

Opterećenje plastike i sedimenta bakterijama i metalima u tragovima na otoku Lastovu

Lakuš, Ivan

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:217:980382>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Ivan Lakuš

**OPTEREĆENJE PLASTIKE I SEDIMENTA
BAKTERIJAMA I METALIMA U TRAGOVIMA
NA OTOKU LASTOVU**

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Ivan Lakuš

**OPTEREĆENJE PLASTIKE I SEDIMENTA
BAKTERIJAMA I METALIMA U TRAGOVIMA
NA OTOKU LASTOVU**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistar znanosti o okolišu

Mentor:
Izv. prof. dr. sc. Kristina Pikelj

Komentor:
Dr. sc. Vlado Cuculić

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 dr. sc. Vlade Cuculića. Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra struke znanosti o okolišu.

Zahvale

Želio bih prije svega izraziti svoju zahvalnost svojoj mentorici, izvanrednoj profesorici dr. sc. Kristini Pikelj, koja mi je svojom velikom stručnosti, ali i mnogobrojnim savjetima i potporama uvelike olakšala pisanje ovog diplomskog rada. Njezina spremnost za pomoć u svakom trenutku čini je jednom od najboljih profesora/ica s kojom sam se susreo. Također, zahvaljujem se komentoru dr. sc. Vladi Cuculiću te izv. prof. dr. sc. Hani Fajković na cjelokupnoj pomoći i savjetima tijekom izrade rada.

Nadalje, želim se zahvaliti dr. sc. Damiru Kapetanoviću te Ani Rapljenović, bez čije pomoći i udijeljenog znanja eksperimentalni dio rada nebi bio moguć. Njihova ljubaznost i stručnost imali su važnu ulogu u cjelokupnoj priči.

Na koncu, zahvaljujem se svojoj sestri Romani, mami Darinki, tati Vladi, šogoru Toniju i ostalim članovima obitelji, kolegama s faksa (Kumići, Klaudia, Nela, Vito, Marko, Neven, Kiko, Brc), Ivanima⁴ te svim ostalim prijateljima za strpljenje, razumijevanje i podršku koju su mi pružili tijekom pisanja ovog rada, ali i tijekom cijelog studiranja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

OPTEREĆENJE PLASTIKE I SEDIMENTA BAKTERIJAMA I METALIMA U TRAGOVIMA NA OTOKU LASTOVU

Ivan Lakuš

Rad je izrađen na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 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: Plastični otpad i sediment mediji su za transport metala u tragovima te patogenih bakterija u morskom okolišu, što ih čini prijetnjom za organizme i morske ekosustave, a na koncu i za čovjeka. Cilj rada bio je odrediti opterećenje plastike i sedimenta metalima u tragovima te bakterijama prije i poslije turističke sezone na Lastovu. Prvo su određene litološke značajke sedimenta, a potom su FTIR-ATR metodom identificirani tipovi uzorkovanih polimera. Sediment u uvali Uska šljunkoviti je pijesak s visokim udjelom karbonata (80% CaCO₃), dok je sediment u uvali Zace pijesak u kojem je najzastupljeniji kvarc (42% CaCO₃). Najzastupljeniji tip polimera u obje uvale je polipropilen (39%), a slijede ga polistiren (17%), polietilen niske gustoće (17%), polietilen nepoznate gustoće (16%), te polietilen visoke gustoće (11%). Voltammetrijom su određeni maseni udjeli metala u tragovima na plastici, odnosno u sedimentu. U sedimentu su zabilježene veće vrijednosti ukupnih metala, ali unutar dopuštenih granica. Maseni udjeli metala na plastici u rangu su neonečišćenih sedimenta. Primijećen je sljedeći trend masenih udjela metala na plastici i u sedimentu: Zn > Pb > Cu > Cd. Afinitet vezanja metala s obzirom na tip polimera je: LDPE > PS > PP > HDPE. Mikrobiološkom analizom je ustanovljeno veće opterećenje heterotrofnim bakterijama na plastici i u sedimentu u post-sezoni. To bi mogao biti rezultat turističke sezone. Sediment je pokazao veće opterećenje od plastike. U post-sezoni su u sedimentu zabilježene i veće vrijednosti indikatora fekalnog onečišćenja, no unutar dopuštenih granica. U sedimentu su identificirane vrste *Vibrio alginolyticus* i *V. harveyi* koje mogu biti patogene za morske organizme i čovjeka. Polistiren se u ovom radu smatra bakterijama najopterećenijim polimerom budući da su jedino na njemu uvijek narasle kolonije pojedinih HPC bakterija.

Ključne riječi: plastika, metali u tragovima, fekalne bakterije, onečišćenje, FTIR, voltametrija

Rad sadrži: 110+XXIII stranica, 52 slike, 16 tablica, 108 literaturnih navoda i 1 tabla

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor(i): Izv. prof. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

Dr. sc. Vlado Cuculić, viši znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

Izv. prof. dr. sc. Ivan Čanjevac, PMF, Zagreb

Prof. dr. sc. Tatjana Bakran-Petricioli, PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 22. rujna 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 THE LASTOVO ISLAND

Ivan Lakuš

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: Marine plastic litter and sediment are transport media for trace metals and pathogenic bacteria, which makes them a threat to living organisms and marine ecosystems, and ultimately to humans. This work aimed to determine the load of MPL and sediment with TM and bacteria before and after the tourist season on the island of Lastovo. Firstly, the lithological features of the sediments were determined, followed by the identification of types of polymers using the FTIR-ATR. The sediment in the Uska cove is gravelly sand with a high carbonate content (80% CaCO₃), while the sediment in the Zace cove is sand with quartz being most abundant mineral (42% CaCO₃). The most common type of polymer in both bays was polypropylene (39%), followed by polystyrene (17%), low density polyethylene (17%), unspecified polyethylene (16%), and high density polyethylene (11%). Mass fractions of TM on MPL and sediment were determined by voltammetry. The sediment showed higher values of total TM, but within the allowed limits. Mass fractions of TM on MPL are in the range of unpolluted sediments. The following trend of mass fractions of TM on MPL and in sediment was observed: Zn > Pb > Cu > Cd. Metal binding affinity with regard to the polymer type was: LDPE > PS > PP > HDPE. Microbiological analysis revealed a higher load of heterotrophic bacteria on MPL and in sediment in the post-season. This could be the result of an exceptional tourist season. Sediment showed a higher bacterial load than MPL. In the post-season, higher values of fecal pollution indicators were recorded in the sediment, but within the permissible limits. The species *Vibrio alginolyticus* and *V. harveyi*, which can be pathogenic for marine organisms and humans, were identified in the sediment. In this study, polystyrene is considered to be the polymer most loaded with bacteria.

Keywords: marine plastic litter, trace metals, fecal bacteria, pollution, FTIR, voltammetry

Thesis contains: 110+XXIII pages, 52 figures, 16 tables, 108 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
Vlado Cuculić, Ph.D. senior research associate, IRB, Zagreb

Reviewers: Hana Fajković, Ph.D. Assoc. Professor, Faculty of Science, Zagreb
Ivan Čanjevac, Ph.D. Assoc. Professor, Faculty of Science, Zagreb
Tatjana Bakran-Petricioli, Ph.D. Full Professor, Faculty of Science, Zagreb

Date of the final exam: September 22, 2023

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Metali u tragovima.....	3
1.2. Bakterije.....	4
1.3. Cilj diplomskog rada.....	6
2. Pregled dosadašnjih istraživanja	8
3. Karakteristike istraživanog područja	14
3.1. Otok Lastovo.....	14
3.2. Geologija otoka Lastova	16
3.2.1. Litostratigrafija	17
3.2.2. Tektonika	20
3.3. Uvala Zace	21
3.4. Uvala Uska.....	24
4. Materijali i metode istraživanja	26
4.1. Uzorkovanje sedimenta, plastike i bakterija	26
4.2. Analiza veličine zrna	27
4.3. Analiza udjela karbonatne komponente.....	28
4.4. Određivanje mineralnog sastava pomoću rendgenske difrakcije zraka na praškastom uzorku (fazna analiza)	30
4.5. Određivanje tipova plastike (FTIR-ATR).....	32
4.6. Voltammetrijska analiza	36
4.6.1. Voltammetrijska analiza uzoraka plastike	37
4.6.2. Voltammetrijska analiza uzoraka sedimenata	45
4.6.3. Voltammetrijska analiza uzoraka morske vode.....	45
4.7. Mikrobiološka analiza.....	46

4.7.1. Mikrobiološka analiza uzoraka plastike i sedimenata – određivanje ukupnog broja bakterija	46
4.7.2. Mikrobiološka analiza fekalnih indikatora u uzorcima sedimenata	49
5. Rezultati.....	54
5.1. Rezultati analize veličine zrna	54
5.1.1. Uska	54
5.1.2. Zace	55
5.2. Rezultati analize udjela karbonatne komponente	57
5.3. Rezultati određivanja mineralnog sastava pomoću rendgenske difrakcije zraka na praškastom uzorku (fazna analiza)	58
5.4. Rezultati određivanja tipova plastike (FTIR-ATR)	60
5.5. Rezultati voltammetrijske analize.....	60
5.5.1. Plastika	60
5.5.2. Sediment	61
5.5.3. Morska voda	62
5.6. Rezultati mikrobiološke analize.....	62
5.6.1. Rezultati mikrobiološke analize uzoraka plastike i sedimenata	62
5.6.2. Rezultati mikrobiološke analize fekalnih indikatora u uzorcima sedimenata.....	67
6. Rasprava.....	68
6.1. Litološke karakteristike intertajdala plaža	68
6.2. Identifikacija polimera	72
6.3. Metali u tragovima.....	77
6.3.1. Plastika	77
6.3.2. Sediment	84
6.3.3. Morska voda	87
6.4. Mikrobiološka analiza.....	88

6.4.1. Pred-sezona.....	89
6.4.2. Post-sezona	91
7. Zaključci.....	99
8. Literatura	101
9. Table	VII
TABLA 1.....	VII
10. Prilozi.....	XX
PRILOG 1.....	XX
PRILOG 2.....	XXI
PRILOG 3.....	XXII
PRILOG 4.....	XXIII

1. Uvod

Plastični otpad predstavlja sveprisutan i ubrzano rastući globalni ekološki problem današnjice. Godišnja proizvodnja plastike u 2021. iznosila je 390,7 milijuna tona [1]. No, osim goleme količine novo proizvedene plastike svake godine, problem je veći jer se plastika jako sporo razgrađuje, te se degradira na čestice manjih dimenzija koje se dugo zadržavaju u prirodnom okolišu. To posebice vrijedi za morski okoliš u kojem svake godine završi najmanje 14 milijuna tona plastičnog otpada [2]. Od ukupno pedesetak vrsta plastičnih polimera, u morskom otpadu prevladavaju polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilentereftalat (PET), polivinilklorid (PVC) te polistiren (PS) (KWOKAL i ŠTEFANOVIĆ, 2010).

Nažalost, opterećenje plutajućim plastičnim otpadom u Sredozemnom je moru značajno te usporedivo s onečišćenjima koja vladaju u svjetskim oceanima (CÓZAR i sur., 2015). Prema PALATINUS i sur. (2019), Sredozemno more šesto je po redu morsko područje po količini akumuliranog morskog otpada. Velika koncentracija stanovništva u obalnim zonama, visoka turistička aktivnost, mnogobrojne plovne rute te specifična površinska cirkulacija karakterizirana ograničenom izmjenom morske vode s otvorenim oceanom smatraju se glavnim uzrocima velike količine plastičnog otpada u Sredozemlju. Navedeno posebice vrijedi za Jadransko more, čiji uski i izduženi, poluzatvoreni bazen sa visokim omjerom kopna i mora (LUDWIG i sur., 2009) okružuje 7 znatno naseljenih (3,5 milijuna stanovnika u obalnim zonama) i turistički intenzivno aktivnih država, zbog čega je pod izrazitim utjecajem onečišćenja morskim plastičnim otpadom (MANINI i sur., 2022). Posebno su onečišćenju izloženi južni dijelovi Jadrana s pučinskim otocima, koji zbog svojeg položaja, razvedene obale te kretanja morskih struja i valova djeluju poput prvih prepreka za plutajući morski otpad. Naime, površinsku cirkulaciju općenito u Jadranskom moru čini istočno-jadranska morska struja koja se kreće od jugoistoka prema sjeverozapadu duž istočne obale te zapadno-jadranski povratni tok od sjeverozapada ka jugoistoku duž zapadne obale, uz pojavu nekoliko ciklonalnih vrtloga najizraženijih na južnom i srednjem Jadranu (ORLIĆ i sur., 1992). Navedeni režim cirkulacije, potpomognut dugim razdobljima jakih južnih i jugoistočnih vjetrova, uzrokuje nakupljanje prekograničnog otpada iz južnijih država Jadranskog mora (Crne Gore, Albanije, Grčke) te Italije (CUKROV i KWOKAL, 2009) na južnim obalama poluotoka Pelješca te otoka Visa, Mljeta, Korčule i Lastova (VLACHOGIANNI i sur., 2018). Uz to, karbonatna obala

navedenih otoka karakterizirana je mnogim usjećenim uskim zaljevima i plažama, koje predstavljaju lijevak u koji se akumulira otpad (VLACHOGIANNI i sur., 2018).

Posljedice opterećenosti mora, a samim time obala, plaža i sedimenta plastičnim otpadom puno su većih razmjera nego što je to općenito poznato široj javnosti. Onečišćenja morskih okoliša plastikom i mikroplastikom uzrokuje uništavanje prirodnih staništa, posljedično i njihovo izumiranje, potom smanjenje bioraznolikosti i općenite degradacije ekosustava. Na koncu dolazi do takvog onečišćenja prirodnog morskog okoliša koje posljedično ugrožava ljudsko zdravlje, kao i obalni turizam i lokalne ekonomije, budući da onečišćene obale i mora gube turističku atraktivnost. Potonje je posebice važno u zemlji poput Hrvatske u kojoj turistički sektor predstavlja iznimno značajan i nenadoknativ udio u ukupnom BDP-u države (15,9% u 2021. godini [3]). Iako su posljedice onečišćenja plastikom postale učestale dnevne teme medija, one su uglavnom popraćene kao estetsko-ekonomske ugroze, poput lokalnog onečišćenja pojedinih plaža zbog kojih je narušena estetska vrijednost plaže, a turizam potencijalno ugrožen. Međutim, ono što je javnosti manje poznato, a što definitivno utječe na ekološke, ali i ekonomske prilike te je nit vodilja ovog rada, jest činjenica da plastika sa sobom nosi i neke dodatne probleme. Naime, plastične čestice u morskoj sredini predstavljaju izvor i medij prijenosa drugih ugroza budući da s vremenom postaju podloga za razvoj mikrobnih zajednica (biofilma) i mjesta adsorpcije metala u tragovima. Uz to, plastični otpad može biti i vektor za transport organskih zagađivala (npr. poliklorirani bifenili (PCB), policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) i organoklorni pesticidi (OCP) (ZHAO i sur., 2023), kao i spojeva koji se u plastičnom materijalu nalaze od proizvodnje, poput aditiva bisfenola A (BPA) kojeg plastika otpušta u okoliš u kojem se nalazi.

Plastika u morskom okolišu na svoju površinu adsorbira, a samim time i prenosi različite zagađivače poput patogenih bakterija i sukladno tome infekcija te metala u tragovima (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2018). Plastični otpad na taj način doprinosi smanjenju kvalitete morske vode (QUILLIAM i sur., 2014). Djelovanjem valova, sunca i organizama dolazi do raspadanja plastike te stvaranja čestica mikroplastike, koje se potom koncentriraju u morskoj vodi i sedimentu povećavajući njihovo opterećenje metalima u tragovima i patogenim bakterijama.

1.1. Metali u tragovima

Metali u tragovima prirodno su prisutni u morskoj vodi gdje se nalaze kao slobodni hidratizirani ioni ili kao kompleksi vezani s organskim i anorganskim ligandima (CUCULIĆ i BRANICA, 2002). Neki od njih biološki su neophodni za funkcioniranje morskog ekosustava (npr. bakar, cink, mangan i željezo), no isto tako i toksični pri višim koncentracijama. Čak i malo povišene koncentracije kadmija, žive i olova mogu biti izrazito toksične za biotu i hranidbeni lanac. Povišene koncentracije potencijalno toksičnih metala u tragovima u morskoj vodi posljedica su i ljudskog djelovanja. Antropogeni izvori metala u tragovima u morskoj vodi i sedimentu uključuju industrijske i komunalne otpadne vode, otjecanje s poljoprivrednih površina, brodske luke, marine te premaze protiv obraštaja na brodovima (SADIQ, 1992).

Budući da metali u tragovima nisu biorazgradivi, koncentriraju se u sedimentu i bioti tijekom biogeokemijskog ciklusa (BRANICA, 1999). Također, morski plastični otpad ima sposobnost adsorpcije metala u tragovima iz morskog okoliša na svoju površinu (ROCHMAN, 2013). Naime, vezanje metala na čvrstu fazu dio je primarnog procesa odstranjivanja otopljenih metalnih iona iz morske vode (CUCULIĆ i BRANICA, 2002). Adsorpcija metalnih iona na površinu plastike ovisi o njenim fizičkim i kemijskim karakteristikama. Naime, plastika čija je površina u morskom okolišu promijenjena procesima fotooksidacije i abrazije adsorbira više metala u tragovima nego novo sintetizirana plastika istog tipa (HOLMES i sur., 2014). Uz to, bakterijske stanice razvijene na površini plastike sposobne su same po sebi vezati velike količine različitih metala kao što su Cd i Cu (MULLEN i sur., 1989). Ukoliko su na njemu vezane značajne količine metala u tragovima, plastični otpad može predstavljati opasan izvor i način transporta navedenih metala u morskom okolišu.

Međudjelovanje morskog plastičnog otpada i metala u tragovima može na koncu rezultirati njihovom bioakumulacijom u hranidbeni lanac [4]. Metali u tragovima u hranidbeni lanac ulaze slučajnim gutanjem mikroplastičnih čestica od strane morskih životinja (LAIST, 1997), što predstavlja potencijalnu opasnost za morsku faunu i ekosustav općenito, ali i zdravlje čovjeka kao najviše karike hranidbenog lanca (RADIX i sur., 2000).

1.2. Bakterije

Bakterije su u morskom okolišu neophodne za održavanje njegove dugoročne stabilnosti. Ovi mikroorganizmi sudjeluju u procesima razgradnje organske tvari, ciklusima hranjivih tvari te regulaciji razine kisika i drugih plinova u morskoj vodi. Osim toga, određene bakterije imaju ulogu u ciklusima dušika eliminirajući višak dušika iz morskog okoliša, čime se sprečava potencijalna eutrofikacija i zadržava kvaliteta vode. Ove su uloge samo neki od primjera kako bakterije doprinose morskim ekosustavima. Dakle, bakterije su neizostavna komponenta ekosustava u morskom okolišu jer sudjeluju u ključnim biokemijskim procesima koji podržavaju život i održavaju prirodnu ravnotežu. Međutim, iako mnoge bakterije u morskom okolišu imaju pozitivnu ulogu, postoje i one vrste bakterija koje predstavljaju potencijalnu opasnost za morske organizme, ljude i kvalitetu morske vode. Prethodno je spomenuto da bakterije mogu formirati biofilme na površini morskog plastičnog otpada. Naime, površina plastike je u morskom okolišu prekrivena organskim tvarima koje degradiraju njenu inače hidrofobnu površinu, čime olakšavaju formiranje biofilma (WRIGHT i sur., 2020). Ukoliko navedenu zajednicu bakterija čine patogene vrste, plastični otpad može predstavljati opasan izvor i način transporta navedenih bakterija u morskom okolišu. Stoga je potrebno pratiti mikrobiološke parametre koji ukazuju na onečišćenja patogenim bakterijama. Visoki broj patogenih bakterija uglavnom je povezan s antropogenim aktivnostima (DRAGUN i sur., 2011). Mikrobiološki parametri koji se uobičajeno ispituju uključuju ukupan broj morskih heterotrofnih bakterija te ukupan broj indikatora fekalnog onečišćenja.

Povećan broj morskih heterotrofnih bakterija povezan je sa značajnim organskim onečišćenjem u morskom okolišu, najčešće antropogenog izvora. Glavni izvori organskog onečišćenja u morskom okolišu uključuju otjecanje nepročišćenih ili djelomično pročišćenih otpadnih voda, ispiranje pesticida, herbicida i gnojiva iz tla kišom i vjetrom u more, ispuštanje balastnih voda iz brodova te onečišćenje mora od strane korisnika plaže (kupača) (KRSTULOVIĆ i ŠOLIĆ, 1997). Posebna je pažnja dana bakterijama roda *Vibrio* zbog njihove učestalosti te visokog patogenog potencijala za ljude i morske organizme. Rod *Vibrio* obuhvaća više od 63 vrsta (KAPETANOVIĆ i sur., 2013), od kojih je najmanje 12 patogeno za ljude i/ili je povezano s različitim bolestima (PRUZZO i sur., 2005). Spadaju među najbrojnije prirodno prisutne bakterije u morskom okolišu (THOMPSON i sur., 2004). Međutim, brojnost im varira sezonski, pri čemu su najviše koncentracije zabilježene u toplijem dijelu godine (DŽAFIĆ i sur., 2021). Nalaze se u morskoj vodi,

sedimentu te su bioakumulirani u morskim životinjama koje se hrane filtracijom, a koje ljudi često konzumiraju (npr. školjkaši). Biofilmovi razvijeni na morskom plastičnom otpadu također sadrže bakterije roda *Vibrio*, posebice u ljetnim mjesecima. Prethodna istraživanja su otkrila visoke razine *V. parahaemolyticus*, *V. vulnificus* i *V. cholerae* na površini morskog plastičnog otpada (MENG i sur., 2021), koji predstavlja svojevrsni rezervoar bakterija roda *Vibrio* u morskom okolišu (TAKEMURA i sur., 2014). S druge strane, sediment je potencijalni rezervoar za konkretnu vrstu *Vibrio parahaemolyticus* (VEZZULLI i sur., 2009).

Najznačajnija je vrsta *Vibrio cholerae*, bakterija koja uzrokuje zaraznu crijevnu bolest koleru popraćenu intenzivnim gastrointestinalnim simptomima, koja u težim slučajevima može završiti smrtnim ishodom. Značajno je zastupljena u morskoj vodi, a brojnost joj se povisuje s visokom temperaturom površinske vode tijekom ljeta. Čovjek se najčešće zarazi izlaganjem kontaminiranoj vodi ili konzumacijom morskih životinja (sirove ribe, rakova, školjkaša) u kojoj je ili bioakumulirana navedena bakterija ili je njome zaražena. Osim navedene, još su za čovjeka značajne i potencijalno patogene vrste *Vibrio parahaemolyticus*, *Vibrio vulnificus*, *Vibrio mimicus*, *Vibrio alginolyticus* te *Vibro hollisae* (EILER i sur., 2006). *Vibrio parahaemolyticus* jedan je od glavnih uzročnika otrovanja hranom u zemljama istočne Azije, dok je *Vibrio vulnificus* odgovoran za više od 95% smrtnih slučajeva povezanih s morskom hranom u SAD-u (DŽAFIĆ i sur., 2021). Osim za zdravlje ljudi, pojedine vrste bakterija roda *Vibrio* (primjerice vrsta *V. anguillarum*) mogu imati utjecaj i na gospodarstvo (akvakulturu) budući da uzrokuju bolesti vibrioze u populacijama divljih i kultiviranih morskih riba (KAPETANOVIĆ i sur., 2013; COLWELL i GRIMES, 1984).

Uz ukupan broj heterotrofnih bakterija, značajan mikrobiološki parametar je i ukupan broj indikatora fekalnog onečišćenja, koji uključuju ukupni broj koliforma i fekalnih koliforma (pretežito *Escherichia coli*) te ukupni broj enterokoka (DRAGUN i sur., 2011). Koriste se kao pokazatelji prisutnosti fekalnog onečišćenja u morskom okolišu, a uz to ukazuju na prisutnost drugih patogenih organizama. Prisutnost koliformnih bakterija u morskom okolišu nije nužno znak fekalnog onečišćenja, no njihov povećan broj sugerira moguću kontaminaciju fekalnim sadržajem. Međutim, prisutnost fekalnih koliforma, među kojima je najpoznatija bakterija *Escherichia coli*, ukazuje na veliku vjerojatnost onečišćenja fekalijama toplokrvnih životinja. S druge strane, enterokoki se smatraju pouzdanijim indikatorima fekalne kontaminacije od koliforma budući da su otporniji na

stresne uvjete okoline i bolje odražavaju stvarno stanje fekalnog onečišćenja (HUSSAIN i sur., 2007). Fekalne bakterije su u morski okoliš unesene uglavnom ispuštanjem otpadnih i kanalizacijskih vode s kopna, a sa sobom nose rizik od prenošenja različitih bolesti na ljude i životinje. Otpadne vode se u obalnim područjima istočne Jadranske obale ispuštaju djelomično ili u potpunosti nepročišćene (PALIAGA i sur., 2017). Prema Pravilniku o grančnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) [5], u Republici Hrvatskoj je dozvoljen slobodan ispušt nepročišćenih odnosno samo djelomično pročišćenih otpadnih voda u more [6]. No, čak i da postoje pročišćivači otpadnih voda, navedene bakterije se iz njih ne mogu u potpunosti ukloniti, zbog čega u velikoj mjeri ulaze u morski okoliš gdje se neko vrijeme zadržavaju i predstavljaju prijetnju (KAVKA i POETSCH, 2002). Praćenje fekalnog onečišćenja u morskoj vodi i sedimentu te na morskom plastičnom otpadu bitno je za prepoznavanje žarišta koja uzrokuju širenje fekalnih bakterija u obalnim područjima.

Dakle, osim što su prisutne u morskoj vodi, patogene bakterije stvaraju biofilmove na različitim površinama, među ostalom i na površini morskog plastičnog otpada te u sedimentu, koji tada predstavljaju opasan izvor i način transporta navedenih bakterija u morskom okolišu. Stoga je određivanje ukupnog broja morskih heterotrofnih bakterija, kao i fekalnih indikatora ključno za osiguravanje stabilnosti morskog okoliša i sigurnosti morske vode za rekreacijske, turističke i gospodarske svrhe (FARNLEITNER i sur., 2001).

1.3. Cilj diplomskog rada

Otok Lastovo je kao predmet istraživanja odabran zbog svojeg specifičnog položaja. Prethodno objašnjeni režim cirkulacije u Jadranskom moru, potpomognut dugim razdobljima jakih južnih i jugoistočnih vjetrova, uzrokuje nakupljanje velike količine plastičnog otpada na obalama otoka Lastova, koji je uz otok Mljet prvi na udaru navedenog.

Istraživane uvale Uska i Zace su, zbog svojeg specifičnog oblika, položaja, orijentacije prema moru te krškog karaktera pod utjecajem valova juga (JI), koji u navedene uvale donosi i akumulira plastični otpad iz južnijih obalnih područja mora Republike Hrvatske, ali i drugih država iz jugoistočnog dijela jadranske obale (Crna Gora, Albanija, Grčka). Uz to, zanimljive su budući da se radi o džepnim tipovima plaža koje imaju veliki turistički značaj zbog svojeg atraktivnog krajobraza.

U uvalama Zace i Uska uzorkovan je sediment u intertajdalnu, kao i plastika naplavljena na obje plaže. Analiza sedimenta uključivala je određivanje mineralnog sastava, veličine zrna te udjela karbonata. Na oba lokaliteta napravljena je mikrobiološka analiza plastike i sedimenta na morskom i TCBS agaru, a zajednica bakterija identificirana je MALDI TOF masenom spektroskopijom. Uz ukupan broj heterotrofnih bakterija, određen je i ukupan broj indikatora fekalnog onečišćenja koji uključuju ukupni broj koliforma i fekalnih koliforma (pretežito *Escherichia coli*) te ukupni broj enterokoka. Uzorci plastike analizirani su s obzirom na vrstu polimera, te na opterećenje metalima u tragovima (Cd, Cu, Pb, Zn). Opterećenje metalima u tragovima analizirano je voltametrijom, dok su vrste polimera određene FTIR-ATR spektrometrijom. Istraživanje je provedeno 2 puta kako bi se utvrdilo postoji li razlika u mikrobiološkom opterećenju prije i poslije turističke sezone 2021.

Cilj ovog rada je prikazati opterećenost plastičnog otpada i sedimenta bakterijama i metalima u tragovima na dvjema spomenutim plažama na otoku Lastovu, prikazati postoje li korelacije između dobivenih podataka te usporediti rezultate prije i nakon turističke sezone u svrhu utvrđivanja utjecaja turizma na obalni okoliš pod antropogenim pritiskom. Budući da je turistički pritisak tijekom ljetne sezone 2021. na otoku Lastovu bio nagao i izuzetno visok, a samim time je i otok bio pod značajnijim utjecajem antropogenog onečišćenja, dobiveni su kvantitativno i kvalitativno nepovoljniji rezultati opterećenosti i onečišćenja u post-sezoni. Konačno će rad predstavljati podlogu za buduća istraživanja i definiranje mjera i planova upravljanja navedenim plažama u svrhu reduciranja štetnih utjecaja na ljudsko zdravlje, ekosustave, biološke, geološke i geografske značajke područja te turizam.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

S porastom svijesti o opasnosti plastičnog otpada raste i zanimanje znanstvene zajednice o navedenoj temi. Stoga ne čudi mnoštvo znanstvenih radova u kojima se proučava zastupljenost plastike i mikroplastike u morskim okolišima, kako svjetskih, tako i Jadranskog mora. Isto tako, mnogi su autori u svojim istraživanjima proučavali metale u tragovima u morskoj vodi i sedimentu te njihovo vezanje na površinu plastičnog otpada. Postoje i istraživanja koja su sagledavala mikrobiološko opterećenje plastičnog otpada. Kratak sažetak svih radova koji se bave navedenim i sličnim tematikama dan je u nastavku. Međutim, u aspektu sagledavanja cjelokupne slike i korelacija između plastičnog otpada, sedimenta, metala u tragovima i mikrobiološkog onečišćenja na hrvatskoj obali, ovaj je diplomski rad svojevrsno pionirskog karaktera.

Što se tiče tematike bakterija u morskom sustavu, BARBIERI i sur. (1999) su istraživali pojavnost, raznolikost i patogenost vrsta bakterija roda *Vibrio* na zapadnoj obali Jadranskog mora. Otkrili su da je najzastupljenija vrsta *Vibrio alginolyticus*, a potom vrste *Vibrio parahaemolyticus*, *Vibrio cholerae* i *Vibrio vulnificus*. KAPETANOVIĆ i sur. (2010) su u svojem istraživanju sagledavali utjecaj tova tune na morski okoliš na temelju mikrobioloških pokazatelja kakvoće morske vode na tovilištu tuna u srednjem Jadranu. Osim fizikalno-kemijskih, analizirani su i mikrobiološki parametri koji uključuju određivanje ukupnog broja heterotrofnih bakterija, ukupnog broja bakterija roda *Vibrio*, ukupnog broja koliforma i *E. coli* te ukupnog broja enterokoka. Nadalje, KAPETANOVIĆ i sur. (2013) su određivali pojavnost i sezonske varijacije u uzorcima morske vode i riba te raznolikost vrsta bakterija roda *Vibrio* na 3 lokacije (Limski zaljev, otok Ugljan, poluotok Pelješac) istočne obale Jadranskog mora, u svrhu sprječavanja izbijanja bolesti koje bi uzrokovale velike gubitke u akvakulturi. Prilikom istraživanja su određivali ukupni broj heterotrofnih bakterija roda *Vibrio*, koliforma i *E. coli* te enterokoka u vodi te na ribama. Jedina izolirana bakterija roda *Vibrio* bila je *Vibrio alginolyticus*, a njezina pojavnost je bila definirana sezonom uzorkovanja, odnosno temperaturom morske vode, pri čemu su više koncentracije zabilježene u toplijem dijelu godine. Od recentnijih radova, KAPETANOVIĆ i sur. (2023) su ove godine izdali rad u kojem su po prvi puta uspoređivali brojnost i raznolikost bakterija razvijenih na površini plastičnog otpada s bakterijama koje se nalaze u morskoj vodi i sedimentu. Uzorci plastike prikupljeni su kočarenjem u jugoistočnom Jadranskom moru. Zaključili su kako plastični otpad na svojoj

površini sadrži autohtonu zajednicu bakterija koja je veće raznolikosti od zajednice bakterija koja prevlada u morskoj vodi i sedimentu. Uz to, rezultati su potvrdili prisutnost patogenih bakterija na površini plastike, primarno bakterije roda *Vibrio*. Brojnost bakterija roda *Vibrio* bila je veća na plastičnom otpadu nego u okolnoj morskoj vodi i sedimentu.

Nadalje, plastični je otpad iscrpno proučavan u Jadranskom moru. KWOKAL i ŠTEFANOVIĆ (2010) su istraživali opterećenost otoka Mljeta plastičnim otpadom. Prikupljen je otpad u 16 najizloženijih uvala otoka. Od ukupne količine prikupljenog otpada, 80-95% otpada na sintetske polimere (plastiku). Prema tipu prikupljenih polimera prevladavao je polietilentereftalat (boce za pića, boce za jestiva ulja, razne posude). Osim navedenog, u velikoj su mjeri zastupljeni i polietilen visoke i niske gustoće, polipropilen te polistiren (stiropor). Prema zemlji podrijetla plastičnog otpada, dominirale su susjedne zemlje Albanija (40-70%), Italija (20-30%), Grčka i Crna Gora (5-10%), dok je domaćeg otpada bilo najmanje (<5%). Nadalje, ZERI i sur. (2018) su proučavali zastupljenost makro i mikroplastike u Jadranskom moru. Rezultati dobiveni ovom studijom ukazuju da je količina makroplastike u Jadranskom moru za jedan do dva reda veličine veće gustoće od rezultata prethodnih radova prijavljenih za Sredozemno i Jadransko more. ATR-FTIR spektroskopijom identificirali su tip polimera, pri čemu su dominantni polimeri bili polietilen i polipropilen. 66,56% analiziranih uzoraka plastike pripadalo je polietilenu (LDPE i HDPE), 17,9% polipropilenu, 4,2% polistirenu, 3,1% poliamidima (PA) i poliakrilonitrilima (PAN), 1,6 % poliesteru (PES) te 1% polietilentereftalatu. Navode kako je dominacija polietilena i polipropilena u uzorcima u skladu s prethodno provedenim istraživanjima u Sredozemnom moru te općenitom proizvodnjom plastike u Europi. VLACHOGIANNI i sur. (2018) su iste godine određivali brojnost, sastav i potencijalne izvore otpada prikupljenog na 31 plaži duž sedam zemalja jadransko-jonske mikroregije (Albanija, Bosna i Hercegovina, Hrvatska, Grčka, Italija, Crna Gora i Slovenija). Plaže su odabrane na temelju različitog stupnja antropogenog pritiska. Klasificirali su i evidentirali preko 70000 uzoraka morskog otpada prikupljenog na 31 plaži. Dobiveni rezultati su ukazali na relativno visoku prosječnu gustoću otpada (0,67 komada otpada/m²) na navedenim plažama, pri čemu je udio plastičnog otpada u ukupnom otpadu iznosio 91,1%. Na plaži Zaglav na otoku Visu, koji se nalazi sjeverozapadno od otoka Lastovo, zabilježene su iznimno visoke prosječne gustoće otpada (11 komada otpada/m²) u usporedbi s ostalim ispitivanim područjima. Navedena plaža na otoku Visu jedina je određena kao vrlo zagađena (eng. *very dirty*) prema indeksu čistoće obale CCI (eng. *Clean*

Coast Index). Općenito su u Hrvatskoj zabilježene najveće količine otpada (2,9 komada otpada/m²). Zaključili su kako su izuzetno visoke koncentracije plastičnog otpada na otoku Visu u skladu s prethodno izračunatim modelima transporta plutajućeg otpada u Jadranskom moru, a prema kojima otoke Vis i Mljet karakteriziraju izrazito visoki priljevi plastičnog otpada na njihove obale. Budući da se otok Lastovo nalazi točno između otoka Visa i Mljeta, pretpostavlja se sličan scenarij i za otok Lastovo. Otpad iz obalnih izvora (otpadne vode, turizam, rekreacija) činio je 33,4% ukupno prikupljenog otpada, dok je količina otpada iz morskih izvora varirala od 1,54 do 15%, s prosjekom od oko 6,30%. Međutim, u Hrvatskoj su zabilježene najniže razine otpada iz obalnih izvora (28%). Zaključak navedenih autora jest da je veliki udio otpada generiran od strane korisnika plaže *in situ* ili ispušten u obalni okoliš s kopna zbog nezadovoljavajućeg sustava gospodarenja otpadom duž obalnog područja. Isto tako, velike izvore onečišćenja predstavljaju ribarstvo i akvakultura. ERCEG i sur. (2020) su analizirali uzorke mikroplastike iz sedimenta plaže Prapratno na poluotoku Pelješcu. Identifikacija vrste polimera provedena je metodom FTIR - HATR, a najzastupljeniji tip plastike bio je polietilen (82,46%), dok su u manjem udjelu zastupljeni polistiren (11,40%) i polipropilen (6,14%). MARIĆ (2021) je u svojem radu analizirao mikroplastiku (865 uzoraka) iz sedimenta plaže Zaglav na otoku Visu. Analiza je, među ostalom, uključivala i identifikaciju vrste polimera pomoću FTIR spektroskopije. Najzastupljeniji tip polimera bio je polipropilen (90,52%), nakon kojeg slijede polietilen visoke gustoće (7,86%) i polietilen niske gustoće (1,62%). Autor zaključuje kako analizirana mikroplastika, s obzirom na radom dobivene rezultate, potječe iz odbačene ambalaže roba široke potrošnje.

Osim identifikacije samih polimera i određivanja njihove zastupljenosti, odnosno opterećenja plastičnim otpadom, sljedeći su radovi proučavali i metale u tragovima adsorbirane na uzorcima plastike prikupljenima u morskom okolišu. KWOKAL i CUCULIĆ (2016) su u svojem radu određivali koncentraciju adsorbirane žive na uzorcima plastičnih peleta uzorkovanih duž istočne Jadranske obale, od otoka Mljeta na jugoistoku do Kvarnerskog zaljeva na sjeveroistoku. Zaključili su kako se živa akumulira na površinu plastike iz morske vode te da se koncentracija adsorbirane žive smanjuje od jugoistoka prema sjeverozapadu. Na Mljetu je koncentracija žive iznosila 0,015 µg/g, kod Šibenika 0,009 µg/g, kod otoka Rave u Zadarskom arhipelagu 0,005 µg/g, a u Kvarnerskom zaljevu 0,003 µg/g. Iznimka je bio uzorak uzorkovan u blizini bivše tvornice klor-alkalija u Kaštelanskom zaljevu, na kojem je izmjerena koncentracija žive iznosila 2 µg/g, što je u

rangu vrlo zagađenih sedimenata. Isto tako, ukupna količina plastičnih peleta je na plažama južnog i srednjeg Jadrana bila veća nego na plažama na sjeveru. Kao razlog velike opterećenosti plastikom naveli su činjenicu da mnogobrojni otoci i razvedena obala južnog i srednjeg Jadrana djeluju kao prirodni čistači otpada koji kontinuirano i u velikim količinama dolazi iz Grčke, Italije i posebice Albanije. Pritom morske struje i valovi omogućuju plutajućoj plastici dovoljno vremena da na svoju površinu adsorbira živu iz morske vode. U ovom diplomskom radu se pretpostavlja da isto vrijedi i za druge metale u tragovima. MARŠIĆ-LUČIĆ i sur. (2018) su dvije godine kasnije određivali masene udjele metala u tragovima (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) na plastičnim peletima akumuliranim u sedimentu dviju pješčanih plaža na otoku Visu. Ukupno su uzorkovali 92 uzorka plastičnih peleta, koje su potom u svrhu određivanja koncentracija metala podvrgnuli metodi atomske apsorpcijske spektrometrije. Srednje vrijednosti masenih udjela kadmija, bakra, olova i cinka su u analiziranim površinskim sedimentima bile dva do tri puta veće od masenih udjela istih metala adsorbiranih na uzorcima plastičnih peleta. Napominju kako adsorbirani tragovi metala mogu ući u hranidbeni putem mikroplastike, što predstavlja potencijalnu opasnost za ekosustav, ali i zdravlje ljudi. Međutim, konačno zaključuju da je prijenos metala u tragovima kroz hranidbeni lanac do organizama na višim trofičkim razina nedovoljno istražen. Nadalje, MATEKALO (2021) je u svojem diplomskom radu odrađivala koncentracije metala u tragovima (Cd, Cu, Pb, Zn) u morskoj vodi i na mikroplastici u sedimentu plaže Mala Martinska kod Šibenika. Ukupno je u radu FTIR – ATR metodom identificirano 23 uzoraka mikroplastike, pri čemu je 10 (43,5%) uzoraka pripadalo polistirenu, 10 (43,5%) polipropilenu, 2 (8,7%) polietilenu visoke gustoće i 1 (4,3%) polietilenu niske gustoće. Od spomenutih metala u tragovima, cink je pokazao najveći afinitet vezanja na površinu mikroplastike, a kadmij najmanji. Maseni udjeli olova i bakra su slični, no bakra ipak ima nešto više u većini uzoraka u odnosu na olovo. Rasponi masenih udjela metala na površini mikroplastike su: Cd 0,02-0,35 $\mu\text{g/g}$, Pb 1,1- 34,1 $\mu\text{g/g}$, Cu 1,7-32,9 μg i Zn 6-147 $\mu\text{g/g}$. Također, svi metali osim kadmija pokazali su veći afinitet vezanja na polistirenske uzorke plastike u usporedbi s uzorcima koji su sadržavali miješanu mikroplastiku, što se može objasniti većom specifičnom površinom čestica stiropora. Što se tiče morske vode, koncentracije svih metala u morskoj vodi na lokaciji Mala Martinska značajno su povišene u odnosu na koncentracije izmjerene u kontrolnom uzorku na postaji Jadrija, a autorica kao razlog navodi ispuštanje neobrađenih otpadnih voda grada Šibenika u more te brodski promet u Šibenskoj luci. Rad koji se nadovezuje na rezultate navedenog diplomskog rada, a koji je svojom tematikom

možda i najbliži temi ovog diplomskog rada, jest rad autora FAJKOVIĆ i sur. (2022). U njemu je proučavana korelacija između metala u tragovima (Cd, Cu, Pb, Zn) i degradiranog morskog plastičnog otpada u dva geološki slična obalna područja Jadranskog mora koji su pod različitim antropogenim pritiskom. Lokalitet Stupica Mala je zbog svojeg udaljenog položaja pod manjim antropogenim utjecajem, no zbog orijentacije prema otvorenom moru pod većim utjecajem donosa plastičnog otpada valovima juga. S druge strane, lokalitet Mala Martinska, koji se nalazi blizu grada Šibenika, pod većim je antropogenim utjecajem. Prvi je to put da je tip polimera morskog plastičnog otpada povezivan s tragovima metala u Jadranskom moru. FTIR-ATR analizom identificirani su tipovi polimera morskog plastičnog otpada. Najzastupljeniji tip plastičnog polimera na lokalitetu Stupica Mala bio je polietilen niske gustoće (67,6%). 21% uzoraka identificirano je kao polipropilen, a 2,8% kao polistiren. Na lokalitetu Mala Martinska najzastupljeniji tip polimera je bio polistiren (40%), nakon koje slijede redom polipropilen (36%), polietilen visoke gustoće (8%) i polietilen niske gustoće (8%). Rezultati dobiveni voltammetrijom su ukazali na značajno više koncentracije metala u tragovima na plastici uzorkovanoj u području koje je pod većim antropogenim utjecajem (Mala Martinska). Rezultati su pokazali pojačanu adsorpciju cinka na svim vrstama polimera, jaču adsorpciju olova na polipropilenu, te ukupno veću adsorpciju svih mjerenih metala u tragovima na polistirenu. Polistiren je pokazao najveći afinitet vezanja svih analiziranih metala u tragovima, posebice cinka, nakon kojeg slijedi polipropilen, a na koncu i polietilen niske gustoće. Za polistiren je primijećen specifičan uzorak vezanja metala u tragovima: $Zn > Pb \approx Cu > Cd$.

