

*Dragoljub Rondović \**

## **PORIJEKLO n-ALKANA U SEDIMENTIMA RIJEKE GRAČANICE**

### *A b s t r a k t*

n-Alkanske frakcije izolovane su iz sedimenata gornjeg, čistijeg i donjeg zagađenijeg dijela rijeke Gračanice. Uporedo sa ovim, poređenja radi izolovani su i n-alkani zagađivača katrana i mazuta.

Gasno hromatografske analize su pokazale da su n-alkanske frakcije sedimenata gornjeg toka Gračanice biljnog porijekla (n-alkanska raspodjela, maksimumi, zastupljenost), i da su u odnosu na alkanske zagađivače (nafta, mazut,...) ispitivane sredine relativno čiste. n-Alkanske frakcije sedimenata donjeg toka Gračanice pokazuju veću sličnost sa alkanima katrana i/ili mazuta (n-alkanska raspodjela, maksimumi, zastupljenost). Indikacija veće zagađenosti sedimenata sa alkanima katrana i mazuta su i niske CPI vrijednosti i pojava nerazdvojenih pikova u hromatogramima.

---

\*Dragoljub Rondović, Filozofski fakultet - Nikšić

---

## ORIGIN OF n-ALKANE IN SEDIMENTS OF THE GRAČANICA RIVER

### *A b s t r a c t*

n-Alkane fractions were isolated, from the sediments of upper, purer and lower, polluted part of the Gračanica River. Parallel with this, also the n-alkanes of tar and mazout isolated with the objective of making the comparasion.

Gaseous chromatographic analysis have revealed that n-alkanic fractions of the sediments of upper course of the Gračanica River are of plant origin (n-alkanic distribution, peaks, presence), and that in relation to n-alkanic pollutants (oil, mazout, ...) investigated environments were relatively pure. n-Alkanic fractions of the sediments of lower course of the Gračanica River show greater resemblance with the alkanes of tar/or mazout (n-alkanic distribution, peaks, presence). The indications of greater level of sediments pollution with n-alkanes of tar and mazout are the low CPI values and occurrence of not separated peaks in gaseous chromatograms.

### UVOD

n-Alkani u prirodnoj sredini. U prirodnoj sredini n-alkani su relativno rasprostranjeni, i zavisno od sredine u kojoj se nalaze njihova zastupljenost kreće se od nekoliko ppm do desetine procenata. Ima ih u raznim dijelovima biljaka i životinja, raznim fosilnim gorivima, mlađim i starijim sedimentima.

Kod viših biljaka najčešće su ispitivani površinski zaštitni slojevi lišća, grančica, cvijeća, plodova itd. (1, 2). Dokazani su n-alkani niza C<sub>23</sub>-C<sub>35</sub> u kojem dominirajuću ulogu imaju ugljovodonici sa neparnim brojem C-atoma. Nešto kasnije je ustanovljeno (3) da su najzastupljeniji n-alkani viših biljaka C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>34</sub>.

Od nižih organizama n-alkani su dokazani u mahovinama i lišajevima (4), raznim vrstama algi (5, 6), bakterijama (7), fitoplanktonima (8, 9). Niži organizmi, za razliku od viših biljaka, sadrže niže ugljovodonike reda  $C_{15}$ - $C_{23}$ . Iz navedenog niza najzastupljeniji n-alkan zelenih i plavo zelenih algi je n- $C_{17}$ .

