

**UNIVERZITET U BEOGRADU  
HEMIJSKI FAKULTET**



**Ivan V. Samelak**

**ORGANSKOGEOHEMIJSKI PRISTUP U IDENTIFIKACIJI  
I PRAĆENJU SUDBINE ZAGAĐUJUĆIH SUPSTANCI  
NAFTNOG TIPA U REČNIM SEDIMENTIMA NA  
MODELU REKE VRBAS  
(BANJA LUKA)**

doktorska disertacija

Beograd, 2020

**UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF CHEMISTRY**



**Ivan V. Samelak**

**ORGANIC GEOCHEMICAL APPROACH IN  
IDENTIFICATION AND MONITORING OF THE FATE  
OF OIL TYPE POLLUTANTS IN RIVER SEDIMENTS ON  
THE VRBAS RIVER MODEL (BANJA LUKA)**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2020

**Mentori:**

Dr Branimir Jovančičević, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet i

Dr Milica Balaban, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Banjoj

Luci

**Članovi Komisije:**

-----  
Dr Ksenija Stojanović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu  
Hemijski fakultet

-----  
Dr Goran Roglić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu  
Hemijski fakultet

-----  
Dr Mališa Antić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu  
Poljoprivredni fakultet

-----  
Dr Tatjana Šolević-Knudsen, viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu  
Centar za hemiju, Institut za hemiju,  
tehnologiju i metalurgiju (IHTM)

-----  
Dr Milica Kašanin-Grubnin, naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu  
Centar za hemiju, Institut za hemiju,  
tehnologiju i metalurgiju (IHTM)

**Datum odbrane:**

*Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za primenjenu hemiju Univerziteta u Beogradu, Hemijskog fakulteta. Eksperimentalni deo disertacije delom je urađen i u laboratorijama Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Banjoj Luci.*

*Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru, profesoru Branimiru Jovančičeviću na svesrdnoj pomoći, savetima i trudu pri izradi ove doktorske disertacije.*

*Osoba kojoj dugujem najveću zahvalnost je profesorica Milica Balaban, moj mentor, dugogodišnji prijatelj, bez čije pomoći, saveta, upornosti i truda izrada ove disertacije ne bi bila moguća.*

*Veliku zahvalnost dugujem i profesoru Mališi Antiću, pre svega na podršci, savetima i ideji celog ovog projekta.*

*Hvala mojoj porodici i prijateljima.*

*Autor*

## SAŽETAK

### **Organskogeochemijski pristup u identifikaciji i praćenju sudbine zagađujućih supstanci naftnog tipa u rečnim sedimentima na modelu reke Vrbas (Banja Luka)**

Cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je da se korišćenjem bioloških markera, *n*-alkana i policikličnih ugljovodonika tipa sterana i terpana rasvetle izvori zagađenja naftnom zagađujućom supstancom u životnoj sredini na primeru interakcije između rečnih i priobalnih sedimenata (zemljišta). Analizirani su uzorci rečnih i uzorci priobalnih sedimenata iz rečnog i priobalnog područja reke Vrbas, na području grada Banja Luka (Bosna i Heregovina). Alkanska frakcija izolovanih ekstrakata pokazuje bimodalnu raspodelu *n*-alkana. Niži homolozi dominiraju u rečnim sedimentima sa maksimumima na C<sub>15</sub>, dok u priobalnim sedimentima dominiraju viši *n*-alkani, sa maksimumima na C<sub>29</sub> odnosno C<sub>31</sub>. Više koncentracije sterana i terpana sa naftnom raspodelom dominiraju u rečnim sedimentima (u odnosu na priobalne), što je dokaz da niži *n*-alkani pripadaju naftnim izvorima. Više koncentracije ugljovodonika u rečnim sedimentima u poređenju sa priobalnim sedimentima, dodatno potvrđuju ovu činjenicu. Isto tako, ovo zapažanje daje dokaz o naftnom zagađenju u samom rečnom toku, kao i o njegovoj migraciji u priobalne sedimente.

Mnogi izvori zagađenja su teško prepoznatljivi, jer se zagađujuće supstance prenose na velike razdaljine u složenim sredinama. Posebno su mehanizmi naftne migracije u sedimentima slabo poznati. U drugom delu istraživanja proučavana su uzorci dva sedimenta iz pojasa kruga gradske toplane i tri sedimenta smeštena na udaljenosti od približno 100, 200 i 300 m od uzoraka iz toplane u smeru toka reke Vrbas. Iz ovih uzoraka su izolovani zasićeni ugljovodonici i određen je grupni sastav hromatografijom na koloni. *n*-Alkani, terpani i sterani su analizirani gasno hromatografskom-maseno spektrometrijskom (GC-MS) tehnikom. Rezultati su pokazali da se količina nižih *n*-alkana povećava tokom migracije, što ukazuje na migracioni mehanizam. Rezultati sterana otkrivaju geohromatografsku migraciju nafte, gde stereoisomeri koji se najbrže eluiraju pokazuju najduži put migracije. Promene u distribuciji bioloških markera posledica su migracije naftnog polutanta pomoću vode.

**Ključne reči:** zagađujuća supstanca naftnog tipa, rečni sediment - priobalni sediment interakcija, biomarkeri, nativna i antropogena organska supstanca, geohromatografija

**Naučna oblast:** Hemija

**Uža naučna oblast:** Hemija životne sredine

## ABSTRACT

### **Organicgeochemical approach in identification and monitoring of the fate of oil type pollutants in river sediments on the Vrbas river model (Banja Luka)**

The aim of the research within this doctoral dissertation, on the example of interaction between river and coastal sediments, an attempt was made to contribute to the use of biological markers, *n*-alkanes, and polycyclic alkanes of sterane and terpane type, in assessing the source of oil pollutants in the environment. Samples of river sediments of the river Vrbas and samples of near coastal sediments (soils), in the part of the river that belongs to the city of Banja Luka (Bosnia and Herzegovina) were investigated. In the alkane fractions of isolated extracts, bimodal distribution of the *n*-alkanes was identified. The lower homologues dominated in the river sediments with maximum at C<sub>15</sub>, but the higher *n*-alkanes dominated in the soils samples, with maximum at *n*-C<sub>29</sub> or at *n*-C<sub>31</sub>. The higher concentration of steranes and terpanes with oil type distributions in the river sediments (compared to the coastal sediments) represents evidence that lower *n*-alkanes originate from the oil sources. The higher content of total hydrocarbons in the river sediments when compared to the coastal sediments, further confirms this conclusion. At the same time, these fundamental considerations provide evidence that oil pollution occurred in the water flow and then oil pollutants migrated towards the coastline.

Many pollution sources are difficult to identify because pollutants are transported far away into complex environments. In particular, the mechanisms of petroleum migration in sediments are poorly known. Here, we studied samples from two sediments from the circuit of a heating plant and samples from three sediments located at 100, 200 and 300 m away from the plant. Saturated hydrocarbons were isolated and group composition was determined by column chromatography. *n*-Alkanes, terpanes and steranes were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results show that the amount of short *n*-alkanes increases during migration, which indicates the migration mechanism. Results on steranes reveal a geochromatographic migration of the oil, where the fastest eluting stereoisomers display the longest migration path. Changes in the distribution of biological markers are explained by migration in water.

**Key words:** oil type pollutant; river sediment - coastal sediment interaction; native and anthropogenic organic substances; biomarkers, geochromatography.

**Science field:** Chemistry

**Science subfield:** Environmental Chemistry

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO.....</b>	<b>4</b>
2.1. Organska supstanca u zemljištu i sedimentima.....	4
2.1.1. Transformacija organske supstance u geosferi.....	6
2.2. Sastav organske supstance sedimenta.....	9
2.2.1. Alkani.....	9
2.2.2. <i>n</i> -Alkani u sedimentima.....	10
2.2.3. Izo i anteizo-alkani u sedimentima.....	20
2.2.4. C <sub>10</sub> -razgranati alkani.....	20
2.2.5. Policiklični alkani.....	22
2.2.6. Aromatični ugljovodonici.....	24
2.2.7. Smole (NSO-jedinjenja).....	19
2.2.7.1. Masne kiseline.....	20
2.3. Degradacija organske supstance u zemljištu.....	22
2.4. Aluvijalni sedimenti.....	25
2.5. Reka Vrbas - strateški i životni značaj.....	27
2.6. Nafta i njeni derivati kao zagađujuće supstance aluvijalnih sedimenta.....	28
2.6.1. Transformacija nafte kao zagađujuće supstance u životnoj sredini.....	29
2.6.2. Putevi migracije nafte kao zagađujuće supstance.....	30
2.6.3. Mazut - sastav i uticaj na sediment.....	31
2.7. Biološki markeri u naftama i sedimentima.....	33
2.7.1. Izoprenoidni alkani.....	34
2.7.2. Policiklični alkani tipa sterana.....	36
2.7.3. Policiklični alkani tipa terpana.....	37
<b>3. OSNOVNE HIPOTEZE.....</b>	<b>41</b>
3.1. Identifikacija zagađujuće supstance naftnog tipa u rečnim i priobalnim sedimentima reke Vrbas.....	41
3.2. Mehanizmi migracije zagađujuće supstance naftnog tipa u ispitivanim sedimentima .....	42
<b>4. EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>43</b>

4.1. Uzorkovanje rečnih i priobalnih sedimenata.....	43
4.2. Određivanje sadržaja higroskopne vlage.....	44
4.3. Ekstrakcija organske supstance iz uzoraka priobalnih i rečnih sedimenata.....	45
4.4. Razdvajanje ekstrakta na frakcije hromatografijom na koloni.....	45
4.5. Instrumentalna analiza.....	46
<b>5. PREGLED DOBIJENIH REZULTATA.....</b>	<b>48</b>
<b>6. DISKUSIJA O REZULTATIMA.....</b>	<b>64</b>
6.1. Identifikacija i karakterizacija antropogene organske supstance.....	64
6.2. Migracija naftnog polutanta kroz vodom ovlažene sedimente.....	66
<b>7. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>69</b>
<b>8. LITERATURA.....</b>	<b>72</b>
<b>9. PRILOZI.....</b>	<b>77</b>



## 1. UVOD

Razvoj civilizacije doveo je do težnje ljudi da menjaju prirodu i ovladaju određenim geokomponentama, kao što su voda, vazduh i zemljište. Povećanje proizvodnje u velikoj meri podstaknuto je naučnotehnoškom revolucijom, što je dalje dovelo do velikog antropogenog uticaja na životnu sredinu (Crnogorac i Spahić, 2012). Ispuštanje toksičnih supstanci u zemljište, vodu i vazduh izaziva narušavanje harmonije u prirodi.

Pojam zemljišta nije lako definisati i postoji više definicija. Prema Hilgardu zemljište se definiše kao manje ili više rastresit i trošan materijal u kome biljke putem korena mogu da pronađu uporište i druge uslove rasta (Hilgard, 1914). Iako je ova definicija zemljišta prilično zastarela, ona se i dalje koristi. Prema Ramanu, zemljište se definiše kao „površinski sloj čvrstog zemljinog prekrivača” (Ramann, 1928). Prema Džofeu, zemljište je prirodno diferencirano u slojeve organskih supstanci i slojeve minerala, te je obično rastresito u zavisnosti od dubine. Od matičnog sloja koji se nalazi u nižim slojevima razlikuje se po morfologiji, fizičkim svojstvima i konstituciji, hemijskim svojstvima i sastavu, kao i po biološkim karakteristikama (Joffe, 1936). Ako se posmatra kao stanište, zemljište se može definisati kao skup živih organizama koji ga naseljavaju, što obuhvata biljke, životinje i mikroorganizme, kao i njihovo abiotičko okruženje (Voroney, 2007).

Pod pojmom organska supstanca zemljišta podrazumeva se ukupan organski materijal u zemljištu, uključujući makroorganski materijal koji je razbacan na površini zemljišta (eng. *litter*) i koji je neophodan za kruženje hranljivih supstanci u šumama i livadama, zatim lake frakcije (biljni ostaci u različitim fazama raspadanja), mikrobna biomasa (najzastupljenije su bakterije, aktinomicete, gljive, alge i protozoe), organske supstance rastvorne u vodi i stabilizovana organska materija – *humus* (Stevenson, 1994).

Zagađenje životne sredine naftom i njenim derivatima i narušavanje prirodne ravnoteže rezultat je akcidentnog izlivanja prilikom eksploatacije, transporta, prerade, skladištenja i upotrebe. Zagađujuće supstance dospevaju u zemljište uglavnom tokom njihove primene, prosipanjem i curenjem, kao i atmosferskom depozicijom. Procenjuje se da oko 5 miliona tona sirove nafte i njenih derivata dospe u životnu sredinu svake godine kao rezultat antropogenih aktivnosti, od kojih 2,3 miliona tona dospeva u mora i okeane (Beškoski, 2011; Hinchee i sar., 1995).

Proučavanje sudbine zagađujućih supstanci naftnog tipa u životnoj sredini počinje njihovom identifikacijom, odnosno utvrđivanjem njihovog prisustva. Budući da količina rastvorne organske supstance u zemljištu i recentnim sedimentima nije definisana, samo određivanje količine organskog ekstrakta nekom od ekstrakcionih metoda nije dovoljno (Jovančićević i sar., 2007). Detaljnija analiza ekstrakata u tom slučaju je neophodna. Nafta je jedan od najmaturovanijih

oblika organske supstance geosfere, pa je samim tim u znatno maturisanijem obliku od native organske supstance recentnih sedimenata i drugih segmenata životne sredine (Peters i sar., 2005; Schwarzbauer i Jovančićević, 2015). U svrhu potpunijeg ispitivanja organskog ekstrakta mogu da posluže jedinjenja koja su u organskoj geohemiji poznata kao biološki markeri. To su na prvom mestu normalni alkani i policiklični alkani tipa sterana i terpana. Korisni su i drugi organsko-geohemijski parametri. Među njima najznačajniji je izotopski sastav ugljenika,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ , ukupnog ekstrakta ili pojedinih njegovih frakcija, pa i pojedinih jedinjenja u njemu. Obilnosti i raspodele bioloških markera, odnosno vrednosti pojedinih parametara, u najvećoj meri zavise od porekla i stepena maturacije (na primer: Jovančićević i sar., 1997, 1998, 2007; Milićević i sar., 2017).

U proceni sudbine naftne zagađujuće supstance u životnoj sredini naredni korak jeste praćenje njenih promena. Istraživanja koja se odnose na mikrobiološku razgradnju (biodegradaciju) jedna su od najvažnijih. U velikom broju radova, u dobroj meri su rasvetljeni putevi biodegradacije naftne zagađujuće supstance u životnoj sredini, bilo pomoću ogleda simulacije u laboratoriji (Antić i sar., 2006; Ilić i sar., 2011; Šolević i sar., 2011), ili pak istraživanjima u realnim uslovima (Jovančićević i sar., 2003).

Nafta, kao i proizvodi njene prerade u rafineriji predstavljaju vrlo složene smeše različitih organskih, prvenstveno ugljovodoničnih jedinjenja, pa su zbog toga fizički, fizičko-hemijski i hemijski procesi kojima su one izložene u životnoj sredini raznoliki i brojni. Većina ovih procesa odigrava se tokom migracije polutanta u zemljištu, recentnim sedimentima, površinskim ili u podzemnim vodama, pa se svaki od njih može dovesti u odgovarajuću vezu sa mehanizmom migracije. I u ambijentu životne sredine (nafta kao zagađujuća supstanca), i u prirodnim geološkim uslovima (nafta kao oblik organske supstance geosfere), važnu ulogu u procesu migracije igra voda (Peters i sar., 2005; Tissot i Welte, 1984.).

Pretpostavljeni su različiti mehanizmi migracije naftnih jedinjenja pomoću vode. U organsko-geohemijskoj literaturi najčešće se pominju mehanizam globula i kapljica, kontinualnih faza, kolidnih rastvora, kao i mehanizam pravih rastvora (Peters i sar., 2005; Tissot i Welte, 1984). U ovoj doktorskoj disertaciji proučavano je prisustvo i poreklo zagađujuće supstance naftnog tipa u rečnim i priobalnim sedimentima reke Vrbas (grad Banja Luka, Bosna i Hercegovina) na osnovu njihove međusobne interakcije, a korišćenjem organsko-geohemijskih saznanja o nafti i primenom parametara koji se koriste u organskoj geohemiji, a koji se određuju iz raspodela i obilnosti bioloških markera. S obzirom da su u radu korišćeni i uzorci uzeti u neposrednoj blizi potencijalnog izvora zagađenja (gradska toplana), jedan od ciljeva teze odnosio se na utvrđivanje puteva, ali i mehanizama migracije prisutnog organskog materijala (Bryselbout i sar., 1998, 2000; Jovančićević i sar., 1998; Milićević i sar., 2017; Payet i sar., 1999; Srogi, 2007; Schwarzbauer i Jovančićević, 2015).

U okviru eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije analizirani su uzorci rečnih i priobalnih sedimenata Vrbasa sa različitih lokaliteta, primenom organsko-gehemijskih metoda. Učinjen je pokušaj da se definiše tip organske zagađujuće supstance, a da se zatim rasvetle migracioni putevi i da fundamentalni doprinos u proceni mehanizma migacije definisanog organskog polutanta u rečnim sedimentim formacijama.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Organska supstanca u zemljištu i sedimentima

Sadržaj i hemijski sastav organskih jedinjenja u zemljištu, pa i u sedimentima zavisi od intenziteta i vrste hemijskih, fizičkih, fizičko-hemijskih i biohemijskih procesa koji su se dešavali nad materijalima iz kojih je nastalo samo zemljište, odnosno sediment. Organske supstance u zemljištu ili SOM (Soil Organic Matter) obuhvataju sve organske supstance nađene u zemljištu bez obzira na njihovo poreklo ili stepen eventualnog raspada. U te supstance ne samo da se ubrajaju mnogobrojna organska hemijska jedinjenja nego i živi organizmi (biljna, mikrobna, kao i faunska biomasa), rastvorena organska supstanca, humus, kao i visoko karbonizovana organska supstanca (ugalj i ugljenisane organske materije). Po generalnoj definiciji SOM obuhvata celokupan organski materijal čije čestice nisu veće od 2 nm (Baldock i Skjemstad, 2000).

Organska materija u zemljištu uglavnom potiče od fiksacije ugljen-dioksida iz atmosfere procesom fotosinteze u biljkama. Pored biljaka, u manjem delu u obogaćivanju zemljišta organskom materijom učestvuju i autotrofne bakterije biohemijskim procesima koji se odvijaju u njima samim, kao što su, na primer, oksidacija redukovanih jedinjenja sumpora ili stvaranje azot-fiksirajućih čvorića na korenju leguminoza (Tate, 1995). Kada se govori o sadržaju organske materije u zemljištu, treba jasno naznačiti da pored ogromnog broja prirodnih procesa koji na direktan ili indirektan način učestvuju u stvaranju organskih materija u zemljištu, značajan uticaj imaju razne industrijske i rudarske delatnosti. Organska materija u zemljištu nastaje i dodatkom i raspadom organskih jedinjenja koje se dodaju u zemljište ili na površinu zemljišta kao što su raznovrsni pesticidi i organska đubriva.

Najvažniji izvori organske supstance u zemljištu su:

- Bakterije,
- Fitoplanktoni,
- Zooplanktoni i
- Više kopnene biljke.

Ipak, prema brojnim autorima (Ghabbour i Davies, 2001; Mirsal, 2008; Stevenson, 1994), organska materija u zemljištu ne vodi značajno poreklo od navedenih izvora. Raspad organske materije dešava se i pri truljenju biljaka, te je i to još jedan od puteva i načina na koje se zemljište obogaćuje organskom materijom. Ostaci uginulih biljaka mogu biti u obliku ostataka korena koji se nalaze u zemljištu ili lišća, stabljika i drugih biljnih delova na i iznad površine zemljišta. U organski

sastav zemljišta je uključen i finiji korenov materijal živih biljaka, gljivične hife i bakterije, kao i sitna fauna zemljišta. Životinje takođe obezbeđuju udeo organskih supstanci u zemljištu, ali količina te organske supstance varira u zavisnosti od vrste i stepena razvoja životinja na pojedinim lokalitetima, kao i od osobina ekosistema.

Mada su skoro svi organizmi u osnovi građeni od istih vrsta biomolekula, uključujući proteine, ugljene hidrate, lipide i druge konstitutivne materije, ipak postoje neke razlike u zastupljenosti tih hemijskih struktura u skoro svim organizmima, pa često čak i među samim jedinkama jedne biološke vrste. Bakterije kao najprimitivniji mikroorganizmi sadrže više od 80% vode u svom sastavu, dok ostatak čini organska supstanca. U sastav njihove gradivne supstance (20%) ulaze proteini kojih ima oko 50%, 20% su konstituenti ćelijskog zida i membrana i oko 10% su lipidi. Ostatak čine nukleinske kiseline bakterija. Membrane su izgrađene uglavnom od lipida. Interesantno je da masne kiseline u bakterijama sadrže 10-20 ugljenikovih atoma, te masne kiseline su uglavnom razgranate (sa 14-18 ugljenikovih atoma). Ugljovodonici, kao još jedna, frakcija organskih supstanci u bakterijama sadrže 10-30 ugljenikovih atoma (Tissot i Welte, 1984).

Najznačajniji izvori organske supstance u vodenoj sredini su fitoplanktoni. Sastav fitoplanktona i algi je sledeći: 20-50% proteina, 2-10% lipida i oko 30% ugljenih hidrata. Na sadržaj organske supstance i generalno hemijski sastav algi i fitoplanktona utiče pH vode, temperatura, prisustvo i dostupnost hranljivih materija, prisustvo zagađujućih supstanci, hemijski sastav vode, kao i mnogobrojni drugi činioci životne sredine. U lipidnoj frakciji masnih kiselina dominiraju masne kiseline u procentu od 50% do 80%. Što se tiče sterola, zelene alge sadrže najviše ergosterola, crvene alge holesterola i smeđe alge sadrže u najvećem procentu fukosterol (Tissot i Welte, 1984).

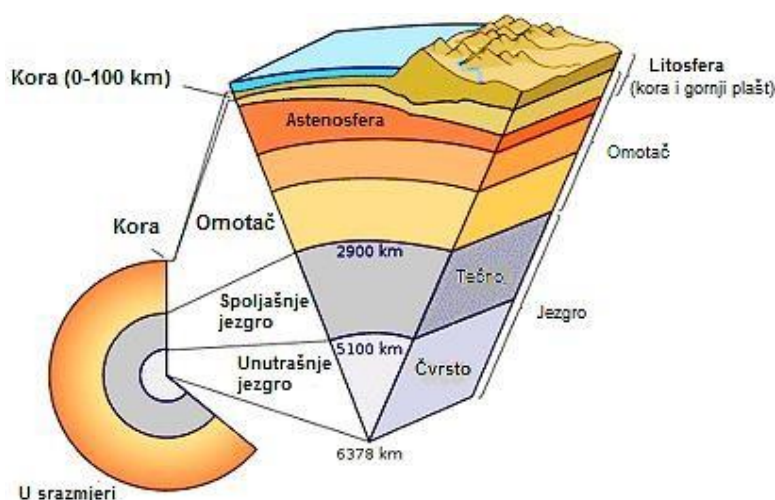
U algama se nalaze i ugljovodonici, pri čemu dominiraju ugljovodonici sa neparnim brojem ugljenikovih atoma. Ono što je od posebnog značaja za sastav vodenih sedimenata je sadržaj ugljovodonika u algama kojih ima približno 3-5%. U vodenim organizmima su prisutni i zasićeni i nezasićeni ugljovodonici, kako račvastog tako i normalnog niza. Marinske alge imaju sposobnost sinteze normalnih alkana od  $n\text{-C}_{14}$  do  $n\text{-C}_{32}$ . Bitno je da se napomene da je odnos zasićenih i nezasićenih alkana približno jednak jedinici, ali nije redak primer ni to da je veći sadržaj nezasićenih ugljovodonika sa 15 ili 17 ugljenikovih atoma. Ugljovodonici koji imaju 15 i 17 C-atoma u svojoj strukturi mogu nekada sačinjavati i do 90% ukupnih alkana u ovim organizmima. U nekim algama kao što su zlatnosmeđa alga ili plavozelena alga uočeni su i alkeni sa od 17 do 33 ugljenikovih atoma (Tissot i Welte, 1984).

Zooplanktoni, kao još jedan od bitnih činilaca koji određuje organski sastav sedimenta, sadrže oko 30% suve mase. Postoji veoma velika sličnost u hemijskom sastavu fitoplanktona i zooplanktona. Zooplanktoni predstavljaju značajne izvore dugolančanih alkohola.

Više kopnene biljke su važan izvor organske supstance za sediment. One su građene najviše od celuloze i lignina. Ipak, pojedini delovi viših biljaka kao što su lišće, seme, kora i drugi, obogaćeni su lipidima u odnosu na ostatak biljke. U biljkama je sadržaj lipida od 1 do 50%. Normalni alkani koji se nalaze u višim biljkama imaju od 10 do 40 ugljenikovih atoma. Među njima dominiraju oni sa neparnim brojem C atoma, kao što su C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>. Pored njih, pronađeni su i neki drugi, kao što su *n*-heptan i doheksakontan (*n*-C<sub>62</sub>). Alkoholi koji se nalaze u biljkama su uglavnom oni sa parnim brojem ugljenikovih atoma i to u opsegu od C<sub>24</sub> do C<sub>36</sub>. Biljke sadrže u svom sastavu i razne fenole, kao što je koniferil-alkohol (Tissot i Welte, 1984).

### 2.1.1. Transformacije organske supstance u geosferi

Organski geohemičari su dokazali da je organska supstanca Zemljine kore raznovrsna po sastavu, načinu postanka i starosti i da predstavlja deo organskog materijala biosfere koji se ugradio u sedimente. Taj deo organske materije se dalje menjao fizičkim, biohemijskim i hemijskim procesima. Organska supstanca Zemljine kore koja, zajedno sa takozvanim gornjim plaštom, čini litosferu predstavlja organsku supstancu geosfere (slika 1).



**Slika 1.** Opšta građa Zemlje (modifikovano iz: <https://getsetflyscience.com>).

Količina organskog ugljenika biosfere koja se do sada nagomilala i transformisala u geosferi iznosi oko  $6,4 \times 10^{18}$  kg. Procenjuje se da je prosečna godišnja akumulacija organskog ugljenika u geosferi od nastanka života na Zemlji do danas  $3,2 \times 10^8$  kg. Da bi se procenilo poreklo i procesi transformacije ove organske supstance mora se uzeti u obzir nekoliko faktora uključujući evoluciju biosfere, fotosintezu i uslove koji su uticali na akumulaciju organske supstance u geosferi (Vitorović i Jovančićević, 2016).

U akumulaciji organske supstance, u početku su najviše učestvovalе modrozелene alge i fotosintetičke bakterije, a zatim su tu ulogu preuzele kopnene biljke. Danas je u velikoj meri primat preuzela fotosinteza usled porasta broja heterotrofnih organizama (Vitorović i Jovančićević, 2016). Na osnovu podataka iz različitih izvora može se doći do zaključka da prosečna godišnja količina ugljenika u fotosintetizovanoj organskoj supstanci, a koja predstavlja primarni organski proizvod, iznosi  $1,5-7 \times 10^{13}$  kg u okeanima i  $1,5-8 \times 10^{13}$  kg u kontinentalnim područjima. U sedimentnim stenama nalazi se skoro celokupna količina organskog ugljenika na Zemlji. Veća količina ugljenika (oko 82%) je neorganskog porekla u obliku karbonatnog ugljenika, dok je samo manji deo (oko 18%) od ukupne količine ugljenika organskog porekla. Organski i neorganski ugljenik su povezani uspostavljanjem ravnoteže između CO<sub>2</sub> iz atmosfere i hidrosfere. Organska supstanca nastaje fotosintezom od atmosferskog CO<sub>2</sub>, u suvozemnim biljkama ili od CO<sub>2</sub> iz hidrosfere u vodenim biljkama. U atmosferu se deo CO<sub>2</sub> vraća, jer se u velikom stepenu u ranoj dijagenezi oksiduje suvozemna i marinska organska supstanca (Vitorović i Jovančićević, 2016). U tabeli 1 prikazan je sastav ukupnog organskog ugljenika Zemljine kore, pri čemu se može videti da je najveći deo organskog ugljenika (oko  $5,0 \times 10^{18}$  kg) u sedimentima u vezanom obliku.

**Tabela 1.** Ukupan organski ugljenik Zemljine kore

Poreklo	Masa ( $\times 10^{18}$ kg)
Organizmi i rastvoran organski ugljenik	0,003
Sedimenti	5,0
Metamorfne stene sedimentnog porekla (60 % od svih metamorfnih stena)	1,4
<b>Ukupni organski ugljenik</b>	<b>6,4</b>

Prilikom dolaska organske supstance u sediment, najveći uticaj na nju imaju brzina sedimentacije i tektonski pokreti. Organska supstanca može prilikom sleganja i spuštanja sedimenta na veće dubine ili izdizanja i erozije, da se očuva, ili da bude oksidovana. Ukupna organska supstanca koja postoji u biosferi kada dospe do geosferskih delova zadržava se u maloj količini u sedimentima. Ostatak organskog materijala vraća se u sferu živih organizama. Taj mali deo iznosi samo 0,01-0,1% ukupne proizvodnje organske supstance (Tissot i Welte, 1984) i on se dalje transformiše. Najveći deo organske supstance se vraća u biološki ciklus, a onaj mali deo koji je uspeo izbeći biološku razgradnju, nagomilava se u vidu velike količine organskog materijala,

najviše u sitnozrnim sedimentnim stenama. Na količinu organske supstance koja se ugrađuje u sedimente utiču tri glavna faktora:

- bioprodukcija,
- očuvanje i
- „razblaživanje“ organske supstance.

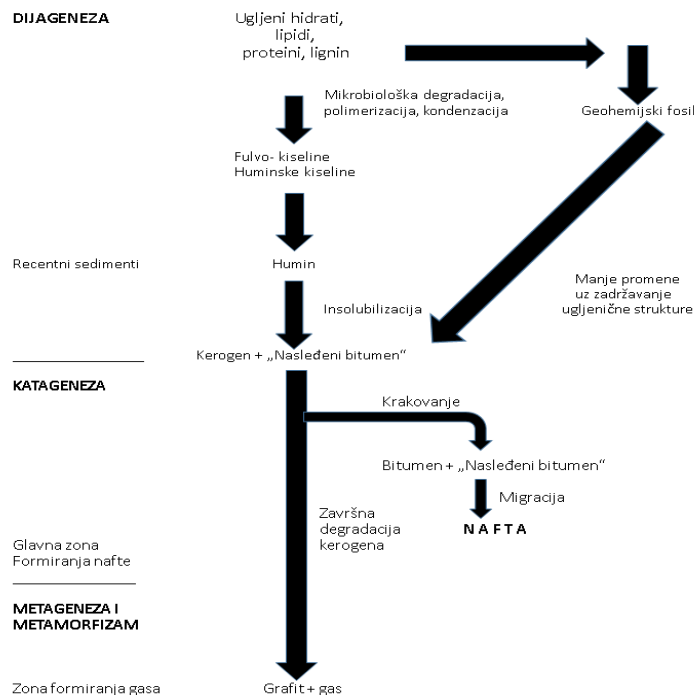
Faktori koji dodatno utiču na bioproduktivnost su ishrana, jačina svetlosti, toplota, količina karbonata i voda. Za formiranje sedimenata, značajno je da se istaloži velika količina organskog materijala, koja mora izbeći procese vraćanja u biosferu. Faktori koji utiču na njeno zadržavanje u sedimentu su koncentracija i oksidaciona sredstva, sastav organskog materijala, brzina taloženja sedimenta (Vitorović i Jovančićević, 2016).