Ovaj diplomski rad je izrađen u okviru Projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Međudjelovanje morskog (mikro)plastičnog otpada i metala zagađivala: mogući put od morskog okoliša do čovjeka (METALPATH) (2020. – 2024.)“ koji ima za cilj produbiti znanja o međudjelovanju morskog plastičnog otpada i metala u tragovima, posebice prioriternih zagađivala Hg, Cd, Pb i Cu u obalnim područjima, njihovim negativnim posljedicama na morske ekosustave te potencijalnom prijenosu iz morskog okoliša do čovjeka [7]. Dobiveni rezultati će se upotrijebiti za razvijanje ekološkog modela međudjelovanja metala u tragovima i mikroplastike koji će poslužiti kao metoda predviđanja njihova utjecaja na obalne ekosustave, kao i pronalaženja optimalnih metoda njihova reduciranja. STANČEC (2023) je također radio diplomski rad u sklopu navedenog projekta, a tema je usko vezana uz temu ovog diplomskog rada. Naime, spomenuti je autor proučavao opterećenje plastike i sedimenta metalima u tragovima i bakterijama na plaži

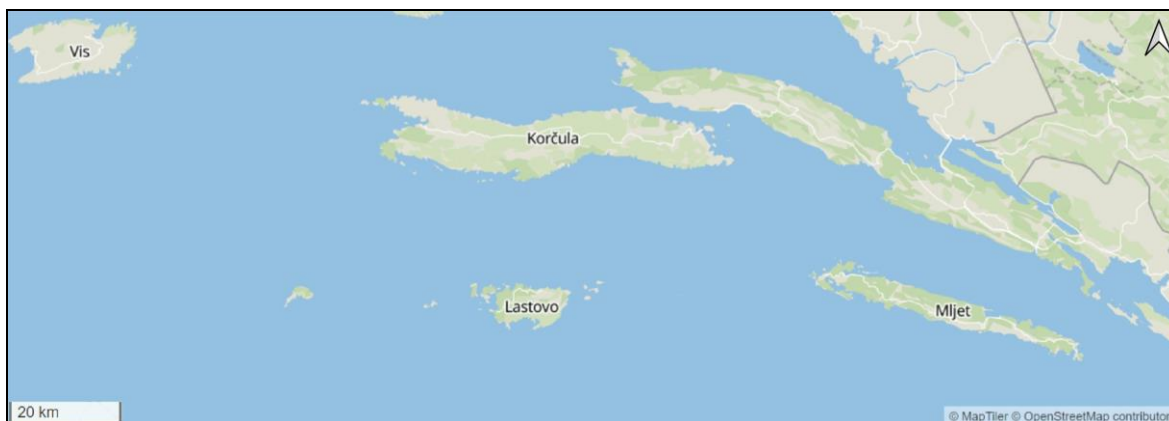
Sakarun na Dugom otoku. U radu su provedene slične analize kao i u ovom radu. Dobiveni rezultati ukazali su na veće opterećenje bakterijama na plastičnom otpadu u post-sezoni, vjerojatno kao rezultat turističke aktivnosti. S druge strane, opterećenost sedimenta bakterijama nije bila statistički značajnija u post-sezoni, no identificirana je za čovjeka potencijalno patogena vrsta *Vibrio harveyi*. Što se tiče fekalnog onečišćenja, u sedimentu nisu zabilježene bakterije koje indiciraju na navedeno. Nadalje, uzorci plastičnog otpada pokazali su značajno veća onečišćenja metalima u tragovima u usporedbi sa uzorcima sedimenta. Autor zaključuje kako navedeno onečišćenje metalima može predstavljati prijetnju za okoliš i žive organizme, te navodi kako su nužna daljnja istraživanja o utjecaju turizma i plastičnog otpada na morski okoliš.

3. Karakteristike istraživanog područja

3.1. Otok Lastovo

Otok Lastovo najudaljeniji je naseljeni hrvatski otok, smješten u južnom dijelu Jadranskog mora. Pripada skupini otoka koji se nazivaju otoci jugoistočnog Jadranskog arhipelaga. Površina mu iznosi 40,82 km², a obalna crta 48,97 km (DUPLANČIĆ-LEDER i sur., 2004). Iz navedenih podataka proizlazi i dobra razvedenost s koeficijentom razvedenosti u iznosu od 2,2, pri čemu su najrazvedenija zapadna i sjeverozapadna obala.

Geografski je smješten istočno od otoka Sušca, jugoistočno od otoka Visa, južno od otoka Korčule, od kojeg je odvojen Lastovskim kanalom, jugozapadno od poluotoka Pelješca te zapadno od otoka Mljeta (Slika 3.1-1). Dug je 9,8 km, a pruža se u pravcu zapad-istok. Tipično dalmatinsko pružanje pravca je sjeverozapad-jugoistok, no ovdje je taj smjer izmijenjen složenim tektonskim pokretima.

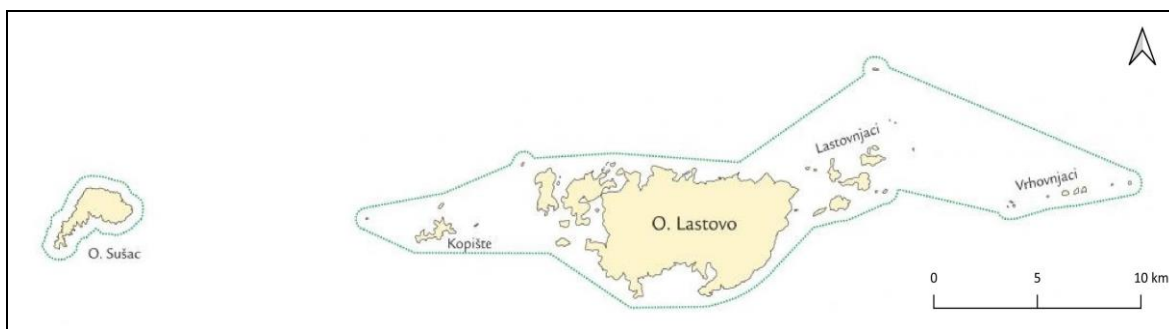


Slika 3.1-1: Geografska lokacija otoka Lastovo [8][9]

Klima otoka Lastova pripada jadranskom tipu mediteranske klime, karakterizirane blagim i vlažnim zimama te vrućim i suhim ljetima. Međutim, ovdje je mediteranska klima nešto blažeg oblika nego li na drugim otocima koji su bliže kopnu. Temperaturni ekstremi su rjeđi, godišnja amplituda temperature manja, kao i naoblaka te količina padalina, a broj hladnih i vrućih dana manji u odnosu na obalno područje. Rezultat je to velike udaljenosti od kopna, geografske pozicije (južnije) te utjecaja mora kao regulatora klime. Od lokalnih vjetrova je najučestalije jugo, jugoistočni vjetar ključan za donos plastičnog otpada na

obale za to podložnih uvala. Osim juga, na Lastovu često pušu bura (SI) i tramontana (S), a nešto rjeđe i ostali vjetrovi.

Otok Lastovo je s pripadajućim arhipelagom, 29. rujna 2006. proglašen parkom prirode Lastovsko otočje. Akvatorij parka obuhvaća 46 otoka, otočića, hridi i grebena, od kojih je osim Lastova najveći otok Sušac koji se nalazi 23 km zapadno. Zapadno od Lastova nalazi se još i otok Prežba s kojim je Lastovo povezan mostom, zatim otoci Mrčara, Vlašnik, Bratin, Kopište te niz manjih otočića. Istočno od Lastova nalazi se bliža otočna skupina Lastovnjaci sastavljena od nekoliko otoka (Petrovac, Kručica, Lukovci, Stomorina, Češvinica, Saplun, Mali i Veli Arženjak, Golubinjak) te udaljenija otočna skupina Vrhovnjaci koju čine uglavnom mali otočići i grebeni (Sestrice, Obrovac, Donji, Srednji i Gornji Vlašnik, Glavat). Površina parka prirode zajedno s zaštićenim morskim pojasom iznosi 196 km², pri čemu je 53 km² kopnene, a 143 km² morske površine (Slika 3.1-2).



Slika 3.1-2: Obuhvat parka prirode Lastovsko otočje [10]

Lastovo je morfološki izrazito razveden, brdovit otok obilježen krškim reljefom s desetak vrhova viših od 200 m. Najviši vrhovi Lastova su Hum u središnjem dijelu otoka, koji se uzdiže na 417 metara nadmorske visine, te vrh Pleševo brdo (417,8 m).

Gotovo je čitav otok sastavljen od karbonatnih stijena s mnogim krškim obilježjima kao što su špilje, ponori i vrtače. Najpoznatija je špilja Rača u jugoistočnom dijelu otoka, zaštićena kao geomorfološki spomenik prirode i arheološko nalazište te špilja Medjedina kao bitno hiropterološko stanište. Osim navedenog, na otoku je morfološki zanimljiva izmjena brojnih odvojenih šumovitih brežuljaka, zatim golih i okršenih grebena, strmih padina i krških polja nastalih u nepropusnim dolomitnim stijenama ili polupropusnim

dolomitiziranim vapnencima, ispunjena tлом koje je nastalo raspadanjem karbonatnih stijena (*terra rossa*) te taloženjem pleistocenskih eolskih sedimenata (pijeska). Ukupno se na otoku nalaze 46 takva polja [11]. Najveća su Vinopolje na zapadnom te Prgovo polje na istočnom dijelu otoka [12]. Velika su još i polje Lokavje južno te polje Pržina istočno od naselja Lastovo. Na obali su karakteristične duboko usječene karbonatne uvale, kao što je to primjerice uvala Uska te njoj susjedna i veća uvala Skrivena Luka.

3.2. Geologija otoka Lastova

Tereni otoka Lastova su, kao i drugi južnodalmatinski otoci, dio prostranog područja Vanjskih Dinarida. Autohtona karbonatna sedimentacija u gornjoj juri i kredi ukazuje na relativno plitkomorsku, turbulentnu sredinu taloženja u kojoj su promjene jačine strujanja, koncentracije soli, temperature i dubine voda uvjetovale formiranje mehanički taloženih vapnenačkih stijena različite granulacije i različitog stupnja dolomitizacije (KOROLIJA i sur., 1977).

Gotovo je čitav otok izgrađen od karbonatnih naslaga pretežito gornjojurske starosti, što se na OGK (Slika 3.2-1) da lako zaključiti na temelju obojanosti većine otoka plavom bojom, dok samo sjeverne i sjeveroistočne dijelove otoka grade tektonski odijeljene karbonatne naslage gornje krede (KOROLIJA i sur., 1977). Zapadni dio otoka izgrađen je pretežito od dolomita, a istočni od vapnenaca s kasnodijagenetskim dolomitnim ulošcima (KOROLIJA i sur., 1977). Veća polja poput Prgova polja ispunjena su kvartarnim naslagama alohtonih pijesaka uz proslojke gline, koji su na otok došli eolskim putem (BULJAN i sur., 2006).

Obala otoka predstavljena je izmjenom strmih, nepristupačnih obala, koje su rezultat tektonskih vertikalnih pokreta duž rasjednih ravnina longitudinalnih rasjeda Dinarskog pružanja u kombinaciji s općenito strmim obala karakterističnim za hrvatsku obalu Jadranskog mora (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013).

Otok Lastovo u užem smislu predstavlja monoklinalnu strukturu s nagibom slojeva u smjeru sjeveroistoka (BULJAN i sur., 2006). U širem su smislu blago nagnute naslage Lastova istočni dio široko položene, rasjedima razlomljene i morem potopljene antiklinale koja gradi i ostale otočiće lastovskog arhipelaga (BULJAN i sur., 2006).



Slika 3.2-1: Geološka karta otoka Lastovo: J^1_3 – donjomalmski dolomiti; $J^{1,2}_3$ – donjo- do srednjemalmski kladokoropsis vapnenci u izmjeni s dolomitom; $J^{2,3}_3$ – gornjomalmski klipeinski vapnenci s lećama dolomita; J^3_3 – gornjomalmski vapnenci s tintinidima i klipeinama; K_1 – donjokredni vapnenci i dolomiti; K_2 – cenomanski vapnenci (Pojednostavljeno prema: OGK SFRJ 1:100.000, List Lastovo i Palagruža (KOROLIJA i BOROVIĆ, 1975))

3.2.1. Litostratigrafija

Donjomalmski (oksford) dolomiti - J^1_3

Najstarije naslage otoka predstavljene su debeloslojenim dolomitima najnižeg dijela donjeg malma (J^1_3), koji izgrađuju zapadnu i jugozapadnu stranu otoka te manje otoke zapadno od Lastova (otoci Vratinj, Vlašnik, Makarac i južni dijelovi otoka Prežbe i Mrčare) (KOROLIJA i sur., 1977). Debljina tih naslaga iznosi >500 m (KOROLIJA i sur., 1977). S obzirom na odsutnost fosila u istima, zaključak o njihovoj starosti proizlazi iz superpozicije sa vapnencima iznad njih, a čija je starost dokazana nalazom fosila *Cladocoropsis mirabilis* (KOROLIJA i sur., 1977). Stoga postoji mogućnost da dio navedenih naslaga pripada i srednjoj juri (dogeru) (KOROLIJA i sur., 1977). Građeni su od debeloslojenih, sitnozrnatih, bijelih, sekundarno nastalih dolomita, mjestimično gromadastih i brečolikih, koji su na površini vrlo trošni i pjeskuljavi (KOROLIJA i sur., 1977).

Donjo do srednjemalmski (oksford - kimeridž) kladokoropsis vapnenci u izmjeni s dolomitom – $J^{1,2}_3$

Kontinuirano na debelo uslojenim dolomitima u najnižem dijelu slijedi horizont fosilnih vapnenaca s brojnom grebenskom faunom, čija je starost (donji malm) ($J^{1,2}_3$) određena na temelju prisustva fosila *Curnubia palastiniensis* i superpozicijskih odnosa u jurskom stupu

(KOROLIJA i sur., 1977). Izdanci ovih naslaga pronađeni su kod mosta za otok Prežbu te u uvali istočno od otočića Makarac (KOROLIJA i sur., 1977). Na fosiliferim vapnencima kontinuirano slijede prethodno spomenute naslage kladokoropsis (*Cladocoropsis mirabilis*) vapnenaca (donji malm) ($J^{1,2}_3$) u izmjeni s dolomitičnim vapnencima i dolomitima, debljine ≈ 300 m. Površinski su rasprostranjene u širokoj zoni na zapadnom dijelu otoka, od mosta za otok Prežba na zapadu do uvale Kručica na istoku te na sjevernim dijelovima otoka Mrčara i Prežba (KOROLIJA i sur., 1977). Starost naslaga određena je prisutnošću fosilne zajednice u kojoj dominiraju vrsta *Cladocoropsis mirabilis*, provodni fosil koji u Hrvatskoj određuje oksfordsku (donjomalmsku) starost naslaga [13] te vrsta *Kurnubia palastiniensis* koja određuje oksford–kimeridž starost, dakle donjo- do srednjemalmska starost (KOROLIJA i sur., 1977). Pretežito su građeni od kalcilutita bogatih česticama fosilnog kršja (sitne foraminifere). Terigeni materijal nije prisutan, a sadržaj CaCO_3 iznosi najmanje 95% (KOROLIJA i sur., 1977).

Srednje- do gornjomalmski (kimeridž-titonijan) klipinski vapnenci s lećama dolomita – $J^{2,3}_3$

Na vapnencima donjeg malma kontinuirano i konkordatno slijede gornjomalmske naslage dobroslojenih klipinskih (*Clypeina jurassica*) vapnenaca s lećama dolomita ($J^{2,3}_3$), raširene u širem pojasu duž središnjeg dijela otoka (od rta Sožanj na sjeveru do rta Struga na jugu) (KOROLIJA i sur., 1977). Uvala Uska također je izgrađena od predmetnih vapnenaca s klipinama. Debljina ovih naslaga iznosi približno 500 m, a starost im je određena fosilnim nalazima alge *Clypeina jurassica* te zajednica vrsta karakterističnih za gornji malm (titonijan) (KOROLIJA i sur., 1977). Zapravo se bitno ne razlikuju od vapnenaca donjeg malma, osim prisutnosti klipinskih fosila. Građeni su pretežito od kalcilutita (96-98% CaCO_3) u izmjeni s grumuloznim vapnencima, dok su kalkareniti (pseudo-oolitični kalkareniti, oolitični kalkareniti) slabije zastupljeni (KOROLIJA i sur., 1977). Leće dolomita ili dolomitičnih vapnenaca su rijetke (KOROLIJA i sur., 1977).

Gornjomalmski (titonijan) vapnenci s tintinidima i klipinama - J^3_3

Najmlađe naslage malma (gornji malm/titonijan), a time i najmlađi litostratigrafski član jure na otoku čine naslage vapnenaca s tintinidima i klipinama (debljina ≈ 200 m) (J^3_3), površinski vidljive na istočnom dijelu otoka (KOROLIJA i sur., 1977). Starost im je određena na temelju prisutnosti karakteristične fosilne faune koja uključuje tintinide, klipine (*Clypeina jurassica*) te druge vrste (KOROLIJA i sur., 1977). Najniži dijelovi

ovih naslaga litološki se ne razlikuju od klipenskih vapnenaca na kojima kontinuirano leže, dok se u višim slojevima pojavljuju tintinidi na temelju kojih su naslage i odvojene od prethodnih (KOROLIJA i sur., 1977). Građene su od uglavnom organogenih, djelomice oolitičnih svijetlosmeđih vapnenaca (većinom pseudo-oolitični kalkaerniti, kalcilutiti) uz mjestimičnu pojavu dolomita (KOROLIJA i sur., 1977). Moguća su lokalna izbijanja podinskih klipenskih vapnenaca unutar vapnenaca s tintinama kao rezultat spuštanja, odnosno izdizanja blokova duž manjih rasjeda na otoku (KOROLIJA i sur., 1977).

Donjokredni vapnenci s dolomitima - K₁

Donjokredne naslage (K₁) otoka Lastovo litološki su ponovno izrazito uslojeni vapnenci u rijetkoj izmjeni s dolomitima, otkriveni na sjevernoj obali (od brda Sožanj i uvale i rta Zaklopatica na istoku do rta Nori Hum na zapadu) gdje dolaze u rasjednom kontaktu sa naslagama malma (KOROLIJA i sur., 1977). Razvijene su na krajnjem sjevernom te sjeveroistočnom dijelu otoka, kao i na manjim otocima koji se pružaju istočno od Lastova (otoci Lukovac, Petrovac, Kručica te dijelovi otoka Stomorina i Češvinica) (KOROLIJA i sur., 1977). Građene su od svijetlosivih, gustih vapnenaca (pseudoolitični kalkareniti, vapneni dolomiti, kalcilutiti) koji se mjestimično izmjenjaju s finouslojenim dolomitima (KOROLIJA i sur., 1977). Donjokredna starost određena je nalazom fosila donjokredne faune (*Cuneolina cf. camposaurii*, *Macroporella (Pianella) istriana*), zbog čega se nazivaju i vapnenci s kuneolinama (KOROLIJA i sur., 1977).

Gornjokredni cenomanski vapnenci - K₁²

Najmlađi stratigrafski član krede na području čine naslage cenomanskih (gornja kreda) uslojenih vapnenaca (K₁²) s kršjem radiolitida (natporodica rudista kojom je potvrđena gornjokredna starost slojeva) na otocima Saplun, Stomorina, Češvinica, Saplum, M. i V. Arženjak te M. i V. Golubinjak (KOROLIJA i sur., 1977). U vrijeme cenomana plitko i toplo more pogoduje naglom razvijanju rudista čije ostatke ljuštura nalazimo u navedenim biokalciruditima (KOROLIJA i sur., 1977).

Kvartarne naslage

Paleogenskih i neogenskih naslaga na otoku Lastovu nema, a kvartarne čine nelitificirane naslage tla crvenice (*terra rossa*) pomiješane s pijescima (KOROLIJA i sur., 1977). Crvenica je crvenkasto glinasto do muljevito-glinasto tlo razvijeno na karbonatima te vrlo rašireno na području Mediterana (DURN i sur., 1999). Na otoku je nastala procesom denudacije krednih karbonatnih sedimenata na izdignutom području nakon tektonskih

izdizanja. Osim crvenice, unutar zatvorenih polja i krških depresija nalaze se naslage pleistocenskog pijeska. Pleistocenske naslage nalazimo na mnogim otocima duž istočne jadranske obale u obliku tankog pokrova koji prekriva mezozojske i paleogenske karbonatne stijene u krškim poljima ili pak tvori okomite izdanke duž obale, a taloženi su eolskim ili aluvijalnim procesima (BANAK i sur., 2021). Pleistocenski pijesci na otoku Lastovu nisu nastali raspadanjem autohtonih stijena iz podloge već su na otok doneseni i taloženi eolskim procesima tijekom suhih perioda glacijala ili stadijala (KOVAČIĆ i sur., 2018). Dokazi koji upućuju na to su dobra zaobljenost čestica, dobra sortiranost, površina zrna bez sjaja te odsutnost glinene frakcije (KOROLIJA i sur., 1977). Glavno izvorno područje navedenog materijala bili su Dinaridi (BANAK i sur., 2021). Debljina pješćanih naslaga u Prgovom polju na istoku otoka iznosi preko 55 metara (BULJAN i sur., 2006).

3.2.2. Tektonika

Područje južnodalmatinskih otoka karakterizirano je vrlo visokim stupnjem tektonske poremećenosti. Prve tektonske aktivnosti započinju na prijelazu iz gornje jure u donju kredu, a intenzivnije i značajnije na prijelazu iz gornje krede u paleogen (KOROLIJA i sur., 1977). Tada se u tzv. laramijskoj orogenetskoj fazi formiraju osnovne tektonske jedinice – plikativne strukture, osnove za naknadno stvaranje izoklinalnih nabora i ljskavih struktura šireg područja Vanjskih Dinarida (KOROLIJA i sur., 1977). Tada su izdignuti kredni karbonatni sedimenti izloženi intenzivnoj denudaciji čime se stvara i akumulira velika količina naslaga zemlje crvenice (*tera rossa*) (KOROLIJA i sur., 1977). Na erodiranu površinu krednih sedimenata transgredira paleogensko more koje se s vremenom produbljuje i prekriva te kredne sedimente uz kontinuirano taloženje paleogenskih naslaga (KOROLIJA i sur., 1977). Najveći intenzitet tektonskih poremećaja - izdizanje mezozojsko-paleogenskih naslaga i njihovo boranje, istežanje i konačno reversno navlačenje prema jugozapadu i jugu - slijedi u gornjem eocenu u pirinejskoj orogenetskoj fazi (KOROLIJA i sur., 1977). Stvaraju se izoklinalne bore i reversni rasjedi te formira ljskava građa cijelog područja (KOROLIJA i sur., 1977). Učestali tektonski pokreti kroz neogen i kvartar dodatno formiraju i kompliciraju konačni izgled današnje tektonske jedinice Južnodalmatinski otoci (KOROLIJA i sur., 1977).

Južnodalmatinski otoci koji danas vire iz mora zapravo su potopljeni dijelovi ljsusaka koje po svojim temeljnim karakteristikama čine jedinstvenu tektonsku jedinicu

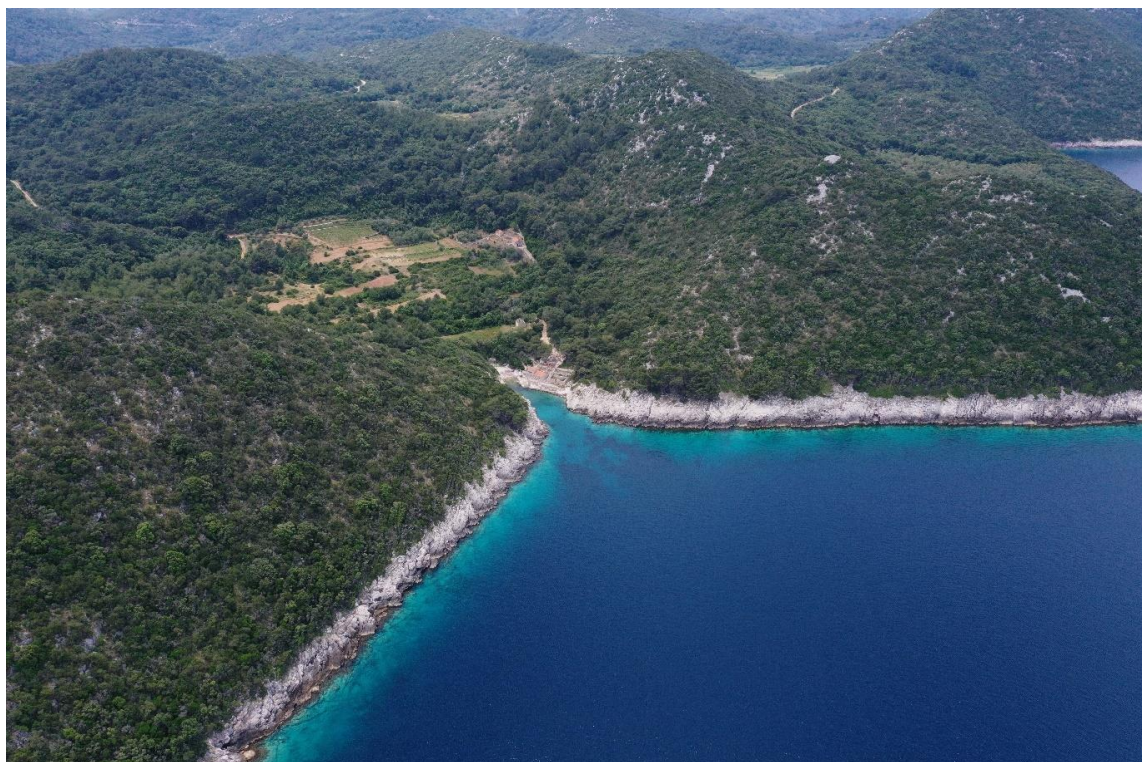
Južnodalmatinski otoci, ali se s obzirom na tip tektonike mogu podijeliti u tektonske jedinice nižeg ranga (KOROLIJA i sur., 1977). Otok Lastovo pripada tektonskoj podjedinici Otoci Lastovo, Kopište i Sušac, čije je glavno obilježje djelomično vidljiva, blago položena antiklinala Lastovo, koja se pruža duž otok Lastovo približnog smjera JZ-SI, smjera tonjenja prema istok-sjeveroistoku (KOROLIJA i sur., 1977). Navedeno potvrđuju i kutovi nagiba te azimuti (smjerovi pružanja) većine izmjerenih slojeva. Kutovi nagiba izmjerenih slojeva iznose između 12° i 25° , dok je njihov smjer pružanja uglavnom prema istok-sjeveroistoku, odnosno paralelno s zamišljenom osi duž koje antiklinala tone (KOROLIJA i BOROVIĆ, 1975). Upravo su iz tog razloga najstarije naslage (donjomalmski dolomiti) vidljive na jugozapadu otoka (u jezgri antiklinale), dok se prema sjeveroistoku pružaju sve mlađe naslage, odnosno moguće je pratiti gotovo neporemećeni slijed naslaga od starijih gornjodogerskih-donjomalmskih dolomita na zapadu do mlađih gornjomalmskih vapnenaca na istoku (KOROLIJA i BOROVIĆ, 1975). Gledano u širem smislu, blago položene malmske naslage otoka Lastovo u stvari su istočni dio široko položene, rasjedima intenzivno poremećene i morem potopljene antiklinale, čiji dijelovi osim otoka Lastovo grade i okolnih 46 otočića lastovskog arhipelaga (BULJAN i sur., 2006). Stoga ne čudi da njezine dijelove nalazimo i na otocima Kopište, Podkopište i Sušac.

Rasjedi su prisutni duž cijelog otoka, no samo je jedan jači jasno definiran. Radi se o već spomenutom rasjednom kontaktu kojim su donjokredne naslage dovedene u abnormalni kontakt s različitim nivoima malma (KOROLIJA i BOROVIĆ, 1975).

3.3. Uvala Zace

Uvala Zace mala je uvala smještena na sjeveroistočnoj strani otoka Lastovo te je orijentirana prema sjeveroistoku, odnosno prema otoku Korčuli. Prema BARE metodologiji (WILLIAMS i MICALLEF, 2011), radi se o udaljenom tipu plaže kojoj se može pristupiti samo pješice ili pomoću čamca (Slika 3.3-1). Uvala je urezana u donjokrednim (K_1) vapnenačkim naslagama (KOROLIJA i BOROVIĆ, 1975). Plaža u uvali Zace je džepna šljunčana plaža nastala erozijskim, a potom i akumulacijskim djelovanjem povremenog bujičnog paleotoka na njezinom ušću, koji se pod djelovanjem gravitacije slijevao iz zaleđa plaže prema moru te tamo taložio materijal. Na obalama uvale jasno su vidljivi vapnenački slojevi relativno velikih nagiba te smjera pružanja (azimuta)

prema sjeveroistoku. Iako se na prvu ne čini da je uvala Zace pod velikim utjecajem valova juga, čiji je smjer kretanja od jugoistoka prema sjeverozapadu, sjeveroistočno od otoka dolazi do zakretanja morskih struja i valova u smjeru obrnutog od kazaljke na satu. Posljedica toga jest izraženo djelovanje valova juga na uvalu Zace te donos plastičnog otpada na njenu obalu (Slika 3.3-3). U zaleđu uvale, odnosno južno od nje nalazi se polje lesolikog materijala.



Slika 3.3-1: Uvala Zace uslikana s poljem u zaleđu (Fotografirao: Stipe Muslim)



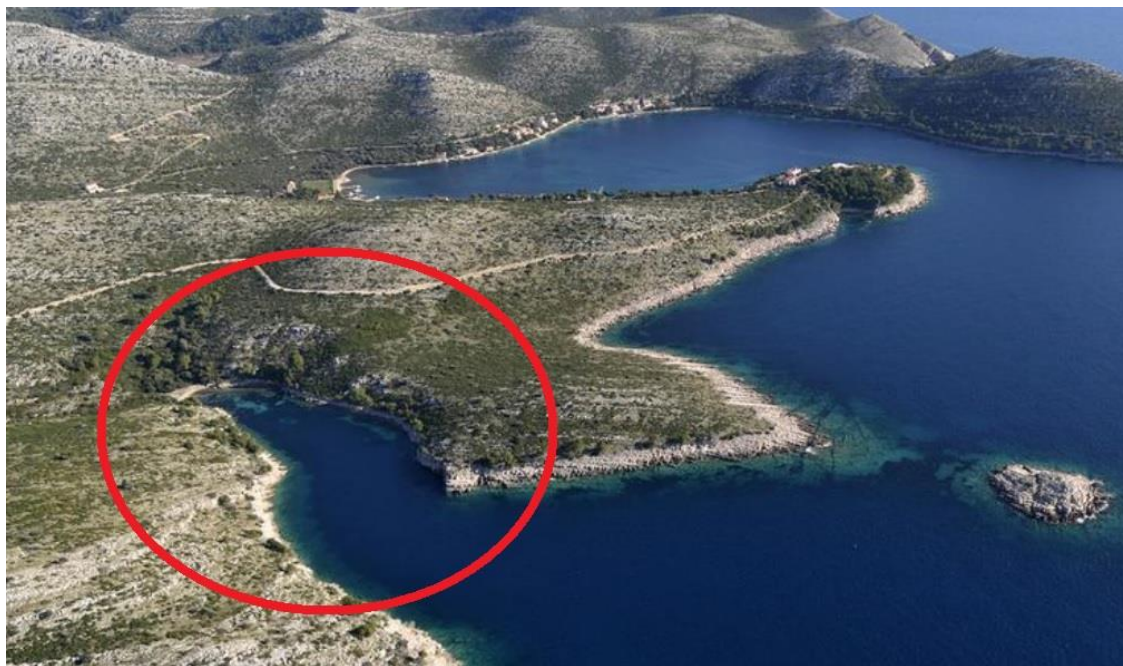
Slika 3.3-2: Plaža u uvali Zace (Fotografirao: Stipe Muslim)



Slika 3.3-3: Izuzetno velika količina plastičnog otpada na plaži u uvali Zace (Fotografirala: Kristina Pikelj)

3.4. Uvala Uska

Uvala Uska nalazi se na južnoj strani otoka te je orijentirana prema jugozapadu, odnosno prema otvorenom moru. Ime je dobila na temelju svojeg oblika. Naime, dužina joj je višestruko veća od širine, zbog čega je vrlo duguljasta i uska (Slika 3.4-1). Sama uvala, kao i njena plaža su veće od prethodno opisane uvale Zace. Prema BARE metodologiji (WILLIAMS i MICALLEF, 2011) i ovdje se radi o udaljenom tipu plaže kojoj se može pristupiti isključivo pješice ili pomoću čamca. Razvijena je u gornjomalmskim ($J^{2,3}_3$) klipeinskim vapnencima (KOROLIJA i BOROVIĆ, 1975). Plaža u uvali Uska je, kao i plaža u uvali Zace, džepna šljunčana plaža nastala djelovanjem povremenog bujičnog paleotoka, koji se pod utjecajem gravitacije slijevao iz zaleđa plaže prema moru te na kraju jaruge taložio materijal u obliku aluvijalne lepeze. Budući da se uvala nalazi na južnoj strani otoka, pod utjecajem je valova južnih i jugoistočnih vjetrova. Valovi juga, koji putuju od jugoistoka prema sjeverozapadu, iza rta Struga, odnosno kod rta Skriževa, zakreću u smjeru kazaljke na satu, ulazeći pritom u veliki zaljev na južnoj strani otoka, a potom i u manju uvalu Uska koja se zbog svojeg oblika ponaša poput lijevka koji privlači onečišćenja na svoju obalu. Na taj način valovi juga donasaju i odlažu velike količine plastičnog otpada na plaži u uvali Uska (Slika 3.4-2).



Slika 3.4-1: Uvala Uska uslikana iz zraka [14]

Plitka priobalna dna obje uvale prekrivena su livadama posidonije (*Posidonia oceanica*), ugrožene i zaštićene endemske vrste morske cvjetnice koja ima mnogostruke uloge. Osim velike uloge u morskom ekosustavu (proizvodnja kisika, stanište za brojne organizme, mrjestilište za ribe, stabilizacija morskog dna) i regulaciji klime (vezanje ugljikovog dioksida), posidonija ima ulogu i u dinamici sedimenta. Naime, lišće posidonije veže biogena zrna sedimenta na svoju površinu. Bitno je napomenuti da se na obje plaže redovito uklanja krupni otpad od strane lokalnih vlasti. Međutim, u uvali Zace se prilikom čišćenja uklanjaju i naslage posidonije, dok se u uvali Uska one ostavljaju (Slika 3.4-2). Naplavine (banketi) posidonije štite plažu od erozije. Stoga je nakon njihovog uklanjanja plaža podložnija eroziji, posebice valova juga.



Slika 3.4-2: Naslage posidonije (*Posidonia oceanica*) pomiješane s velikom količinom plastike na plaži u uvali Uska (Fotografirala: Kristina Pikelj)

4. Materijali i metode istraživanja

4.1. Uzorkovanje sedimenta, plastike i bakterija

Terenski obilazak i sakupljanje uzoraka odvijalo se u dvjema uvalama na otoku Lastovu: uvala Zace te uvala Uska.

Uzorci plastičnog otpada su na plažama dviju navedenih uvala prikupljeni nasumičnim odabirom. Prilikom prikupljanja uzoraka korištene su plastične rukavice kako bi se spriječila kontaminacija uzoraka s bakterijama i metalima u tragovima prisutnima na rukama istraživača. Nakon što je uzorak plastičnog otpada nasumično odabran vizualnim pregledom plaže, za naknadnu mikrobiološku analizu (HPC, *Vibrio*, ukupni enterokoki, ukupni koliformi i *E.coli*) uzet je bris s 1 cm² površine uzoraka plastike pomoću sterilnih štapića za bris. Potom su brisevi razrijeđeni u 10 ml sterilne fiziološke otopine te su isti stavljeni u prijenosni hladnjak. Uzorci su držani na hladnom sve do mikrobiološke analize. Nakon uzimanja briseva pojedini su uzorci plastike stavljeni u čiste, plastične vrećice s zatvaračem, označene brojevima 1-10. Ukupno je na svakoj plaži prikupljeno 10 uzoraka plastičnog otpada. Naknadno je u laboratoriju određena količina metala u tragovima adsorbiranih na uzorcima plastičnog otpada (voltametrijska analiza) i tip plastike (FTIR-ATR).

Uzorkovanje sedimenta provedeno je u obje uvale pomoću ručnog jezgrila za uzorkovanje sedimenta. Za mikrobiološku je analizu uzet bris s 1 cm površine sedimenta na isti način kao i za uzorke plastičnog otpada. Naknadno je u laboratoriju određen udio pojedinih veličinskih frakcija (raspona veličina) čestica sedimenta (analiza veličine zrna), udio karbonatne komponente u uzorku sedimenta, mineralni sastav sedimenta, mikrobiološka analiza (HPC, *Vibrio*, ukupni enterokoki, ukupni koliformi i *E.coli*) te voltametrijska analiza (određivanje koncentracije metala u tragovima u sedimentu).

Brisevi za mikrobiološku analizu prikupljeni su tijekom dva vremenska okvira, odnosno u pred-sezoni (lipanj 2021.) i post-sezoni (rujan 2021.), kako bi se utvrdilo postoje li razlike u mikrobiološkom opterećenju prije i poslije turističke sezone 2021. Ostali su uzorci prikupljeni u post-sezoni (rujan 2021.)

Uz navedeno, uzorkovana je i morska voda za voltametrijsku analizu.

4.2. Analiza veličine zrna

Analiza veličine zrna je metoda određivanja udjela pojedinih frakcija (raspona veličina) čestica sedimenta. Podaci o veličini zrna pomažu u karakterizaciji i klasifikaciji različitih sedimentnih stijena, poput pijeska, šljunka i gline te daje ideju o procesima erozije, transporta i taloženja koji su na njih utjecali.

Veličine zrna uzoraka sedimenata uzorkovanih u uvalama Zace i Uska određene su metodom sijanja. Početna masa uzoraka sedimenata iznosila je 70 grama. Sedam Retsch® ASTM sita od nehrđajućeg čelika (Slika 4.2-1) različitih veličina promjera otvora posložena su prema promjeru otvora na sitima. Poredak sita prema promjeru otvora bio je sljedeći: 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm i 0,063 mm, a određen je prema granicama definiranim Wentworth-ovom (1922) klasifikacijom sedimenata. Sijanje je provedeno pomoću mehaničke tresilice Fritsch Analysette®, a kao konačan rezultat sijanja dobivene su sljedeće veličinske frakcije sedimenata (8):

- >4 mm
- 2-4 mm
- 1-2 mm
- 0,5-1 mm
- 0,25-0,5 mm
- 0,125-0,25 mm
- 0,063-0,125 mm
- <0,063mm.

Proces sijanja je za svaki uzorak trajao otprilike pola sata, tijekom kojih je bilo potrebno neprestano ispiranje destiliranom vodom kako bi se veličinske frakcije što bolje odvojile. Dobivene veličinske frakcije sedimenata zaostalih na sitima prebačene su pojedinačno iz svakog sita pojedinog promjera otvora u odgovarajuće staklene zdjelice unaprijed određene za svaku veličinsku frakciju, na kojima je jasno označeno o kojoj se veličinskoj frakciji radi. Pedantnost i preciznost potrebni su tijekom cijelog postupka sijanja. Potom su navedene staklene zdjelice sa sedimentima različitih frakcija ostavljene 24 sata na zraku u toploj prostoriji kako bi se sediment u potpunosti osušio i bio spreman za vaganje. Nakon sušenja su pojedine frakcije sedimenata izvagane, a izvagana masa

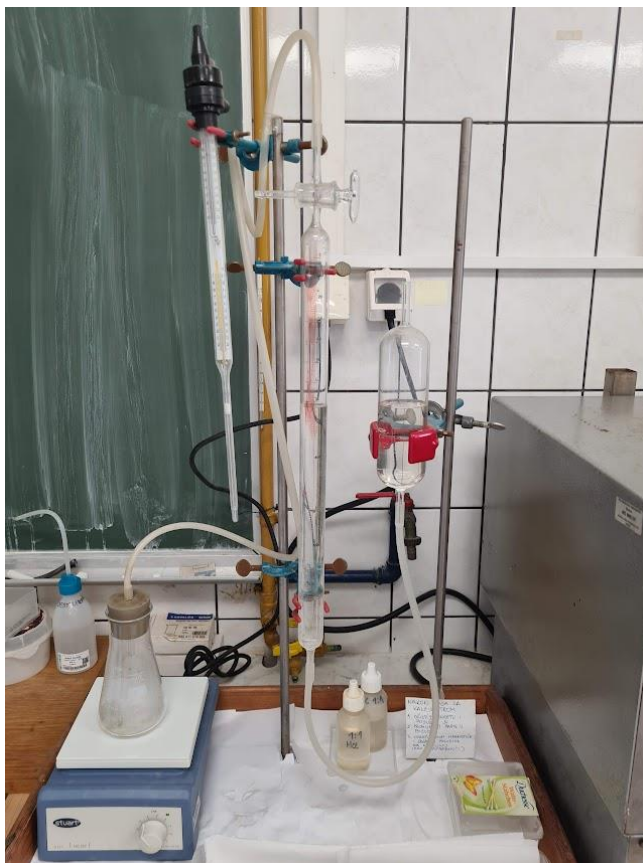
zabilježena. Na koncu je izračunat postotak pojedinih veličinskih frakcija u uzorcima sedimenata te su navedene vrijednosti uvrštene u GRADISTAT statistički paket (BLOTT i PYE, 2001) za analizu veličine čestica u svrhu što bolje karakterizacije istraživanih sedimenata.



Slika 4.2-1 Retsch® ASTM sita sita od nehrđajućeg čelika različitih veličina promjera otvora posloženi na mehaničkoj tresilici Fritsch Analysette® (Fotografirao: Ivan Lakuš)

4.3. Analiza udjela karbonatne komponente

Udjeli karbonatne komponente su u uzorcima sedimenata uzorkovanih u uvalama Zace i Uska određeni volumetrijom plina Scheiblerovom metodom na Scheiblerovoj aparaturi (Slika 4.3-1).



Slika 4.3-1: Scheiblerova aparatura za kalcimetriju (Fotografirao: Ivan Lakuš)

Navedena se metoda temelji na određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida koji se oslobađa u reakciji otapanja karbonata u klorovodičnoj kiselini ($\text{CaCO}_3 + \text{HCl} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$). Kako bi rezultati bili reprezentativni, potrebno je bilo napraviti i određivanje udjela karbonata u standardu (100% čisti kalcijev karbonat). Prije odvage, uzorak sedimenta usitnjen je pomoću porculanskog tučka u porculanskom tarioniku. Također, vaga je tarirana za težinu čašice prije vaganja svakog uzorka. Zatim je odvagano po približno 300 mg standarda u prve dvije staklene čašice, po približno 300 mg uzorka sedimenta iz uvale Zace u sljedeće dvije te po približno 300 mg uzorka sedimenta iz uvale Uska u zadnje dvije staklene čašice. Vrlo je bitno zapisati brojeve čašica te koji se uzorak nalazi u kojoj čašici. Nakon odvage svaka je čašica pojedinačno stavljena u Erlenmayerovu tikvicu u koju je dodano i 5 ml klorovodične kiseline (razrijeđene s destiliranom vodom u omjeru 1:1) u maloj plastičnoj čašici te mali magnet pomoću kojeg će se sadržaj u tikvici izmiješati. Potom je Erlenmayerova tikvica zatvorena gumenim čepom te je uključena magnetna miješalica. Trajanje miješanja iznosilo je približno 5 minuta. Za vrijeme trajanja miješanja očitane su temperatura zraka u prostoriji te atmosferski tlak, dvije vrijednosti

koje definiraju faktor bitan za izračun udjela karbonata. Unutar zatvorenog sustava u Erlenmayerovoj tikvici je tijekom postupka došlo do kemijske reakcije između kalcijevog karbonata iz sedimenta te klorovodične kiseline, a kao jedan od produkata te reakcije nastao je ugljikov dioksid. Volumen oslobođenog ugljikovog dioksida je izmjeren i očitao na Scheiblerovoj aparturi. Maseni udio karbonata određen je pomoću formule:

$$CaCO_3 = \frac{ml CO_2 \times F_{t,p} \times 2,274 \times 100}{mg(odvaga uzorka)}$$

$F_{t,p}$ predstavlja faktor koji je neophodan za izračunavanje masenog udjela karbonata, a definiran je temperaturom zraka u prostoriji te atmosferskim tlakom za vrijeme odvijanja kemijske reakcije između kalcijeva karbonata i klorovodične kiseline. S obzirom da su za standard te za uzorke sedimenta izvršena po dva mjerenja, konačna vrijednost udjela karbonata jest aritmetička sredina dobivenih rezultata. Kako bi rezultati uzoraka sedimenta bili reprezentativni, potrebno ih je usporediti s rezultatima standarda, i to prema sljedećoj formuli:

$$\frac{\%CaCO_3(standard)}{\%CaCO_3(plaža)} = \frac{100}{x}$$

4.4. Određivanje mineralnog sastava pomoću rendgenske difrakcije zraka na praškastom uzorku (fazna analiza)

Rendgenska difrakcija na praškastom uzorku kvalitativna je i semi-kvantitativna metoda određivanja faznog sastava, koja svoju osnovu ima u činjenici da se rendgenske zrake, pri interakciji s pravilnom strukturom kristalne rešetke minerala, raspršuju. Naime, valna duljina rendgenskih zraka istog je reda veličine kao i udaljenosti između ravnina kristalne rešetke, stoga se kristalna rešetka minerala ponaša kao optička rešetka za rendgenske zrake. Valna duljina primarnog rendgenskog zračenja pritom ostaje ista. Difrakcija se definira kao interferencijsko pojačanje izlaznog (raspršenog) zračenja, a nastaje ako je razlika u hodu između raspršenih zraka susjednih mrežnih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina. Uvjete koji moraju biti zadovoljeni kako bi na nekoj mrežnoj ravnini došlo do rendgenske difrakcije opisuje Braggov zakon:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

gdje vrijedi:

n – cijeli broj, red zračenja

λ – valna duljina zračenja

d_{hkl} – međumrežni razmak hkl tipa mrežnih ravnina

θ – kut pod kojim zrake padaju na mrežnu ravninu

Svaka kristalna tvar stvara sebi jedinstvenu difrakcijsku sliku (difrakcijski maksimum na rendgenogramu) neovisnu o drugim tvarima u smjesi, što omogućuje mjerenje i analizu višefaznih uzoraka te usporedbu difrakcijskih maksimuma različitih tvari u smjesi. Precizno određivanje mineralnih faza koje čine sediment (ili stijenu) pruža informacije o tome koji su minerali u njemu zastupljeniji, a koji manje zastupljeniji, kao i informacije o njihovom porijeklu.