Kod životinja n-alkani su obično prisutni u kutikularnom vosku insekata, pčelinjem vosku, vosku vune. Ispitivanja su pokazala da je najzastupljeniji n-alkan jedne vrste bubašvaba (*Blattidae*) ugljovodonik  $C_{25}$  (10). Kod druge ili treće vrste najzastupljeniji n-alkan je  $C_{23}$ , odnosno  $C_{17}$  (11). U pčelinjem vosku dokazani su n-alkani niza  $C_{13}$ - $C_{39}$  od kojih je najzastupljeniji  $C_{27}$  (12). U vosku vune dokazani su n-alkani niza  $C_{13}$ - $C_{33}$  u kojem dominira n-alkan  $C_{29}$  (13).

n-Alkani čine jednu od osnovnih komponenti nafte. Ima ih takođe u škriljcima i svim dosad ispitivanim sedimentima (14). Istraživanja su pokazala da raspodjelu n-alkana u recentnim sedimentima bitnije ne uslovljava sredina u kojoj se sedimenti talože, jer je dokazano da je njihova raspodjela najčešće identična sa n-alkanima viših biljaka. U prilog ovom su istraživanja niza autora (15, 16) koji su u sedimentima iz raznih sredina dokazali preovladavanje n-alkana sa neparnim brojem ugljenikovih atoma ( $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ) i maksimumima karakterističnim za više biljke.

n-Alkani dospijevaju u životnu sredinu iz raznih izvora, kao što su industrijske otpadne vode, razne vrste goriva, ili pak razlaganjem ostataka alohtonog i autohtonog biljnog i životinjskog porijekla. Iz tog razloga posebno su ispitivane gradske otpadne vode, zagađeni sedimenti i vode rijeka, jezera i mora. Radovi iz ove oblasti najčešće ukazuju kako na n-alkansku raspodjelu i porijeklo, tako i na druge faktore koji utiču na njihove promjene i opstanak (17, 18, 19, 20, 21, ...).

Sudbina n-alkana u prirodnoj sredini. U prirodnoj sredini, zavisno od uslova, n-alkani su izloženi različitim fizičkim, mikrobiološkim i fotohemijskim promjenama. Promjene su najizrazitije kod nižih članova koji zbog veće isparljivosti i rastvorljivosti lako migriraju iz jedne sredine u drugu.

Mikrobiološka degradacija je najvažniji činilac u procesu pretvaranja n-alkana u prirodnim uslovima. Razni hemoorganoheterotrofni mikroorganizmi, kvasci i gljivice najčešće koriste n-alkane kao jedini izvor ugljenika i energije. Mikroorganizmi koji ih koriste nijesu specifični

i čine normalnu zimogenu mikrofloru čistih sredina.

Mikrobiološka degradacija n-alkana započinje na  $\alpha$  ili  $\beta$  ugljenikovu atomu (22). U navedenom procesu obrazuju se alkoholi, aldehidi ili ketoni i karbonske kiseline. Dobijeni oksidacioni proizvodi podliježu dalje cikličnoj oksidaciji (23) pri čemu se obrazuje acetyl-CoA koji se zatim oksiduje i uključuje u ciklus trikarbonskih kiselina (CTK).

Fotohemijski procesi imaju takođe veliki značaj u degradaciji n-alkana i posebno na većim vodenim prostranstvima gdje se često odigravaju havarije tankera sa naftom, mazutom, itd. Istraživanja u tim sredinama (24) su pokazala da se fotohemijskom oksidacijom n-alkana dobijaju karbonske kiseline koje se zatim rastvaraju u vodi, pa je njihova dalja fotooksidacija inhibirana. Eksperimentalnim istraživanjem (25) praćena je fotooksidacija n-heksadekana senzitivirana ksantanom. Glavni proizvod ove reakcije je heksadekanol, a primijećeni su i peroksidi.

n-Alkani i životna sredina. Manje prisustvo n-alkana ne predstavlja opasnost za prirodnu sredinu pa time ni za čovjeka i životinje. n-Alkani u većim količinama (havarije rezervoara nafte, tankeri, itd.) izazivaju izrazitije poremećaje životne sredine, jer se na takvim površinama razvijaju mikroorganizmi koji su uzročnici raznih bolesti. Istraživanja su pokazala (26) da ćelije običnih zemljanih saprofita koji se razvijaju na sredinama sa n-alkanima (*Micobacterium paraffinicum* i *Arthrobacter paraffinicum*) sintetizuju jedan otrov tzv. kord-faktor koji je po prirodi 6,6-dimikolat trehaloze.

