsezone iznosi 207,8 CFU/mL, ova vrijednost raste na 11581,7 CFU/mL u postsezoni, koja je također veća od prosječne vrijednosti izraslih bakterija u sedimentu. Za razliku od sedimenta, svi uzorci plastike su bili negativni na *Vibrio* spp.

Prema **Slici 5.1.**, primijećeno je da je broj heterotrofnih bakterija veći na plastici i u sedimentu nakon turističke sezone u usporedbi s brojem bakterija prije sezone. Ova značajna razlika u broju heterotrofnih bakterija može ukazivati na utjecaj turističke sezone na unos organskog onečišćenja na plažu. MANINI i sur., (2022) navode kako povećana ljudska aktivnost duž obala, posebno u poluzatvorenim morskim sustavima, čini takva mjesta idealnim žarištima za mikrobno onečišćenje. Osim toga, važno je napomenuti da u uvali Sakarun postoje vezovi za oko 50 brodova koji su tijekom cijelog ljeta popunjeni. Otpadni materijali s tih brodova često dospijeva na plažu i u plitak dio mora pomoću valova i vjetra. Nastalo onečišćenje može pridonijeti dodatnom unosu organske tvari i pogodnim uvjetima za rast bakterija na plastici i sedimentu.

Primijećene su različite zajednice bakterija na plastici, sedimentu i posidoniji. Razlika u zajednici bakterija je povezana s mjestom uzorkovanja i stanišnim uvjetima (MINCER i sur., 2016). Sediment je u stalnom kontaktu s morem, dok je plastika uzorkovana na mokroj posidoniji. Na posidoniji, ali i plastici, je izolirana vrsta *Bacillus algalicola* koja sudjeluje u razgradnji morskih algi (IVANOVA i sur., 2004). Jedino je na posidoniji izolirana vrsta *Fictibacillus arsenicus*, vrsta koja je povezana s rezistentnošću na arsen i prvi puta izolirana iz arsenove rude (SHIVAJI i sur., 2005). Općenito, vrste *Vibrio giganti*, *Bacillus algalicola*, *Psychrobacter alimentarius*, *Psychrobacter immobilis* i *Bacillus aquimaris* nisu zabilježene po tome da su povezane s bolestima kod ljudi i životinja. Naprotiv, bakterije roda *Bacillus* i *Psychrobacter* sudjeluju u bioremedijaciji, mnogim industrijskim postupcima i imaju sposobnost razgradnje bioplastike (LIU i sur., 2019). S druge strane, u sedimentu je pronađena vrsta *Vibrio harveyi*, poznata patogena bakterija koja može uzrokovati bolesti kod riba, rakova i drugih morskih organizama, te može izazvati infekcije kod ljudi ukoliko se uđe u kontakt s kontaminiranom vodom ili pri konzumaciji nedovoljno kuhanih zaraženih morskih organizama (KAPETANOVIĆ i sur., 2019).

Radi procjene rizika od kontaminacije okoliša napravljeno je mjerenje udjela teških metala u sakarunskom sedimentu. U **Tablici 5.1.** nalaze se predložene koncentracije teških metala u tragovima u morskom sedimentu prema konvenciji OSPAR (2009). Ove vrijednosti definirane su kao donji deseti percentil skupa podataka o koncentracijama u sedimentima koje su povezane s biološkim učincima. Kada se koncentracije nalaze ispod te vrijednosti, rijetko se primjećuju štetni učinci na organizme u okolišu.

**Tablica 5.1.** Preporučene koncentracije teških metala u tragovima u morskom sedimentu prema OSPAR (2009).

Element	Koncentracija ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Zn	150
Cd	1,2
Pb	46,7
Cu	34



Adsorpcija teških metala na sediment ovisi o nekoliko čimbenika (ZHANG i sur., 2014) uključujući:

1. Fizikalno-kemijske karakteristike sedimenta: količina sulfida i organske komponente, tekstura sedimenta, konkurentnost drugih iona u sedimentu.
2. Fizikalno-kemijske karakteristike morske vode: pH vrijednost, koncentracija teških metala u vodi, redoks potencijal, salinitet i prisutni nutrijenti.

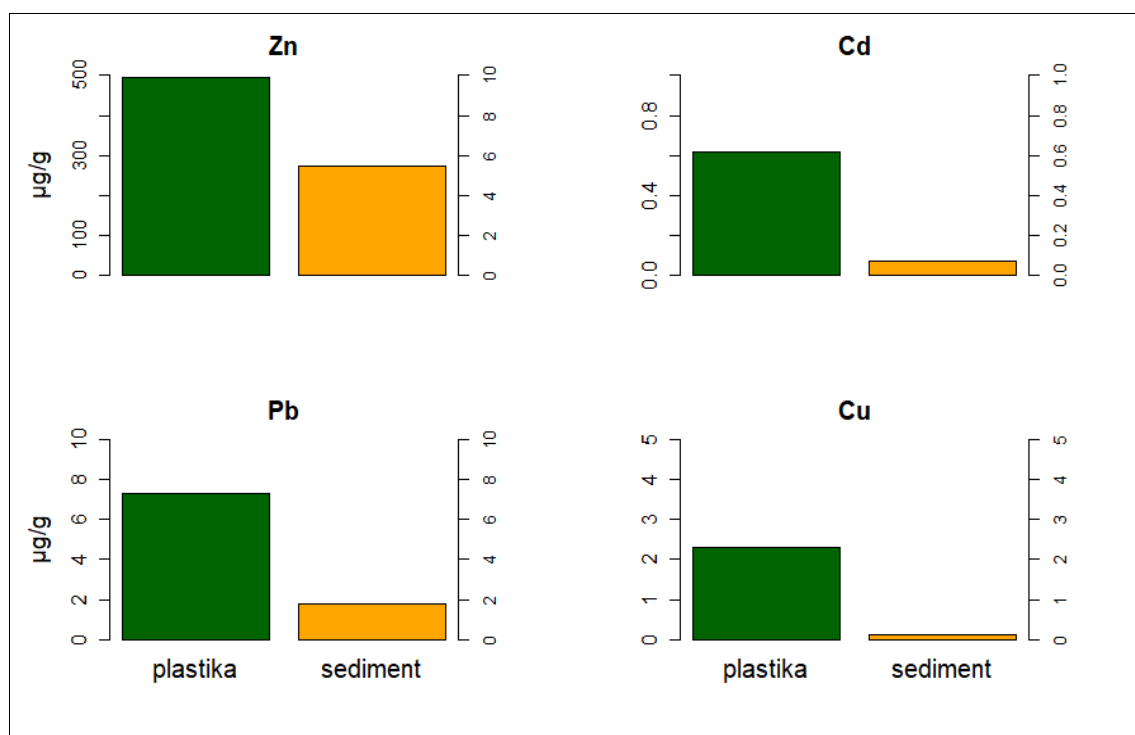
Sve izmjerene vrijednosti teških metala su značajno ispod navedenih predloženih koncentracija prema konvenciji OSPAR, što ukazuje kako je sakarunski sediment vrlo malo onečišćen teškim metalima u tragovima. Na ovakvo svojstvo sedimenta između ostaloga utječe i njegova mineralogija. Naime, prema DOLENEC i sur., (1998), najveće koncentracije teških metala na Jadranu su povezane sa sedimentom koji sadrži visoki udio minerala gline. Analiza korelacije pokazuje da su teški metali u tragovima u sedimentu uglavnom povezani s mineralima gline. Sediment koji gradi plažu Sakarun ne sadrži glinenu komponentu, već je građen od karbonatnih minerala, uglavnom od kalcita i magnezijem obogaćenih kalcita. Iako karbonati pokazuju visoku korelaciju sa stroncijem (Sr), oni pokazuju negativnu ili neprisutnu korelaciju s ostalim teškim metalima u sedimentu (DOLENEC i sur., 1998). Shodno tome, DOLENEC i sur., (1998) navode kako sedimenti u istočnom djelu središnjeg Jadrana sadrže niske udjele glinenih minerala i visoke udjele karbonata, što rezultira niskim koncentracijama teških metala u sedimentima toga dijela Jadrana, kojemu pripada i uvala Sakarun. Nizak udio glinene komponente i visok udio karbonata u sedimentu središnjeg Jadrana također potvrđuju PIKELJ i sur., (2016).

Nadalje, ukoliko usporedimo navedene rezultate s rezultatima istraživanja provedenom u zaljevu PP Telašćica (JI dio otoka) koje se također bavilo mjerenjem onečišćenja sedimenta teškim metalima, pijesak s plaže Sakarun ima manje vrijednosti koncentracija svih navedenih teških metala, a autori su sediment iz svojeg istraživanja svrstali u nezagađeni jadranski sediment (MIHELČIĆ i sur., 2010). Kako navode MIHELČIĆ i sur., (2010), blago veće koncentracije teških metala u sedimentu u uvali Telašćica može se pripisati većoj gustoći nautičkog prometa u tome djelu otoka i slabijoj dinamici mora.

Iz rezultata je vidljivo kako su srednje vrijednosti cinka i kadmija adsorbiranih na plastici veće od preporučenih udjela teških metala u morskom sedimentu što ukazuje na potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi i ostalih organizama. Na određenim fragmentima plastike je izmjerena značajno velika količina teških metala. Na primjer, uzorak broj 14. (bijeli plastični

omot, PP) sadrži  $4,68 \text{ g kg}^{-1}$  cinka na svojoj površini, što je čak 31 puta više od predloženih granica u morskom sedimentu. Uzorak broj 9., također polipropilen (PP), sadrži visokih  $6,83 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  kadmija, što je 6 puta više od preporučenih vrijednosti. Isti taj uzorak ima adsorbirano dvostruko više olova od graničnih koncentracija. Bakar je bio unutar predloženih koncentracija na svim uzorcima plastike.

U istraživanju provedenom na hrvatskom dijelu Jadrana FAJKOVIĆ i sur., (2022) navode kako je cink bio najviše adsorbirani teški metal na svim tipovima plastike, što je također slučaj s rezultatima ovog istraživanja. Prema **Tablici 4.7.**, cink pokazuje najveću adsorbiranost na analiziranoj plastici sa srednjom vrijednosti masenog udjela od  $494,23 \text{ } \mu\text{g po gramu}$  plastike. Nakon njega slijedi olovo s masenim udjelom od  $7,32 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ , pa bakar s  $2,30 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  te kadmij s vrijednošću od  $0,62 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . Povećane koncentracije adsorbiranog cinka i olova na plastici mogu biti rezultat velikog broja jahti i jedrilica vezanih u uvali Sakarun. Istraživanja ukazuju da plastični fragmenti u morskom okruženju imaju sposobnost adsorpcije teških metala iz morske vode, uključujući cink i olovo (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2018; FAJKOVIĆ i sur., 2022). Preko brodova, odnosno boje i žrtvenih anoda koja se koristi za zaštitu brodova od obrastanja, velike količine cinka i olova mogu se osloboditi u morsku vodu (REES i sur., 2014; SOON i sur., 2021), a potom biti vezane za plastične fragmente.



Slika 5.2. Srednje vrijednosti udjela teških metala Zn, Cd, Pb i Cu na plastici i sedimentu.

Uspoređujući srednje vrijednosti izmjerenih koncentracija teških metala cinka, kadmija, olova i bakra na plastici i sedimentu, jasno je vidljivo da se na plastici adsorbirala značajno veća količina metala u usporedbi sa sedimentom (**Slika 5.2.**). Na razliku u sposobnosti vezanja teških metala između sedimenta i plastike ne utječe samo mineralogija sedimenta, koja smanjuje adsorpciju teških metala, već utječe i specifična površina materijala na način da veća specifična površina pruža više površinskih mjesta na kojima se mogu vezati teški metali. Specifična površina je manja kod fragmenata sedimenta u usporedbi s fragmentima plastike (FAJKOVIĆ i sur, 2022).