Mineralni sastav određen je u uzorcima sedimenta uzorkovanih u uvalama Zace i Uska. Prvi korak uključivao je usitnjavanje uzorka u fini prah pomoću porculanskog tučka u tarioniku ili drobilici Fritsch Pulverisette®. Uzorak se usitnjava kako bi se povećala vjerojatnost zadovoljavanja Braggovog zakona i pojave rendgenske difrakcije. Naime, dobiveni praškasti uzorak je polikristaliničan zbog mnogo sitnih čestica različitih orijentacija, čime se povećava vjerojatnost da u svakom trenutku neki od kristala u uzroku zadovoljavanja Braggovog zakona. Usitnjeni uzorak sedimenta stavljen je na aluminijski nosač koji je zatim stavljen u difraktometar te je pokrenuto snimanje. Tijekom snimanja je valna duljina (λ) ulaznog rendgenskog zračenja konstatna, a difrakcijski kut (θ) promjenjiv. Kut detektora se tijekom snimanja mijenja kako bi se dodatno povećale šanse za zadovoljavanje Braggovog zakona i pojave rendgenske difrakcije. Difrakcijski su podaci prikupljeni difraktometrom za prah Philips PW 3040/60 X'Pert Pro® (Slika 4.4-1), a analiza rendgenograma napravljena je u programu X'Pert HighScore Plus.



Slika 4.4-1: Rendgenski difraktometar za prah Philips PW 3040/60 X'Pert Pro®
(Fotografirala: Kristina Pikelj)

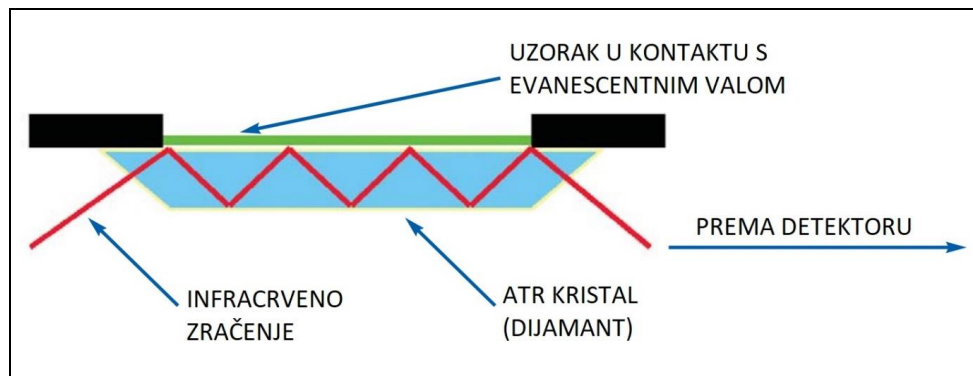
4.5. Određivanje tipova plastike (FTIR-ATR)

Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom nedestruktivna je instrumentalna metoda pomoću koje se identificiraju funkcionalne skupine prisutne u molekuli. Činjenica da svaki polimer stvara karakteristični IR spektar ovu metodu čini optimalnom za identifikaciju tipa plastike (HIDALGO-RUZ i sur., 2012). FTIR-om se mjere molekularne vibracije koje nastaju interakcijom infracrvenog zračenja s molekulama u uzorku, a pojedina frekvencija vibracije unutar molekule ekvivalentna je frekvenciji apsorbiranog infracrvenog zračenja (PAVIA i sur., 2014). Naime, energiju ulaznog infracrvenog zračenja različitih frekvencija apsorbiraju atomi koji potom počnu vibrirati oko ravnotežnih položaja. Mjerenjem količine apsorbiranog zračenja dobiva se spektar apsorpcije pomoću kojeg se determinira molekularna struktura uzorka (MOČINIĆ i ZUBIN-FERRI, 2014). Prilikom interakcije infracrvenih zraka s molekulama u uzorku, apsorbiraju se samo one infracrvene zrake čija je frekvencija jednaka frekvenciji vibracija veza unutar molekule (ŠKORIĆ, 2016). Nakon interakcije infracrvenih zraka s molekulama u uzorku, dobiveni IR spektar predstavlja snimku apsorbiranog zračenja kao funkciju valne duljine, odnosno ovisnost količine apsorpcije o valnoj duljini. Taj IR

spektar pojedinog uzorka naziva se molekularni otisak prsta uzorka i jedinstven je za pojedinu molekulu jer svaka molekula apsorbira samo pojedine infracrvene zrake pojedine frekvencije (PAVIA i sur., 2014). Kako bi se konačno identificirao tip plastike uzorka, spektri dobiveni propuštanjem infracrvene svjetlosti kroz uzorak uspoređuju se s poznatim referentnim spektrima pojedinih tipova plastike iz baze podataka. Na taj način FTIR spektrometrija omogućava preciznu identifikaciju polimera prema njihovim karakterističnim IR spektrima.

Glavni dijelovi FTIR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar te detektor (Slika 4.5-1) (MEZZETTI i LEIBL, 2017). Izvor infracrvenog zračenja čini globar sastavljen od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirala zagrijanih na do 1500 K (1226,85°C). Interferometar proizvodi specifičan signal koji u sebi ima zapise svih frekvencija infracrvenog zračenja (ČAČIĆ, 2022). Čini ga polupropusno zrcalo koje ulaznu infracrvenu zraku iz izvora razdvaja u dva snopa. Jedan snop propušta na pomično zrcalo koje se može kretati po optičkoj osi, a drugi snop reflektira na mirujuće zrcalo. Oba snopa se odbijanjem ponovno vraćaju na polupropusno zrcalo. Signal koji izađe iz interferometra prolazi kroz uzorak te ga na koncu registrira detektor. Detektor pretvara optički signal u električni čime se dobiva interferogram. Sve frekvencije infracrvenog zračenja izvora na detektor padaju istovremeno, što omogućuje iznimno brzo mjerenje (MADERIĆ, 2016). Interferogram (valni oblik) se na računalu matematičkim oblicima pretvara/transformira u frekvencijski spektar. Navedeno pretvaranje se naziva Fourierova transformacija (GÜNZLER i GREMLICH, 2006).

stvaranje kvalitetnijih spektralnih baza podataka koji omogućavaju precizniju identifikaciju materijala (ELMER, 2005).



Slika 4.5-2: Shematski prikaz FTIR-ATR spektrometrije (ELMER, 2005)

Tip plastike određivan je na uzorcima prikupljenima u post-sezoni (rujan 2021.) metodom FTIR-ATR na spektrometru proizvođača Bruker, model Tensor 27 (Slika 4.5-3). Prije snimanja svakog uzorka snimljen je tzv. *background channel*, odnosno snimljene su pozadinske vrijednosti čistog ATR kristala (dijamanta) kako bi se neutralizirali atmosferski uvjeti. Snimanju pozadinskih vrijednosti, kao i snimanju svakog novog uzorka, prethodi čišćenje površine ATR kristala s alkoholom. Uzorak plastike postavljen je na dijamanti nosač (ATR kristal) spektrometra, nakon čega je spuštена mehanička preša koja osigurava kontakt uzorka i kristala. Uzorak mora obavezno biti u izravnom kontaktu s ATR kristalom (dijamantom). Nakon mjerenja dobiveni su spektri koji su analizirani u računalnom programu Bruker Opus 5.6. U programu je prvo odrađena korekcija osnovne linije (eng. *baseline correction*) te potom proširena ATR korekcija (eng. *extended ATR correction*) kako bi se dobiveni spektar doradio za precizniju identifikaciju tipa plastike. Nakon toga je dobiveni spektar, s obzirom na svoje specifične vrpce, funkcijom pretraživanja spektara (eng. *search spectrum*) uspoređivan sa spektrima u računalnoj bazi podataka te literaturi JUNG i sur. (2018). Konačno, tip plastike pojedinog uzorka determiniran je na način da je u bazi podataka pronađen spektar poznatog tipa plastike čije se specifične vrpce poklapaju sa vrpčama dobivenih spektara svakog pojedinog uzorka.



Slika 4.5-3: Spektrometar proizvođača Bruker, model Tensor 27
(Fotografirao: Vito Stančec)

4.6. Voltammetrijska analiza

Metoda korištena za određivanje koncentracija metala u tragovima u ovome radu bila je elektroanalitička metoda diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja. Određivanje koncentracije metala u tragovima provedeno je na uzorcima prikupljenima u post-sezoni (rujan 2021.) Općenito, elektroanalitičke metode su primjenjive u proučavanju raspodjele elemenata u tragovima te se kao takve mogu primjenjivati na istraživanja tridesetak elemenata vrlo niskih koncentracija u vodenom okolišu (CUCULIĆ i BRANICA, 2002). Isto tako, zbog svoje osjetljivosti koriste se za određivanje vrlo niskih koncentracija metala u tragovima u prirodnim vodama. Voltametrija je analitička metoda u kojoj je visina faradejske struje (struja koja je rezultat oksido-redukcijskih procesa na radnoj elektrodi) proporcionalna koncentraciji analita u otopini, a potencijal na kojem se nalazi vrh voltammetrijskog signala određuje o kojem se analitu radi. Voltammetrijski

signal se naziva voltamogram. U voltametriji se napon na radnoj elektrodi postupno mijenja, dok visina struje ovisi o oksidacijskim ili redukcijskim reakcijama na radnoj elektrodi (CUCULIĆ i BRANICA, 2002). Voltametrija anodnog otapanja je metoda voltametrije kod koje se analit na radnoj elektrodi (na pr. živina kap) akumulira elektrolizom katodno, na negativnijim potencijalima od oksido-redukcijskog potencijala ispitivane vrste (predkoncentriranje), što je slučaj kod metalnih iona ili se akumulira adsorpcijom, što je slučaj kod organskih spojeva koji s metalima stvaraju komplekse (CUCULIĆ i BRANICA, 2002). Nakon toga se potencijal mijenja prema pozitivnijim vrijednostima te dolazi do oksidacije metala na radnoj elektrodi i to se registrira kao vrh vala struje oksidacije (CUCULIĆ i BRANICA, 2002). Diferencijalno-pulsna voltametrija jedna je od najosjetljivijih metoda za analizu tragova metala, s osjetljivosti određivanja do 10^{-11} mol L⁻¹ pa i niže (CUCULIĆ i BRANICA, 2002).

4.6.1. Voltammetrijska analiza uzoraka plastike

I. Priprema uzoraka plastike za mjerenje metala u tragovima

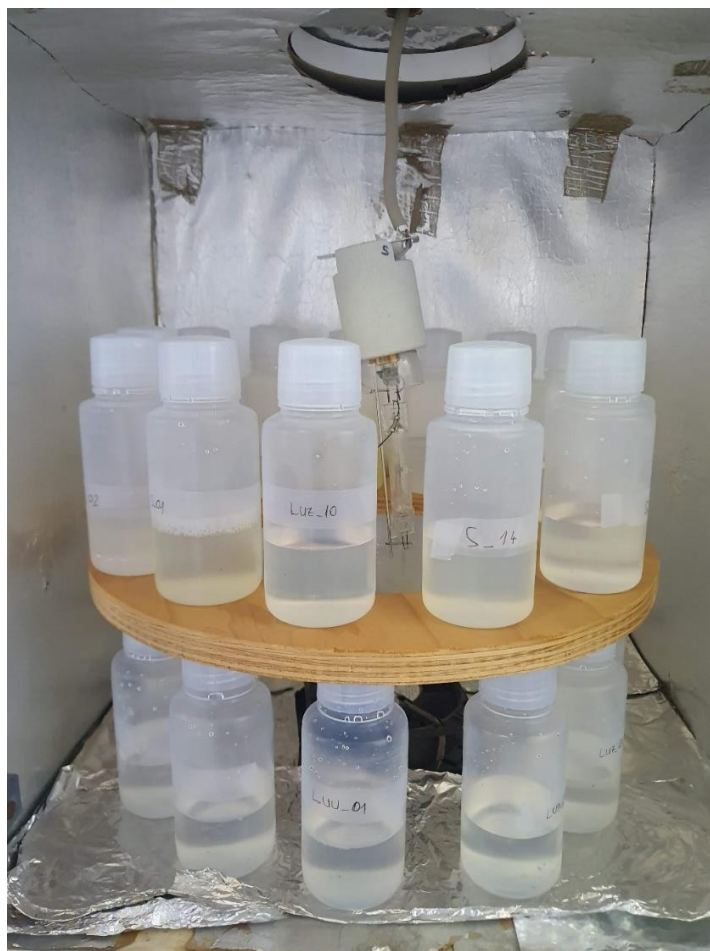
Početni broj uzoraka iznosio je 10 uzoraka plastike prikupljenih na plaži u uvali Zace te 10 uzoraka plastike prikupljenih na plaži u uvali Uska. Prije svega, uzorci plastike izrezani su do određenih dimenzija kako bi im težina iznosila do najviše 1 gram. Prilikom rezanja uzoraka te svakog daljnjeg rukovanja nošene su čiste rukavice, a škare i ostala pomagala očišćena su kako ne bi došlo do kontaminacije uzoraka s metalima u tragovima. Također, iz istog su razloga kompletno laboratorijsko posuđe i materijali (plastična pinceta, kvarcne kivete, odmjerne kivete volumena 100 ml i teflonske bočice volumena 250 ml) oprani uz korištenje 10%-tne dušične kiseline i jako čiste Milli-Q[®] vode (dvostruko destilirana i deionizirana). Uzorci plastike vagani su u kivetama koje su prethodno označene oznakama (K01-K10 za uvalu Zace te K11-K20 za uvalu Uska). Vaganje je provedeno na način da je kvarcna kiveta pojedine oznake stavljena u staklenu čašu te skupa na vagu koja je zatim tarirana. Kvarcne kivete se koriste iz razloga što su kemijski inertne, odnosno neznatno adsorbiraju metale na svoju površinu te se u njima uzorci mogu UV zračiti. Potom je pripadajući uzorak plastike stavljen u kivetu, a masa navedenog uzoraka očitana sa zaslona vage. Prilog 1 prikazuje mase pojedinih uzoraka plastike u kivetema pripadajućih oznaka.

Sljedeći je korak uključivao dodavanje kiselina u kvarcne kivete u kojima su uzorci plastike, kako bi se hidrolizirali, tj. „skinuli“ metali adsorbirani s površine plastike. U svaku je kvarcnu kivetu otpipetirano po 3 ml Suprapur® koncentrirane dušične kiseline (HNO_3) te 2 ml Suprapur® koncentrirane perklorne kiseline (HClO_4). U jednu dodatnu kivetu (K21) u koju nije stavljen uzorak plastike također su otpipetirani navedeni volumeni kiselina, a ta će kiveta služiti kao kontrolni uzorak (eng. *blank sample*). Kivete su potom zatvorene pripadajućim čepom te dodatno omotane parafilmom. Nakon toga su kivete ručno promiješane na vortex miješalici te zatim stavljene na miješanje u linearnu tresilicu frekvencije 80 rpm tokom 24 sata (Slika 4.6-1).



Slika 4.6-1: Zakiseljeni uzorci u kivetama na linearnoj tresilici
(Fotografirao: Ivan Lakuš)

To je proces ispiranja metala sa površina plastike. Nakon 24 sata, kisele otopine su pomoću pipeta kvantitativno prebačene iz kiveta u odmjerne staklene tikvice volumena 100 ml, koje su potom nadopunjene Milli-Q® vodom do oznake od 100 ml. Za svaki je uzorak bilo potrebno upotrijebiti novi nastavak za pipetu. Dakle, dobiveno je 20 odmernih tikvica sa po 100 mL tekućine u svakoj. Tekućine su iz odmernih tikvica prebačene u teflonske PFA (eng. *perfluoroalkoxy alkane*) boce za pripremu i razaranje uzoraka otopina volumena 250 ml. Teflon je inertan materijal koji na svoju površinu ne adsorbira metale te je stoga idealan za ovakve analize. Navedene su boce prethodno označene na isti način na koji su se označavale i kvarcne kivete. Zatim su PFA boce stavljene u aparat sa UV lampom na proces UV-zračenja (valna duljina UV zraka je 254 nm) u trajanju od 24 sata (Slika 4.6-2).



Slika 4.6-2: Uzorci u PFA bocama na UV zračenju
(Fotografirao: Ivan Lakuš)

Cilj zračenja uzoraka sa ultraljubičastim zrakama jest uništavanje tj. razaranje organske tvari te oslobađanje kompleksnih organskih spojeva koji na sebe vežu metale u tragovima. Na taj način se osigurava da konačne izmjerene koncentracije metala budu koncentracije ukupnog metala. Ukoliko navedeni uzorci ne bi prošli kroz spomenute obrade prije same analize, dakle kada ne bi bilo procesa kiseljenja i zračenje UV zrakama, konačne izmjerene koncentracije metala bile bi manje od stvarnih vrijednosti jer bi bile rezultat isključivo koncentracije metala slobodnih u vodi ili vezanih za slabe organske komplekse. Nakon 24 sata, PFA boce sa uzorcima su bile spremne za mjerenje koncentracija metodom diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja.

II. Mjerenje koncentracije metala u tragovima metodom diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja

Voltametrija anodnog otapanja uključuje 3 koraka/faze.

1. Prva faza je faza predkoncentriranja/akumulacije u kojoj se ioni metala akumuliraju (predkoncentriraju) na elektrodnu površinu, odnosno na živinu kap. Odvija se prije snimanja voltamograma, a postiže se elektrolizom, pri čemu se stvaraju amalgami s ispitivanim metalima. Iz radne elektrode, odnosno živine kapi struja elektrona reducira metalne ione iz otopine, što dovodi do njihove akumulacije u kapljici žive u elementarnom stanju.
2. Tijekom druge faze sustav se smiruje (isključuje se mješalica) kako bi se koncentracije nastalog amalgama u kapljici žive stabilizirali.
3. U trećoj fazi se potencijal kontrolirano programom mijenja prema pozitivnijim vrijednostima te se posljedično metal u amalgamu oksidira i vraća u otopinu u ionskom stanju. Upravo se oksidacija metala bilježi u obliku vrhova valova (pikova) na voltamogramu, pri čemu su koncentracije pojedinih metala proporcionalne visini vrha vala na snimljenom voltamogramu.

U navedenoj je metodi korišten elektrolitski sustav koji se sastoji od staklene ili kvarcne ćelije (posudice s analiziranom otopinom) u kojoj su uronjene 3 elektrode. Prva elektroda je radna elektroda koju čini viseća živina kap. U fazi predkoncentriranja, negativno nabijena živa predaje elektron ionima metala u otopini, a oni se reduciraju do elementarnog stanja te akumuliraju u živinu kap (stvaraju amalgam s živom). Živinu kap je potrebno nanovo obnoviti/stvoriti prije svakog novog mjerenja, tj. snimanja voltamograma, a sve se kontrolira putem programa na računalu. Druga je referentna elektroda prema kojoj

se mjeri potencijal, a korištena je Ag/AgCl/NaCl elektroda. Na njoj se ne odvijaju oksidoredukcijske reakcije. Treća elektroda je protuelektroda od staklastog ugljika na kojoj se odvija elektrodna reakcija suprotnog predznaka od one na radnoj elektrodi. Uz elektrode, sustav sadrži i miješalicu koja osigurava homogenost metalnih iona u elektrolitu te puhalicu za dušiciranje (eng. *purge*). Dušiciranjem se otopina zasićuje dušikom radi uklanjanja kisika iz otopine radi toga jer signal kisika ometa signal bakra, odnosno oksidacijski potencijal kisika je vrlo sličan oksidacijskom potencijalu bakra. Proizvođač navedenog instrumenta je Metrohm®, a model elektrodnog sustava je 663 VA Stand (Slika 4.6-3). Uz navedeni sustav je u vezi potencijostat/galvanostat koji je mjerni instrument. U ovom je istraživanju korišten potencijostat proizvođača Metrohm®, model Autolab/PGSTAT204.



Slika 4.6-3: troelektrodni sustav proizvođača Metrohm®, model 663 VA Stand, koji se sastoji od elektrokemijske staklene ćelije, radne elektrode, protuelektrode, referentne elektrode, miješalice i puhalice za dovod dušika (Fotografirao: Ivan Lakuš)

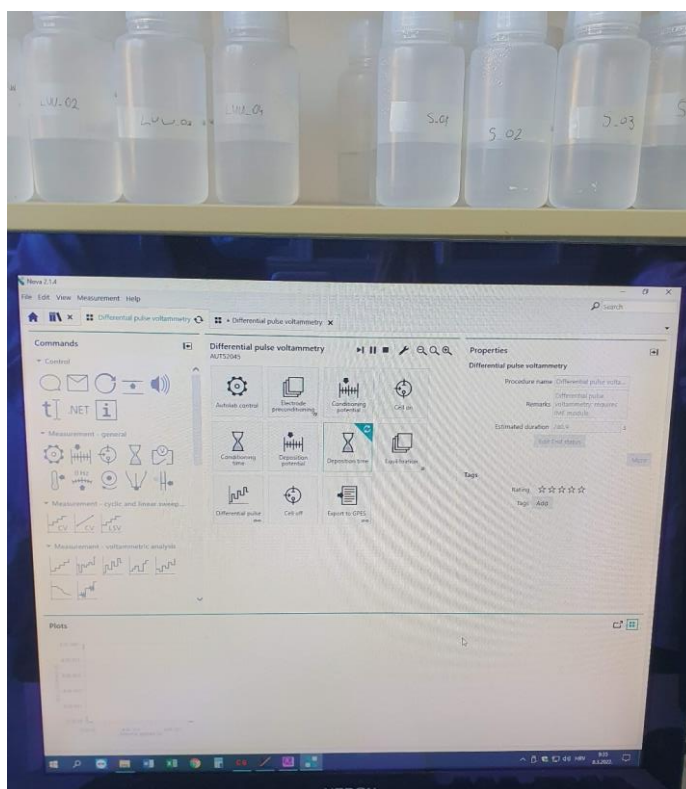
U uzorcima su metodom diferencijalne pulsne voltametrije mjerene koncentracije kadmija (Cd), bakra (Cu), olova (Pb) i cinka (Zn). Analitički prozor unutar kojeg su provedena mjerenja prostire se u rasponu potencijala od 0 V do -1,5 V (prema Ag/AgCl

elektrodi). Izvan tog prozora nije moguće mjeriti sa živinom kapi, jer se pri 0 V odvija oksidacija/redukcija živine kapi, a pri -1,5 V se odvija oksidacija/redukcija vodika iz vode. Dakle, oksidacijski potencijali (pikovi) metala nalaze se negdje u prostoru između navedenih vrijednosti potencijala. Za mjerenje koncentracija kadmija, olova i bakra, analitički prozor unutar kojeg su provedena mjerenja prostire se između -0,75 V i 0,2 V jer se oksidacijski potencijali navedenih metala nalaze unutar ovog raspona. Iz tog su razloga koncentracije kadmija, bakra i olova mjerene istovremeno. Koncentracije cinka u uzorcima mjerene su zasebno. Naime, oksidacijski potencijal cinka puno je negativniji od oksidacijskih potencijala ostalih spomenutih metala, a pri niskim koncentracijama cinka i kiselijim otopinama, smeta i veliki signal oksidacije vodika koji je relativno blizu. Iz toga se razloga pri mjerenju koncentracije cinka u otopinu dodaje acetatni pufer koji podiže pH vrijednost otopine na ~ 4 , a time pomiče voltametrijsku krivulju prema negativnijem potencijalu. Analitički prozor unutar kojeg su provedena mjerenja za cink prostire se između -1,3 V i -0,7 V.

Iznimno je bitno voditi računa o čistoći sustava od prvog do zadnjeg koraka mjerenja koncentracije metala. Kao što je prethodno navedeno, prvo su mjerene koncentracije kadmija, olova i bakra. Prvi korak je uključivao prebacivanje otopine uzorka iz PFA boca za pripremu i razaranje uzorka u plastičnu menzuru radi točnog odmjeravanja volumena uzorka od 15 ml. Zatim je uzorak iz menzure prebačen u staklenu ćeliju u kojoj se mjere koncentracije. Sljedeći korak bio je dodati približno 1 ml 30% NaOH otopine u uzorak kako bi se pH povisio na 2. Naime, pH se povisuje kako bi se zadovoljio prethodno spomenuti analitički prozor (između -0,75 V i 0,2 V), odnosno kako bi se snimio voltamogram na kojima se nalaze navedeni signali metala. Bitno je da pH u uzorku za vrijeme mjerenja bude približno 2, a to je provjeravano indikatorskim trakicama za mjerenje pH.

Zatim je preko računala u sučelju programa Metrohm® Nova 2.1.4 pokrenuto mjerenje, odnosno uključen je potenciostat. Prije samog snimanja voltamograma uzorak se određeno vrijeme (otprilike 5 minuta) mora miješati i dušicirati. U navedenom programu su za svako pojedinačno mjerenje uzorka namješteni pojedini parametri poput vremena miješanja i dušiciranja (eng. *electrode preconditioning*), vremena akumulacije (eng. *accumulation time*), potencijala akumulacije (eng. *deposition potential*) te raspona analitičkog prozora (eng. *range*) (Slika 4.6-4). Najčešće korišteno vrijeme akumulacije za mjerenje koncentracija kadmija, olova i bakra bilo je 300 sekundi (5 minuta), a za mjerenje

koncentracije cinka otprilike 30 sekundi. Naime, koncentracije cinka su u otopini puno više od koncentracije ostalih navedenih metala te je stoga potrebno kraće vrijeme akumulacije, jer visina vrha vala ovisi o vremenu akumulacije. Još jedna varijabla koja utječe na konačni rezultat jest veličina kapi žive. Postoje 3 veličine kapi (mala, srednja, velika). Što je kap manja, manje se u nju može akumulirati metala. Međutim, što je kap veća, veće su smetnje (šum) na konačnom voltamogramu. Iz navedenog je razloga kod malih koncentracija metala u uzorcima najbolje koristiti malu kap. Nakon uključivanja potenciostata uz miješanje otopine se na pojedinom naponu odvija adsorpcija metalnog kompleksa. Nakon akumulacije potencijal se kontinuirano mijenja u pozitivnom smjeru te dolazi do oksidacije adsorbiranog kompleksa. Oksidacijska struja proporcionalna je koncentraciji adsorbiranog metala na elektrodi, a navedeno se bilježi u obliku pikova na voltamogramu.

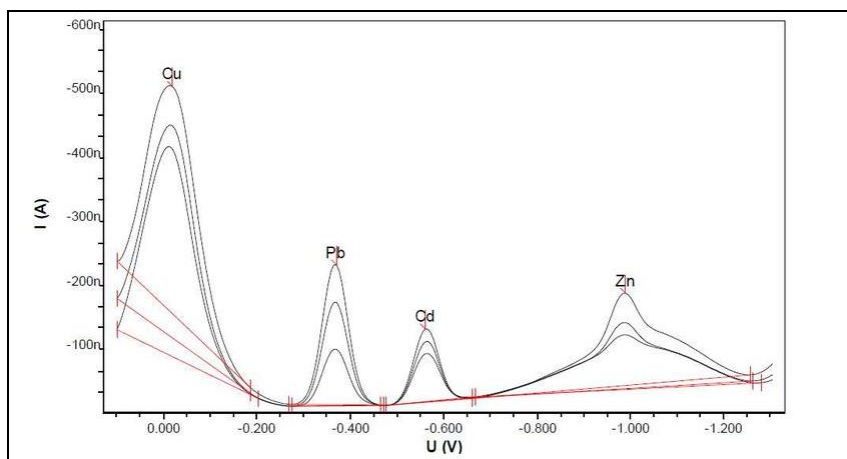


Slika 4.6-4: Proces mjerenja koncentracije metala u sučelju programa Metrohm® Nova 2.1.4. (Fotografirao: Ivan Lakuš)

Nakon prvog mjerenja dobiven je prvi voltamogram (Slika 4.6-5) te su tada u uzorak dodani standardi. Standardi su otopine poznatih koncentracija navedenih metala na

temelju kojih se radio baždarni pravac, a preko kojeg su dobivene konačne koncentracije metala. Dodavani su u otopinu s obzirom na rezultate dobivene prvim mjerenjem te s obzirom na faktor razrjeđenja. Prvi dodatak je povisio koncentraciju pojedinog metala u uzorku za 2x te je potom ponovljeno mjerenje. Nakon toga je dodan i drugi dodatak koji je koncentraciju metala u uzorku povisio za 4x od inicijalne vrijednosti. Pri mjerenju koncentracija kadmija, olova i bakra, standardi za navedene metale dodavani su istovremeno.

Nakon mjerenja kadmija, bakra i olova, mjerena je koncentracija cinka. Za mjerenje koncentracije cinka je u uzorak dodano 100 μ l natrijeva acetata ($C_2H_3NaO_2$) koji je pH otopine povisio na ~ 4 . Nakon prvog mjerenja i dobivenog prvog voltamograma, u uzorak su dodavani standardi poznatih koncentracija cinka na način kao što je to rađeno kod prethodnih metala.



Slika 4.6-5: primjer voltamograma (SUYANI i sur., 2015)

Za izračun koncentracija metala korištena je metoda dodataka standarda u kojoj se uzorku analita dodaje standard poznate koncentracije analita, čime se izbjegava pogreška (MALENICA, 2016). Navedena se metoda sastoji od najmanje tri koraka. Prvi je korak mjerenje signala analita u uzorku, odnosno u ovom slučaju mjerenje inicijalne koncentracije metala u uzorku. Drugi je korak dodavanje poznate koncentracije analita, odnosno u ovom slučaju dodavanje standarda poznatih koncentracija metala u tragovima kako bi se koncentracija metala u uzorku povisila za 2x (odnosno za 4x nakon drugog dodatka) u odnosu na inicijalnu vrijednost. Treći je korak ponovno mjerenje signala

analita, odnosno u ovom slučaju ponovno voltammetrijsko mjerenje koncentracije metala. Prvi dodatak standarda poznate koncentracije analita osigurava linearan odnos signala i koncentracije analita, dok drugi dodatak osigurava veću preciznost konačnog rezultata te u potpunosti prihvaća ili odbacuje pretpostavku o linearnosti odaziva prema koncentraciji (MALENICA, 2016).

Iz dobivenih voltamograma su nakon analize izračunate koncentracije metala ($\mu\text{g/L}$) u otopini bez razrjeđenja.

4.6.2. Voltammetrijska analiza uzoraka sedimenata

Priprema uzoraka sedimenata za analizu tragova metala (Zn, Cd, Pb, Cu) uključivala je homogenizaciju te vaganje otprilike 0,2 g uzoraka, koji su potom prebačeni u politetrafluoretilenske (PTFE) posude (teflon) (CUCULIĆ i sur., 2018). U posude je potom dodana smjesa Suprapur® koncentrirane dušične (HNO_3) te Suprapur® koncentrirane perklorne kiseline (HClO_4) (CUCULIĆ i sur., 2018). Posude su zatim zatvorene te stavljene na grijaću ploču na približno $180\text{ }^\circ\text{C}$ kroz 10 sati kako bi se uzorci sedimenata razorili (CUCULIĆ i sur., 2018). Posude u koje nisu stavljeni uzorci sedimenta već samo smjese kiselina služili su kao kontrolni uzorci. Nakon razaranja, uzorci su kvantitativno prebačeni u mjerne tikvice te razrijeđeni Milli-Q® vodom (CUCULIĆ i sur., 2018). Potom su uzorci prebačeni u teflonske PFA (eng. perfluoroalkoxy alkane) boce te zračeni UV-zrakama u trajanju od 24 sata (CUCULIĆ i sur., 2018). Nakon 24 sata, tako pripremljeni uzorci bili su spremni za mjerenje tragova metala na isti način kao što je to prethodno opisano za uzorke plastike. Budući da su u procesu pripreme uzoraka sedimenti potpuno razoreni, konačni rezultati predstavljaju ukupne metale u sedimentu.

4.6.3. Voltammetrijska analiza uzoraka morske vode

Analiza metala u tragovima (Zn, Cd, Pb, Cu) provedena je i na uzorcima morske vode. U nefiltriranim uzorcima morske vode određivane su ukupne koncentracije metala u morskoj vodi, dok su u filtriranim uzorcima određivane koncentracije otopljenih metala (CUCULIĆ i sur., 2018). U potonjem su slučaju uzorci filtrirani kroz celulozno-nitratni membranski filter s porama $0,45\text{-}\mu\text{m}$ (CUCULIĆ i sur., 2018). Priprema uzoraka morske vode za

voltametrijsko mjerenje uključivala je zakiseljavanje uzoraka pomoću Suprapur® koncentrirane dušične kiseline (HNO₃) (CUCULIĆ i sur., 2018). Potom su uzorci zračeni UV-zrakama tijekom 24 sata kako bi se uništili stabilni organski kompleksi (CUCULIĆ i sur., 2018). Nakon 24 sata, uzorci su bili spremni za mjerenje tragova metala metodom diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja, odnosno na isti način kao što je to prethodno opisano za uzorke plastike.

4.7. Mikrobiološka analiza

Mikrobiološka analiza provedena je na uzorcima plastike i sedimenata uzorkovanih na plažama Uska i Zace u pred-sezoni (lipanj 2021.) i post-sezoni (rujan 2021). Mikrobiološka analiza uzoraka plastike i sedimenta provedena je na Marine i TCBS agaru, a identifikacija bakterija pomoću MALDI TOF masene spektrometrije. Mikrobiološka analiza fekalnih indikatora u uzorcima sedimenata provedena je pomoću IDEXX Colilert-18® te IDEXX Enterolert-E® supstrat testova.

4.7.1. Mikrobiološka analiza uzoraka plastike i sedimenata – određivanje ukupnog broja bakterija

Mikrobiološka analiza uzoraka plastike provedena je na temelju briseva uzetih s površine uzoraka plastike na samoj lokaciji uzorkovanja. Mikrobiološka analiza uzoraka sedimenata provedena je na uzorcima dobivenima razrjeđivanjem 30 g predmetnog uzoraka sedimenta u 300 ml fiziološke otopine (razrjeđenje 1:10). Za određivanje ukupnog broja morskih, heterotrofnih bakterija korišten je BD DIFCO® Marine Agar. Marine agar je hranjiva podloga koja sadrži sve hranjive tvari potrebne za rast većine morskih bakterija. Za određivanje broja bakterija roda *Vibrio* korišten je BD DIFCO® TCBS Agar (eng. *Thiosulphate Citrate Bile Salt Sucrose*). TCBS agar visoko je selektivna hranjiva podloga za izolaciju bakterija roda *Vibrio*.

Postupak

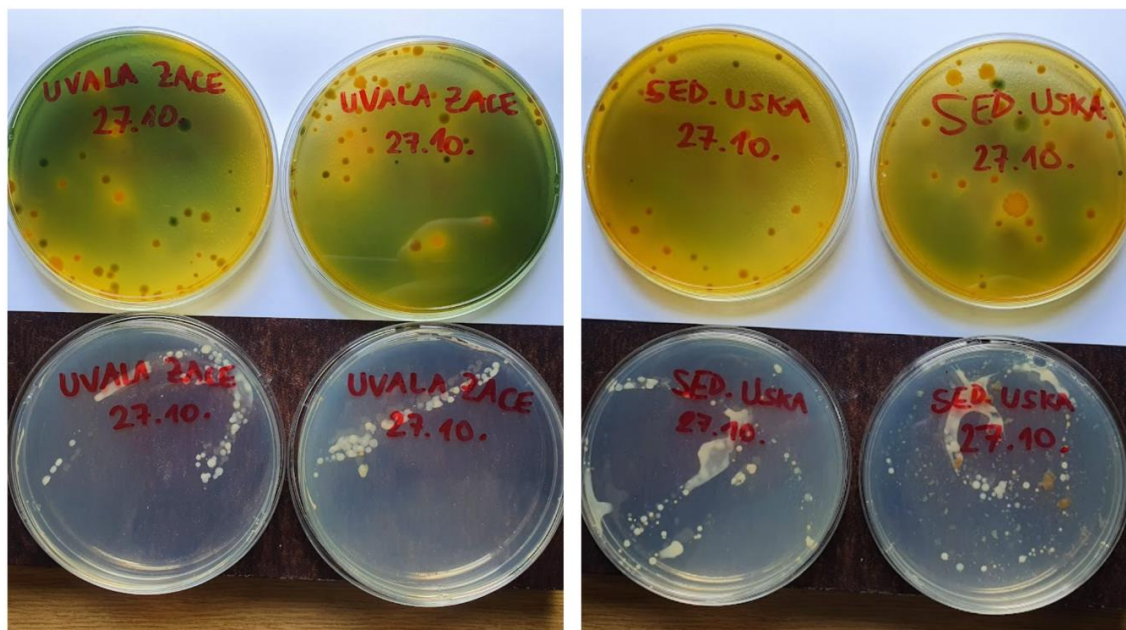
Uzorci briseva s površina uzoraka plastike nasadeni su na Marine i TCBS hranjive podloge metodom razmaza (eng. *spread plate*). Prvi korak je bio pipetom odmjeriti 1 ml uzorka.

Potom je pipetom uzorak inokuliran na površinu agara, nakon čega je uzorak ravnomjerno raspoređen po cijeloj površini agara. Svako nasađivanje provedeno je u duplikatu. Petrijeve zdjelice su prethodno označene markerom kako bi se znalo koja je vrsta hranjive podloge u kojoj zdjelici te koji je uzorak nasađen na navedenoj hranjivoj podlozi.

Uzorci sedimenata su prije nasađivanja na hranjive podloge pripremljeni razrjeđivanjem 30 g predmetnog uzoraka sedimenta u 300 ml fiziološke otopine (razrjeđenje 1:10). Nakon toga su dobiveni uzorci nasađeni na Marine i TCBS hranjivim podlogama na isti način kao što je to prethodno opisano za uzorke briseva.

Petrijeve zdjelice na čijim su hranjivim podlogama nasađeni uzorci briseva s površine uzoraka plastike inkubirani su tokom 3-5 dana na 22°C, dok su zdjelice na čijim su hranjivim podlogama nasađeni uzorci sedimenata inkubirani tokom 3-5 dana na 22°C te 24 sati na 35°C (odvojene podloge). Inkubacija na 22°C predstavlja standardne uvjete temperature koji prevladavaju u morskom okolišu, dok se inkubacija na 35°C radi kako bi se odredile potencijalno patogene bakterije koje se mogu razmnožavati na temperaturi tijela čovjeka.

Nakon inkubacije su izbrojane pojedinačne kolonije izrasle na hranjivim podlogama (Slika 4.7-1), a rezultati su izraženi kao srednji broj CFU (eng. *colony-forming unit*) po 1 cm² površine uzoraka plastike, odnosno srednji broj CFU u 1 ml pripremljenih uzoraka sedimenta ± standardna devijacija dvaju ponavljanja.



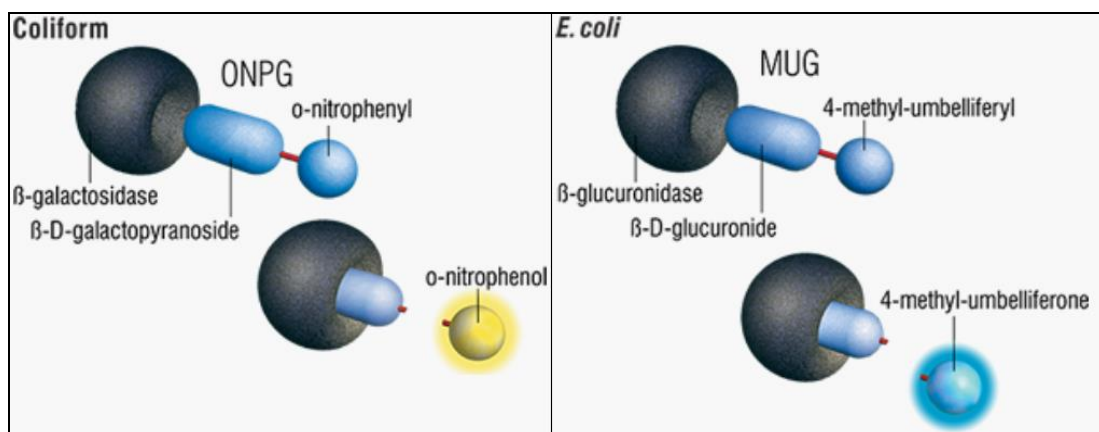
Slika 4.7-1: Bakterijske kolonije izrasle na hranjivim podlogama u označenim Petrijevim zdjelicama (Fotografirao: Ivan Lakuš)

Potom su pojedinačne bakterijske kolonije različite morfologije nasadene na nove hranjive podloge za pročišćavanje (BD Difco® *Tryptic Soy Agar*), kako bi se dobile hranjive podloge na kojima su razvijene pročišćene kolonije samo jedne vrste bakterija. Identifikacija navedenih vrsta bakterija provedena je pomoću MALDI TOF masene spektrometrije. MALDI-TOF MS automatizirana je analitička tehnika koja omogućuje brzu i preciznu identifikaciju pojedinačnih sojeva bakterija mjerenjem masenog spektra bakterijskog uzorka te usporedbom s referentnim spektrima u bazi podataka. Metoda se oslanja na matricom potpomognutu ionizaciju desorpcijom laserskog zračenja (KAPETANOVIĆ i sur., 2023), a provedena je u Laboratoriju za spektrometriju masa i funkcionalnu proteomiku Instituta Ruđer Bošković pomoću Bruker® Microflex LT MALDI-TOF masenog spektrometra opremljenog s MALDI Biotyper® 3.0 programom. MALDI-TOF MS vrlo je specifična i osjetljiva metoda za identifikaciju vrsta bakterija roda *Vibrio* (KAPETANOVIĆ i sur., 2023).

4.7.2. Mikrobiološka analiza fekalnih indikatora u uzorcima sedimenata

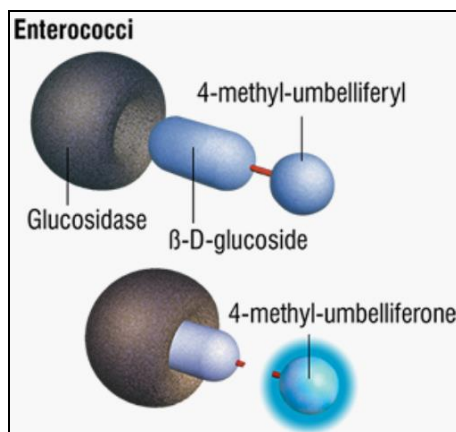
Fekalni indikatori, odnosno mikrobiološki indikatori fekalnog onečišćenja su u sedimentu identificirani dvama supstrat testovima: IDEXX Colilert-18® te IDEXX Enterolert-E®. Rezultati ovih metoda koreliraju s rezultatima tradicionalne metode membranske filtracije (PALMER i sur., 1993 ; ABBOTT i sur., 1998).

Testom IDEXX Colilert-18® simultano su u uzorku identificirani ukupni koliformi i *Escherichia coli*. Test se bazira na IDEXX-ovoj DST® (eng. *Defined Substrate Technology*) tehnologiji. Test koristi dva nutrijentska indikatora, ONPG i MUG. Ukoliko ukupni ili fekalni koliformi rastu u uzorku, metaboliziraju nutrijent-indikator ONPG. Inače bezbojni nutrijent-indikator tada požuti, čime ukazuje na prisutnost koliformnih bakterija (Slika 4.7-2). Ukoliko u uzorku raste *Escherichia coli*, metabolizira nutrijent-indikator MUG. U tom slučaju uzorak fluorescira, čime ukazuje na prisutnost bakterije *Escherichia coli* u uzorku [15].



Slika 4.7-2: Način funkcioniranja IDEXX Colilert-18® testa [15]

Testom IDEXX Enterolert-E® identificirani su enterokoki u uzorku. Test se također bazira na IDEXX-ovoj DST® (eng. *Defined Substrate Technology*) tehnologiji. Nutrijent-indikator Enterolert-E testa (4-metil-umbeliferil β -D-glukozid) fluorescira kada ga metaboliziraju enterokoki (Slika 4.7-3). Dakle, prisutnost fluorescencije ukazuje na prisutnost enterokoka u uzorku [16].



Slika 4.7-3: Način funkcioniranja IDEXX Enterolert-E® testa [16]

Brojevi ukupnih koliforma, *E. coli* i enterokoka utvrđeni su korištenjem Quantitray2000® (IDEXX, SAD), koji se sastoji od 97 bazenčića i pruža najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) u skladu s uputama proizvođača (KAPETANOVIĆ i sur., 2013).

Postupak

Priprema sedimenta za mikrobiološku analizu Enterolert-E® testa uključivala je razrjeđivanje 30 g sedimenta u 300 ml fiziološke otopine. Potom je 10 ml dobivene otopine prelito u sterilnu, prozirnu, nefluorescentnu posudu. U otopinu je zatim dodan praškasti sadržaj (reagens) iz pakiranja Enterolert-E testa te je posuda zatvorena i uzorak promiješan kako bi se reagens rastopio. Nakon toga je uzorak prebačen u Quantitray2000® jednokratni pladanj na koji je prethodno napisano o kojem se uzorku radi. Quantitray2000® pladanj je onda stavljen u za njega predviđeni gumeni umetak s kojim je potom skupa stavljen u Quantitray stroj za brtvljenje, koji je pravilno rasporedio tekući uzorak kroz svih 97 bazenčića te hermetički zatvorio cijeli pladanj. Quantitray pladanj je potom inkubiran na $41^{\circ}\pm 0,5^{\circ}$ tokom 24 sata. Nakon 24 sata pladanj je promatran pod UV-svjetlom u zatamnjenoj prostoriji. Veliki i mali bazenčići koji su fluorescirali pod UV-svjetlom označeni su markerom te zbrojeni. Uzorci u tim bazenčićima potvrđeno su pozitivni na enterokoke (Slika 4.7-4). Uzorci u bazenčićima koji ne fluoresciraju negativni su na enterokoke. Na temelju izbrojenih malih i velikih bazenčića koji fluoresciraju te MPN (eng. *most probable number*) tablice, dobiven je konačni najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za enterokoke u uzorku.