U takvim sredinama razvija se i *Pseudomonas* koja luči pigment picocianin koji izaziva gnojna oboljenja kože. Na n-alkanskim sredinama razvijaju se i grupe iz reda *Candida* koje su takođe uzročnici kožnih oboljenja. Određeno dejstvo na čovječji organizam pokazuju i sami n-alkani. Tako se neposrednim dejstvom ili udisanjem para alkana javljaju hronična oboljenja vezana za crvenilo, svrabež i pigmentaciju kože. Poznato je takođe da je za n-alkane manje molekulske mase karakteristično i narkotično dejstvo. Pretpostavlja se da pri tom n-alkani u centralnom nervnom sistemu, u prisustvu vodene faze, obrazuju mikrokristale (27). Smanjenjem parcijalnog pritiska kristali su nepostojani zbog čega se ponovo javlja narkotično dejstvo. U manjim količinama n-alkani uneseni u organizam čovjeka ne predstavljaju opasnost. Postoje i enzimi koji u čovječjem organizmu oksiduju n-alkane. Ima i pretpostavki da se u jetri čovjeka n-alkani oksiduju do karbonskih kiselina.

## CILJ ISTRAŽIVANJA I METODIKA RADA

U okviru "Studije transformacije katrana i mazuta u sedimentima i vodama Bistrice, Gračanice, Zete i Morače" (28), pa zatim i novim dodatnim istraživanjima, pokušali smo da ukažemo na glavne zagađivače organskog porijekla navedenog eko sistema. Analize su pokazale da je većina ispitivanih supstanci katransko-mazutskog porijekla i da u najvećem dijelu potiču iz kruga Željezare. U ovoj sredini u tzv. katranskim jamama zakopana je određena količina katrana mrkog uglja koja potencijalno štetno djeluje na okolinu. Zbog lošeg uskladištenja, poroznosti zemljišta i uticaja atmosferskih padavina dio katrana odnošen je podzemljem u rijeku Bisticu i Gračanicu. No, pored katrana, stalni izvor zagađenja je i mazut koji se u ovoj sredini koristi u velikoj količini.