Visoka koncentracija teških metala na plastici je zabrinjavajuća zbog potencijalnog prijenosa teških metala u prehrambeni lanac putem plastičnih fragmenata koji mogu biti pogrešno konzumirani od strane ptica, riba, sisavaca ili beskralježnjaka na plaži (MOKOS i sur., 2019). Potom kiselinsko okruženje njihovih probavnih sustava može mobilizirati metale s plastičnih materijala u tkivo životinja, a to može imati negativne učinke na zdravlje životinja i ljudi koji konzumiraju onečišćenu hranu (TEUTEN i sur., 2009). Prevelika izloženost teškim metalima može dovesti do različitih zdravstvenih problema, uključujući oštećenje mozga, jetre i bubrega, kancerogenost, reproduktivne probleme i druge zdravstvene probleme.

**Tablica 5.2.** Koeficijenti korelacije između teških metala na plastici.

Elementi	Korelacija	p-vrijednost
Zn i Cd	0,635	0,0145 *
Zn i Pb	0,682	0,0072 **
Zn i Cu	0,183	0,532
Cd i Pb	0,411	0,145
Cd i Cu	0,050	0,865
Pb i Cu	0,194	0,507

\*  $p < 0,05$ , \*\*  $p < 0,01$

Iz razloga što vrijednosti masenih udjela teških metala na plastici odstupaju od normalne raspodjele, niti su linearno povezani i uzorak podataka nije velik, za regresijsku metodu korelacije korišten je Spearmanov koeficijent kako bi se ukazala moguća povezanost između masenih udjela teških metala na svim prikupljenim fragmentima plastičnog otpada. Tako je utvrđena značajna povezanost između cinka i kadmija ( $R = 0,635$ ,  $p < 0,05$ ), te između cinka i olova ( $R = 0,682$ ,  $p < 0,01$ ) prema **Tablici 5.2**. Između koncentracija ostalih metala, te brojnosti bakterija i koncentracija metala, nije pronađena korelacija. Jedan od mogućih zaključaka je da pozitivna korelacija između koncentracije cinka (Zn) i kadmija (Cd), kao i između koncentracije cinka (Zn) i olova (Pb) može ukazivati na isti izvor onečišćenja ovih teških metala vezanih za plastiku. Trošenje zaštitne boje i žrtvenih anoda s brodova usidrenih u uvali Sakarun, koji u svom sastavu sadrži bakar, olovo i cink, predstavljaju jedan od mogućih izvora onečišćenja teškim metalima tijekom turističke sezone (REES i sur., 2014). Za bolje razumijevanje uzroka pozitivne korelacije između koncentracije ovih metala na različitim fragmentima plastike na plaži, potrebno je provesti daljnja prostorna istraživanja koja će uključivati veći broj uzoraka.

## 6. ZAKLJUČCI

Rezultati ovog diplomskog rada pokazuju da postoji povećana brojnost morskih bakterija na plastičnom otpadu nakon turističke sezone, što može biti posljedica utjecaja turizma na okoliš zbog povećanog unosa organskog onečišćenja. Unatoč tome što se u sedimentu nakon turističke sezone opaža veći ukupan broj heterotrofnih bakterija, nije uočena statistički značajna razlika prije i poslije turističke sezone. Nadalje, primijećene su različite zajednice bakterija na plastici, sedimentu i posidoniji. Nisu pronađene patogene bakterije za ljude i životinje na plastici, ali u sedimentu je identificirana vrsta *Vibrio harveyi* koja može biti patogena za morske organizme i čovjeka ukoliko konzumira sirovu morsku hranu.

Sediment na plaži Sakarun je pijesak s vrlo visokim udjelom karbonatne komponente koja je biogenog podrijetla, što nije česti slučaj za hrvatske plaže. Nadalje, sediment prikupljen na plaži nije onečišćen bakterijama fekalnog podrijetla, niti onečišćen teškim metalima u tragovima. Sve ovo ukazuje na vrijednost i potrebu zaštite sedimenta koji tvori plažu Sakarun.

S druge strane, plastika je u mnogo većoj mjeri onečišćena teškim metalima kadmija, cinka, olova i bakra usporedno sa sedimentom te može doći do onečišćenja okoliša preko plastičnog otpada, ali i prijenosa teških metala preko plastike na žive organizme.

Utvrđena je pozitivna korelacija između koncentracija cinka i olova, te cinka i kadmija, koji su se nalazili na različitim fragmentima plastike, što upućuje na mogući zajednički izvor onečišćenja. Jedan od potencijalnih izvora onečišćenja teškim metalima cinka, olova i bakra tijekom turističke sezone je guljenje zaštitne boje i trošenje zaštitnih dijelova koji su građeni najčešće od cinka s brodova usidrenih u uvali.

Prezentirani rezultati naglašavaju važnost provedbe daljnjih istraživanja koja će omogućiti bolje razumijevanje utjecaja turizma i plastičnog otpada na obalni okoliš, te se nadam da će ovaj diplomski rad pomoći u podizanju svijesti o ovom problemu i poticanje stvaranje boljeg strateškog plana za upravljanje plažom Sakarun i ostalih plaža u Hrvatskoj.

## 7. LITERATURA

- ABBOTT, S., CAUGHLEY, B., SCOTT, G. (1998): Evaluation of Enterolert® for the enumeration of enterococci in the marine environment. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 32(4), 505-513.
- ASENSIO-MONTESINOS, F., OLIVA, M., GONZÁLEZ-LEAL, J. & CARRIZO, D., ANFUSO, G. (2020); Characterization of plastic beach litter by Raman spectroscopy in South-western Spain. *Science of The Total Environment*. 744. 140890. 10.1016/j.scitotenv.2020.140890 [25.6.2023.]
- BARIĆ, A., GRBEC, B., BOGNER, D. (2008): Potential implications of sea-level rise for Croatia. *Journal of Coastal Research*, 24(2), 299-305.
- BARRIOS, V. A. E., MÉNDEZ, J. R. R., AGUILAR, N. V. P., ESPINOSA, G. A., RODRÍGUEZ, J. L. D. (2012): FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials. InTech. doi: 10.5772/36044
- BARTRAM J, COTRUVO J, EXNER M, FRICKER C, GLASMACHER A. (2003): Heterotrophic plate counts and drinking-water safety: the significance of HPCs for water quality and human health, Ed, IWA Publishing, 7–16
- BELLASI A, BINDA G, BOLDROCCHI G, POZZI A, BETTINETTI R. (2022): What Are Lake Beaches Made of? An Assessment of Plastic Beach Litter on the Shores of Como Bay (Italy). *Applied Sciences*. 12(11):5388. <https://doi.org/10.3390/app12115388> [25.6.2023.]
- BLOTT, S. J., PYE, K. (2001): GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26(11), 1237-1248.
- BÖER, S. I., HEINEMEYER, E. A., LUDEN, K., ERLER, R., GERDTS, G., JANSSEN, F., BRENNHOLT, N. (2013): Temporal and spatial distribution patterns of potentially pathogenic *Vibrio* spp. at recreational beaches of the German North Sea. *Microbial ecology*, 65(4), 1052–1067. <https://doi.org/10.1007/s00248-013-0221-4> [12.4.2023]
- BOGNAR, A. (2001.): Geomorfološka regionalizacija Hrvatske, *Acta Geographic Croatica*, 34, 1999., Zagreb, 7-29.
- BRAGG W. (1912): The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 17: 43–57.
- BRENNECKE, D., DUARTE, B., PAIVA, F., CAÇADOR, I., CANNING-CLODE, J. (2016): Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003> [12.4.2023]
- BRETTAR, I., HÖFLE, M. G. (1992): Influence of ecosystematic factors on survival of *Escherichia coli* after large-scale release into lake water mesocosms. *Applied and*

- environmental microbiology, 58(7), 2201–2210. <https://doi.org/10.1128/aem.58.7.2201-2210.1992>. [12.4.2023.]
- 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 & technology*, 42(13), 5026–5031. <https://doi.org/10.1021/es800249a> [13.4.2023.]
- CRAIG, D. L., FALLOWFIELD, H. J., CROMAR, N. J. (2004): Use of microcosms to determine persistence of *Escherichia coli* in recreational coastal water and sediment and validation with in situ measurements. *Journal of applied microbiology*, 96(5), 922–930. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2004.02243.x> [12.4.2023.]
- CUCULIĆ, V., BRANICA, M. (2002): Voltametrijia s katodnim otapanjem - elektrokemijska metoda određivanja tragova metala u vodenim sustavima. *Kemija u industriji*, 51(5), 213-220.
- ČULIN, J., BIELIĆ, T. (2016): Plastic pollution from ships. *Pomorski zbornik* 51, 57–66. Decho, A.W., 2000. Microbial biofilms in intertidal systems: an overview. *Cont. Shelf Res.* 20, 1257–1273.
- DESWATI, SUYANI, H., ZEIN, R., ALIF, A., PARDI, H. (2015): Applicability of calcein as a chelating agent for simultaneous determination of cd(II), cu(II), pb(II) and zn(II) in water samples by adsorptive stripping voltammetry. *Analytical Methods*, 7, 833-840. <https://doi.org/10.1039/C4AY02755J> [12.4.2023.]
- DOLENEC, T., FAGANELI, J. I PIRC, S. (1998): Major, Minor and Trace Elements in Surficial Sediments from the Open Adriatic Sea: A Regional Geochemical Study. *Geologia Croatica*, 51 (1), 59-73. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/3915> [25.6.2023.]
- DŽAJA, K. (2003): Geomorfološke značajke Dugog otoka, *Geoadria*, 8(2), 5-44. <https://doi.org/10.15291/geoadria.98> [12.4.2023.]
- ECKNER, K. F. (1998): Comparison of membrane filtration and multiple-tube fermentation by the Colilert and Enterolert methods for detection of waterborne coliform bacteria, *Escherichia coli*, and enterococci used in drinking and bathing water quality monitoring in southern Sweden. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(8), 3079–3083. doi:10.1128/AEM.64.8.3079-3083.1998 [12.4.2023.]
- FAJKOVIĆ, H., CUKROV, N., FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, S., HULJEK, L., KOSTANJŠEK, I., KWOKAL, Ž., MATEKALO, R., PIKELJ, K., CUCULIĆ, V. (2022): Correlation of metals and degraded marine (micro)plastic litter in geologically similar coastal areas with different anthropogenic characteristics. *Marine pollution bulletin*, 183, 114041. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114041>
- FIKSDAL, L., TRYLAND, I., NELIS, H. (1997): Rapid Detection of Coliform Bacteria and Influence of Non-Target Bacteria. *Water Science and Technology*, 35(11-12), 415-418. doi:10.2166/wst.1997.0769. [12.4.2023.]