Transformacija organske supstance geosfere odvija se kroz određene faze: dijagenezu (ranu i kasnu), katagenezu, metagenezu i metamorfizam (slika 2). U fazi **rane dijageneze** najizraženija je aktivnost mikroorganizama, čijim dejstvom dolazi do razgradnje osnovnih delova izumrlih organizama (proteina, ugljenih hidrata, složenih lipida i lignina) do (aminokiselina, monosaharida, masnih kiselina i fenola, tzv. *geomonomera*). Neki delovi žive organske supstance ne podležu njihovom dejstvu ili dožive male strukturne promene i takvi se ugrađuju u sedimente.

Biljni voskovi, smole i neki zasićeni ugljovodonici su supstance koje u ovoj fazi uglavnom zadržavaju svoju strukturu, jer su u živoj supstanci imali određenu zaštitnu ulogu. Mikroorganizmi za svoju ishranu najviše koriste proizvode nastale razlaganjem oligosaharida, monosaharida, aminokiselina i lipida. To omogućava da se C, odnosno CO<sub>2</sub>, kao proizvod metaboličkih procesa, vrati u biološki ciklus. Mikrobiološku degradaciju organske supstance pospešuje granulometrijski sastav sedimenta, pa je zbog toga potpuna u pesku, a nepotpuna u mulju (Tissot i Welte, 1984).

U fazi **kasne dijageneze** odigrava se polimerizacija ili polikondenzacija geomonomera i nastaju proizvodi tipa fulvinskih i huminskih kiselina, a zatim humin. Oslobođanjem CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> i CH<sub>4</sub>, iz intermedijarnih geopolimera stvara se kerogenski materijal. Kerogen je krajnji i glavni proizvod dijagenetskih procesa i predstavlja deo sedimentnog materijala koji ne pokazuje rastvorljivost u konvencionalnim organskim i neorganskim rastvaračima (Brocks i Summons, 2003; Vitorović i Jovančićević, 2016). U ovoj fazi mogu se naći slobodni ugljovodonici i lipidna jedinjenja koji uglavnom zadržavaju svoju strukturu, noseći na taj način značajne „genetske informacije“ o prekursorskom organskom materijalu (Vitorović i Jovančićević, 2016). Zbog toga se oni nazivaju molekulskim fosilima ili biološkim markerima. Deo organske supstance koji se može ekstrahovati iz sedimenata organskim rastvaračima predstavlja bitumen (Brocks i Summons, 2003).





**Slika 2.** Šema transformacija organskih sedimentnih materijala (modifikovano prema Tissot i Welte, 1984).

U fazi *katageneze* dolazi do degradacije makromolekulskog kerogena do manjih molekula, rastvornih u organskim rastvaračima. Novonastali bitumen meša se sa dijagentskim bitumenom. Tokom razgradnje kerogenskog materijala nastaje i izvesna količina gasa. Nakon nekog vremena nagomilani bitumen u sedimentnim stenama počinje da migrira. Bitumenska smeša odlazi migrira do stene koja će biti rezervoar za naftu (Vitorović i Jovančićević, 2016).

Organska supstanca u fazi *metageneze* i *metamorfizma* biva izložena završnoj transformaciji pri visokim temperaturama i pritiscima, pri čemu dominantno nastaje metan. U ostatku kerogenskog materijala primećena je struktura grafita. Ova faza je poslednja u transformisanju organskog materijala (Vitorović i Jovančićević, 2016).

## 2.2. Sastav organske supstance sedimentata

### 2.2.1. Alkani

Alkani predstavljaju veliku grupu organskih jedinjenja koja su građena od samo dva elementa, ugljenika i vodonika, i sadrže samo proste veze. Pošto ova grupa jedinjenja obuhvata veoma veliki broj jedinjenja, ona su klasifikovana u nekoliko podgrupa na osnovu određenih

zajedničkih svojstava. Alkani su klasifikovani u sledeće grupe: linearni alkani normalnog niza; alkani račvastog niza; ciklični alkani ili skraćeno cikloalkani koji imaju jedan ili više prstenova. Alkani normalnog niza sastoje se od ugljenikovih nizova gde je svaki ugljenikov atom vezan za dva susedna C-atoma i za dva vodonikova atoma. Izuzeci su dva terminalna ugljenikova atoma koja su vezana za samo jedan ugljenikov atom i tri vodonikova atoma. Svaki član novog niza razlikuje se od sledećeg prisustvom ili odsustvom metilenske grupe  $-CH_2$ . Molekuli poređani na ovakav način su homolozi, a odgovarajući nizovi su homologni nizovi (Vollhardt i Schore, 1994).

Određivanje *n*-alkana u sedimentnoj organskoj supstanci lakše je u odnosu na određivanje njihovih mogućih lipidnih prekursora, kao što su masne kiseline i alkoholi, zbog veće rezistentnosti ugljovodonika prema mikrobiološkoj razgradnji (Eckmeier i Wiesenberg, 2009). Normalni alkani su široko rasprostranjeni u zemljištu, sedimentima, prašini, atmosferi i sastavni su komponente fosilnih goriva. Dužina *n*-alkanskih lanaca povezana je sa njihovim poreklom (Duan i Jinxian, 2011). Neparni dugočlani *n*-alkani ( $>C_{25}$ ) su karakteristični za više biljke, dok su neparni kratki alkanski nizovi ( $<C_{21}$ ) karakteristični za mikrobne organizme. Stoga, raspodela *n*-alkana u organskoj supstanci zemljišta, može pružiti informaciju o njihovom poreklu (Eckmeier i Wiesenberg, 2009).

### 2.2.2. *n*-Alkani u sedimentima

Najveći procenat organske supstance recentnog sedimenta sačinjava visokomolekularna nerastvorna frakcija koja se uglavnom sastoji od kerogena i huminskih supstanci. Pri tome svega nekoliko procenata ukupne organske supstance otpada na rastvornu organsku supstancu, tzv. bitumen. Rastvorna organska supstanca može se ekstrahovati pomoću pogodnog organskog rastvarača. Rastvorna organska supstanca, iako je kvantitativno manje zastupljena u sedimentu, ima veoma važnu ulogu sa aspekta organske geohemije, jer sadrži molekule sintetisane u živim organizmima koji su tokom dijageneze ostali nepromenjeni ili su se veoma malo promenili uz očuvanje osnovnog ugljeničnog skeleta. Ovako očuvani molekuli se nazivaju biološkim markerima (Tissot i Welte, 1984).

*n*-Alkani srednje molekulske mase sa neparnim brojem ugljenikovih atoma, mogu biti direktno nasleđeni iz ugljovodonika algi ili potiču od odgovarajućih defunkcionalizovanih kiselina. U starim sedimentima razlikovanje je moguće samo onda kada su alkani sa neparnim brojem ugljenikovih atoma, *n*- $C_{15}$  i/ili *n*- $C_{17}$  znatno obilniji od alkana sa parnim brojem ugljenikovih atoma, *n*- $C_{14}$ , *n*- $C_{16}$  i *n*- $C_{18}$ . Moguće su i raspodele sa dominacijom *n*-alkana od *n*- $C_{11}$  do *n*- $C_{19}$ . Ova pojava je poprilično neuobičajna, ali se sreće, na primer, u naftama iz donjeg ili srednjeg paleozoika iz SAD (Tissot i Welte, 1984).

*n*-Alkani sa parnim brojem ugljenikovih atoma su takođe prisutni u sedimentima. Nekoliko slučajeva dominacije *n*-alkana sa parnim brojem ugljenikovih atoma nađeno je u karbonatnim i evaporitnim sedimentima i sirovim naftama iz ovakvih izvora. U izrazito redukcionim uslovima, redukcija masnih kiselina i alkohola iz voskova, dominira nad dekarboksilacijom, pa samim tim dominiraju *n*-alkani sa parnim brojem ugljenikovih atoma (Carbon Preference Index, CPI<1, Tissot, Welte, 1984). Vrednost CPI se definiše kao odnos sadržaja *n*-alkana sa neparnim brojem i *n*-alkana sa parnim brojem.

Raspodela *n*-alkana u bitumenima i naftama se menja sa porastom maturacije. Tokom termičke degradacije kerogena, u katagenezi, ravnomerno nastaju *n*-alkani i sa parnim i sa neparnim brojem atoma pa se vrednosti CPI približavaju 1. U ovoj fazi *n*-alkani mogu nastati iz aldehida, ketona, estara, alkohola i masnih kiselina uz katalitičko delovanje minerala u sedimentu. Kaolinit ili monmorionit mogu katalitički delovati na proces dekarboksilacije *n*-masnih kiselina pri čemu dolazi do gubitka jednog ugljenikovog atoma. Kalcijum-karbonat favorizuje β-cepanje i gubitak dva ugljenikova atoma. Upravo zbog toga prekursorska masna kiselina daje uglavnom *n*-alkane sa neparnim brojem ugljenikovih atoma, dok u karbonatnim stenama dekarboksilacijom masnih kiselina nastaju *n*-alkani sa parnim brojem ugljenikovih atoma (Tissot i Welte, 1984).

Viši *n*-alkanski homolozi sa neparnim brojem ugljenikovih atoma (od *n*-C<sub>25</sub> do *n*-C<sub>35</sub>) često se nalaze u detritičnim recentnim sedimentima kod kojih je značajan priliv biomase sa kopna, koja sadrži organski materijal biljnog porekla i mineralne materije, kao što su glina i mulj. Pri dominaciji ovih *n*-alkana CPI vrednost se kreće u intervalu od 2,0 do 5,5 (Tissot i Welte, 1984).

*n*-Alkani sa neparnim brojem ugljenikovih atoma se mogu sintetisati u biljkama ili tokom rane dijageneze kada kiseline, alkoholi i estri gube svoje funkcionalne grupe. Ako je u neki sediment ugrađen i marinski i kopneni organski materijal, doprinos kopnenog materijala obično dominira i on određuje *n*-alkansku raspodelu i to najviše u opsegu od *n*-C<sub>25</sub> do *n*-C<sub>33</sub>. To se dešava zato što je veće učešće *n*-alkanske frakcije u suvozemnoj nego u algalnoj organskoj supstanci (Tissot i Welte, 1984).

U poređenju sa *n*-alkanima, slobodne masne kiseline i kiseline vezane za kerogen u recentnim sedimentima imaju znatno različitu distribuciju. Raspodela *n*-alkana je obično takva da dominiraju *n*-alkani sa neparnim brojem ugljenikovih atoma (C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub>) u odnosu na alkane sa parnim brojem ugljenikovih atoma. Masne kiseline vezane za kerogen obično sadrže 16-18 ugljenikovih atoma u svojoj strukturi. Određena količina *n*-alkana je direktno nasleđena od organizama, jer je poznato da se nalaze u kutikularnim voskovima biljaka. Ravnoteža je verovatno izvedena na osnovu kiselina i/ili alkohola koji su na odgovarajući način povezani sa kerogenom. Alkani oslobođeni iz kerogena mogu sadržavati ugljovodonične lance različite dužine, ali i alkane manje molekulske mase (<C<sub>20</sub>) (Tissot i Welte, 1984).

### 2.2.3. Izo i anteizo-alkani u sedimentima

Izo-(2-metil-) i anteizo-(3-metil-) alkani su povezani sa *n*-alkanima u biljnim voskovima gde sadrže uporediv broj ugljenikovih atoma (u opsegu od oko 25-31) sa dominacijom alkana sa neparnim brojem ugljenikovih atoma. Izo- i anteizo-kiseline nalaze se i u bakterijskim voskovima. U bakterijama izo- i anteizokiseline imaju različite dužine ugljeničnog niza. U nekim sedimentima je moguće postojanje i izo- i anteizoalkana sa oko C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub> ugljenikovih atoma, pa čak nekada i do C<sub>45</sub>. Oni su verovatno mikrobiološkog porekla. Ista jedinjenja postoje i u nekim sirovim naftama. Izo i anteizo-masne kiseline manjih molekulskih masa zauzimaju značajan udeo u bakterijskim kiselinama, dok su manje zastupljene u višim organizmima. Ova jedinjenja su prisutna i u marinskim organizmima i u recentnim sedimentima. Izoalkani su nađeni u naftama i bitumenu starih sedimenata i tu je njihovo prisustvo veoma često (Tissot i Welte, 1984).

### 2.2.4. C<sub>10</sub>- razgranati alkani

Određeni C<sub>10</sub> izoalkani koji su relativno zastupljeni u nekim starim sedimentima i sirovim naftama, kao što su 2,6-dimetiloktan i 2-metil-3-etilheptan, mogu biti izolovani iz terpenskih konstituenata esencijalnih ulja viših biljaka (Tissot i Welte, 1984).

Indeksi dugočlanih *n*-alkana, kao što je ugljenični maksimalni broj „carbon number maximum“ (C<sub>max</sub>), prosečna dužina *n*-alkanskog lanca „average chain length“ (ACL) i ugljenični preferencijalni broj „carbon preference index“ (CPI) se često koriste kao indikatori izvora i evaluacije organske supstance u zemljištu i sedimentu (Duan i Jinxian, 2011).

Prosečna dužina lanca (ACL) viših biljaka opisuje prosečan broj ugljenikovih atoma na osnovu prisustva *n*-alkilnih jedinjenja. ACL vrednosti su i indikatori vegetacione dinamike. Ove vrednosti prilikom istraživanja treba uzimati sa velikom oprežnošću. ACL vrednosti biljaka na različitim sedimentima, u jezeru, okeanu, zemljištu, tresetu, široko su prihvaćene kao pokazatelji klimatskih i ekoloških promena u kasnom kvartaru. Osnovna pretpostavka za korišćenje vrednosti ACL jeste da lipidi lišća poreklom iz trave na zemljištu mogu imati prosečno veću dužinu lanaca nego lipidi iz lišća biljaka u šumama.

ACL vrednosti voskova lišća se računaju po sledećoj jednačini (Aichner, 2018; Duan i Jinxian, 2011):

$$ACL_{25-33} = (25 \times C_{25} + 27 \times C_{27} + 29 \times C_{29} + 31 \times C_{31} + 33 \times C_{33}) / (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})$$

Treba napomenuti i to da se često dešava da se ACL vrednosti drvenastih i nedrvenastih biljaka ne razlikuju. Međutim, kada se razlikuju, razlika potiče od mnogih ekoloških i biljnih faktora. Temperatura i padavine, kao i kombinacija ova dva efekta, predstavljaju najvažnije faktore koji utiču na lipidnu raspodelu kod terestrijalnih biljaka. Biljke teže da biosintetišu duže lipidne lance za presvlačenje voskovima u toplim regionima i kraće lipidne lance u hladnijim regionima (Wang i sar., 2015).

Vrednost CPI, kao što je već rečeno, definiše se kao odnos sadržaja *n*-alkana sa neparnim brojem i *n*-alkana sa parnim brojem C-atoma. Vrednosti CPI služe za utvrđivanje porekla i relativne maturanosti bitumena i sirovih nafti i izračnavaju se prema formuli (Tissot i Welte, 1984):

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \times [(\sum \text{neparni } C_{25}\text{-}C_{33} / \sum \text{parni } C_{24}\text{-}C_{32}) + (\sum \text{neparni } C_{25}\text{-}C_{33} / \sum \text{parni } C_{26}\text{-}C_{34})]$$

Maturanost predstavlja stepen zrelosti organske supstance u sedimentu, i bitna je pri evaluaciji izvornih stena za naftu. To se prvenstveno odnosi na količinu generisanih ugljovodonika koja mora da odgovara „naftnom prozoru“. Osim maturacije pri ispitivanju izvornih stena za naftu, od presudnog značaja su sadržaj organskog ugljenika, kao i tip kerogena u sedimentnoj steni (Vitorović i Jovančićević, 2016).

Kada su brojne vrednosti CPI visoke to ukazuje na relativno nematurisane uzorke. Međutim, niske CPI vrednosti ne moraju uvek ukazivati na visok stepen maturanosti, već na nedostatak viših *n*-alkana koji potiču od kopnenih biljaka, odnosno na pretežno marinsko poreklo organske supstance. U starim detritičnim sedimentima očuvana je važna dominacija originalnih viših *n*-alkana sa neparnim brojem ugljenikovih atoma, koji se nalaze u plitkim glincima, gde degradacija kerogena još nije počela i gde je nizak sadržaj ugljovodonika. *n*-Alkani sa neparnim brojem ugljenikovih atoma iz viših biljaka prisutni su i u obliku „naftnih škriljaca“. U sirovoj nafti, *n*-alkani sa velikom molekulskom masom iz terestrijalnih biljaka su obično razblaženi ugljovodonicima koji su nastali degradacijom kerogena, a CPI vrednost je tada oko 1,0. Međutim, neke nafte, čije poreklo je uglavnom ili u potpunosti iz terestrijalnog organskog materijala koji je prerađen bakterijama i raznim drugim mikrobama, imaju visoku obilnost *n*-alkana (> C<sub>20</sub>) sa promenjenim udelom neparnih *n*-alkana (Tissot i, Welte, 1984).

*n*-Alkani su najčešće proučavani biološki markeri. Visoke koncentracije *n*-alkana u zemljištu mogu se objasniti njihovim prisustvom u biljnim lipidima i lipidima mnogih algi. Oni nastaju i kao proizvodi defunkcionalizacije masnih kiselina i alkohola (Waples, 1985). Istraživanja *n*-alkana su vrlo korisna pri donošenju zaključaka o poreklu, uslovima taloženja i stepenu maturanosti organske supstance u sedimentu.

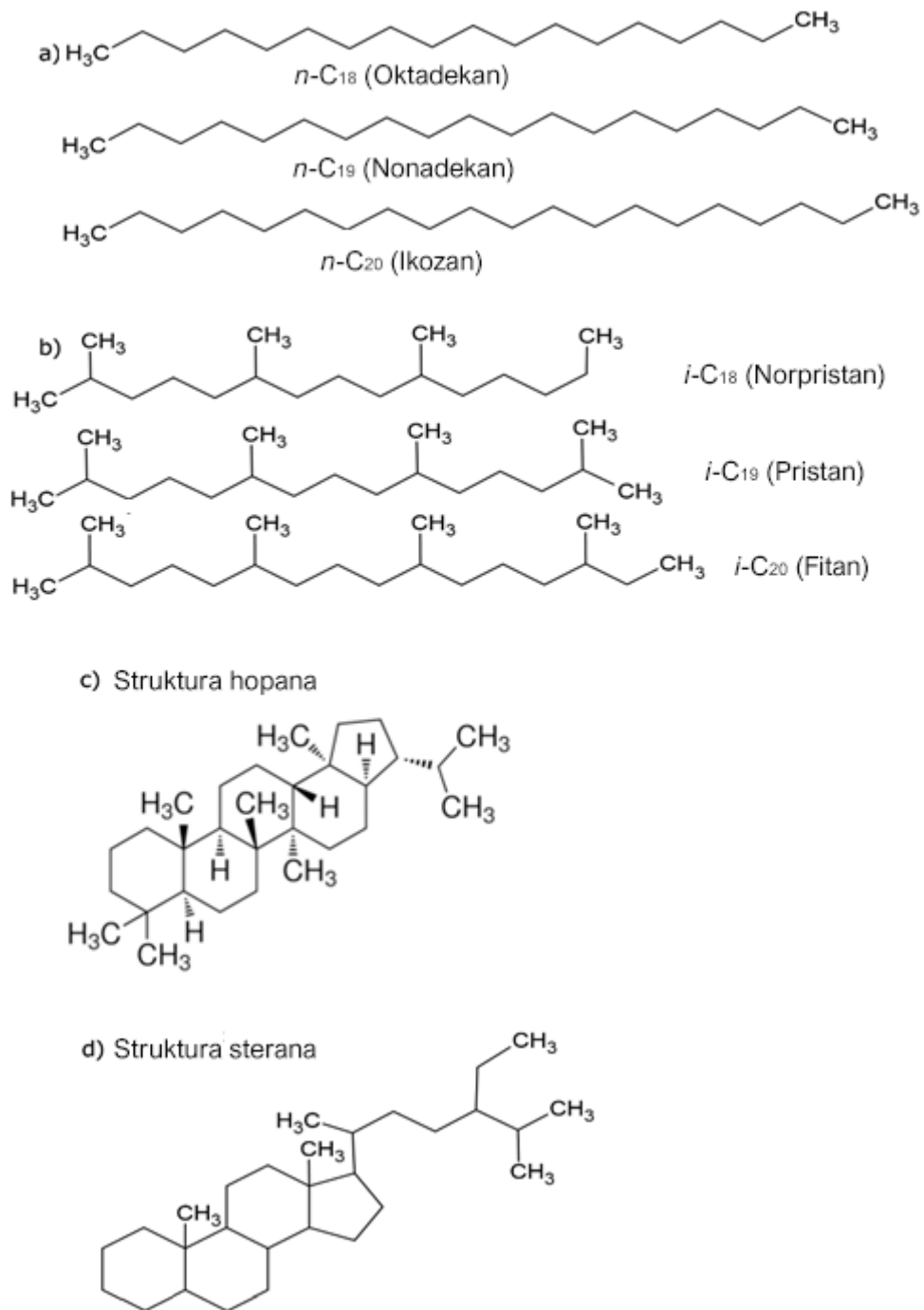
U organsko-geohemijskim istraživanjima veći značaj se pridaje  $n$ -C<sub>15+</sub> alkanima, jer oni daju više podataka o poreklu i promeni organske supstance u geosferi. Oni su rezistentniji na biodegradaciju od nižih,  $n$ -C<sub>1</sub> do  $n$ -C<sub>15</sub> alkana, a takođe i manje isparljivi.

Dosta siguran indikator porekla organske supstance u recentnim sedimentima jeste raspodela pojedinih članova serije  $n$ -alkana koja pokazuje karakterističnu sličnost sa  $n$ -alkanskom raspodelom odgovarajuće biolipidne frakcije. Pokazatelj terestrijalnog porekla organske supstance je dominacija  $n$ -alkana sa neparnim brojem ugljenikovih atoma pri čemu su najobilniji homolozi C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub> ili C<sub>29</sub>. Za razliku od suvozemnih biljaka,  $n$ -alkani prisutni u lipidnoj frakciji marinskih algi ne pokazuju dominaciju  $n$ -alkana sa neparnim ili parnim brojem ugljenikovih atoma, dok se maksimumi nalaze na nižim članovima  $n$ -C<sub>17</sub> ili  $n$ -C<sub>22</sub> u zavisnosti od vrste alge (Waples, 1985).

### 2.2.5. Policiklični alkani

Najvažnija grupa jedinjenja za organsko-geohemijska istraživanja policiklični alkani sa steranskim i terpanskim skeletom. njihova koncentracija u bitumenima i mafti je mala, i da bi se identifikovali upotrebljavaju se prvenstveno, gasnohromatografska-masenospektrometrijska analiza (GC-MS). Ova alkanska jedinjenja su značajni biološki markeri. U svakoj nafti se raspodele ovih biomarkera razlikuju, što omogućava identifikaciju porekla naftne zagađujuće supstance na osnovu njihove raspodele. Policiklični alkani su otporniji prema biodegradaciji u poređenju sa  $n$ -alkanima i aromatičnim jedinjenjima (Novaković, 2013).

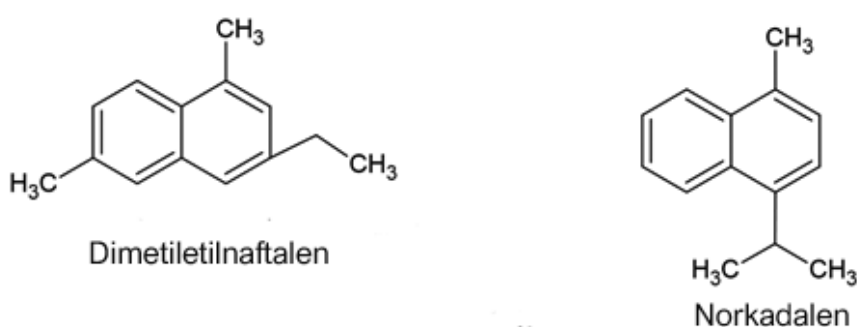
Sadržaj  $n$ -alkana se smanjuje tokom procesa biodegradacije, jer su oni najosetljiviji na aktivnost mikroorganizama, razgrađuju se, a pri intenzivnijoj biodegradaciji potpuno nestaju. Pri intenzivnijem dejstvu mikroorganizama u rezervoarskim stenama može doći do delimičnog ili potpunog nestanka cikličnih i policikličnih alkana, što utiče na smanjenje količine zasićenih ugljovodonika (Vitorović i Jovančičević, 2016). Na slici 3 prikazani su neki predstavnici  $n$ -alkana, izoprenoida i strukture policikličnih alkana tipa sterana i hopana.



**Slika 3.** Najznačajniji biomarkeri u nafti: a) *n*-alkani; b) izoprenoidi; c) terpani; d) sterani (Schwarzbauer i Jovančičević, 2015).

## 2.2.6. Aromatični ugljovodonici

Zbog svoje stabilnosti, odnosno zbog visoke termodinamičke stabilnosti benzenovog prstena, aromatična jedinjenja su se pokazala kao vrlo efikasni i korisni indikatori sudbine zagađujućih supstanci naftnog tipa u različitim segmentima životne sredine (Wang i Fingas, 1995). Aromatični ugljovodonici su veoma rasprostranjeni u prirodi budući da se javljaju kao rezultat razgradnje biljnog materijala. Mikroorganizmi su se prilagodili mnogim biohemijskim putevima za korišćenje ovih jedinjenja kao jedinih izvora ugljenika i potrebne energije za dalje biohemijske procese (Díaz, 2004). Na slici 4, kao primer, prikazana su dva predstavnika aromatičnih ugljovodonika identifikovanih u naftama i bitumenima sedimenata.



**Slika 4.** Predstavnicima aromatičnih ugljovodonika (Vitorović i Jovančićević, 2016).

Toksičnost i količina isparljivih aromatičnih ugljovodonika i policikličnih aromatičnih ugljovodonika (eng., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) se smatraju vrlo značajnim parametrima u zagađujućim supstancama naftnog tipa (Wang i Fingas, 1995). Različite nafte i naftni derivati razlikuju se po raspodeli i relativnim količinama supstituisanih benzena i PAH-ova (Wang i Fingas, 1995,1997).

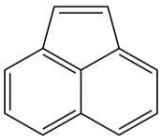
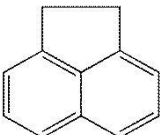
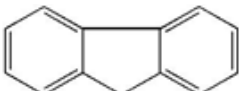
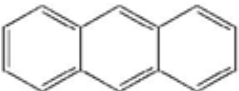
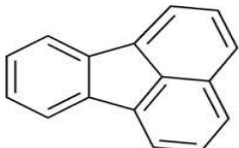
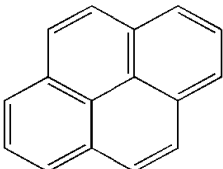
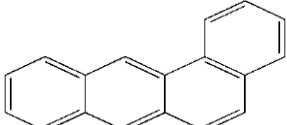
Monociklične aromatične ugljovodonike karakteriše različito ponašanje u zavisnosti od koncentracije u sedimentima. Kada se nalaze u niskim koncentracijama biodegradacija je potpunija i transformacije se dešavaju veoma brzo. PAH jedinjenja sa dva do četiri aromatična prstena su manje toksična od monoaromatičnih, jer ih upravo njihova složenija struktura stabilizuje. PAH jedinjenja sa pet ili više prstenova su još stabilnija i mogu se razgraditi jedino kroz metabolizam određenog tipa mikroorganizama. Prisustvo supstituenta na aromatičnom prstenu, posebno alkil-grupa, umanjuju njihovu podložnost degradaciji.

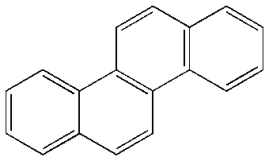
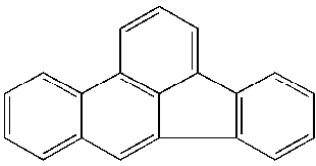
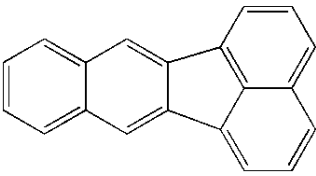
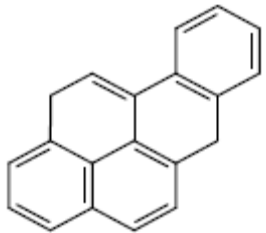
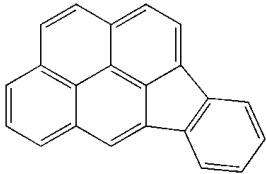
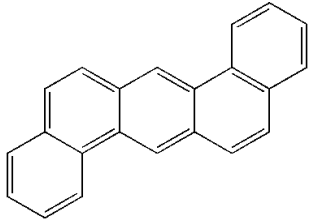
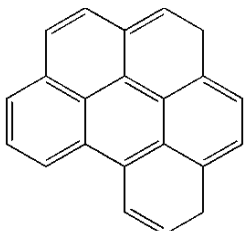
Brojna aromatična jedinjenja nalaze se u nafti i naftnim derivatima kao veoma čestim zagađujućim supstancama životne sredine, među kojima su najznačajniji: benzen, acenaften,



acenaftilen, toluen, ksilen, naftalen, antracen, fenantren, piren, benzo(a)piren, fluoren, hrizen, dibenzo-(a,h)-antracen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i druga aromatična jedinjenja složene strukture (Tabela 2).

**Tabela 2.** Najznačajniji policiklični aromatični ugljovodonici u nafti, odnosno u polutantima naftnog tipa

Naziv	Strukturna formula	Molekulska formula	Molekulska masa (g mol <sup>-1</sup> )
Acenaftilen		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152
Acenaften		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154
Fluoren		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166
Antracen		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178
Fluoranten		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202
Piren		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202
Benzo[a]antracen		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228

Hrizen		$C_{18}H_{12}$	228
Benzo[b]fluoranten		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo[k]fluoranten		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo[a]piren		$C_{20}H_{12}$	252
Indeno[1,2,3-cd]piren		$C_{22}H_{12}$	276
Dibenzo[a,h]antracen		$C_{22}H_{14}$	278
Benzo[g,h,i]perilen		$C_{22}H_{12}$	276

Pored aromatičnih jedinjenja koja dospevaju u životnu sredinu kao zagađujuće supstance negativnim delovanjem čoveka, u zemljištu i sedimentima postoje i brojna aromatična jedinjenja nativnog tipa. Vrlo često takva jedinjenja imaju složeniju strukturu. Takvi su, na primer, fluoranten, hrizen, trifenilen, perilen, benzo-8,9-fluoranten, tragovi 3,4-benzopirena (Tissot i Welte, 1984). Prisutna su i jedinjenja sa prostijom strukturom, koja imaju i nativno i antropogeno poreklo. To su,

na primer, benzen, fenol, toluen, fenantren, anilin, alkilfenolna jedinjenja, ftalati i mnoga druga jedinjenja (Fritsche i Hofrichter, 2000).

