

Peloid iz zaliva Makirina (Severna Dalmacija, Republika Hrvatska) – njegova potencialna uporaba v balneoterapiji

Makirina bay peloid (N Dalmatia, Republic of Croatia) – its potential use in balneotherapy

Darja KOMAR¹, Tadej DOLENEC¹, Petra VRHOVNIK¹, Nastja ROGAN ŠMUC¹, Sonja LOJEN², Goran KNIEWALD³, Sanja Slavica MATEŠIĆ⁴, Živana LAMBAŠA BELAK⁴ & Matej DOLENEC¹

¹Oddelek za geologijo, NTF, UL, Aškerčeva 12, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: darja.komar@ntf.uni-lj.si; tadej.dolenec@ntf.uni-lj.si; petra.vrhovnik@ntf.uni-lj.si; nastja.rogan@guest.arnes.si; matej.dolenec@ntf.uni-lj.si
²Inštitut Jožef Stefan, Odsek za znanosti o okolju, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: sonja.lojen@ijs.si
³Inštitut Ruđer Bošković, Zavod za raziskovanje morja in okolja, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska; e-mail: kniewald@irb.hr
⁴Šibeniško-kninska županija, Trg Pavla Šubića I br. 2, 22000 Šibenik, Hrvatska; e-mail: sanja.slavica.matesic@skz.hr; zivana.lambasa.belak@skz.hr

Prejeto / Received 13. 10. 2014; Sprejeto / Accepted 22. 12. 2014

Ključne besede: peloid, zaliv Makirina, potencialno toksični elementi (PTE), bentoška alga *Codium bursa*, faktor prenosa (TF)

Key words: peloid, Makirina bay, potentially toxic elements (PTE), benthic algae *Codium bursa*, transfer factor (TF)

Izvleček

Recentne morske sedimente iz zaliva Makirina lahko gledena njihove organoleptične lastnosti obravnavamo kot zdravilno blato ali peloid, ki ga nekateri domačini in turisti že uporabljajo v obliki blatnih oblog. Uporaba peloidov v balneoterapiji je namenjena predvsem zdravljenju mišičnih, kostnih in kožnih obolenj ter sproščanju in velnesu. Številne nedavne raziskave peloidov so pokazale, da so eni izmed glavnih dejavnikov, ki pogojujejo (ne)uporabo peloida v balneoterapevtske namene, zrnavost, mineraloška sestava, kationska izmenjevalna kapaciteta (KIK), elementna in mikrobiološka sestava izvornega »geološkega materiala«. Iz rezultatov predhodnih raziskav je razvidno, da peloid iz zaliva Makirina gradi zelo slabo sortiran peščen mulj z visoko kationsko izmenjevalno kapaciteto (63,82 meq/100g). V mineralni sestavi peloida prevladujeta dolomit in kremen, sledijo ilit/muskovit, aragonit, kalcit, halit in pirit. Povprečne koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v peloidu iz zaliva Makirina, določenih v tokratni raziskavi znašajo: As (17,6 mg/kg), Cr (92,09 mg/kg), Cu (44,5 mg/kg), Mo (31,8 mg/kg), Pb (28,9 mg/kg) in Zn (69,2 mg/kg) in so primerljive z rezultati preteklih študij. Koncentracije PTE v bentoški algi *Codium bursa* (*C. bursa*) so sledeče: As (8,8 mg/kg), Cr (15,7 mg/kg), Cu (5,6 mg/kg), Mo (0,7 mg/kg), Pb (3,6 mg/kg) in Zn (16,3 mg/kg). Izračunani faktorji prenosa (TF) za PTE iz površinskega peloida (0–5 cm) v bentoško algo *C. bursa* so manjši od 1, kar pomeni, da se PTE iz peloida ne prenašajo oziroma se v *C. bursa* ne akumulirajo. Rezultati prisotnosti koliformnih bakterij in *E. coli* se ujemajo s preteklimi rezultati, ki so pokazali, da jih v peloidu ni, kar nakazuje, da peloid ni fekalno kontaminiran. Peloid iz zaliva Makirina ima (z izjemo povišanih koncentracij Cr in Mo) primerljive lastnosti s peloidi, ki se trenutno že uspešno uporabljajo v različnih spa-centrih po svetu, vendar je treba pred potencialno uporabo opraviti dodatne raziskave, kot je na primer določitev mobilnosti Cr in Mo.

Abstract

Recent marine sediments from Makirina bay are according to their organoleptic properties, treated as peloid or healing mud, already frequently used by local people and tourists as pomades. The application of peloids in balneotherapy is mainly intended for therapeutic treatment generally related to muscle-bone skin pathologies and purposes of wellness and relaxation. Recent studies point out that one of the main factors determining the final characteristics of peloids are grain size distribution, mineralogy, cation exchange capacity (CEC), elemental and microbiological composition of initial »geological material«. As reported by previous studies Makirina Bay peloid is represented mostly by sandy silt with relatively high CEC value (63.82 meq/100g). Peloid mineral composition is dominated by dolomite and quartz, followed by illite/muscovite, aragonite, halite, calcite, and pyrite. The average concentrations of potentially toxic elements (PTE) in Makirina bay peloid determined in this research are: As (17.6 mg/kg), Cr (92.09 mg/kg), Cu (44.5 mg/kg), Mo (31.8 mg/kg), Pb (28.9 mg/kg) and Zn (69.2 mg/kg) and are comparable to previous results. PTE contents in benthic algae *Codium bursa* (*C. bursa*) are: As (8.8 mg/kg), Cr (15.7 mg/kg), Cu (5.6 mg/kg), Mo (0.7 mg/kg), Pb (3.6 mg/kg) and Zn (16.3 mg/kg). Calculated Transfer factors (TF) from surficial peloid (0–5 cm) to benthic algae *C. bursa* are <1 for all analysed PTE, indicating no PTE transfer or bioaccumulation of PTE in *C. bursa*. Results of microbiological research correspond to previous studies and showed no coliforms and *E. coli* presence in Makirina bay peloid. Our studies have shown the adequate comparability of Makirina Bay peloid with peloids already successfully used in various spa centres around the world in purposes related to wellness and therapy, but additional researches (determination of Cr and Mo mobilities) are necessary before potential use of Makirina bay peloid.