- FOLK, R. L. (1954): The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal of Geology*, 62(4), 344-359.
- FOLK, R. L., WARD, W.C. (1957): Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27(1), 3-26.
- GODEC, P. (2021): Sedimentološke i geomorfološke posljedice uklanjanja naslaga morske cvjetnice *Posidonia oceanica* na primjeru plaže Sakarun. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.
- GROSSART, H.-P., LEVOLD, F., ALLGAIER, M., SIMON, M., BRINKHOFF, T. (2005): Marine diatom species harbour distinct bacterial communities. *Environmental Microbiology*, 7(7), 860-873. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2005.00759.x> [12.4.2023.]
- HARTZ, A., CUVELIER, M., NOWOSIELSKI, K., BONILLA, T. D., GREEN, M., ESIÖBU, N., MCCORQUODALE, D. S., ROGERSON, A. (2008): Survival potential of *Escherichia coli* and Enterococci in subtropical beach sand: implications for water quality managers. *Journal of environmental quality*, 37(3), 898–905. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0312> [12.4.2023.]
- HOLMES, L.A., TURNER, A., THOMPSON, R.C. (2012): Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environ. Pollut.* 160, 42–48.
- HUS, M. (1996): Primjena novih metoda u analizi kemijske strukture i sastava drveta. *Kem. ind.*, 45(11), 395–398.
- HUSINEC, A., JELASKA, V. (2006): Relative Sea-Level Changes Recorded on an Isolated Carbonate Platform: Tithonian to Cenomanian Succession, Southern Croatia. *Journal of Sedimentary Research*, 76(10), 1120-1136. doi: 10.2110/jsr.2006.099 [12.4.2023.]
- IVANOVA, E. P., ALEXEEVA, Y. A., ZHUKOVA, N. V., GORSHKOVA, N. M., BULJAN, V., NICOLAU, D. V., MIKHAILOV, V. V., CHRISTEN, R. (2004): *Bacillus algicola* sp. nov., a novel filamentous organism isolated from brown alga *Fucus evanescens*. *Systematic and applied microbiology*, 27(3), 301–307. <https://doi.org/10.1078/0723-2020-00269> [25.6.2023.]
- JAGEČIĆ, D. (2021): Porijeklo populacije pijeska na plaži Sakarun. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.
- JUNG, M. R., HORGAN, D. F., ORSKI, S. V., RODRIGUEZ, G. 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.
- JURAČIĆ, M., BAKRAN-PETRICIOLI, T., PETRICIOLI, D. (2002): Cessation of karstification due to the sea-level rise? Case study of the Y-cave, Dugi Otok, Croatia. U: Gabrovšek, F. (ur.) *Evolution of Karst: from Prekarst to Cessation*.



- KAPETANOVIĆ, D., GAVRILOVIĆ, A., JUG-DUJAKOVIĆ, J., VARDIĆ SMRZLIĆ, I., KAZAZIĆ, S., BOJANIĆ-RAŠOVIĆ, M., KOLDA, A., PEŠIĆ, A., PERIĆ, L., ŽUNIĆ, J., MANDIĆ, M., JOKSIMOVIĆ, A., VUKIĆ LUŠIĆ, D., ĐUROVIĆ, M. (2019): Assessment of microbial sea water and health status of farmed European seabass (*Dicentrarchus labrax*) in Eastern Adriatic Sea (Montenegro and Croatia). *Studia Marina*, 32, 52-64
- KORBAR, T. (2009): Orogenic Evolution of the External Dinarides in the NE Adriatic Region: A Model Constrained by Tectonostratigraphy of Upper Cretaceous to Paleogene Carbonates. *Earth-Science Reviews*, 96, 296-312. doi: 10.1016/j.earscirev.2009.07.004. [13.4.2023.]
- KUMAR S., KUMAR V., ABHILASHA, GARG M., JAIN D.C. (2010): *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, 23 (3-4) , 277-290.
- LIU, X., HILLE, P., ZHENG, M., GAO, P., SHANG, K., WEI, R., LIU, T., QU, L. (2019): Diversity of polyester degrading bacteria in surface sediments from Yangtze River Estuary. *AIP Conference Proceedings*. 2122. 020063. 10.1063/1.5116502.
- LOZIĆ, S., RADOŠ, D., ŠILJEG, A. (2013): Klimatske značajke šireg područja Velog Rata na Dugom otoku. U: Uglešić, A. & Faričić, J. (ur.). *Veli Rat*. Zadar, Sveučilište u Zadru, 45-68.
- MAMUŽIĆ, P. (1970): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 00, List Molat L33-13. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1963-1969), Savezni geološki institut, Beograd.
- MAMUŽIĆ, P., SOKAČ, B. (1973): Tumač za listove Silba i Molat, Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1967), Savezni geološki institut, Beograd, 39 str.
- MANINI, E., BALDRIGHI, E., RICCI, F., GRILLI, F., GIOVANNELLI, D., INTOCCIA, M., CASABIANCA, S., CAPELLACCI, S., MARINCHEL, N., PENNA, P., MORO, F., CAMPANELLI, A., CORDONE, A., CORREGGIA, M., BASTONI, D., BOLOGNINI, L., MARINI, M., PENNA, A. (2022): Assessment of spatio-temporal variability of faecal pollution along coastal waters during and after rainfall events. *Water* 14, 502
- MARŠIĆ-LUČIĆ, J., LUŠIĆ, J., TUTMAN, P., BOJANIĆ VAREZIĆ, D., ŠILJIĆ, J., PRIBUDIĆ, J. (2018): Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 137, 231-236. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.027> [12.4.2023.]
- MIHELČIĆ, G., BARIŠIĆ, D., VDOVIĆ, N., LEGOVIĆ, T., MIHELČIĆ, V. (2010): Impact of Tourism on Trace Metal Concentrations (Pb, Cr, Ni, Cu and Zn) in Sediments of Telašćica Bay (East Adriatic – Croatia). *Croatica Chemica Acta*, 83 (3), 333-339. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/62211> [12.04.2023.]
- MIKHAILENKO, A. V., I RUBAN, D. A. (2023): Plastics and Five Heavy Metals from Sea Beaches: A Geographical Synthesis of the Literary Information. *Journal of Marine Science and Engineering*, 11(3), 626. <https://doi.org/10.3390/jmse11030626> [17.4.2023]

- MOCOCHAIN, L., AUDRA, P., CLAUZON, G., BELLIER, O., BIGOT, J.-Y., PARIZE, O., MONTEIL, P. (2009): The Effect of River Dynamics Induced by the Messinian Salinity Crisis on Karst Landscape and Caves: Example of the Lower Ardèche River (Mid Rhône Valley). *Geomorphology*, 106, 46-61. doi:10.1016/j.geomorph.2008.09.021 [12.04.2023.]
- MOKOS, M., ZAMORA MARTINEZ, I., ZUBAK, I. (2019): Is central Croatian Adriatic Sea under plastic attack? Preliminary results of composition, abundance and sources of marine litter on three beaches. *Rend. Fis. Acc. Lincei* 30, 797–806. <https://doi.org/10.1007/s12210-019-00851-3> [25.6.2023.]
- MORIARTY, D.J.W. (1998): Control of luminous *Vibrio* species in penaeid aquaculture ponds. *Aquaculture*, 164, 1-4, 351-358.
- MRINJEK, E., PENCINGER, V., NEMEC, W., VLAHOVIĆ, I., MATIČEĆ, D. (2011): The Effects of Blind-Thrust Folding on Foreland Sedimentation: Examples from the Eocene- Oligocene Dinaric Foreland Basin of Croatia. In B. Bádenas, M. Aurell, & A. Alonso-Zarza (Eds.), Abstracts, 28th IAS Meeting of Sedimentology 2011, Zaragoza, Spain.
- MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, (2013). Monitoring Guidance for Marine Litter in European Seas, Draft Report. European Commission, Brussels.
- MUNIER, B., BENDELL, L.I. (2018): Macro and micro plastics sorb and desorb metals and act as a point source of trace metals to coastal ecosystems. *PLoS ONE* 13 (2), e0191759. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191759> [17.4.2023.]
- OSPAR. (2009): Background Document on CEMP Assessment Criteria for QSR 2010. Agreement number: 2009-2.
- PALIAGA, P. (2015): Akumulacija i postojanost fekalnoga onečišćenja u rovinjskom priobalju, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.
- PALMER, C. J., TSAI, Y-L., LANG, A. L., SANGERMANO, L.R. (1993): Evaluation of Colilert-Marine Water for detection of total coliforms and *Escherichia coli* in the marine environment. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(3), 786–790.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. (2001): Introduction to spectroscopy (3rd ed.). Brooks/Cole Thomson Learning.
- PÉREZ LEÓN, C. (2005): Vibrational spectroscopy of photosensitizer dyes for organic solar cells. Doktorski rad. Bayreuth: University of Bayreuth, Faculty of Mathematics, Physics and Computer Sciences.
- PIGGOT, A. M., KLAUS, J. S., JOHNSON, S., PHILLIPS, M. C., SOLO-GABRIELE, H. M. (2012): Relationship between Enterococcal Levels and Sediment Biofilms at Recreational Beaches in South Florida. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(17), 5973-5982. <https://doi.org/10.1128/AEM.00603-12> [12.04.2023.]

- PIKELJ, K. (2019). Obalni procesi, problemi i erozija. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geološki odsjek. Dostupno na: [https://www.pmf.unizg.hr/geol/predmet/gzo\\_a](https://www.pmf.unizg.hr/geol/predmet/gzo_a) [15.4.2023.]
- PIKELJ, K., GODEC, P., VRABAC, I. (2022): Morski sediment na plažama – primjer rijetke geološke baštine na hrvatskoj obali Jadranskog mora. U: Buzjak, N., Milković, J., Paar, D., (ur.), Zbornik sažetaka: Međunarodni simpozij “georaznolikost i geobaština–stanje i perspective: Perušić, 7– 9. listopada 2022: Perušić: Javna ustanova Pećinski park Grabovača; Zagreb: Geografski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, str. 72.
- PIKELJ, K., JAKŠIĆ, L., AŠČIĆ, Š. I JURAČIĆ, M. (2016): Characterization of the fine-grained fraction in the surface sediment of the eastern Adriatic channel areas. *Acta Adriatica*, 57 (2), 195-207. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/171635> [25.6.2023.]
- PIKELJ, K., JURAČIĆ, M. (2013): Eastern Adriatic Coast (EAC): Geomorphology and Coastal Vulnerability of a Karstic Coast. *Journal of Coastal Research*, 29(4), 944-957. doi: 10.2112/JCOASTRES-D-12-00136.1. [12.04.2023.]
- PLASTICS EUROPE. (2013): Plastics—The facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. European Association of Plastics Manufacturers.
- PRIMPKE, S., WIRTH, M., LORENZ, C., GERDTS, G. (2018): Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(19), 5131-5141. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1156-x> [12.4.2023]
- RENZI, M., BLAŠKOVIĆ, A., BERNARDI, G., RUSSO, G. F. (2018): Plastic litter transfer from sediments towards marine trophic webs: A case study on holothurians. *Marine Pollution Bulletin*, 135, 376-385. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.038> [25.6.2023.]
- REES, A. B., TURNER, A., COMBER, S. (2014): Metal contamination of sediment by paint peeling from abandoned boats, with particular reference to lead. *Science of The Total Environment*, 494-495, 313-319. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.064> [6.7.2023.]
- RUNNING, S.W., THORNTON, P.E., NEMANI, R., GLASSY, J.M. (2000): Global Terrestrial Gross and Net Primary Productivity from the Earth Observing System. In: Sala, O.E., Jackson, R.B., Mooney, H.A., Howarth, R.W. (eds) *Methods in Ecosystem Science*. Springer, New York, NY. [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1224-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1224-9_4) [12.04.2023.]
- RUPČIĆ, M. (2018): Zaštićeni dijelovi prirode Zadarske županije. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet
- SADIQ, M. (1992): *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker, New York, NY.