Slika 4.7-4: Promatranje fluorescencije (bazenčići koji fluoresciraju potvrđeno su pozitivni na enterokoke) na Quantitray2000® pladnjevima prilikom Enterolert-E® testiranja (Fotografirao: Ivan Lakuš)

Priprema sedimenta za mikrobiološku analizu Colilert-18® testa također je uključivala razrjeđivanje 30 g sedimenta u 300 ml fiziološke otopine. Kao i u prethodnom testu, 10 ml dobivene otopine prelito je u sterilnu, prozirnu, nefluorescentnu posudu. U otopinu su zatim dodane 2 kapljice antipjenila, a zatim i praškasti sadržaj (reagens) iz pakiranja Colilert-18 testa te je posuda zatvorena i uzorak promiješan. Nakon toga je uzorak prebačen u Quantitray2000® jednokratni pladanj na koji je prethodno napisano o kojem se uzorku radi. Quantitray2000® pladanj je onda stavljen u za njega predviđeni gumeni umetak s kojim je potom skupa stavljen u Quantitray stroj za brtvljenje, koji je pravilno rasporedio tekući uzorak kroz svih 97 bazenčića te hermetički zatvorio cijeli pladanj. Quantitray pladanj je potom inkubiran na $35^{\circ}\pm 0,5^{\circ}$ tokom 18 sati. Nakon 18 sata pladanj je promatran pod običnim svjetlom. Veliki i mali bazenčići koji su pod običnim svjetlom požutili označeni su markerom te zbrojeni. Uzorci u tim bazenčićima potvrđeno su pozitivni na koliforme (Slika 4.7-5). Uzorci u bazenčićima koji nisu požutili negativni su na koliforme i *E. coli*. Na temelju izbrojenih malih i velikih bazenčića koji su požutili te MPN (eng. *most probable number*) tablice, dobiven je konačni najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za koliforme u uzorku. Zatim je pladanj promatran pod UV-svjetlom.

Veliki i mali bazenčići koji su fluorescirali pod UV-svjetlom označeni su markerom te zbrojeni. Uzorci u tim bazenčićima potvrđeno su pozitivni na *E. coli* (Slika 4.7-6). Uzorci u bazenčićima koji ne fluoresciraju negativni su na *E. coli*. Na temelju izbrojenih malih i velikih bazenčića koji fluoresciraju, razrjeđenja te MPN (eng. *most probable number*) tablice, dobiven je konačni najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za *E. coli* u uzorku.



Slika 4.7-5: Promatranje žutog obojenja (bazenčići koji su požutili potvrđeno su pozitivni na koliforme) na Quantitray2000® pladnjevima prilikom Colilert-18® testiranja (Fotografirao: Ivan Lakuš)



Slika 4.7-6: Promatranje fluorescencije (bazečići koji fluoresciraju potvrđeno su pozitivni na E. coli) na Quantitray2000® pladnjevima prilikom Colilert-18® testiranja (Fotografirao: Ivan Lakuš)

5. Rezultati

5.1. Rezultati analize veličine zrna

Rezultati analize veličine zrna te zastupljenost pojedinih veličinskih frakcija prikazani su u nastavku tablično. Zastupljenost i razdioba veličinskih frakcija šljunka, pijeska i mulja, odnosno pijeska, praha i gline u oba uzorka prikazani su trokomponentnim dijagramima (FOLK, 1954), a na temelju njih su i određeni konačni tipovi sedimenta.

5.1.1. Uska

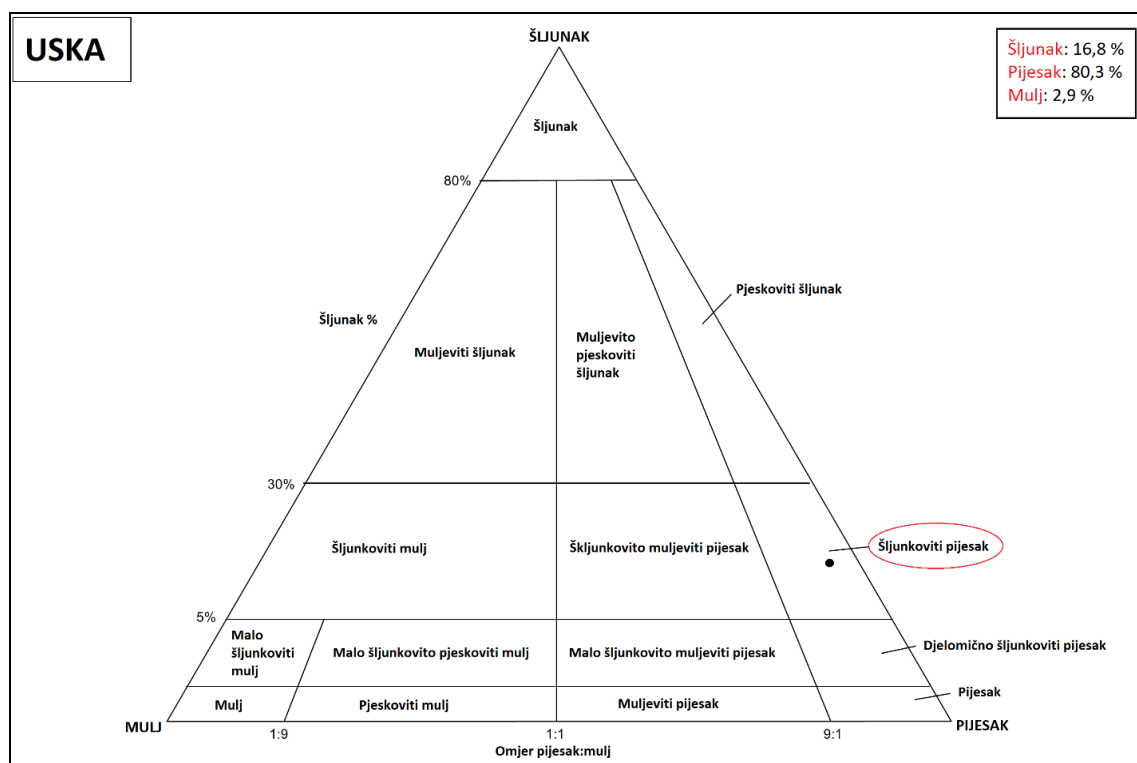
U uzorku sedimenta s uvale Uska dominira veličinska frakcija pijeska (80,3%) (Tablica 5.1-2). Veličinska frakcija šljunka zastupljena je s 16,8%, dok je veličinska frakcija praha i gline zastupljena sa svega 2,9%. Dakle, prema Folk-u (1954) ovaj sediment pripada frakciji šljunkovitog pijeska (Slika 5.1-1).

Tablica 5.1-1: Rezultati granulometrijske analize te zastupljenost pojedinih veličinskih frakcija u uzorku sedimenta iz uvale Uska

Phi ϕ	Frakcija (mm):	Težina (g):	Težina (%)
-2	>4	6,29	8,98
-1	2-4	5,545	7,92
0	1-2	8,453	12,07
1	0,5-1	17,645	25,19
2	0,25-0,5	16,45	23,47
3	0,125-0,25	11,763	16,79
4	0,063-0,125	1,88	2,68
--	<0,063	2,03	2,90

Tablica 5.1-2: Zastupljenost glavnih veličinskih frakcija (šljunak, pijesak, prah i glina) u uzorku sedimenta iz uvale Uska

Granulometrijska frakcija	Zastupljenost
šljunak (>2 mm)	16,9 %
pijesak (2-0,063 mm)	80,2 %
prah i glina (<0,063 mm)	2,9 %



Slika 5.1-1: Granulometrijski sastav uzorka sedimenta iz uvale Uska u trokomponentnom dijagramu šljunka, pijeska i mulja (prema FOLK, 1954)

5.1.2. Zace

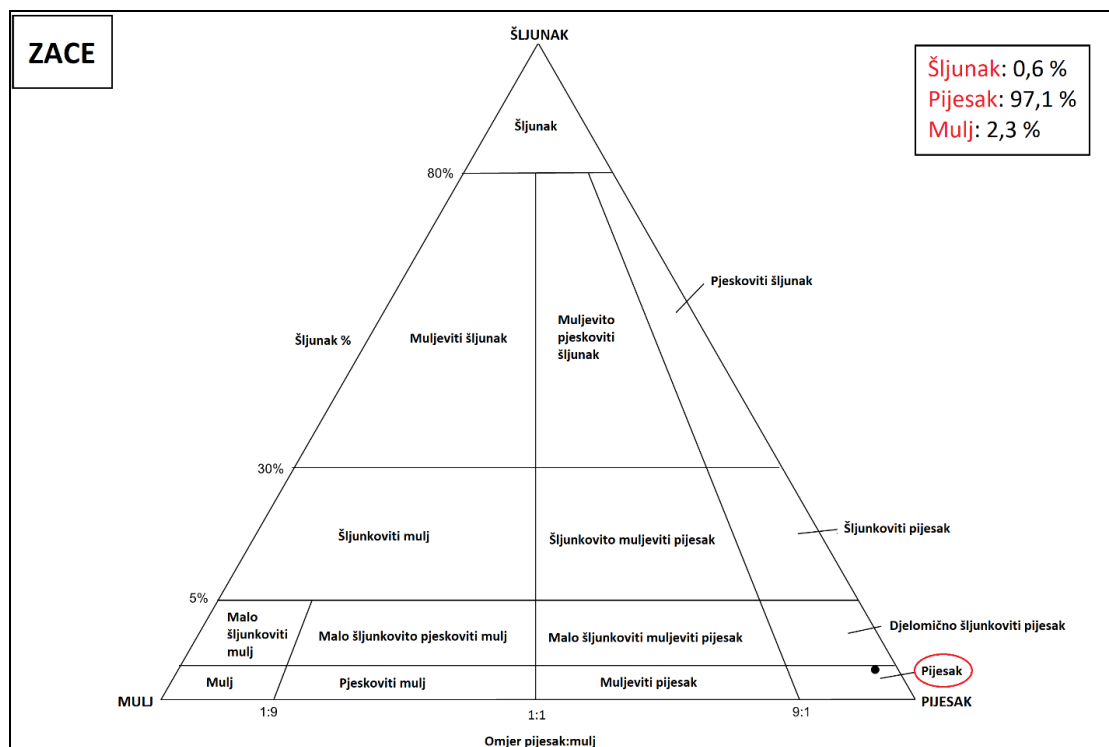
U uzorku sedimenta s uvale Zace u potpunosti prevladava veličinska frakcija pijeska (97,1%) (Tablica 5.1-4). Veličinska frakcija praha i gline zastupljena je s 2,3%, dok zastupljenost veličinske frakcije šljunka iznosi samo 0,6%. Dakle, prema prema Folk-u (1954) ovaj sediment pripada frakciji pijeska (Slika 5.1-2).

Tablica 5.1-3: Rezultati granulometrijske analize te zastupljenost pojedinih veličinskih frakcija u uzorku sedimenta iz uvale Zace

Phi ϕ	Frakcija (mm):	Težina (g):	Težina (%)
-2	>4	0	0,00
-1	2-4	0,432	0,62
0	1-2	0,45	0,64
1	0,5-1	2,59	3,70
2	0,25-0,5	21,973	31,39
3	0,125-0,25	41,922	59,89
4	0,063-0,125	1,036	1,48
--	<0,063	1,597	2,28

Tablica 5.1-4: Zastupljenost glavnih veličinskih frakcija (šljunak, pijesak, prah i glina) u uzorku sedimenta iz uvale Zace

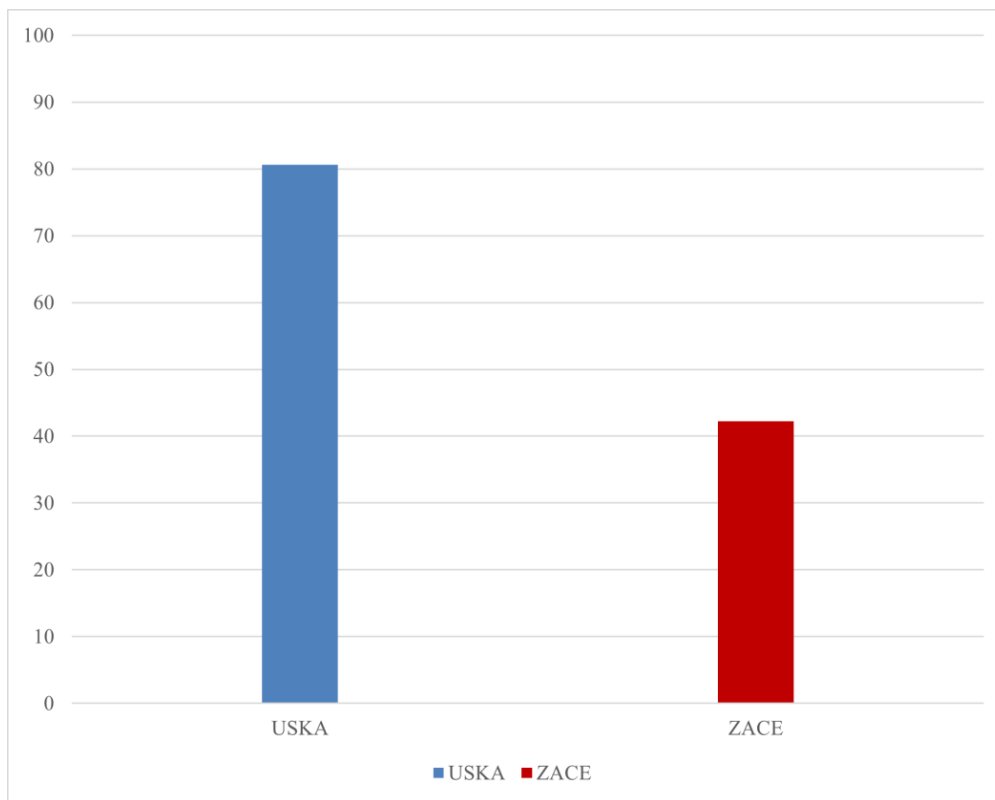
Granulometrijska frakcija	Zastupljenost
Šljunak (>2 mm)	0,6 %
Pijesak (2-0,063 mm)	97,1 %
prah i glina (<0,063 mm)	2,3 %



Slika 5.1-2: Granulometrijski sastav uzorka sedimenta iz uvale Zace u trokomponentnom dijagramu šljunka, pijeska i mulja (prema FOLK, 1954)

5.2. Rezultati analize udjela karbonatne komponente

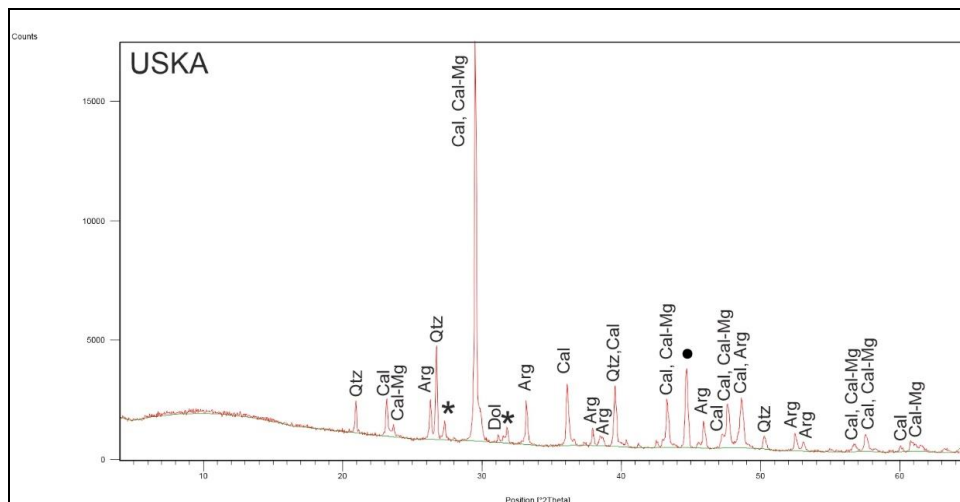
Konačni, reprezentativni maseni udio karbonatne komponente u uzorku sedimenta iz uvale Zace iznosi 42,21%, dok maseni udio karbonatne komponente u uzorku sedimenta iz uvale Uska iznosi 80,66% (Slika 5.2-1).



Slika 5.2-1: Usporedba udjela karbonatne komponente u uzorcima sedimentata iz dviju ispitivanih uvala

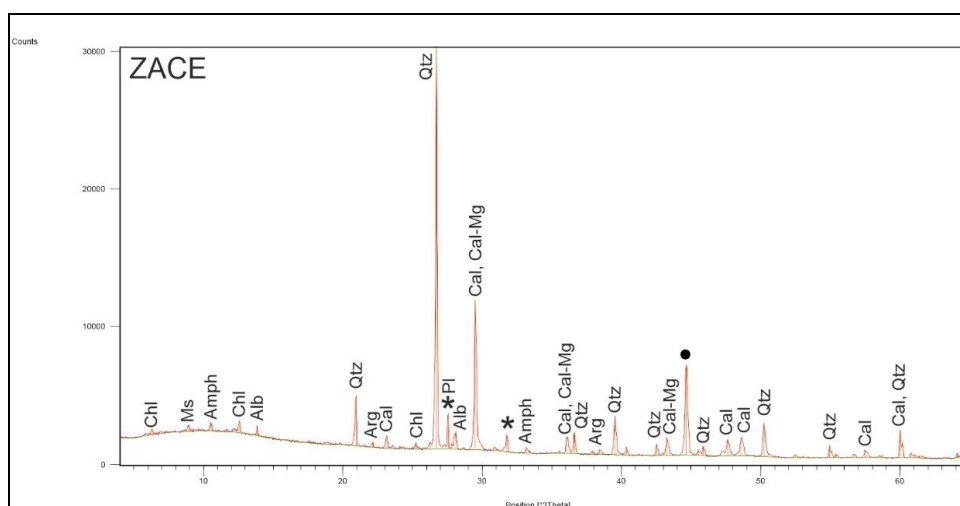
5.3. Rezultati određivanja mineralnog sastava pomoću rendgenske difrakcije zraka na praškastom uzorku (fazna analiza)

Registrirani difrakcijski maksimumi na rendgenogramu sedimenta iz uvale Uska (Slika 5.3-1) upućuju na dominantnu prisutnost faze minerala kalcita (Cal) i magnezijskog kalcita (Cal-Mg). Uz njih su u uzorku sedimenta registrirane i faze minerala kvarca (Qtz), aragonita (Arg) te halita (*). Točkica (•) predstavlja aluminijski nosač na kojem se nalazi usitnjeni uzorak sedimenta. U sedimentu nisu registrirane faze minerala gline.



Slika 5.3-1: Rendgenogram uzorka sedimenta iz uvale Uska

Registrirani difrakcijski maksimumi na rendgenogramu sedimenta iz uvale Zace (Slika 5.3-2) ukazuju na dominantno prisustvo faze minerala kvarca (Qtz), a potom i minerala kalcita (Cal) i magnezijuskog kalcita (Cal-Mg) te aragonita (Arg). Zvezdica (*) predstavlja halit, a točkica (•) aluminijski nosač na kojem se nalazi usitnjeni uzorak sedimenta. Za razliku sedimenta iz uvale Uska, u ovom su sedimentu registrirane i faze plagioklasa (Pl), albita (Alb), amfibola (Amph) i klorita (Chl).



Slika 5.3-2: Rendgenogram uzorka sedimenta iz uvale Zace

5.4. Rezultati određivanja tipova plastike (FTIR-ATR)

Tablica 5.4-1 prikazuje fizički opis i determinirani tip plastike za svaki uzorak. Spektri svih uzoraka nalaze se u tabli 1. Uzorcima Uska_10 te Zace_06 nije bilo moguće odrediti tip plastike. Najzastupljeniji tip plastike u obje uvale čini polipropilen (7 uzoraka), nakon kojeg slijede polistiren (3 uzorka), polietilen niske gustoće (3 uzorka), polietilen nepoznate gustoće (3 uzorka) te polietilen visoke gustoće (2 uzorka).

Tablica 5.4-1: Fizički opis i determinirani tip plastike za svaki uzorak

broj uzorka	fizički opis uzorka	tip plastike
Uska_01	folija	polipropilen
Uska_02	plastični čep	nepoznati polietilen
Uska_03	uložak za cipele	polietilen niske gustoće
Uska_04	prozirna, tvrda, tanka plastika	polipropilen
Uska_05	plastični čep - okvir	polietilen visoke gustoće
Uska_06	tvrda, deblja plastika, lako lomljiva	polipropilen
Uska_07	folija	nepoznati polietilen
Uska_08	stiropor	polistiren
Uska_09	stiropor	polistiren
Zace_01	stiropor	polistiren
Zace_02	slamka	polipropilen
Zace_03	plastični čep	nepoznati polietilen
Zace_04	plastični čep - okvir	polietilen visoke gustoće
Zace_05	tvrda plastika	polietilen niske gustoće
Zace_07	tvrda plastika	polipropilen
Zace_08	tvrda, tanka plastika	polipropilen
Zace_09	čep od tetrapaka mlijeka	polietilen niske gustoće
Zace_10	tvrda plastika	polipropilen

5.5. Rezultati voltammetrijske analize

5.5.1. Plastika

Voltammetrijskom su analizom dobiveni voltamogrami pojedinih uzoraka plastike iz kojih su izračunate koncentracije metala ($\mu\text{g/L}$) u otopini bez razrjeđenja (prilog 2). Potom su od navedenih vrijednosti koncentracija metala u otopini bez razrjeđenja oduzete vrijednosti koncentracija metala u kontrolnom uzorku (eng. *blank sample*) (prilog 3). Nakon toga su dobivene vrijednosti koncentracija metala u 1000 ml uzorka ($\mu\text{g/L}$) množene sa 0,1 kako bi

se dobile vrijednosti koncentracije metala u 100 ml uzorka ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$), odnosno vrijednosti ukupnih masa metala (μg) u 100 ml uzorka (prilog 4.).

Konačni maseni udio pojedinog metala ($\mu\text{g}/\text{g}$) (Tablica 5.5-1) dobiven je dijeljenjem ukupne mase metala (μg) u 100 ml uzorka s početnom izvaganom masom pojedinog uzorka (g). Cink je pokazao najveći afinitet vezanja na površinu plastike, a kadmij najmanji. Olovo je u prosjeku pokazao nešto veći afinitet vezanja od bakra.

Tablica 5.5-1: Maseni udio metala ($\mu\text{g}/\text{g}$) (LUZ označava „Lastovo uvala Zace“, dok LUU označava „Lastovo uvala Uska“). (+/-): 95% granice pouzdanosti mjerenja.

Uzorak	masa uzorka/g	Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
LUZ_01	0,295	42,017	3,447	0,005	0,001	0,674	0,105	0,426	0,044
LUZ_02	0,0961	2,040	0,084	0,039	0,018	0,114	0,042	0,329	0,031
LUZ_03	0,1584	7,930	0,802	0,000	0,001	0,063	0,006	0,048	0,013
LUZ_04	0,8171	0,207	0,051	0,001	0,001	0,040	0,012	0,086	0,013
LUZ_05	0,6897	11,083	0,683	0,001	0,001	0,154	0,025	0,040	0,007
LUZ_07	0,643	0,233	0,059	0,000	0,001	0,045	0,008	0,048	0,000
LUZ_08	0,7871	0,543	0,109	0,000	0,000	0,033	0,006	0,024	0,006
LUZ_09	0,2732	0,527	0,081	0,000	0,001	0,044	0,007	0,050	0,001
LUZ_10	0,953	0,351	0,130	0,004	0,003	0,318	0,018	1,912	0,420
LUU_01	0,5655	2,711	0,253	0,004	0,002	0,636	0,092	0,832	0,126
LUU_02	0,9085	0,172	0,059	0,001	0,000	0,030	0,009	0,049	0,004
LUU_03	0,7055	141,493	12,947	0,350	0,144	23,475	1,137	1,692	0,524
LUU_04	0,9298	0,255	0,019	0,000	0,000	0,119	0,008	0,034	0,008
LUU_05	0,4864	0,687	0,047	0,002	0,001	1,560	0,156	0,468	0,029
LUU_06	1,0769	0,225	0,045	0,510	0,029	0,081	0,007	0,196	0,049
LUU_07	0,784	0,513	0,048	0,004	0,004	0,329	0,033	0,087	0,010
LUU_08	0,3604	4,315	0,494	0,006	0,002	1,076	0,044	0,312	0,055
LUU_09	0,3669	69,311	2,341	0,007	0,005	0,561	0,082	0,533	0,079
LUU_10	0,8531	0,443	0,048	0,000	0,001	0,055	0,005	-0,002	0,000

5.5.2. Sediment

Budući da su u procesu pripreme uzoraka sedimenti potpuno razoreni, konačni rezultati predstavljaju ukupne metale u sedimentu. Najviše vrijednosti masenih udjela ($\mu\text{g}/\text{g}$) metala

u uzorcima sedimenata zabilježene su za cink, nakon kojeg slijede olovo i bakar (Tablica 5.5-2). Najniže vrijednosti zabilježene su za kadmij.

Tablica 5.5-2: Maseni udio metala ($\mu\text{g/g}$) u uzorcima sedimenata. (+/-): 95% granice pouzdanosti mjerenja.

Postaja	Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
Zace	23,3	2,3	0,064	0,005	6,7	1,3	3,3	0,2
Uska	30,4	2,8	0,14	0,01	5,2	0,3	3	0,4

5.5.3. Morska voda

U nefiltriranim uzorcima morske vode određivane su ukupne koncentracije metala, dok su u filtriranim uzorcima određivane koncentracije otopljenih metala. Najviše koncentracije u uzorcima morske vode zabilježene su za cink, nakon kojeg slijede bakar i olovo (Tablica 5.5-3). Najniže vrijednosti koncentracija zabilježene su za kadmij.

Tablica 5.5-3: Koncentracija metala (ng/L) u uzorcima morske vode. (+/-): 95% granice pouzdanosti mjerenja. (F - filtrirani uzorak - filtrira se kroz filter s porama $0,45 \mu\text{m}$ i predstavlja koncentraciju otopljenih metala; NF - nefiltrirani uzorak - predstavlja koncentraciju ukupnih metala)

Postaje	Zn	\pm	Cd	\pm	Pb	\pm	Cu	\pm
Uska_F	413,1	37,7	6,7	0,5	46,2	5,9	342,9	46,8
Uska_NF	564,9	82,8	7,8	1,3	64,4	7,2	383	47,2
Zace_F	791,5	29,8	6,1	1,3	52,6	5,2	491,7	41,2
Zace_NF	989,9	38,3	7,6	1,6	101,5	11,7	725,6	41,9

5.6. Rezultati mikrobiološke analize

5.6.1. Rezultati mikrobiološke analize uzoraka plastike i sedimenata

5.6.1.1. Pred-sezona – lipanj 2021

Najveći ukupni broj heterotrofnih bakterija (HPC 22°C) u pred-sezoni određen je na uzorcima sedimenata iz obje uvale, dok je prosječan broj bakterija na uzorcima plastike mnogostruko manji (Tablica 5.6-1). Bakterije roda *Vibrio* (TCBS 22°C) određene su samo

na uzorcima sedimenata. Uzorak sedimenta iz uvale Zace opterećeniji je heterotrofnim bakterijama i bakterijama roda *Vibrio* od uzorka sedimenta iz uvale Uska.

Tablica 5.6-1: Srednji broj CFU (eng. colony-forming unit) po 1 cm² površine uzoraka plastike/u 1 ml pripremljenih uzoraka sedimenta ± standardna devijacija dvaju ponavljanja za uzorke inkubirane na 22°C (pred-sezona)

Uzorak	HPC 22 (Marine)				VIB 22 (TCBS)			
	i.	ii.	prosjeak	σ	i.	ii.	prosjeak	σ
USKA_sed	3580	3700	3640	60	800	550	675	125
USKA_1	30	32	31	1	0	0	0	0
USKA_2	40	20	30	10	0	0	0	0
USKA_3	8	8	8	0	0	0	0	0
USKA_4	18	30	24	6	0	0	0	0
USKA_5	62	90	76	14	0	0	0	0
USKA_6	1	0	0,5	0,5	0	0	0	0
USKA_7	100	80	90	10	0	0	0	0
USKA_8	2	2	2	0	0	0	0	0
USKA_9	50	90	70	20	0	0	0	0
USKA_10	2	8	5	3	0	0	0	0
ZACE_sed	4210	5510	4860	650	1560	1480	1520	40
ZACE_1	3	1	2	1	0	0	0	0
ZACE_2	8	2	5	3	0	0	0	0
ZACE_3	5	100	52,5	47,5	0	0	0	0
ZACE_4	5	5	5	0	0	0	0	0
ZACE_5	2	10	6	4	0	0	0	0
ZACE_6	4	1	2,5	1,5	0	0	0	0
ZACE_7	60	80	70	10	0	0	0	0
ZACE_8	18	3	10,5	7,5	0	0	0	0
ZACE_9	8	50	29	21	0	0	0	0
ZACE_10	6	100	53	47	0	0	0	0

Što se tiče uzoraka sedimenata inkubiranih na 35°C (HPC 35°C i TCBS 35°C), uzorak sedimenta iz uvale Uska pokazao je veće opterećenje heterotrofnim bakterijama, dok je uzorak sedimenta iz uvale Zace pokazao veće opterećenje bakterijama roda *Vibrio* (Tablica 5.6-2).

Tablica 5.6-2: Srednji broj CFU (eng. colony-forming unit) u 1 ml pripremljenih uzoraka sedimenta ± standardna devijacija dvaju ponavljanja za uzorke inkubirane na 35°C (pred-sezona)

Uzorak	HPC35 (Marine)				VIB 35 (TCBS)			
	i.	ii.	prosjeak	σ	i.	ii.	prosjeak	σ
USKA_sed	2630	2940	2785	155	50	80	65	15
ZACE_sed	1760	2080	1920	160	50	110	80	30

Identifikacija vrsta bakterija provedena pomoću MALDI TOF masene spektrometrije

Na uzorcima plastike iz uvale Uska identificirane su 3 vrste heterotrofnih bakterija roda *Bacillus*: *Bacillus hwajinpoensis*, *Bacillus altitudinis* te *Bacillus megaterium*, a na uzorcima iz uvale Zace 1 vrsta: *Exiguobacterium aurantiacum*. Na uzorku sedimenta iz uvale Uska identificirane su 3 vrste roda *Vibrio*: *Vibrio pomeroyi*, *Vibrio alginolyticus* te *Vibrio gigantis*. Na uzorku sedimenta iz uvale Zace identificirane su 4 vrste roda *Vibrio*: *Vibrio alginolyticus*, *Vibrio pomeroyi*, *Vibrio gigantis* te *Vibrio fortis* (Tablica 5.6-3).

Tablica 5.6-3: Vrste bakterija identificirane pomoću MALDI TOF masene spektrometrije (pred-sezona) (*zeleno* označene su vrste identificirane s visokom pouzdanošću; *žuto* označene su vrste identificirane s niskom pouzdanošću)

Uzorak	Identificirana vrsta bakterije
USKA_1 MA 22	<i>Bacillus hwajinpoensis</i>
USKA_4 MA 22	<i>Bacillus altitudinis</i>
USKA_4 MA 22	<i>Bacillus megaterium</i>
USKA_sed MA 22	<i>Vibrio gigantis</i>
USKA_sed MA 22	<i>Vibrio alginolyticus</i>
USKA_sed MA 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
USKA_sed TCBS 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
USKA_sed TCBS 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_9 MA 22	<i>Exiguobacterium aurantiacum</i>
ZACE_9 MA 22	<i>Exiguobacterium aurantiacum</i>
ZACE_sed MA 22	<i>Vibrio fortis</i>
ZACE_sed MA 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
ZACE_sed MA 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_sed MA 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_sed MA 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_sed MA 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio gigantis</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio gigantis</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio gigantis</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
ZACE_sed TCBS 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_sed TCBS 35	<i>Vibrio alginolyticus</i>

5.6.1.2. Post-sezona – rujan 2021

Najveći ukupni broj heterotrofnih bakterija (HPC 22°C) u post-sezoni određen je na uzorcima sedimenata iz obje uvale. Prosječan broj HPC bakterija na uzorcima plastike manji je od broja bakterija određenih na uzorcima sedimenata, a na mnogim uzorcima plastike uopće nisu određene HPC bakterije (Tablica 5.6-4). Bakterije roda *Vibrio* (TCBS 22°C) određene su samo na uzorcima sedimenata. Uzorak sedimenta iz uvale Uska opterećeniji je heterotrofnim bakterijama, dok je uzorak sedimenta iz uvale Zace opterećeniji bakterijama roda *Vibrio*.

Tablica 5.6-4: Srednji broj CFU (eng. colony-forming unit) po 1 cm² površine uzoraka plastike/u 1 ml pripremljenih uzoraka sedimenta ± standardna devijacija dvaju ponavljanja za uzorke inkubirane na 22°C (post-sezona)

Tip plastike	Uzorak	HPC 22 (Marine)				VIB 22 (TCBS)			
		i.	ii.	prosjek	σ	i.	ii.	prosjek	σ
-	USKA_sed	9000	7800	8400	600	280	320	300	20
PP	USKA_1	0	0	0	0	0	0	0	0
nepoznati PE	USKA_2	5500	5000	5250	250	0	0	0	0
LDPE	USKA_3	4430	3550	3990	440	0	0	0	0
PP	USKA_4	0	0	0	0	0	0	0	0
HDPE	USKA_5	4500	5500	5000	500	0	0	0	0
PP	USKA_6	0	0	0	0	0	0	0	0
nepoznati PE	USKA_7	0	0	0	0	0	0	0	0
PS	USKA_8	2000	4500	3250	1250	0	0	0	0
PS	USKA_9	1360	1590	1475	115	0	0	0	0
/	USKA_10	3000	4500	3750	750	0	0	0	0
-	ZACE_sed	4400	6400	5400	1000	470	430	450	20
PS	ZACE_1	310	150	230	80	0	0	0	0
PP	ZACE_2	4500	5000	4750	250	0	0	0	0
nepoznati PE	ZACE_3	0	0	0	0	0	0	0	0
HDPE	ZACE_4	0	0	0	0	0	0	0	0
LDPE	ZACE_5	0	0	0	0	0	0	0	0
/	ZACE_6	0	0	0	0	0	0	0	0
PP	ZACE_7	0	0	0	0	0	0	0	0
PP	ZACE_8	0	0	0	0	0	0	0	0
LDPE	ZACE_9	0	0	0	0	0	0	0	0
PP	ZACE_10	0	0	0	0	0	0	0	0

Što se tiče uzoraka sedimenata inkubiranih na 35°C (HPC 35°C i TCBS 35°C), uzorak sedimenta iz uvale Zace pokazao je veće opterećenje heterotrofnim bakterijama,

dok je uzorak sedimenta iz uvale Uska pokazao veće opterećenje bakterijama roda *Vibrio* (Tablica 5.6-5).

Tablica 5.6-5: : Srednji broj CFU (eng. colony-forming unit) u 1 ml pripremljenih uzoraka sedimenta ± standardna devijacija dvaju ponavljanja za uzorke inkubirane na 35°C (post-sezona)

Uzorak	HPC35 (Marine)				VIB 35 (TCBS)			
	i.	ii.	prosjek	σ	i.	ii.	prosjek	σ
USKA_sed	1000	1000	1000	0	50	100	75	25
ZACE_sed	6400	4400	5400	1000	60	50	55	5

Identifikacija vrsta bakterija provedena pomoću MALDI TOF masene spektrometrije

Na uzorcima plastike identificirane su 2 heterotrofne bakterije roda *Bacillus*. Na uzorku plastike iz uvale Uska identificirana je vrsta *Bacillus infantis*, a na uzorku iz uvale Zace vrsta *Bacillus algalicola*. Na uzorku sedimenta iz uvale Uska identificirane su 3 vrste roda *Vibrio*: *Vibrio harveyi*, *Vibrio alginolyticus* te *Vibrio chagasii*. Na uzorku sedimenta iz uvale Zace identificirane su 4 vrste roda *Vibrio*: *Vibrio alginolyticus*, *Vibrio chagasii*, *Vibrio harveyi* te *Vibrio pomeroyi* (Tablica 5.6-6).

Tablica 5.6-6: Vrste bakterija identificirane pomoću MALDI TOF masene spektrometrije (post-sezona) (*zeleno* označene su vrste identificirane s visokom pouzdanošću; *žuto* označene su vrste identificirane s niskom pouzdanošću)

Uzorak	Identificirana vrsta bakterije
USKA_7 MA 22	<i>Bacillus infantis</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio harveyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio harveyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio chagasii</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio alginolyticus</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio alginolyticus</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio harveyi</i>
USKA_sed TCBS 22	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_1 MA 22	<i>Bacillus algalicola</i>
ZACE_sed MA 22	<i>Vibrio pomeroyi</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio chagasii</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio harveyi</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio chagasii</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio alginolyticus</i>
ZACE_sed TCBS 22	<i>Vibrio harveyi</i>

5.6.2. Rezultati mikrobiološke analize fekalnih indikatora u uzorcima sedimentata

5.6.2.1. Pred-sezona – lipanj 2021

Na pladnju Enterolert-E testa na kojem je analiziran uzorak sedimenta iz uvale Uska je pod UV-svijetlom fluoresciralo 1 veliko te 7 malih polja. Iz navedenog slijedi da najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za enterokoke u uzorku iz uvale Uska iznosi 81,0 enterokoka/100 mL. S druge strane, na pladnju na kojem je analiziran uzorak sedimenta iz uvale Zace su pod UV-svijetlom fluorescirala 2 velika polja. Iz navedenog slijedi da najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za enterokoke u uzorku iz uvale Zace iznosi 20,0 enterokoka/100 mL.

Na pladnjevima Colilert-18 testa u oba uzorka sedimenta nije požutilo niti jedno polje. Iz navedenog slijedi da najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za koliforme u oba uzorka iznosi <10,0 koliforma/100 mL. Promatranjem pladnja pod UV-svijetlom nisu uočena fluorescentna polja. Stoga je najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za *E. coli* u oba uzorka <10,0 *E. coli*/100 mL.

5.6.2.2. Post-sezona – rujan 2021

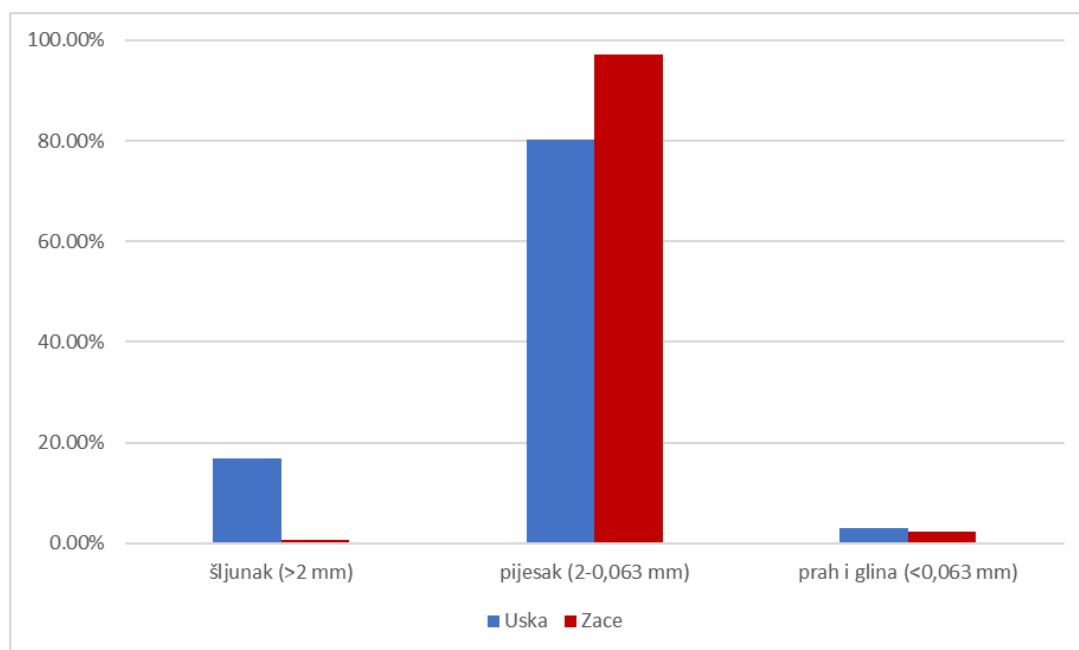
Na pladnju Enterolert-E testa na kojem je analiziran uzorak sedimenta iz uvale Uska je pod UV-svijetlom fluoresciralo 9 velikih te 1 malo polje. Iz navedenog slijedi da najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za enterokoke u uzorku iz uvale Uska iznosi 109,0 enterokoka/100 mL. S druge strane, na pladnju na kojem je analiziran uzorak sedimenta iz uvale Zace je pod UV-svijetlom fluoresciralo 1 veliko polje. Iz navedenog slijedi da najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za enterokoke u uzorku iz uvale Zace iznosi 10,0 enterokoka/100 mL.

Na pladnju Colilert-18 testa na kojem je analiziran uzorak sedimenta iz uvale Uska je požutilo jedno veliko polje. Iz navedenog slijedi da najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za koliforme u uzorku iz uvale Uska iznosi 10,0 koliforma/100 mL. Promatranjem pod UV-svijetlom nisu uočena fluorescentna polja. Stoga je najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za *E. coli* u uzorku iz uvale Uska <10,0 *E. coli*/100 mL. Na pladnju Colilert-18 testa na kojem je analiziran uzorak sedimenta iz uvale Zace su požutila četiri velika polja. Stoga je najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za koliforme u uzorku iz uvale Zace 41,0 koliforma/100 mL. Promatranjem pladnja pod UV-svijetlom uočena su 3 velika fluorescentna polja, iz čega slijedi da je najvjerojatniji broj (NVB/100 mL) za *E. coli* u uzorku iz uvale Zace 31,0 *E. coli*/100 mL.

6. Rasprava

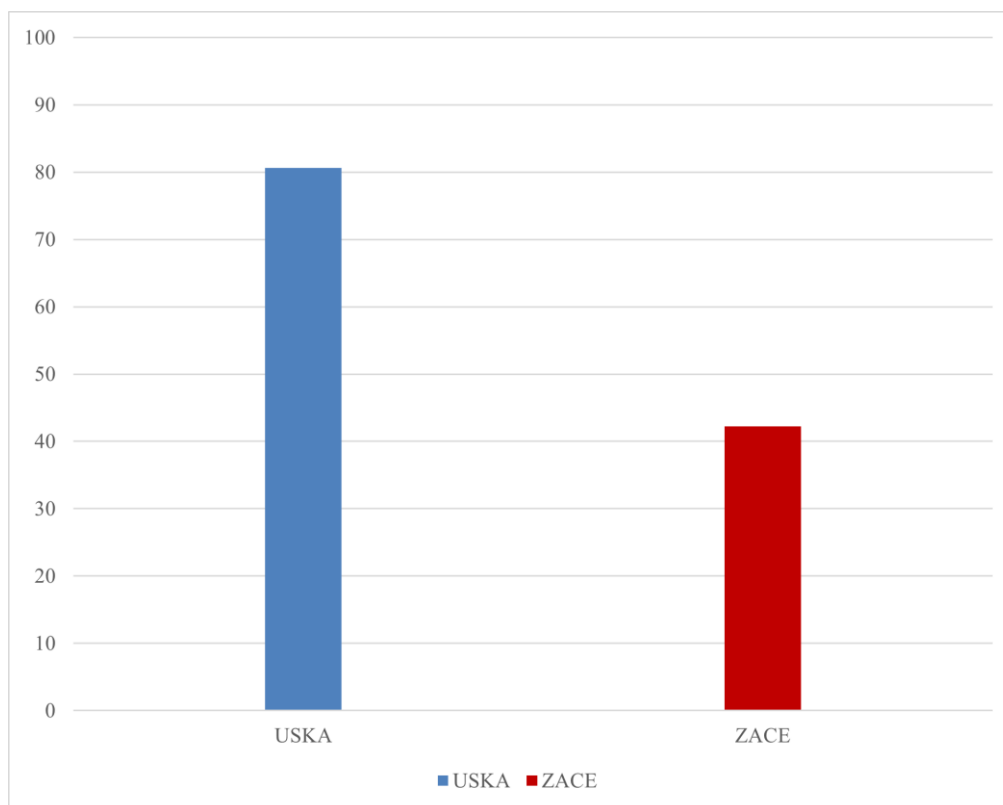
6.1. Litološke karakteristike intertajdala plaža

Analizom veličine zrna utvrđeni su udjeli pojedinih veličinskih frakcija čestica sedimenata. U uzorku plitkog sedimenta iz uvale Zace u potpunosti prevladava veličinska frakcija pijeska (97,1%) (Slika 6.1-1). Veličinska frakcija praha i gline zastupljena je s 2,3%, dok zastupljenost veličinske frakcije šljunka iznosi samo 0,6%. Sukladno navedenom, sediment pripada frakciji pijeska. U uzorku sedimenta iz uvale Uska također dominira veličinska frakcija pijeska (80,3%) (Slika 6.1-1). Međutim, veličinska frakcija šljunka zastupljenija je nego u uzorku iz uvale Zace (16,8%), dok je veličinska frakcija praha i gline otprilike slična (2,9%). Iz navedenog proizlazi da sediment pripada frakciji šljunkovitog pijeska.