Uvod

Zaliv Makirina (severna Dalmacija, Republika Hrvaška) predstavlja plitvomorsko sedimentacijsko okolje, znotraj katerega se usedajo recentni (holocenski) sedimenti, bogati z organsko snovjo (ŠPARICA et al., 1989). Le-te sedimente lahko glede na organoleptične lastnosti obravnavamo kot zdravilno blato ali peloid (ŠPARICA et al., 1989), ki ga nekateri domačini in turisti že uporabljajo v obliki blatnih oblog.

Peloid je mulj oz. muljasta disperzija z zdravilnimi in/ali kozmetičnimi lastnostmi, sestavljena iz kompleksne zmesi drobnozrnatega materiala geološkega in/ali biološkega izvora, mineralne ali morske vode ter zelo pogosto tudi organskih spojin, ki so nastale kot posledica biološke metabolne aktivnosti (GOMES et al., 2013).

Zdravilni učinki peloidov so bili poznani že v obdobju starih Grkov in Rimljanov, ki so jih kot antiseptične obloge uporabljali za zdravljenje kožnih bolezni, brazgotin in celo kačjih ugrizov (CARRETERO et al., 2006). V zadnjih letih se je uporaba peloidov v zdraviliščih precej razširila, predvsem zaradi vse večjega zanimanja za naravna zdravilna sredstva (VENIALE et al., 2007; MIHELČIĆ et al., 2012). Uporaba peloidov v tako imenovani balneoterapiji, natančneje peloterapiji, je namenjena predvsem zdravljenju mišičnih, kostnih in kožnih obolenj ter sproščanju in velnesu (VENIALE et al., 2007; REBELO et al., 2010).

Številne nedavne raziskave peloidov so pokazale, da so eni izmed glavnih dejavnikov, ki pogojujejo uporabo oziroma neuporabo peloida v balneo- oziroma pelo-terapevtske namene, zrnavost, mineraloška sestava, kationska izmenjevalna kapaciteta (KIK) in elementna sestava izvornega »geološkega materiala« (SUMMA & TATEO, 1998; MASCOLO et al., 1999; VENIALE et al., 2004; KARAKAYA et al., 2010; KALKAN et al., 2012). Poleg že naštetih dejavnikov je eden izmed ključnih kazalnikov kakovosti mikrobiološka sestava izvornega »geološkega materiala«, kakor tudi »zrelega« peloida oziroma peloida, namenjenega direktni uporabi. Prisotnost patogenih bakterij (*Escherichia coli* in drugih koliformnih bakterij), ki so povzročiteljice različnih bolezni, lahko omeji ali celo izključi uporabo peloida v zdravstvene in/ali terapevtske namene (BOVONSOMBUT et al., 2009; QUINTELA et al., 2012). Pri raziskavah primernosti uporabe peloidov v balneo- oziroma pelo-terapevtske namene so izredno pomembne tudi termične ter reološke lastnosti peloida (REBELO et al., 2011).

Kljub številnim raziskavam na področju peloidov še vedno ni izoblikovanih smernic, ki bi določale mejne vrednosti PTE v peloidih in s tem njihovo kakovost. Zaradi tega se v literaturi večkrat uporabljajo smernice za kakovost kozmetičnih in/ali farmacevtskih produktov (QUINTELA et al., 2012). Tudi

v Sloveniji in na Hrvaškem je zakonodaja na področju kakovosti peloidov pomanjkljiva. Smernicam za kakovost teh se tako v Republiki Sloveniji najbolj približa Zakon o naravnih zdravilnih sredstvih in o naravnih zdraviliščih (URADNI LIST SRS, 1964), Uredba (ES) o kozmetičnih izdelkih iz leta 2009 (URADNI LIST EU, 2009) ter Uredba o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih (URADNI LIST RS, 2013), medtem ko v Republiki Hrvaški Zakon o predmetima opće uporabe (NARODNE NOVINE RH, 2013), Pravilnik o zdravstveni ispravnosti predmeta široke potrošnje (NARODNE NOVINE RH, 2009), Uredba (EZ) o kozmetičkim proizvodima (URADNI LIST EU, 2009) ter Zakon o provedbi Uredbe (EZ) o kozmetičkim proizvodima (NARODNE NOVINE RH, 2013). Je pa na Hrvaškem že v pripravi pravilnik »Kriteriji kakvoće prirodnih ljekovitih činitelja i njihove primjene u medicini i turizmu Hrvatske«, ki bo urejal uporabo naravnih zdravilnih sredstev (KREŠIĆ-JURIĆ, 2014) in bo temeljil predvsem na smernicah Evropskega združenja zdravilišč (ESPA-European Spas Assotiation) (INTERNET).

Na področju karakterizacije peloidov iz zaliva Makirina so v preteklosti že bile narejene posamezne študije (ŠPARICA et al., 1989; VREČA, 1998; LOJEN et al., 2004; VREČA & DOLENEC, 2005; ŠPARICA et al., 2005; MIKO et al., 2007; MIKO et al., 2008; KOMAR et al., 2013), vendar so bile raziskave bolj kot pa ne osredotočene samo na površinski peloid, to je zgornjih 5 cm. Celotni profili so bili sicer narejeni na treh mestih v zalivu, a le na enem v centralnem delu zaliva, to je točka M3/3 (VREČA, 1998).

Cilji tokratne raziskovalne naloge so: (i) podrobneje določiti vsebnost PTE (arzen (As), krom (Cr), baker (Cu), molibden (Mo), svinec (Pb) in cink (Zn)) v centralnem delu zaliva, kjer je peloid najbolj reprezentativen in dobljene rezultate primerjati z do sedaj znanimi rezultati (VREČA, 1998; KOMAR et al., 2013) (ii) vrednosti omenjenih PTE v peloidu iz zaliva Makirina primerjati z vrednostmi PTE v peloidih, ki se že uspešno uporabljajo v številnih spa-centrih po svetu, (iii) določiti koncentracije PTE v zalivu zelo razširjeni bentoški algi *Codium bursa*, (iv) oceniti faktorje prenosa (Transfer factors) iz peloida v *Codium burso* za obravnavane PTE, z namenom, da se predstavi, koliko se PTE akumulirajo v okolju in se poda ocena mobilnosti, ter (v) analizirati prisotnost morebitnih patogenih bakterij, kot so *Escherichia coli* in druge koliformne bakterije v peloidu iz zaliva Makirina.