- SAMPAIO, A., SILVA, V., POETA, P., AONOFRIESEI, F. (2022): *Vibrio* spp.: Life Strategies, Ecology, and Risks in a Changing Environment. *Diversity*, 14(2), 97. <https://doi.org/10.3390/d14020097>
- SHIVAJI, S., SURESH, K., CHATURVEDI, P., DUBE, S., SENGUPTA, S. (2005): *Bacillus arsenicus* sp. nov., an arsenic-resistant bacterium isolated from a siderite concretion in West Bengal, India. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 55(Pt 3), 1123–1127. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.63476-0> [25.6.2023.]
- SOON, Z. Y., JUNG, J., LOH, A., YOON, C., SHIN, D., KIM, M. (2021): Seawater contamination associated with in-water cleaning of ship hulls and the potential risk to the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 171, 112694. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112694> [6.7.2023.]
- STRUNJAK-PEROVIĆ, I., HACMANJEK, M., ČOŽ-RAKOVAC, R., TESKEREDŽIĆ, E., TESKEREDŽIĆ, N., TOPIĆ-POPOVIĆ, N. (1997): Bakterijske bolesti morskih riba. *Ribarstvo*. 55. 147-160
- STUART, B. (2004): *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- SUARIA, G., AVIO, C. G., MINEO, A., LATTIN, G. L., MAGALDI, M. G., BELMONTE, G., MOORE, C. J., REGOLI, F., ALIANI, S. (2016): The Mediterranean plastic soup: Synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Scientific Reports*, 6, 37551.
- SURIĆ, M. (2016): Submarine Karst of Croatia - Evidence of Former Lower Sea Levels, *Acta Carsologica*. Ljubljana, Slovenija, 31(3). doi: 10.3986/ac.v31i3.381 [12.04.2023.]
- SURIĆ, M., JURAČIĆ, M., HORVATINČIĆ, N., KRAJCAR BRONIĆ, I. (2005): Late Pleistocene-Holocene Sea-Level Rise and the Pattern of Coastal Karst Inundation – Records from Submerged Speleothems Along the Eastern Adriatic Coast (Croatia). *Marine Geology*, 214, 163-175. doi: 10.1016/j.margeo.2004.10.030. [12.04.2023.]
- ŠARUNIĆ, S. (2020): Brojnost, sastav i izvori morskog otpada na plaži Sakarun na Dugom otoku. Završni rad. Zadar: Sveučilište u Zadru, Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu.
- TEUTEN, E. L., SAQUING, J. M., KNAPPE, D. R., BARLAZ, M. A., JONSSON, S., BJÖRN, A., ROWLAND, S. J., THOMPSON, R. C., GALLOWAY, T. S., YAMASHITA, R., OCHI, D. (2009): Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society, Biological Sciences*, 364(1526), 2027-2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284> [12.04.2023.]
- VEDOLIN, M.C., TEOFILO, C.Y.S., TURRA, A., FIGUEIRA, R. (2017): Spatial variability in the concentrations of metals in beached microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 129, 10-18. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.019> [12.4.2023]
- VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I., MATIČEC, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Palaeogeography, Main Events and Depositional Dynamics.

- Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 220, 333-360. doi: 10.1016/j.palaeo.2005.01.011 [12.04.2023.]
- WANG, J. (2006): Analytical electrochemistry (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- WENTWORTH, C.K. (1922): A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. Journal of Geology, 30, 377-392. doi:10.1086/622910
- ZHANG, C., YU, Z., ZENG, G., JIANG, M., YANG, Z., CUI, F., ZHU, M., SHEN, L., HU, L. (2014): Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. Environment International, 73, 270-281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>
- ÖNORM L. (1989): Chemical analysis of soils – Determination of carbonate. Austrian Standards Institute.

Internetski izvori:

URL 1: <https://croatia.hr/hr-hr/otoci/dugi-otok> [22. 6. 2023.]

URL 2: <https://www.dugiotok.hr/atraccije-sakarun> [22. 6. 2023.]

Popis stanovništva, kućanstava i stanova 2021. – konačni rezultati. [https://podaci.dzs.hr/media/rqybclnx/popis\\_2021-stanovnistvo\\_po\\_naseljima.xlsx](https://podaci.dzs.hr/media/rqybclnx/popis_2021-stanovnistvo_po_naseljima.xlsx) [12.4.2023]

Statista, 2023. <https://www.statista.com/statistics/282732/globalproduction-of-plastics-since-1950> [18.4.2023.]

## 8. TABLA 1

Slika 8.1. a) ATR-FTIR spektar uzorka 1 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 1.

Slika 8.2. a) ATR-FTIR spektar uzorka 2 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 2.

Slika 8.3. a) ATR-FTIR spektar uzorka 3 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 3.

Slika 8.4. a) ATR-FTIR spektar uzorka 4 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 4.

Slika 8.5. a) ATR-FTIR spektar uzorka 5 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 5.

Slika 8.6. a) ATR-FTIR spektar uzorka 6 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 6.

Slika 8.7. a) ATR-FTIR spektar uzorka 7 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 7.

Slika 8.8. a) ATR-FTIR spektar uzorka 8 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 8.

Slika 8.9. a) ATR-FTIR spektar uzorka 9 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 9.

Slika 8.10. a) ATR-FTIR spektar uzorka 10 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 10.

Slika 8.11. a) ATR-FTIR spektar uzorka 11 plastičnog polimera.  
b) Slika uzorka 11.

Slika 8.12. a) ATR-FTIR spektar uzorka 12 plastičnog polimera.

b) Slika uzorka 12.

Slika 8.13. a) ATR-FTIR spektar uzorka 14 plastičnog polimera.

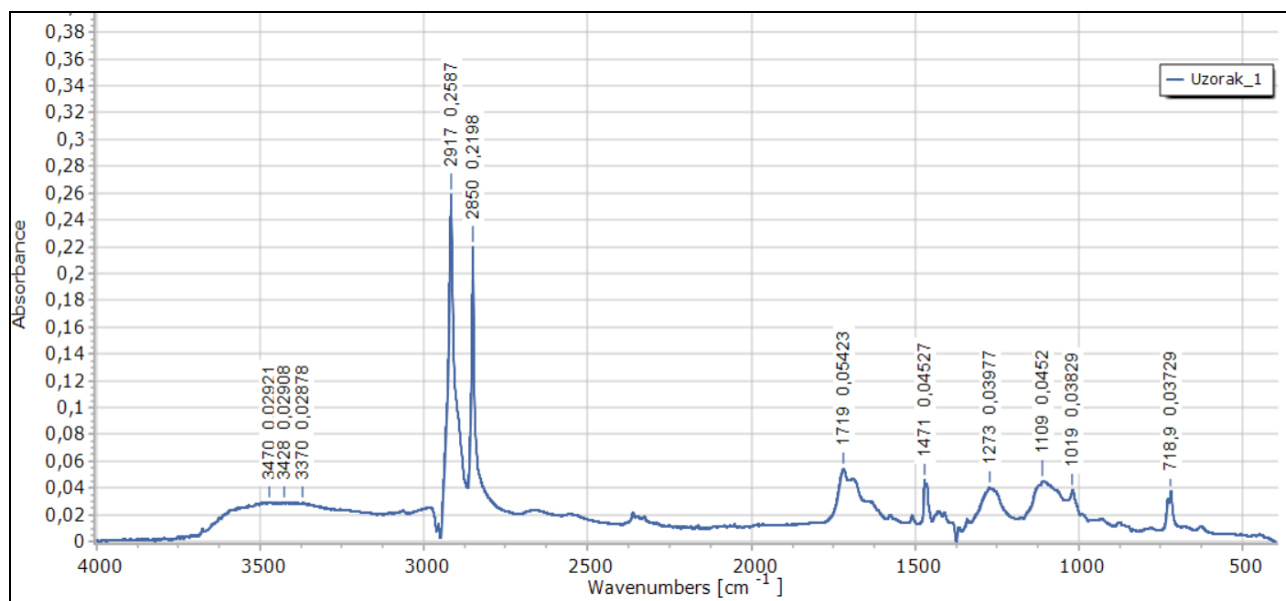
b) Slika uzorka 14.

Slika 8.14. a) ATR-FTIR spektar uzorka 16 plastičnog polimera.

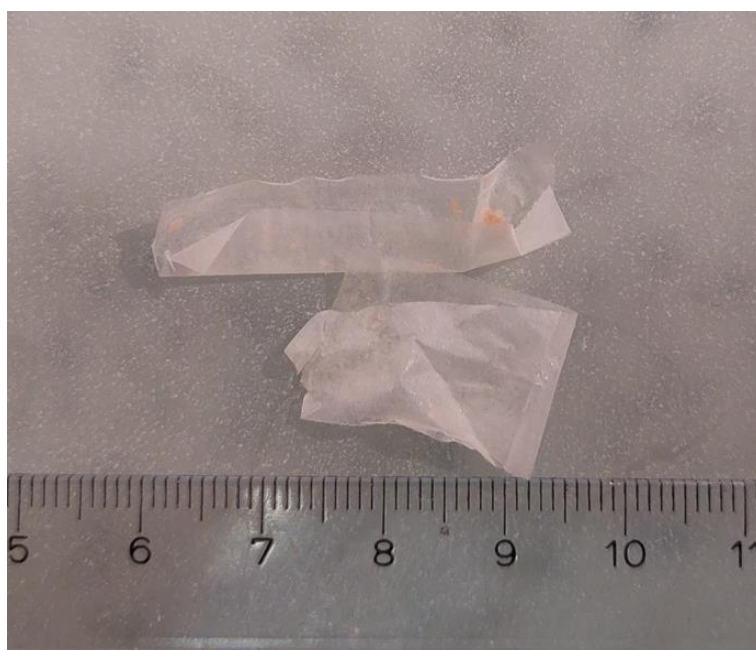
b) Slika uzorka 16.

TABLA 1

a)



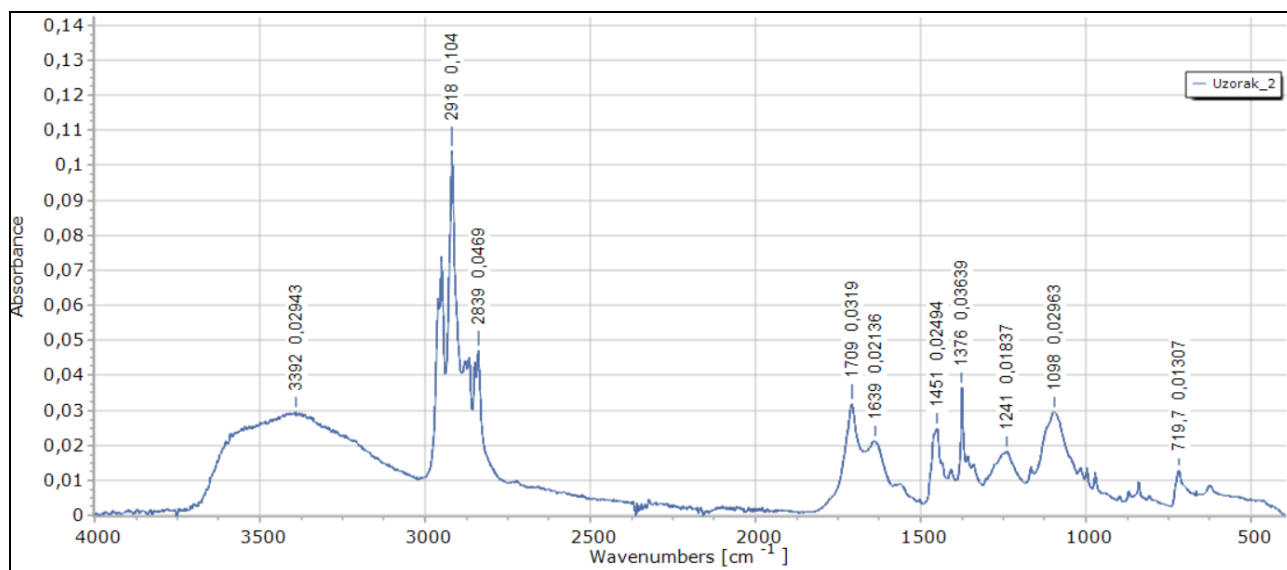
b)