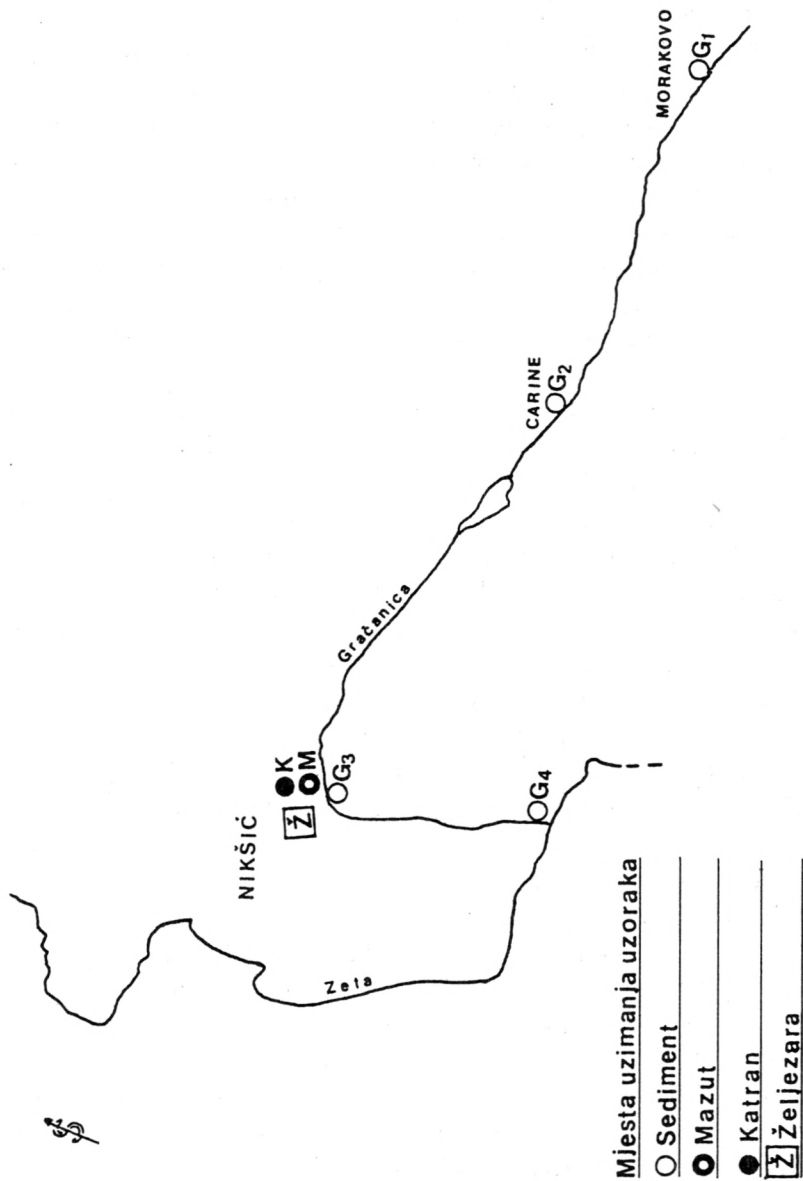
Katran i mazut, pored niza drugih jedinjenja sadrže velike količine n-alkana od kojih se, posebno oni sa neparnim brojem C-atoma javljaju i kao prirodni sastojci sedimenata. Imajući u vidu ove činjenice naš cilj je bio da u sedimentima rijeke Gračanice utvrdimo relativnu raspodjelu i zastupljenost n-alkana da bi se na osnovu ovih podataka mogao izvesti zaključak o njihovom porijeklu. Takvim pristupom i utvrđivanjem pojedinih katransko-mazutnih komponenti istovremeno se ukazuje i na određenu transformaciju katrana i mazuta u prirodnoj sredini.

Za ostvarenje navedene koncepcije istraživanja prethodno su odabrana adekvatna mjesta uzimanja uzoraka. Uzorci rječnih sedimenata uzeti su kako iz gornjeg čistijeg, tako i donjeg zagađenijeg dijela Gračanice. U prvom slučaju ispitivana sredina je van domašaja katrana i mazuta, dok je drugi dio direktno izložen uticaju navedenih zagađivača. Uporedo sa ovim, radi poređenja uzeti su i uzorci katrana i mazuta.

Uzorak katrana (K) uzet je iz katranskih jama (krug Željezare) bušenjem sa ručnom bušilicom na dubini od 1,5 m (sl. 1). Uzorak mazuta (M) uzet je sa mazutne stanice u krugu Željezare.

Uzorci sedimenata uzeti su sa sredine korita duž čitavog toka rijeke Gračanice (G<sub>1</sub>-G<sub>4</sub>). Uzorak G<sub>1</sub> uzet je 20 km uzvodno od Željezare u mjestu G. Morakovo. Uzorak G<sub>2</sub> uzet je 10 km uzvodno od Željezare u mjestu Carine. Uzorak G<sub>3</sub> uzet je nizvodno 500 m od ispuštanja otpadnih voda Željezare. Uzorak G<sub>4</sub> uzet je nizvodno 5 km od Željezare i pri ulivu Gračanice u Zetu.

Prečišćeni i homogenizovani uzorci sedimenata (1,000 kg) tretirani



Sl. 1. Gornja Zeta sa Gračanicom do uliva u slivski ponor

su sa rastvorom koji je 0,5 % po NaOH i 1 % po natrijum-pirofosfatu. Nakon odvajanja čvrstog ostatka iz preostalih rastvora staložene su sa HCl, i odvojene huminske kiseline. Zaostali rastvor ekstrahovan je sa etrom pri čemu su izolovane neutralne i kisele komponente. n-Alkani su potom odvojeni kolonskom hromatografijom sa petrol-etrom po metodi Seversona i dr. (29). Gasno hromatografski spektri n-alkana snimljeni su na aparatu VARIAN 33000. Identifikacija n-alkana izvršena je koinjektiranjem standarda  $C_{19}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{30}$ .