Slika 6.1-1: Usporedba zastupljenosti glavnih veličinskih frakcija (šljunak, pijesak, prah i glina) u uzorcima sedimenta iz uvala Uska i Zace

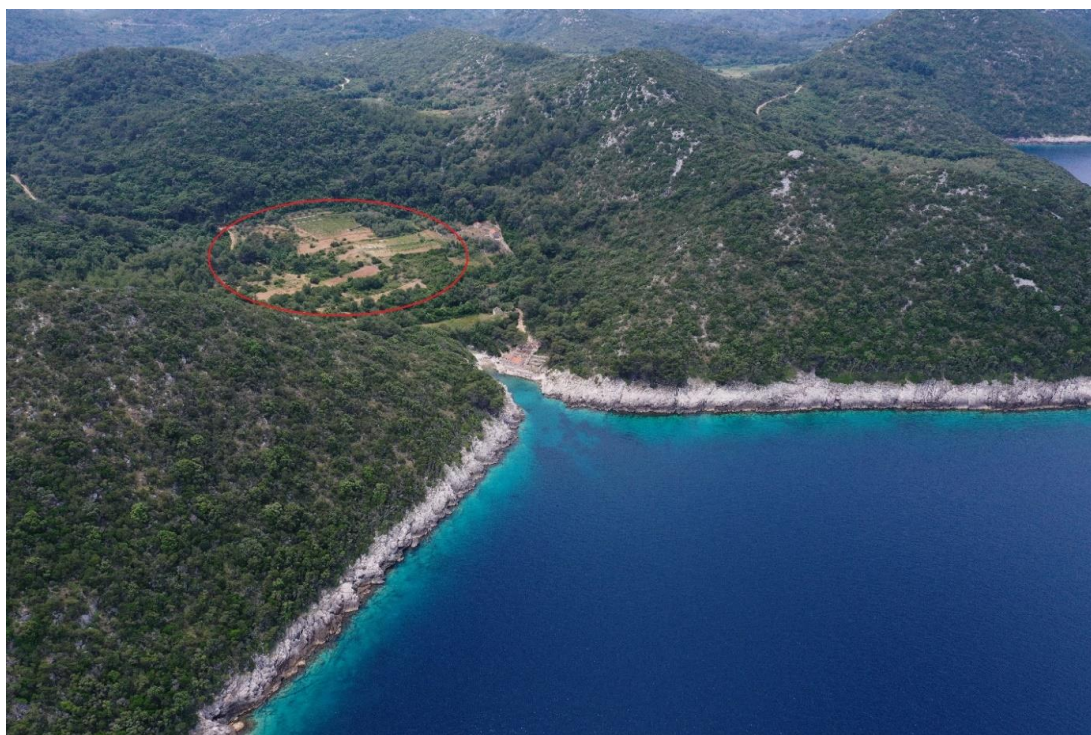
Nadalje, mjerenjem udjela karbonatne komponente utvrđeno je da sediment iz uvale Zace sadrži 42,21% CaCO_3 , dok je maseni udio karbonatne komponente u sedimentu iz uvale Uska visokih 80,66% CaCO_3 (Slika 6.1-2).



Slika 6.1-2: Usporedba udjela karbonatne komponente u uzorcima sedimenata iz dviju ispitivanih uvala

Mineralni sastavi sedimenata određeni su faznom analizom. Registrirani difrakcijski maksimumi na rendgenogramu sedimenta iz uvale Zace ukazuju na dominantnu zastupljenost minerala kvarca, a potom i biogenih minerala kalcita, magnezijuskog kalcita i aragonita. Porijeklo dominantno prisutnog kvarca zasigurno je s kopna (terigeno). Jedno od mogućih izvora navedenog minerala jest polje lesolikog¹ materijala koje se nalazi u zaleđu uvale, odnosno južno od nje (Slika 6.1-3), a s kojeg je povremenim bujičnim tokovima pod djelovanjem gravitacije lesoliki materijal (kvarc) transportiran kanjonom te odlagan na samu plažu. Osim navedenih, u sedimentu su registrirane i faze plagioklasa, albita, amfibola te klorita, porijeklom vjerojatno također iz spomenutog polja.

¹ Les ili prapor je eolski sediment (nastao djelovanjem vjetra) taložen uglavnom tijekom pleistocena. U sastavu lesa prevladaju kvarc i feldspati.



Slika 6.1-3: Uvala Zace fotografirana iz ptičje perspektive: crveno zaokruženo je polje lesolikog materijala (Fotografirao: Stipe Muslim)

S druge strane, registrirani difrakcijski maksimumi na rendgenogramu sedimenta iz uvale Uska upućuju na dominantnu zastupljenost minerala kalcita i magnezijevog kalcita. Navedeni su minerali uglavnom biogenog porijekla, odnosno predstavljaju ostatke karbonatnih ljušturica recentnih morskih organizama. Uz njih su u uzorku sedimenta registrirane i faze minerala kvarca, minerala tipično terigenog porijekla, te aragonita (biogenog porijekla). Za razliku od sedimenta iz uvale Zace, u sedimentu iz uvale Uska nisu registrirane faze minerala gline.

Rezultati triju navedenih analiza međusobno koreliraju. Sediment iz uvale Zace je granulometrijskom analizom određen kao gotovo čisti pijesak. Treba napomenuti kako se ovdje pod pojmom pijesak smatra veličinska frakcija sedimenata u kojoj radijus pojedinačnih čestica iznosi između 0,063 i 2 mm. Veličinska frakcija šljunka gotovo je nepostojeća (0,6%), dok udio frakcije praha i gline iznosi 2,3%. Pretpostavlja se da u sastavu navedenog pijeska prevladava terigeni mineral kvarca, budući da rezultati fazne analize nameću upravo kvarc kao najzastupljeniji mineral u sedimentu. Izvor navedenog pleistocenskog pijeska je prethodno spomenuto polje lesolikog materijala koje se nalazi u zaleđu uvale. Međutim, u sedimentu je zasigurno prisutan i karbonatni pijesak budući da je

analizom udjela karbonata određena zastupljenost karbonatne komponente u iznosu od 42,21%. S navedenim se slaže i rendgenogram dobiven faznom analizom, a na kojem je difrakcijski maksimum karbonatnih minerala kalcita i magnezijuskog kalcita relativno visok, odnosno drugi po redu nakon difrakcijskog maksimuma minerala kvarca.

S druge strane, sediment iz uvale Uska je prema granulometrijskim značajkama određen kao šljunkoviti pijesak. Dakle, za razliku od sedimenta iz uvale Zace, ovdje je veća zastupljenost veličinske frakcije šljunka (16,8%). Šljunak je na plažu transportiran vjerojatno s kopna djelovanjem valova. Pozitivna korelacija vidljiva je na rezultatima određivanja udjela karbonatne komponente i mineralnog sastava. Maseni udio karbonatne komponente iznosi visokih 80,66%, a s navedenim se slažu rezultati fazne analize koji kao dominantne minerale definiraju biogene karbonatne minerale kalcit i magnezijuski kalcit. Sedimenti u čijem sastavu prevladavaju biogeni minerali u obliku karbonatnih ljušturica organizama imaju poseban geokološki značaj (STANČEC, 2023). Naime, recentni sediment biogenog porijekla rijetka je pojava na hrvatskoj obali, a najpoznatiji je primjer plaža Sakarun na Dugom Otoku, gdje udio karbonatne komponente u sedimentu iznosi >95% (STANČEC, 2023). Budući da je faznom analizom potvrđena prisutnost kvarca, ali manje zastupljenosti od spomenutih karbonatnih minerala, pretpostavka je da on čini preostalih 20% uzorka. Porijeklo kvarca je pretpostavlja se s kopna, s obzirom da je uvala Uska morfološki kraj suhe doline, vjerojatno povremenog ili paleovodotoka.

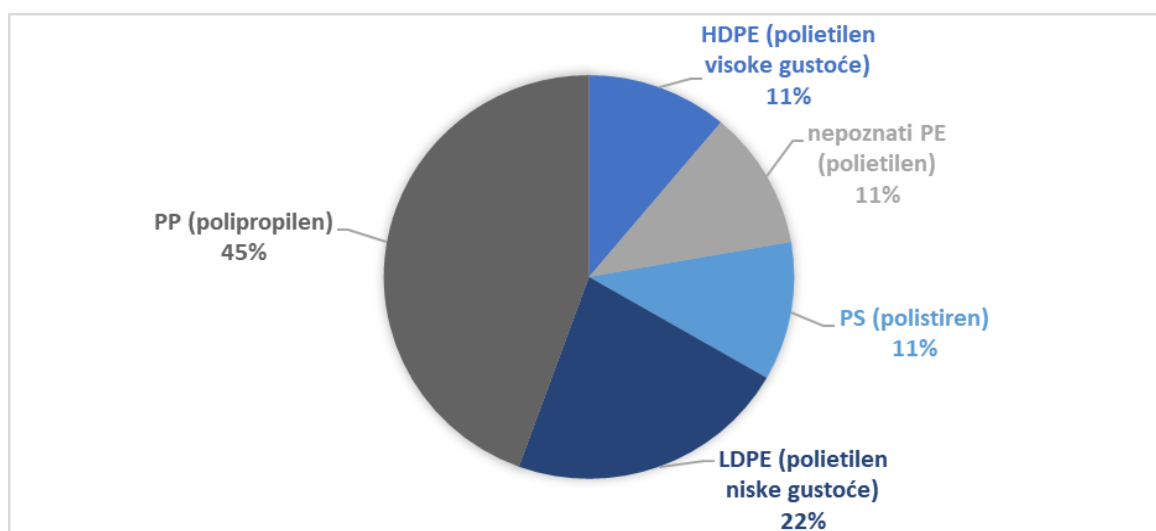
Iako često nepravedno zapostavljen, sediment predstavlja sastavnu i dinamičnu komponentu morskih ekosustava koja uvelike utječe na njegovu dugoročnu stabilnost. Međutim, iako neophodni za njihov opstanak, sedimenti mogu predstavljati i izvor opasnosti za morske ekosustave. Stoga je potrebno ustanoviti, a potom i spriječiti potencijalne faktore koje ga ugrožavaju. Među prijetnje zasigurno spada morski plastični otpad, kojeg valovi nemilice transportiraju i odlažu na plažama, a tu se ubrajaju i čestice mikroplastike, koje su zbog svojih malih dimenzija nevidljive te stoga i opasnije. Prethodno je u radu spomenuto kako se na obje plaže redovito uklanja krupni otpad od strane lokalnih vlasti, no da se u uvali Zace prilikom čišćenja uklanjaju i naslage posidonije, dok se u uvali Uska one ostavljaju. Naplavine (banketi) posidonije, osim što sadrže sediment, štite plažu od erozije. Stoga je nakon njihovog uklanjanja plaža podložnija eroziji, posebice valova juga. Osim onečišćenja plastičnim otpadom, sediment plaža, posebice onih turistički atraktivnijih, može biti onečišćen mikrobima te onečišćen

metalima u tragovima, zbog čega je u ovom radu i provedena analiza opterećenosti sedimenata bakterijama i metalima u tragovima.

6.2. Identifikacija polimera

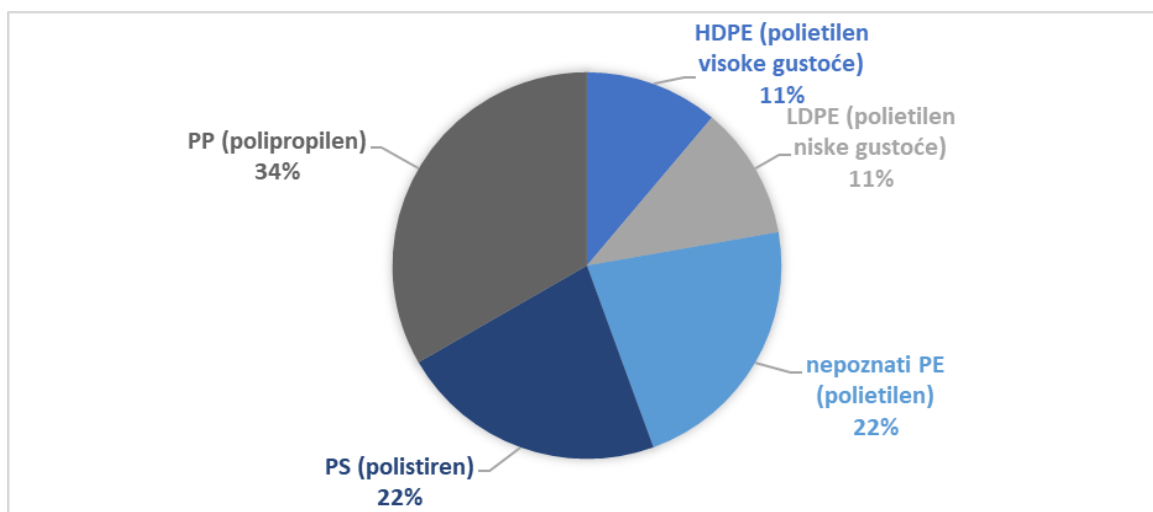
Ukupno je FTIR-ATR metodom identificirano 18 uzoraka plastike, po 9 sa svake od dviju istraživanih plaža. Navedeni su uzorci prikupljeni u post-sezoni (rujan 2021.).

Od devet ispitivanih uzoraka plastike iz uvale Zace, četiri su determinirana kao polipropilen (45%). Dva uzorka plastike determinirana su kao polietilen niske gustoće (22%), dok je po jedan uzorak determiniran kao polistiren (11%), polietilen nepoznate gustoće (11%) te polietilen visoke gustoće (11%) (Slika 6.2-1).



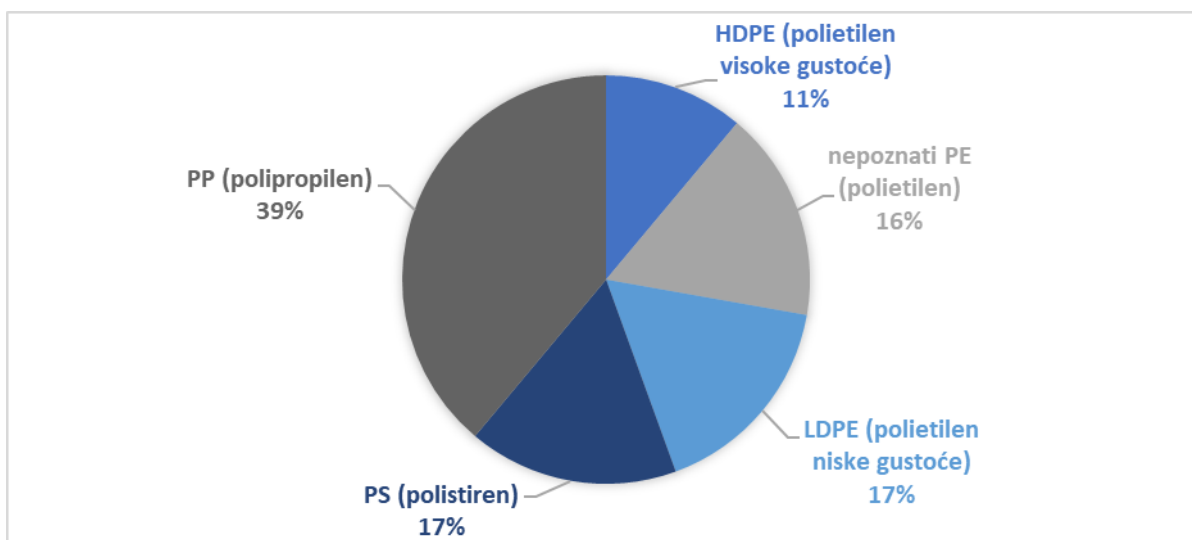
Slika 6.2-1: Uvala Zace - brojnost pojedinog tipa plastike

Od devet ispitivanih uzoraka plastike iz uvale Uska, tri su determinirana kao polipropilen (34%). Po dva uzorka determinirani su kao polistiren (22%) te polietilen nepoznate gustoće (22%), dok je po jedan uzorak determiniran kao polietilen niske gustoće (11%), odnosno polietilen visoke gustoće (11%) (Slika 6.2-2).



Slika 6.2-2: Uvala Uska - brojnost pojedinog tipa plastike

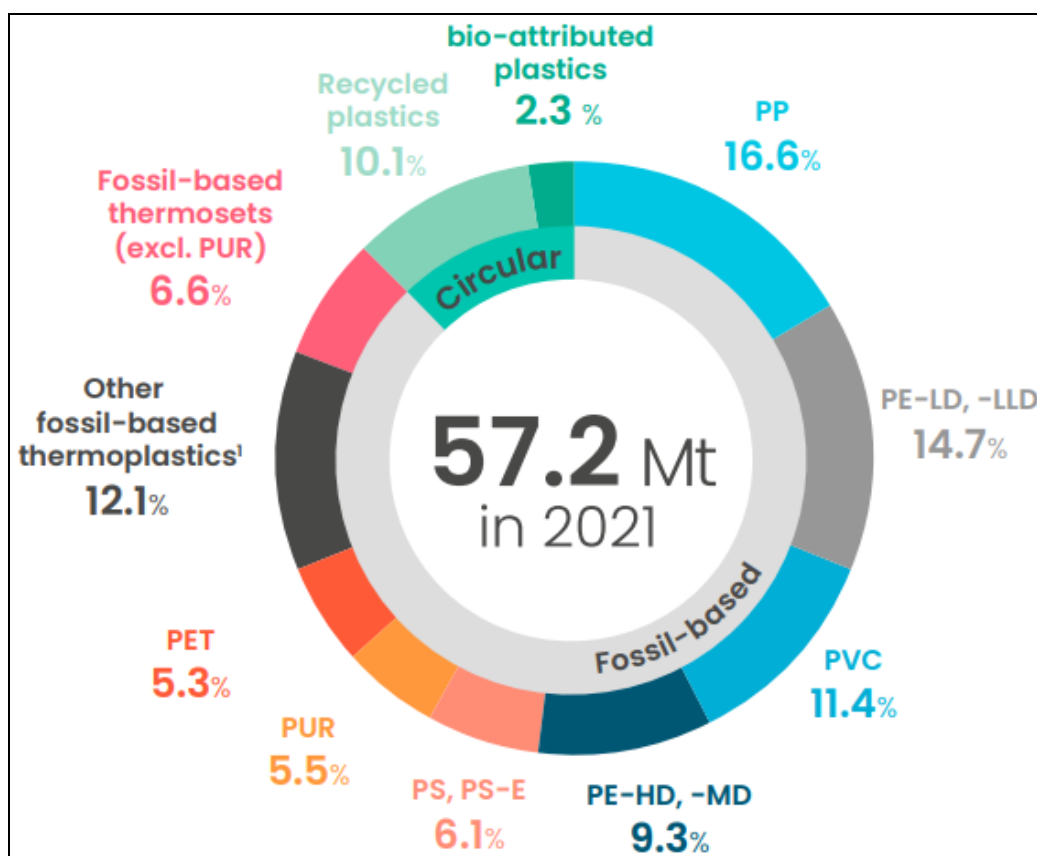
Kumulativno, najzastupljeniji tip plastike u obje uvale čini polipropilen (7 uzoraka), nakon kojeg slijede polistiren (3 uzorka), polietilen niske gustoće (3 uzorka), polietilen nepoznate gustoće (3 uzorka) te polietilen visoke gustoće (2 uzorka) (Slika 6.2-3). Rezultati su u skladu s prethodno objavljenim radovima o opterećenosti Jadranskog mora i obala plastičnim otpadom (ZERI i sur., 2018; ERCEG i sur., 2020; MARIĆ, 2021; MATEKALO, 2021; FAJKOVIĆ i sur., 2022; STANČEC, 2023), budući da su upravo polipropilen, polistiren i polietilen najčešće upotrebljavani polimeri za izradu plastične ambalaže i proizvoda za jednokratnu upotrebu. Ambalaža ima kraće vrijeme korištenja od većine drugih plastičnih proizvoda te stoga stvara najveću količinu plastičnog otpada. Također, polipropilen, polistiren i polietilen polimeri su niske gustoće, odnosno manje od gustoće morske vode, zbog čega plutaju na njenoj površini, a na koncu ih morske struje i valovi lako nose i odlažu na plaže.



Slika 6.2-3: Zastupljenost pojedinog tipa plastike u obje uvale

Dominantna zastupljenost polipropilena u ispitivanim je uzorcima u skladu s podacima o europskoj proizvodnji plastike u 2021. godini [17]. Prema njima, polipropilen je prvi na listi te čini 16,6% svih proizvedenih polimera u Europi u 2021. godini (Slika 6.2-4). Stoga ne čudi da gotovo 40% ispitivanih uzoraka čini upravo ovaj polimer. Slijedi polietilen niske gustoće sa 14,7%, koji je u ispitivanim uzorcima zastupljen s najmanje 17%, a potom i polivinil klorid sa 11,4%. Potonji nije zabilježen u ispitivanim uzorcima. Potencijalni razlog leži u činjenici da je polivinil klorid, za razliku od ostalih spomenutih polimera, veće gustoće ($1,4 \text{ g/cm}^3$) od morske vode ($1,02\text{-}1,03 \text{ g/cm}^3$). Polimeri poput polipropilena, polistirena i polietilena manje su gustoće od gustoće morske vode, zbog čega plutaju na njenoj površini i morskim strujama i valovima završavaju na plažama. S druge strane, velika gustoća polivinil klorida uzrokuje njegovo tonjenje na morsko dno, čime on teže završava na obalama. Slijedi polietilen visoke gustoće, čiji udio u ukupnoj proizvodnji iznosi 9,3%, a koji u ispitivanim uzorcima čini najmanje 11%. Budući da za 16% uzorka nije bilo moguće odrediti radi li se o polietilenu visoke ili niske gustoće, gruba pretpostavka je da polovica otpada na jedan, a polovica na drugi tip. Iako udio polistirena u ukupnoj proizvodnji plastike iznosi svega 6,1%, u ispitivanim je uzorcima ovaj polimer zastupljen s visokih 17%. Općenito je polistiren jedan od najrasprostranjenijih materijala u morskom, te naročito obalnom okolišu. Razlog tome leži u ribarstvu, odnosno širokoj primjeni posuda/kašeta od stiropora za držanje i transport ribe, koje u velikoj mjeri završavaju u moru. Također, stiropor je sam po sebi jako nezgodan, jer se izrazito lako

drobi, zbog čega ga vjetrovi i valovi lako raznose. Konačno, polietilentereftalat čini 5,3% ukupno proizvedene plastike. Međutim, navedeni polimer nije zabilježen u ispitivanim uzorcima. Pretpostavlja se kako je odsutnost polietilentereftalata, koji se u značajnim količinama upotrebljava za izradu plastične ambalaže za piće, rezultat činjenice da se navedeni polimer nalazi u sustavu povratne ambalaže. Također, gustoća polietilentereftalata iznosi $1,37 \text{ g/cm}^3$, zbog čega je kao i polivinil klorid sklon tonjenju na morsko dno, a samim time teže završava na obalama.



Slika 6.2-4: Proizvodnja plastike u Europi u 2021. godini prema vrsti polimera [17]

Što se tiče podrijetla prikupljenih uzoraka plastike, pretpostavlja se da većina potječe iz udaljenih izvora budući da na Lastovu ne postoji značajan izvor plastičnog otpada, izuzev nemarnog odlaganja na plažama od strane lokalnog stanovništva i turista. Većina je dakle na obalu donesena vjetrom i prevladavajućim morskim strujama. Istočno-jadranska morska struja putuje duž istočne Jadranske obale od jugoistoka prema sjeverozapadu (ORLIĆ i sur., 1992), zbog čega je sigurno da je plastika prikupljena na plažama dviju uvala došla iz područja južno od Lastova. Istraživane uvale su zbog svojeg

specifičnog oblika, položaja, orijentacije prema moru i krškog karaktera pod utjecajem spomenute istočno-jadranske morske struje, kao i valova južnih i jugoistočnih vjetrova (juga), koji u navedene uvale donose i akumuliraju plastični otpad iz udaljenih, južnijih obalnih područja Republike Hrvatske, ali i drugih država jadranske obale (Crna Gora, Albanija, Grčka, Italija). Uvale Zace i Uska u takvom scenariju predstavljaju lijevak u kojem se akumulira otpad (VLACHOGIANNI i sur., 2018). Navedeno potvrđuju i strane etikete na pojedinim plastičnim ambalažama pronađenima na plažama dviju uvala.

Terenskim pregledom ustanovljena je velika opterećenost plastičnim otpadom općenito na otoku Lastovu, a posebice u istraživanim uvalama. Naime, plaže u uvalama Zace i Uska su zbog relativno velike udaljenosti antropogeno manje opterećene u odnosu na obalne, turistički poznatije prostore kopna. Međutim, turistički je pritisak tijekom ljetne sezone 2021. bio izniman, a samim time i otok pod značajnijim utjecajem antropogenog onečišćenja. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku [18], otok Lastovo je u 2021. godini posjetilo 57,9% više turista nego u prethodnoj godini, dok je broj noćenja povećan za 53,8% u odnosu na 2020. godinu. Generalno je u cijeloj Republici Hrvatskoj u 2021. došlo do procvata turizma nakon turistički slabije, pandemijske 2020. godine. Zabilježen je rast dolazaka u iznosu od 77% u odnosu na 2020. godinu [19]. Crna Gora je u 2021. također zabilježila značajan rast turizma. Kod dolazaka koji su ostvareni tokom 2021. godine zabilježen je rast od 276,27% u odnosu na 2020. godinu te rast od 63,23% u odnosu na 2019. godinu [20]. Albanija je isto tako 2021. godine ostvarila 114% više dolazaka u odnosu na 2020. godinu [21]. Pretpostavka je da je izuzetno visok turistički pritisak u Hrvatskoj i zemljama južnije od nje u 2021. godini doveo do odbacivanja veće količine plastičnog otpada u morski okoliš, a samim time i njegovog većeg donosa u uvale koje su posebice ugrožene, poput uvala Uska i Zace na Lastovu.

Budući da je većina uzorkovane plastike jednokratna plastika (plastične čaše, čepovi, folije, omoti, slamke, vrećice, itd.), nameće se zaključak kako akumulacija plastičnog otpada u moru nije rezultat samo odbacivanja tj. lošeg gospodarenja stvorenog otpada, već je korijen problema globalno rašireno linearno korištenje resursa (od proizvodnje, preko jednokratnog i kratkovremenog korištenja do odlaganja) umjesto poželjnije cirkularne ekonomije, kojom bi se drastično smanjila uporaba i negativni utjecaji jednokratne plastike (VEIGA i sur., 2016). Nekontrirana i profitno orijentirana industrija proizvodnje plastike, loše prakse gospodarenja plastičnim otpadom te neodgovorno

ponašanje turista i lokalnog stanovništva, zajedno s aktivnostima vezanim uz obalni i pomorski turizam (npr. turistički objekti na plažama, brodovi za krstarenje i sl.), predstavljaju glavne uzroke onečišćenja plastičnim otpadom u Mediteranu. Otok Lastovo je, iako sam po sebi mali proizvođač plastičnog otpada, žrtva svojeg geografskog položaja te stoga izrazito opterećen plastičnim otpadom, koji na sebe može vezati te prenositi onečišćivače poput metala u tragovima te fekalnih i patogenih bakterija, čime se stvara potpuno nova dimenzija opasnosti plastičnog otpada u morskom okolišu. Stoga je u ovom radu i provedena analiza opterećenosti plastike bakterijama i metalima u tragovima.

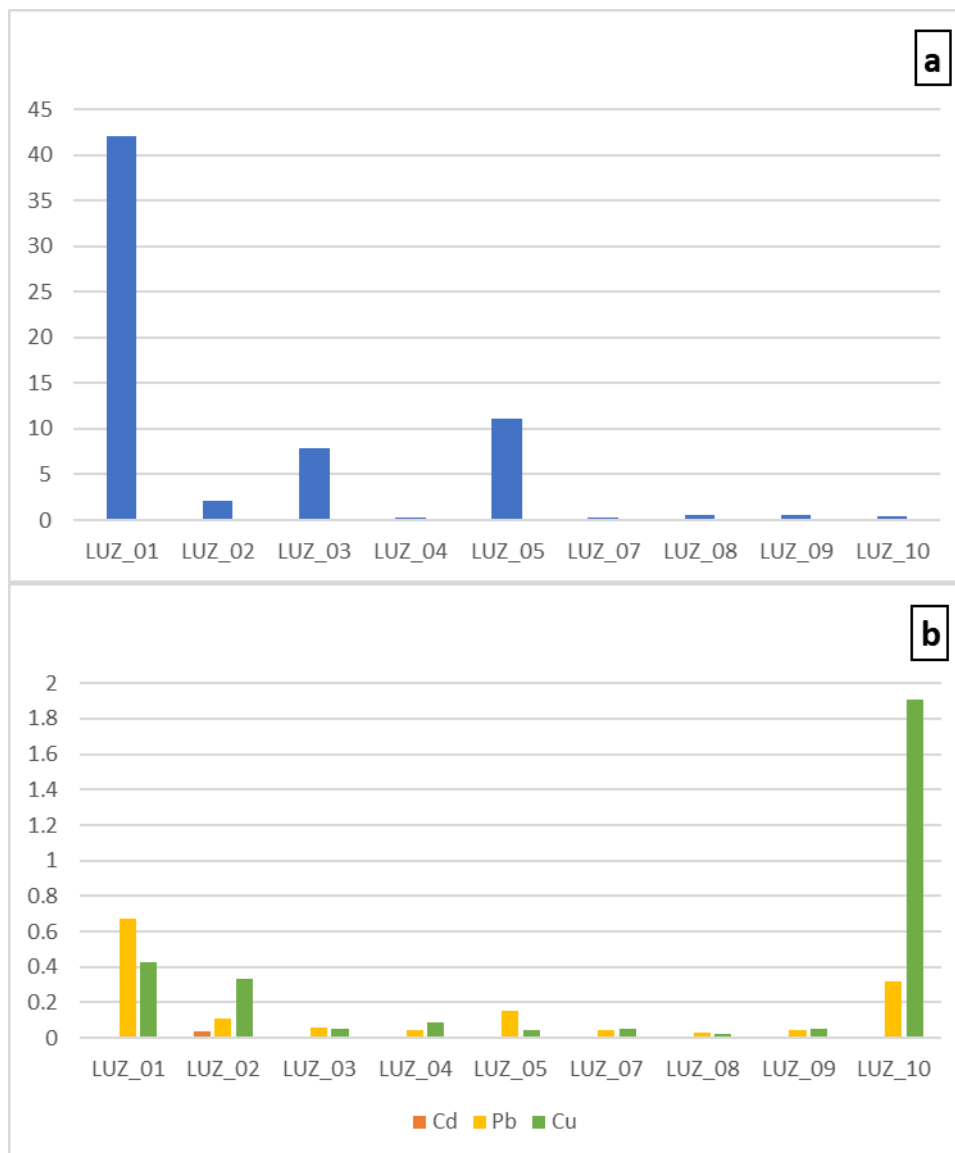
6.3. Metali u tragovima

6.3.1. Plastika

Voltametrijom su dobiveni maseni udjeli pojedinih metala u tragovima ($\mu\text{g/g}$ uzorka) adsorbirani na površini uzorkovanih plastičnih materijala. Ukupno je analizirano 9 uzoraka plastike uzorkovanih na plaži Zace te 10 uzoraka plastike uzorkovanih na plaži Uska. Navedeni su uzorci plastike prikupljeni u post-sezoni (rujan 2021.).

U većini uzoraka prikupljenih na plaži Zace maseni udio cinka znatno je veći od masenih udjela svih drugih ispitivanih metala (Slika 6.3-1). Iznimka je uzorak plastike LUZ_10, gdje najveći maseni udio ima bakar. Razlog je nejasan budući da je navedeni uzorak determiniran kao polipropilen, a ostali uzorci polipropilena ne pokazuju takva odstupanja. Moguće je da je navedeni uzorak došao u bliski kontakt s brodskim protuobraštajnim bojama, u čijem se sastavu redovito nalazi bakar. Najveći maseni udio cinka ($42,017 \pm 3,447 \mu\text{g/g}$) određen je na uzorku polistirena LUZ_01 (stiropora). Visoki maseni udjeli cinka zabilježeni su i na uzorcima polietilena niske gustoće LUZ_05 ($11,083 \pm 0,683 \mu\text{g/g}$) te polietilena nepoznate gustoće LUZ_03 ($7,930 \pm 0,802 \mu\text{g/g}$). Kadmij je zabilježen u samo dva uzorka s uvale Zace i to relativno niskih masenih udjela. Radi se o uzorcima polipropilena LUZ_02 ($0,039 \pm 0,018 \mu\text{g/g}$) te polistirena LUZ_01 ($0,005 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$). Najveći maseni udjeli olova zabilježeni su na uzorcima polistirena LUZ_01 ($0,674 \pm 0,105 \mu\text{g/g}$) te polipropilena LUZ_10 ($0,318 \pm 0,018 \mu\text{g/g}$), dok je najveći maseni udio bakra zabilježen na uzorku polipropilena LUZ_10 ($1,912 \pm 0,420 \mu\text{g/g}$). Prosječni maseni udjeli pojedinih metala na uzorcima plastike iz uvale Zace iznose: $7,215 \mu\text{g/g}$ (Zn), $0,006 \mu\text{g/g}$ (Cd), $0,165 \mu\text{g/g}$ (Pb), $0,329 \mu\text{g/g}$ (Cu).

Rasponi masenih udjela metala na uzorcima plastike iz uvale Zace iznose: 0,207-42,017 $\mu\text{g/g}$ (Zn), 0-0,039 $\mu\text{g/g}$ (Cd), 0,033-0,674 $\mu\text{g/g}$ (Pb), 0,024-1,912 $\mu\text{g/g}$ (Cu). Iznadprosječne vrijednosti zabilježene su za cink na uzorcima polistirena (LUZ_01) i polietilena niske gustoće (LUZ_05), te za bakar na uzorku polipropilena (LUZ_10).

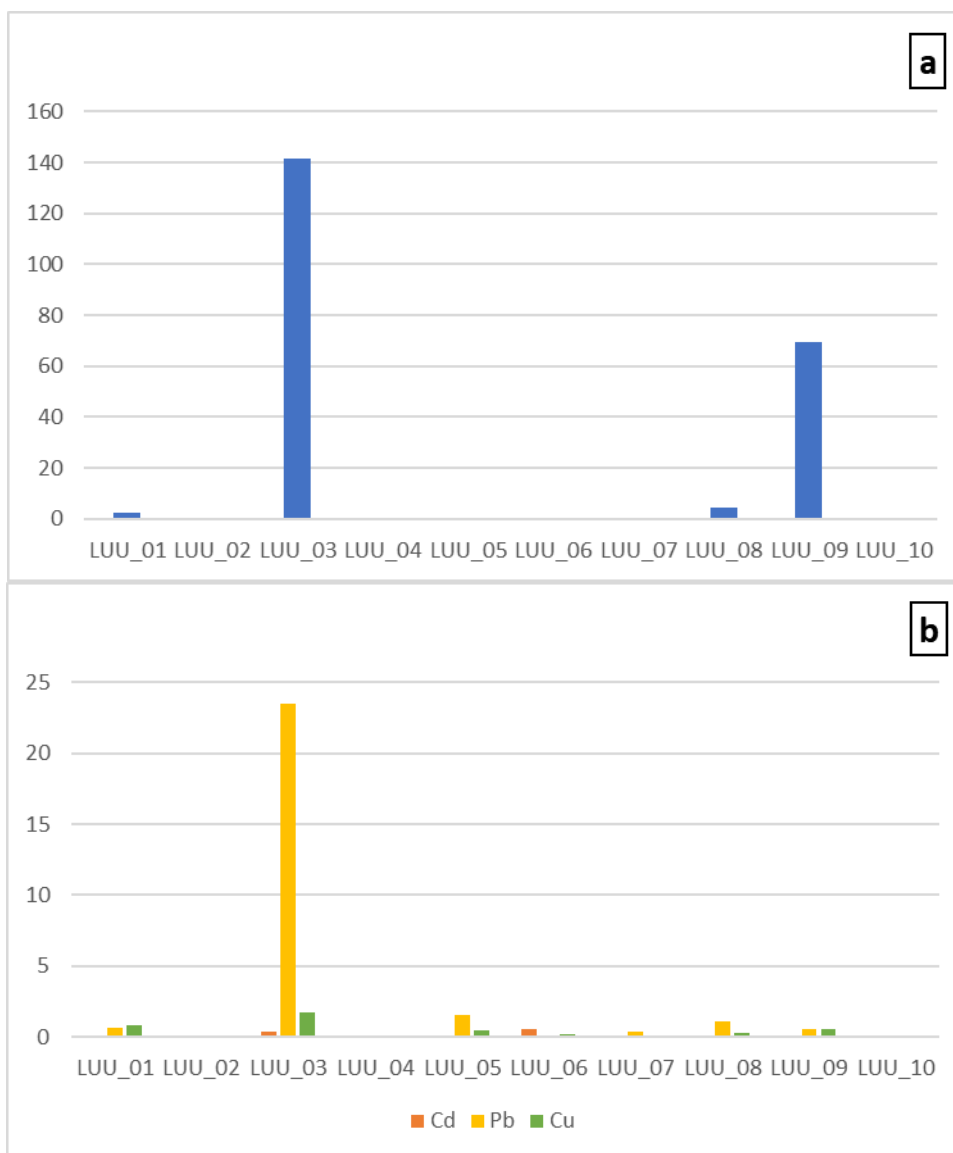


Slika 6.3-1: Maseni udjeli cinka (a) te kadmija, olova i bakra (b) ($\mu\text{g/g}$) na uzorcima plastike iz uvale Zace (LUZ označava „Lastovo uvala Zace“)

Što se tiče uzoraka prikupljenih na plaži Uska, i ovdje je cink najzatupljeniji metal (Slika 6.3-2). Najveći maseni udjeli cinka određeni su na uzorku polietilena niske gustoće LUU_03 ($141,493 \pm 12,947 \mu\text{g/g}$) te polistirena LUU_09 ($69,311 \pm 2,341 \mu\text{g/g}$). Najveći

maseni udjeli kadmija zabilježeni su na uzorcima polipropilena LUU_06 ($0,510 \pm 0,029$ $\mu\text{g/g}$) te polietilena niske gustoće LUU_03 ($0,350 \pm 0,144$ $\mu\text{g/g}$). Najveći maseni udjeli olova ($23,480 \pm 1,137$ $\mu\text{g/g}$) i bakra ($1,692 \pm 0,524$ $\mu\text{g/g}$) zabilježeni su na uzorku polietilena niske gustoće LUU_03.

Prosječni maseni udjeli pojedinih metala na uzorcima plastike iz uvale Uska iznose: 22,013 $\mu\text{g/g}$ (Zn), 0,088 $\mu\text{g/g}$ (Cd), 2,792 $\mu\text{g/g}$ (Pb), 0,420 $\mu\text{g/g}$ (Cu). Rasponi masenih udjela metala na uzorcima plastike iz uvale Uska iznose: 0,172-141,493 $\mu\text{g/g}$ (Zn), 0-0,51 $\mu\text{g/g}$ (Cd), 0,03-23,475 $\mu\text{g/g}$ (Pb), 0,034-1,692 $\mu\text{g/g}$ (Cu). Iznadprosječne vrijednosti zabilježene su za cink na uzorcima polietilena niske gustoće (LUU_03) i polistirena (LUU_09), za kadmij na uzorku polipropilena (LUU_06), te za olovo na uzorku polietilena niske gustoće (LUU_03).

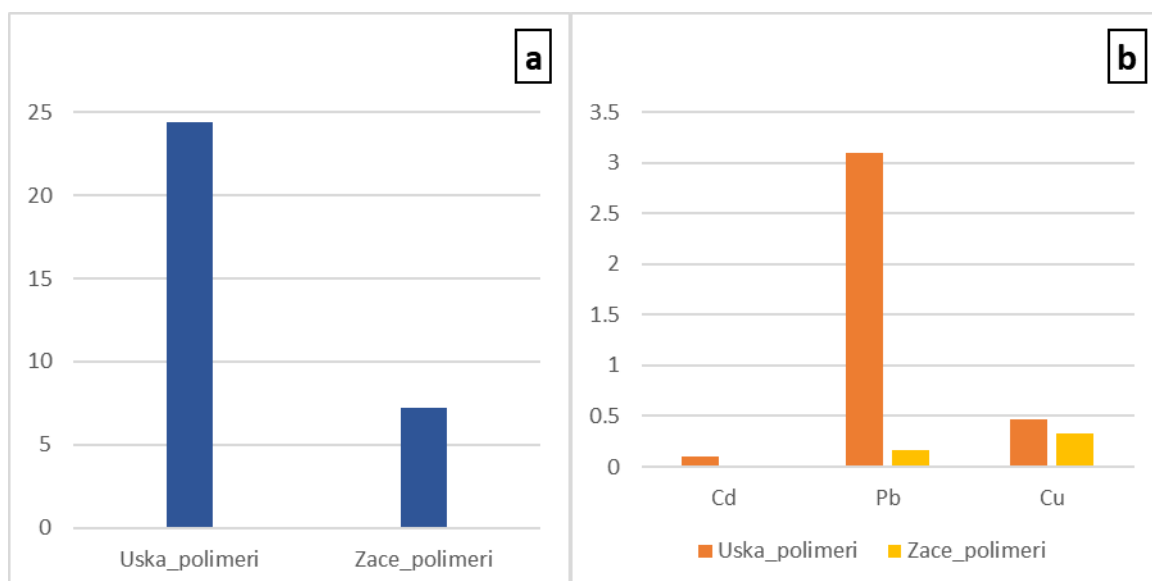


Slika 6.3-2: Maseni udjeli cinka (a) te kadmija, olova i bakra (b) ($\mu\text{g/g}$) na uzorcima plastike iz uvala Uska (LUU označava „Lastovo uvala Uska“)

Općenito je u svim uzorcima cink pokazao najveći afinitet vezanja na površinu plastike ($\bar{x} = 15,003 \mu\text{g/g}$), a kadmij najmanji ($\bar{x} = 0,049 \mu\text{g/g}$). Navedeni su rezultati u skladu s prethodno objavljenim radovima o opterećenosti plastike cinkom i kadmijem u Jadranskom moru (FAJKOVIĆ i sur., 2022; STANČEC, 2023). Maseni udjeli olova i bakra su slični, no olova ($\bar{x} = 1,547 \mu\text{g/g}$) ima nešto više u većini uzoraka u usporedbi s bakrom ($\bar{x} = 0,377 \mu\text{g/g}$). Stoga plastika pokazuje sljedeći uzorak vezanja metala u tragovima: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Sličan uzorak pokazuju i rezultati istraživanja metala u tragovima na uzorcima plastike iz uvala Mala Martinska i Stupica Mala (FAJKOVIĆ i sur., 2022) te na plaži Sakarun (STANČEC, 2023).

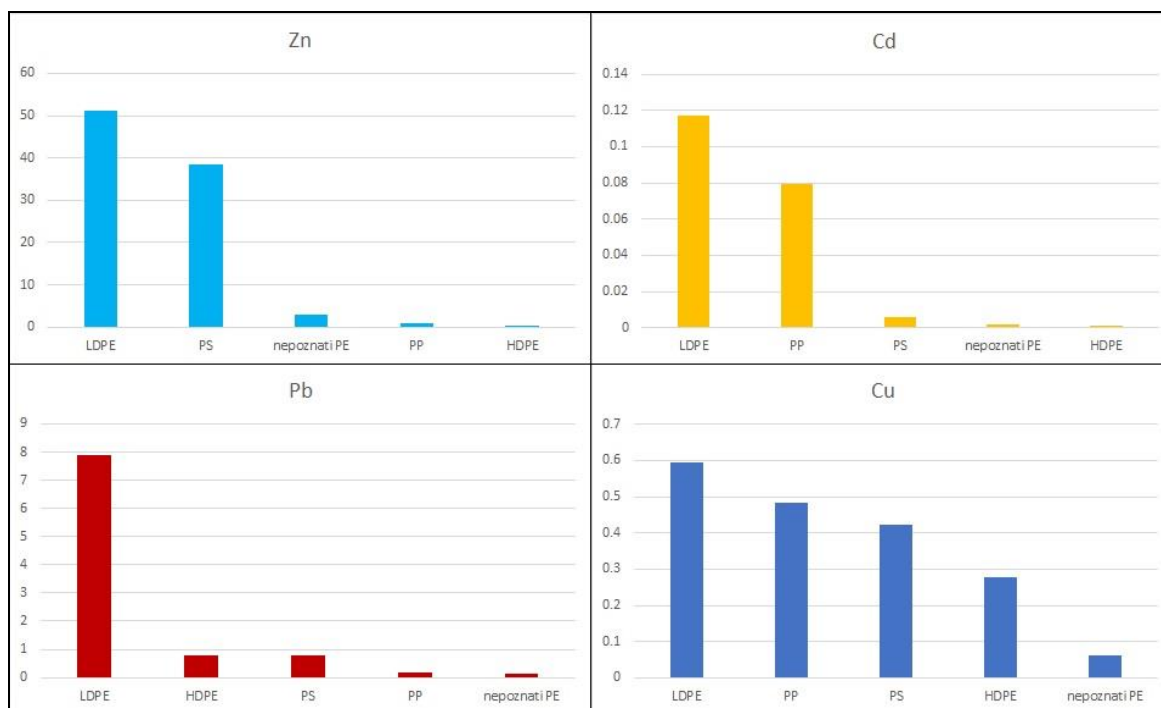
Iz usporedbe prosječnih masenih udjela (Slika 6.3-3) te raspona masenih udjela pojedinih metala vidljivo je kako su uzorci iz uvale Uska pokazali znatno veće opterećenje metalima u tragovima od uzoraka iz uvale Zace. Pretpostavlja se da je plaža u uvali Uska pod nešto većim turističkim pritiskom, odnosno posjećenija od strane turista i nautičara, ponajviše zbog činjenice da je sama plaža značajno veća ali i dostupnija od plaže u uvali Zace. Odnosno, kapacitet plaže u uvali Uska mnogostruko je veći, a više korisnika plaže znači i više potencijalnih izvora njenog onečišćenja. U prilog navedenom ide činjenica da se rezultati opterećenosti uzoraka plastike (raspon masenih udjela pojedinih metala) cinkom, kadmijem i olovom u uvali Uska mogu usporediti s rezultatima opterećenosti uzoraka plastike na plaži Mala Martinska, koja se nalazi blizu grada Šibenika te je pod velikim antropogenim utjecajem (FAJKOVIĆ i sur., 2022). Uz to, može se pretpostaviti da je zbog svojeg položaja uvala Uska pod većim utjecajem valova juga od uvale Zace, a sukladno tome i pod većim pritiskom donosa metalima kontaminirane plastike. Međutim, uspoređujući rezultate opterećenosti (srednja vrijednost masenih udjela i raspon masenih udjela pojedinih metala) s rezultatima dobivenima na Sakarunu (STANČEC, 2023), primjećuje se kako su uzorci plastike s Lastova znatno manje opterećeni metalima u tragovima od uzoraka sa plaže Sakarun. Prosječni maseni udjeli navedenih metala na uzorcima plastike ukazuju na 22 puta veće opterećenje cinkom, 7 puta veće opterećenje kadmijem, 2,6 puta veće opterećenje olovom te 5,5 puta veće opterećenje bakrom na uzorcima sa Sakaruna u usporedbi s uzorcima iz uvale Uska. Potencijalni razlog leži u činjenici da je plaža Sakarun mnogo poznatija i pristupačnija, a time i posjećenija od strane turista, posebice nautičara.