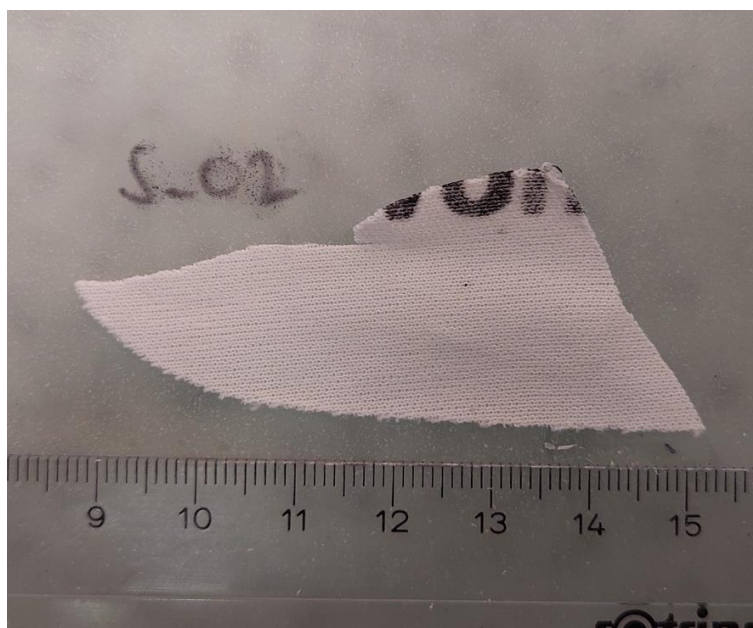
Slika 8.1.



a)

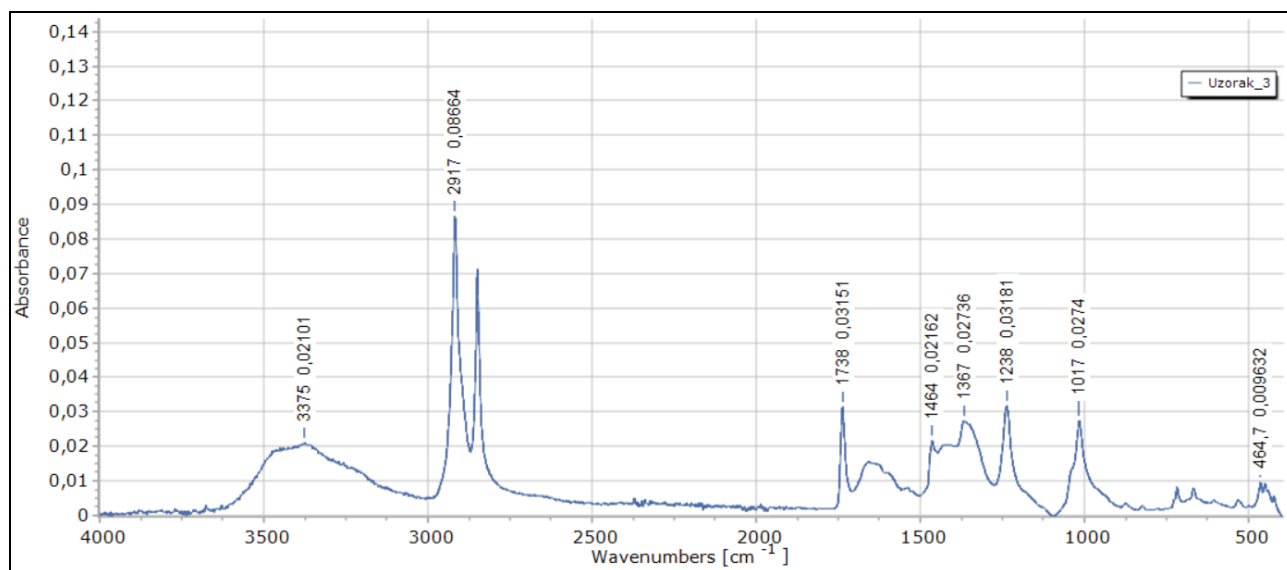


b)

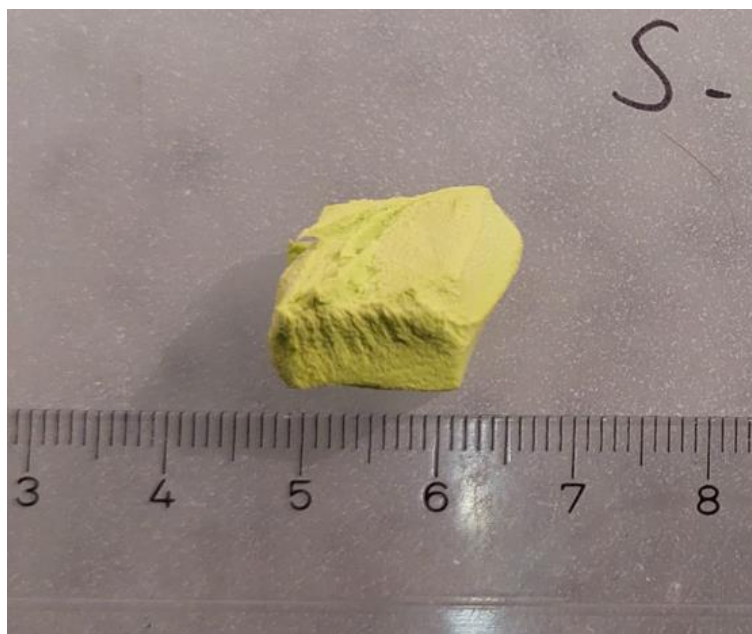


Slika 8.2.

a)

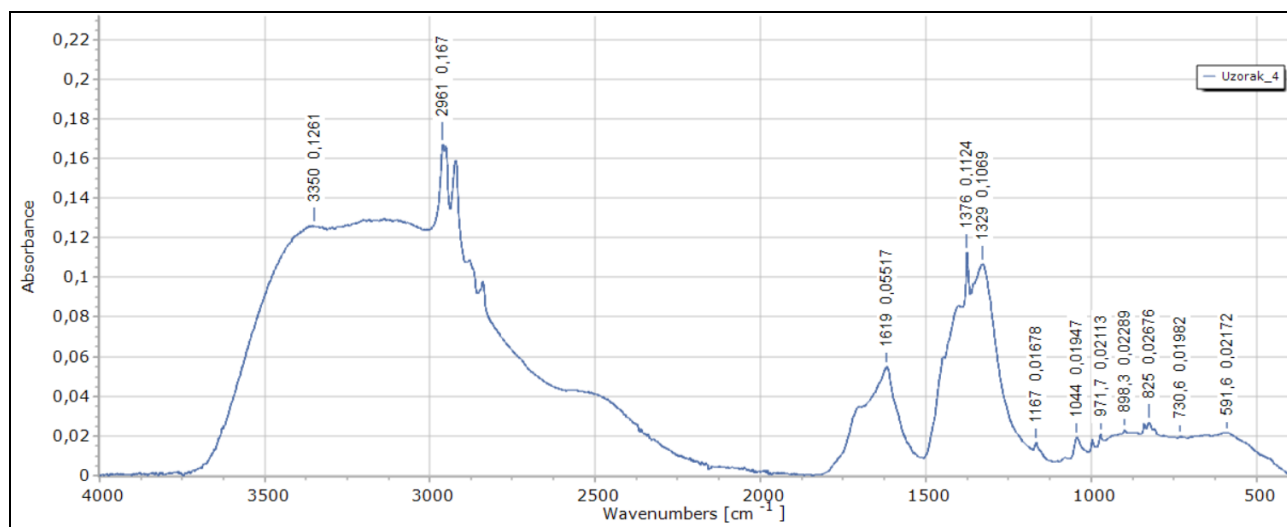


b)



Slika 8.3.

a)

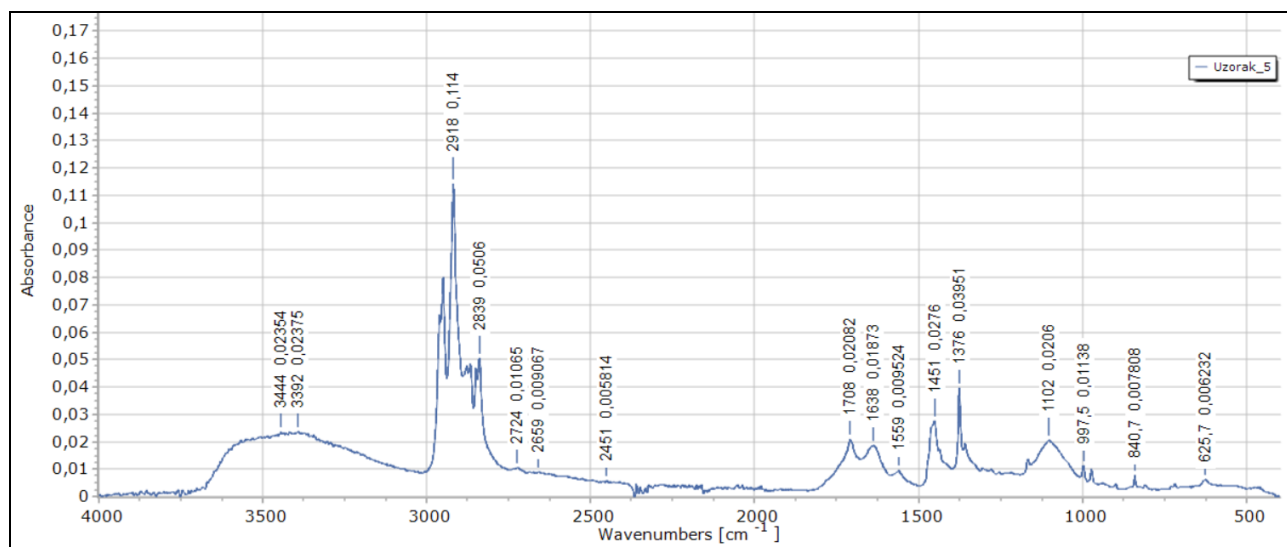


b)

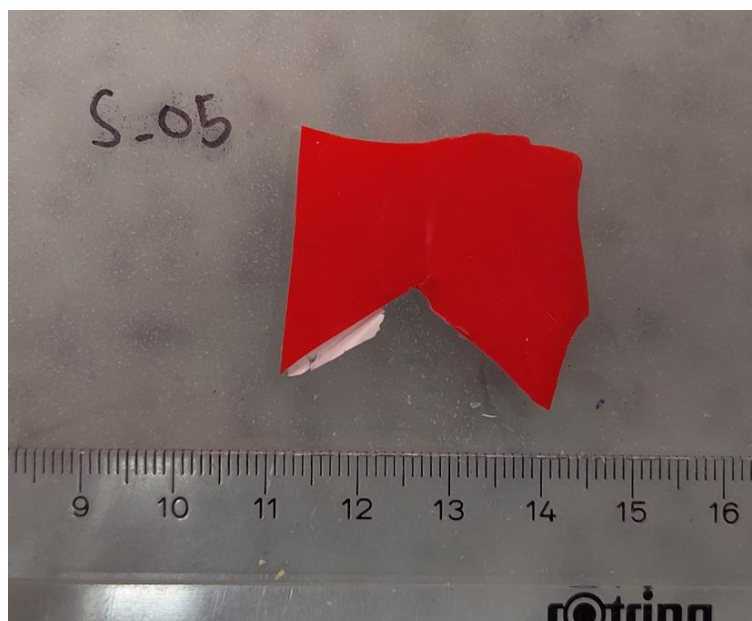


Slika 8.4.