Opis raziskovanega območja

Zaliv Makirina se nahaja v severni Dalmaciji (Republika Hrvaška), 18 km od mesta Šibenik in 44 km od mesta Zadar (Sl. 1). Je manjši zaliv (1250 m v dolžino in 350 m v širino), ki se razteza v smeri S–J in predstavlja južni krak večjega Pirovaškega zaliva. Globina vode v južnem delu redko preseže pol metra, medtem ko se v smeri proti severu poveča na 4,5 m (ŠPARICA et al., 1989).

Okolica zaliva je kultivirana (vrtovi, vinogradi, nasadi oljk) in redko poseljena. Edino večje naselje v bližini je mesto Pirovac s približno 2000 prebivalci (ŠPARICA et al., 1989).

Dno zaliva je prekrto z 0–3 m debelo plastjo peloida, poraščenega predvsem z morskovo travo (*Cymodocea nodosa*) in bentoško algo (*Codium bursa*). Količina peloida je ocenjena na 410.000 m³ (ŠPARICA et al., 1989).

Širše območje zaliva Makirina gradijo karbonatne kamnine spodnje- in zgornje-kredne starosti ter kvartarni sedimenti (ŠPARICA et al., 1989). Glede na litološke značilnosti in mikrofosilno združbo so bile določene naslednje litostratigrafske enote: dolomiti Ivinja (K_{1,2}), apnenci in dolomiti Makirine (K₂^{1,2}), rudistni apnenci Kamene (K₃³) ter kvartarni sedimenti Ivinj Drage (ŠPARICA et al., 2005).

Zrnavost, mineralna sestava in kationska izmenjevalna kapaciteta (KIK) peloida iz zaliva Makirina

Rezultati predhodnih raziskav (KOMAR et al., in press) kažejo, da peloid iz zaliva Makirina gradi zelo slabo sortirano peščen mulj. V vseh vzorcih prevladuje muljasta frakcija (glina+melj) nad peščeno, kar je posledica relativno mirnega sedimentacijskega okolja (ŠPARICA et al., 1989; ŠPARICA et al., 2005). Povprečna vsebnost peščene frakcije je 27 %, povprečna vsebnost muljaste frakcije pa znaša 73 %. Ugotovitve se ujemajo s preteklimi raziskavami (ŠPARICA et al., 1989; VREČA et al., 1998; ŠPARICA et al., 2005), ki dodajajo, da je v celotnem zalivu delež glinaste, meljaste in peščene frakcije relativno konstanten, medtem ko se v priobalnem delu znatno poveča delež prodnate frakcije (VREČA, 1998). Zrnavost peloida iz zaliva Makirina je posledica mineraloške sestave in izvora, saj kremen in delci lupin mehkužcev povečajo peščeno frakcijo. Ker v peščeni frakciji prevladuje razred drobnega peska (<250 µm), peščeni delež v peloidu ne prispeva bistveno k njegovi abrazivnosti, oziroma se lahko predhodno (pred potencialno uporabo) tudi odstrani (KOMAR et al., in press).

V mineralni sestavi peloida iz centralnega dela zaliva Makirina prevladujeta dolomit in kremen, nato pa še ilit/muskovit, aragonit, kalcit, halit in pirit. Pretekle raziskave mineralne sestave peloida iz zaliva Makirina dodajajo, da so vsebnosti glinenih mineralov, evaporitov, pirita in aragonita najvišje v sredini zaliva in se zmanjšujejo proti obali, medtem ko so koncentracije kremenca in dolomita v centralnem delu zaliva nižje kot bližje obali (VREČA, 1998). Prevlada karbonatnih mineralov nad nekarbonatnimi sovпада z geološko sestavo ozadja zaliva Makirina, ki je zgrajeno predvsem iz dolomitov in apnencev. Glinene minerale predstavljata ilit/muskovit in v manjšem deležu klinoklor (KOMAR et al., in press). Le-ti so v peloidih pomemben faktor predvsem zaradi sposobnosti visoke kationske izmenjevalne kapacitete, ustreznih

reoloških lastnosti (vplivajo na viskoznost in konsistenco peloida), visoke sorpcijske sposobnosti in sposobnosti ohranjanja toplote (CARRETERO et al., 2006). Prav tako lahko v peloidu iz zaliva Makirina izpostavimo tudi prisotnost organizmov, kot so školjke, saj se njihove biserne plasti (*nacre*), predvsem v tradicionalni (kitajski) medicini, že dolgo uporabljajo kot sredstvo za pospeševanje regeneracije kože (LEE et al., 2012). Karbonatni minerali prevladujejo tudi v zdravnem blatu iz Mrtvega morja (KHLAIFAT et al., 2010) in peloidu zaliva Morinje (MIHELČIĆ et al., 2012).

Peloid iz zaliva Makirina ima visoko KIK (63,82 meq/100g) (KOMAR et al., in press). Ker znaša KIK glinenih mineralov, kot je ilit, med 10 in 40 meq/100g (WEAVER & POLLARD, 1973), je ta najverjetneje povezana z vsebnostjo organske snovi v peloidu. KIK sedimentov je odvisna od prisotnosti glinenih mineralov in tudi od deleža organske snovi ter Fe in Al oksidov (EVANS, 1989; DU LAING et al., 2009). Organski material v peloidu lahko poveča njegovo izmenjevalno kapaciteto in plastičnost kljub dejstvu, da je v peloidu prisoten majhen delež glinenih mineralov (JOBSTRAIBIZER, 2002; CARRETERO, 2006). Vsebnost organskega ogljika (C_{org}) v peloidu iz zaliva Makirina je med 4,08 in 5,53 % (KOMAR et al., in press). Kopičenje organske snovi v peloidu je predvsem posledica razpada vodnih rastlin (*Codium bursa*, *Cymodocea nodosa*), ki so v zalivu zelo razširjene. Visoka KIK peloidov omogoča izmenjavo hranilnih snovi, medtem ko je peloid v stiku s kožo, čisti telo z absorpcijo toksinov in bakterij ter ne nazadnje znotraj peloida zadrži morebitne PTE, ki bi lahko bili škodljivi za zdravje uporabnika (CARRETERO et al., 2006; MATIČEK et al., 2011; QUINTELA et al., 2012).