Veliki broj prirodnih i biološki degradabilnih aromatičnih jedinjenja u naftama i njihovim derivatima transformišu se enzimskim putem u katehol i protokatehol (Fritsche i Hofrichter, 2000). Većina puteva biološke degradacije ovih jedinjenja podrazumeva proces oksidacije u kome nastaju dihidroksilna aromatična jedinjenja. Nastala inetrmedijarna jedinjenja podležu enzimskom cepanju prstena i to najčešće u *orto*- i *meta*-položaju (Díaz, 2004). Naftalen, kao najjednostavnije jedinjenje iz PAH grupe, često se koristi kao model jedinjenje za objašnjavanje puta aerobne razgradnje aromatičnih jedinjenja i PAH-ova uopšte. Katalitički put razgradnje naftalena počinje reakcijom dioksigenaznog enzimskog kompleksa na benzenov prsten, a završava hidrosilacijom, pri čemu se salicilat oksidacijom prevodi u krajnji proizvod, gentisat, ili redukcijom u katehol (Seo i sar., 2009). Model jedinjenje za prikazivanje i objašnjavanje biohemijske razgradnje je i fenantren. Fenantren se sastoji od tri kondenzovana benzenova prstena i koristi se kao model jedinjenje za prikaz puta razgradnje karcinogenih aromatičnih ugljovodonika. Svi putevi razgradnje fenantrena i sličnih jedinjenja su veoma komplikovani, jer postoje mnoge varijacije biohemijske razgradnje u zavisnosti od eventualne supstitucije. Generalno, svi putevi razgradnje počinju napadom enzimskog kompleksa dioksigenaze na benzenov prsten, slično kao i kod naftalena (Seo i sar., 2009).

Kod anaerobnog puta razgradnje ovih jedinjenja, kao i kod aerobnog, periferni metabolički putevi prevode različita aromatična jedinjenja do nekoliko intermedijera koji se potom usmeravaju u reakcije centralnog ćelijskog metabolizma. Krajnji proizvodi ovih enzimskih anaerobnih aktivnosti su benzoil-CoA, rezorcinol i floroglucinol. Za anaerobnu razgradnju aromatičnih jedinjenja ključan je početni aktivacion korak koji se može odvijati na jedan od sledeća četiri načina:

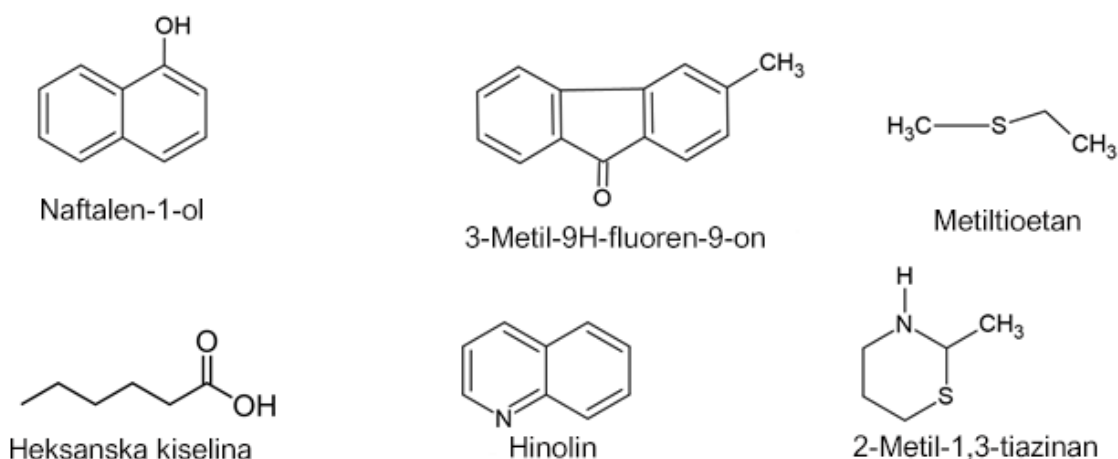
1. adicija fumarata i nastanak supstituisanih aromatičnih jedinjenja,
2. metilovanje nesupstituisanih aromatičnih jedinjenja,
3. hidrosilacija alkil-supstituenata i
4. karboksilacija, koja se može odvijati kao prva reakcija, a može biti praćena i metilovanjem nesupstituisanih aromatičnih jedinjenja (Foght, 2008).

### **2.2.7. Smole (NSO-jedinjenja)**

U nafti i naftnim zagađujućim supstancama pored velikog broja nepolarnih organskih jedinjenja nalaze se i jedinjenja koja u svom sastavu sadrže jedan ili više heteroatoma u izrazito polarnim funkcionalnim grupama. Polarnost takvih funkcionalnih grupa posledica je prisustva specifičnih elemenata u njihovoj strukturi odnosno heteroatoma, kao što su azot, sumpor i kiseonik.

Zajednički naziv za ova jedinjenja je NSO-jedinjenja ili smole (Vitorović i Jovančičević, 2016). NSO-jedinjenja se u veoma malim koncentracijama nalaze i u sedimentima, te zbog polarnosti i osobina svojih grupa mogu dospeti u biohemijske puteve nekih biljaka odakle se mogu identifikovati.

Sumporna jedinjenja su najzastupljenija jedinjenja u NSO grupi, a podrazumevaju sulfide, disulfide, tiole i tiofenske derivate. Azotna jedinjenja su obično znatno manje zastupljena u odnosu na sumporna, a obuhvataju aromatične strukture velike molekulske mase (npr. porfirine), jedinjenja male molekulske mase sa piridinskom i hinolinskom strukturom, kao i jedinjenja sa strukturom karbazola i indola. Kiseonična grupa NSO jedinjenja obuhvata masne kiseline sa dugim ugljovodoničnim nizovima, ali i aromatičnim strukturama, estre, ketone, alkohole, fenole i furanske derivate. Neki predstavnici NSO jedinjenja su prikazani na slici 5.



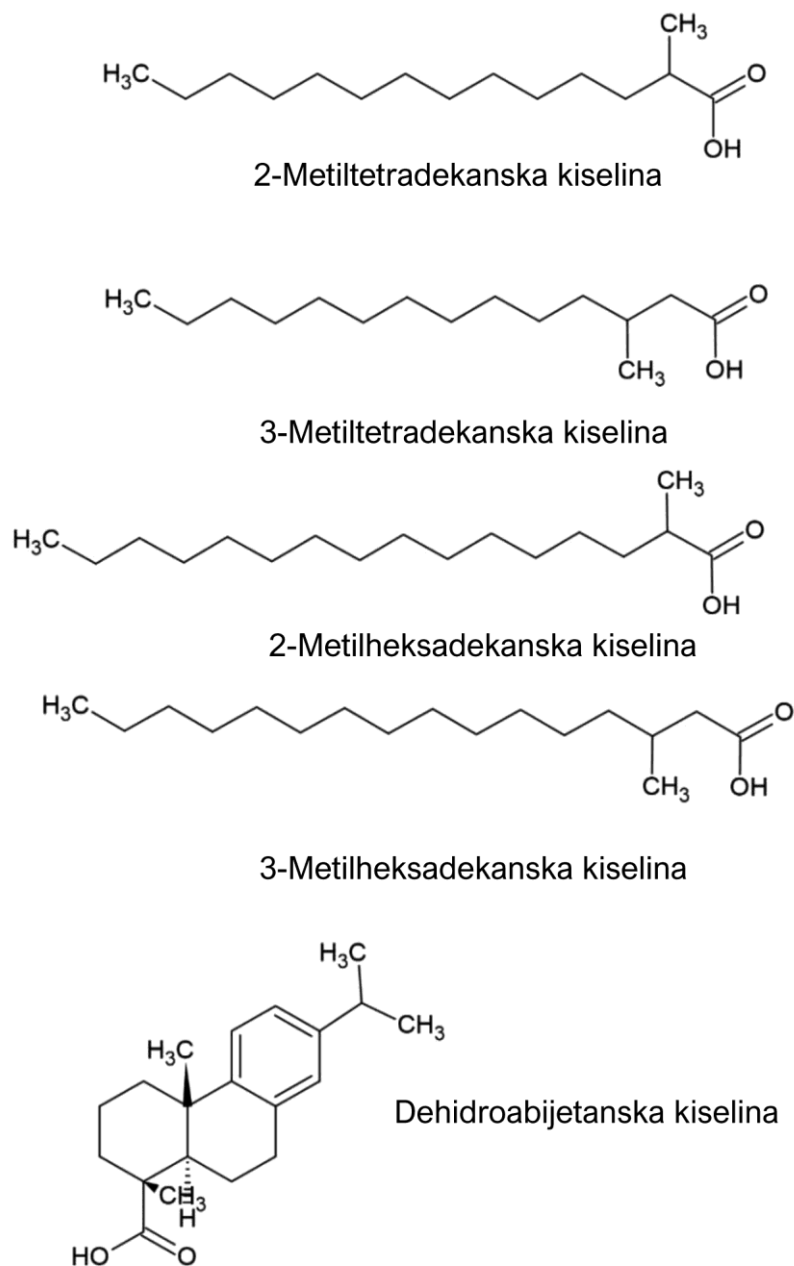
**Slika 5.** Predstavnici NSO-jedinjenja (Peters, i sar., 2005).

### 2.2.7.1. Masne kiseline

Masne kiseline su jedinjenja koja u svom sastavu imaju nepolarni ugljovodonični deo (rep) i polarnu karboksilnu grupu (glavu). Masne kiseline mogu biti zasićene ili nezasićene (sa jednom ili više dvostrukih veza). U prirodi se najčešće sreću zasićene masne kiseline sa parnim brojem ugljenikovih atoma, jer se njihova biosintezi odigrava preko acetil-CoA što omogućava porast molekuskog niza za grupu od dva ugljenikova atoma.

U naftama i naftnim derivatima prisutne su policiklične naftenske kiseline, mono-, di- i policiklične aromatične kiseline, mono- i di-benzo- tiofenske, karbozo, feno, izo- i anteizo-, ketokarboksilne i dikarboksilne masne kiseline. Ove kiseline imaju najčešće od C<sub>10</sub> do C<sub>22</sub> ugljenikova atoma, ali se sreću i one sa više ugljenikovih atoma (C<sub>30</sub>) (Barakat i sar., 2000; Seifert i

sar., 1969). Na slici 6 su prikazani predstavnici masnih kiselina nađeni u naftama i sedimentima (Barakat i sar., 2000).



**Slika 6.** Predstavnici masnih kiselina pronađenih u naftama.

Masne kiseline ulaze u sastav svih živih organizama, u sedimentima su u slobodnom obliku ili često u vezanom obliku, kao estri. U biljkama, koje doprinose obogaćenju sedimenata masnim kiselinama kroz različite biokemijske puteve, nađene su najrazličitije masne kiseline, sa dvostrukom vezom, sa epoksi-, keto- i hidroksi-grupama, kao i sa ciklopentanovim prstenom. Najvažnije i najčešće prisutne zasićene masne kiseline, normalnog niza, prisutne u sedimentima su oktadekanska, eikozanska, dokozanska, tetrakozanska, heksakozanska, oktakozanska, triakontanska

i dotriakontanska (Barakat i sar., 2000). Kod nekih riba i mikroorganizama su identifikovane masne kiseline sa račvastim nizom i neparnim brojem ugljenikovih atoma (Ruess i Chamberlain, 2010).

Nezasićene masne kiseline, kao i zasićene imaju često normalan niz, paran broj ugljenikovih atoma i sadrže od jedne do šest dvostrukih veza. One takođe u svom sastavu mogu imati hidroksi-ili keto-grupu, kao i alifatičan prsten. Najzastupljenije masne kiseline iz ove grupe su oleinska, linolna i lionolenska. Kiseline sa trostrukom vezom su takođe prisutne, a njihov predstavnik je izanska kiselina. Od hidroksi-kiselina najznačajnija je ricinolna, a od cikličnih masnih kiselina podokarpna i šalmugra kiselina (*chalmoogra*) (Ruess i Chamberlain, 2010).

Rastvorljivost masnih kiselina veoma zavisi od dužine njihovog ugljovodoničnog niza. Što je ugljovodonični niz kiseline duži one se slabije rastvaraju u vodi. Kada masna kiselina sadrži zasićeni ugljovodonični deo, veoma je stabilna i otporna na mnoge hemijske reakcije i promene u prirodi. Oksidacijom masnih kiselina mogu nastati masne kiseline sa dva do četiri ugljenikova atoma manje od polazne kiselina, kao i keto-kiseline i ketoni. Masne kiseline učestvuju i u procesu esterifikacije. Kod nezasićenih masnih kiselina može doći do adicije na dvostruku ili trostruku vezu, kao i do procesa hidrogenizacije. Reaktivnost višestruke veze se povećava sa udaljenošću od polarne karboksilne grupe. Masne kiseline su podložne procesu autooksidacije dvostruke veze stajanjem na vazduhu, odnosno reakcijom kiseonika iz vazduha sa dvostrukom vezom, kiselina se oksiduje do odgovarajućih aldehida i dobijaju specifičan miris, boju i okus (Ruess i Chamberlain, 2010).

### **2.3. Degradacija organske supstance u zemljištu**

Faktori koji utiču na proces biodegradacije organske supstance u zemljištu mogu se podeliti u četiri grupe:

- karakteristike zemljišta (tekstura zemljišta, pH vrednost, sadržaj vlage, temperatura zemljišta, aeracija, koncentracija nutrijenata)
- karakteristike ugljovodonika (hemijaska struktura, koncentracija i toksičnost)
- procesi koji utiču na biodostupnost ugljovodonika (maturacija, kompleksiranje)
- brojnost mikroorganizama i razvoj kataboličkih procesa (Alexander, 1995; USEPA, 1994).

Stepen očuvanosti organske supstance u recentnim sedimentima tokom dijageneze određuju njena stabilnost i faktori sredine. Hemijasku stabilnost povećava sadržaj prostih C-C veza u molekulima organskih jedinjenja, a umanjuje je prisustvo nezasićenih veza i funkcionalnih grupa koje sadrže azot, fosfor, sumpor i kiseonik. Dijagenetska transformacija kroz koju sistem prolazi

uporedo sa biodegradacijom biogene organske supstance obuhvata i procese kondenzacije i polimerizacije pri čemu nastaju termodinamički proizvodi kao što su huminske supstance (Vitorović i Jovančičević, 2016). Huminske supstance čine fulvo-kiseline, huminske kiseline i humin koji se ponekad naziva protokerogen. Huminske supstance čine između 60 i 70% organske supstance recentnih sedimenata, preko 90% organske supstance zemljišta i čak 70-90% organske supstance koju nose reke. Formiranje huminskih supstanci uključuje ugrađivanje kako prerađenih tako i intaktnih proizvoda u organsku geohemijsku matricu. Huminske supstance terestrijalnog porekla pretežno su aromatičnog karaktera, dok su za huminske supstance koje imaju algalno poreklo karakteristične parafinske strukturne jedinice.

Povećanjem molekulske mase i gubitkom funkcionalnih grupa veoma se smanjuje rastvorljivost huminskih supstanci (proces insolubilizacije) i nastaje krajnji proizvod dijageneze – kerogen.

Mikroorganizmi mogu da koriste različite ugljovodonike kao izvor energije. Među njima najviše koriste alkane ( $C_1$ - $C_{40}$ ), ali i različite druga organska jedinjenja koja se nalaze u zemljištu ili su na neki način dospela u zemljište, kao što su cikloalkani, aromatična jedinjenja (benzen, toluen, ksilen, etilenbenzen, PAH jedinjenja sa dva do šest prstenova) i heterociklična jedinjenja kao što su karbazol ili dibenzotiofen (DBT). Degradacija alkana i drugih jedinjenja odvija se i pod aerobnim i pod anaerobnim uslovima. Iako je anaerobna degradacija dosta sporija od aerobne, ona je veoma značajna kod snižene koncentracije kiseonika (Beškoski i sar., 2012).

*n*-Alkani srednje dužine ( $C_{10}$ - $C_{22}$ ) najlakše podležu biodegradaciji, dok su razgranati alkani i ciklični alkani sa istim brojem C atoma otporniji prema biodegradaciji. U skoro svim slučajevima, prisustvo kiseonika je neophodno za uspešnu biodegradaciju.

Račvanje smanjuje brzinu biodegradacije. Međutim, visoko razgranati izoprenoidni alkani kao što su pristan i fitan, za koje se ranije smatralo da ne podležu biodegradaciji, pokazali su se kao lako biodegradabilna jedinjenja.

Aeracija zemljišta zavisi od ukupne zapremine vazduha u porama zemljišta, veličine pora, brzine potrošnje kiseonika i prostorne distribucije sloja zemljišta u kojem se troši kiseonik. Velika poroznost i velika veličina pora osiguravaju velike rezerve kiseonika i brz priliv molekuskog kiseonika difuzijom. Ispunjavanje pora, na primer, vodom smanjuje rezerve kiseonika na malu količinu prisutnu u zemljištu.

pH vrednost zemljišta je karakteristika zemljišta koja znatno utiče na njegov sastav, biološku aktivnost i procese. Ovaj parameter utiče na rastvorljivost mnogih supstanci, adsorpciju i desorpciju jona, koagulaciju i peptizaciju koloida, kao i hemijske reakcije koje se odigravaju. pH vrednost zemljišta je određena koncentracijom slobodnih  $H_3O^+$  i  $OH^-$  jona u zemljišnom rastvoru.

Kisele kiše mogu da smanje pH vrednost zemljišta na vrlo niske vrednosti. Većina heterotrofnih bakterija pokazuje sklonost ka razgradnji organske supstance pri neutralnoj pH vrednosti. Gljive su dosta rezistentnije pri niskim pH vrednostima nego bakterije i u tim slučajevima igraju glavnu ulogu u biodegradaciji ugljovodonika. Na osnovu pH vrednosti zemljišta se mogu podeliti na sledeći način:

- ultra kiselo, pH < 3,5
- ekstremno kiselo, pH = 3,5- 4,4
- izrazito kiselo, pH = 4,5- 5,0
- jako kiselo, pH = 5,1- 5,5
- umereno kiselo, pH = 5,6- 6,0
- slabo kiselo, pH = 6,1- 6,5 (USDA, 1993).

Prisustvo vode u zemljištu je neophodno za životne procese mikroorganizama. Sadržaj vode utiče na kretanje mikroorganizama, difuziju nurijenata, snabdevanje supstratom i uklanjanje metaboličkih proizvoda. Prevelik sadržaj vlage ne pogoduje aerobnoj degradaciji zbog ograničavanja difuzije kiseonika. Za mikrobiološku degradaciju organske supstance optimalan sadržaj vlage je 50-80% od ukupne slobodne zapremine u porama zemljišta (Pavlović, 2011).

Biodegradacija ugljovodonika se dešava u širokom opsegu *temperature*. Uticaj temperature na biodegradaciju ogleda se pre svega na ćelijsku enzimsku aktivnost. Po nekom empirijskom pravilu aktivnost enzima se udvostručava pri porastu temperature za 10 °C, sve do temperature na kojoj dolazi do denaturacije enzima i smrti ćelije. Zamrzavanjem zemljišta inhibiraju se enzimi i prekida se mikrobiološka aktivnost. Ipak, posebni uslovi u životnoj sredini mogu dovesti do selekcije određene mikrobiološke populacije sa nižom optimalnom temperaturom za razgradnju ugljovodonika. Temperatura utiče na brzinu biodegradacije i putem modifikacije fizičke prirode i sastava naftne zagađujuće supstance. Na niskim temperaturama smanjena je rastvorljivost ugljovodonika zbog čega su oni manje dostupni mikroorganizmima. Na višim temperaturama dolazi do intenzivnijeg isparavanja što može nepovoljno uticati na mikroorganizme. Ugljovodonici veće molekulske mase su nedostupniji mikroorganizmima. Najintenzivnija biodegradacija se dešava na temperaturi u opsegu od 30 do 40 °C. Pored ugljenika, vodonika i kiseonika postoji još najmanje 11 različitih elemenata čije prisustvo u zemljištu je neophodno u odgovarajućim količinama, oblicima i odnosima kako bi se biodegradacija odvijala, i to su azot, fosfor, sumpor, kalijum, natrijum, kalcijum, magnezijum, gvožđe, mangan, cink i bakar. Metali kao što je olovo, cink, bakar, hrom, nikl i kadmijum svojim inhibitorским dejstvom mogu imati negativan uticaj na mikroorganizme koji razlažu ugljovodonike (ATSDR, 1999; Vidali, 2001). Do opadanja aktivnosti mikroorganizama i



biodegradacije može doći sa porastom koncentracije biodegradabilne supstance u zemljištu. Vrednosti koncentracije organske supstance na kojima ona nepovoljno utiče na aktivnost mikroorganizama nisu tačno utvrđene.

## 2.4. Aluvijalni sedimenti

Za razumevanje nastanka aluvijalnih sedimenata i njihove strukture neophodno je izuzetno poznavanje procesa erozije, transporta i akumulacije sedimentnog materijala, koji se odigravaju duž rečnog korita, kao i oblika fluvijalnog reljefa koji nastaje kombinacijom delovanja reka i spiranjem padavinama.

Aluvijalni sedimenti nastaju kao posledica međusobnog delovanja različitih fizičkih, hemijskih i biohemijskih procesa, tokom dugog vremenskog perioda. Reke ne prenose samo vodeni materijal i materije koje su suspendovane ili rastvorene u njoj, već i sedimente iz sliva do mora ili izlaza reke. U većini okolnosti tok vode formira i rečni kanal i ivice rečne obale. Kao rezultat toga, sve prirodne reke su podložne promenama, bilo putem erozije, depozicije ili izmene oblika rečne obale (Bettes, 2008). Voda značajno redukuje čvrstinu slabih, poroznih sedimentnih stena, ali ima minimalni uticaj na jake stene sa malim stepenom poroznosti. Prisustvo vode je praćeno povećanjem pritiska u porama stena i značajno smanjuje čvrstoću stene. Voda prekida veze među mineralima i omogućava pucanje glinenog cementa u nekim sedimentnim stenama.

Rečna erozija razara stene kroz koje prolazi i raznešeni materijal spira ga sa stena, noseći ga svojim tokom iz viših na niže delove, gde se obrazuju različiti oblici reljefa počevši od samih ivica rečnih obala (Petković i Nikolić, 1979). Aluvijalne ravni se formiraju tako što se erodovani materijal nosi rečnim tokom sa kopna do jezera i mora, pri čemu se znatan deo taloži već na kopnu i to u dolinskim tokovima gde se formiraju prostrane aluvijalne ravni (Reineck i Singh, 1973). To su najčešće nevezane do delimično vezane naslage vrlo različitog granulometrijskog sastava. U višim delovima toka zaostaju samo krupnozrni sedimenti. U aluvijalnim ravninama talože se najsitnije čestice, razvrstavajući se po veličini i masi. Kod naglih rečnih poplava i na kraju aluvijalnih lepeza materijal je često nesortiran (Black, 1965).

Meandersko korito je jedan od najvažnijih fluvijalnih sedimenata. Njihovo nastajanje je izraženije i učestalije što je vodostaj reke niži, ali nekada snažni prilivi vode mogu ubrzati eroziju u pravcu ispravljanja postojećih krivina u koritu. Rečni tok tada ima pravolinijski pravac, a formirani meandar je presečen tako da ostaje bez toka vode. Takvi oblici se nazivaju mrtvaje, a isušeni meandar naziva se starača. Meandri nastaju erozijom materijala na jednoj obali, odnosno njegovim taloženjem na drugoj obali, čime se tok reke sve više povija formirajući vijugavu putanju kao što je prikazano na slici 7 (Petković i Nikolić, 1979).



**Slika 7.** Prikaz meandra nastalog erozijom (preuzeto sa web stranice: [http://ubodempaodem2.blogspot.ba/2013/11/blog-post\\_13.html](http://ubodempaodem2.blogspot.ba/2013/11/blog-post_13.html)).

U ravničarskim terenima reke mogu se formirati prostrane aluvijalne ravnice. One su za vreme stvaranja savremenog toka često menjale pozicije korita ostavljajući za sobom mrtvaje, ritove i rečna jezera koji su ispunjeni barsko-rečnim sedimentima (alevritskim glinama, glinama, suglinama i sl.) (Marović, 2001).

Vrsta stene i udaljenost od izvora zagađenja utiču na mogućnost zagađenja sedimenta otpadnim vodama. U peščarima i sličnim stenama i sedimentima otpadne vode se mogu pročistiti već i na udaljenosti manjoj od 30 metara. Ako stena ima velike otvorene pukotine, zagađenje se može širiti kroz njih i na udaljenostima većim od nekoliko stotina metara.

Vodeni sedimenti su riznice fizičkih i bioloških ostataka i ponašaju se kao taložnik širokog spektra organskih i neorganskih zagađujućih supstanci. Hemijski kontaminanti u vodenom ekosistemu mogu biti imobilisani i akumulirani u sedimentima ili mogu biti predmet transformacije

i aktivacije procesa. Ugljovodonici mogu da se transformišu i degraduju. Degradacija može nekada dovesti i do procesa mineralizacije, za razliku od neorganskih zagađujućih supstanci, kao što su joni toksičnih metala, koji nemaju te sposobnosti. Vodeni sedimenti zbog svojih anaerobnih uslova i velike količine ugljenika i hranljivih supstanci, imaju dovoljno raznoliku biomasu koja je potencijalno u stanju da degraduje organske zagađujuće supstance (Ilić, 2011).

Organske zagađujuće supstance se u sedimentima mogu ponekad privremeno udružiti u česticama, uspostavljajući ravnotežne odnose površine vode i površine sedimenta. Ovi sorpcioni i desorpcioni procesi značajno određuju i utiču na bioraspoloživost toksičnih materija (Ilić, 2011).

## **2.5. Reka Vrbas- strateški i životni značaj**

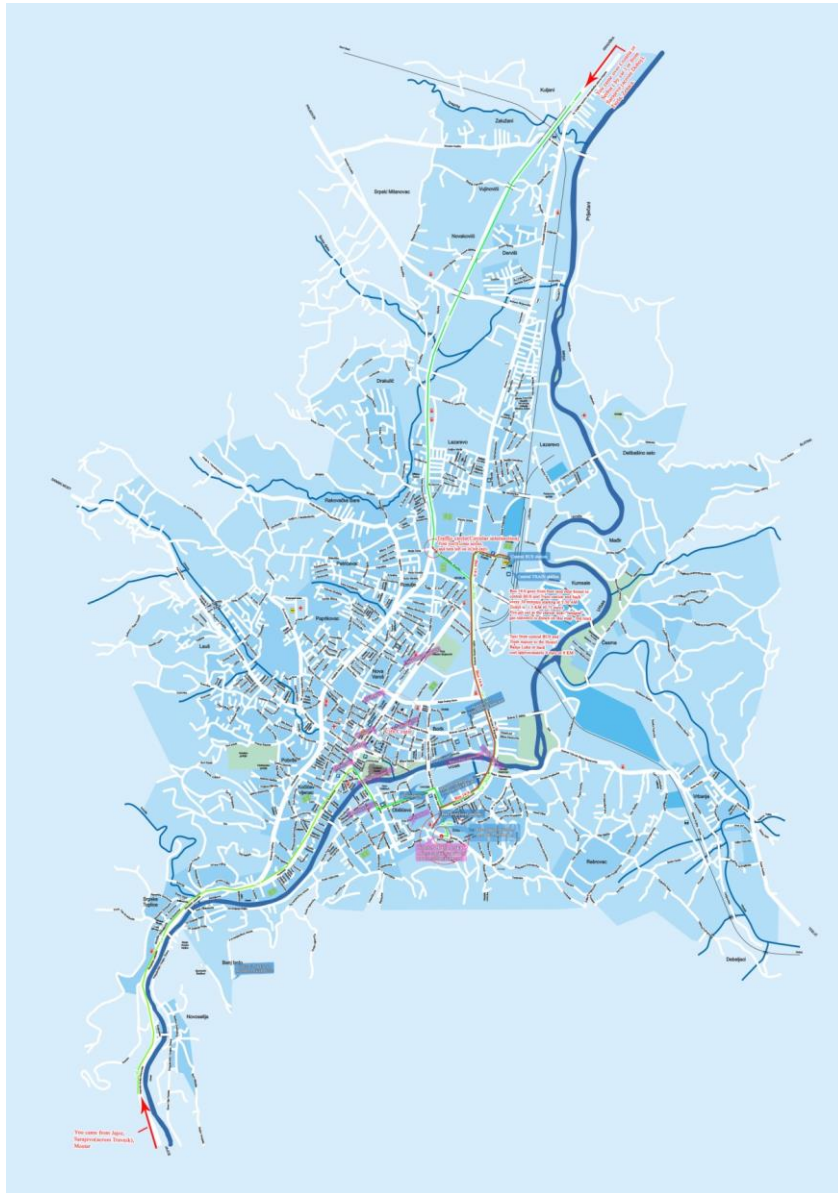
Reka Vrbas je desna pritoka Save, koja je takođe desna pritoka Dunava, te na taj način pripada drugom najvećem rečnom slivu u Evropi. Ukupna površina sliva Vrbasa je oko 6 300 km<sup>2</sup>, od čega 63% pripada entitetu Republike Srpske, dok je 37% u Federaciji Bosne i Hercegovine. Sliv Vrbasa ima brojne pritoke, od kojih 11 imaju površine sliva veće od 100 km<sup>2</sup>, a među kojima su Pliva i Vrbanja najvažnije. Sliv Vrbasa je tipičan primer planinskog reljefa koji zauzima 90% zemljišta i najčešće je lociran u gornjem i srednjem delu rečnog toka. Preostalih 10% čini donja rečna ravan prvenstveno locirana u Lijeve Polju i Skopaljskoj dolini. Vrbas drenira značajne kraške oblasti koje su vrlo pogodne za vodosnabdevanje i najvažniji su izvori vode za Plivu i Janj.

Primarni tipovi zemljišta u slivu su kambisoli i leptisoli na koje utiče geologija osnovnog zemljišta. Podzoli su najplodnije vrste zemljišta i ograničeni su na donji deo sliva Vrbasa oko Lijeve Polja. Sadržaj humusa u poljoprivrednom zemljištu je za oko 50% niži nego u zemljištu pokrivenom šumskom vegetacijom.

Najveći grad na reci Vrbas je Banja Luka (slika 8). To je glavni i politički, privredni i kulturni centar Republike Srpske. Vrbas je glavni vodotok u Banjoj Luci koji grad deli na dva dela i za građane Banje Luke je nešto više od reke. Neke gradske četvrti i dalje drže pravilo "pogleda na reku" koje se koristi tokom gradnje na obali Vrbasa. U područje grada u Vrbas se slivaju Vrbanja, Suturlija, Crkvena, Švrakava, Rekavice i druge, dok reka teče od juga prema severu i napušta kanjon i planinski tok, te započinje tok dolinama.