a)

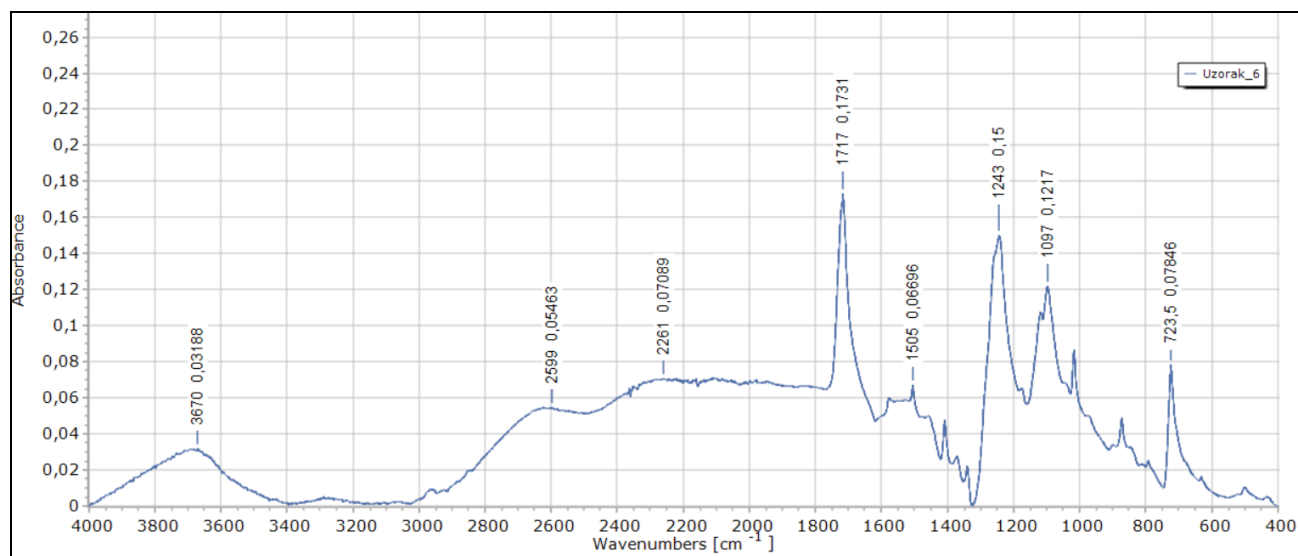


b)

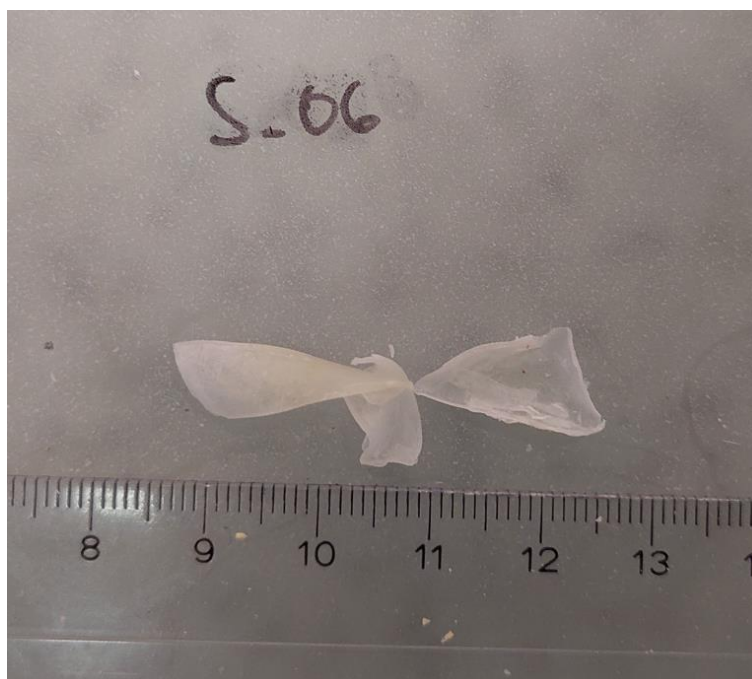


Slika 8.5.

a)

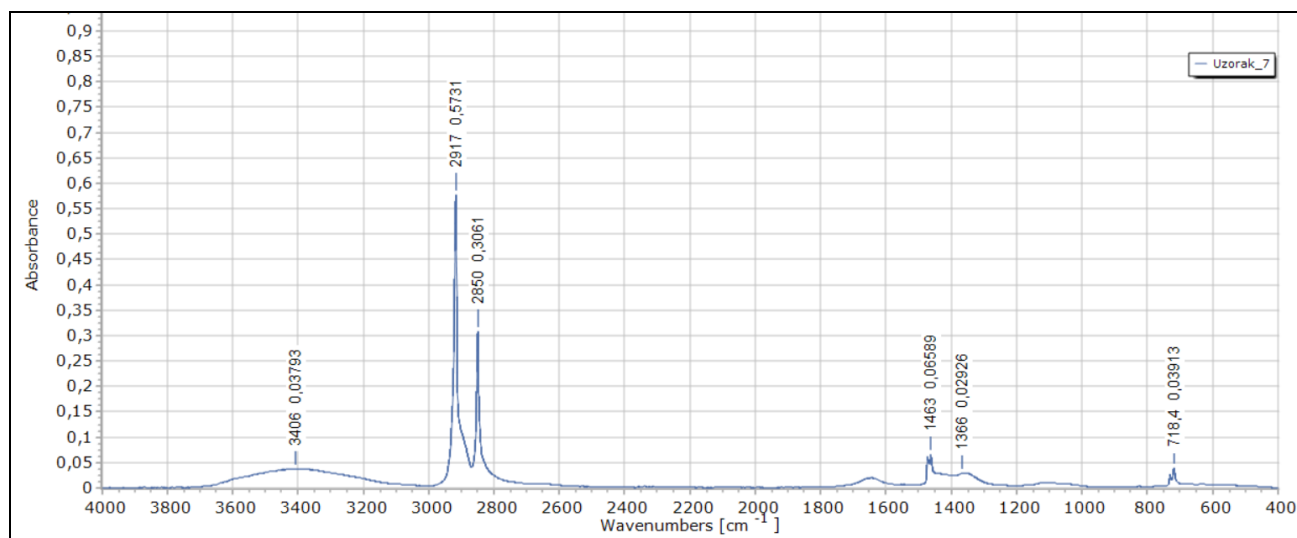


b)



Slika 8.6.

a)

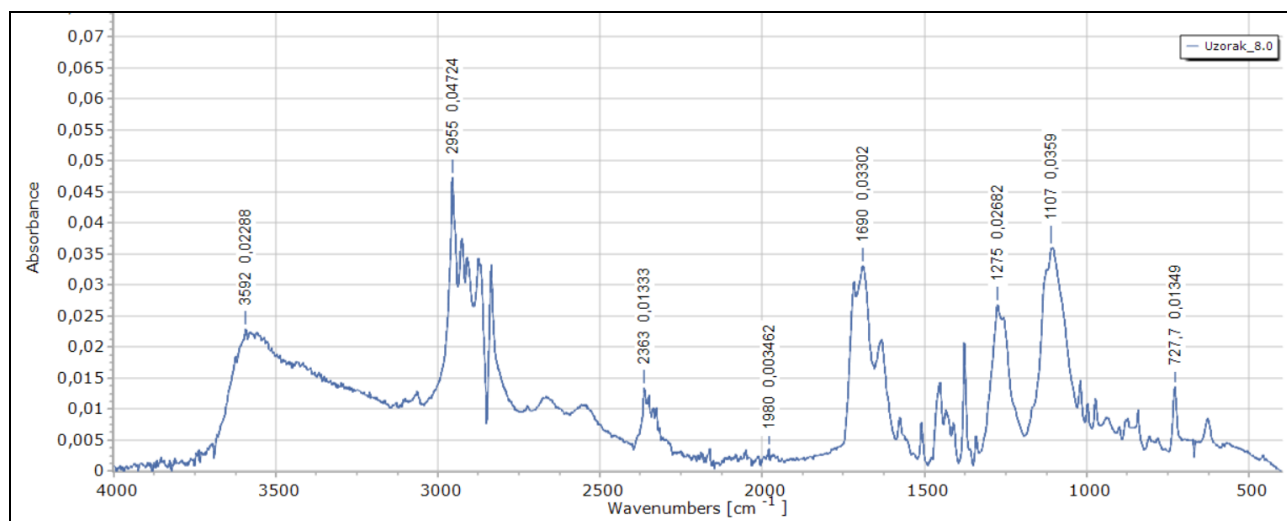


b)

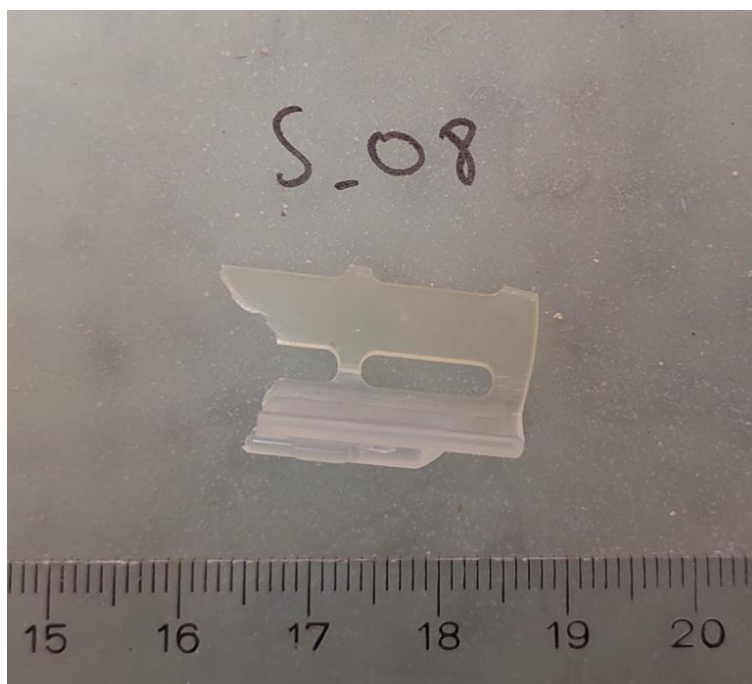


Slika 8.7.

a)