Uzorci mazuta i katrana analizirani su po istom postupku kao i uzorci sedimenata. Kako su n-alkanske frakcije katrana i mazuta poslužile kao osnova za poređenje sa analognim frakcijama ispitivanih sedimenata u narednom dijelu teksta prethodno je data analiza njihovih uzoraka.

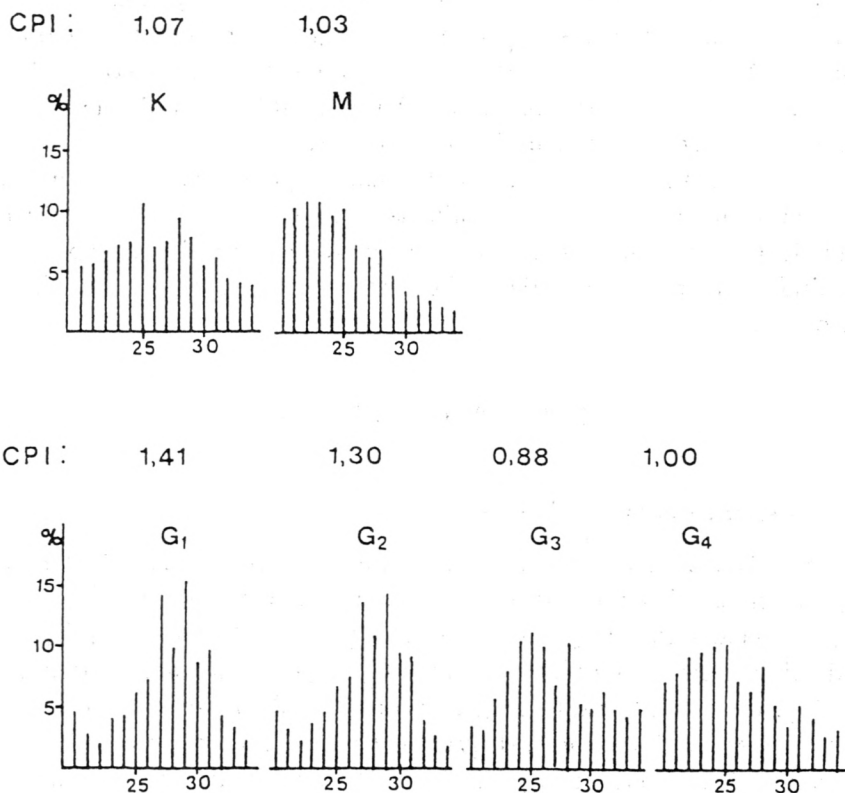
## REZULTATI I DISKUSIJA

### n-Alkani katrana i mazuta

n-Alkanske frakcije katrana i mazuta pokazuju trimodalnu raspodjelu (sl. 2). Glavni maksimumi n-alkana katrana su kod  $C_{25}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{31}$  i mazuta kod  $C_{22}=C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{28}$  (tabela 2). Najzastupljeniji n-alkani katrana raspoređeni su u nizu  $C_{23}-C_{29}$  i zauzimaju centralni dio histograma. Kod mazuta najzastupljeniji n-alkani su u nizu  $C_{20}-C_{26}$  i zauzimaju početni dio histograma. Kod ovog uzorka primjetne su i relativno niže koncentracije krajnjih članova. Kod katrana i mazuta uočljive su i približno iste relativne koncentracije n-alkana  $C_{25}$  i  $C_{26}$  (tabela 1).