Reka Vrbas vodom snabdeva kako grad Banju Luku, tako i okolne manje opštine. Vodovodni sistem proizvede i distribuira danas oko 1020 L/s vode tokom 24 časa, ili blizu 29 miliona m<sup>3</sup> higijenski ispravne vode za piće godišnje čime zadovoljava potrebe svih potrošača, bez prekida u vodosnabdevanju. Procena je da preduzeće „Vodovod” Banja Luka vodom za piće snabdeva oko 200 000 stanovika.

Na području grada Banja Luka sistem odvođenja otpadnih voda ne prati razvoj vodovodnog sistema. Samo 60% stanovništva ima organizovano odvođenje otpadnih voda. Grad ne poseduje uređaj za tretman otpadnih voda, a ni privredni subjekti nemaju predtretman odgovarajućih industrijskih voda što utiče na zagađenje reke (preuzeto sa: <http://vodovod-bl.com/>).



**Slika 8.** Mapa grada Banja Luka sa tokom reke Vrbas (preuzeto sa: <https://coupedecheveux2015.blogspot.com/2018/06/karta-banja-luke.html>).

## 2.6. Nafta i njeni derivati kao zagađujuće supstance aluvijalnih sedimenata

Novija, naučnotehnoška i tehnička otkrića, za razliku od ranijih vremena, bazirana su na mnogo obimnijoj eksploataciji prirodnih resursa koji se u ogromnoj količini koriste kao energetske

izvori. Upotreba raznih vidova energije u velikoj količini za posledicu ima stvaranje otpada koji je na odgovarajući način neophodno uskladištiti. Trajno i bezbedno skladištenje otpada nije moguće ostvariti, što stvara dodatni problem. Zagađenje se ne javlja samo prilikom nekontrolisanog skladištenja otpada, nego i pri samim procesima korištenja eksploatisanog materijala u cilju dobijanja energije. Ovaj način zagađenja nije moguće otkloniti, ali je moguće njegovo smanjenje.

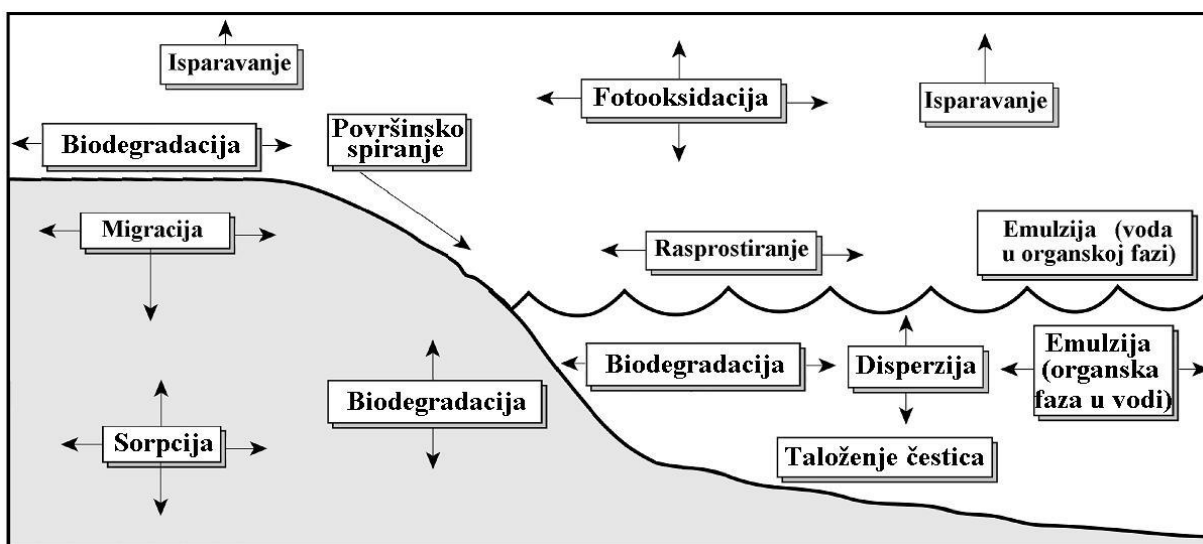
Nafta i naftni derivati su danas glavni energetske izvori za ogroman broj postrojenja u svim granama i oblicima industrije. Nafta je takođe i sirovina u mnogobrojim hemijskim industrijama, a naftni derivati koji se proizvode u naftnim rafinerijama troše se kao pogonska goriva za motorna vozila. Zbog tako raznovrsne upotrebe u ogromnim količinama, nafta i njeni derivati predstavljaju ozbiljne zagađujuće supstance životne sredine (atmosfera, voda, zemljišta i sedimenata).

Sirova nafta je smeša velikog broja organskih jedinjenja među kojima su najzastupljeniji mnogobrojni aciklični, ciklični, policiklični i aromatični ugljovodonici. Do sada je raznim analitičkim i instrumentalnim metodama identifikovano oko 10 000 različitih jedinjenja od kojih su mnoga veoma toksična za životnu sredinu. Njihovo nekontrolisano ispuštanje predstavlja jedan od najznačajnijih problema sa kojima se suočava današnja civilizacija. Nafta, kao prirodni resurs na mestu nastanka, sama po sebi nije zagađujuća supstanca. Ona postaje jedna od najznačajnijih zagađujućih supstanci tokom eksploatacije, prerade, skladištenja, transporta i upotebe. Nafta u određenoj meri sadrži azotna i sumporna jedinjenja koja su opasna, jer u kontaktu sa okruženjem, mogu da proizvedu sekundarne toksične supstance. Do izlivanja velike količine nafte može doći prilikom njenog transporta ili na mestu gde se vrši crpljenje nafte. Izlivanje na naftnoj bušotini se dešava onda kada je prisutan gas pod visokim pritiskom ispod naslaga i tada nafta izbija na površinu kao gejzir. Veliki je broj primera širine i razmera zagađivanja životne sredine naftom na dva prethodno navedena najčešća načina (Bešloski, 2011, Hincee i sar., 1995, Paul, 2007). Glavni vidovi zagađivanja nastaju onda kada nafta u malim količinama, konstantno, sa raznih mesta i tokom dužeg vremenskog perioda, dospeva u životnu sredinu. Procenjuje se da se 70% zagađenja naftom dešava na ovaj način. Nafta i njeni derivati, ispiranjem kišom sa puteva i parkirališta se koncentruju u kanalima otpadnih voda gradova i naseljenih mesta. Zagađenja nastala na ovaj način povećavaju se sa povećanjem broja stanovnika u gradovima i naseljenim mestima. Kada dospeju u otpadne vode dolazi, s vremenom, do kontaminacije šireg područja, budući da ti tokovi dospevaju u veće reke, a na kraju i mora.

### **2.6.1. Transformacija nafte kao zagađujuće supstance u životnoj sredini**

Kada nafta dospe u životnu sredinu ona se akumulira na određenom mestu ili se različitim putevima rasprostire u sve delove životne sredine, u zavisnosti od svojih hemijskih i fizičkih

osobina. Putevi transporta i degradacije nafte i naftnih derivata u životnoj sredini su vrlo složeni (slika 9; Šolević, 2004). Analiza ovih puteva vrši se u cilju prevencije zagađivanja kroz proces kruženja naftnih jedinjenja u prirodi. Osim toga, akumulacija naftnih zagađujućih supstanci u zemljištu i sedimentu određena je njihovim sorpcionim sposobnostima, kao i svojstvima materijala u kojem se nalazi zagađujuća supstanca (nekada struktura samog zemljišta ili sedimenta može određivati migraciju polutanta). Huminske supstance su osnovni adsorbensi u zemljištu i sedimentu i njihova velika površina, kao i sposobnost katjonske izmene zbog prisustva različitih funkcionalnih grupa, u kombinaciji sa osobinama same naftne zagađujuće supstance, u značajnoj meri određuje njegovo ponašanje u životnoj sredini. Zagađujuće supstance naftnog tipa se mogu akumulirati u zemljištu usled sprečene migracije kroz sediment. Na primer, polutant može da naiđe na neki nepropusni sloj, recimo, glinoviti sloj, i na taj način da se njegovo kretanje zaustavi.



**Slika 9.** Transformacija zagađujuće supstance naftnog tipa u životnoj sredini (Šolević, 2004).

Naftne zagađujuće supstance mogu biti mobilisane promenom pH vrednosti ili nekih drugih hemijskih parametara, difuzijom zagađujućih supstanci, oksidacijom anoksičnog sedimenta (u kojem potpuno izostaje kiseonik), degradacionim procesima u kojima nastaju pokretljiviji oblici zagađujućih supstanci, resuspenzijom izazvanom poplavama, kao i degradacionim procesima koji stvaraju mobilnije oblike (Pavlović, 2011).

### 2.6.2. Putevi migracije nafte kao zagađujuće supstance

Fizička raspodela naftne zagađujuće supstance u zemljištu određuje njegov uticaj i njegovu sudbinu u životnoj sredini. Obično bočno rasprostranjenje po površini sedimenta povećava njegovu

ukupnu kontaminiranu površinu, ali, u isto vreme, omogućava i olakšava odstranjivanje ugljovodonika male molekulske mase procesom isparavanja. Bočno rasprostranjenje nekada može da doprinese fotodegradaciji zagađujućih supstanci. Horizontalno rasprostranjenje je značajan proces samo kod zamrznutih sedimenata ili sedimenata koji su zasićeni vodom. Nafta i naftne zagađujuće supstance prodiru vertikalno dominantno kroz profil sedimenta pod uticajem kapilarnih sila i gravitacione sile. Vertikalno prodiranje ovog tipa zavisi od nekoliko faktora, a neki od njih su priroda i struktura sedimenta, vrsta i količina naftne zagađujuće supstance, temperatura i vlažnost vazduha i sedimenta, prisustva biljnog pokrivača, brzina zagađivanja površine sedimenta. U sedimentu se komponente naftne zagađujuće supstance raspodeljuju na granicama čvrste, tečne i gasovite faze i to između sedimenta, kao i vazduha i vode u porama sedimenta. Kako naftna zagađujuća supstanca migrira prema dole usled gravitacione sile i kapilarnih pojava, dešava se i zadržavanje na površini usled adsorpcionih svojstava naftne zagađujuće supstance. Kada je mala količina naftne zagađujuće supstance u odnosu na slobodnu zapreminu pora kroz koje migrira, ona se u celini pretvara u zaostalo zasićenje i više se ne dešava migracija nadole. Samim tim, što je sediment sitnozrniji, to je zaostalo zasićenje veće. Kada je gubitak organskog naftnog zagađenja procesom isparavanja manji od količine naftne zagađujuće supstance, tečno gorivo će se kretati kroz nezasićenu zonu, čak i do nivoa podzemnih voda gde počinje da se akumulira i raspodeljuje kao posebna nevodena faza. Većina ugljovodonika koji ulaze u sastav nafte i naftnih derivata su lake tečne nevodene faze. Migracija naftnih komponenata i derivata prestaje da se dešava onda kada dođe do stvaranja rezidualnog zasićenja ili kada naiđu na neku nepropustljivu površinu (Pavlović, 2011).

### **2.6.3. Mazut - sastav i uticaj na sediment**

S obzirom da grad Banja Luka tokom grejne sezone intenzivno koristi mazut kao energent u postrojenju gradske toplane, u daljem tekstu će biti navedeno nekoliko važnih činjenica o ovom naftnom derivatu.

Mazut je teško rezidualno loživo ulje niskog kvaliteta koje sadrži najvećim delom ugljovodonike od  $C_{12}$  do  $C_{70}$ . Danas se iz mazuta uglavnom dobijaju neke vrste dizel goriva. Mazut se u najvećoj meri u zemljama istočnog bloka koristio kao sredstvo za zagrevanje domaćinstava. U Bosni i Hercegovini se i danas koristi, mada se njegova upotreba kao sredstva za zagrevanje smanjuje u želji da se zameni efikasnijim i ekološki prihvatljivijim gorivima (Beškoski i sar., 2010).

Svojstva i hemijski sastav mazuta zavise od sastava sirove nafte i samog tehnološkog procesa njene prerade. Najveći deo smole koja se nalazi u sirovoj nafti prelazi u mazut. Sadržaj vodonika u mazutu je niži od njegovog sadržaja u sirovoj nafti, dok je nasuprot tome sadržaj

ugljenika veći. Mazut je takođe obogaćen sumporom u odnosu na sirovu naftu, jer se prilikom destilacije nafte jedinjenja koja sadrže sumpor koncentrišu u ostatku. Mazut obično sadrži 25-50% više sumpora nego nafta iz koje je dobijen. Gustina i viskozitet mazuta su znatno veći nego gustina i viskoznost sirove nafte. Raspršivanje mazuta zahteva smanjenje viskoziteta što se postiže predgrevanjem.

Zbog različitih karakteristika postrojenja u kojima se odvija sagorevanje, proizvodi se nekoliko tipova mazuta koji se međusobno razlikuju po viskozitetu, toplotnoj moći, zapaljivosti i temperaturi paljenja. Prema sadržaju sumpora mazut se deli u dve grupe: mazut sa malim sadržajem sumpora (0,5-2,0% S) i mazut sa velikim sadržajem sumpora (2-3,5% S). Mazut sadrži i malu količinu mineralnih materija koje pri sagorevanju daju pepeo. Sadržaj pepela nije veliki i kreće se u granicama od 0,1 do 0,4%. Osnovnu masu mineralnih sastojaka mazuta čini vanadijum koji se nalazi uglavnom u smoli i asfaltenima. Prilikom sagorevanja mazuta vanadijum deluje katalitički na oksidaciju nastalog SO<sub>2</sub> u SO<sub>3</sub> (Beškoski i dr., 2010).

Usled nepravilnog skladištenja loživih ulja i mazuta moguće je zagađenje sedimenta u većem ili manjem stepenu. Korozija, patina, prljavština i razni drugi slojevi ostataka koji se mogu nataložiti na konstrukcioni sistem za čuvanje mazuta mogu prouzrokovati njegovo izlivanje iz bunkera i migraciju kroz zemljište i sediment. Uz samu migraciju, u isto vreme, dešava se i njegova razgradnja enzimskim ili neenzimskim putevima. Lakše frakcije počinju da isparavaju. Većina zagađenog sedimenta se može otkloniti ili prečistiti prosejavanjem, filtracijom ili centrifugiranjem u posebnim sistemima za prečišćavanje (American Bureau of Shipping, 1984).

Najkritičniji trenuci pri rukovanju sa teškim frakcijama nafte, loživim uljima ili mazutom su transport i skladištenje. Većina zagađenja je posledica neadekvatnog rukovanja ovim materijalom. Sediment i voda mogu biti izloženi visokim temperaturama prilikom rukovanja sa mazutom te se tada povećava stepen isparavanja lakših frakcija iz zagađenog sedimenta ili vode. Kako se specifična težina teških loživih ulja i mazuta približava specifičnoj težini vode, tako se efikasnost tretmana prečišćavanja smanjuje. Uklanjanje onečišćenih delova sedimenata je neophodno kako bi se generalno smanjio nivo zagađenja na širem prostoru. Na taj način se sprečava i migracija mazuta u druge delove sedimenata i u vodu (American Bureau of Shipping 1984).

Loživa ulja, u čiju grupu spada i mazut, mogu biti različitog hemijskog sastava i sastoje se od velikog broja različitih ugljovodonika, kao što su *n*-alkani, račvasti alkani, ciklični zasićeni i nezasićeni alkani i raznih aromatičnih i kondenzovanih aromatičnih jedinjenja. Alkeni su takođe prisutni u različitoj koncentraciji, što zavisi od stepena krakovanja ili rafinisanja (Curl i O'Donnell, 1977).

Najtoksičnije komponente loživih ulja i mazuta su različita aromatična jedinjenja, čija se koncentracija u loživim uljima kreće između 15 i 50%. Procenjuje se da se u aromatičnoj frakciji



jednog prosečnog uzorka nafte nalazi 67% benzenskih, 18% naftalenskih, 8% fenantrenskih, 3% hrizenskih i benzfluorenskih, 2% pirenskih i oko 1% antracenskih struktura (Urošević i Mikijelj, 1979). Meru toksičnosti loživih ulja i mazuta daje koncentracija lakih frakcija u ovim gorivima, a posebno aromata. Otrovnost jedinjenja loživih ulja i mazuta se smanjuje od alkena prema naftenima, i alkanima. Ugljovodonici manjih molekulskih masa su toksičniji. Na primer, *n*-dekan je relativno toksičniji od *n*-dodekana i ostalih ugljovodonika sa većim brojem ugljenikovih atoma. Alkeni sa do dvanaest ugljenikovih atoma se smatraju prilično toksičnim, kao i aromati koji imaju do 12 ugljenikovih atoma u svojoj strukturi. Zanimljivo je i to da je sveže zagađenje loživim uljima i mazutom dosta opasnije od starijih, jer je za takva goriva karakteristično isparavanje lakših frakcija usled različitih temperaturnih i vremenskih varijacija okoline. Toksičnost ovih goriva se znatno smanjuje čak i nakon samo deset dana od zagađenja loživim uljem ili mazutom (Atlas, 1995).

Kada se govori o samom zagađenju bilo naftom, loživim uljem, mazutom (kao vrstom loživog ulja) ili bilo kojom naftnom frakcijom, određeni parametri se moraju uzeti u obzir. Na prvom mestu to su vrsta goriva ili naftne frakcije, vrsta podloge ili sredine koja je zagađena, količina goriva, koncentracija pojedinih frakcija u gorivu, uslovi sredine, vremensko trajanje zagađenja itd. Neke biljne ili životinjske vrste su rezistentnije na određene tipove ovih zagađenja za razliku od drugih. Na osnovu toga se može zaključiti da toksičnost zavisi i smanjuje se kako se smanjuje ispraljivost odgovarajućih komponenata samog goriva (Curl i O'Donnell, 1977).

## 2.7. Biološki markeri u naftama i sedimentima

Biološki markeri ili biomarkeri su organska jedinjenja, nađena u naftama i njihovim izvornim sedimentnim stenama koja imaju veoma sličnu strukturu sa jedinjenjima koja se nalaze u živom svetu. Zahvaljujući tome našli su primenu u organsko-geohemijskim ispitivanjima. Prvobitni nazivi za takva jedinjenja su „hemijski fosili“ ili „molekulski fosili“. Nazivi koji su danas u upotrebi su „biološki markeri“, ili „biomarkeri“ i zasnivaju se na povezanosti proizvod-prekursor (Simoneit, 2005). Biomarkeri se najčešće analiziraju pomoću gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom (Vitorović i Jovančićević, 2016).

Da bi se neka supstanca mogla okarakterisati kao biomarker, ona mora ispunjavati sledeće uslove:

- posedovanje stabilnosti nakon dužeg razdoblja u geološkim uslovima;
- specifičnost u strukturi ugljeničnog skeleta i
- da se ne sintetizuje abiogenim putem.

Ako su u sedimentu dominantni redukcionni uslovi, biolipidi potpuno gube sve funkcionalne grupe, ali ostaju prepoznatljivi kao geološki stabilni ugljovodonični skeleti (Brocks i Summons,

2003; Simoneit, 2005). Biomarkeri imaju značajnu ulogu u utvrđivanju porekla organske supstance, u rekonstrukciji uslova taloženja, u korelaciji između različitih nafti i između nafti i izvornih stena, u prikupljanju dokaza o mogućim pravcima i dužini migracije, kao i u proceni zrelosti sedimenata i nafte (Vitorović, Jovančičević, 2016). Kao izvorni parametri služe zahvaljujući činjenici da su im ugljovodonični skeleti uglavnom očuvani. Što je biomarker za određene organizme i sredine taloženja specifičniji, to je on pogodniji i korisniji (Vitorović i Jovančičević, 2016). Iz raspodele i obilnosti biomarkera u naftama mogu se odrediti izvorni i maturacioni parametri koji mogu dati doprinos otkrivanju izvornih stena za naftu, analizi njihovog potencijala, određivanju litološkog sastava izvorne stene i proceni dužine migracionog puta nafte.

Najvažniji biološki markeri u nafti su *n*-alkani, izoprenoidi, policiklični ugljovodonični tipa sterana i terpana i naftenoaromati. Najveći broj biomarkera se nalazi u frakciji zasićenih ugljovodonika. U većini nafti *n*-alkani predstavljaju najvažnije biomarkere. Oni su i najobilnija klasa jedinjenja. Većina *n*-alkana potiče od sastojaka ćelijskih membrana, kao što su na primer, fosfolipidi i sfingolipidi koje proizvode bakterije i alge. Neki *n*-alkani se primenjuju za određivanje sredine taloženja i tipa prvobitne organske supstance (Brocks i Summons, 2003). Pregled najvažnijih biomarkera i njihovih prekursora dat je u tabeli 3.

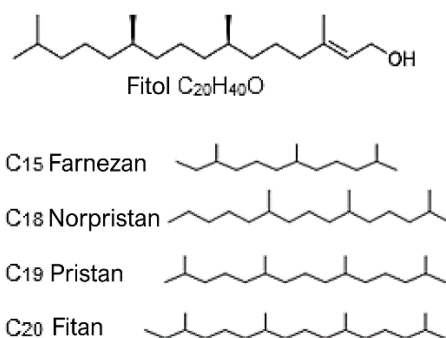
**Tabela 3.** Najvažniji biološki markeri i njihovi biološki prekursori

<b>Biološki marker</b>	<b>Prekursor</b>
<i>n</i> -Alkani (> C <sub>22</sub> )	Voskovi kopnenih biljaka
<i>n</i> -Alkani (C <sub>17</sub> , C <sub>22</sub> )	Lipidi algi
Izoprenoidi (< C <sub>20</sub> )	Hlorofil
Izoprenoidi (> C <sub>20</sub> )	Lipidi ili hlorofil algi
Porfirini	Hlorofil
Sterani	Steroidi
Triterpani	Bakterijski triterpenoidi
Diterpani	Ugljovodonični biljnih smola
Nafteno-aromatična jedinjenja	Steroidi, triterpenoidi

### 2.7.1. Izoprenoidni alkani

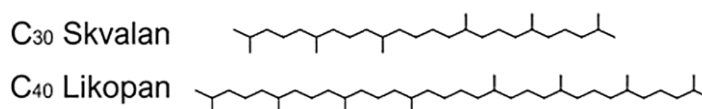
U zavisnosti od načina povezivanja izoprenskih jedinica, razlikujuju se tri tipa izoprenoidnih alkana. Tip I ima samo „glava-rep” izoprensko vezivanje. Naziv za ove izoprenoidne alkane je i regularni izoprenoidi (Brocks, Summons, 2003; Peters i sar., 2005). Homologi niz izoprenoidnih

alkana tipa I nađenih u naftama se kreće od C<sub>8</sub> (2,6-dimetilheptan) pa sve do C<sub>25+</sub>. Ovim regularnim izorenoidima pripadaju: farnezan (C<sub>15</sub>), C<sub>16</sub>-izoprenoid, norpristan (C<sub>18</sub>), pristan (C<sub>19</sub>), fitan (C<sub>20</sub>) (slika 10). Posle *n*-alkana ovi ugljovodonici su najobiliniji u naftama. Pristan i fitan se smatraju transformacionim proizvodima fitola. Biološki prekursor izoprenoida je hlorofil, tj. fitolski bočni lanac hlorofila (Tissot i Welte, 1984).



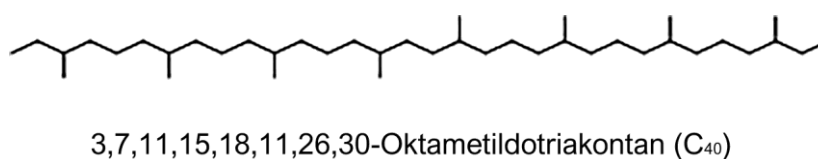
**Slika 10.** Najznačajniji izoprenoidi tipa I i njihov glavni prekursor, fitol (Schwarzbauer i Jovančićević, 2015).

Tip II obuhvata manji broj identifikovanih izoprenoida koji u seriji „glava-rep“ izoprenskog vezivanja imaju jednu „rep-rep“ vezu. Ovi izoprenoidi se nazivaju i neregularni izoprenoidni alkani i obuhvataju sledeća jedinjenja: skvalan (C<sub>30</sub>), β-karotan (perhidro-β-karoten) (C<sub>40</sub>) i likopan (C<sub>40</sub>) (Peters i sar., 2005; Vitorović i Jovančićević, 2016). Na slici 11 prikazane su strukture skvalana i likopana.



**Slika 11.** Najznačajniji izoprenoidi tipa II (Schwarzbauer i Jovančićević, 2015).

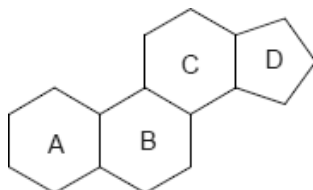
Tip III obuhvata izoprenoide koji imaju jedno vezivanje „glava-glava“ u seriji „glava-rep“ veza. Oni se takođe ubrajaju u neregularne izoprenoide. Najznačajniji izoprenoid ovog tipa je 3,7,11,15,18,22,26,30-oktametildotriakontan (C<sub>40</sub>) čija struktura je prikazana na slici 12 (Schwarzbauer i Jovančićević, 2015).



**Slika 12.** Predstavnik izoprenoida tipa III (Schwarzbauer i Jovančićević, 2015).

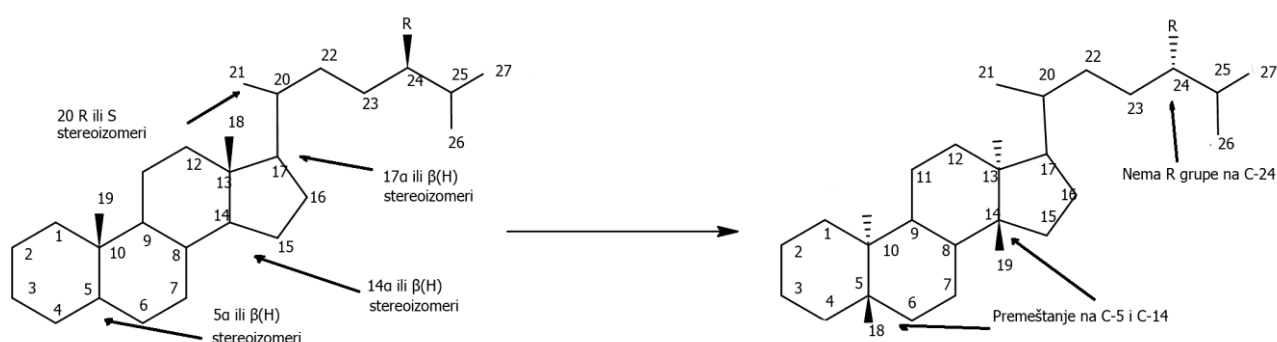
## 2.7.2. Policiklični alkani tipa sterana

Ova organska jedinjenja su prisutna u nafti u niskoj koncentraciji (Vitorović i Jovančičević, 2016). Na slici 13 prikazan je osnovni ugljovodnički skelet steranskog molekula.



**Slika 13.** Ugljovodnički skelet steranskog molekula (Vitorović i Jovančičević, 2016).

Sterani u naftama obuhvataju jedinjenja u opsegu od  $C_{21}$  do  $C_{30}$ . Njihovi prekursori su uglavnom eukarioti. Transformisani sterani, istog opsega kao i sterani, koji su pronađeni u naftama, poznati su kao diasterani (slika 14). U naftama najobilniji su homolozi sa 27 do 29 C-atoma. Ova jedinjenja imaju veliku primenu u korelacionim istraživanjima jer zadržavaju strukturu zasnovanu na specifičnom ugljenikovom skeletu (Brocks i Summons, 2003). Sterani u naftama imaju sledeće konfiguracije  $14\alpha(H)17\alpha(H)$  (poznati kao regularni sterani),  $14\beta(H)17\beta(H)$  (koja je termodinamički stabilnija), dok konfiguracija na hiralanom C-20 može biti biogena (R) ili termodinamički stabilnija, geogena (S) (Stojadinović, 2016). Za razliku od regularnih sterana, diasterani nemaju direktnog biološkog prekursora i nastaju premeštanjem  $CH_3$ -grupa na steroidima ili sterenima (intermedijerima tokom dijageneze) sa desetog i trinaestog C-atoma na na peti i četrnaesti.



**Slika 14.** Prelazak sterana u diasteran (Brocks i Summons, 2003).

Identifikacija sterana i diasterana vrši se GC-MS analizom, najčešće Single Ion Monitoring (SIM) metodom, i to pomoću jona  $m/z$  217. Za diasterane tipični fragmentacioni joni su i  $m/z$  218, 232 i 259 (Philp, 1985). Pri GC-MS analizi pojedini izomeri  $C_{27}$ - i  $C_{28}$ -sterana koeluiraju sa  $C_{28}$ - i

C<sub>29</sub>-diasteranima, pa se zato vrši preciznija identifikacija i kvantifikacija primenom gasne hromatografije sa tandem masenom spektrometrijom (GC-MS-MS; Šolević, 2008).

Diasterani se uglavnom nalaze u naftama i u maturisanim sedimentima (Peters i sar., 2005). Obično su prisutni kao 13β(H),17α(H)20R ili 20S izomeri, dok su 13α(H),17β(H)20R ili 20S izomeri prisutni u manjim količinama (George i sar., 1998). Za preciznije određivanje zrelosti bitumena i nafti primenjuje se odnos tipičnih geoizomera diasterana i sterana (Holba i sar., 1998; Philp, 1985).

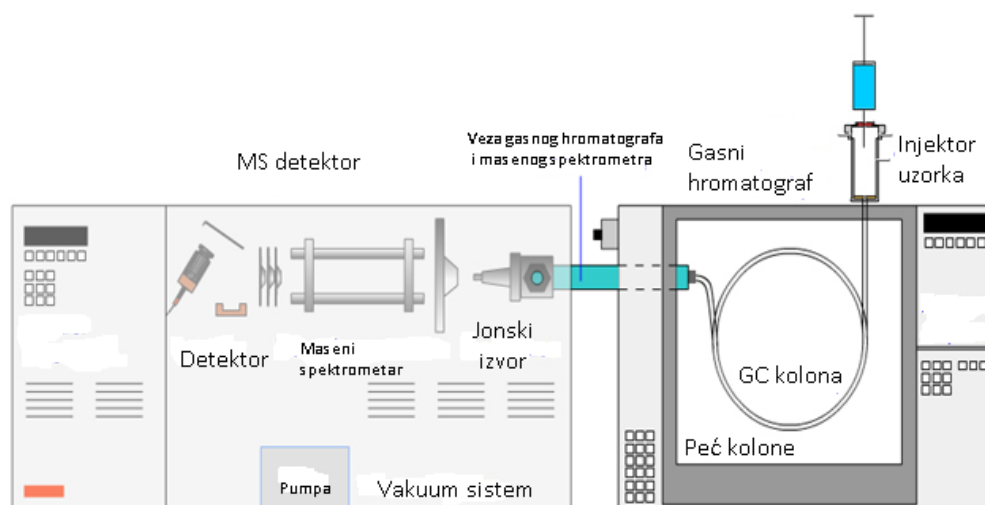
### 2.7.3. Policiklični alkani tipa terpana

Kao pri analizi i određivanju sterana, iste analitičke i instrumentalne metode koriste se i za analizu terpana u naftama i sedimentima. Većina terpana vodi poreklo od membranskih lipida bakterija. Uporedo sa ispitivanjem porekla i strukturnih i stereochemijskih promena sterana geolipidnih frakcija, rađena su ispitivanja, da bi se otkrili biološki prekursori terpana i njihovi transformacioni putevi (Vitorović i Jovančićević, 2016). U ovoj grupi jedinjenja od najveće važnosti za organsko-geochemijska istraživanja su triciklični i tetraciklični diterpani, i pentaciklični triterpani.