Metode dela

Vzorčenje in analitika

Vzorčenje peloida je bilo izvedeno v poletnih mesecih leta 2010 na osmih različnih lokacijah v centralnem delu zaliva (sl. 1), kjer je peloid najbolj reprezentativen. Peloid je bil odvzet ročno, s plastičnimi jedrniki dolžine 50 cm in z notranjim premerom 5 cm. Globina vzorčenja je bila 25 cm, z izjemo na enem mestu, kjer je znašala 20 cm. Po odvzemu so bila peloidna jedra nemudoma zamrznjena. V laboratoriju so bili jedrniki razrezani na 5 cm dolge kose in zračno posušeni. Zatem so bili iz peloida odstranjeni nerepresentativni delci, kot so večji organski delci in delci kamnin. Peloid je bil strt v ahatni terilnici vse do homogeniziranega finega prahu (<63 µm).

Vzorci morske alge *C. bursae* so bili pobrani v centralnem delu zaliva, na isti lokaciji kot je bil vzorčen peloid (sl. 1), na globini okoli 0,5 m. Vzorci *C. bursae* so bili po vzorčenju nemudoma zamrznjeni. V laboratoriju so bili vzorci sprani z destilirano vodo, posušeni do konstantne mase ter pred nadaljnjimi elementnimi analizami zmleti in homogenizirani.



Sl. 1. Lokacija zaliva Makirina z označenimi mesti vzorčenja, (○) peloidni jedrniki in bentoška alga *C. bursa*, (△) vzorci peloida za mikrobiološke analize (DOF 1:5000, DGU Hrvaška)

Fig. 1. Research area of Makirina bay with sampling sites, (○) peloid corers and benthic algae *C. bursa*, (△) peloid samples for microbiological analyses (DOF 1:5000, DGU Croatia)

Elementna sestava peloida (vsebnost PTE kot so As, Cr, Cu, Mo, Pb in Zn) je bila določena s prenosnim rentgenskim fluorescenčnim analizatorjem (XRF-analizator) NITON model XL3t GOLDD 900S-He, na Oddelku za geologijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani. Meje zaznavnosti so za obravnavane elemente bile naslednje: As (5 mg/kg), Cr (22 mg/kg), Cu (13 mg/kg), Mo (3 mg/kg), Pb (10 mg/kg) in Zn (15 mg/kg). Pri merjenju sta bila uporabljena dva različna modula originalnega proizvajalca Soil in Mining. V času analize je bil dovajan plin helij zaradi boljše detekcije lahkih elementov (Mg, Si, Al, Ti in S). Čas merjenja na vsaki točki je

bil za oba modula 180 sekund. Vsak vzorec je bil izmerjen dvakrat. Analitična točnost in natančnost sta bili preverjeni z uporabo referenčnih materialov (NIST-2709a, NRCC MESS3 in TILL-4). Primerjava med certificiranimi in izmerjenimi vrednostmi je podana v tabeli 1.

Koncentracije PTE (As, Cr, Cu, Mo, Pb in Zn) v bentoški algi *C. bursa* so bile izmerjene v akreditiranem kanadskem laboratoriju Actlabs (Activation laboratories, Canada), in sicer z visokoločljivostnim ICP-MS (masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo) ter mikrovalovnim razklopom (microwave digestion) po raztopitvi v

kislini (Aqua Regia). Meje detekcije za obravnavane elemente so bile sledeče: As (0,005 mg/kg), Cr (0,01 mg/kg), Cu (0,02 mg/kg), Mo (0,001 mg/kg), Pb (0,01 mg/kg) in Zn (0,2 mg/kg). Natančnost instrumenta in točnost analiz sta bili kontrolirani glede na referenčni material NIST 1575a (borove iglice). Meritve vzorcev so bile podvojene, primerjava med certificiranimi in izmerjenimi vrednostmi je podana v tabeli 1.

V vzorcih so bili izračunani tudi faktorji prenosa (TF), ki predstavljajo enega izmed pristopov za oceno mobilnosti posameznih PTE (DEAN, 2007). TF je opredeljen kot razmerje med koncentracijo PTE v rastlini in koncentracijo istega PTE v sedimentu. Višji kot je TF, bolj je PTE mobilan oziroma dostopen okoliškemu ekosistemu (DEAN, 2007). $TF > 1$ označuje bioakumulacijo PTE v organizmih (KALFAKAKOU & AKRIDA-DEMERTZI, 2000).

Prisotnost patogenih bakterij (*Escherichie coli* in drugih koliformnih bakterij) je bila določena leta 2014, na treh različnih točkah (sl. 1) in sicer na eni v centralnem delu zaliva ter na dveh na obali, kjer je peloid dejansko že v uporabi. Vzorec peloida je za mikrobiološke analize moral biti svež (<24 h od časa vzorčenja do analiz). Vzorčenje je bilo ročno, s plastično (polietilensko) lopatko. Vzorci so bili spravljani v sterilne plastične posodice in dani v hladilno torbo. Mikrobiološke analize peloida so bile opravljene v akreditiranem Nacionalnem laboratoriju za zdravje, okolje in hrano, Oddelku za mikrobiološke analize živil, vod in drugih vzorcev okolja, Enota Ljubljana, s kvalitativno mikrobiološko preiskavo in uporabo internih standardov, kot sta ŽIVILA-LJ-08 in ŽIVILA-LJ-14.

Rezultati in diskusija

Vsebnost PTE v peloidu iz zaliva Makirina in bentoški algi *C. bursi*

Vsebnosti PTE (As, Cr, Cu, Mo, Pb in Zn) v peloidu iz zaliva Makirina, v bentoški algi *C. bursi* in izračunani faktorji prenosa (TF) so podani v tabeli 2.

Vsebnosti obravnavanih PTE, pridobljene v pričujočih raziskavi s primerljivimi koncentracijami preteklih študij (VREČA, 1998; KOMAR et al., 2013). Manjše odstopanje, ki se pojavlja gre pripisati uporabi različnih metod, saj so bile koncentracije PTE v predhodnih raziskavah (VREČA, 1998; KOMAR et al., 2013) določene z metodami ICP in ICP-MS, medtem ko v tokratnem delu z metodo XRF, ki pred merjenjem za razliko od metod ICP in ICP MS ne zahteva posebne predpriprave vzorcev.