Povišene koncentracije metala u tragovima u morskom okolišu rezultat su ponajprije nautičkog turizma. Naime, brodovi su pasivni izvori metala u tragovima. Primjerice, brodske protuobraštajne boje u svojem sastavu često sadrže bakar i cink, a ponekad i olovo i kadmij. Nadalje, žrtvovane anode (cink-protektori), odnosno metalni cinčani komadi koji se stavljaju na dijelove brodova (primjerice u blizini broskog vijka) u svrhu zaštite podvodnih dijelova brodova (trupa, osovine, propelera) od galvanske korozije, glavni su izvor cinka u morskom okolišu. Na koncu, izvor olova u morskom okolišu može predstavljati kontroverzni olovni benzin, gorivo koje je zbog svojeg štetnog učinka na okoliš i zdravlje ljudi zabranjeno u EU i većini svijeta, no i dalje je moguća prisutnost olova u njemu. Budući da je otok Lastovo veliki magnet za nautičare, pretpostavlja se da je upravo nautički turizam značajan onečišćivač teškim metalima.



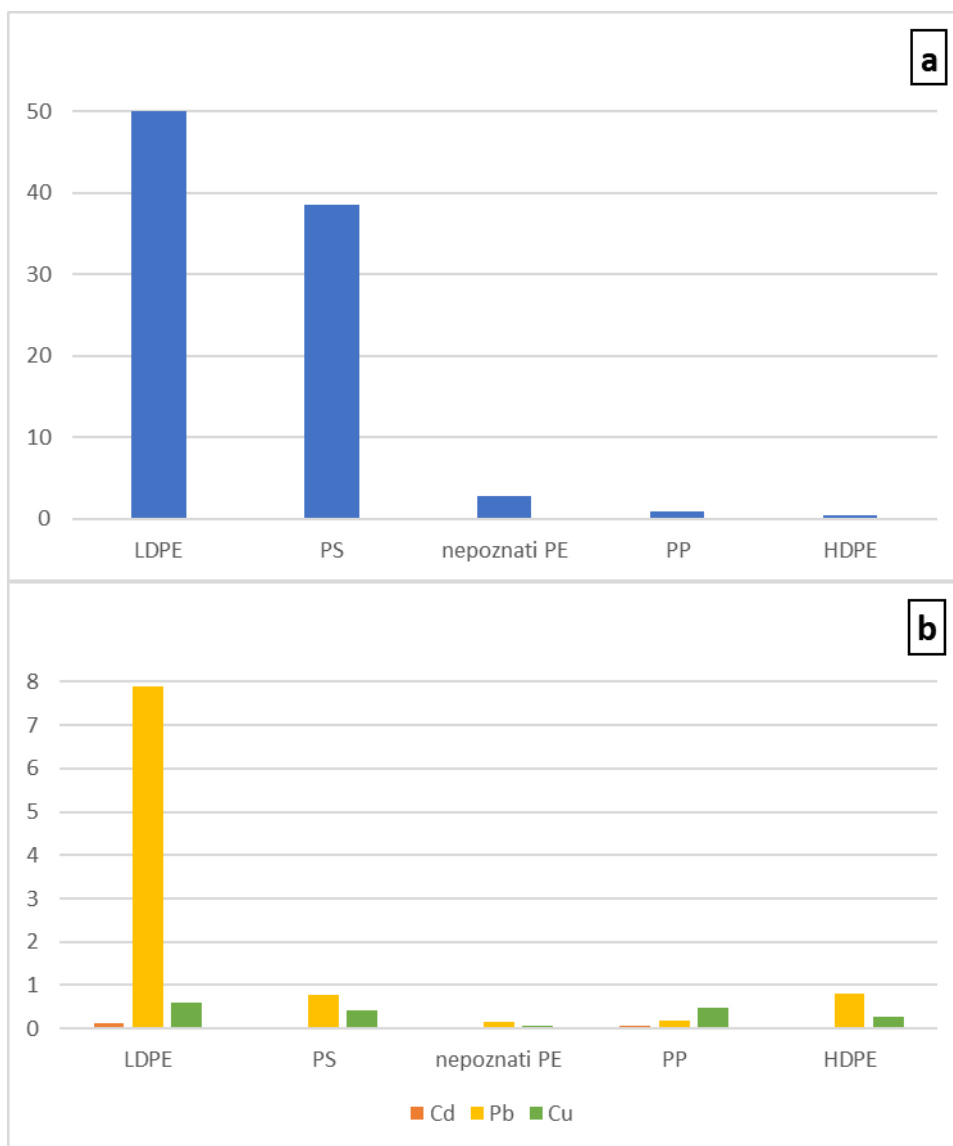
Slika 6.3-3: Usporedba prosječnih masenih udjela cinka (a) te kadmija, olova i bakra (b) ($\mu\text{g/g}$) na svim uzorcima plastike iz obje uvale

Što se tiče korelacija između metala u tragovima i identificiranih tipova polimera, najveći prosječni maseni udjeli cinka zabilježeni su na polietilenu niske gustoće ($51,034 \mu\text{g/g}$) i polistirenu ($38,548 \mu\text{g/g}$), dok su najveći prosječni maseni udjeli kadmija određeni na polietilenu niske gustoće ($0,117 \mu\text{g/g}$) i polipropilenu ($0,079 \mu\text{g/g}$). Najveći prosječni maseni udjeli olova određeni su na polietilenu niske gustoće ($7,891 \mu\text{g/g}$), a bakra na polietilenu niske gustoće ($0,594 \mu\text{g/g}$), polipropilenu ($0,482 \mu\text{g/g}$) te polistirenu ($0,424 \mu\text{g/g}$) (Slika 6.3-4).



Slika 6.3-4: Prosječni maseni udjeli pojedinih metala u tragovima ($\mu\text{g/g}$) na pojedinim tipovima polimera

Sukladno dobivenim rezultatima, polietilen niske gustoće nameće se kao polimer koji na svoju površinu veže najveće količine metala u tragovima (Slika 6.3-5), a pokazuje sljedeći uzorak vezanja metala: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Najveći prosječni maseni udjeli svih ispitivanih metala dobiveni su upravo na navedenom polimeru. Slijedi polistiren koji veže vrlo velike količine cinka te značajne količine olova i bakra ($\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$). U prilog tome da su LDPE i PS metalima najopterećeniji polimeri ide i činjenica da su iznadprosječne vrijednosti metala u tragovima zabilježene uglavnom na navedenim polimerima. Visoke količine kadmija i bakra veže polipropilen ($\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$). Konačno, polietilen visoke gustoće adsorbira najmanje količine metala u tragovima, uz iznimku olova kojeg veže otprilike koliko i polistiren ($\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$). Afinitet vezanja metala u tragovima s obzirom na srednje vrijednosti masenih udjela svih metala na pojedinom tipu polimera je: $\text{LDPE} > \text{PS} > \text{PP} > \text{HDPE}$.



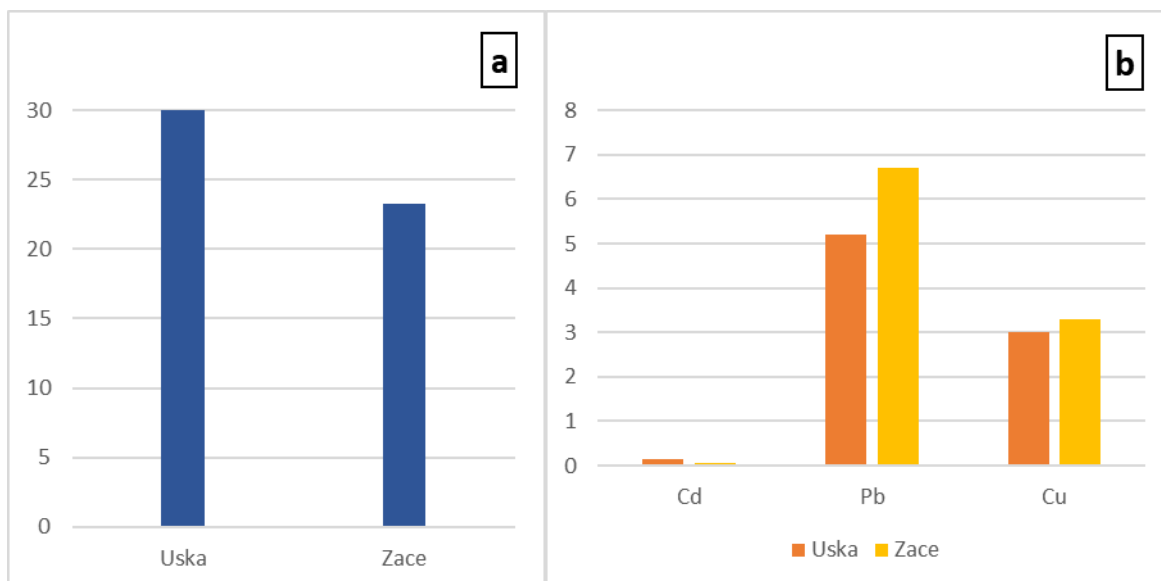
Slika 6.3-5: Prosječni maseni udjeli cinka (a) te kadmija, olova i bakra (b) ($\mu\text{g/g}$) na pojedinim tipovima polimera

6.3.2. Sediment

Rezultati mjerenja tragova metala u uzorcima sedimenata ukazuju na povišene vrijednosti masenih udjela cinka i kadmija u sedimentu iz uvale Uska te bakra i olova u sedimentu iz uvale Zace (Slika 6.3-6). Oba sedimenata pokazuju isti trend masenih udjela metala u tragovima kao i uzorci plastike: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Slični maseni udjeli metala i njihov trend zabilježeni su u sedimentu obalnog područja otoka Visa (LUŠIĆ, 2016).

Rezultati djelomično koreliraju s rezultatima dobivenima na uzorcima plastike. Naime, najveći maseni udjeli cinka (LUU_03 - $141,493 \mu\text{g/g}$ i LUU_09 - $69,311 \mu\text{g/g}$) i

kadmija (LUU_06 - 0,510 $\mu\text{g/g}$ i LUU_03 - 0,350 $\mu\text{g/g}$) dobiveni su upravo na uzorcima plastike iz uvale Uska. Međutim, iako je u sedimentu iz uvale Zace zabilježena veća vrijednost masenog udjela olova, najveći maseni udio navedenog metala zabilježen je na uzorku iz uvale Uska (LUU_03 – 23,475 $\mu\text{g/g}$). Što se tiče bakra, ovdje je ponovno vidljiva pozitivna korelacija između sedimenta i uzoraka plastike. Najveći maseni udio bakra zabilježen je na uzorku iz uvale Zace (LUZ_10 – 1,912 $\mu\text{g/g}$).



Slika 6.3-6: Maseni udjeli cinka (a) te kadmija, olova i bakra (b) ($\mu\text{g/g}$) u uzorcima sedimentata

Tablica 6.3-1 prikazuje dopuštene gornje granice masenih udjela metala u tragovima u morskom sedimentu prema Konvenciji o zaštiti morskog okoliša sjeveroistočnog Atlantika (OSPAR, 2009), ispod kojih rijetko dolazi do štetnih učinaka na biotu i ekosustav. Vrijednosti su utvrđene kao donji deseti percentil skupa podataka o masenim udjelima metala u sedimentima povezanim s negativnim učincima na biotu i ekosustav (STANČEC, 2023). Bitno je napomenuti kako konačni rezultati prezentirani u ovom radu predstavljaju ukupne metale u sedimentu, među koje se ubrajaju i metali koji se nalaze u kristalnim rešetkama minerala koji taj sediment grade te samim time nisu biološki raspoloživi živim organizmima, odnosno ne predstavljaju prijetnju morskim organizmima, hranidbenim lancima i ekosustavima. Međutim, iako su određivani ukupni metali, izmjereni maseni udjeli metala u uzorcima sedimentata iz obje uvale znatno su niži od

navedenih gornjih granica te se stoga ispitivani sedimenti ne smatraju onečišćenima metalima u tragovima, odnosno, ne očekuju se negativni utjecaji na žive organizme.

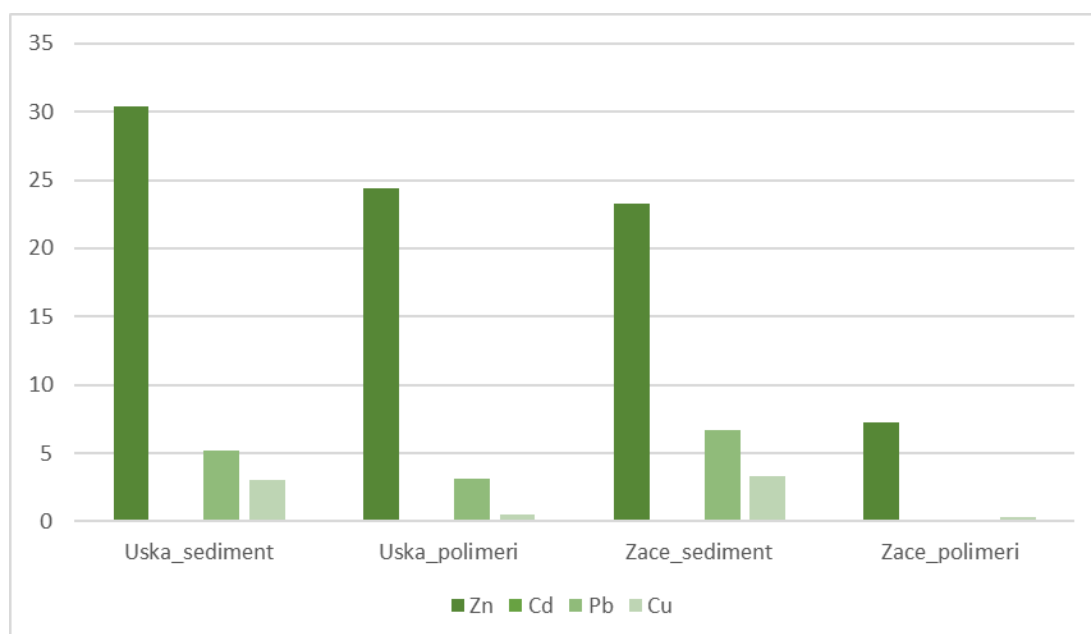
Tablica 6.3-1: Gornje granice masenih udjela metala u tragovima u morskom sedimentu ispod kojih rijetko dolazi do štetnih učinaka na biotu i ekosustav (OSPAR, 2009)

Metal	Maseni udio (µg/g)
Zn	150
Cd	1,2
Pb	46,7
Cu	34

Na zadovoljavajuće razine metala u tragovima utječe mineralni sastav navedenih sedimenata. Prema DOLENEC i sur. (1998), utvrđena je pozitivna korelacija između povišenih masenih udjela metala u tragovima i povišenog udjela minerala gline u sedimentu. Odnosno, najveće količine metala zabilježene su u sedimentima koji sadrže najveće udjele minerala gline. S druge strane, karbonatni minerali ne pokazuju korelacije s vrijednostima pojedinih metala u sedimentu (DOLENEC i sur., 1998). Prema rezultatima fazne analize i određivanja udjela karbonata, u mineralnom sastavu sedimenata iz uvala Uska i Zace dominiraju karbonatni minerali i kvarc. Navedeni minerali nisu povezani s povišenim vrijednostima metala, zbog čega ispitivani sedimenti ne sadrže značajno povišene masene udjele metala u tragovima. Iako je u sedimentu iz uvale Zace faznom analizom utvrđena prisutnost minerala gline, pretpostavlja se da se radi o niskim udjelima navedenih minerala koji stoga nisu značajno utjecali na vrijednosti metala u tom sedimentu. S navedenim se slažu i rezultati određivanja metala u uzorcima sedimenta sa plaže Sakarun (STANČEC, 2023), u čijem je sastavu određen visoki udio karbonatne komponente (>95%), te su stoga dobiveni maseni udjeli ukupnih metala u tragovima još niži nego u sedimentima ispitivanim u ovom radu.

Iz usporedbe masenih udjela ukupnih metala u uzorcima sedimenata i prosječnih masenih udjela metala na svim uzorcima plastike, vidljivo je kako su u sedimentu dobivene generalno veće vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u odnosu na uzorke plastike uzorkovane u istoj uvali (Slika 6.3-7). Isto su u svojem radu zaključili i MARŠIĆ-LUČIĆ i sur. (2018). Međutim, na Sakarunu su uzorci plastike pokazali znatno veće vrijednosti masenih udjela metala u usporedbi sa sedimentom (STANČEC, 2023). Razlog leži u

prethodno opisanom utjecaju mineralnog sastava sedimenta na količinu metala u tragovima (sakarunski sediment s visokim udjelom karbonata veže manje metala u tragovima), kao i mnogo većem onečišćenju metalima u tragovima na uzorcima plastike sa Sakaruna. Bitno je napomenuti kako usporedba plastike i sedimenata nije u potpunosti moguća budući da su u uzorcima sedimenata određivani ukupni metali, među koje se ubrajaju i metali koji se nalaze u kristalnim rešetkama minerala. No, budući da su maseni udjeli ukupnih metala u tragovima u uzorcima sedimenata znatno niži od dopuštenih gornjih granica prema OSPAR (2009), a uzorci plastike pokazali niže vrijednosti metala od uzoraka sedimenata, maseni udjeli metala u tragovima na uzorcima plastike u rangu su neonečišćenih sedimenata.



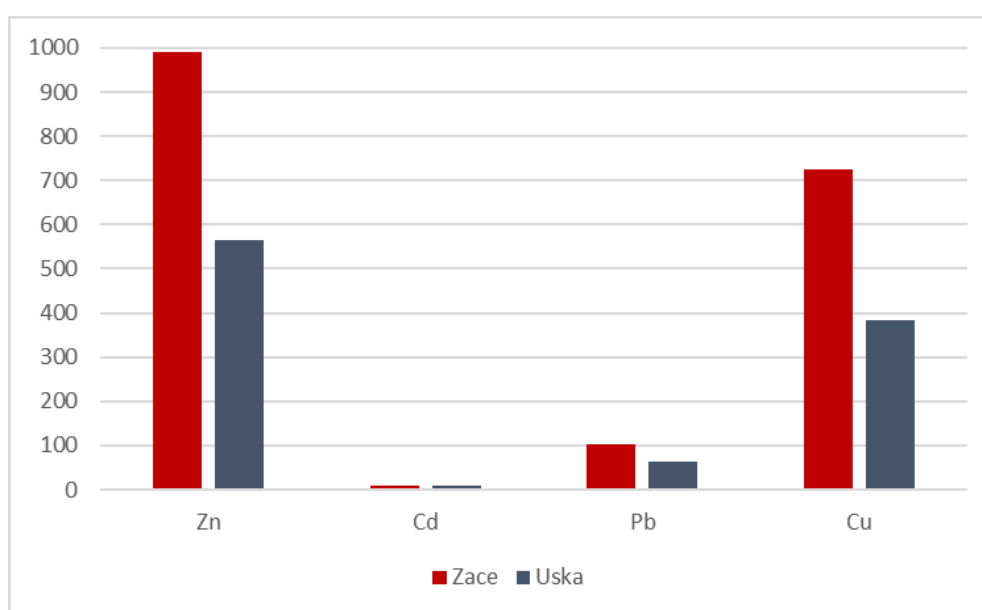
Slika 6.3-7: Usporedba masenih udjela ukupnih metala ($\mu\text{g/g}$) u uzorcima sedimenata i prosječnih masenih udjela metala ($\mu\text{g/g}$) na uzorcima plastike

6.3.3. Morska voda

Cink je u uzorcima morske vode iz obje uvale prisutan u najvećoj koncentraciji, nakon kojeg slijede bakar, olovo pa kadmij ($\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$) (Slika 6.3-8). Navedeni trend koncentracija metala u morskoj vodi djelomično se preklapa s trendom masenih udjela metala na plastici i u sedimentu ($\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$). Naime, cink je najzastupljeniji na plastici, u sedimentu i u morskoj vodi, dok je kadmij najmanje zastupljen. Međutim, na

plastici i u sedimentu su zabilježeni veći maseni udjeli olova od bakra, dok su u morskoj vodi koncentracije bakra više od koncentracije olova.

Isti trend koncentracija metala u tragovima zabilježen je i u morskoj vodi u uvalama Stupica Mala i Mala Martinska (FAJKOVIĆ i sur., 2022). Slične vrijednosti koncentracija metala u tragovima zabilježene su u morskoj vodi priobalne zone otoka Visa (LUŠIĆ, 2016). S druge strane, znatno više koncentracije bakra i kadmija, a posebice cinka zabilježene su u morskoj vodi u uvalama Stupica Mala i Mala Martinska, dok su koncentracije olova približno slične (FAJKOVIĆ i sur., 2022).



Slika 6.3-8: Koncentracija ukupnih metala (ng/L) u uzorcima morske vode

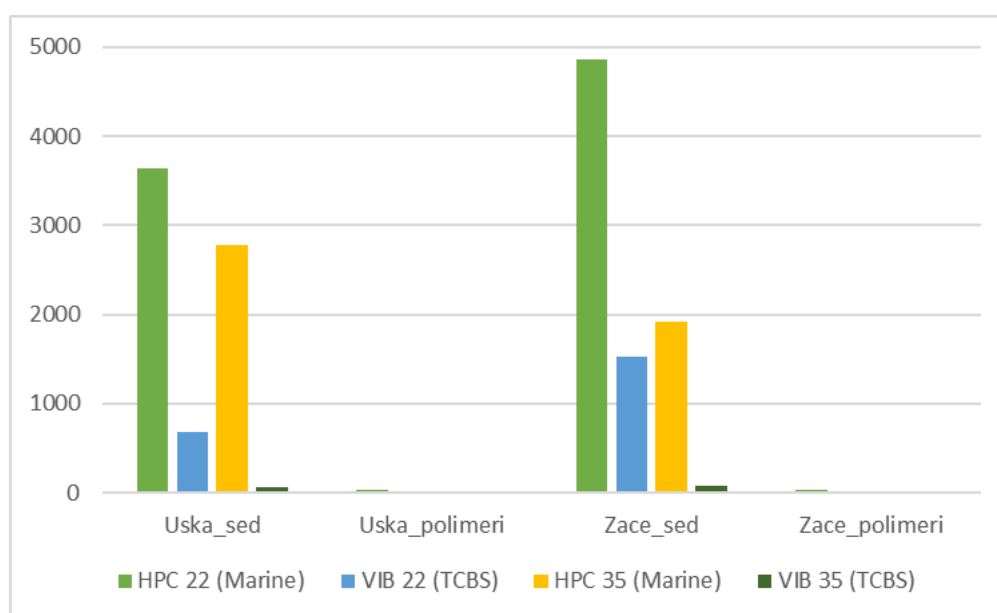
6.4. Mikrobiološka analiza

Mikrobiološka analiza uzoraka plastike i sedimenata uključivala je određivanje ukupnog broja morskih, heterotrofnih bakterija na Marine agaru te ukupnog broja bakterija roda *Vibrio* na TCBS agaru, a identifikacija bakterija provedena je pomoću MALDI TOF masene spektrometrije. Mikrobiološka analiza fekalnih indikatora u uzorcima sedimenata uključivala je određivanje ukupnog broja indikatora fekalnog onečišćenja koji uključuju ukupni broj koliforma i *Escherichia coli* te enterokoka. Analiza je provedena na uzorcima

plastike i sedimenata uzorkovanih na plažama Uska i Zace u pred-sezoni (lipanj 2021.) i post-sezoni (rujan 2021).

6.4.1. Pred-sezona

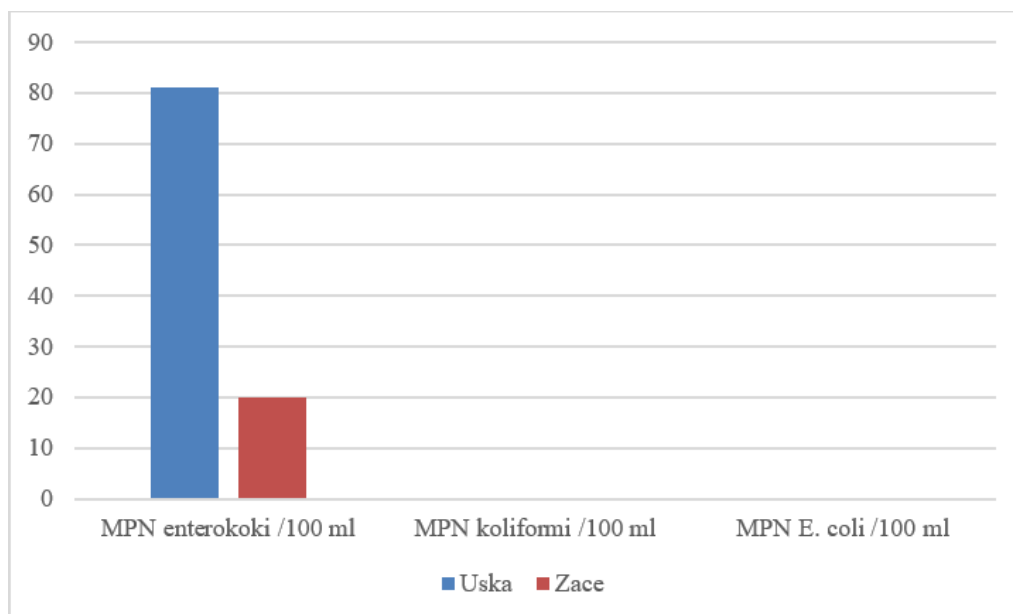
Uspoređujući rezultate ukupnog broja heterotrofnih (HPC 22°C) bakterija u uzorcima sedimenata i prosječnog ukupnog broja navedenih bakterija na 10 uzoraka plastike iz uvale Zace te 10 uzoraka plastike iz uvale Uska, može se zaključiti kako je u pred-sezoni sediment znatno opterećeniji bakterijama od uzoraka plastike (Slika 6.4-1). Ukupni broj HPC bakterija je u uzorcima sedimenata 100, odnosno 200 puta veći od prosječnog broja HPC bakterija na uzorcima plastike u uvali Uska, odnosno u uvali Zace. Što se tiče TCBS hranjivih podloga inkubiranih na 22°C, sediment je pokazao prisutnost bakterija roda *Vibrio*, dok uzorci plastike nisu. Hranjive podloge koje su u svrhu određivanja potencijalno patogenih bakterija inkubirane na 35°C potvrđuju prisutnost bakterija roda *Vibrio* u sedimentu.



Slika 6.4-1: Usporedba rezultata ukupnog broja (CFU) heterotrofnih i *Vibrio* bakterija na uzorcima sedimenata i prosječnog ukupnog broja navedenih bakterija na 10 uzoraka plastike (pred-sezona)

Na uzorcima plastike iz uvale Uska identificirane su 3 vrste heterotrofnih bakterija (HPC 22°C) roda *Bacillus*: *Bacillus hwajinpoensis*, *Bacillus altitudinis* te *Bacillus megaterium*, a na uzorcima iz uvale Zace 1 vrsta: *Exiguobacterium aurantiacum*. Navedene bakterije su vrlo niske virulencije te stoga nepatogene (FARRAR, 1963). Međutim, vrsta *Exiguobacterium aurantiacum* potencijalno je patogena za imunokompromitirane osobe (GUSMAN i sur., 2021), a navedena je identificirana i na uzorcima plastike u istraživanju u jugoistočnom Jadranu (Neretvanski kanal) (KAPETANOVIĆ i sur., 2023). U sedimentu iz uvale Uska identificirane su 3 vrste roda *Vibrio*. *Vibrio pomeroyi* čini 58% identificiranih vrsta, *Vibrio alginolyticus* 33%, a *Vibrio gigantis* 8%. Na uzorku sedimenta iz uvale Zace identificirane su 4 vrste roda *Vibrio*. *Vibrio alginolyticus* čini 43% identificiranih vrsta, *Vibrio pomeroyi* 29%, *Vibrio gigantis* 21% a *Vibrio fortis* 7%.

Rezultati mikrobiološke analize fekalnih indikatora ukazuju na prisutnost enterokoka u uzorcima sedimenata iz obje uvale, dok koliforma i *E.coli* nema ili ima jako malo (Slika 6.4-2). Enterokoki su indikatori fekalnih onečišćenja, a u morski su okoliš uneseni uglavnom ispuštanjem otpadnih i kanalizacijskih voda s kopna ili brodova. Broj enterokoka je u sedimentu iz uvale Uska 4 puta veći nego u sedimentu iz uvale Zace, a razlog je vjerovatno veća posjećenost uvale Uska od strane nautičara već u proljeće (prije uzorkovanja u lipnju), koji ispuštanjem brodskih otpadnih voda direktno u more mogu lokalno uzrokovati fekalno onečišćenje.



Slika 6.4-2: Najvjerojatniji broj (NVB) koliforma, *E. coli* i enterokoka u uzorcima sedimenata (pred-sezona)

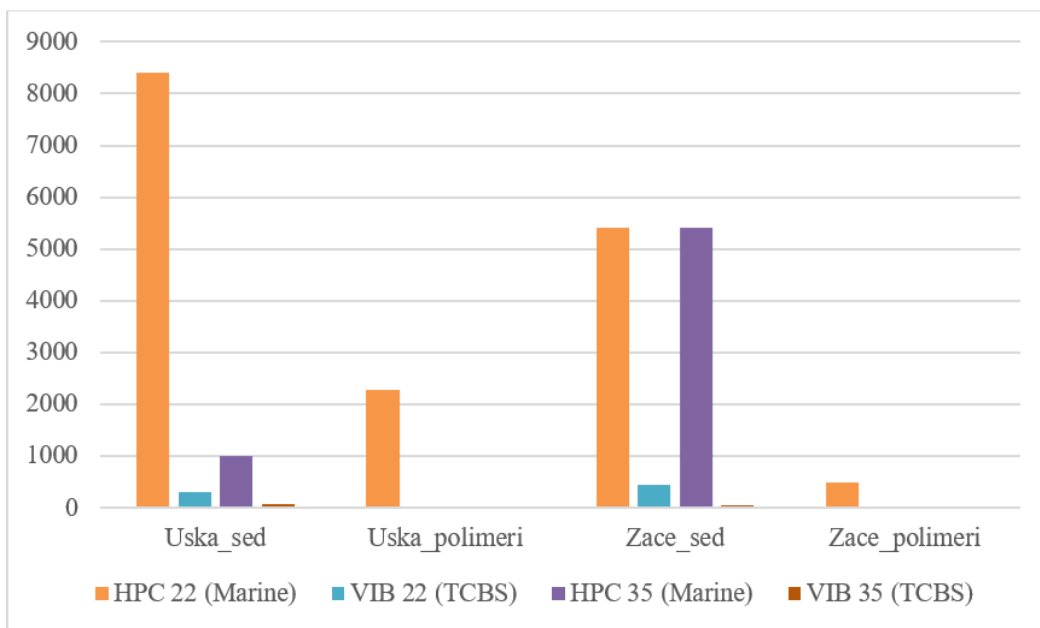
6.4.2. Post-sezona

Rezultati ukupnog broja heterotrofnih (HPC 22°C) bakterija na uzorcima sedimenata i plastike iz post-sezone nalažu isti zaključak kao i rezultati iz pred-sezone – sediment je znatno opterećeniji bakterijama od plastike (Slika 6.4-3). Ukupni broj HPC bakterija je u uzorcima sedimenata 3,7, odnosno 10,8 puta veći od prosječnog broja HPC bakterija na uzorcima plastike u uvali Uska, odnosno u uvali Zace. Navedeni su rezultati drugačiji od rezultata dobivenih u jugoistočnom Jadranu (Neretvanski kanal), gdje je zabilježena veća zastupljenost bakterija na uzorcima plastičnog otpada u odnosu na uzorke sedimenta (KAPETANOVIĆ i sur., 2023). Međutim, u rezultatima iz post-sezone se ipak vide znatno veća opterećenja bakterijama na uzorcima plastike u usporedbi s pred-sezonom. Prosječne vrijednosti HPC bakterija zabilježene na uzorcima plastike u post-sezoni veće su za 69, odnosno 21 puta u odnosu na prosječne vrijednosti zabilježene na uzorcima plastike u pred-sezoni u uvali Uska, odnosno u uvali Zace. Međutim, uspoređujući vrijednosti ukupnog broja HPC bakterija na uzorcima plastike s vrijednostima dobivenima u istraživanju na Sakarunu (STANČEC, 2023), primjećuju se znatno manja opterećenja HPC bakterijama i prije i poslije sezone na Lastovu. Razlog tome je vjerojatno veći turistički pritisak na uvalu i plažu Sakarun. Nadalje, osim na plastici, kvantitativno nepovoljniji rezultati mikrobiološkog opterećenja su u post-sezoni (veće vrijednosti CFU) zabilježeni i

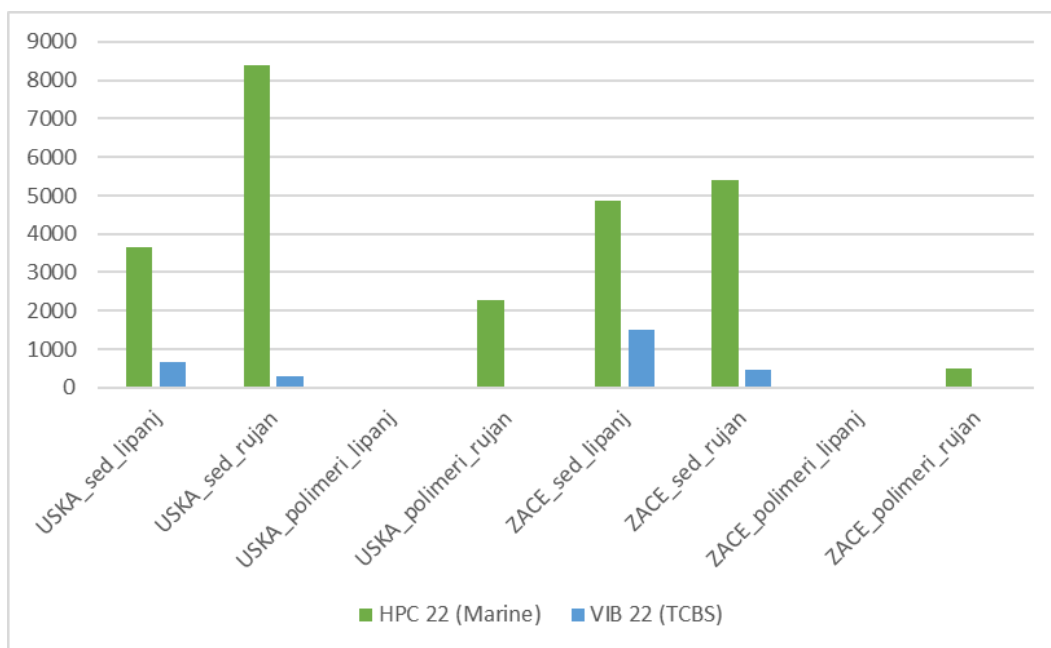
u sedimentu (Slika 6.4-4). Pretpostavka je kako je uzrok tome izražena turistička aktivnost na otoku, ali i općenito u regiji, te sukladno tome povećan unos organskog onečišćenja.

Nepovoljniji rezultati opterećenja sedimenta i plastike posebno su izraženi u uvali Uska. Pretpostavka je da je tijekom ljetne sezone uvala Uska pod većim turističkim pritiskom od uvale Zace, posebice od strane nautičara, koji ispuštanjem nepročišćenih otpadnih voda te balastnih voda direktno u more mogu do neke mjere uzrokovati organska onečišćenja, čime se povisuje broj heterotrofnih bakterija. Također, budući da je veća, uvalu Uska zasigurno posjećuje više korisnika plaže nego uvalu Zace, a svaki korisnik plaže je potencijalni izvor njenog onečišćenja.

Što se tiče TCBS hranjivih podloga inkubiranih na 22°C, sediment je pokazao prisutnost bakterija roda *Vibrio*. Hranjive podloge koje su u svrhu određivanja potencijalno patogenih bakterija inkubirane na 35°C potvrđuju prisutnost bakterija roda *Vibrio* u sedimentu. No, zanimljivo je kako je ukupan broj *Vibria* u sedimentu iz obje uvale niži nego u pred-sezoni. Naime, brojnost bakterija roda *Vibrio* varira sezonski, pri čemu su najveće vrijednosti zabilježene u toplijem dijelu godine (DŽAFIĆ i sur., 2021). Moguće je da je morska voda u lipnju bila toplija nego li u rujnu, a samim time i opterećenija *Vibrio* bakterijama. S druge strane, iako je prethodno dokazano da bakterijske zajednice na morskom plastičnom otpadu sadrže bakterije roda *Vibrio* (BOWLEY i sur., 2021), u ovom istraživanju uzorci plastike nisu prikazali prisutnost predmetnih bakterija. Bakterije roda *Vibrio* nisu pronađene ni na uzorcima plastike sa plaže Sakarun (STANČEC, 2023). Navedeno se objašnjava činjenicom da su brisevi uzorkovani na plastici prikupljenoj na plaži koja se mogla u kratko vrijeme posušiti na suncu i vjetru, a na takvima se *Vibrio* ne može identificirati. Naime, u istraživanju KAPETANOVIĆ i sur. (2023) *Vibrio* je pronađen u velikom broju na uzorcima plastičnog otpada, no plastični je otpad prikupljen direktno iz morske vode, a ne sa plaža kao u ovom istraživanju.



Slika 6.4-3: Usporedba rezultata ukupnog broja (CFU) heterotrofnih i Vibrio bakterija na uzorcima sedimenata i prosječnog ukupnog broja navedenih bakterija na 10 uzoraka plastike (post-sezona)



Slika 6.4-4: Usporedba rezultata mikrobiološke analize uzoraka sedimenata i plastike (CFU) iz pred-sezone (lipanj) i post-sezone (rujan)

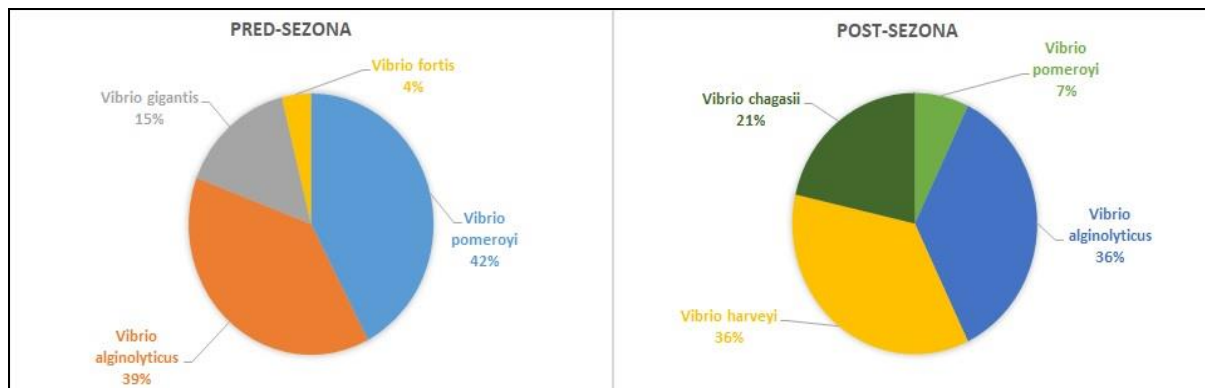
Na uzorcima plastike identificirane su 2 heterotrofne bakterije (HPC 22°C) roda *Bacillus*. Na uzorku plastike iz uvale Uska identificirana je vrsta *Bacillus infantis*, a na

uzorku iz uvale Zace vrsta *Bacillus algicola*, bakterija koja sudjeluje u razgradnji morskih algi (IVANOVA i sur., 2004). Pojavnost bakterija roda *Bacillus* na uzorcima plastike nije neuobičajena budući da neke od njih imaju sposobnost biorazgradnje plastike. U sedimentu iz uvale Uska identificirane su 3 vrste roda *Vibrio*, no samo na uzorcima inkubiranim na 22°C. *Vibrio harveyi* čini 43% identificiranih vrsta, kao i *Vibrio alginolyticus*, dok *Vibrio chagasii* čini 14% identificiranih uzoraka. U sedimentu iz uvale Zace identificirane su 4 vrste roda *Vibrio*, također samo na uzorcima inkubiranim na 22°C. Po 28,5% identificiranih uzoraka čine *Vibrio alginolyticus*, *Vibrio chagasii* i *Vibrio harveyi*, dok *Vibrio pomeroyi* čini preostalih 14,5% identificiranih vrsta.

Uspoređujući navedene rezultate s rezultatima iz pred-sezone, moguće je vidjeti razlike u identificiranim vrstama roda *Vibrio* u pred-sezoni i post-sezoni (Slika 6.4-5). U pred-sezoni dominiraju vrste *Vibrio pomeroyi* i *Vibrio alginolyticus*, a pojavljuju se i *Vibrio gigantis* te *Vibrio fortis*. S druge strane, u post-sezoni su najzastupljenije vrste *Vibrio alginolyticus* i *Vibrio harveyi*, a pojavljuju se i *Vibrio chagasii* i *Vibrio pomeroyi*. Visoka zastupljenost vrste *Vibrio alginolyticus* u skladu je s prethodno dobivenim rezultatima zastupljenosti bakterija roda *Vibrio* u Jadranskom moru (BARBIERI i sur., 1999; KAPETANOVIĆ i sur., 2013; KAPETANOVIĆ i sur., 2023). Općenito su rezultati prisutnosti *Vibrio* bakterija u sedimentu u skladu s prijašnjim istraživanjima budući da su vrste *Vibrio alginolyticus*, *Vibrio gigantis* te *Vibrio pomeroyi* prethodno često identificirane u uzorcima sedimenta u jugoistočnom Jadranu (KAPETANOVIĆ i sur., 2023).

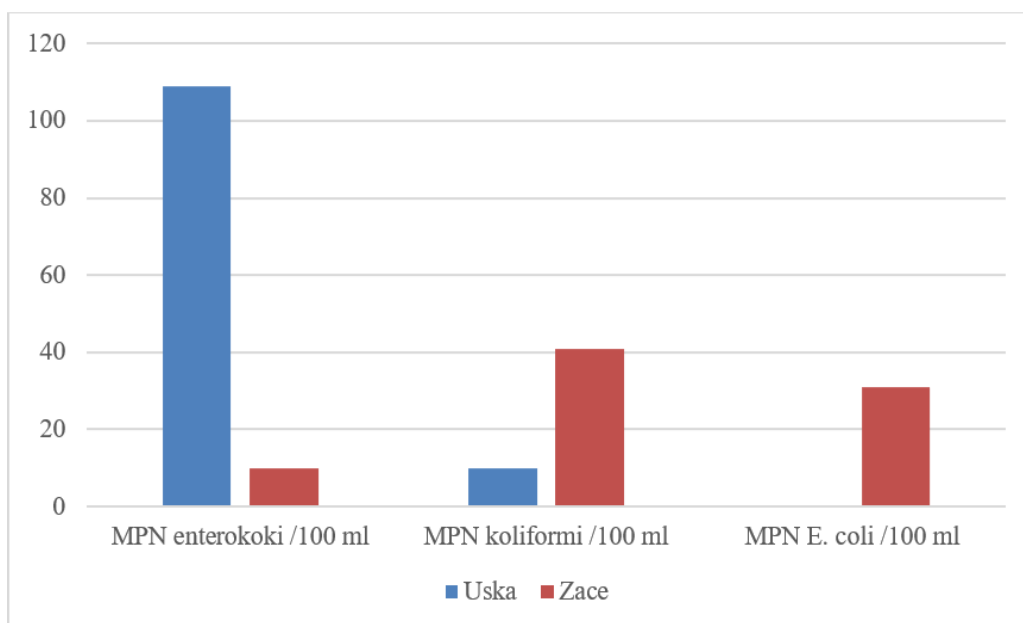
Od navedenih bakterija za čovjeka je značajna i potencijalno patogena vrsta *Vibrio alginolyticus* (EILER i sur., 2006), koja uzrokuje oportunističke infekcije poput infekcije uha (ZHOU i sur., 2021). Uz to, navedena je bakterija čest patogen riba, rakova i školjkaša, zbog čega uzrokuje ekonomskim gubitke u industriji akvakulture. Nadalje, *Vibrio harveyi* ozbiljan je bakterijski patogen morskih riba i beskralježnjaka, posebice u akvakulturi (ZHANG i sur., 2020), a prepoznat je i kao humani patogen [22]. Dakle, osim za zdravlje ljudi, navedene vrste mogu imati utjecaj i na gospodarstvo budući da uzrokuju bolesti (vibrioze) sa smrtnim ishodom u populacijama divljih i kultiviranih morskih riba (COLWELL i GRIMES, 1984). Bolesti riba uzrokovane navedenim bakterijama (vibrioze) jedan su od najznačajnijih uzroka ekonomskih gubitaka u europskom uzgoju brancina (VENDRAMIN i sur., 2016), možda i najznačajnije akvakulturne ribe u Hrvatskoj. Navedenom se temom bave i KAPETANOVIĆ i sur. (2019), koji u svojem istraživanju

proučavaju zdravstveno stanje brancina u uzgajalištima riba u istočnom Jadranu, a naglasak stavljaju na infekcije potencijalno patogenih vrsta *Vibrio alginolyticus*, *Vibrio parahaemolyticus* i *Vibrio pomeroyi*.