Triciklični terpani koji su pronađeni u tragovima u alkanskim frakcijama recentnih sedimenta, obično su ugrađeni u kerogen. U alkanskim frakcijama maturisanih sedimenta nađeni su u opsegu C<sub>19</sub>H<sub>34</sub> do C<sub>45</sub>H<sub>86</sub>. Najobilniji je najčešće C<sub>23</sub> triciklični terpan (Vitorović i Jovančićević, 2016). Jedinjenja koja sadrže više od 24 ugljenikova atoma postoje kao smeše 22R i 22S epimera. U procesu transformacije organske supstance, u fazi katageneze, od viših članova tricikličnih terpana (C<sub>23</sub>-C<sub>25</sub>) postaju niži, (C<sub>19</sub>-C<sub>23</sub>) triciklični terpani (Vitorović i Jovančićević, 2016). Mogući izomeri tricikličnih terpana 13β(H),14α(H), 13α(H),14α(H), 13α(H),14β(H) i 13β(H),14β(H) pronađeni su u sedimentnim stenama. Transformacijama u katagenezi, termodinamički manje stabilni 13α(H)14α(H)-triciklični terpani se izomerizuju u stabilnije 13β(H)14α(H)-izomere (Chicarelli i sar., 1988).

U naftama morskog i terestičnog porekla nađeni su tetraciklični terpani u opsegu od C<sub>24</sub> do C<sub>27</sub> (Connan i sar., 1986; Philp i Gilbert, 1986). U većini uzoraka dominira C<sub>24</sub> tetraciklični terpan (Aquino Neto i sar., 1983). Tetraciklični i triciklični terpani se zajedno analiziraju primenom GC-MS, SIM metodom pomoću jona *m/z* 191 (Philp, 1985). Šematski prikaz instrumenta dat je na slici 15. U novije vreme, triciklični i tetraciklični terpani se pored GC-MS identifikuju i tandemskom GC-MS-MS metodom. Ova instrumentalna tehnika se kod analize tricikličnih i tetracikličnih terpana odlikuje boljom rezolucijom i razdvajanjem, većom preciznošću i selektivnošću.

Odstupanja u rezultatima u odnosu na konvencionalnu GC-MS se ne dešavaju kod ispitivanja nafte iz istog naftnog polja, dok su uočene značajne razlike kod uzoraka nafte iz različitih naftnih polja (Faraj i sar., 2017). Tipična naftna raspodela tricikličnih i tetracikličnih terpana prikazana je na slici 16.

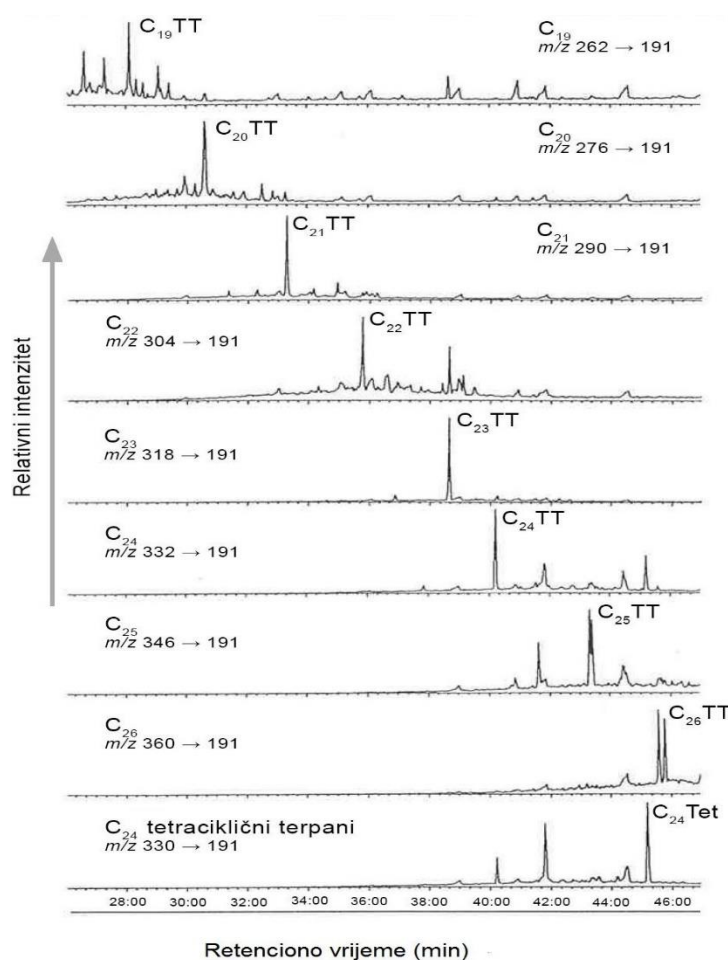


**Slika 15.** Šema GC-MS uređaja (preuzeto sa web stranice:

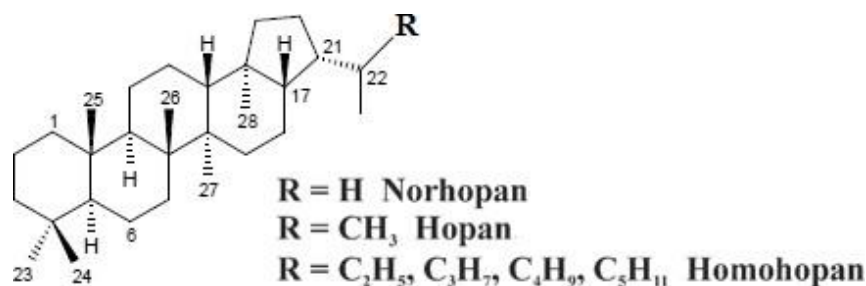
[http://www.chromacademy.com/Electron\\_Ionization\\_for\\_GC-MS\\_Essential\\_Guide.html](http://www.chromacademy.com/Electron_Ionization_for_GC-MS_Essential_Guide.html)).

Pentaciklični triterpani su najobilnija grupa terpana u alkanskim frakcijama nafte i sedimenata, i najveći broj ovih jedinjenja pripada seriji hopana (Vitorović i Jovančičević, 2016).

Bakterije predstavljaju glavni izvor sedimentnih hopanoida (Peters i sar., 2005). Nehopanoidni pentaciklični triterpani (oleanan, ursan i lupan) predstavljaju biološke markere koji potiču od viših suvozemnih biljaka (Simoneit, 2005). Do sada je izolovano ukupno oko 150 derivata hopana. Najobilniji u naftama su najčešće C<sub>29</sub> i C<sub>30</sub> hopani (Vitorović i Jovančičević, 2016). Strukturna formula hopana data je na slici 17. Hopani se kvalitativno i kvantitativno mogu analizirati GC-MS analizom frakcije zasićenih ugljovodonika (fragmentogram jona  $m/z$  191; Philp, 1985). S obzirom da pri GC-MS analizi neki izomeri hopana koeluiraju, poslednjih godina koristi se gasna hromatografija sa tandem masenom spektrometrijom (GC-MS-MS). Instrument omogućava izolovanje i fragmentaciju željene molekulske mase, a rezultujući fragment se određuje masenim detektorom. Limit detekcije je ppt (u odnosu na standardni GC-MS gde je limit detekcije ppm ili ppb). Ovim se postiže razdvajanje svih jedinjenja prema broju ugljenikovih atoma (Šolević, 2008).



**Slika 16.** GC-MS-MS analiza: tipična raspodela C<sub>19</sub>-C<sub>26</sub> tricikličnih terpana i C<sub>24</sub> tetracikličnog terpana. TT – 13β(H)14α(H)-tricklični terpani; (S) i (R) označavaju konfiguraciju na C-22 u C<sub>25</sub> i C<sub>26</sub> tricikličnim terpanima (Šolević, 2008).



**Slika 17.** Strukturna formula hopana (Vitorović i Jovančičević, 2016).

Diastereoizomeri hopana su identifikovana u geološkim uzorcima. Ti diastereoizomeri su: 17β(H),21β(H) 22R hopani, 17β(H),21α(H) 22R i 22S izomeri koji se još nazivaju i moretani, i 17α(H),21β(H) 22R i 22S hopani. Prvi navedeni tip stereoizomera hopana koji ima biogenu konfiguraciju prisutan je isključivo u recentnim sedimentima (Pavlović, 2011).

Od regularnih hopana, u naftama, identifikovani su  $C_{27}$ - $C_{40}$   $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopani (Farrimond i sar., 1990) i  $C_{29}$ - $C_{35}$  moretani  $17\beta(H)21\alpha(H)$ -moretani (Larcher i sar., 1987; Kvenvolden i Simoneit, 1990). U pogledu organsko-geohemijskih ispitivanja, najviše se koriste  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  -  $C_{35}$  hopani i  $C_{29}$  -  $C_{30}$  moretani (Seifert i Moldowan, 1981).

Pri određivanju tipa prekursorskog sedimentnog materijala i njegove geološke zrelosti veoma su važni hopanski parametri (Holba i sar., 2003; Volkman i sar., 1983).

Za procenu termičke zrelosti koristi se odnos stabilnijeg 22(S) i 22(R) epimera homohopanskih jedinjenja ( $C_{31}$ - $C_{35}$ ). U tu svrhu najčešće se koristi odnos  $C_{31}$ - ili  $C_{32}$ -homologa (Peters i sar., 2005).

Osim regularnih hopana, u naftama su identifikovani i pregrupisani hopani, poznati kao neohopani. Najzastupljeniji neohopani su:  $C_{27}$ - $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopan, Ts i  $C_{29}$ - $18\alpha(H)$ -30-norneohopan,  $C_{29}$ Ts (Moldowan i sar., 1991). Odnosi termodinamički stabilnijih neohopana i odgovarajućih hopana koriste se za procenu stepenu zrelosti, izraženi kao sledeći parametri:  $Ts/(Ts+Tm)$  (za  $C_{27}$  homologe) i  $C_{29}Ts/C_{29}$   $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopan (Wang, 2006).

Odnos relativnih koncentracija moretana i hopana u maturisanim oblicima organske supstance geosfere primenjuje se kao maturacioni parametar. U mladim, recentnim, nematurisanim sedimentima, koji nisu bili izloženi visokoj temperaturi, neophodnoj za epimerizaciju moretana, vrednosti odnosa moretan/hopan je u opsegu 0,70-0,85, dok je u naftama ravnotežna vrednost u opsegu od 0,05 (za paleozojske i mezozojske nafte) do 0,15 (za miocenske uzorke) (Peters i sar., 2005).



### 3. OSNOVNE HIPOTEZE

Cilj ove doktorske disertacije je da se na osnovu interakcija rečni sediment - priobalni sediment odredi prisustvo zagađujuće supstance naftnog tipa u rečnim i priobalnim sedimentima reke Vrbas, korišćenjem saznanja i pristupa organske geohemije, naučne discipline koja se bavi proučavanjem organske supstance geosfere, uključujući i naftu, sa komercijalnog aspekta, njenog najvažnijeg oblika. Biološki markeri tipa *n*-alkana, izoprenoidnih alifatičnih alkana i policikličnih alkana tipa sterana i terpana u organsko-geohemijskim istraživanjima služe za procenu porekla i geološke istorije nafte i drugih oblike organske supstance sedimentih formacija litosfere. U ekohemijskim ispitivanjima oni bi trebalo da posluže za identifikaciju antropogene organske supstance, i da pomognu u rasvetljavanju njene migracije, uključujući i procenu mehanizama migracije pomoću vode.

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su rečni i priobalni sedimenti koji pripadaju reci Vrbas na teritoriji grada Banja Luka. Reka Vrbas je poslužila kao model za definisanje novih fundamentalnih saznanja, koja bi potom trebalo da se primene i na druge slične lokalitete. Dakle, razlikovanje native od antropogene organske supstance i definisanje načina, odnosno mehanizama migracije naftnog polutanta pomoću vode nametnuli su se tokom istraživačkog procesa kao osnovni zadaci.

#### 3.1. Identifikacija zagađujuće supstance naftnog tipa u rečnim i priobalnim sedimentima reke Vrbas

S obzirom da je Banj Luka (Bosna i Hercegovina) jedan od gradova koji još uvek problem grejanja rešava gradskom toplinom čije je pogonsko gorivo mazut (naftni tip zagađujuće supstance), i da reka Vrbas protiče kroz gradsku zonu celom dužinom grada, sa njegovim brojnim ispusnim kanalizacionim cevima, sa brojnim industrijskim ispustima i da se nalazi u neposrednoj blizini gušćih saobraćajnica, pretpostavljeno je da rečni, kao i priobalni sedimenti uzorkovani na različitim lokalitetima u blizini ovakvih ispusta sadrže organsku supstancu antropogenog porekla, prvenstveno naftnog tipa. Laboratorijskom analizom uzoraka rečnih i priobalnih sedimenata reke Vrbas, korišćenjem saznanja i pristupa organske geohemije, tj. analizom specifičnih bioloških markera koji se mogu naći u nafti (raspodela i obilnost *n*-alkana, policikličnih alkana tipa sterana i terpana), može se definisati prisustvo ovog organskog materijala, kao i njegova interakcija u sistemu rečni - priobalni sediment. Poznavajući činjenicu da je nafta, kao jedan od najmaturovanijih

oblika organske supstance geosfere (Seifert i Moldowan, 1978; Peters i sar., 2005), zapravo znatno maturisanija od native organske supstance recentnih sedimenata u životnoj sredini, analiza normalnih alkana, policikličnih ugljovodonika tipa sterana i terpana kao bioloških markera, u cilju određivanja njihovih raspodela i obilnosti, mogla bi se primeniti u ovu svrhu (Bryselbout i sar., 1998, 2000; Jovančićević i sar., 1997, 1998; Payet i sar., 1999; Srogi, 2007; Schwarzbauer i Jovančićević, 2015; Milićević i sar., 2017). Iz literature je poznato da se i drugi maturacioni parametri nafte mogu primeniti na isti način. Na prvom mestu to se odnosi na izotopski sastav ugljenika,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ , ukupne nafte, pojedinih njenih frakcija, ili pak pojedinačnih jedinjenja (Lichtfouse i sar. 1994, 1997; Lichtfouse i Eglinton, 1995; Skaare i sar., 2009).

### **3.2. Mehanizmi migracije zagađujuće supstance naftnog tipa u ispitivanim sedimentima**

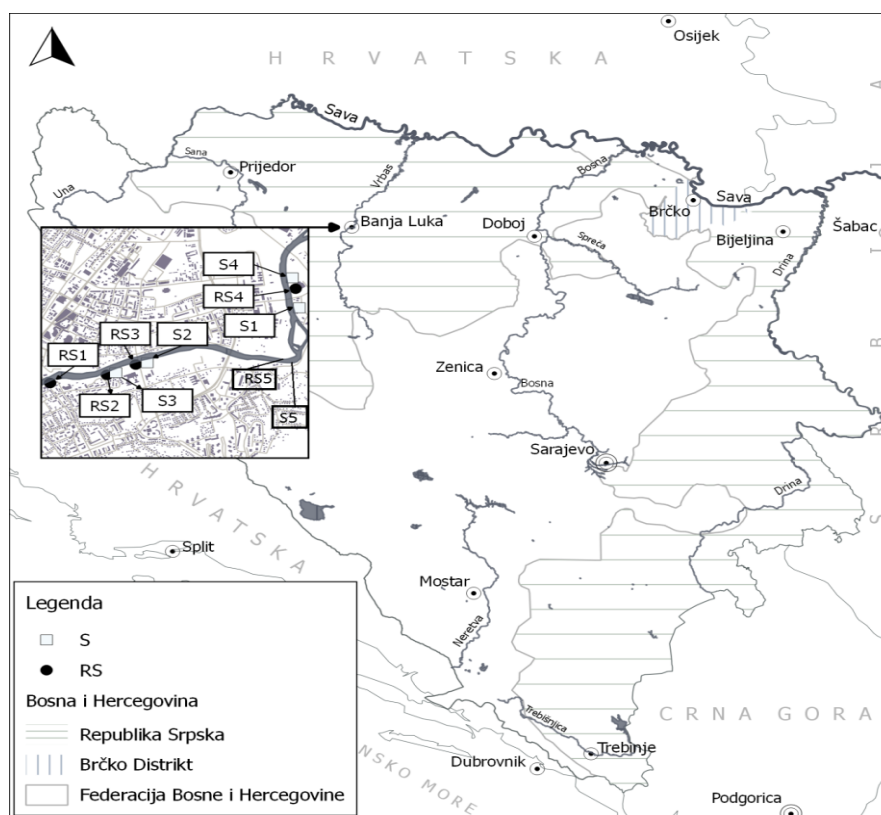
Pretpostavljeni su različiti mehanizmi migracije naftnih jedinjenja pomoću vode. U organsko-geohemijskoj literaturi najčešće se pominju mehanizam globula i kapljica, kontinulanih faza, koloidnih rastvora, ali i mehanizam pravih rastvora (Tissot i Welte 1984).

U oblasti hemije životne sredine, ranijim istraživanjima migracije naftnih zagađujućih supstanci kroz tzv. „water-wet“ sedimente pokazano je da dominantan mehanizam migracije stvaranje kolodnih rastvora nafte u vodi. Na primer, u koloidne micle formirane između vode i polarnih, azot, sumpor i kiseoničnih jedinjenja, prečnika od oko 7 Å, inkorporiraju se *n*-alkani i izporeoidni alifatični alkani (na primer pristan, C<sub>19</sub> i fitan, C<sub>20</sub>). Budući da jače inkluzije stvaraju duži alkanski nizovi, posledica ovog fenomena je povećanje količine viših homologa normalnih alkana sa migracijom (Jovančićević i sar. 1996, 2007, Schwarzbauer i Jovančićević 2018).

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. Uzorkovanje rečnih i priobalnih sedimenata

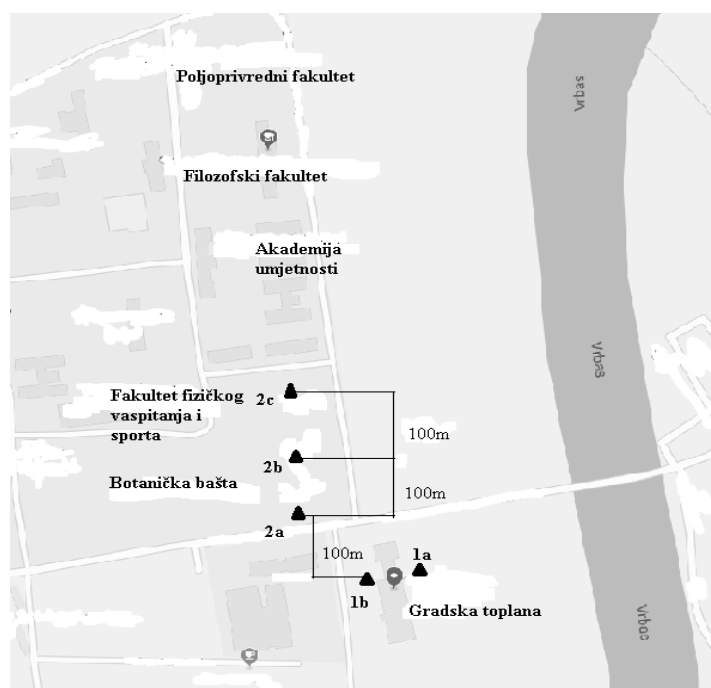
Uzorci rečnih i priobalnih sedimenata korišćeni u prvom delu istraživanja radi utvrđivanja prisustva i tipa antropogene organske supstance, uzeti su sa 10 reprezentativnih lokacija koje pripadaju gradskoj zoni grada Banja Luka (slika 19). Uzorci su uzeti metalnim ručnim ašovom za uzorkovanje. Homogeni uzorci priobalnih sedimenata (oko 1 kg) su uzeti sa dubine od 10 cm, očišćeni od trave i biološkog materijala, pakovani u plastične kese i transportovani do laboratorije, gde su sušeni na vazduhu i čuvani na 4 °C za dalju analizu. Ekstrakcija organske supstance iz uzoraka priobalnih sedimenata je rađena u toku 24 sata od vremena uzorkovanja. Uzorci rečnih sedimenata su uzeti sa dubine oko pola metra iz rečnog korita sa lokacija koje su u neposrednoj blizini uzorkovanja priobalnih sedimenata. Prikupljena je homogena masa od oko 1 kg svakog uzorka rečnog sedimenata u plastične kese. Zatim su uzorci transportovani u laboratoriju, sušeni dva dana na vazduhu i čuvani na 4 °C za dalju analizu. Ekstrakcija organske supstance iz uzoraka rečnih sedimenata je vršena 72 sata nakon uzorkovanja sedimenata.



**Slika 19.** Lokacije uzorkovanja rečnih (RS) i priobalnih sedimenata (S).

U okviru drugog dela koji je imao za cilj procenu mehanizma migracije antropogenog organskog materijala pomoću vode, ispitivani su sedimenti (odnosno zemljišta) uzorkovani u gradskom području Banja Luke, neposredno iz prostora oko gradske toplane (1a i 1b), kao i uzorci koji su udaljeni 100, 200 i 300 metara od područja gradske toplane. Praćene su promene bioloških markera, *n*-alkana, kao i policikličnih ugljovodonika tipa sterana i terpana.

Uzeto je 5 uzoraka sedimenata (zemljišta), i to 2 uzorka koji su označeni kao 1a i 1b iz neposrednog kruga gradske toplane (pod pretpostavkom da sadrže naftnu zagađujuću supstancu), kao i 3 uzorka označena kao 2a, 2b i 2c, koji su uzorkovani na 100, 200, odnosno 300 metara udaljenosti od gradske toplane (slika 20). Uzeto je oko 1 kilogram svakog uzorka homogenog zemljišta, sa dubine od 20 centimetara. Uzorci su očišćeni od trave i ostataka biološkog materijala, pakovani u plastične vrećice za čuvanje do daljih analiza. Temperatura vazduha, čvrstih i vlažnih (rečnih i priobalnih) sedimenata je određena standardnim laboratorijskim alkoholnim termometrom.



**Slika 20.** Lokacije uzorkovanja sedimenata iz neposredne blizine gradske toplane.

## 4.2. Određivanje sadržaja higroskopne vlage

U laboratoriji je određivana higroskopna vlaga. Ono podrazumeva vrlo jednostavan analitički postupak, zagrevanje određene količine uzorka na temperaturi od 105 °C u toku dva sata.

U staklenoj čašici od 10 cm<sup>3</sup> ili u staklenoj posudi sa poklopcem od brušenog stakla („vegeglasu“) slične zapremine, odmereno je oko 1 g uzorka na analitičkoj vagi sa preciznošću od ± 0,2 mg. Uzorak se zagreva u sušnici kojoj je prethodno podešena temperatura na 105 °C. Po isteku dva sata uzorak se ohladi u eksikatoru u toku 30 minuta. Proces se ponavlja do konstantne mase. Posle merenja na analitičkoj vagi, iz razlike masa staklene čašice, odnosno vegeglasa, i uzorka pre i posle zagrevanja, izračuna se količina vlage izražena u masenim procentima. Pri određivanju higroskopne vlage, pepela, kao i svih drugih parametara tehničke analize, uzimanje uzoraka predstavlja jednu vrlo važnu i kritičnu operaciju.

### 4.3. Ekstrakcija organske supstance iz uzoraka priobalnih i rečnih sedimenata

Za ekstrakciju rastvorne organske supstance iz uzoraka priobalnih i rečnih sedimenata reke Vrbas, korišćeno je 20 g prethodno osušenog i homogenizovanog uzorka. Ekstrakcija je urađena metodom po Soxhletu u trajanju od 36 sati uz hloroform čistoće *p.a.* kao rastvarač (slika 21). Nakon ekstrakcije višak rastvarača je uparen pod sniženim pritiskom na vakuum uparivaču, a ekstrakti prebačeni u vegeglase koji su prethodno sušeni u eksikatoru i vagani do konstantne mase. Nakon sušenja vegeglasi sa ekstraktima rastvorene organske supstance su ponovo čuvani u eksikatoru i vagani do konstantne mase. Urađene su tri merenja, a kao rezultat je uzeta njihova srednja vrednost.

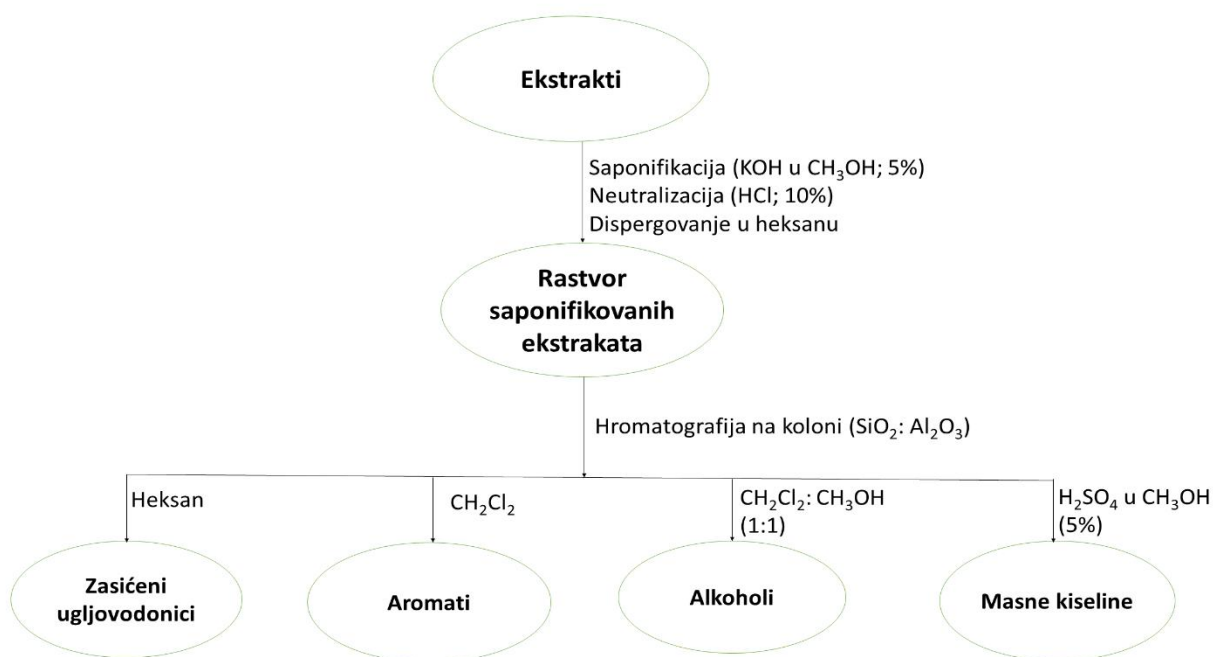


**Slika 21.** Aparatura za ekstrakciju po Soxhletu (<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>).

### 4.4. Razdvajanje ekstrakta na frakcije hromatografijom na koloni

Nakon ekstrakcije, dobijeni ekstrakti organske supstance su najpre saponifikovani dodatkom alkoholnog rastvora KOH (metanolni rastvor), a zatim neutralizovani (nakon što su stajali preko

noći) rastvorom 10% HCl. Na ovaj način pripremljeni ekstrakti su rastvoreni smešom dihlormetana (1% rastvor u metanolu) i *n*-heksana (1:40), a nakon toga su frakcionisani na hromatografskoj koloni. Kao adsorbens su korišćeni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>. Hromatografskom kolonom su izdvojene 4 frakcije organskih jedinjenja: zasićeni ugljovodonici, aromatični ugljovodonici, alkoholi i masne kiseline (metil- i dimetilestri). Korišćeni su *n*-heksan, dihlormetan, smeša dihlormetana i metanola (1:1), te 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u metanolu u svrhu eluiranja pojedinih frakcija. Uzorci 4 frakcije organskih jedinjenja su prebačeni u prethodno izvagane bočice za uzorke, sušeni u struji azota i ponovo vagani do konstantne mase. Šematski prikaz toka frakcionisanja prikazan je na slici 22.



**Slika 22.** Šema frakcionisanja ekstrakata rastvorene organske supstance.

## 4.5. Instrumentalna analiza

Izolovane frakcije zasićenih ugljovodonika i aromatičnih ugljovodonika su analizirane gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom (GC-MS) analizom (slika 23). U frakciji zasićenih ugljovodonika su identifikovani *n*-alkani i policiklični alkani tipa sterana i terpana. Korištena je Single Ion Monitorin (SIM) metoda. *n*-Alkani su identifikovani pomoću jona *m/z* 71, sterani pomoću jona *m/z* 217, a terpani pomoću jona *m/z* 191. Aromatična frakcija je analizirana istom metodom i u njoj su identifikovani: fenantren na osnovu jona *m/z* 178, metalfenantreni pomoću jona *m/z* 192 i dimetilfenantreni na osnovu fragmentograma jona *m/z* 206. Upotrebljen je instrument Agilent 7890A (slika 23) gasni hromatograf (HP5-MS kolona, 30 m×0,25 mm, 0,25 μm debljina filma, He noseći gas, 1,5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), u sprezi sa Agilent 5975C masenim selektivnim detektorom

(70 eV). Temperaturni opseg kolone: 80 do 310 °C, pri brzini zagrevanja od 2 °C min<sup>-1</sup>, do temperature od 310 °C koja je održavana dodatnih 25 min.

Za identifikaciju pikova korištena je baza masenih spektara NIST5a. Najveći broj pikova iz fragmentograma  $m/z$  217 i  $m/z$  191 je identifikovan poređenjem sa literaturnim podacima (na primer: Peters i sar. 2005).



**Slika 23.** GC- MS uređaj (<https://rollabiotech-container.zoey.site.com/agilent-7890a-gas-chromatograph-with-5975c-inert-xl-msd-gcms>).

## 5. PREGLED DOBIJENIH REZULTATA

U tabeli 4 dati su rezultati određivanja sadržaja vlage i izmerene temperature pojedinih uzoraka rečnih i priobalnih sedimentata. Sadržaj vlage u priobalnim sedimentima kretao se u opsegu od 20,18 do 40,11%. S druge strane u rečnim sedimentima sadržaj vlage je viši i nalazio se u opsegu 74,36- 80,33%. Takođe imajući u vidu da je Vrbaš brza reka, ne iznenađuje podatak o nešto nižoj temperaturi uzoraka rečnih sedimentata (17-18 °C) u odnosu na priobalne sedimente uzorkovane u istom vremenskom periodu (april, maj) 25- 28 °C.