V primerjavi z uporabljenimi smernicami za kozmetične in farmacevtske proizvode so v peloidu iz zaliva Makirina opažene povišane vsebnosti As, Cr, Mo in Pb (tabela 2), ki pa so že bile ugotovljene v preteklih študijah (VREČA, 1998; ŠPARICA et al., 2005; MIKO et al., 2007; MIKO et al., 2008; KOMAR et al., 2013). Povišane vrednosti Pb avtorji pripisujejo antropogenim dejavnikom, natančneje posledici odtoka padavinske vode s cestišča (ŠPARICA et al., 2005; MIKO et al., 2007; MIKO et al., 2008; KOMAR et al., 2013), medtem ko koncentracije As, Cr in Mo, avtorji preteklih študij opredeljujejo kot posledico anoksičnih pogojev v peloidu. Anoksični pogoji se v zalivu Makirina pojavijo že v najvišjem delu sedimentnega stolpca (LOJEN et al., 2004). As, Cr in Mo so redoks občutljivi elementi, za katere je značilno, da se obogatijo v anoksičnih sedimentih (LEGELEUX et al., 1994).

Koncentracije obravnavanih PTE (z izjemo Cr in Mo) v peloidu iz zaliva Makirina ne presegajo vrednosti v peloidih, ki se trenutno že uporabljajo v različnih velnes centrih po svetu (QUINTELLA et al., 2012).

Cr in Mo sta esencialna elementa za človekovo zdravje. Za esencialne elemente je značilno okno esencialnosti oziroma optimalna koncentracija. Njihovo pomanjkanje tako izzove poslabšanje bioloških funkcij in določene simptome, kadar pa je njihova koncentracija v telesu presežena, pride do toksičnih učinkov (ČERNE, 2009).

Tabela 1. Primerjava certificiranih in izmerjenih vrednosti (enote: mg/kg)

Table 1. The comparison of certified and measured values (units: mg/kg)

| Standard | As | Cr | Cu | Mo | Pb | Zn |
|---------------------------------|------------|----------|----------|-----------|-------------|-----------|
| NIST-2709a | 10,5±0,3 | 130±9 | 33,9±0,5 | | 17,3±0,1 | 103±4 |
| NIST-2709a izmerjene/measured c | 9,1±2,1 | 138,0±15 | 39±7,6 | | 16,2±2,9 | 96,7±6,1 |
| TILL-4 | 111 | | 237 | 16 | 50 | 70 |
| TILL-4 izmerjene/measured c | 114,8±13,9 | | 236±11,5 | 17,4±1,4 | 53,8±6,3 | 61,3±9,8 |
| NRCC MESS3 | 21,2±1,1 | 105±4 | 33,9±1,6 | 2,78±0,07 | 21,1±0,7 | 159±8 |
| NRCC MESS3 izmerjene/measured c | 20,5±2,5 | 105±17,5 | 34,9±8,0 | < DL | 19,5±3,2 | 136,5±7,2 |
| NIST 1575a | | | 2,8±0,2 | | 0,167±0,015 | 38±2 |
| NIST 1575a izmerjene/measured c | | | 2,98 | | 0,12 | 40,2 |

Referenčne vrednosti - Reference values

DL – Detection Limit (Meja detekcije)

Tabela 2. Povprečne vsebnosti PTE±Standardni odkloni (SD) v peloidu iz zaliva Makirina, bentoški algi *C. bursa* in izračunani faktorji prenosa (TF).
Table 2. Mean PTE concentrations±Standard deviation (SD) in Makirina bay peloid, benthic algae *C. bursa* and calculated Transfer factors (TF).

| Globina/Depth [cm] | n | As [mg/kg] | As [mg/kg] (Vreča, 1998) | Cr [mg/kg] | Cr [mg/kg] (Vreča, 1998) | Cu [mg/kg] | Cu [mg/kg] (Vreča, 1998) | Cu [mg/kg] | Mo [mg/kg] | Pb [mg/kg] | Pb [mg/kg] (Vreča, 1998) | Zn [mg/kg] | Zn [mg/kg] (Vreča, 1998) |
|--|---|------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|
| 0-5 | 8 | 15,2±2,2 | 14 | 74,8±31,1 | 110 | 41,9±8,7 | 45 | 18,3±4,7 | 47*** | 27,4±5,0 | 36 | 67,8 ±6,7 | 68 |
| 5-10 | 8 | 15,7±5,0 | 19 | 88,3±29,3 | 110 | 46,7±10,5 | 36 | 29,3±9,6 | | 30,5±4,9 | 28 | 71,3±10,3 | 57 |
| 10-15 | 8 | 17,8±1,9 | 16 | 91,6±40,3 | 110 | 49,9±17,2 | 24 | 31,1±7,7 | | 29,7±5,5 | 24 | 72,4±10,5 | 56 |
| 15-20 | 8 | 19,2±5,5 | 15 | 103,4±49,4 | 88 | 44,9±13,0 | 16 | 39,1±14,6 | | 29,1±5,5 | 23 | 68,5±12,0 | 45 |
| 20-25 | 7 | 19,9±3,3 | 18 | 99,0±40,3 | 120 | 38,9±8,4 | 19 | 42,3±11,8 | | 27,7±5,9 | 25 | 66,2±11,5 | 54 |
| Povprečna koncentracija±SD/ Mean concentration±SD | | 17,6±4,2 | 16,4±2,1 | 92,09±38,1 | 107,6±11,8 | 44,5±12,1 | 28±12,2 | 31,8±12,8 | | 28,9±5,2 | 27,2±5,3 | 69,2±10,0 | 56±8,2 |
| QUINTELA et al., 2012 | | n.p.-39 | | n.p.-68,2 | | n.p.-601,1 | | n.p.-4,4 | | n.p.-37,5 | | n.p.-160,4 | |
| Smernice/ Guidelines | | 3* | | <25** | | <250** | | <25** | | <10* | | <1300** | |
| <i>Codium bursa</i> | | 8,8 | | 15,7 | | 5,6 | | 0,7 | | 3,6 | | 16,3 | |
| TF (razpon)/TF (range) | | 0,48-0,73 | | 0,13-0,45 | | 0,1-0,2 | | 0,03-0,06 | | 0,11-0,19 | | 0,21-0,29 | |

n=število vzorcev v tokratni raziskavi/number of samples in present research

n.p.: ni prisoten/not present

* kozmetični produkti (HEALTH CANADA, 2009)/cosmetic products (HEALTH CANADA, 2009)