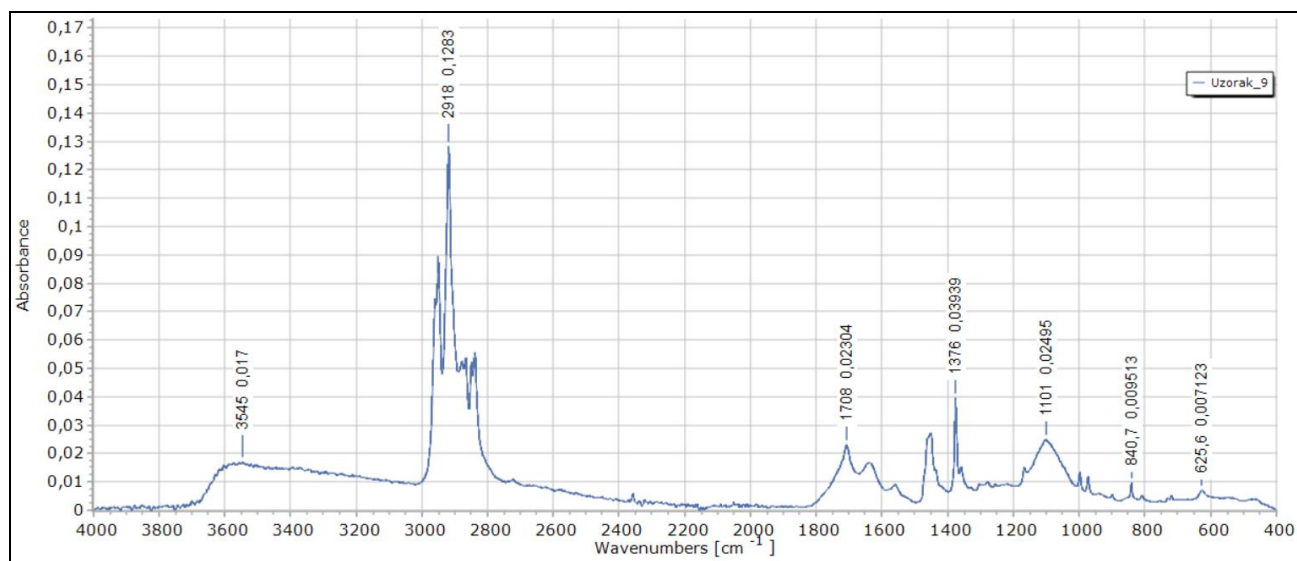


b)

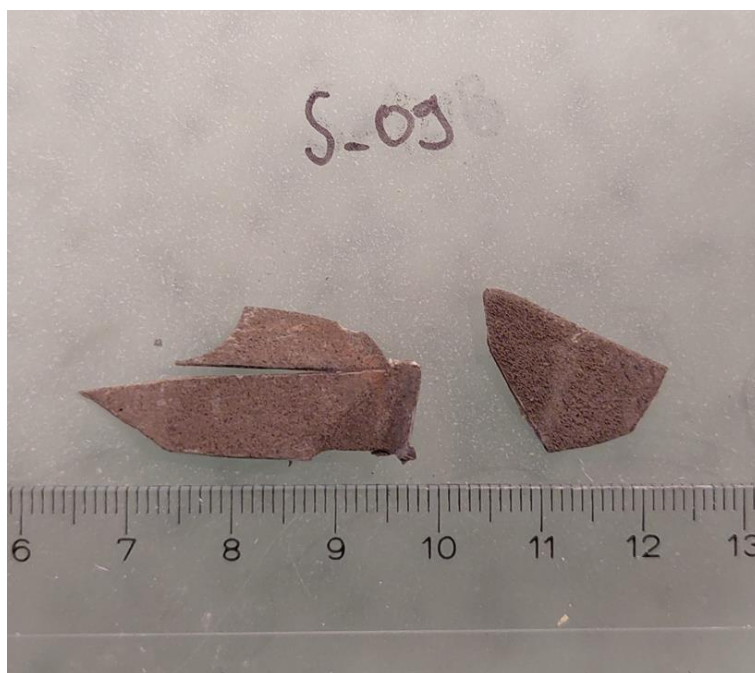


Slika 8.8.

a)



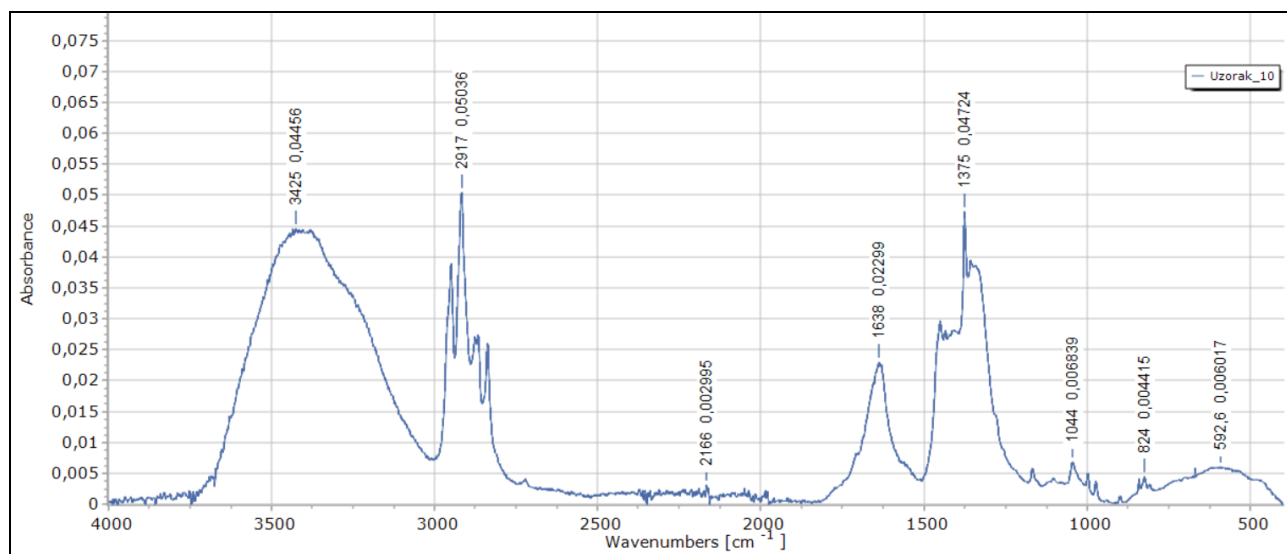
b)



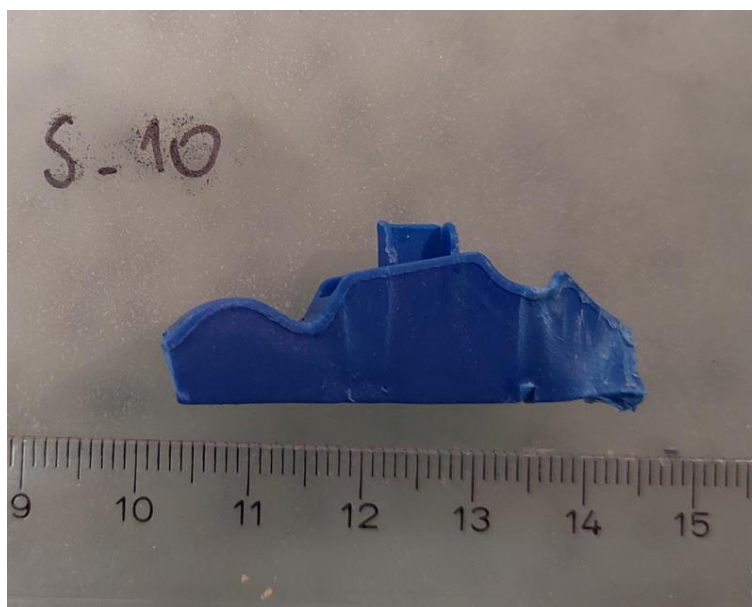
Slika 8.9.



a)

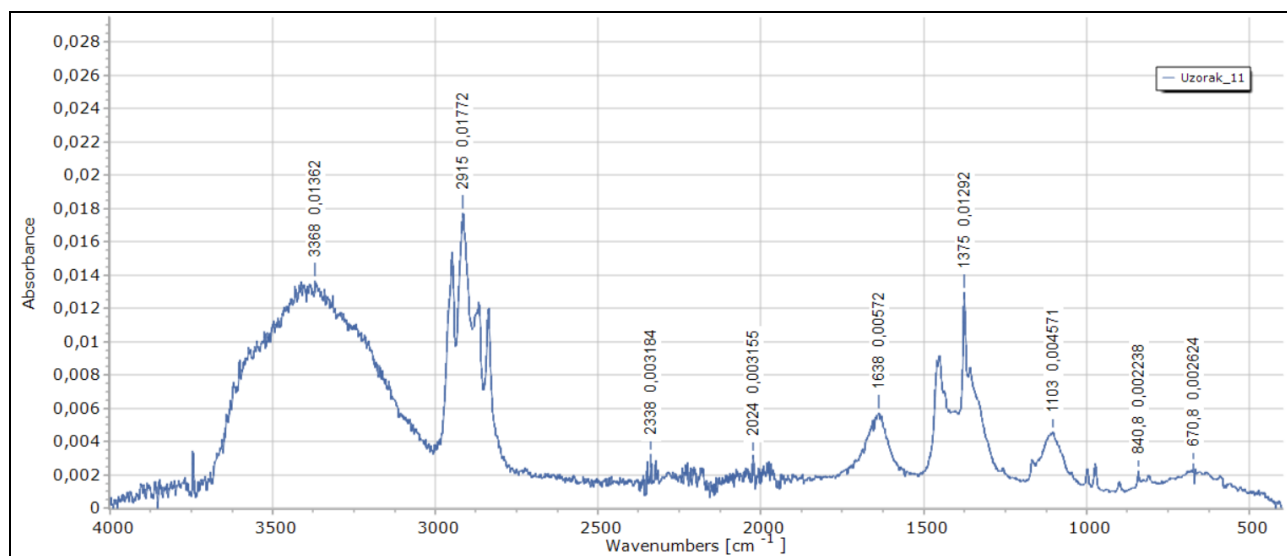


b)

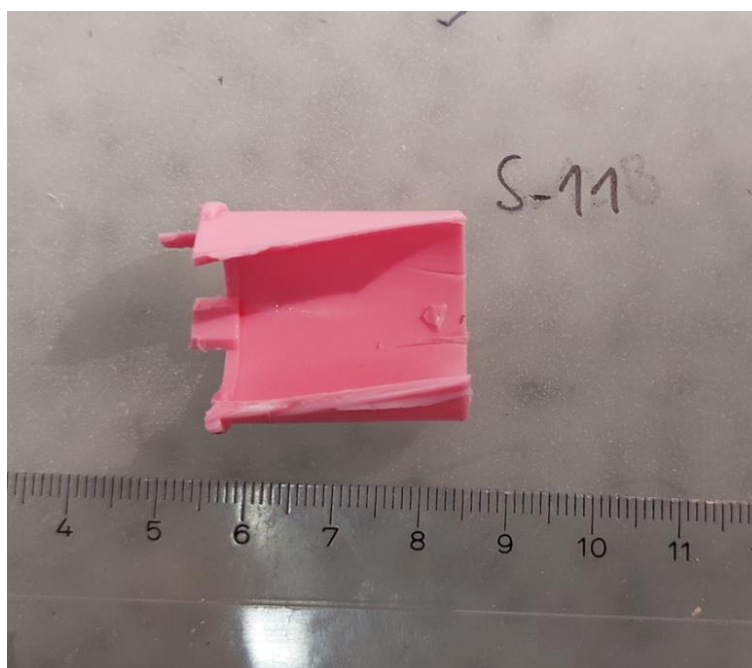


Slika 8.10.

a)