### n-Alkani sedimenata rijeke Gračanice

Za n-alkanske frakcije uzoraka sedimenata Gračanice karakteristična je polimodalna raspodjela koja je najizrazitija kod uzorka  $G_3$  (sl. 2). Kod ove grupe uzoraka veću sličnost u n-alkanskoj raspodjeli pokazuju uzorci  $G_1$  i  $G_2$ . Ona se ogleda u približno istim relativnim koncentracijama n-alkana (tabela 1), opadanju koncentracija u nizovima  $C_{20}-C_{22}$  i poslije  $C_{31}$  itd. Opadanje relativne koncentracije n-alkana početnog niza objašnjava se činjenicom da se niži članovi u prirodnoj sredini, brže degradiraju od viših (6). Najzastupljeniji n-alkani uzorka  $G_1$  i



Sl. 2. Relativna zastupljenost (%) n-alkana uzoraka katrana, mazuta i rječnih sedimenata

G<sub>2</sub> su u nizu C<sub>25</sub>-C<sub>31</sub> (maksimumi za G<sub>1</sub>: C<sub>20</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>; za G<sub>2</sub>: C<sub>20</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>). Najveće relativne koncentracije karakteristične su za n-alkane C<sub>29</sub> i C<sub>27</sub>.

Podrobnije analize n-alkanskih frakcija uzoraka G<sub>1</sub> i G<sub>2</sub> su pokazale da se njihovi glavni maksimumi uglavnom poklapaju sa maksimumima n-alkana viših biljaka. Činjenica je takođe da u najzastupljenijem nizu



Tabela 1

PROCENTNI SASTAV n-ALKANSKE SMJESE PE-FRAKCIJA UZORAKA SEDIMENATA,  
KATRANA I MAZUTA

Uzorak	n-Alkani														
	C <sub>20</sub> %	C <sub>21</sub> %	C <sub>22</sub> %	C <sub>23</sub> %	C <sub>24</sub> %	C <sub>25</sub> %	C <sub>26</sub> %	C <sub>27</sub> %	C <sub>28</sub> %	C <sub>29</sub> %	C <sub>30</sub> %	C <sub>31</sub> %	C <sub>32</sub> %	C <sub>33</sub> %	C <sub>34</sub> %
G <sub>1</sub>	4,63	2,87	1,98	4,04	4,30	6,40	7,28	14,45	9,93	15,40	8,60	9,82	4,41	3,40	2,47
G <sub>2</sub>	4,88	3,10	1,99	3,88	4,66	6,76	7,76	13,75	10,86	14,74	9,53	9,20	3,99	2,91	1,77
G <sub>3</sub>	3,58	3,22	5,73	7,53	10,39	11,11	10,03	6,81	10,39	5,38	5,02	6,45	5,02	4,30	5,02
G <sub>4</sub>	7,02	7,54	9,15	9,75	10,10	10,47	7,32	6,22	7,91	5,12	3,65	5,42	4,17	2,78	3,36
K	5,41	5,61	6,81	7,21	7,41	10,82	7,01	7,61	9,62	7,81	5,61	6,21	4,61	4,21	4,00
M	9,68	10,41	10,70	10,70	9,82	10,56	7,04	6,16	6,89	4,84	3,66	3,22	2,64	1,91	1,76

Tabela 2

GLAVNE KARAKTERISTIKE n-ALKANSKE FRAKCIJE UZORAKA SEDIMENATA, KATRANA I MAZUTA

Uzorak	Opseg	Najzastupljeniji n-alkani (opadajuća koncentracija)	Maksimumi	Glavni maksimumi
G <sub>1</sub>	C <sub>20</sub> -C <sub>34</sub>	C <sub>29</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>33</sub> , C <sub>26</sub> , C <sub>25</sub>	C <sub>20</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	C <sub>29</sub>
G <sub>2</sub>	/	C <sub>29</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>26</sub> , C <sub>25</sub>	C <sub>20</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub>	C <sub>29</sub>
G <sub>3</sub>	/	C <sub>25</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>26</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>31</sub>	C <sub>20</sub> , C <sub>25</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>34</sub>	C <sub>25</sub>
G <sub>4</sub>	/	C <sub>25</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>26</sub>	C <sub>25</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>34</sub>	C <sub>25</sub>
K	/	C <sub>25</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>26</sub>	C <sub>25</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>31</sub>	C <sub>25</sub>
M	/	C <sub>22</sub> = C <sub>23</sub> , C <sub>25</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>20</sub> , C <sub>26</sub>	C <sub>22</sub> = C <sub>23</sub> , C <sub>25</sub> , C <sub>28</sub>	C <sub>22</sub> = C <sub>23</sub>