** farmacevtski produkti (EMEA, 2008)/pharmaceutical products (EMEA, 2008)

*** točka M1/2/sampling site M1/2

Cr se v okolju najpogosteje pojavlja v dveh različnih oksidacijskih stanjih, in sicer Cr(III) ter Cr(VI). Cr(III) je esencionalen, saj prispeva k presnovi glukoze in uravnava krvni sladkor (GOMES in SILVA, 2007), medtem ko bolj toksičen Cr(VI) v okolju najpogosteje nastopa kot rezultat različnih industrijskih procesov (EPA, 2000). Z ozirom na ICH (International conference on harmonisation – Mednarodna konferenca za harmonizacijo) Q3D (Guideline for elemental impurities) Cr pripada razredu 3, kamor ICH uvršča nečistoče z razmeroma nizko toksičnostjo in visoko dovoljeno dnevno izpostavljenostjo (PDE - Permitted daily exposure). To sicer velja le za peroralno uporabo zdravil/farmaceutskih sredstev (zaužitje skozi usta) in ne za druge poti vnosa zdravil/farmaceutskih sredstev (kot sta npr. inhalacija in parenteralna uporaba), ki pri oceni tveganja zahtevajo dodatno obravnavo. Med aplikacijo peloidov esencialni elementi in PTE prehajajo iz peloida v telo, ter obratno (CARRETERO et al., 2010). CARRETERO in sodelavci (2010) so določevali mobilnost elementov (vključno s Cr) v interakciji peloid-umeten pôt ter ugotovili, da krom ni mobilni oziroma se je v primeru naravnega lagunskega peloida (Lo Pagán, Španija; totalna koncentracija Cr je 42,3 mg/kg) izlužil v zelo majhnih koncentracijah (manj kot 0,05 mg/kg).

Mo je esencionalen element, saj prispeva k naravni rasti in razvoju (GOMES & SILVA, 2007). ICH Q3D uvršča Mo v razred 2, k elementom, katerih toksičnost je bolj ali manj odvisna od načina uporabe. Evropska agencija za zdravila (EMA, 2008) je za Mo v farmaceutskih proizvodih pripisala koncentracije <25 mg/kg.

Izračunani TF iz površinskega peloida (0–5 cm) v *C. burso* so za vse obravnavane PTE manjši od 1 (tabela 2). To pomeni, da PTE iz peloida okoliškemu ekosistemu niso dostopni, oziroma se v *C. bursi* ne akumulirajo.

Mikrobiološka sestava peloida iz zaliva Makirina

Sedimenti služijo kot rezervoar za številne mikroorganizme, kajti veliko število mikroorganizmov se po izpustu v morsko okolje usede na morsko dno. Vsebnost mikroorganizmov je po navadi višja v sedimentih kot pa v morski vodi, saj so v sedimentu pogoji preživetja ustrežnejši (zaščita, višje vsebnosti hranilnih snovi) (JIMENEZ, 2009). Ravno zaradi tega je pri oceni kakovosti določenega vodnega okolja, poleg mikroorganizmov v vodi, pomembna tudi določitev mikroorganizmov (fekalnih indikatorjev) v sedimentu (JIMENEZ, 2009).

E. coli in druge koliformne bakterije so pomembni indikatorji fekalnega onesnaženja okolja; predvsem *E. coli*, prisotnost katere nakazuje na nedavno fekalno onesnaženje (JIMENEZ, 2009).

Rezultati mikrobioloških analiz, natančneje analiza prisotnosti koliformnih bakterij in *E. coli*, so podani v tabeli 3. Rezultati preiskav so pokazali, da v peloidu ni prisotnih obravnavanih bakterij, kar nakazuje, da peloid iz zaliva Makirina ni fekalno kontaminiran in je s tega vidika varen za uporabo.

Med patogene mikroorganizme, ki se lahko pojavijo v peloidu ESPA, poleg *E. coli* in drugih koliformnih bakterij, uvršča še *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Salmonella* in *Aspergillus niger* (ESPA, 2006). Mikrobiološki pogoji za kozmetične izdelke so podani tudi v 7. členu Uredbe o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih (URADNI LIST RS, 2013), ki pravi, da kozmetični izdelki ne smejo vsebovati mikroorganizmov, kot so *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* in *Candida albicans*.

V standardih ESPE iz leta 2006, je zapisano, da mora biti kontrola kakovosti peloida izvedena na vsakih 10 let. ŠPARICA in sodelavci (1989) so v peloidu iz zaliva Makirina določevali prisotnost sledečih mikroorganizmov: *Salmonella* sp., *Pseudomonas aeruginosa*, *Sulfitred. clostridium*, *Streptococcus faecalis*, koagulaza pozitivne stafilokoke in koliformne bakterije. Ugotovili so, da vzorci peloida niso vsebovali mikroorganizmov v takšnih količinah, da bi lahko ogrozile zdravje tistih ljudi, ki bi peloide uporabljali kot naravno zdravilno sredstvo. Mikrobiološke analize je ponovil MIKO s sodelavci (2008), ki prav tako v peloidu iz zaliva Makirina ni določil prisotnosti patogenih bakterij iz družin *Streptococcaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Bacillaceae* in *Pseudomonadaceae*, oziroma rodov *Streptococcus*, *Escherichia*, *Salmonella*, *Schigella*, *Clostridium* in *Pseudomonas*.

Iz pregleda preteklih in rezultatov sedanjih raziskav lahko zaključimo, da se obravnavane patogene bakterije v peloidu iz zaliva Makirina ne pojavljajo, kar potrjuje kakovost peloida. Prihodnje raziskave bodo vsekakor usmerjene v ponovno določitev drugih mikrobioloških parametrov (predvsem ostalih patogenih bakterij), ki so nujni za oceno kakovosti peloida iz zaliva Makirina.

Tabela 3. Rezultati mikrobiološke preiskave peloida iz zaliva Makirina

Table 3. Results of microbiological analysis of Makirina bay peloid

| Parameter | Preiskovana količina/Sample quantity | Rezultat /Result | Enota/Unit |
|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------|------------------|
| Koliformne bakterije/Coliforms | 100g | ni najdeno/not found | v 100 g/In 100 g |
| <i>E. coli</i> | 100g | ni najdeno/not found | v 100 g/In 100 g |

Zaključki

Iz predstavljenih rezultatov je razvidno, da so koncentracije potencialno toksičnih elementov v peloidu iz zaliva Makirina podobne vrednostim, ki so bile določene v preteklih študijah. Izračun faktorja prenosa je pokazal, da PTE iz peloida okoliškemu ekosistemu niso dostopni, oziroma se v *C. bursi* ne akumulirajo. Večina PTE v peloidu iz zaliva Makirina ne presega koncentracij v peloidih, ki se že uspešno uporabljajo v različnih velnes centrih po svetu. Tako ima peloid iz zaliva Makirina (z izjemo povišanih koncentracij Cr in Mo) primerljive lastnosti, vendar je treba pred morebitno potencialno uporabo peloida opraviti dodatne raziskave. Posebna pozornost mora biti v prihodnjih raziskavah namenjena morebitni prisotnosti patogenih organizmov kot so *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Salmonella* in *Aspergillus niger* ter PTE, še posebej Cr in Mo, določiti njuno speciacijo, mobilnost ter s tem njuno biodostopnost. V bodoče je potrebno podrobneje raziskati tudi vpliv elementov, kot so kadmij (Cd), kobalt (Co), nikelj (Ni) in živo srebro (Hg), ki v tej študiji niso bili podrobneje raziskani, so pa prav tako lahko problematični.