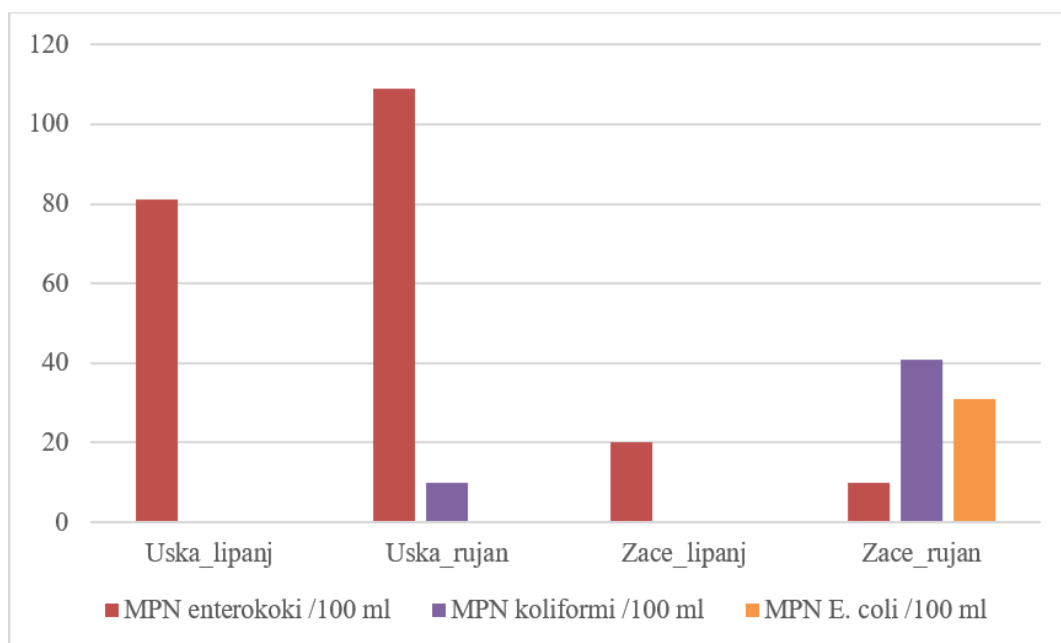
Slika 6.4-5: Usporedba rezultata identificiranih vrsta bakterija roda *Vibrio* u pred-sezoni (lipanj) i post-sezoni (rujan)

Rezultati mikrobiološke analize fekalnih indikatora ukazuju na prisutnost enterokoka i koliforma u uzorcima sedimenata iz obje uvale, dok je prisutnost *E.coli* zabilježena samo u sedimentu iz uvale Zace (Slika 6.4-6). Broj enterokoka je u sedimentu iz uvale Uska mnogostruko (11 x) veći nego u sedimentu iz uvale Zace. S druge strane, koliformi i *E. coli* mnogobrojniji su u uvali Zace. Međutim, navedeni su rezultati mnogostruko manji od rezultata dobivenih u svibnju 2021. u Neretvanskom kanalu (KAPETANOVIĆ i sur., 2023). U navedenom je istraživanju najveća zastupljenost koliforma u sedimentu iznosila 1467 NVB/100 mL (KAPETANOVIĆ i sur., 2023), što je 36 puta veća vrijednost od najveće vrijednosti za koliforme dobivene u ovom istraživanju (41 NVB/100 mL). S druge strane, u uzorcima sedimenta uzorkovanih 2021. godine u uvali Sakarun nisu zabilježeni indikatori fekalnog onečišćenja (STANČEC, 2023). Prema STANČEC (2023), moguće je da su niske vrijednosti fekalnih bakterija u sakarunskom sedimentu rezultat visokog udjela karbonatne komponente (>95% CaCO₃).



Slika 6.4-6 Najvjerojatniji broj (NVB) koliforma, *E. coli* i enterokoka u uzorcima sedimenata (post-sezona)

Kao i za opterećenje heterotrofnim bakterijama, tako je i za opterećenje fekalnim bakterijama moguće primijetiti kvantitativno nepovoljnije rezultate u post-sezoni (Slika 6.4-7). Enterokoki su zabilježeni u obje uvale u pred-sezoni i post-sezoni, uz značajno veće vrijednosti u post-sezoni u uvali Uska te nešto niže vrijednosti u uvali Zace. Koliformi su zabilježeni u obje uvale samo u post-sezoni, uz značajno veće vrijednosti u sedimentu iz uvale Zace. *Escherichia coli*, patogena koliformna bakterija koja uzrokuje infekcije mokraćnog i probavnog sustava, zastupljena je u sedimentu iz uvale Zace. Međutim, prema HUSSAIN i sur. (2007), enterokoki se smatraju pouzdanijim indikatorima fekalne kontaminacije budući da su pokazali veću stopu preživljavanja u stresnim uvjetima i manju varijabilnost od *E. coli*, zbog čega bolje odražavaju stvarno stanje fekalnog onečišćenja (HUSSAIN i sur., 2007). Budući da je u sedimentu iz uvale Uska određena značajno veća razina enterokoka, a uzimajući u obzir zaključke predložene u radu HUSSAIN i sur. (2007), navedeni se smatra opterećenijim fekalnim bakterijama od sedimenta iz uvale Zace. Dakle, rezultati fekalnog onečišćenja koreliraju s rezultatima organskog onečišćenja, a razlog je, pretpostavlja se, isti – veći turistički pritisak, posebice nautičkog turizma, u uvali Uska.



Slika 6.4-7: Usporedba rezultata mikrobiološke analize fekalnih indikatora (NVB) u uzorcima sedimenata iz pred-sezone (lipanj) i post-sezone (rujan)

Nepovoljniji rezultati indikatora fekalnog onečišćenja u post-sezoni direktan su rezultat intenzivne turističke sezone tijekom ljetnih mjeseci 2021. godine. Povišene vrijednosti fekalnih bakterija u moru povezane su sa ispuštanjem otpadnih i kanalizacijskih voda s kopna, ali i otpadnih voda (tzv. crna voda) koje ispuštaju brodovi direktno u more.

Tablica 6.4-1 prikazuje dozvoljene vrijednosti indikatora fekalnog onečišćenja za priobalne vode prema Direktivi 2006/7/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 15. veljače 2006. o upravljanju kvalitetom vode za kupanje [23]. Iako povišene u post-sezoni, vrijednosti opterećenja fekalnim bakterija u uzorcima sedimenata iz obje uvale u skladu su s vrijednostima koje bi morsku vodu definirale kao vodu izvrsne kvalitete te se stoga ne smatraju zabrinjavajućima.

Tablica 6.4-1: Dozvoljene vrijednosti indikatora fekalnog onečišćenja za priobalne i prijelazne vode prema Direktivi 2006/7/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 15. veljače 2006. o upravljanju kvalitetom vode za kupanje [23]

Parametar	Izvrсна kvaliteta	Dobra kvaliteta
Crijevni enterokoki	100 cfu/100 ml	200 cfu/100 ml
<i>Escherichia coli</i>	250 cfu/100 ml	500 cfu/100 ml

Što se tiče poveznica između tipova polimera i bakterija koje na njima rastu, za većinu rezultata nije moguće izdvojiti smislene pozitivne korelacije. Međutim, jedini polimer za koji je moguće izvesti određen zaključak je polistiren. Naime, jedino su na uzorcima polistirena uvijek narasle kolonije pojedinih heterotrofnih bakterija, što ni za jedan drugi tip polimera nije bio slučaj. Stoga se pretpostavlja kako je polistiren bakterijama najopterećeniji tip polimera.

Nemogućnost preciznih korelacija vrijedi i za usporedbu rezultata mikrobiološkog opterećenja s rezultatima opterećenja metalima u tragovima. Međutim, moguće je zapaziti određeni trend između navedenih rezultata. Naime, za većinu uzoraka plastike na kojima su određene značajnije količine heterotrofnih bakterija određeni su i povišeni maseni udjeli metala u tragovima. Isto tako, uzorci plastike na kojima nije određena prisutnost bakterija u većini slučajeva pokazuju niže masene udjele metala. Stoga generalno vrijedi zaključak da višu razinu mikrobiološkog opterećenja prati i veće opterećenje metalima u tragovima. Jedan od razloga koji podupire navedeno je činjenica da su bakterije same po sebi sposobne vezati velike količine različitih metala kao što su Cd i Cu (MULLEN i sur., 1989). Međutim, precizne korelacije i povezivanje rezultata između pojedinog metala i mikrobiološkog opterećenja nisu moguće, odnosno za njih je potreban puno veći broj uzoraka i provedenih analiza. Isto vrijedi i za uzorke sedimenta. Naime, uzorak sedimenta iz uvale Uska opterećeniji je heterotrofnim bakterijama od uzorka iz uvale Zace. Sukladno tome, navedeni je uzorak sedimenta pokazao znatno veće opterećenje cinkom i kadmijem, podjednako opterećenje bakrom te nešto manje opterećenje olovom od uzorka sedimenta iz uvale Zace.

7. Zaključci

Sediment na plaži u uvali Uska šljunkoviti je pijesak sa visokim udjelom karbonatnih minerala biogenog porijekla (80% CaCO_3), dok je sediment na plaži u uvali Zace pijesak u kojem je najzastupljeniji terigeni mineral kvarc, čiji je izvor polje pleistocenskog pijeska koje se nalazi u zaleđu uvale, nakon kojeg slijede karbonatni minerali (42% CaCO_3) vjerojatno morskog biogenog porijekla.

Najzastupljeniji tip plastike u obje uvale je PP (39%), nakon kojeg slijede PS (17%), LDPE (17%), PE nepoznate gustoće (16%), te HDPE (11%). Rezultati su u skladu s prethodno objavljenim radovima o zastupljenosti polimera u Jadranu, ali i s podacima o europskoj proizvodnji plastike. Otok Lastovo je, iako mali proizvođač plastičnog otpada, žrtva svojeg geografskog položaja te stoga izrazito opterećen plastičnim otpadom, koji na sebe može vezati druge ugroze poput metala u tragovima ili patogenih bakterija.

U sedimentu su zabilježene veće vrijednosti masenih udjela metala u tragovima u usporedbi s plastikom. Iako su u uzorcima sedimenata određivani ukupni metali, među koje se ubrajaju i metali koji se nalaze u kristalnim rešetkama minerala, izmjereni maseni udjeli su unutar dopuštenih granica te se stoga ne očekuju negativni utjecaji na biotu. Sukladno navedenom, maseni udjeli metala na plastici u rangu su neonečišćenih sedimenata. Primijećen je sljedeći trend masenih udjela metala na plastici i u sedimentu: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Navedeni trend masenih udjela djelomično se preklapa s trendom koncentracija metala u morskoj vodi ($\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$). Afinitet vezanja metala s obzirom na tip polimera je: $\text{LDPE} > \text{PS} > \text{PP} > \text{HDPE}$.

U post-sezoni ja zabilježeno znatno veće opterećenje heterotrofnim bakterijama i na plastici i u sedimentu. Navedeno je vjerojatno rezultat izuzetne turističke sezone na otoku i regiji, te sukladno tome povećanog unosa organskog onečišćenja. Međutim, sediment je puno opterećeniji bakterijama od plastike. Također, u post-sezoni su u sedimentu zabilježene i znatno veće vrijednosti indikatora fekalnog onečišćenja. Povišene vrijednosti fekalnih bakterija povezuju se s povećanim ispuštanjem otpadnih i kanalizacijskih voda. Iako povišene u post-sezoni, vrijednosti fekalnih bakterija u skladu su s vrijednostima koje bi morsku vodu definirale kao vodu izvrsne kvalitete te se stoga ne smatraju zabrinjavajućima.

Na plastici su identificirane nepatogene vrste bakterija roda *Bacillus* te potencijalno patogena vrsta *Exiguobacterium aurantiacum*. *Vibrio* je potvrđen u sedimentu prije i nakon sezone, dok na uzorcima plastike nije. Navedeno se objašnjava činjenicom da su brisevi uzorkovani na plastici prikupljenoj na plaži koja se mogla u kratko vrijeme posušiti na suncu i vjetru, a na takvima se *Vibrio* ne može identificirati. Stoga je u budućim istraživanjima potrebno uzorkovati plastiku direktno iz mora. U sedimentu je identificirano 6 vrsta roda *Vibrio*, među kojima su značajne *V. alginolyticus* i *V. harveyi*. Obje su vrste potencijalno opasne za čovjeka, ali i značajni patogeni morskih riba i beskralježnjaka, zbog čega uzrokuju ekonomske gubitke u industriji akvakulture.

Što se tiče poveznica između tipova polimera i bakterija, polistiren se smatra bakterijama najopterećenijim polimerom budući da su jedino na njemu uvijek narasle kolonije pojedinih HPC bakterija. Što se tiče korelacija između metala i bakterija, generalno vrijedi zaključak da višu razinu mikrobiološkog opterećenja prati i veće opterećenje metalima u tragovima.

Uspoređujući dvije uvale, primijećeno je uglavnom veće opterećenje metalima u uzorcima iz uvale Uska. Isto tako, u navedenoj su uvali zabilježeni i nepovoljniji rezultati HPC i fekalnih bakterija u post-sezoni. Plaža u uvali Uska je pod većim pritiskom turizma, posebice nautičkog, koji se smatra primarnim izvorom onečišćenja metalima (protuobraštajne boje, žrtvovane anode (cink-protektori)), ali i organskih i fekalnih onečišćenja kroz ispuštanje brodskih otpadnih voda. Također, budući da je većeg kapaciteta, plažu u uvali Uska posjećuje više korisnika, a svaki od njih je potencijalni izvor onečišćenja. Na koncu, uvala Uska je zbog svojeg položaja, oblika i orijentacije pod većim utjecajem valova juga koji mogu donijeti metalima i bakterijama kontaminiranu plastiku.

U ovom je diplomskom radu na primjeru dviju plaža na otoku Lastovu skrenuta pažnja na prijetnje koje sediment i (nažalost) plastični otpad kao neizbježne komponente morskog okoliša nose sa sobom. Plastični otpad i sediment nedvojbeno su mediji transporta metala u tragovima te patogenih bakterija, što ih čini prijetnjom za žive organizme i morske ekosustave, a na koncu i za čovjeka. Primjetan je značajan utjecaj turizma na morski okoliš otoka Lastova. Budući da ga navedeni okoliš „hrani“, potrebna su daljnja istraživanja o međudjelovanju navedenih komponenata i turizma u svrhu smanjenja njegovog utjecaja.

8. 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, 505-513.
- BANAK, A., PIKELJ, K., LUŽAR-OBERITER, B., KORDIĆ, B. (2021): The Sedimentary record of Pleistocene aeolian–alluvial deposits on Vrgada Island (eastern Adriatic coast, Croatia). *Geologia Croatica*, 74(2), 127-137.
- BARBIERI, E., FALZANO, L., FIORENTINI, C., PIANETTI, A., BAFFONE, W., FABBRI, A., MATARRESE, P., DONELLI, G. (1999): Occurrence, diversity, and pathogenicity of halophilic *Vibrio* spp. and non-O1 *Vibrio cholerae* from estuarine waters along the Italian Adriatic coast. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(6), 2748-2753.
- 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.
- BOWLEY, J., BAKER-AUSTIN, C., PORTER, A., HARTNELL, R., LEWIS, C. (2021): Oceanic hitchhikers—assessing pathogen risks from marine microplastic. *Trends in microbiology*, 29(2), 107-116.
- BRANICA, M. (1999): Tragovi metala u prirodnim vodama. *Zbornik radova*, 2, 43-52.
- BULJAN, R., MARKOVIĆ, T., ZELENKA, M. (2006): Vodonosnik zapadnog dijela Prgovog polja na otoku Lastovu. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 18(1), 15-27.
- COLWELL, R. R., GRIMES, D. J. (1984): *Vibrio* diseases of marine fish populations. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 37(1), 265-287.
- CÓZAR, A., SANZ-MARTÍN, M., MARTÍ, E., GONZÁLEZ-GORDILLO, J.I., UBEDA, B., GÁLVEZ, J.Á., IRIGOIEN, X., DUARTE, C.M. (2015): Plastic accumulation in the Mediterranean Sea. *PLoS One* 10 (4), 0121762.
- CUCULIĆ, V., BRANICA, M. (2002): Voltometrija s katodnim otapanjem-elektrokemijska metoda određivanja tragova metala u vodenim sustavima. *Kem. Ind*, 51(5), 213-220.
- CUCULIĆ, V., CUKROV, N., KWOKAL, Ž., STRMEČKI, S., PLAVŠIĆ, M. (2018): Assessing trace metal contamination and organic matter in the brackish lakes as the major source of potable water. *Environmental geochemistry and health*, 40, 489-503.

- CUCULIĆ, V., FAJKOVIĆ, H., KWOKAL, Ž., MATEKALO, R. (2021): Trace metals load on beached microplastics in the anthropogenically influenced estuarine environment-Croatian middle Adriatic. In EGU General Assembly Conference Abstracts (pp. EGU21-1171).
- CUKROV, N., KWOKAL, Ž. (2009): Utjecaj nautičkog turizma na Jadransko more i obalu–Institut Ruđer Bošković, 2. Adriatic Boat Show, Šibenik, Croatia.
- ČAČIĆ, V. (2022): Opterećenje rijeke Save plastikom. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 49 str.
- DOLENEC, T., FAGANELI, J., 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.
- DRAGUN, Z., KAPETANOVIĆ, D., RASPOR, B., TESKEREDŽIĆ, E. (2011): Water quality of medium size watercourse under baseflow conditions: the case study of river Sutla in Croatia. *Ambio*, 40, 391-407.
- DUPLANČIĆ LEDER, T., UJEVIĆ, T., ČALA, M. (2004): Duljine obalne crte i površine otoka na hrvatskom dijelu Jadranskog mora određene sa topografskih karata mjerila. *Geoadria*, 9(1), 5-32.
- DURN, G., OTTNER, F., SLOVENEK, D. (1999): Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. *Geoderma*, 91(1-2), 125-150.
- DŽAFIĆ, N., KVRGIĆ, K., KOZAČINSKI, L., HUMSKI, A. (2021): Halofilni vibriji u školjkašima kao potencijalno patogeni uzročnici zoonoza u ljudi. *Veterinarska stanica*, 52(6).
- EILER, A., JOHANSSON, M., BERTILSSON, S. (2006): Environmental influences on *Vibrio* populations in northern temperate and boreal coastal waters (Baltic and Skagerrak Seas). *Applied and environmental microbiology*, 72(9), 6004-6011.
- ELMER, P. (2005): FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). Technical note, 27(11).
- ERCEG, M., TUTMAN, P., VAREZIĆ, D. B., BOBANOVIĆ, A. (2020): Karakterizacija mikroplastike u sedimentu plaže Prapratno. *Kemija u Industriji*, 69.
- 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.
- FARNLEITNER, A. H., HOCKE, L., BEIWL, C., KAVKA, G. C., ZECHMEISTER, T., KIRSCHNER, A. K. T., MACH, R. L. (2001): Rapid enzymatic detection of *Escherichia coli* contamination in polluted river water. *Letters in Applied Microbiology*, 33(3), 246-250.
- FARRAR JR, W. E. (1963): Serious infections due to "non-pathogenic" organisms of the genus *Bacillus*: Review of their status as pathogens. *The American journal of medicine*, 34(1), 134-141.
- FOLK, R.L. (1954): The Distinction between Grain Size and Mineral Composition in Sedimentary-Rock Nomenclature. *The Journal of Geology*, 62, 344-359.
- GUSMAN, V. P., MEDIĆ, D. D., TRUDIĆ, A. D., BANOVIĆ, P. Z., NIKOLIĆ, N. M. (2021): First Isolation of *Exiguobacterium aurantiacum* in Serbia. *Polish Journal of Microbiology*, 70(3), 405-407.
- GÜNZLER, H., GREMLICH, H. U. (2006): Uvod u infracrvenu spektroskopiju. Školska knjiga.
- HIDALGO-RUZ, V., GUTOW, L., THOMPSON, R. C., THIEL, M. (2012): Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental science & technology*, 46(6), 3060-3075.
- HOLMES, L. A., TURNER, A., THOMPSON, R. C. (2014): Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Marine Chemistry*, 167, 25-32.
- HUSSAIN, M., RASOOL, S. A., KHAN, M. T., WAJID, A. (2007): Enterococci vs coliforms as a possible fecal contamination indicator: baseline data for Karachi. *Pak J Pharm Sci*, 20(2), 107-11.
- 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.
- JUNG, M. R., HORGEN, F. D., ORSKI, S. V., RODRIGUEZ, V., BEERS, K. L., BALAZS, G. H., JONES, T. T., WORK, T. M., BRIGNAC, K. C., ROYER, S., HYRENBACH, K. D., JENSEN, B. A., LYNCH, J. M. (2018): Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine pollution bulletin*, 127, 704-716.

- 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 quality and health status of farmed European seabass (*Dicentrarchus labrax*) in Eastern Adriatic Sea (Montenegro and Croatia).
- KAPETANOVIĆ, D., VARDIĆ SMRZLIĆ, I., KAZAZIĆ, S., OMANOVIĆ, D., CUKROV, N., CINDRIĆ, A. M., RAPLJENOVIĆ, A., PERIĆ, L., ORLIĆ, K., MIJOŠEK, T., REDŽOVIĆ, Z., GAVRILOVIĆ, A., RADOČAJ, T., MARIJIĆ, V. F. (2023): A preliminary study of the cultivable microbiota on the plastic litter collected by commercial fishing trawlers in the south-eastern Adriatic Sea, with emphasis on *Vibrio* isolates and their antibiotic resistance. *Marine Pollution Bulletin*, 187, 114592.
- KAPETANOVIĆ, D., VARDIĆ SMRZLIĆ, I., VALIĆ, D., TESKEREDŽIĆ, Z., TESKEREDŽIĆ, E. (2010): Utjecaji tova tuna na okoliš u Jadranskom moru. *Krmiva: Časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme*, 52(4), 201-209.
- KAPETANOVIĆ, D., VARDIĆ SMRZLIĆ, I., VALIĆ, D., TESKEREDŽIĆ, E. (2013): Occurrence, characterization and antimicrobial susceptibility of *Vibrio alginolyticus* in the Eastern Adriatic Sea. *Marine pollution bulletin*, 75(1-2), 46-52.
- KAVKA, G. G., POETSCH, E. (2002): Microbiology–In: Technical Report of the International Commission for the Protection of the Danube River, Eds. Peter Literathy, Veronika Koller Kreimal, Igor Liska, 138-150.
- KOROLIJA, B., BOROVIĆ, I. (1975): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Lastovo i Palagruža L33–46 i 57. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb, (1967–1968); Savezni geološki institut, Beograd.
- KOROLIJA, B., BOROVIĆ, I., GRIMANI, I., MARINČIĆ, S., JAGAČIĆ, N., MAGAŠ, N., MILANOVIĆ, M. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za listove Lastovo K33–46, Korčula K33–47, Palagruža K33–57. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1968); Savezni geološki institut, Beograd, 53 str.
- KOVAČIĆ, M., PAVELIĆ, D., VLAHOVIĆ, I., MARKOVIĆ, F., WACHA, L., KAMPIĆ, Š., RONČEVIĆ, S., DREMPETIĆ, D. (2018): Pleistocene alluvial and aeolian deposits with tephra on the island of Lopud (eastern mid-Adriatic, Croatia): Provenance, wind regime, and climate controls. *Quaternary International*, 494, 92-104.

- KRSTULOVIĆ, N., ŠOLIĆ, M. (1997): Mikrobiološko zagađenje mora. Hrvatska vodoprivreda, 6, 31-35.
- KWOKAL, Ž., CUCULIĆ, V. (2016): Pre-production plastic pellets as a transport medium of mercury along the eastern Adriatic coast (Croatia). CIESM The Mediterranean Science Commission, Monaco, 221-221.
- KWOKAL, Ž., ŠTEFANOVIĆ, B. (2010): Plutajući otpad bez granica – prijetnja mljetskim uvalama. Zbornik radova simpozija Dani Branimira Gušića: Nove spoznaje iz prirodoslovlja otoka Mljeta. Nacionalni park Mljet, Hrvatsko ekološko društvo, Hrvatsko geografsko društvo, Institut za more i priobalje. Str 349-362.
- LAIST, D. W. (1997): Impacts of marine debris: entanglement of marine life in marine debris including a comprehensive list of species with entanglement and ingestion records. In Marine debris: sources, impacts, and solutions (pp. 99-139). New York, NY: Springer New York.
- LUDWIG, W., DUMONT, E., MEYBECK, M., HEUSSNER, S. (2009): River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades?. Progress in oceanography, 80(3-4), 199-217.
- LUŠIĆ, J. (2016): Akumulacija elemenata u tragovima u morskim cvjetnicama u hrvatskom dijelu Jadrana. Disertacija, Sveučilište u Splitu, 328 str.
- MADERIĆ, S. (2016): FT-IR analiza polimernih materijala. Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 63 str.
- MALENICA, D. (2016): Analiza realnih uzoraka vode ionskom kromatografijom. Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 51 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(3), 502.
- MARIĆ, M. (2021): Karakterizacija mikroplastike iz sedimenata plaže Zaglav na otoku Visu. Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 92 str.

- MARŠIĆ-LUČIĆ, J., LUŠIĆ, J., TUTMAN, P., VAREZIĆ, D. B., 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.
- MATEKALO, R. (2021): Koncentracije metala u tragovima u morskoj vodi i na mikroplastici u sedimentu plaže Mala Martinska kod Šibenika. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 78 str.
- MENG, J., ZHANG, Q., ZHENG, Y., HE, G., SHI, H. (2021): Plastic waste as the potential carriers of pathogens. *Current Opinion in Food Science*, 41, 224-230.
- MEZZETTI, A., LEIBL, W. (2017): Time-resolved infrared spectroscopy in the study of photosynthetic systems. *Photosynthesis Research*, 131, 121-144.
- MOČINIĆ, S., ZUBIN FERRI, T. (2014): FT-IR spektroskopska analiza prapovijesne keramike iz Osora. *Histria archaeologica: Časopis Arheološkog muzeja Istre*, 44(44), 5-30.
- MULLEN, M. D., WOLF, D. C., FERRIS, F. G., BEVERIDGE, T. J., FLEMMING, C. A., BAILEY, G. (1989): Bacterial sorption of heavy metals. *Applied and environmental microbiology*, 55(12), 3143-3149.
- ORLIĆ, M., GACIC, M., LAVIOLETTE, P. E. (1992): The currents and circulation of the Adriatic Sea. *Oceanologica acta*, 15(2), 109-124.
- OSPAR COMMISSION. (2009): Background document on CEMP assessment criteria for QSR 2010. Monitoring and assessment series, (461), 2009.
- PALATINUS, A., VIRŠEK, M. K., ROBIČ, U., GREGO, M., BAJT, O., ŠILJIĆ, J., SUARIA, G., LIUBARTSEVA, S., COPPINI, G., PETERLIN, M. (2019): Marine litter in the Croatian part of the middle Adriatic Sea: Simultaneous assessment of floating and seabed macro and micro litter abundance and composition. *Marine pollution bulletin*, 139, 427-439.
- PALIAGA, P., KORLEVIĆ, M., IVANČIĆ, I., NAJDEK, M. (2017): Limited influence of primary treated sewage waters on bacterial abundance, production and community composition in coastal seawaters. *Marine environmental research*, 131, 215-226.
- 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, 786-790.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. A. (2014): Introduction to spectroscopy. Cengage learning.

- 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.
- PRUZZO, C., HUQ, A., COLWELL, R. R., DONELLI, G. (2005): Pathogenic *Vibrio* species in the marine and estuarine environment. *Oceans and health: pathogens in the marine environment*, 217-252.
- QUILLIAM, R.S., JAMIESON, J., OLIVER, D.M. (2014): Seaweeds and plastic debris can influence the survival of faecal indicator organisms in beach environments. *Mar. Pollut. Bull.* 84 (1–2), 201–207.
- RADIX, P., LÉONARD, M., PAPANTONIOU, C., ROMAN, G., SAOUTER, E., GALLOTTI-SCHMITT, S., THIÉBAUD, H., VASSEUR, P. (2000): Comparison of four chronic toxicity tests using algae, bacteria, and invertebrates assessed with sixteen chemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47(2), 186-194.
- ROCHMAN, C.M. (2013): Plastics and priority pollutants: a multiple stressor in aquatic habitats. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2439–2440.
- SADIQ, M. (1992): *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker, New York, NY.
- STANČEC, V. (2023): Opterećenje plastike i sedimenta bakterijama i metalima u tragovima na plaži Sakarun (Dugi Otok). Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 69 str.
- 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. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(10), 833-840.
- ŠKORIĆ, I. (2016): Molekulska spektroskopija. Nastavni tekst, Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Nastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf (pristupljeno 10. kolovoza 2023.)
- TAKEMURA, A. F., CHIEN, D. M., POLZ, M. F. (2014): Associations and dynamics of *Vibrionaceae* in the environment, from the genus to the population level. *Frontiers in microbiology*, 5, 38.
- THOMPSON, F. L., IIDA, T., SWINGS, J. (2004): Biodiversity of vibrios. *Microbiology and molecular biology reviews*, 68(3), 403-431.
- VEIGA, J. M., VLACHOGIANNI, T., PAHL, S., THOMPSON, R. C., KOPKE, K., DOYLE, T. K., HARTLEY, B. L., MAES, T., ORTHODOXOU, D. L., LOIZIDOU,

- X. I., ALAMPEI, I. (2016): Enhancing public awareness and promoting co-responsibility for marine litter in Europe: The challenge of MARLISCO. *Marine pollution bulletin*, 102(2), 309-315.
- VENDRAMIN, N., ZRNCIC, S., PADRÓS, F., ORAIC, D., LE BRETON, A., ZARZA, C., OLESEN, N. J. (2016): Fish health in Mediterranean Aquaculture, past mistakes and future challenges. *Bulletin of the European Association of Fish Pathologists*, 36(1), 38-45.
- VEZZULLI, L., PEZZATI, E., MORENO, M., FABIANO, M., PANE, L., PRUZZO, C., VIBRIOSEA CONSORTIUM. (2009): Benthic ecology of *Vibrio* spp. and pathogenic *Vibrio* species in a coastal Mediterranean environment (La Spezia Gulf, Italy). *Microbial ecology*, 58, 808-818.
- VLACHOGIANNI, T., FORTIBUONI, T., RONCHI, F., ZERI, C., MAZZIOTTI, C., TUTMAN, P., DUBRAVKA BOJANIĆ VAREZIĆ, D., PALATINUS, A, TRDAN, Š., PETERLIN, M., MANDIĆ, M., MARKOVIC, O., PRVAN, M., KABERI, H., PREVENIOS, M., KOLITARI, J., KROQI, G., FUSCO, M., KALAMPOKIS, E., SCOULLOS, M. (2018): Marine litter on the beaches of the Adriatic and Ionian Seas: An assessment of their abundance, composition and sources. *Marine pollution bulletin*, 131, 745-756.
- WENTWORTH, C. K. (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The journal of geology*, 30(5), 377-392.
- WILLIAMS, A., MICALLEF, A. (2011): *Beach management: Principles and practice*. London: Routledge.
- WRIGHT, R. J., ERNI-CASSOLA, G., ZADJELOVIC, V., LATVA, M., CHRISTIE-OLEZA, J. A. (2020): Marine plastic debris: a new surface for microbial colonization. *Environmental Science & Technology*, 54(19), 11657-11672.
- ZERI, C., ADAMOPOULOU, A., VAREZIĆ, D. B., FORTIBUONI, T., VIRŠEK, M. K., KRŽAN, A., MANDIC, M., MAZZIOTTI, C., PALATINUS, A., PETERLIN, M., PRVAN, M., RONCHI, F., SILJIC, J., TURMAN, P., VLACHOGIANNI, T. (2018): Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): From the macro-to the micro-scale. *Marine Pollution Bulletin*, 136, 341-350.
- ZHANG, X. H., HE, X., AUSTIN, B. (2020): *Vibrio harveyi*: a serious pathogen of fish and invertebrates in mariculture. *Marine life science & technology*, 2, 231-245.
- ZHAO, H., FEDERIGI, I., VERANI, M., CARDUCCI, A. (2023): Organic Pollutants Associated with Plastic Debris in Marine Environment: A Systematic Review of

Analytical Methods, Occurrence, and Characteristics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(6), 4892.

ZHOU, K., TIAN, K. Y., LIU, X. Q., LIU, W., ZHANG, X. Y., LIU, J. Y., SUN, F. (2021): Characteristic and otopathogenic analysis of a *Vibrio alginolyticus* strain responsible for chronic otitis externa in China. *Frontiers in Microbiology*, 12, 750642.

Internetski izvori:

[1]:<https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> [pristupljeno 28.7.2023.]

[2]:<https://www.iucn.org/resources/issues-brief/marine-plastic-pollution> [pristupljeno 25.6.2023.]

[3]:https://mint.gov.hr/UserDocsImages/2022_dokumenti/Turizam%20u%20brojkama%202021.pdf [pristupljeno 28.7.2023.]

[4]:<https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Projekti/Medudjelovanje-morskog-mikro-plasticnog-otpada-i-metala-zagadivala-moguci-put-od-morskog-okolisa-do-covjeka-METALPATH> [pristupljeno 5.8.2023.]

[5]:https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html [pristupljeno 10.8.2023.]

[6]:<https://www.pomorskodobro.com/prijedlozi/671-prociscavanje-i-ispust-otpadnih-voda-na-pomorskom-dobru.html> (pristupljeno 14. srpnja 2023. [pristupljeno 28.7.2023.]

[7]:<https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Projekti/Medudjelovanje-morskog-mikro-plasticnog-otpada-i-metala-zagadivala-moguci-put-od-morskog-okolisa-do-covjeka-METALPATH> [pristupljeno 5.8.2023.]

[8]:<http://openmaptiles.org/> [pristupljeno 5.8.2023.]

[9]: <https://www.openstreetmap.org/> [pristupljeno 5.8.2023.]

[10]:<https://pp-lastovo.hr/opci-podaci/> [pristupljeno 15.6.2023.]

[11]:<https://tz-lastovo.hr/vodic-po-lastovu/naselja/lastovo/> [pristupljeno 15.6.2023.]

- [12]:<https://pp-lastovo.hr/prirodna-bastina/> [pristupljeno 15.6.2023.]
- [13]:http://www.fossilworks.org/cgi-bin/bridge.pl?a=collectionSearch&taxon_no=119431&max_interval=Jurassic&country=Croatia&is_real_user=1&basic=yes&type=view&match_subgenera=1 [pristupljeno 20.5.2023.]
- [14]:<https://my-sea.com/en/poi/croatia/south-dalmatia/lastovo/uska/0b217abf-29ec-4311-a80c-ced7688a45db> [pristupljeno 15.6.2023.]
- [15]:<https://mb-labs.com/resources/colilert-works/> [pristupljeno 10.4.2023.]
- [16]:<https://www.idexx.com/en/water/water-products-services/enterolert-e/> [pristupljeno 10.4.2023.]
- [17]: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> [pristupljeno 29.7.2023.]
- [18]:https://mint.gov.hr/UserDocsImages/2022_dokumenti/Turizam%20u%20brojkama%202021.pdf [pristupljeno 10.8.2023.]
- [19]:<https://www.htz.hr/hr-HR/press/objave-za-medije/u-2021-godini-hrvatsku-posjetilo-gotovo-14-milijuna-turista> [pristupljeno 10.8.2023.]
- [20]:https://www.montenegro.travel/uploads/2_BUSINESS/content/Turisti%C4%8Dki_promet_2021.pdf [pristupljeno 10.8.2023.]
- [21]:<https://www.instat.gov.al/media/11112/tourism-in-figures-albania-2021.pdf> [pristupljeno 10.8.2023.]
- [22]:<https://bmcinfectdis.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12879-020-4789-2/tables/1> [pristupljeno 16.8.2023.]
- [23]:<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02006L0007-20140101> [pristupljeno 16.8.2023.]

9. Table

TABLA 1

Slika 8.1. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U01 iz uvale Uska

Slika 8.2. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U02 iz uvale Uska

Slika 8.3. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U03 iz uvale Uska

Slika 8.4. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U04 iz uvale Uska

Slika 8.5. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U05 iz uvale Uska

Slika 8.6. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U06 iz uvale Uska

Slika 8.7. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U07 iz uvale Uska

Slika 8.8. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U08 iz uvale Uska

Slika 8.9. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U08 iz uvale Uska

Slika 8.10. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U09 iz uvale Uska

Slika 8.11. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U09 iz uvale Uska

Slika 8.12. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera U10 iz uvale Uska

Slika 8.13. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z01 iz uvale Zace

Slika 8.14. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z02 iz uvale Zace

Slika 8.15. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z03 iz uvale Zace

Slika 8.16. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z03 iz uvale Zace

Slika 8.17. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z04 iz uvale Zace

Slika 8.18. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z04 iz uvale Zace

Slika 8.19. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z05 iz uvale Zace

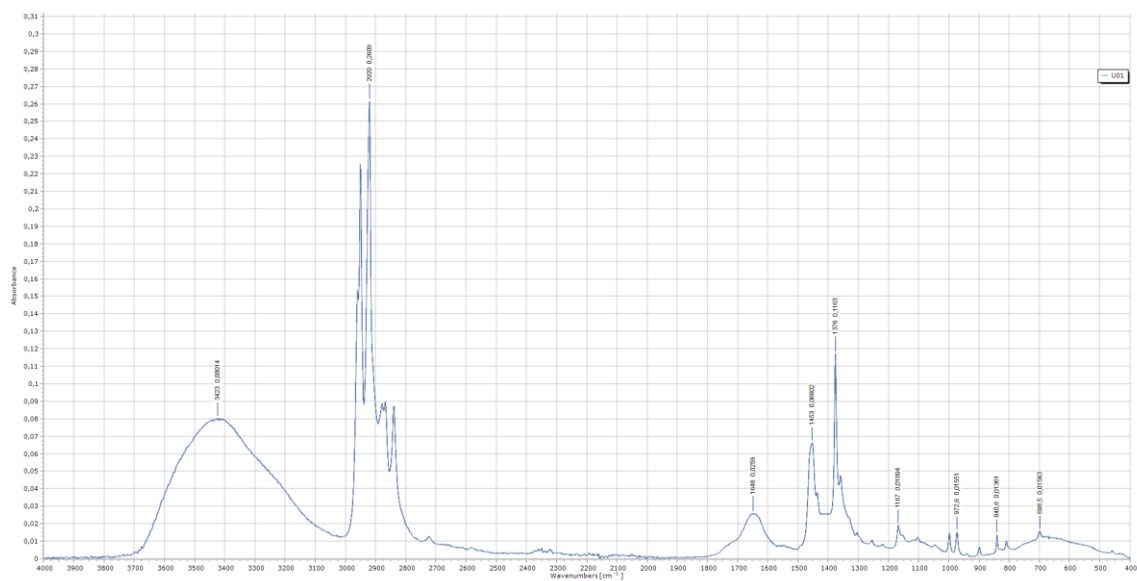
Slika 8.20. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z07 iz uvale Zace

Slika 8.21. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z08 iz uvale Zace

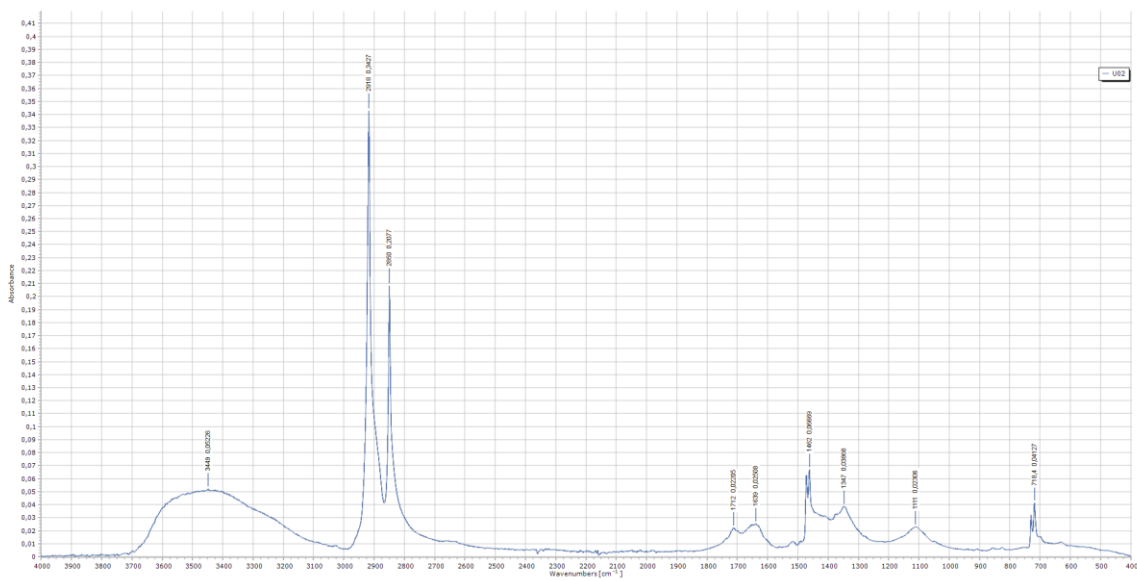
Slika 8.22. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z09 iz uvale Zace

Slika 8.23. ATR-FTIR spektar uzorka plastičnog polimera Z10 iz uvale Zace

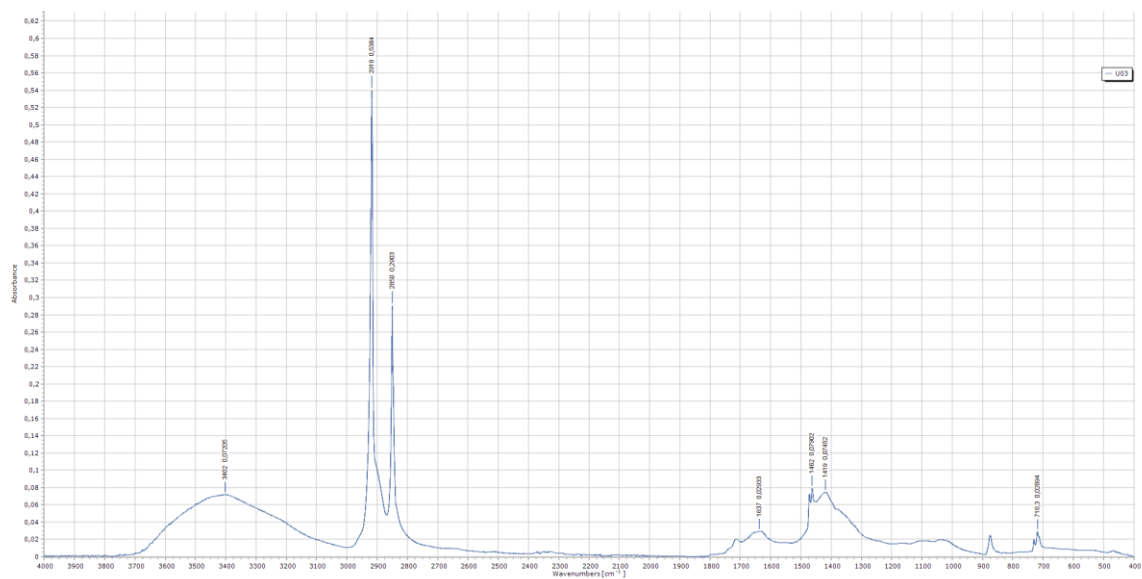
TABLA 1



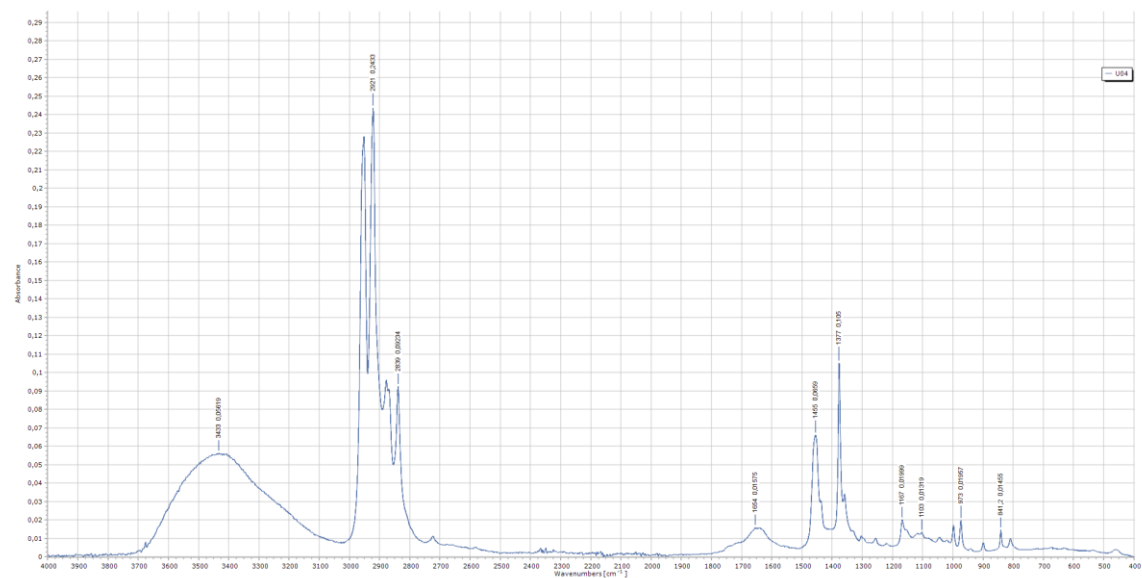
Slika 8.1.