Sadržaj rastvorne organske supstance (ekstrakta ili bitumenske frakcije) i sadržaj ugljovodonika i polarnih, NSO jedinjenja u njoj je prikazan u tabeli 5. Sadržaj ekstrakta u uzorcima RS1, RS2 i S5 je znatno povećan (0,31, 0,39 i 0,31 %, pojedinačno) u poređenju sa ostalim uzorcima (0,02 do 0,19%; Tabela 5). Posmatrajući grupni sastav može se zaključiti da su ekstrakti rečnih sedimentata okarakterisani znatno višim procentom ugljovodonika, a manjim sadržajem polarnih jedinjenja u odnosu na uzorke priobalnih sedimentata (11,05-42,36 % u odnosu na 6,61-14,28 % i 40,23-59,73 % u odnosu na 59,02-83,45%, respektivno, Tabela 5).

**Tabela 4.** Sadržaj vlage na 105 °C i temperature uzoraka  
(RS-rečni sediment; S-priobalni sediment)

Uzorak	Sadržaj vlage (%)	Temperatura uzorka (°C)
RS1	74,36	18
RS2	78,52	18
RS3	80,33	17
RS4	76,14	17
RS5	79,52	18
S1	22,65	26
S2	36,45	26
S3	20,18	25
S4	40,11	28
S5	32,20	26



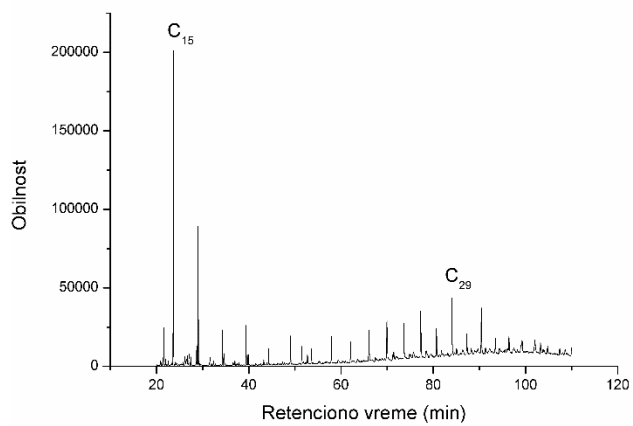
**Tabela 5.** Sadržaj rastvorene organske supstance u ispitivanim rečnim i priobalnim sedimenata, i količine ugljovodonika i polarnih jedinjenja u njima

<b>Uzorak</b>	<b>Sadržaj rastvorne organske supstance (%)</b>	<b>Sadržaj ugljovodonika (%)</b>	<b>Sadržaj polarnih jedinjenja (%)</b>
RS1	0,31	29,13	46,32
RS2	0,39	11,05	40,23
RS3	0,04	36,48	59,73
RS4	0,06	42,36	54,41
RS5	0,02	89,70	8,91
S1	0,09	12,54	83,45
S2	0,05	14,28	65,09
S3	0,19	6,61	59,02
S4	0,06	10,89	85,10
S5	0,31	8,72	61,80

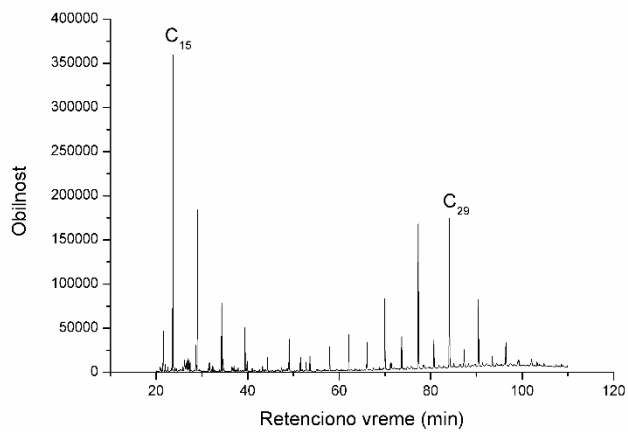
*Razliku do 100% u rezultatima zbira sadržaja ugljovodonika i polarnih jedinjenja čini čvrsti ostatak zaostao na hromatografskoj koloni.*

Fragmentogrami *n*-alkana ( $m/z$  71) za svih 5 uzoraka rečnih sedimenata prikazani su na slici 24. Na slici 25 predstavljeni su fragmentogrami *n*-alkana priobalnih sedimenata. Na fragmentogramima *n*-alkana su obeleženi najobilniji alkani, kao i prvi i poslednji član u homologom nizu. Parametri koji su izračunati iz ovih raspodela dati su u tabeli 6. Raspodele *n*-alkana su bimodalne. Otuda je u tabeli 6 najobilniji *n*-alkan prikazan sa dva svoja člana.

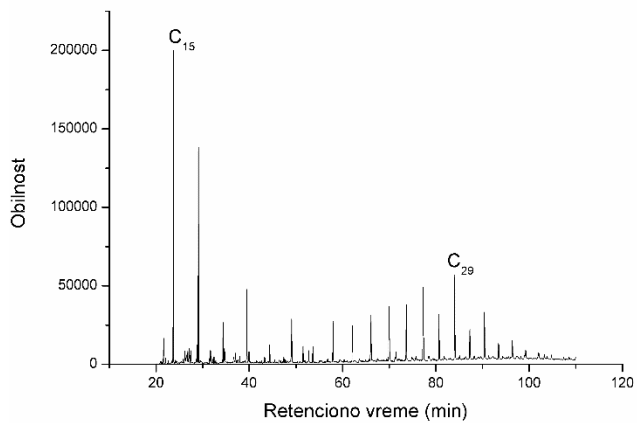
a)



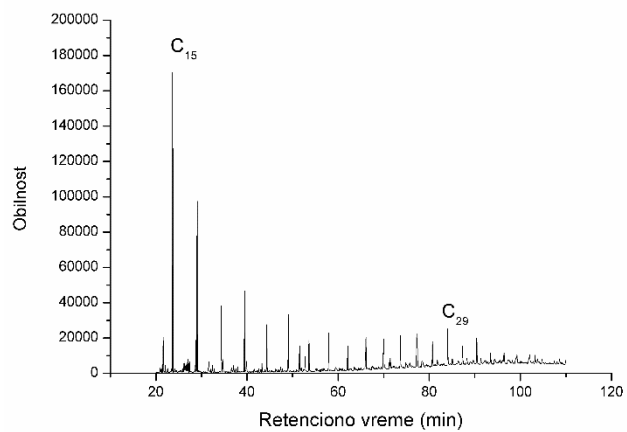
b)



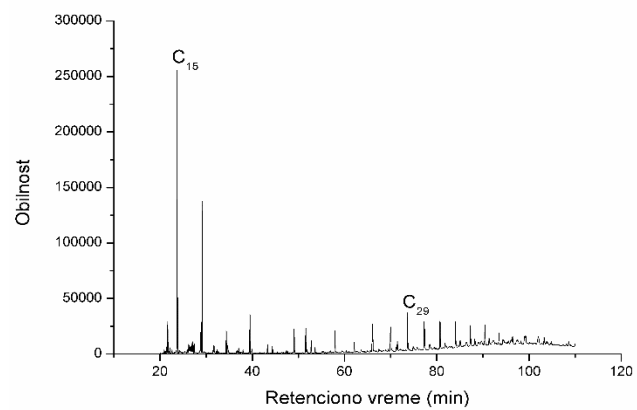
c)



d)



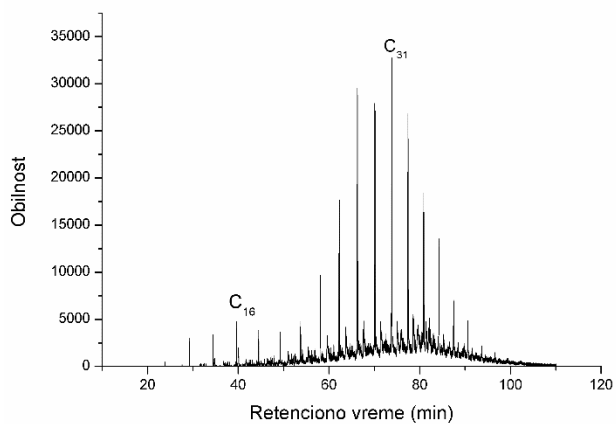
e)



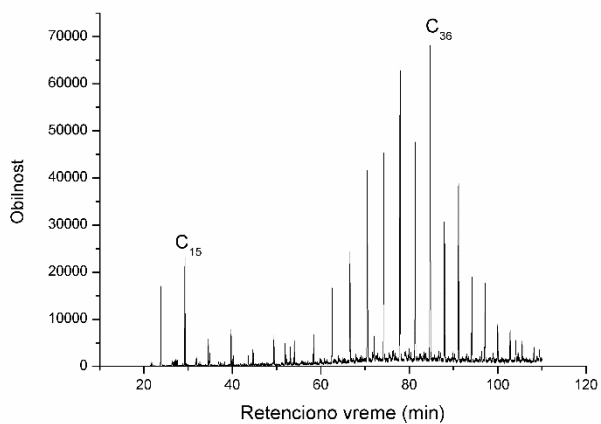
**Slika 24.** Fragmentogrami *n*-alkana ( $m/z$  71) uzoraka rečnih sedimenata:

a) RS<sub>1</sub>; b) RS<sub>2</sub>; c) RS<sub>3</sub>; d) RS<sub>4</sub>; e) RS<sub>5</sub>.

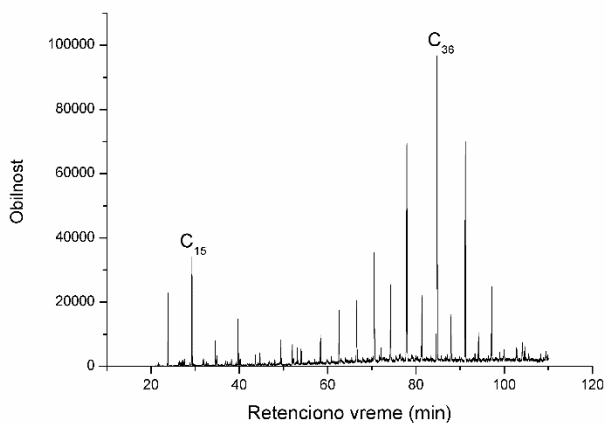
a)



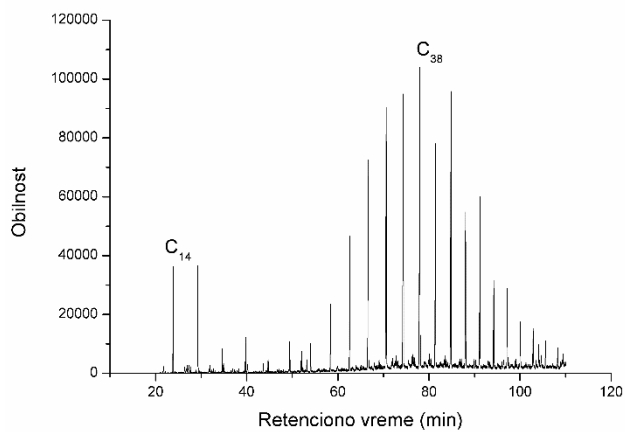
b)



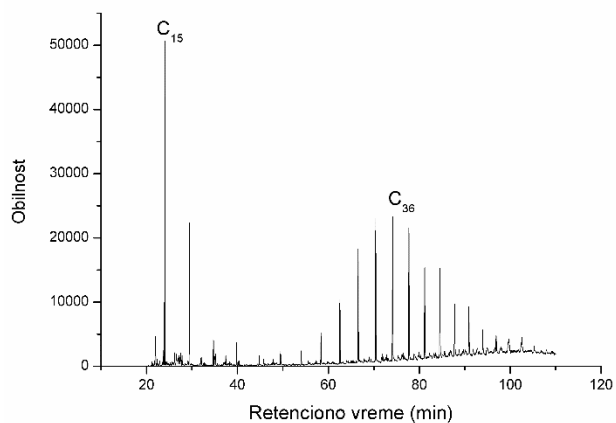
c)



d)



e)



**Slika 25.** Fragmentogrami *n*-alkana ( $m/z$  71) uzoraka priobalnih sedimenata:

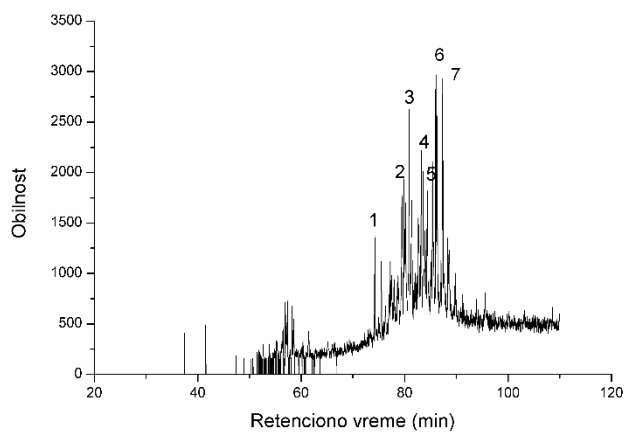
a) S<sub>1</sub>; b) S<sub>2</sub>; c) S<sub>3</sub>; d) S<sub>4</sub>; e) S<sub>5</sub>.

**Tabela 6.** Parametri izračunati iz raspodela *n*-alkana

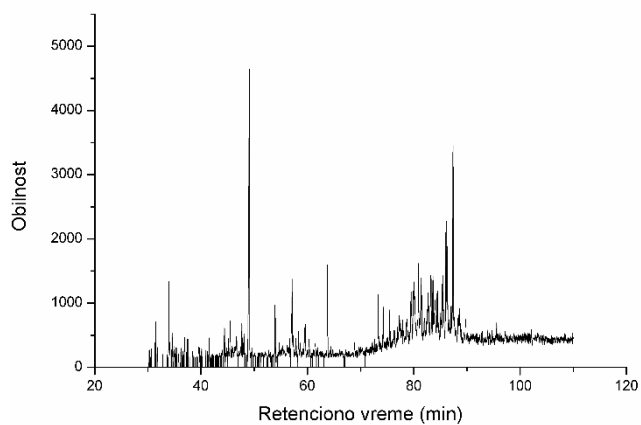
Uzorak	<i>n</i> -alkanski opseg	Najobilniji <i>n</i> -alkan	<i>n</i> -C <sub>17</sub> / <i>n</i> -C <sub>31</sub>	CPI(C <sub>24</sub> -C <sub>36</sub> )
RS1	C <sub>14</sub> -C <sub>35</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	5,31	1,74
RS2	C <sub>14</sub> -C <sub>34</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	2,15	4,13
RS3	C <sub>14</sub> -C <sub>35</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	3,62	1,52
RS4	C <sub>14</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	8,80	1,21
RS5	C <sub>14</sub> -C <sub>35</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	4,73	1,43
S1	C <sub>15</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>16</sub> ; C <sub>31</sub>	0,20	4,08
S2	C <sub>15</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>16</sub> ; C <sub>29</sub>	0,25	1,45
S3	C <sub>15</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	0,24	3,48
S4	C <sub>14</sub> -C <sub>38</sub>	C <sub>16</sub> ; C <sub>31</sub>	0,38	1,22
S5	C <sub>15</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>16</sub> ; C <sub>29</sub>	0,27	2,05

Na slikama 26 i 27 dati su fragmentogrami sterana alkanskih frakcija izolovanih ekstrakta. Identifikacija pikova data je u tabeli 7. Fragmentogrami terpana prikazani su na slikama 28 i 29. Identifikacija terpanskih pikova data je takođe u tabeli 7. Pikovi u fragmentogramima koji odgovaraju priobalnim sedimentima su izuzetno niske koncentracije, i otuda je njihov intenzitet na nivou intenziteta „šuma“ samog aparata.

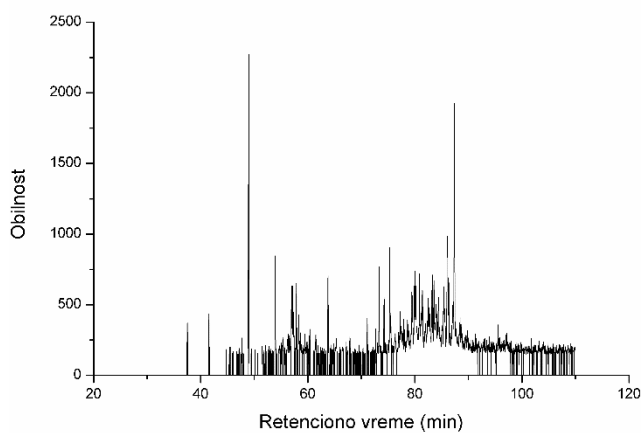
a)



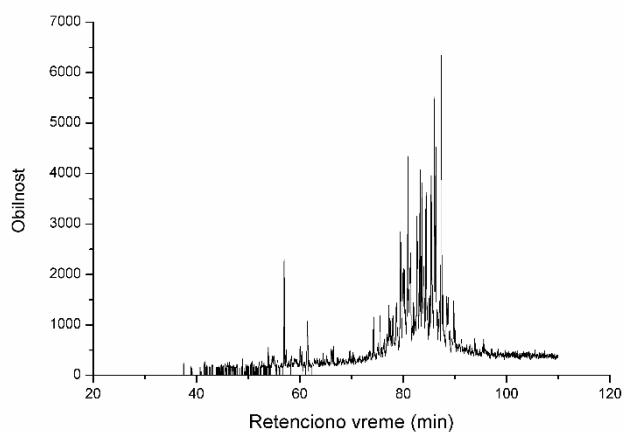
b)



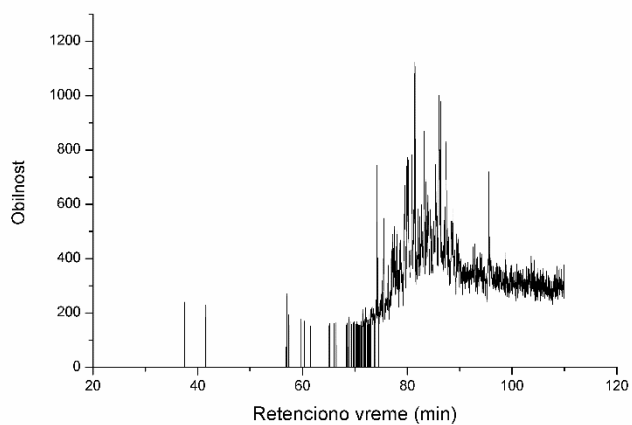
c)



d)

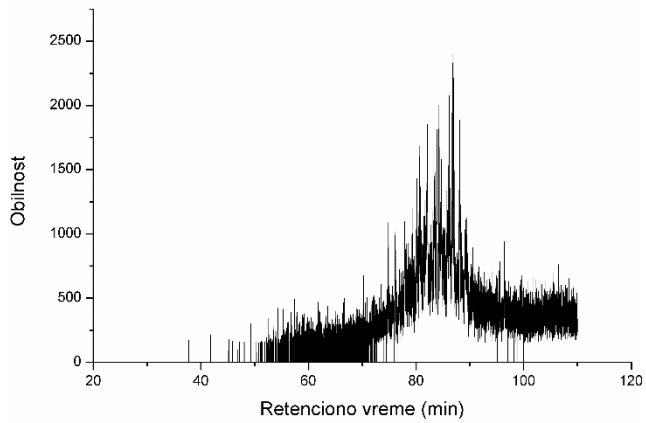


e)

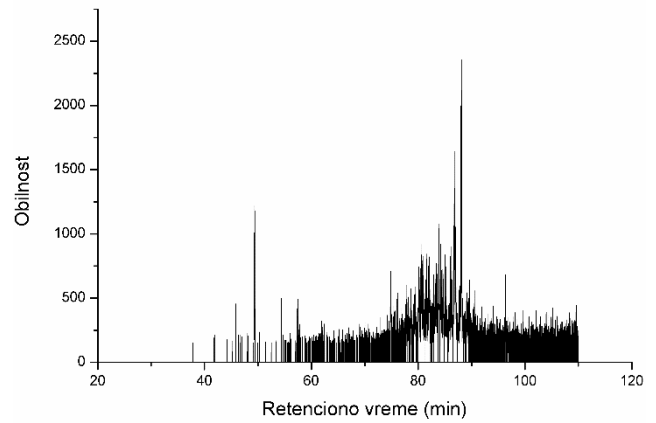


**Slika 26.** Fragmentogrami sterana ( $m/z$  217) uzoraka rečnih sedimenata:  
 a) RS<sub>1</sub>; b) RS<sub>2</sub>; c) RS<sub>3</sub>; d) RS<sub>4</sub>; e) RS<sub>5</sub> (Identifikacija pikova data je u tabeli 7).

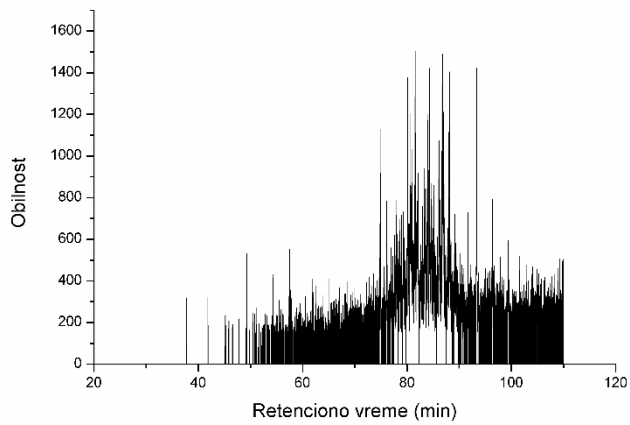
a)



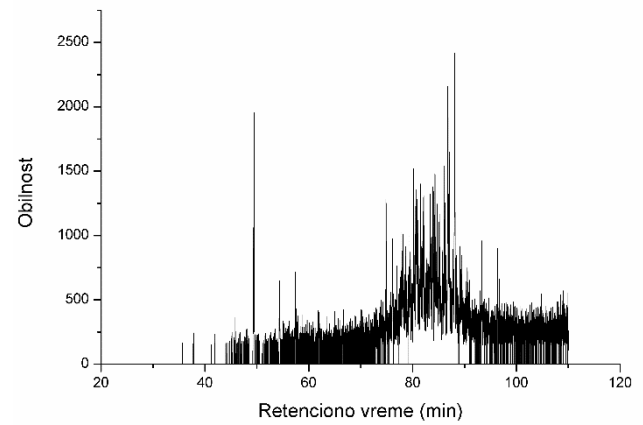
b)



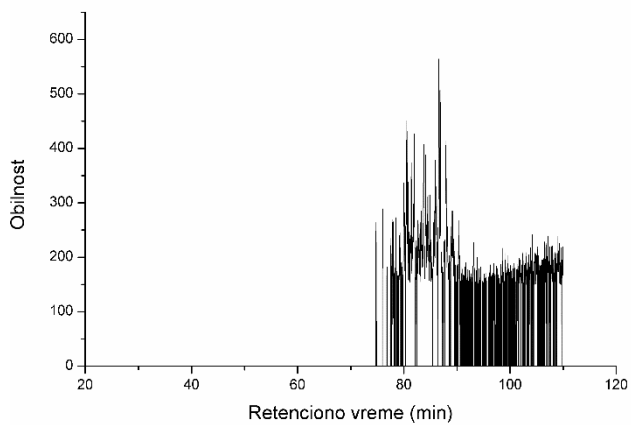
c)



d)



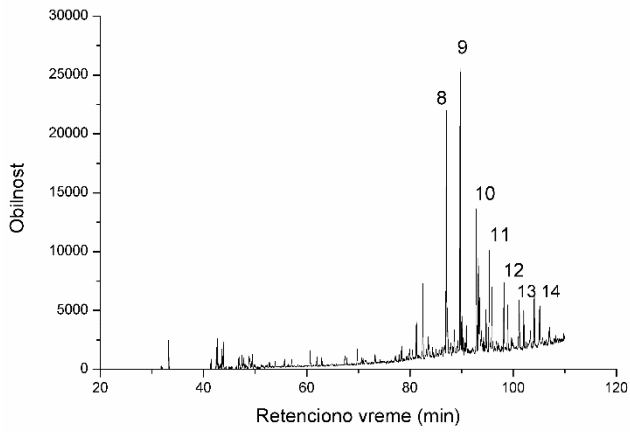
e)



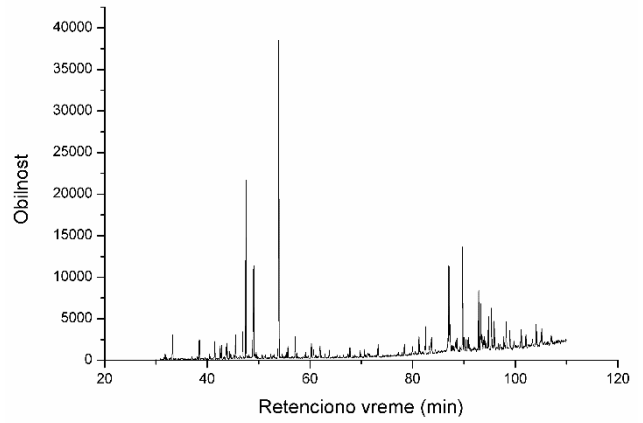
**Slika 27.** Fragmentogram sterana ( $m/z$  217) uzoraka priobalnih sedimenata:

a)  $S_1$ ; b)  $S_2$ ; c)  $S_3$ ; d)  $S_4$ ; e)  $S_5$ .

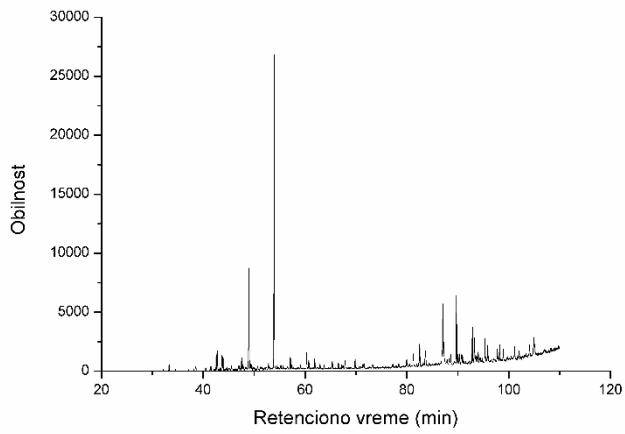
a)



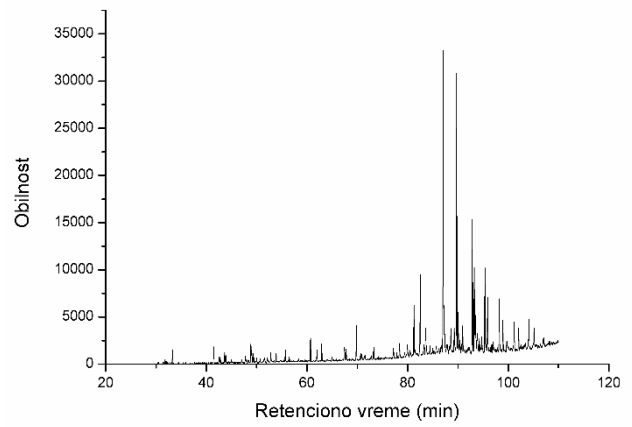
b)



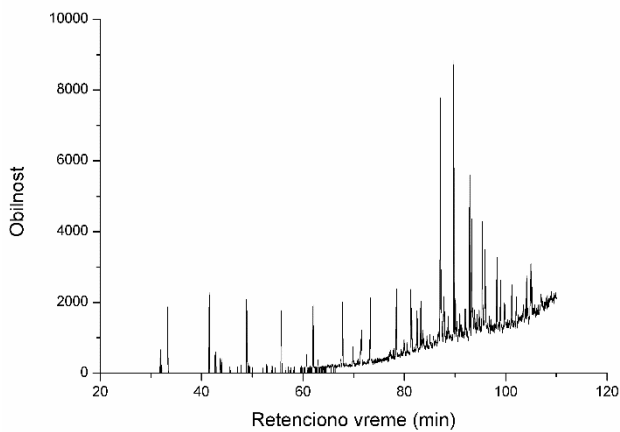
c)



d)

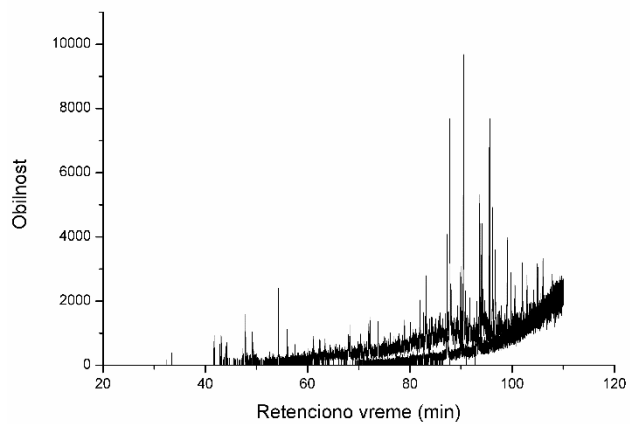


e)

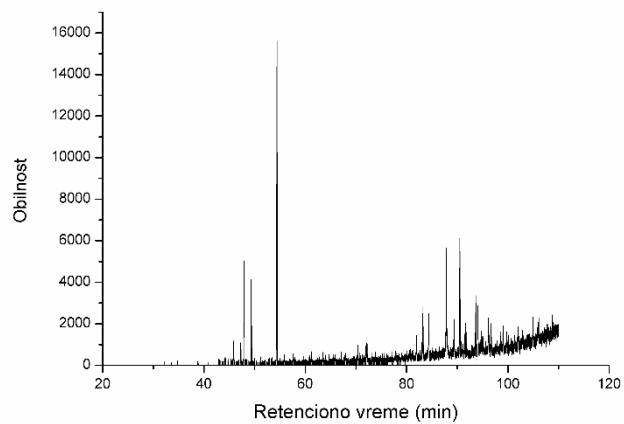


**Slika 28.** Fragmentogram terpana ( $m/z$  191) uzoraka rečnih sedimenata:  
a) RS<sub>1</sub>; b) RS<sub>2</sub>; c) RS<sub>3</sub>; d) RS<sub>4</sub>; e) RS<sub>5</sub> (Identifikacija pikova data je u tabeli 7).