Zahvala

Raziskava je bila finančno podprta s strani Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS), št. pogodbe: 1000-11-310206, in podjetja GEOEXP, d. o. o., Tržič. Posebna zahvala gre g. Borisu Paškvalinu, direktorju podjetja BTP, d. d., Betina, Hrvaška.

Literatura

- BOVONSOMBUT, S., SRIPROM, W., BOONTHUM, P. & VACHARAPIYASOPHON, P. 2009: Microbiological quality of deep thermal mud in Jhae Sawn national park area. Internet: <http://www.cmbn.no/tonjum/FEMS2009/AbstractCD/index.htm> (13. 10. 2014).
- CARRETERO, MI., POZO, M., MARTÍN-RUBI, JA., POZO, E. & MARAVER, F. 2010: Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. *Appl. Clay Sci.*, 48/3: 506–515, doi: 10.1016/j.clay.2010.02.016
- CARRETERO, MI., GOMES, CSI. & TATEO, F. 2006: Clays and human health, In: BERGAYA, F., THENG, BKG. & LAGALY, G. (eds.): *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd., 1: 717–741.
- ČERNE, K. 2009: Toksikologija (težkih) kovin. *Med. razgl.*, 48: 83–100.
- DEAN, JR. 2007: *Bioavailability, bioaccessibility and mobility of environmental contaminants*. Wiley. London: 316 p.
- DU LAING, G., RINKLEBE, J., VANDECASTEELE, B., MEERS, E. & TACK, FMG. 2009: Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total Environ.*, 407/13: 3972–3985, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.025.
- EMEA 2008: Internet: http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500003586.pdf (21. 4. 2014).
- EPA 2000: Internet: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html> (13. 10. 2014).
- ESPA 2006: Internet: <http://voda.kmw.kz/PDF/news/4.kriterii.pdf> (4. 12. 2014).
- EVANS, LJ. 1989: Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.*, 23/9: 1046–1056, doi:10.1021/es00067a001.
- GOMES, C., CARRETERO, MI., POZO, M., MARAVER, F., CANTISTA, P., ARMIJO, F., LEGIDO, JL., TEIXEIRA, F., RAUTUREAU, M. & DELGADO, R. 2013: Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Appl. Clay Sci.*, 75–76: 28–38, doi:10.1016/j.clay.2013.02.008.
- GOMES, CSF. & SILVA, JBP. 2007: Minerals and clay minerals in medical geology. *Appl. Clay Sci.*, 36/1–3: 4–21, doi:10.1016/j.clay.2006.08.006.
- HEALTH CANADA 2009: Internet: http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy_metals-metaux_lourds/index-eng.php (24. 4. 2014).
- ICH Q3D: Internet: <http://www.ich.org/products/guidelines/quality/quality-single/article/impurities-guideline-for-metal-impurities.html> (24. 4. 2014).
- JIMENEZ, B. 2009: Comparison between Total Fecal Coliform and E. coli Concentrations in Water And Sediment. Internet: <http://structurallab.egr.uh.edu/sites/structurallab.egr.uh.edu/files/files/reu-rj-report.pdf> (13. 10. 2014).
- JOBSTRAIBIZER, P. 2002: Bioprecipitazione di silice e pirite nei fanghi termali euganei. *Plinius*, 27: 189–194.
- KALFAKAKOU, V. & AKRIDA-DEMERTZI, K. 2000: Transfer factors of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels. Internet: <http://biopolitics.gr/biowp/wp-content/uploads/2013/04/kalfakakou.pdf> (8. 10. 2013).
- KALKAN, E., CANBOLAT, MY., YARBAŞI, N. & ÖZGUL, M. 2012: Evaluation of thermal mud characteristics of Erzurum (Köprüköy) clayey raw materials (NE Turkey). *Int. J. Phys. Sci.*, 7/40: 5566–5576, doi:10.5897/IJPS12.457.
- KARAKAYA, MÇ., KARAKAYA, N., SARIOĞLAN, Ş. & KORAL, M. 2010: Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. *Appl. Clay Sci.*, 48/3: 531–537, doi:10.1016/j.clay.2010.02.005.
- KHLAIFAT, A., AL-KHASHMAN, O. & QUTOB, H. 2010: Physical and chemical characterization of Dead Sea mud. *Mater. Charact.*, 61/5: 564–568, doi:10.1016/j.matchar.2010.02.015.
- KOMAR, D., DOLENEC, T., DOLENEC, M., VRHOVNIK, P., LOJEN, S., LAMBAŠA BELAK, Ž., KNEWALD, G. & ROGAN ŠMUC, N. Physico-chemical and geochemical characterization of Makirina Bay peloid mud (N Dalmatia, Republic of Croatia) and its evaluation for potential use in balneotherapy. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, v tisku.
- KOMAR, D., LAMBAŠA BELAK, Ž., DOLENEC, T., DOLENEC, M., VRHOVNIK, P. & ROGAN ŠMUC, N. 2013: Potentially toxic elements content in the surficial marine sediment (peloid) from Makirina bay (central Adriatic). *Proceedings*