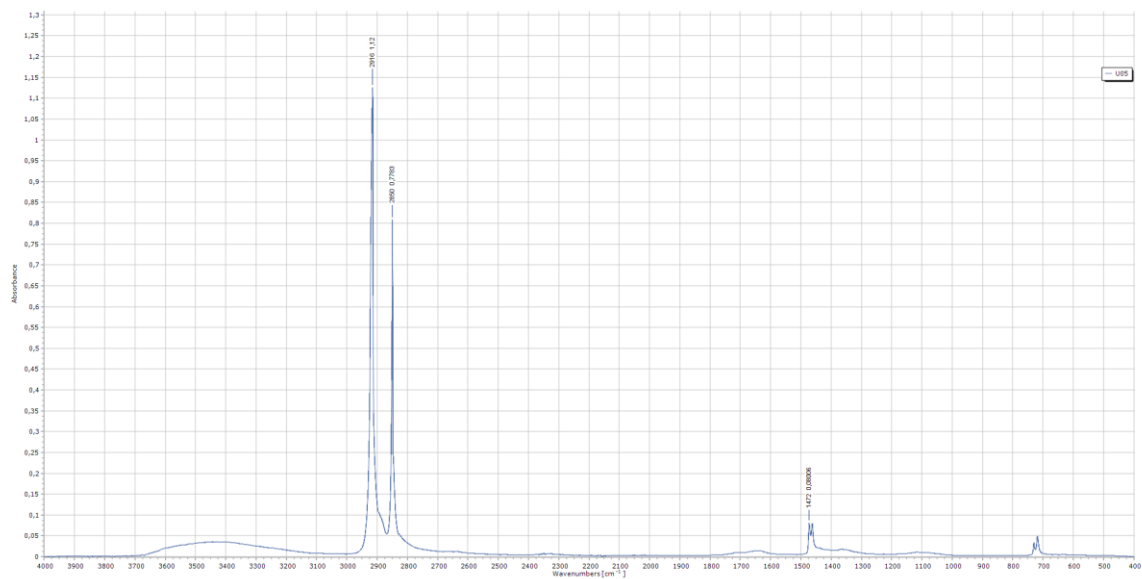
Slika 8.2.



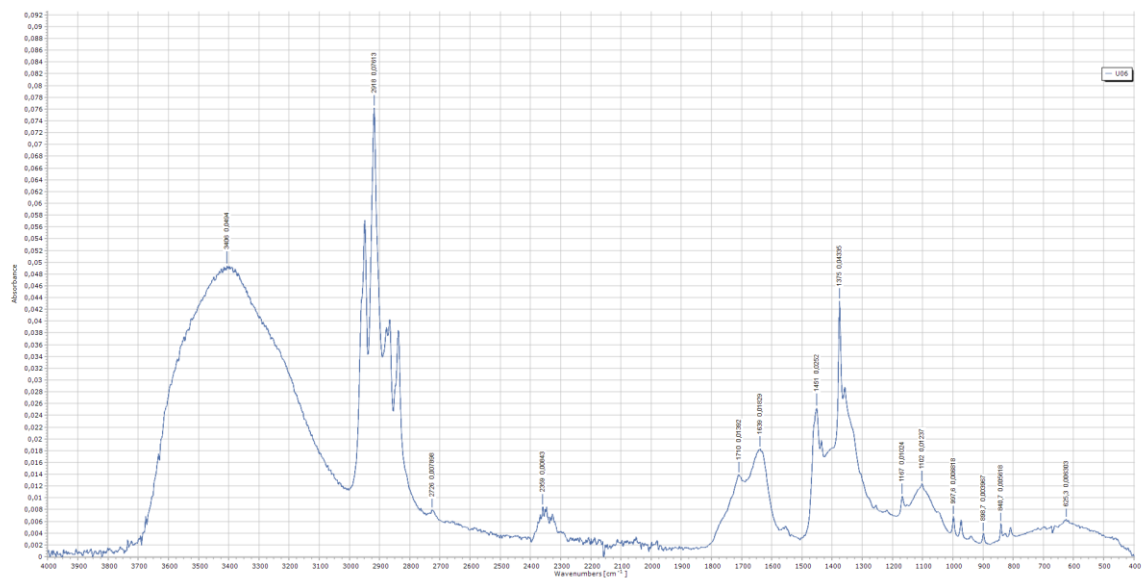
Slika 8.3.



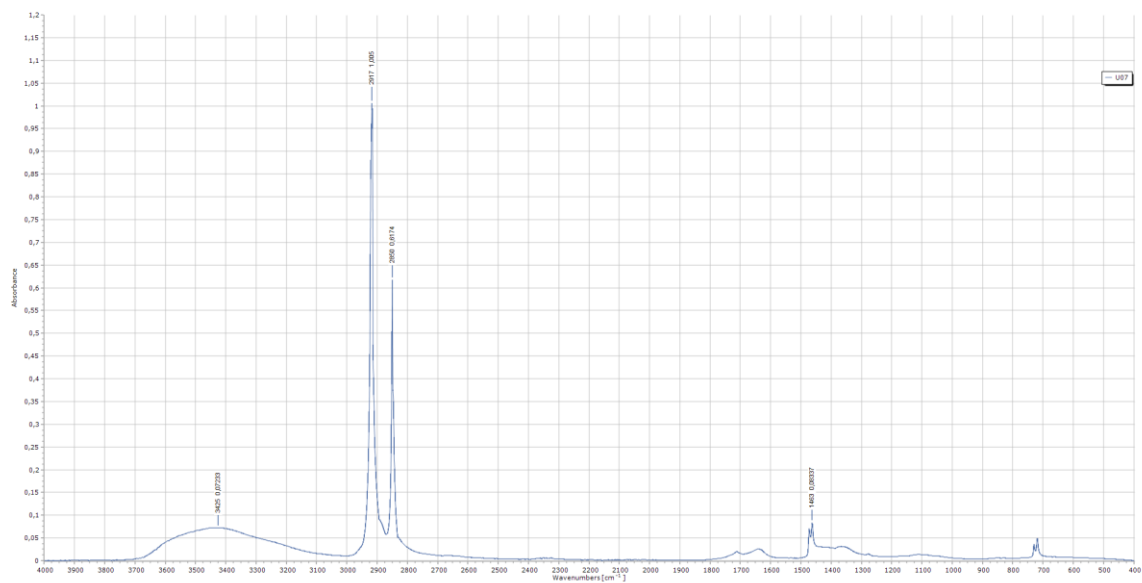
Slika 8.4.



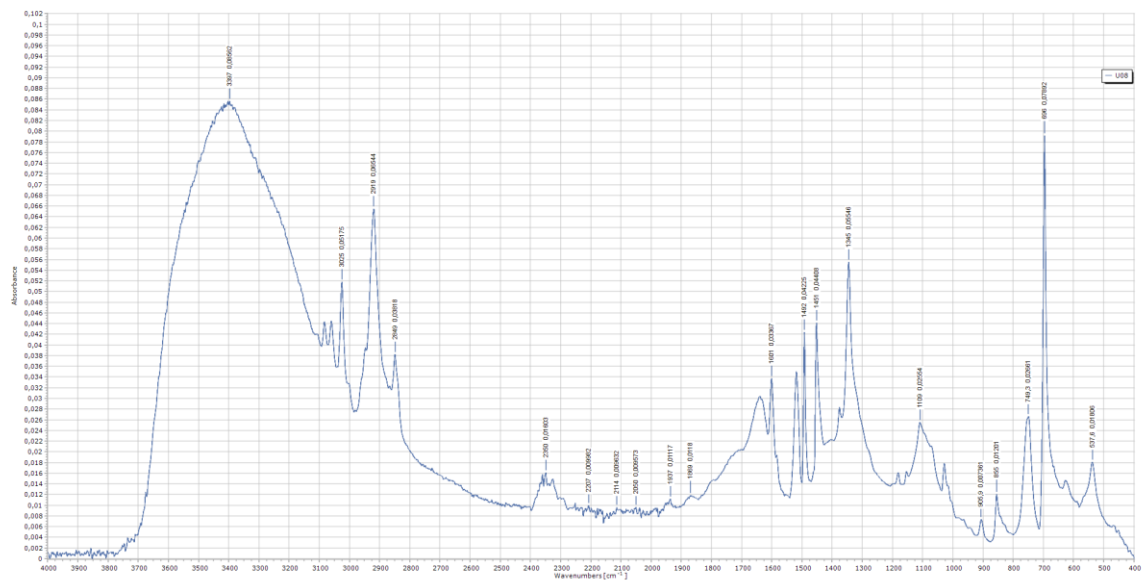
Slika 8.5.



Slika 8.6.



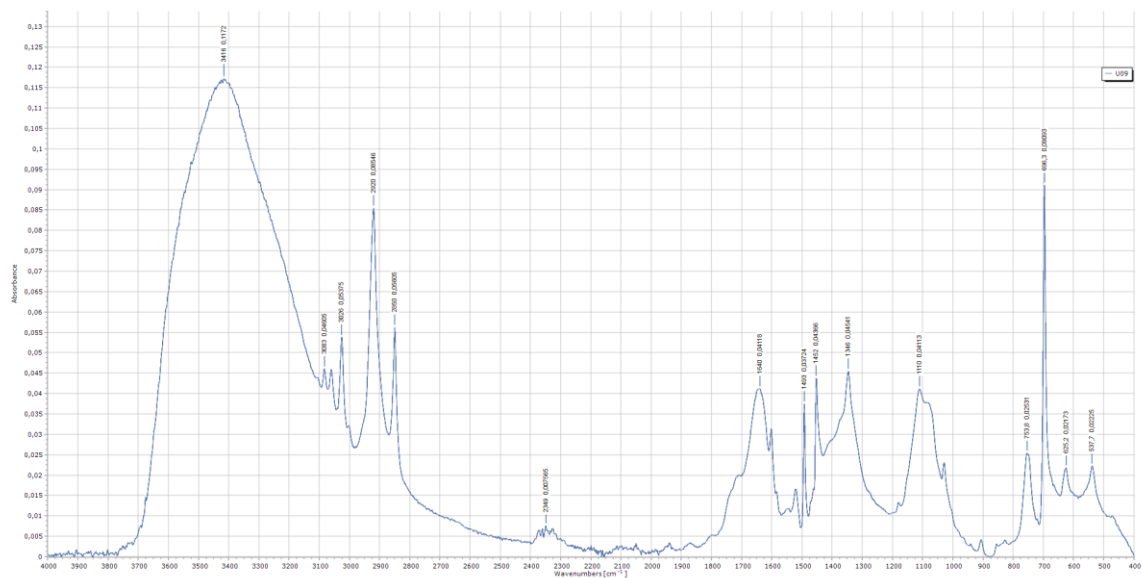
Slika 8.7.



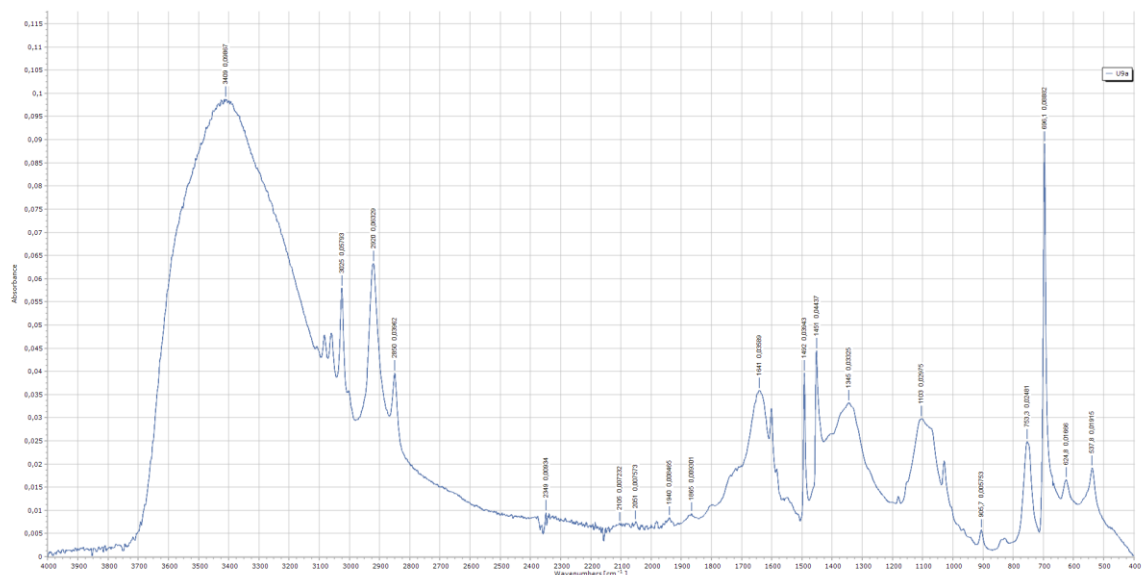
Slika 8.8.



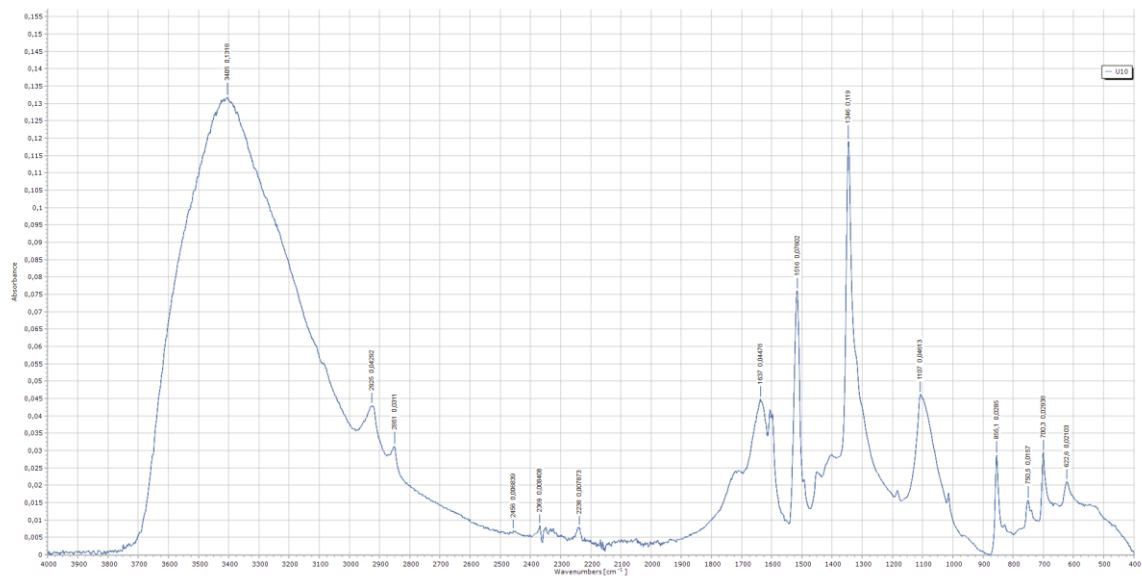
Slika 8.9.



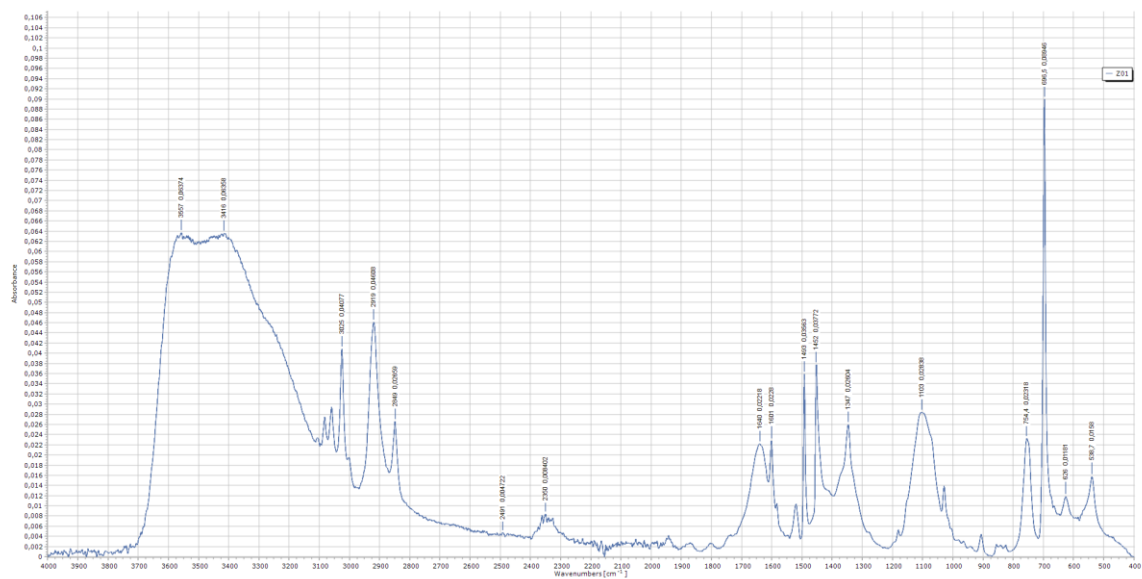
Slika 8.10.



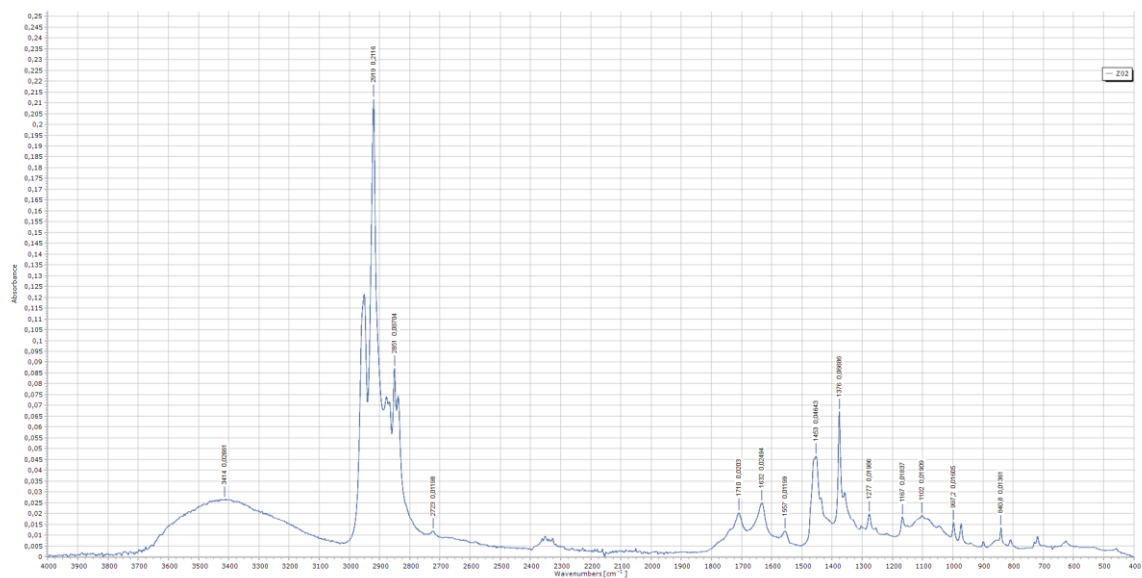
Slika 8.11.



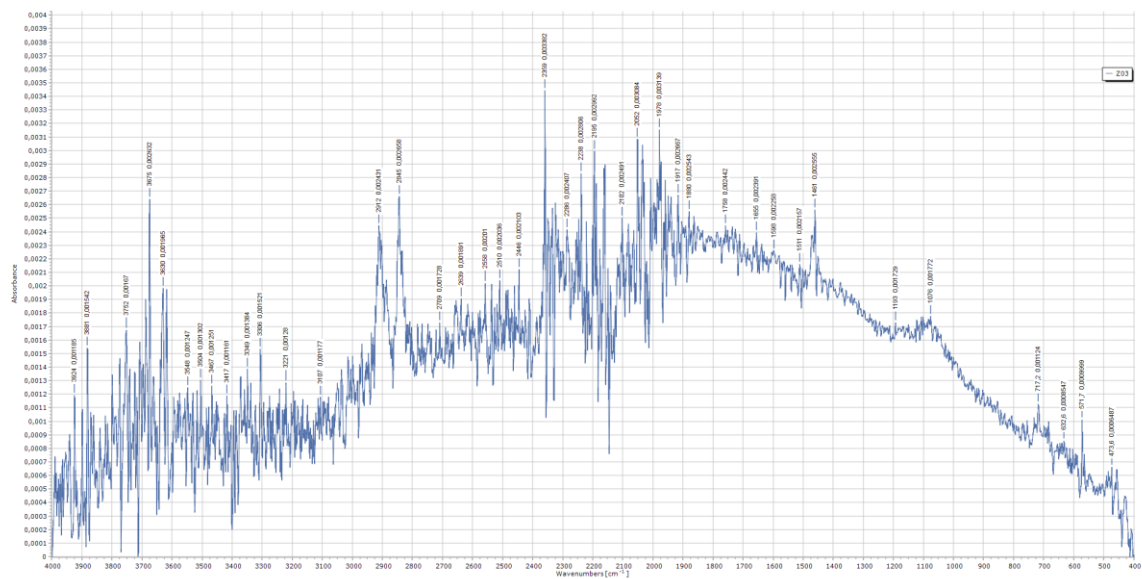
Slika 8.12.



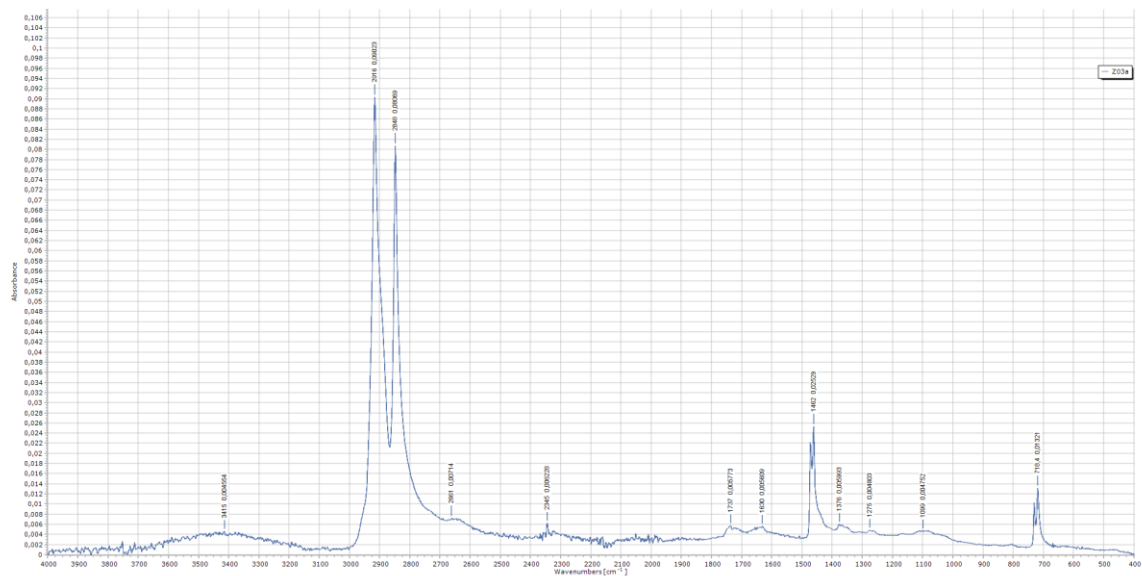
Slika 8.13.



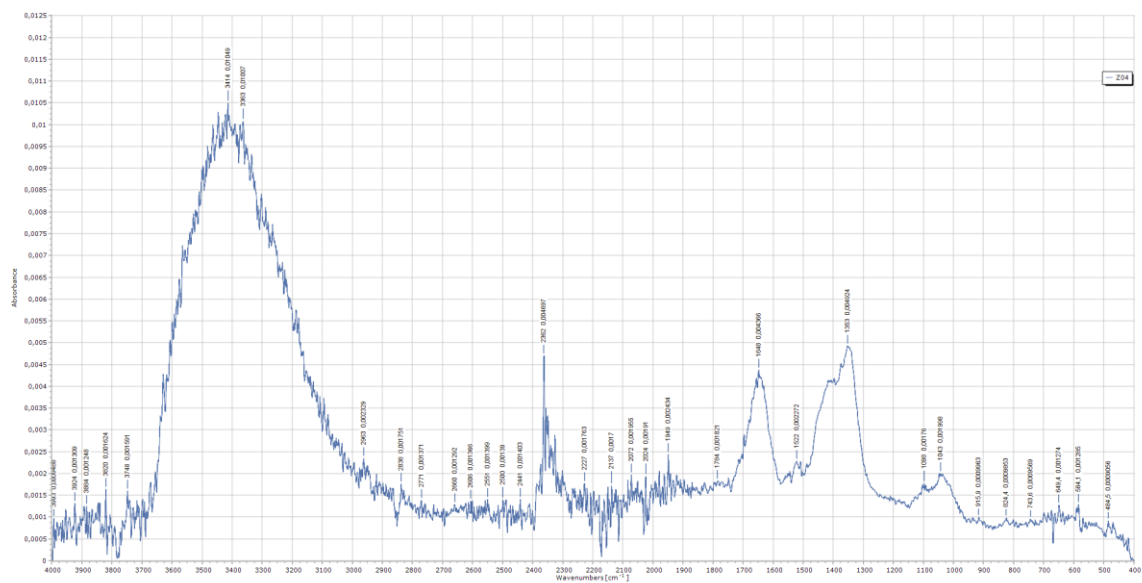
Slika 8.14.



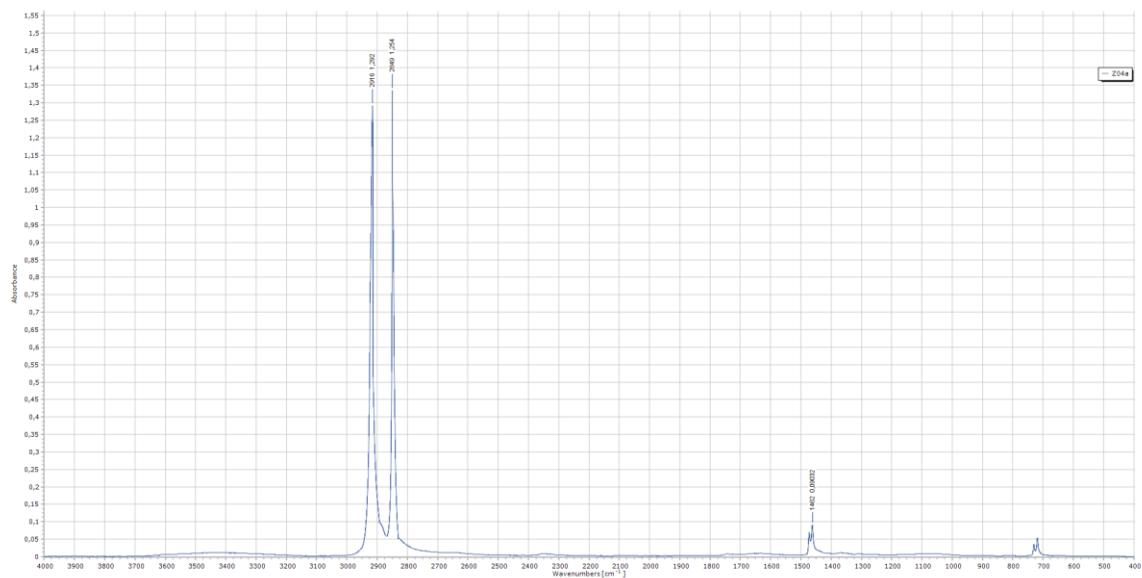
Slika 8.15.



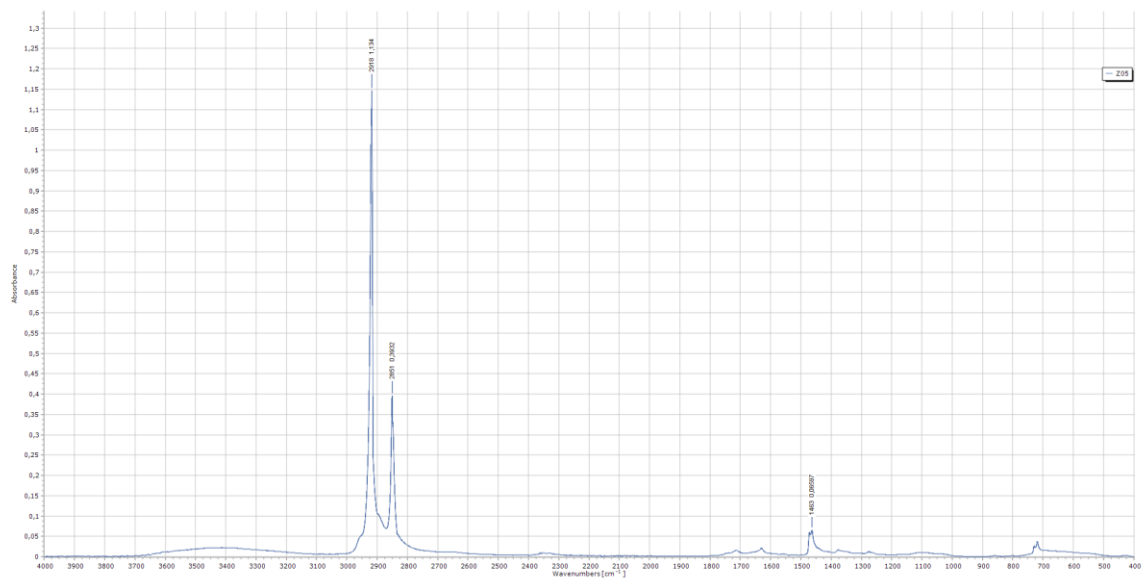
Slika 8.16.



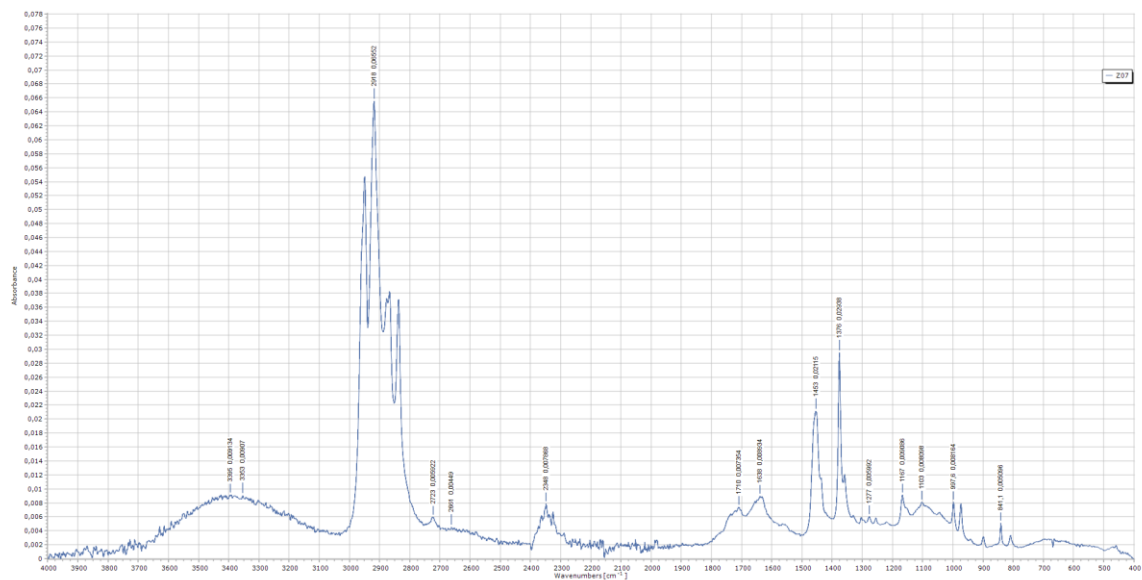
Slika 8.17.



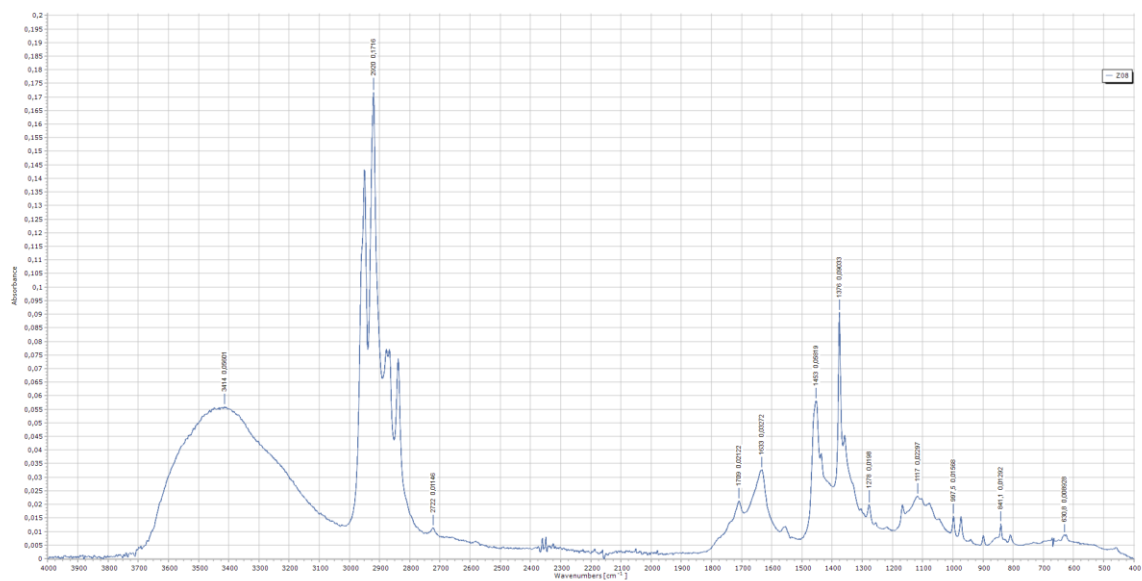
Slika 8.18.



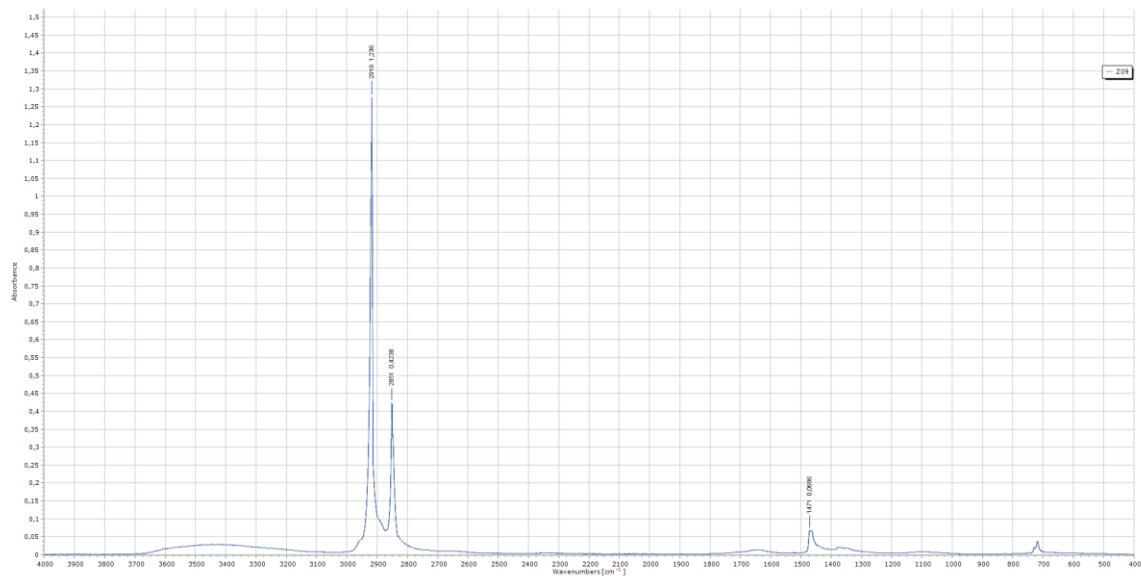
Slika 8.19.



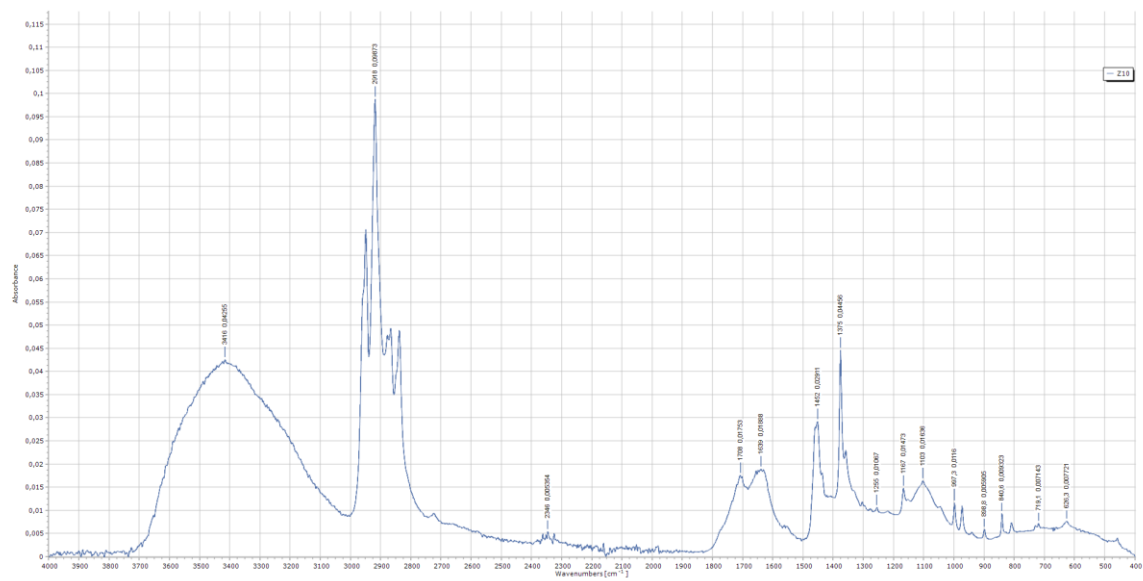
Slika 8.20.



Slika 8.21.



Slika 8.22.



Slika 8.23.

10. Prilozi

PRILOG 1

Prilog 1: Masa pojedinih uzoraka plastike

Uzorak	Oznaka na kivetu	Masa uzorka (g)
Lastovo uvala Uska 01 (LUU01)	K01	0,5655
Lastovo uvala Uska 02 (LUU02)	K02	0,9085
Lastovo uvala Uska 03 (LUU03)	K03	0,7055
Lastovo uvala Uska 04 (LUU04)	K04	0,9298
Lastovo uvala Uska 05 (LUU05)	K05	0,4864
Lastovo uvala Uska 06 (LUU06)	K06	1,0769
Lastovo uvala Uska 07 (LUU07)	K07	0,784
Lastovo uvala Uska 08 (LUU08)	K08	0,3604
Lastovo uvala Uska 09 (LUU09)	K09	0,3669
Lastovo uvala Uska 10 (LUU10)	K10	0,8531
Lastovo uvala Zace 01 (LUZ01)	K11	0,295
Lastovo uvala Zace 02 (LUZ02)	K12	0,0961
Lastovo uvala Zace 03 (LUZ03)	K13	0,1584
Lastovo uvala Zace 04 (LUZ04)	K14	0,8171
Lastovo uvala Zace 05 (LUZ05)	K15	0,6897
Lastovo uvala Zace 06 (LUZ06)	K16	/
Lastovo uvala Zace 07 (LUZ07)	K17	0,643
Lastovo uvala Zace 08 (LUZ08)	K18	0,7871
Lastovo uvala Zace 09 (LUZ09)	K19	0,2732
Lastovo uvala Zace 10 (LUZ10)	K20	0,953
blank sample	K21	-

PRILOG 2

Prilog 2: Koncentracije metala ($\mu\text{g/L}$) u otopini bez razrjeđenja (LUZ označava „Lastovo uvala Zace“, dok LUU označava „Lastovo uvala Uska“)

Uzorak	Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
Blank*	0,860	0,009	0,006	0,001	0,011	0,000	0,014	0,002
LUZ_01	124,810	10,170	0,020	0,002	2,000	0,310	1,270	0,130
LUZ_02	2,820	0,080	0,043	0,017	0,120	0,040	0,330	0,030
LUZ_03	13,420	1,270	0,006	0,002	0,110	0,010	0,090	0,020
LUZ_04	2,550	0,420	0,013	0,004	0,340	0,100	0,720	0,110
LUZ_05	77,300	4,710	0,012	0,005	1,070	0,170	0,290	0,050
LUZ_07	2,360	0,380	0,009	0,007	0,300	0,050	0,320	0,000
LUZ_08	5,130	0,860	0,005	0,001	0,270	0,050	0,200	0,050
LUZ_09	2,300	0,220	0,005	0,002	0,130	0,020	0,150	0,000
LUZ_10	4,200	1,240	0,040	0,027	3,040	0,170	18,240	4,000
LUU_01	16,190	1,430	0,029	0,009	3,610	0,520	4,720	0,710
LUU_02	2,420	0,540	0,016	0,003	0,280	0,080	0,460	0,040
LUU_03	999,090	91,340	2,478	1,016	165,630	8,020	11,950	3,700
LUU_04	3,230	0,180	0,005	0,003	1,120	0,070	0,330	0,070
LUU_05	4,200	0,230	0,014	0,005	7,600	0,760	2,290	0,140
LUU_06	3,280	0,480	5,500	0,310	0,880	0,070	2,130	0,530
LUU_07	4,880	0,380	0,038	0,034	2,590	0,260	0,700	0,080
LUU_08	16,410	1,780	0,027	0,006	3,890	0,160	1,140	0,200
LUU_09	255,160	8,590	0,030	0,019	2,070	0,300	1,970	0,290
LUU_10	4,640	0,410	0,010	0,010	0,480	0,040	x	x

PRILOG 3

Prilog 3: Koncentracije metala ($\mu\text{g/L}$) nakon oduzimanja blankova (LUZ označava „Lastovo uvala Zace“, dok LUU označava „Lastovo uvala Uska“)

Uzorak	Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
LUZ_01	123,950	10,170	0,014	0,002	1,989	0,310	1,256	0,130
LUZ_02	1,960	0,080	0,037	0,017	0,109	0,040	0,316	0,030
LUZ_03	12,560	1,270	0,000	0,002	0,099	0,010	0,076	0,020
LUZ_04	1,690	0,420	0,007	0,004	0,329	0,100	0,706	0,110
LUZ_05	76,440	4,710	0,006	0,005	1,059	0,170	0,276	0,050
LUZ_07	1,500	0,380	0,003	0,007	0,289	0,050	0,306	0,002
LUZ_08	4,270	0,860	-0,001	0,001	0,259	0,050	0,186	0,050
LUZ_09	1,440	0,220	-0,001	0,002	0,119	0,020	0,136	0,002
LUZ_10	3,340	1,240	0,034	0,027	3,029	0,170	18,226	4,000
LUU_01	15,330	1,430	0,023	0,009	3,599	0,520	4,706	0,710
LUU_02	1,560	0,540	0,010	0,003	0,269	0,080	0,446	0,040
LUU_03	998,230	91,340	2,472	1,016	165,619	8,020	11,936	3,700
LUU_04	2,370	0,180	-0,001	0,003	1,109	0,070	0,316	0,070
LUU_05	3,340	0,230	0,008	0,005	7,589	0,760	2,276	0,140
LUU_06	2,420	0,480	5,494	0,310	0,869	0,070	2,116	0,530
LUU_07	4,020	0,380	0,032	0,034	2,579	0,260	0,686	0,080
LUU_08	15,550	1,780	0,021	0,006	3,879	0,160	1,126	0,200
LUU_09	254,300	8,590	0,024	0,019	2,059	0,300	1,956	0,290
LUU_10	3,780	0,410	0,004	0,010	0,469	0,040	-0,014	0,002

PRILOG 4

Prilog 4: Ukupne mase metala (μg) u 100 ml uzorka (LUZ označava „Lastovo uvala Zace“, dok LUU označava „Lastovo uvala Uska“)

Uzorak	Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
LUZ_01	12,395	1,017	0,001	0,000	0,199	0,031	0,126	0,013
LUZ_02	0,196	0,008	0,004	0,002	0,011	0,004	0,032	0,003
LUZ_03	1,256	0,127	0,000	0,000	0,010	0,001	0,008	0,002
LUZ_04	0,169	0,042	0,001	0,000	0,033	0,010	0,071	0,011
LUZ_05	7,644	0,471	0,001	0,001	0,106	0,017	0,028	0,005
LUZ_07	0,150	0,038	0,000	0,001	0,029	0,005	0,031	0,000
LUZ_08	0,427	0,086	0,000	0,000	0,026	0,005	0,019	0,005
LUZ_09	0,144	0,022	0,000	0,000	0,012	0,002	0,014	0,000
LUZ_10	0,334	0,124	0,003	0,003	0,303	0,017	1,823	0,400
LUU_01	1,533	0,143	0,002	0,001	0,360	0,052	0,471	0,071
LUU_02	0,156	0,054	0,001	0,000	0,027	0,008	0,045	0,004
LUU_03	99,823	9,134	0,247	0,102	16,562	0,802	1,194	0,370
LUU_04	0,237	0,018	0,000	0,000	0,111	0,007	0,032	0,007
LUU_05	0,334	0,023	0,001	0,001	0,759	0,076	0,228	0,014
LUU_06	0,242	0,048	0,549	0,031	0,087	0,007	0,212	0,053
LUU_07	0,402	0,038	0,003	0,003	0,258	0,026	0,069	0,008
LUU_08	1,555	0,178	0,002	0,001	0,388	0,016	0,113	0,020
LUU_09	25,430	0,859	0,002	0,002	0,206	0,030	0,196	0,029
LUU_10	0,378	0,041	0,000	0,001	0,047	0,004	-0,001	0,000