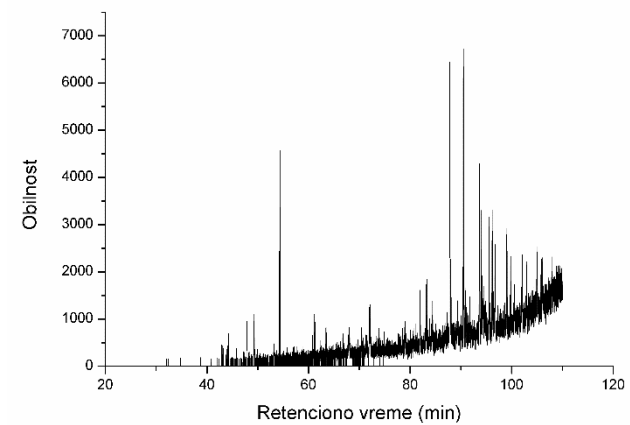
a)



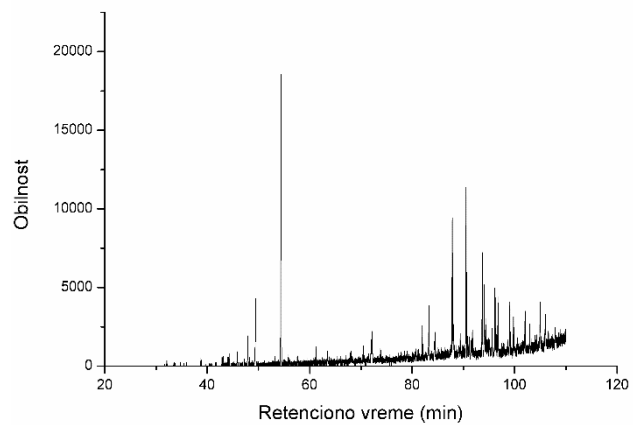
b)



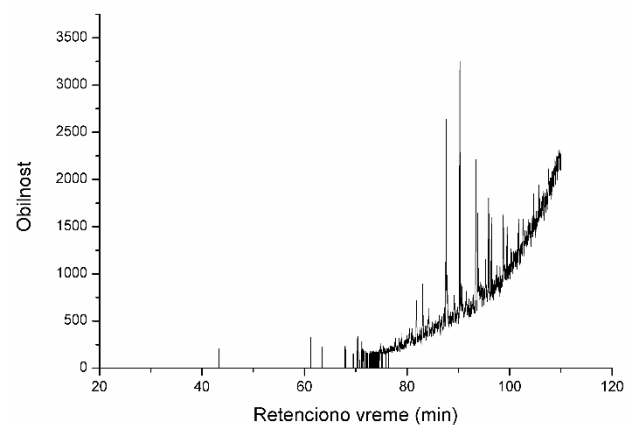
c)



d)



e)



**Slika 29.** Fragmentogram terpana ( $m/z$  191) uzoraka priobalnih sedimenata:

a) S<sub>1</sub>; b) S<sub>2</sub>; c) S<sub>3</sub>; d) S<sub>4</sub>; e) S<sub>5</sub>.



**Tabela 7.** Identifikacija sterana i terpana sa hromatograma prikazanih na slikama 26-29

Oznaka pika	Jedinjenje
1	C <sub>27</sub> 13β(H)17α(H)20(S)-diasteran
2	C <sub>28</sub> 13α(H)17β(H)20(R)-diasteran + C <sub>27</sub> 14β(H)17β(H)20(S)-steran
3	C <sub>27</sub> 14α(H)17α(H)20(R)-steran
4	C <sub>28</sub> 14β(H)17β(H)20(S)-steran
5	C <sub>28</sub> 14α(H)17α(H)20(R)-steran
6	C <sub>29</sub> 14β(H)17β(H)20(S)-steran
7	C <sub>29</sub> 14α(H)17α(H)20(R)-steran
8	C <sub>29</sub> 17α(H)21β(H)-hopan
9	C <sub>30</sub> 17α(H)21β(H)-hopan
10	C <sub>31</sub> 17α(H)21β(H)-hopan (22S i 22R)
11	C <sub>32</sub> 17α(H)21β(H)-hopan (22S i 22R)
12	C <sub>33</sub> 17α(H)21β(H)-hopan (22S i 22R)
13	C <sub>34</sub> 17α(H)21β(H)-hopan (22S i 22R)
14	C <sub>35</sub> 17α(H)21β(H)-hopan (22S i 22R)

U okviru dela koji se odnosio na način migracije naftnog polutanta, kao što je već rečeno, analizirani su uzorci 1a, 1b, 2a, 2b i 2c iz neposredne blizine gradske toplane (slika 20). U tabeli 8 dati su sadržaji ekstrakta u ovim uzorcima, kao i vrednosti za njihove grupne sastave.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 8 vidljivo je da se najveća količina ekstrahovane organske supstance nalazi u uzorku 1a. U svim ostalim uzorcima uključujući i uzorak 1b nalazi se značajno manja količina ekstrahovane organske supstance koja se kretala u opsegu 0,03-0,09%.

Organska supstanca uzorka 1a sadrži i najveću količinu zasićenih ugljovodonika (19,09 %, tabela 8), dok je u svim ostalim uzorcima količina zasićenih ugljovodonika skoro dvostruko manja (9,52-10,52 %). S druge strane, na osnovu količine ekstrakta i na osnovu njegovog grupnog sastava, lokalitet 1b ne podržava pretpostavku o prisustvu antropogene organske supstance, iako se i ovaj uzorak nalazi u neposrednoj blizini gradske toplane, potencijalnog zagađivača, kao i uzorak 1a.

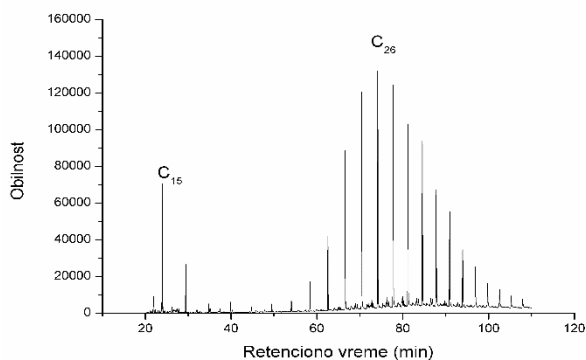
**Tabela 8.** Sadržaj rastvorene organske supstance u ispitivanim ekstraktima priobalnih sedimenata iz neposredne blizine gradske toplane i vrednosti za njihove grupne sastave

Uzorak	Sadržaj ekstrahovane organske supstance (%)	Sadržaj zasićenih ugljovodonika u ekstraktu (%)	Sadržaj aromatičnih ugljovodonika (%)	* Sadržaj polarnih jedinjenja (%)
1a	0,81	18,09	1,73	75,01
1b	0,09	10,26	2,29	83,45
2a	0,07	9,52	1,38	85,10
2b	0,04	17,8	1,36	70,88
2c	0,03	10,52	1,16	81,63

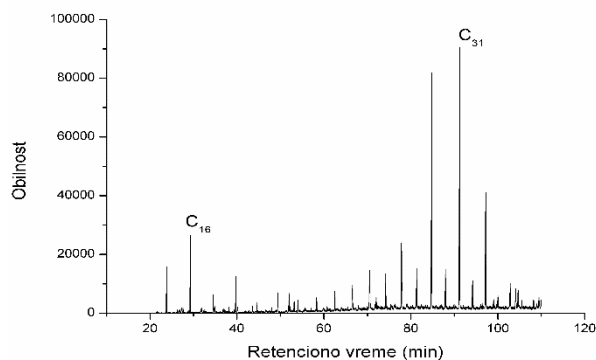
\* Sadržaj polarnih jedinjenja predstavlja zbir alkoholne i frakcije estara masnih kiselina

Fragmentogrami *n*-alkana ( $m/z$  71) dobiveni GC-MS analizom alkanskih frakcija ispitivanih ekstrakta dati su na slici 30. Fragmentogrami sterana ( $m/z$  217) dati su na slici 31, a fragmentogrami terpana ( $m/z$  191) na slici 32. Identifikacija je data u tabeli 9. Parametri koji su izračunati iz dobijenih raspodela *n*-alkana dati su tabeli 10, a parametri koji su izračunati iz raspodela sterana i terpana dati su tabeli 11.

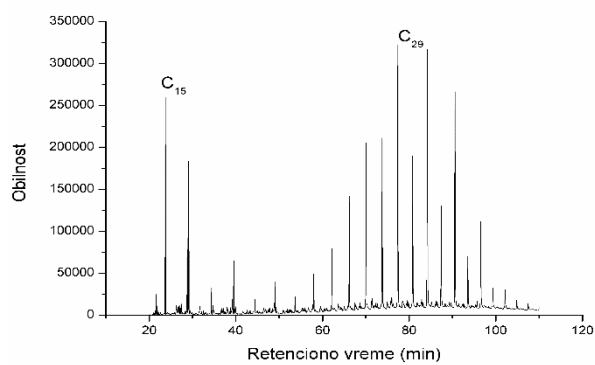
a)



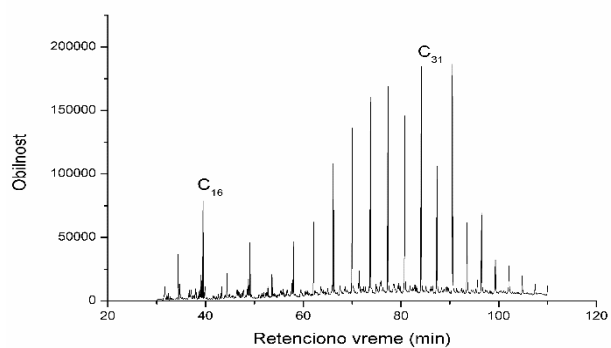
b)



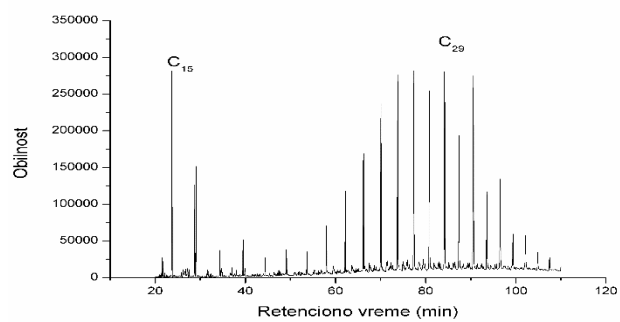
c)



d)



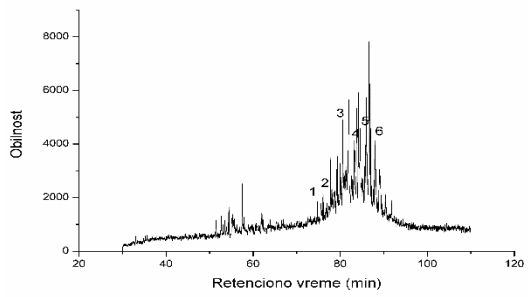
e)



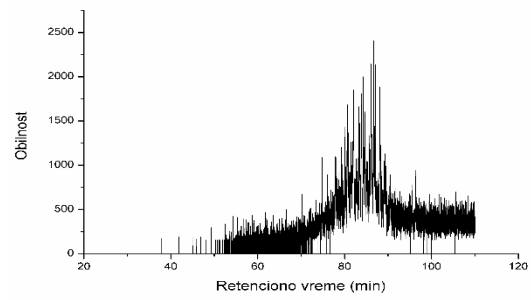
**Slika 30.** Fragmentogrami *n*-alkana ( $m/z$  71) uzoraka priobalnih sedimenata:

a) 1a; b) 1b; c) 2a; d) 2b; e) 2c.

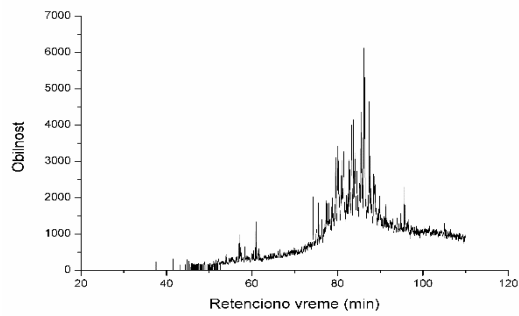
a)



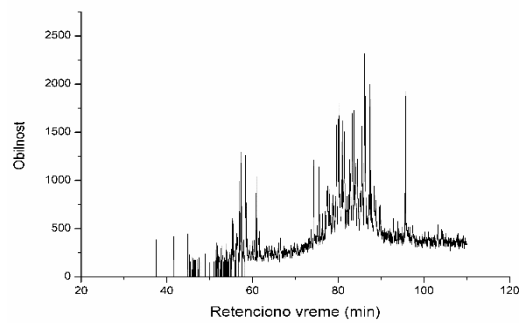
b)



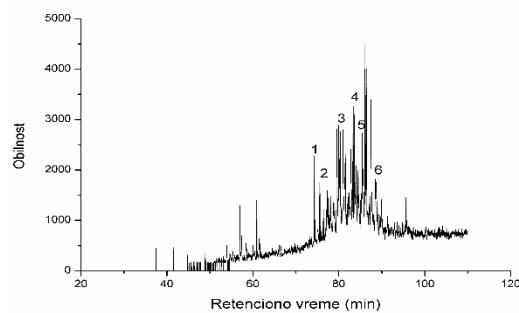
c)



d)



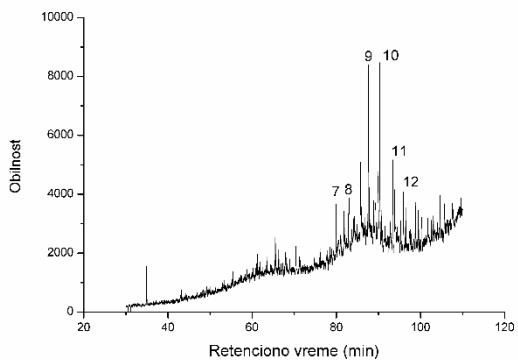
e)



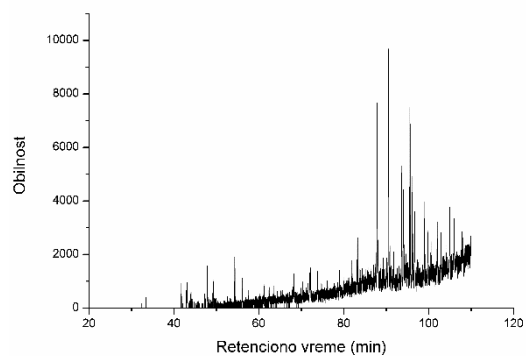
**Slika 31.** Fragmentogrami sterana ( $m/z$  217) uzoraka priobalnih sedimenata:

a) 1a; b) 1b; c) 2a; d) 2b; e) 2c.

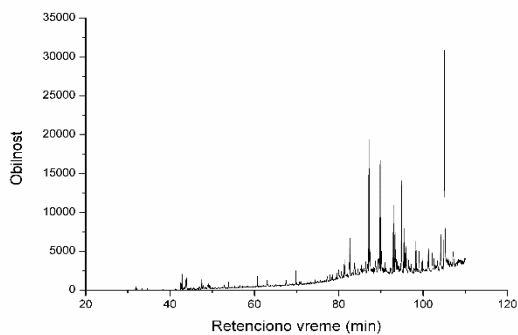
a)



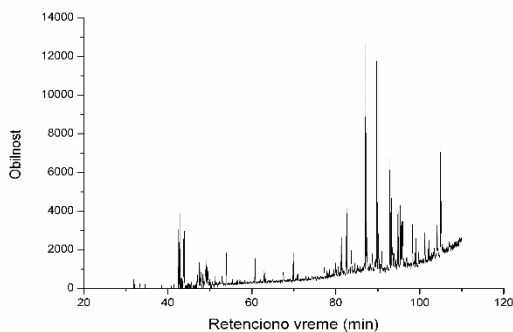
b)



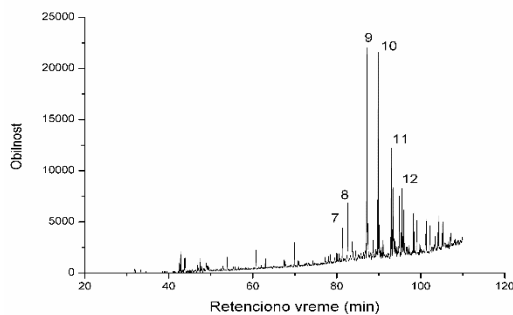
c)



d)



e)



**Slika 32.** Fragmentogrami terpana ( $m/z$  191) uzoraka priobalnih sedimenata:

a) 1a; b) 1b; c) 2a; d) 2b; e) 2c.

**Tabela 9.** Identifikacija nekih sterana i terpana ( $m/z$  217 i  $m/z$  191) sa hromatograma prikazanih na slikama 31 i 32

Oznaka pika	Jedinjenje
1	C <sub>27</sub> 13β(H)17α(H)20(S)-diasteran
2	C <sub>27</sub> 13β(H)17α(H)20(R)-diasteran
3	C <sub>27</sub> 14α(H)17α(H)20(R)-steran
4	C <sub>28</sub> 14α(H)17α(H)20(S)-steran
5	C <sub>28</sub> 14α(H)17α(H)20(R)-steran
6	C <sub>29</sub> 14α(H)17α(H)20(R)-steran
7	C <sub>27</sub> 18α(H)-22,29,30-trinorhopan (Ts)
8	C <sub>27</sub> 17α(H)-22,29,30-trinorhopan (Tm)
9	C <sub>29</sub> 17α(H)21β(H)-hopan
10	C <sub>30</sub> 17α(H)21β(H)-hopan
11	C <sub>31</sub> 17α(H)21β(H)-hopan (22S)
12	C <sub>31</sub> 17α(H)21β(H)-hopan (22R)

**Tabela 10.** *n*-Alkanski parametri izračunati iz fragmentograma jona,  $m/z$  71

Uzorak	<i>n</i> -alkanski opseg	Najobilniji <i>n</i> -alkan	CPI* ( <i>n</i> -alkanski opseg C <sub>22</sub> -C <sub>36</sub> )	Odnos nižih i viših homologa
<b>1a</b>	C <sub>14</sub> -C <sub>40</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>26</sub>	1.01	C <sub>15</sub> /C <sub>26</sub> = 0.51
<b>1b</b>	C <sub>15</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>16</sub> ; C <sub>31</sub>	4.00	C <sub>16</sub> /C <sub>31</sub> = 0.28
<b>2a</b>	C <sub>14</sub> -C <sub>38</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	1.75	C <sub>15</sub> /C <sub>29</sub> = 0.83
<b>2b</b>	C <sub>14</sub> -C <sub>39</sub>	C <sub>16</sub> ; C <sub>31</sub>	1.23	C <sub>15</sub> /C <sub>31</sub> = 0.96
<b>2c</b>	C <sub>14</sub> -C <sub>39</sub>	C <sub>15</sub> ; C <sub>29</sub>	1.23	C <sub>15</sub> /C <sub>29</sub> = 1.00

\*CPI – Carbon Preference Index.

**Tabela 11.** Vrednosti terpanskih i steranskih parametara ( $m/z$  191 i  $m/z$  217)

Uzorak	$\frac{C_{29}\alpha\beta\text{-hopan}}{C_{30}\alpha\beta\text{-hopan}}$	$\frac{C_{31}\alpha\beta\text{S-hopan}}{C_{31}\alpha\beta\text{R-hopan}}$	$\frac{C_{27}\beta\alpha\text{S}+C_{27}\beta\alpha\text{R-diasterani}}{C_{27}\alpha\alpha\text{R-steran}}$	$\frac{C_{28}\alpha\alpha\text{S-steran}}{C_{28}\alpha\alpha\text{R-steran}}$
1a	1,05	1,53	0,44	0,18
1b	NO*	NO	NO	NO
2a	1,06	1,50	1,66	0,93
2b	1,05	1,40	1,76	0,96
2c	1,05	1,45	1,92	1,00

\*NO - nije određeno zbog niske koncentracije.

## 6. DISKUSIJA O REZULTATIMA

### 6.1. Identifikacija i karakterizacija antropogene organske supstance

Sadržaj ekstrahovane organske supstance u uzorcima RS<sub>1</sub>, RS<sub>2</sub> i S<sub>5</sub> je značajno veći (0,31% u prvom i trećem uzorku, odnosno 0,39% u RS<sub>2</sub>) u odnosu na uzorke RS<sub>3</sub>-RS<sub>5</sub> i S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub>, u kojima je sadržaj ekstrakta u opsegu 0,02-0,19% (tabela 5).

Ekstrakte rečnih sedimenata karakteriše znatno veći sadržaj ugljovodonika, u odnosu na polarna NSO-jedinjenja (11,05-43,36% odnosno 6,61-14,28%, tabela 5). Izuzetak je uzorak RS<sub>5</sub>. Isto se može reći i za uzorke priobalnih sedimenata (6,61-14,28% u odnosu na 40,23-59,73%, tabela 5). Na osnovu dosadašnjih organsko-geochemijskih saznanja (na primer: Peters i sar., 2005; Schwarzbauer i Jovančičević, 2015; Tissot i Welte, 1984), može se pretpostaviti da se u ekstrahovanoj organskoj supstanci ispitivanih uzoraka nalazi i ona koja potiče od naftnog polutanta.

Na slikama 24 i 25 prikazani su fragmentogrami *n*-alkana uzoraka rečnih i priobalnih sedimenata. U tabeli 6 dati su parametri koji su izračunati iz raspodela *n*-alkana.

Raspodele *n*-alkana ekstrakata rečnih sedimenata okarakterisane su bimodalnom raspodelom sa najobilnijim alkanima C<sub>15</sub> i C<sub>29</sub> (tabela 6). Drugi deo raspodela *n*-alkana okarakterisan je prisustvom homologa sa neparnim brojem C-atoma što je i rezultovalo CPI vrednostima u opsegu od 1,21- 4,13 (C<sub>22</sub>-C<sub>36</sub>, slika 24, tabela 6). Imajući u vidu do sada ustanovljena organsko-geochemijska saznanja (na primer: Peters i sar., 2005; Schwarzbauer i Jovančičević, 2015; Tissot i Welte, 1984), može se pouzdano zaključiti da ovi *n*-alkani pripadaju nativnoj organskoj supstanci terestijalnog porekla. S druge strane, u prvim delovima hromatograma *n*-alkani sa maksimumima na *n*-C<sub>15</sub> imaju karakteristike raspodela kakve se mogu naći u nafti. Zbog toga bi se moglo pretpostaviti da ispitivani ekstrakti rečnih sedimenata sadrže smešu nativne organske supstance i antropogene organske supstance naftnog tipa. U svim uzorcima, pik alkana, *n*-C<sub>15</sub> je značajno obilniji od pika alkana *n*-C<sub>29</sub> (*n*-C<sub>15</sub>/*n*-C<sub>29</sub> je u opsegu od 2,15- 8,80, tabela 6), što može da uputi na činjenicu da je udeo antropogene organske supstance naftnog tipa u ovim uzorcima veći od udela nativne organske supstance.

Raspodele sterana i terpana za uzorke rečnih sedimenata prikazane su na slikama 26 i 28 (fragmentogrami *m/z* 217 i *m/z* 191). Identifikacija ovih izomera data je u tabeli 7. Raspodele strukturnih i stereohemijskih izomera sterana i terpana dodatno potvrđuju pretpostavku o prisustvu antropogene organske supstance naftnog tipa u ispitivanim uzorcima rečnih sedimenata RS<sub>1</sub>- RS<sub>5</sub>.



Ovi policiklični ugljovodonici okarakterisani su strukturnom i stereochemijskom izomerijom, koja je tipična za naftu i većinu maturisanih oblika organske supstance geosfere (na primer: Peters i sar., 2005; Schwarzbauer i Jovančičević, 2015; Tissot i Welte, 1984). Na primer, u fragmentogramu sterana, osim biolipidnih izomera  $14\alpha(H),17\alpha(H),20R$   $C_{27}-C_{29}$  (pikovi 3, 5 i 7; slika 26, tabela 7), prisutni su i diasterani, tipični geoizomeri, kao i termodinamički stabilniji geolipidni steranski izomeri koji imaju vodonikov atom u  $\beta$ -položaju na  $C_{14}$  i  $C_{17}$ , kao i S-konfiguraciju na  $C_{20}$  (na primer, pikovi 1, 2, 4 i 6).

U svim ispitivanim uzorcima rečnih sedimenata,  $RS_1-RS_5$ , takođe su prisutni i terpani, sa raspodelom karakterističnom za nafte (slika 28, fragmentogram  $m/z$  191, identifikacija nekih od pikova data je u tabeli 7). U fragmentogramima uzoraka rečnih sedimenata, pikovi koji potiču od geolipidnih termodinamički stabilnijih izomera  $C_{29}$   $17\alpha(H)21\beta(H)$ - hopana i  $C_{30}$   $17\alpha(H)21\beta(H)$ - hopana (pikovi 8 i 9) su dominantni. Među izomerima  $C_{31}-C_{35}$  homohopana, stabilniji 22S izomeri su dominantniji u poređenju sa 22R izomerima (pikovi 11-14, tabela 7).

Na osnovu raspodela *n*-alkana (prvi deo bimodalne raspodele, slika 24), kao i sterana i terpana (slike 26 i 28), u rečnim sedimentima, može se zaključiti da ekstrahovana organska supstanca sadrži i antropogenu organsku supstancu naftnog tipa. S druge strane, viši *n*-alkani koji su okarakterisani dominacijom neparnih homologa ( $CPI = 1,21-4,13$ ), sa najobilnijim homologom na  $C_{29}$  dokaz su da se u ekstraktima nalazi i nativna organska supstanca koja potiče od viših terestijalnih biljaka (tabela 6).

*n*-Alkani uzoraka priobalnih sedimenata, odnosno zemljišta ( $S_1-S_5$ ) imaju takođe bimodalnu raspodelu sa najobilnijim homolozima na  $C_{15}$  i  $C_{16}$  odnosno  $C_{29}$  i  $C_{31}$  (slika 25, tabela 6). Drugi deo bimodalne raspodele *n*-alkana sličan je kao kod uzoraka rečnih sedimenata  $RS_1-RS_5$ . Uočljivo je prisustvo homologa sa neparnim brojem C atoma ( $CPI$  za  $C_{24}-C_{36}$  je u opsegu od 1,22 do 4,08). Ovi *n*-alkani potiču od native organske supstance terestrijalnog porekla (na primer: Peters i sar., 2005; Schwarzbauer i Jovančičević, 2015; Tissot i Welte, 1984). S druge strane, kao i kod rečnih sedimenata, i u ovim uzorcima raspodela nižih *n*-alkana sa maksimumima na  $C_{15}$  ili  $C_{16}$  upućuje na pretpostavku da deo organske supstance pripada antropogenom tipu, odnosno da se u njemu nalazi i zagađujuća supstanca naftnog porekla. Kod priobalnih sedimenata odnos antropogene i native organske supstance je drugačiji u poređenju sa rečnim sedimentima  $RS_1-RS_5$ . Veća obilnost viših homologa u odnosu na niže, može da bude posledica većeg udela native organske supstance u odnosu na antropogenu. Izuzetak je uzorak  $S_5$ .

Raspodele sterana i terpana priobalnih sedimenata predstavljene su na slikama 27 i 29. U oba slučaja mogu se uočiti tipične naftne raspodele, odnosno "finger print-ovi" sa odnosima biolipidnih i stabilnijih geolipidnih izomera koji su karakteristični za naftu. Međutim, koncentracije ovih policikličnih alkana su izuzetno niske. Intenziteti pikova koji potiču od steranskih i terpanskih

izomera su na nivou šuma samog instrumenta. To upućuje na nedvosmislen zaključak da se u ovim uzorcima nalazi naftni polutant u vrlo niskoj koncentraciji. Ovaj zaključak je u saglasnosti sa zaključkom koji je izveden na osnovu odnosa obilnosti *n*-alkana nižih homologa C<sub>14</sub>-C<sub>23</sub> i viših homologa C<sub>24</sub>-C<sub>36</sub>.

## 6.2. Migracija naftnog polutanta kroz vodom ovlažene sedimente

Kao što je već rečeno, analizirani su uzorci 1a, 1b, 2a, 2b i 2c iz neposredne blizine gradske toplane (slika 20) sa ciljem da se primenom organsko-geohemijskih saznanja i principa proceni način migracije naftnog polutanta u životnoj sredini pomoću vode.

Najveća količina ekstrahovane supstance nalazi se u uzorku 1a (0,81%, tabela 8). S obzirom da se u svim ostalim uzorcima nalazi značajno manja količina organskog materijala (0,03-0,09%, tabela 8), na osnovu ovog rezultata moglo bi se čvrsto pretpostaviti da se samo u 1a nalazi antropogena organska supstanca.

Organska supstanca uzorka 1a sadrži i najveću količinu zasićenih ugljovodonika (18,09%, tabela 8). U svim ostalim uzorcima količina zasićenih ugljovodonika gotovo je dvostruko manja (9,52- 10,52%, tabela 8). Ovaj rezultat pojačava pretpostavku o prisustvu zagađujuće supstance na lokalitetu 1a. Budući da nafta sadrži veću količinu zasićenih ugljovodonika u poređenju sa manje maturisanim oblicima organske supstance u litosferi, prvenstveno u odnosu na organsku supstancu recentnih sedimenata i zemljišta (Peters i sar., 2005, Schwarzbauer i Jovančićević 2015), moglo bi se pretpostaviti da je u uzorku 1a prisutan upravo naftni polutant.

Imajući u vidu količinu ekstrakta u uzorku 1b, kao i njegov grupni sastav, moglo bi se pretpostaviti da na ovom lokalitetu nije prisutna antropogena organska supstanca, iako je lokacija ovog uzorka u neposrednoj blizini potencijalnog zagađivača, odnosno gradske toplane.

Sve ispitivane uzorke karakteriše izražena bimodalna raspodela *n*-alkana, u širokom opsegu od C<sub>14</sub> do C<sub>40</sub>. U prvom delu raspodele maksimumi su na C<sub>15</sub> odnosno C<sub>16</sub>. U drugom delu bimodalne raspodele maksimumi su u opsegu C<sub>26</sub> do C<sub>31</sub> (slika 30, tabela 10).

U frakciji zasićenih ugljovodonika uzorka 1a *n*-alkani su prisutni sa ujednačenom raspodelom parnih i neparnih homologa (CPI = 1,01, tabela 10). Pošto je poznato da nafta kao jedan od najmaturisanijih oblika organske supstance geosfere sadrži ujednačenu raspodelu svih članova homologog niza *n*-alkana (Peters i sar., 2005, Schwarzbauer i Jovančićević, 2015), i na osnovu ovog rezultata moglo bi se zaključiti da je na ovom lokalitetu prisutna naftna zagađujuća supstanca.

CPI vrednost uzorka 1b ima vrlo visoku vrednost (CPI = 4,00, tabela 10), što pruža još jedan čvrst dokaz da se u ovom uzorku se ne nalazi organska supstanca antropogeno-naftnog tipa.

Ukoliko se uporede uzorci 2a-2c sa uzorkom 1b, može se zaključiti da uzorke 2a-2c karakterišu ujednačenije raspodele neparnih i parnih homologa (CPI = 1,23-1,75, tabela 10) u odnosu na uzorak 1b (CPI = 4,00). Ovaj rezultat navodi na pretpostavku o prisustvu određenog udela organske supstance naftnog tipa u ovim uzorcima, koji je, recimo, domigirirao sa lokacije 1a. U poređenju sa uzorkom 1a, ovi uzorci sadrže veću količinu nižih homologa *n*-alkana, C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub> (slika 30).