- of the 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 1, doi: <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/20130116006>.
- KREŠIĆ-JURIĆ, L. 2014. Umrežavanjem i suradnjom do cilja: Hrvatska - zemlja zdravlja. Turistički forum „Crikvenica za dušu i tijelo“, knjiga sažetaka. Turistička zajednica Grada Crikvenice, Crikvenica, str. 4.
- LEE, K., KIM, H., KIM, J.M., CHUNG, Y.H., LEE, T.Y., LIM, H.S., LIM, J.H., KIM, T., BAE, J.S., WOO, C.H., KIM, K.J. & JEONG, D. 2012: Nacre-driven water-soluble factors promote wound healing of the deep burn porcine skin by recovering angiogenesis and fibroblast function. *Mol. Biol. Rep.*, 39/3: 3211–3218, doi:10.1007/s11033-011-1088-4.
- LOJEN, S., OGRINC, N., DOLENEC, T., VOKAL, B., SZARAN, J., MIHELČIĆ, G. & BRANICA, M. 2004: Nutrient fluxes and sulfur cycling in the organic-rich sediment of Makirina Bay (Central Dalmatia, Croatia). *Sci. Total Environ.* 327: 265–284, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.01.011.
- LEGELEUX, F., REYSS, J.L., BONTE, P. & ORGANO, C. 1994: Concomitant enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental margin sediments. *Oceanol. Acta*, 17/4: 417–429.
- MASCOLO, N., SUMMA, T. & TATEO, F. 1999. Characterization of toxic elements in clays for human healing use. *Appl. Clay Sci.*, 15: 491–500, doi: 10.1016/S0169-1317(99)00037-X.
- MATIKE, D.M.E., EKOSSE, G.E. & NGOLE, V.M. 2011: Physico-chemical properties of clayey soils used traditionally for cosmetics in Eastern Cape, South Africa. *Int. J. Phys. Sci.*, 6/33: 7557–7566, doi:10.5897/IJPS11.1249.
- MIHELČIĆ, G., KNIEWALD, G., IVANIŠEVIĆ, G., ČEPELAK, R., MIHELČIĆ, V. & VDOVIĆ, N. 2012: Physico-chemical characteristics of the peloid mud from Morinje Bay (eastern Adriatic coast, Croatia): suitability for use in balneotherapy. *Environ. Geochem. Health*, 34/2: 191–198, doi:10.1007/s10653-011-9434-y.
- MIKO, S., KOCH, G., MESIĆ, S., ŠPARICA-MIKO, M., ŠPARICA, M., ČEPELAK, R., BAČANI, A., VREČA, P., DOLENEC, T. & BERGANT, S. 2008. Anthropogenic influence on trace element geochemistry of healing mud (peloid) from Makirina Cove (Croatia). *Environ. Geol.*, 55: 517–537.
- MIKO, S., KOCH, G., MESIĆ, S., ŠPARICA MIKO, M., ŠPARICA, M., VREČA, P. & DOLENEC, T. 2007: Influence of Land Use in Small Karst Watersheds on the Chemical Status of Peloid Sediments on the Eastern Adriatic Coast. *J. Soils Sediments*, 7/5: 303–312, doi:10.1065/jss2007.10.254.
- NARODNE NOVINE RH 2013: Zakon o predmetima opće uporabe, br. 39/13.
- NARODNE NOVINE RH 2013: Zakon o provedbi uredbe (EZ) br. 1223/2009 Europskoga parlamenta i Vijeća od 30. studenoga 2009. godine o kozmetičkim proizvodima (preinačena verzija), br. 18/13.
- NARODNE NOVINE RH 2009: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje, br. 125/09.
- QUINTELA, A., TERROSO, D., FERREIRA DA SILVA, E. & ROCHA, F. 2012: Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Miner.*, 47/2: 441–451, doi:10.1180/claymin.2012.047.4.04.
- REBELO, M., VISERAS, C., LÓPEZ-GALINDO, A., ROCHA, F. & FERREIRA DA SILVA, E. 2011: Rheological and thermal characterization of peloids made of selected Portuguese geological materials. *Appl. Clay Sci.*, 52: 219–227.
- REBELO, M., ROCHA, F. & FERREIRA DA SILVA, E. 2010: Mineralogical and physicochemical characterization of selected Portuguese Mesozoic-Cenozoic muddy/clayey raw materials to be potentially used as healing clays. *Clay Miner.*, 45/2: 229–240, doi:10.1180/claymin.2010.045.2.229.
- SUMMA, V. & TATEO, F. 1998: The use of pelitic raw materials in thermal centres: mineralogy, geochemistry, grain size and leaching tests. Examples from the Lucania area (southern Italy). *Appl. Clay Sci.*, 12: 403–417, doi:10.1016/S0169-1317(97)00024-0.
- ŠPARICA, M., KOCH, G., BELAK, M., MIKO, S., ŠPARICA-MIKO, M., VILIČIĆ, D., DOLENEC, T., BERGANT, S., LOJEN, S., VREČA, P., DOLENEC, M., OGRINC, N. & IBRAHIMPAŠIĆ, H. 2005: Recent Sediments of Makirina Cove (Northern Dalmatia, Croatia): Their Origin Viewed Through a Multidisciplinary Approach. *Geol. Croat.*, 58/1: 21–72, doi:10.4154/GC.2005.02.
- ŠPARICA, M., CRNKO, J. & BELAK, M. 1989: Peloid uvale Makirina (Pirovački zaljev). *Elaborat*, Br. 28/89, (Institut za geološka istraživanja, OOUR za geologiju, Zagreb).
- URADNI LIST SRS 1964: Zakon o naravnih zdravilnih sredstvih in o naravnih zdraviliščih (ZNZS), št. 36/64.
- URADNI LIST EU 2009: Uredba (ES) št. 1223/2009 Evropskega parlamenta in sveta z dne 30. novembra 2009 o kozmetičnih izdelkih, št. 342.
- URADNI LIST RS 2013: Uredba o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih, št.: 61/13.
- WEAVER, C.E. & POLLARD, L.D. 1973: The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology*. Elsevier. Amsterdam: 213 str.
- VENIALE, F., BETTERO, A., JOBSTRAIBIZER, P.G. & SETTI, M. 2007: Thermal muds: Perspectives of innovations. *Appl. Clay Sci.*, 36/1–3: 141–147, doi:10.1016/j.clay.2006.04.013.
- VENIALE, F., BARBERIS, E., CARCANGIU, G., MORANDI, N., SETTI, M., TAMANINI, M. & TESSIER, D. 2004: Formulation of muds for pelotherapy: effects of »maturation« by different mineral waters. *Appl. Clay Sci.*, 25/3–4: 135–148, doi:10.1016/j.clay.2003.10.002.
- VREČA, P. & DOLENEC, T. 2005: Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. *Environ. Int.*, 31: 53–61, doi:10.1016/j.envint.2004.06.009.
- VREČA, P. 1998: Izotopske in geokemične značilnosti recentnega sedimenta iz zaliva Makirina, otok Murter (srednji Jadran). Magistrsko delo. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta. Ljubljana: 92 str.
- INTERNET: www.hgk.hr (17.12.2014).