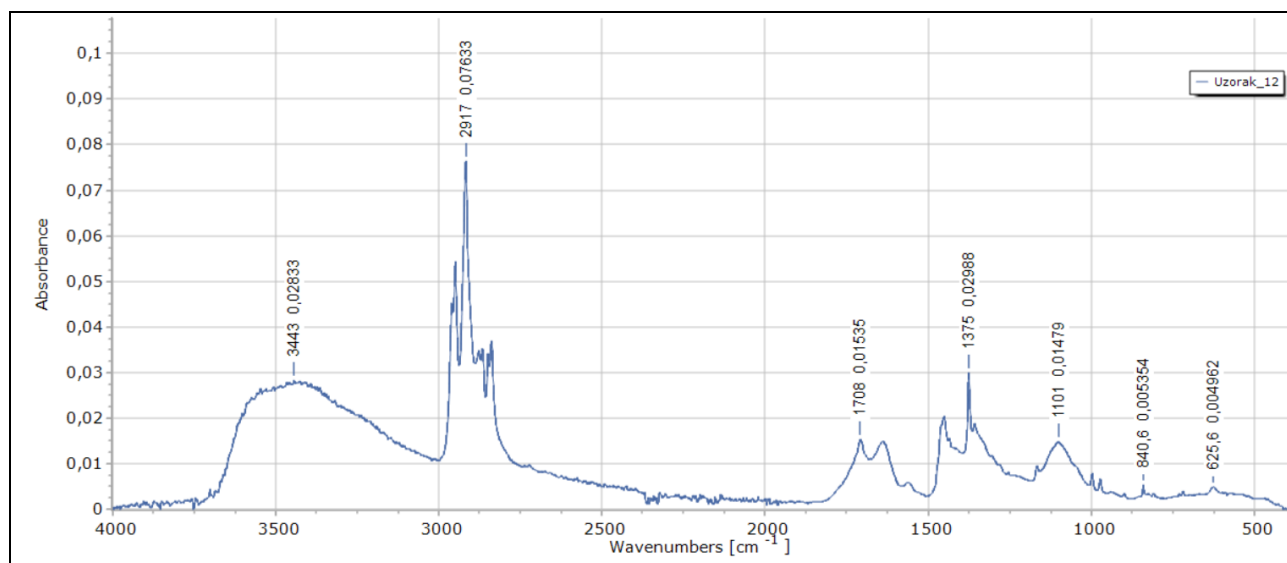


b)

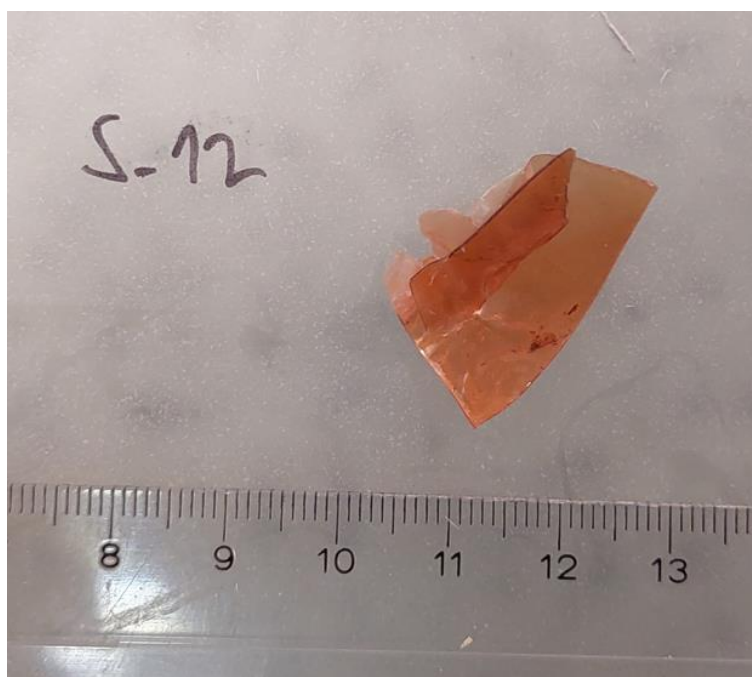


Slika 8.11.

a)

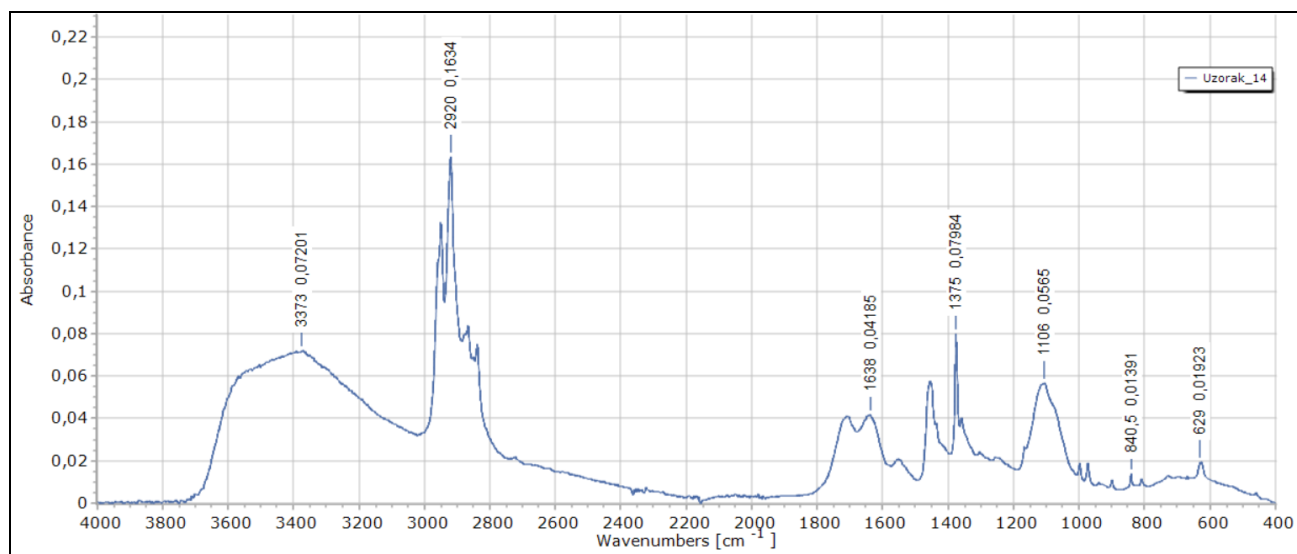


b)

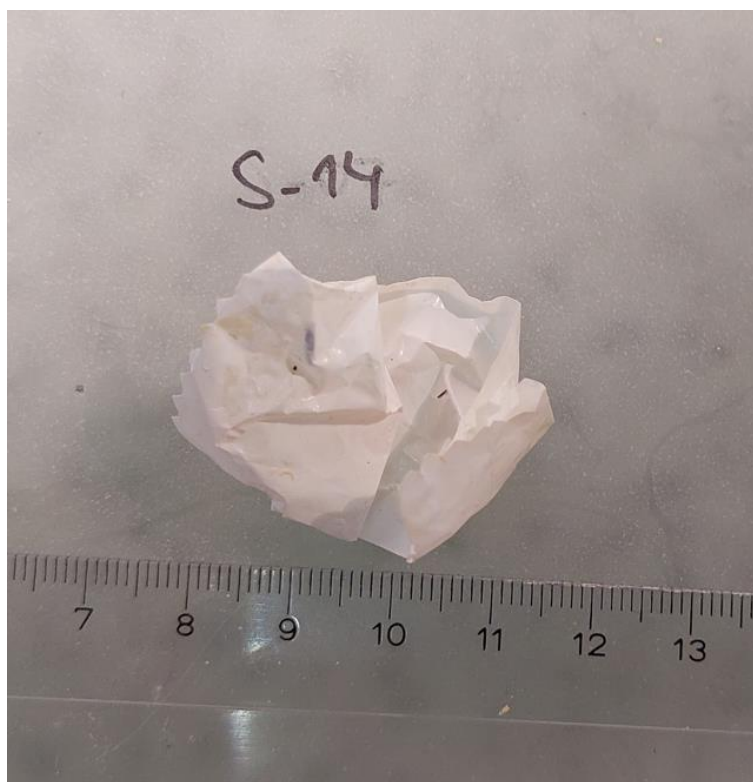


Slika 8.12.

a)

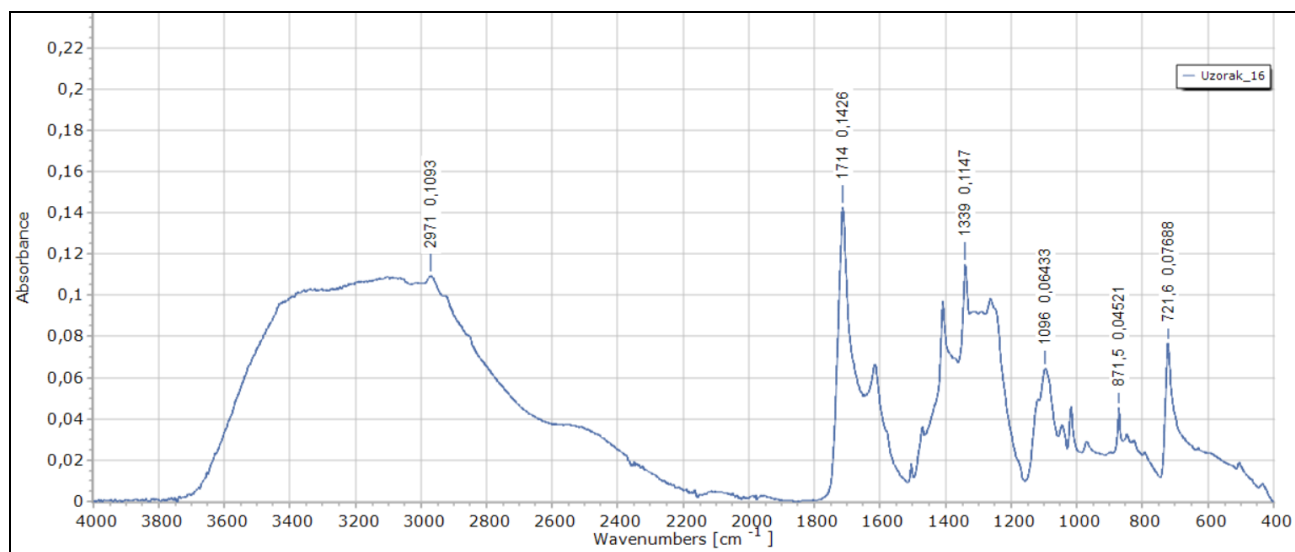


b)

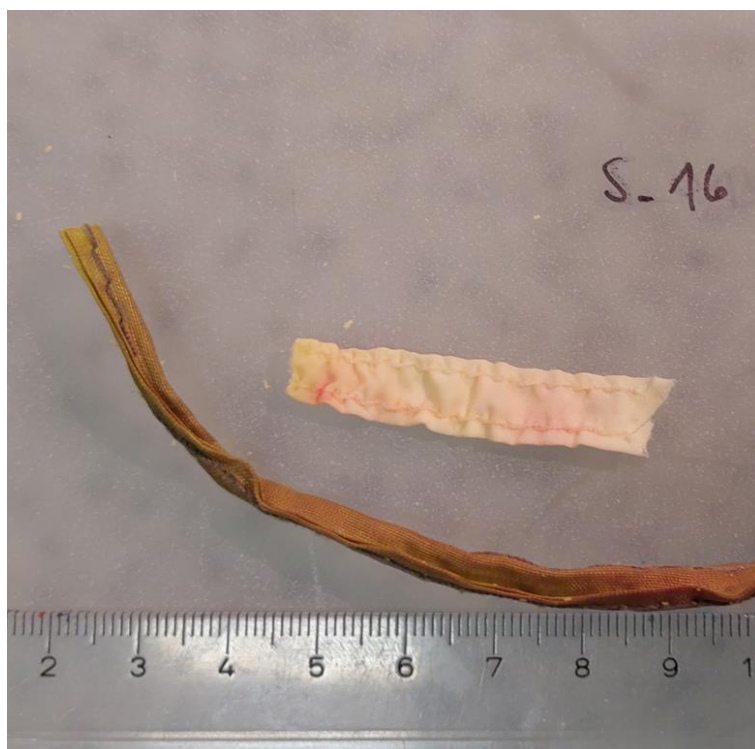


Slika 8.13.

a)



b)



Slika 8.14.