Migracijom naftne zagađujuće supstance kroz vodom ovlažene sedimente sa smerom migracije koji definiše tok reke Vrbas (slike 8 i 20), povećava se količina nižih homologa (slika 30). Odnos najobilnijeg nižeg i najobilnijeg višeg homologa se povećava od izvora zagađenja (uzorak 1a) do uzorka 2a od 0,51 do 0,83. Tokom dalje migracije do uzorka 2c povećava se do 1,00 (tabela 10). Ranijim istraživanjima koja se odnose na migraciju naftne zagađujuće supstance kroz vodom ovlažene sedimente pokazano je da tokom migracije dolazi do povećanja količine viših homologa *n*-alkana, kao posledice formiranja koloidnih micela između jedinjenja azota, sumpora i kiseonika (NSO) i vode (Jovančićević i sar., 1996, 2007; Schwarzbauer i Jovančićević 2018). U ovom slučaju bi se moglo pretpostaviti da su formirani pravi rastvori, te da su oni odgovorni za ovaj fenomen, obzirom da rastvorljivost ugljovodonika u vodi raste sa smanjenjem dužine ugljovodoničnog niza.

U fragmentogramu sterana uzorka 1a (slika 31, tabela 11), pored pikova C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 14(H)α17(H)α20(R) biolipidnih izomera, nalaze se i pikovi koji potiču od termodinamički stabilnijih geolipidnih izomera sa β-konfiguracijom na četrnaestom i sedamnaestom C-atomu i sa S-konfiguracijom na dvadesetom C-atomu. U navedenom fragmentogramu se takođe nalaze i pikovi koji potiču od diasterana, tipičnih geoizomera. Ovakva raspodela policikličnih alkana je karakteristična za naftu i predstavlja još jedan dokaz da se na lokalitetu 1a nalazi antropogeno-naftna organska supstanca. Steranski pikovi uzorka 1b su po intenzitetu na nivou „elektronskog šuma“.

Uzorci 2a-2c takođe sadrže sterane naftnog „finger printa-a“ (slika 31). Za razliku od terpana (slika 32), ovde se mogu uočiti značajne međusobne razlike u raspodeli pikova, kao i razlike u poređenju sa uzorkom 1a. Iz fragmentograma sterana na slici 34, lako se uočava da u toku migracije organske supstance (1a → 2a → 2b → 2c) dolazi do povećanja pikova koji odgovaraju izomerima sa najkraćim retencionim vremenima, odnosno onima koji se najbrže eluiraju. Na primer količina C<sub>27</sub> 13β(H)17α(H)20(S) i C<sub>27</sub> 13β(H)17α(H)20(R) diasterana (pikovi 1 i 2, slika 33) relativno se povećava u odnosu na C<sub>27</sub> 14α(H)17α(H)20(R) steran koji eluira kasnije (pik 3). Ovu činjenicu ilustruju i brojne vrednosti odnosa ovih diasterana i sterana koje su date u tabeli 11 (0,44 → 1,92). Ovakav trend može se uočiti i kada je u pitanju i odnos C<sub>28</sub>ααS sterana i C<sub>28</sub>ααR sterana, izomera sa dužim retencionim vremenom (0,18 → 1,00, tabela 11).

Ovakvim fenomenom su se bavili još početkom osamdesetih godina prošlog veka američki naučnici W. K. Seifert i J. M. Moldowan (1981) u svojim organsko-geohemijskim istraživanjima. Tokom migracije bitumena od izvorne do rezervoarske stene za naftu u prirodnim geološkim uslovima na dubinama koje se mere hiljadama metara, u toku geološkog vremena, koncentracija diasterana raste u odnosu na koncentraciju regularnih sterana  $C_{27}$ - $C_{29}$ , tako da se njihov relativni odnos povećava. Na sličan način se ponašaju i izomeri mono-, di-, tri- i tetrametilfenantrena u aromatičnoj frakciji tokom migracije bitumena (Golovko i Ivanov, 1999). Ovaj fenomen doveden je u vezu sa (geo)hromatografskim razdvajanjem nafte: stereoizomeri koji se najbrže eluiraju (sa najkraćim retencionim vremenom) najduže će migrirati i obrnuto (Krooss i sar., 1991).

Policiklični ugljovodonici tipa terpana u uzorku 1a daju "finger print" karakterističan za naftu (slika 32a, Tabela 9). U ovom uzorku identifikovan je pik koji odgovara  $C_{27}$   $18\alpha(H),22,29,30$ -trisorneohopanu (Ts), geoizomeru koji je prisutan samo u naftama i u bitumenima starih, maturisanih sedimenata (pik 8).  $C_{29}$  i  $C_{30}$   $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopani su najobilniji (pikovi 9 i 10), a u homologom nizu hopana,  $C_{31}$ -22(S) izomer je obilniji od manje stabilnog 22 (R) epimera (pikovi 11 i 12). Ovi rezultati nedvosmisleno vode do zaključka da se u uzorku sa lokaliteta 1a nalazi zagađujuća supstanca naftnog tipa, što je u saglasnosti sa činjenicama koje proizilaze iz sadržaja organskog ekstrakta, njegovog grupnog sastava (tabela 8) i raspodele *n*-alkana (slika 30, tabela 10).

Terpanski pikovi uzorka 1b su takođe kao i steranski na nivou „elektronskog šuma” što je takođe u saglasnosti sa sumnjom o prisustvu nafne zagađujuće supstance na ovom lokalitetu.

Fragmentogrami uzoraka 2a-2c na slici 32 se međusobno ne razlikuju u odnosu na fragmentogram uzorka 1a. Ovoj konstataciji idu u prilog uski opsezi vrednosti izračunatih terpanskih parametara  $C_{29}\alpha\beta$ -hopan/ $C_{30}\alpha\beta$ -hopan (1,05-1,06) i  $C_{31}\alpha\beta$ S-hopan/ $C_{31}\alpha\beta$ R-hopan (1,40-1,53, tabela 11). Ovo je u saglasnosti sa pretpostavkom da se na lokalitetima 2a-2c nalazi organska supstanca naftnog tipa koja je migrirala sa lokaliteta 1a.

Svi prikazani rezultati pokazuju da bi se ovaj migracioni fenomen koji je tumačen sa organsko-geohemijskog aspekta u ranim fazama proučavanja bioloških markera u naftama i bitumenima, mogao dovesti u vezu i sa migracijom naftne zagađujuće supstance u uslovima koji vladaju u životnoj sredini.

## 7. ZAKLJUČCI

U definisanju prisustva, kao i sudbine naftne zagađujuće supstance u životnoj sredini, u ovoj disertaciji na modelu interakcije između rečnih i priobalnih sedimenata reke Vrbas, u delu koji pripada gradu Banja Luka (Bosna i Hercegovina), primenjena su organsko-geohemijska saznanja i pristupi. U tu svrhu upotrebljeni su biološki markeri tipa *n*-alkana i policikličnih alkani, sterani i triterpani.

U cilju definisanja prisustva antropogene organske supstance naftnog tipa, onosno u cilju definisanja načina za razlikovanje native od antropogene organske supstance u životnoj sredini, ispitivano je pet uzoraka rečnih sedimenata (RS<sub>1</sub>-RS<sub>5</sub>) i pet uzoraka priobalnih sedimenata (S<sub>1</sub>-S<sub>5</sub>).

Na osnovu većeg sadržaja ugljovodonika i manjeg sadržaja polarnih jedinjenja u ekstraktima rečnih sedimenata, RS<sub>1</sub>-RS<sub>5</sub>, u poređenju sa priobalnim sedimentima, S<sub>1</sub>-S<sub>5</sub>, zaključeno je da je udeo naftne zagađujuće supstance u rečnim sedimentima veći.

*n*-Alkani u ekstraktima rečnih sedimenata su okarakterisani bimodalnom raspodelom sa maksimumima na C<sub>15</sub> i C<sub>29</sub>. U raspodeli viših *n*-alkana C<sub>22</sub>-C<sub>34</sub> uočljiva je dominacija homologa sa neparnim brojem C atoma (CPI = 1,21-4,13). Ovi *n*-alkani pripadaju nativej organskoj supstanci terestijalnog porekla. Niži homolozi, sa najobilnijim pikom na C<sub>15</sub> imaju karakterističnu naftnu raspodelu. Zaključeno je da se u ekstraktima rečnih sedimenata nalazi smeša native organske supstance i antropogene organske supstance naftnog tipa. Imajući u vidu činjenicu da su u rečnim sedimentima niži *n*-alkani obilniji od viših ( $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{29}$  je u opsegu od 2,15 do 8,80) zaključeno je da je udeo antropogene organske supstance znatno veći od udela native organske supstance.

U ispitivanim rečnim sedimentima, RS<sub>1</sub>-RS<sub>5</sub> policiklični ugljovodonici tipa sterana i terpana su okarakterisani strukturnim i stereohemijskim izomerima karakterističnim za naftu. Kod sterana, geolipidni termodinamički stabilniji izomeri su u odnosu na biolipidne izomere zastupljeni u količinama koje su karakteristične za naftu.

*n*-Alkani priobalnih sedimenata (S<sub>1</sub>-S<sub>5</sub>) odlikuju se takođe bimodalnom raspodelom sa maksimumima na C<sub>15</sub> i C<sub>16</sub>, odnosno C<sub>29</sub> i C<sub>31</sub>. Drugi deo bimodalne raspodele *n*-alkana, C<sub>22</sub>-C<sub>34</sub>, karakteriše dominacija homologa sa neparnim brojem C atoma (CPI = 1,22-4,08). Zaključeno je da i ovi *n*-alkani pripadaju nativej organskoj supstanci terestijalnog porekla. U ovim je uzorcima udeo native organske supstance značajno je veći od udela antropogene organske supstance, s obzirom da su viši *n*-alkani dominantniji u odnosu na niže ( $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{29}$  odnos je u opsegu od 0,20 do 0,38).

Fragmentogrami sterana i terpana uzoraka priobalnih sedimenata S<sub>1</sub>-S<sub>5</sub> daju „finger print“ karakterističan za naftu. Niske koncentracije policikličnih ugljovodonika tipa sterana i terpana proporcionalne su niskim koncentracijama nižih *n*-alkana uzoraka priobalnih sedimenata S<sub>1</sub>-S<sub>5</sub>.

Veći sadržaj antropogene organske supstance naftnog tipa u rečnim sedimentima, u poređenju sa odgovarajućim priobalnim sedimentima (koji su udaljeni samo nekoliko metara od rečnog toka) pokazuje da se zagađenje odvija uglavnom u samom rečnom koritu. Nakon kontaminacije, manji udeo nafte migrira iz reke u priobalne sedimente.

S druge strane, raspodela policikličnih alkana u ispitivanim uzorcima daje objašnjenje pojave bimodalne raspodele *n*-alkana, odnosno potvrđuje činjenicu da niži homolozi *n*-alkana pripadaju naftnoj zagađujućoj supstanci.

U cilju procene načina i mehanizma migracije naftnog polutaanta u prisustvu vode ispitivano je ukupno pet uzoraka sedimenta koji su u neposrednoj blizini gradske toplane, kao izvora zagađenja (1a i 1b), i koji su od mesta zagađenja udaljeni 100, 200 odnosno 300 metara (2a-2c).

Na osnovu najveće količine ekstrahovane organske supstance u uzorku sa lokaliteta 1a (0,81% u poređenju sa 0,03-0,09% kod ostalih ispitivanih uzoraka), najveće količine zasićenih ugljovodonika (18,09% u odnosu na 9,52-10,52%), raspodele *n*-alkana (ujednačeni neparni i parni homolozi; CPI = 1,01 u odnosu na 1,23-4,00 kod ostalih ispitivanih uzoraka) i na osnovu raspodela policikličnih alkana tipa terpana i sterana (koje su karakteristične za naftu), zaključeno je da se u njemu nalazi organska supstanca antropogeno-naftnog tipa.

Na lokalitetu 1b nije prisutna naftna zagađujuća supstanca, iako se i ovaj uzorak lokacijski nalazi u neposrednoj blizini gradske toplane.

Rezultati analize bioloških markera, *n*-alkana, terpana i sterana pokazali su da se u uzorcima 2a-2c nalazi i organska supstanca naftnog tipa.

Na osnovu grupnih i specifičnih parametara na molekulskom nivou određenih u ovoj disertaciji, definisan je migracioni put naftne zagađujuće supstance pomoću vode smerom koji definiše tok reke Vrbas: 1a → 2a → 2b → 2c. Ovim procesom povećava se količina nižih homologa *n*-alkana. Odnos najobilnijeg nižeg i najobilnijeg višeg homologa se povećava od izvora zagađenja (uzorak 1a) do uzorka 2a od 0,51 do 0,83, a zatim se tokom dalje migracije do uzorka 2c povećava i do 1,00. U toku migracije organske supstance (1a → 2a → 2b → 2c) dolazi do porasta sadržaja steranskih izomera sa najkraćim retencionim vremenima, odnosno onih izomera koji se najbrže eluiraju (količina C<sub>27</sub> 13β(H)17α(H)20(S) i C<sub>27</sub> 13β(H)17α(H)20(R) diasterana ravnomerno se povećava u odnosu na C<sub>27</sub> 14α(H)17α(H)20(R) steran; količina C<sub>28</sub>ααS sterana se povećava u odnosu na C<sub>28</sub>ααR steran).

Fragmentogrami *m/z* 191 pokazuju da se raspodela terpana u uzorku 1a značajnije ne razlikuju od raspodela u uzorcima 2a-2c.

Dobijeni rezultati dovedeni su u vezu sa (geo)hromatografskim razdvajanjem nafte: oni stereoizomeri koji se najbrže eluiraju u toku GC-MS analize (sa najkraćim retencionim vremenima),

najduže će migrirati u prirodnim uslovima, i obrnuto. Na taj način moguće je migraciju naftne zagađujuće supstance u uslovima koji vladaju u životnoj sredini dovesti u vezu sa migracionim fenomenom koji je tumačen sa organsko-geochemijskog aspekta još u ranim fazama proučavanja bioloških markera u naftama i bitumenima različite geološke starosti.

## 8. L I T E R A T U R A

- Aichner, B., Ott, F., Słowiński, M., Noryskiewicz, A. M., Brauer, A., & Sachse, D. (2018). Leaf wax *n*-alkane distributions record ecological changes during the Younger Dryas at Trzechowskie paleolake (northern Poland) without temporal delay. *Climate of the Past*, 14(11), 1607-1624.
- Alexander, M. (1995). How toxic are toxic chemicals in soil?. *Environmental Science & Technology*, 29(11), 2713-2717.
- American Bureau of Shipping (1984). *Heavy Fuel Oil*. ABS, New York.
- Antić, M. P., Jovančićević, B., Vrvić, M. M., & Schwarzbauer, J. (2006). Petroleum Pollutant Degradation by Surface Water Microorganisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(5), 320-327.
- Aquino Neto, F. R., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P., & Ourisson, G. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: Bjoroy, M. et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, John Wiley and Sons, Chichester, pp. 659-676.
- Atlas, R. M. (1995). Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12), 178-182.
- ATSDR (1999). *Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Atlanta, GA, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Baldock, J. A., & Skjemstad, J. O. (2000). Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry*, 31(7-8), 697-710.
- Barakat, A. O., El-Gayar, M. S., & Mostafa, A. R. (2000). Geochemical significance of fatty acids in crude oils and related source rocks from Egypt. *Petroleum Science and Technology*, 18(5-6), 635-655.
- Beškoski V. P. (2011). *Proučavanje aktivnosti konzorcijuma zimogenih mikroorganizama zemljišta zagađenog naftom i njenim derivatima i njihova primena za bioremedijaciju*. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Beškoski, V. P., Gojgić-Cvijović, G. Đ., Milić, J. S., Ilić, M. V., Miletić, S. B., Jovančićević, B. S., & Vrvić, M. M. (2012). Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim derivatima: mikroorganizmi, putanje razgradnje, tehnologije. *Hemijska Industrija*, 66(2), 275-289.
- Beškoski, V., Takić, M., Milić, J., Ilić, M. V., Gojgić-Cvijović, G. Đ., Jovančićević, B., & Vrvić, M. M. (2010). Change of isoprenoids, steranes and terpanes during ex situ bioremediation of mazut on the industrial scale. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75(11), 1605-1616.
- Bettes, R. (2008). *Sediment transport & alluvial resistance in rivers*. Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol.
- Black, C. A. (1965). *Methods of Soil Analysis, Part I – Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling*. Academic Press, Inc., New York.
- Brocks, J. J., Summons, R. E., & Schlesinger, W. (2003). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. *Treatise on Geochemistry*, 8, 63-115.
- Bryselbout, C., Henner, P., & Lichtfouse, E. (1998). Fossil fuel biomarkers in plant waxes as pollution parameters. *Science of the Total Environment*, 222(3), 201-204.
- Bryselbout, C., Henner, P., Carsignol, J., & Lichtfouse, E. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in highway plants and soils. Evidence for a local distillation effect. *Analisis*, 28(4), 290-293.
- Chicarelli, M. I., Neto, F. A., & Albrecht, P. (1988). Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpane



- series in immature Brazilian shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8), 1955-1959.
- Connan, J., Bouroulee, J., Dessort, D., & Albrecht, P. (1986). The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a Sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10, 29-50.
- Crnogorac, Č., & Spahić, M. (2012). *Osnovi geoekologije*. Artprint, Banjaluka.
- Curl, H., Jr., & O'Donnell, K. (1977). *Chemical and physical properties of refined petroleum products, Marine Ecosystems Analysis Program Boulder*. NOAA Technical Memorandum ERL MESA-17, Colorado.
- Díaz, E. (2004). Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. *International Microbiology*, 7(3), 173-180.
- Duan, Y., & Jinxian, H. (2011). Distribution and isotopic composition of n-alkanes from grass, reed and tree leaves along a latitudinal gradient in China. *Geochemical Journal*, 45(3), 199-207.
- Eckmeier, E., & Wiesenberg, G. L. (2009). Short-chain n-alkanes (C16–20) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning. *Journal of Archaeological Science*, 36(7), 1590-1596.
- Faraj, M. A. M., Šolević-Knudsen, T., Stojanović, K. A., Pavlović-Ivković, S., Nytoft, H. P., & Jovančićević, B. (2017). GC-MS vs. GC-MS-MS analysis of pentacyclic terpanes in crude oils from Libya and Serbia - A comparison of two methods. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82(11), 1315-1331.
- Farrimond, P., Eglinton, G., Brassell, S. C., & Jenkyns, H. C. (1990). The Cenomanian/Turonian anoxic event in Europe: an organic geochemical study. *Marine and Petroleum Geology*, 7(1), 78-89.
- Foght, J. (2008). Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons: pathways and prospects. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, 15(2-3), 93-120.
- Fritsche, W., & Hofritcher, M. (2000). Multivolume comprehensive treatise. In: Rehm, H. J., Reed, G., Puchler, A., Stadler, P., & Klein, J. (Eds.), *Biotechnology*, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, p. 146.
- George, S. C., Lisk, M., Summons, R. E., & Quezada, R. A. (1998). Constraining the oil charge history of the South Pepper oilfield from the analysis of oil-bearing fluid inclusions. *Organic Geochemistry*, 29(1-3), 631-648.
- Ghabbour, E. A. & Davies, G. (2001). *Humic Substances: Structures, Models and Functions*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Golovko, A., & Ivanov, V. (1999). Changes in triarene composition on the oil filtration through various minerals. Book of Abstracts of the 19<sup>th</sup> *International Meeting on Organic Geochemistry, Istanbul, September 6–10*, pp. 585-586.
- Hilgard, E. W. (1914). *Soils*. The Macmillan Company, New York.
- Hinchee, R. E., Kittel, J. A., & Reisinger, H. J. (1995). *Applied bioremediation of petroleum hydrocarbons*. Battelle Press, Columbus, Ohio.
- Holba, A. G., Dzou, L. I., Wood, G. D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., & Hughes, W. B. (2003). Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry*, 34(3), 441-469.
- Ilić, M. (2011). Transformacije zagađivača naftnog tipa u procesu simulacije biodegradacije u laboratorijskim aerobnim uslovima. *Doktorska disertacija*, Hemijski fakultet, Beograd.
- Ilić, M., Antić, M., Antić, V., Schwarzbauer, J., Vrvic, M., & Jovančićević, B. (2011). Investigation of bioremediation potential of zymogenous bacteria and fungi for crude oil degradation. *Environmental Chemistry Letters*, 9(1), 133-140.
- Joffe, J. S. (1936). *Pedology*. Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey.
- Jovančićević, B., Polić, P., Vrvic, M., Scheeder, G., Teschner, M., & Wehner, H. (2003). Transformations of n-alkanes from petroleum pollutants in alluvial groundwaters. *Environmental Chemistry Letters*, 1(1), 73-81.

- Jovančićević, B. S., Tasić, Lj. Z., Vujasinović, S. O., Matić, I. D., Malović, D. D., & Pfindt, P. A. (1996). A contribution to the elucidation of oil migration mechanisms through water-wet sediments: Crushed rock environment as example. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 61(11), 1025-1031.
- Jovančićević, B., Tasic, Lj., Wehner, H., Faber, E., Sušić, N., & Polić, P. S. (1997). Identification of oil-type pollution in recent sediments. *Fresenius Environmental Bulletin*, 6(11-12), 667-673.
- Jovančićević, B., Tasic, Lj., Wehner, H., Marković, D. A., & Polić, P. S. (1998). *n*-Alkane distribution as a tool in the identification of organic type pollution in river sediments. *Fresenius Environmental Bulletin*, 7(5-6), 320-326.
- Jovančićević, B., Vrvic, M., Schwarzbauer, J., Wehner, H., Scheeder, G., & Vitorović, D. (2007). Organic-geochemical differentiation of petroleum-type pollutants and study of their fate in Danube alluvial sediments and corresponding water (Pančevo Oil Refinery, Serbia). *Water, Air, and Soil Pollution*, 183(1-4), 225-238.
- Krooss, B. M., Brothers, L., & Engel, M. H. (1991). Geochromatography in petroleum migration: a review. *Geological Society, London, Special Publications*, 59(1), 149-163.
- Kvenvolden, K. A., & Simoneit, B. R. (1990). Hydrothermally derived petroleum: Examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, northeast Pacific Ocean. *AAPG Bulletin*, 74(3), 223-237.
- Larcher, A. V., Alexander, R., & Kagi, R. I. (1987). Changes in configuration of extended moretanes with increasing sediment maturity. *Organic Geochemistry*, 11(2), 59-63.
- Lichtfouse, E., Albrecht, P., Béhar, F., & Hayes, J. M. (1994). A molecular and isotopic study of the organic matter from the Paris Basin, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), 209-221.
- Lichtfouse, E., Bardoux, G., Mariotti, A., Balesdent, J., Ballentine, D. C., & Macko, S. A. (1997). Molecular, <sup>13</sup>C, and <sup>14</sup>C evidence for the allochthonous and ancient origin of C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> *n*-alkanes in modern soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(9), 1891-1898.
- Lichtfouse, E., & Eglinton, T. I. (1995). <sup>13</sup>C and <sup>14</sup>C evidence of pollution of a soil by fossil fuel and reconstruction of the composition of the pollutant. *Organic Geochemistry*, 23(10), 969-973.
- Marović, M. (2001). *Geologija Jugoslavije (predavanja studentima Petrologije i Geofizike)*. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- Milićević, Z., Marinović, D., Gajica, G., Kašanin-Grubin, M., Jovanović, V., & Jovančićević, B. (2017). Organic geochemical approach in the identification of oil-type pollutants in water and sediment of the River Ibar. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82(5), 593-605.
- Mirsal, I. A. (2008). *Soil Pollution-Origin. Monitoring & Remediation. 2<sup>nd</sup> Ed.*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Moldowan, J. M., Fago, F. J., Carlson, R. M. K., Young, D. C., Duyne, G. V., Clardy, J., Schoell, M., Pillinger, C. T., & Watt, D. S. (1991). Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11), 3333-3353.
- Novaković, M. (2013). Uticaj bioremedijacionih uslova na biodegradaciju zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u zagađivačima naftnog tipa. *Doktorska disertacija*, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Paul, E. A. (2007). Soil microbiology, ecology, and biochemistry in perspective. In: Paul, E. A. (Ed.), *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry 3<sup>rd</sup> Edition*, Academic Press, San Diego, California, pp. 3-24.
- Pavlović, I. (2011). Biodegradacija zagađivača naftnog tipa u zemljištu - proučavanje transformacije ugljovodonika, *Magistarska teza*, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Payet, C., Bryselbout, C., Morel, J. L., & Lichtfouse, E. (1999). Fossil fuel biomarkers in sewage sludges: environmental significance. *Naturwissenschaften*, 86(10), 484-488.
- Peters, K. E., Walters, C. C., & Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide, Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, Cambridge University Press, Cambridge.

- Petković, V. K., & Nikolić, S. P. (1979). *Osnovi geologije*. Naučna knjiga, Beograd.
- Philp, R. P. (1985). *Fossil Fuel Biomarkers, Applications and Spectra*. Elsevier, Amsterdam.
- Philp, R. P., & Gilbert, T. D. (1986). Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry*, 10(1-3), 73-84.
- Ramann E. (1928). Evolution and Classification of Soils. *Geological Magazine*, 65(10), 476.
- Reinck, H.E., & Singh, J.B. (1973). *Depositional Sedimentary Environment*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- Ruess, L., & Chamberlain, P. M. (2010). The fat that matters: soil food web analysis using fatty acids and their carbon stable isotope signature. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(11), 1898-1910.
- Schwarzbauer, J., & Jovančićević, B. (2018). *Organic Pollutants in the Geosphere*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland.
- Schwarzbauer, J., & Jovančićević, B. (2015). *Fundamentals in Organic Geochemistry*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland.
- Seifert, W. K., & Moldowan, J. M. (1978). Applications of steranes, terpanes and mono-aromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(1), 77-95.
- Seifert, W. K., & Moldowan, J. M. (1981). Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6), 783-794.
- Seifert, W. K., Teeter, R. M., Howells, W. G., & Cantow, M. J. (1969). Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 41(12), 1638-1647.
- Seo, J. S., Keum, Y. S., & Li, Q. X. (2009). Bacterial degradation of aromatic compounds. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6(1), 278-309.
- Simoneit, B. R. T. (2005). A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, 24(5), 719-765.
- Skaare, B. B., Schaanning, M., & Mørkved, P. T. (2009). Source identification for oil-based drill cuttings on the seabed based on stable carbon isotopes. *Environmental Chemistry Letters*, 7(2), 183-189.
- Srogi, K. (2007). Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5(4), 169-195.
- Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions, Second Edition*. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Stojadinović, S. (2016). *Organsko-geohemijski pristupi u definisanju zone generisanja nafte u Panonskom basenu Srbije*. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Šolević, T. (2004). *Promene zagađivača naftnog tipa u aluvijalnim podzemnim vodama izazvane dejstvom mikroorganizama*. Magistarski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Šolević, T. (2008). *Novi pristupi u pronalaženju i karakterizaciji izvornih stena na osnovu raspodele policikličnih zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u naftama*. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Šolević Knudsen, T., Novaković, M., Ilić, M., Antić, M., Vrvic, M., & Jovančićević, B. (2011). Investigation of the bioremediation potential of aerobic zymogenous microorganisms in soil for crude oil biodegradation. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(3), 425-438.
- Tate, R. L. (1995). *Soil microbiology (symbiotic nitrogen fixation)*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence, Second Edition*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- United States Department of Agriculture (USDA) (1993). Soil Survey Division Staff. Soil survey manual.

- Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook.  
URL: <https://getsetflyscience.com>  
URL: [http://ubodempaodem2.blogspot.ba/2013/11/blog-post\\_13.html](http://ubodempaodem2.blogspot.ba/2013/11/blog-post_13.html)  
URL: <http://vodovod-bl.com/>  
URL: <https://coupedecheveux2015.blogspot.com/2018/06/karta-banja-luke.html>  
URL: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>  
URL: [http://www.chromacademy.com/Electron\\_Ionization\\_for\\_GC-MS\\_Essential\\_Guide.html](http://www.chromacademy.com/Electron_Ionization_for_GC-MS_Essential_Guide.html)  
URL: <https://rollabiotech-container.zoey.site.com/agilent-7890a-gas-chromatograph-with-5975c-inert-xl-msd-gcms>
- Urošević, S., Mikijelj, V. (1979). *Tehnologija*. Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- USEPA (1994). *Biopiles*. In: How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites. A Guide for Corrective Action Plan, Reviewers, EPA [http://www.epa.gov/OUST/pubs/tum\\_ch4.pdf](http://www.epa.gov/OUST/pubs/tum_ch4.pdf).
- Vidali M. (2001). Bioremediation. An overview. *Pure and Applied Chemistry*, 73(7), 1163-1172.
- Vitorović, & D., Jovančičević B. (2016). *Osnovi organske geochemije za studente Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu*. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
- Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., & Woodhouse, G. W. (1983). Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(4), 785-794.
- Vollhardt, K.P.C. & Schore, N.E. (1994). *Organic Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition*. W.H. Freeman and Company, New York and Oxford.
- Voroney, R. P. (2007). The soil habitat. In: Paul, E. A. (Ed.), *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry 3<sup>rd</sup> Edition*, Academic Press, San Diego, California, pp. 25-49.
- Wang, J., Creek, J. L., & Buckley, J. S. (2006). Screening for potential asphaltene problems. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Wang, Z., & Fingas, M. (1995). Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 712(2), 321-343.
- Wang, Z., & Fingas, M. (1997). Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 774(1-2), 51-78.
- Wang, M., Zhang, W., & Hou, J. (2015). Is average chain length of plant lipids a potential proxy for vegetation, environment and climate changes?. *Biogeosciences Discussions*, 12(12), 1-25.
- Waples, D. W. (1985). *Geochemistry in Petroleum Exploration*. Springer, Netherlands.

## **9. PRILOZI**

Прилог 1

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Иван Самедак

Број индекса ДХ 21/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Органскогеохемијски приступ у идентификацији и праћењу судбине загађујућих супстанци нафтног типа у речним седиментима на моделу реке Врбас (Бања Лука).

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, 15.10.2020

Потпис аутора

Иван Самедак

Прилог 2

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Иван Самелак

Број индекса ДХ 21/ 2017

Студијски програм Хемија

Наслов рада **Органскогеохемијски приступ у идентификацији и праћењу судбине загађујућих супстанци нафтног типа у речним седиментима на моделу реке Врбас (Бања Лука).**

Ментор Др Бранимир Јованчићевић, редовни професор Хемијски факултет Београд, Универзитет у Београду  
Др Милица Балабан, ванредни професор Природно-математички факултет Бања Лука, Универзитет у Бањој Луци

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 15.10.2020



Прилог 3

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Органскогеохемијски приступ у идентификацији и праћењу судбине загађујућих супстанци нафтног типа у речним седиментима на моделу реке Врбас (Бања Лука).**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 15.10.2020

Потпис аутора

Јашевки



**1. Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

**2. Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

**3. Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

**4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

**5. Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

**6. Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

Uzorci rečnih i priobalnih sedimenata korišćeni u prvom delu istraživanja radi utvrđivanja prisustva i tipa antropogene organske susptance, uzeti su sa 10 reprezentativnih lokacija koje pripadaju gradskoj zoni grada Banja Luka.