n-alkana oba uzorka najčešće preovladavaju i ostali n-alkani karakteristični za više biljke. Na primjer, n-alkan  $C_{28}$  treći je po redu u odnosu na zastupljenost. Ovaj ugljovodonik u prirodnoj sredini se nalazu u cvijetu lipe (*Tillia europea*), kutikularnom vosku nane (*Mantha sp.*) itd. (30). Navedene biljne vrste karakteristične su za ispitivane sredine pa je vjerovatno da su one jedan od glavnih izvora ovog n-alkana. Opšti je, dakle, zaključak da analize histograma i više CPI vrijednosti ukazuju na porijeklo n-alkana iz viših biljaka, dok je modifikacija n-alkanskog niza sa drugim ekohemijskim uticajima manje izražena (bakterije, nafta). Iz tog i proizilazi da su u odnosu na n-alkanske zagađivače ispitivani sedimenti gornjeg toka rijeke Gračanice relativno čisti.

n-Alkanske frakcije uzoraka  $G_3$  i  $G_4$  izrazitije se razlikuju od n-alkanskih frakcija uzoraka  $G_1$  i  $G_2$ . Razlike se ogledaju u n-alkanskoj raspodjeli, glavnim maksimumima, zastupljenosti n-alkana i nižim CPI vrijednostima. Navedene razlike su očekivane s obzirom na činjenicu da su na mjestima uzimanja ovih uzoraka veći uticaj imali zagađivači katran i mazut.

Uzorak  $G_3$  ima maksimume kod  $C_{20}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{34}$  što je pokazatelj izrazitije razuđenosti n-alkanske raspodjele. Najzastupljeniji n-alkani ovog uzorka su u nizu  $C_{23}$ - $C_{28}$  i uglavnom zauzimaju centralno mjesto histograma. Najzastupljeniji n-alkani uzorka  $G_4$  su u nizu  $C_{20}$ - $C_{28}$  i većinom su raspoređeni u početnom dijelu histograma. Maksimumi ovog uzorka su u kod  $C_{25}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{34}$ . Za uzorke  $G_3$  i  $G_4$  karakteristične su i približno iste koncentracije n-alkana  $C_{24}$ ,  $C_{27}$  i  $C_{29}$ .

U odnosu na n-alkansku raspodjelu katrana i mazuta pokazalo se da je relativna n-alkanska raspodjela uzorka  $G_3$  nešto više slična raspodjeli n-alkana katrana, a n-alkanska raspodjela uzorka  $G_4$  raspodjeli n-alkana mazuta. Uzorke navedene sličnosti treba vezivati za činjenicu da je uzorak  $G_3$  uzet na rastojanju od nekih 500 m od katranskih jama i blizu otpadnih voda Željezare. Kako je mjesto uzimanja uzorka  $G_3$  niže od katranskih jama pretpostavljeno je da postoji mogućnost podzemne migracije n-alkana iz pravca ležišta katrana prema Gračanici. Treba takođe istaći da je u rijeku Gračanicu prije 40 godina ispuštena i određena količina katranske otpadi.

Mazutni karakter n-alkanske frakcije uzorka  $G_4$  uslovljen je povremenom cirkulacijom mazutnih otpadnih voda rijekom Gračanicom. U takvim sredinama n-alkani se lako adsorbuju na suspendovani materi-

jal, čijim taloženjem dospijevaju u sedimente dna.

Prethodni zaključci vezani za diferencijaciju uzoraka  $G_3$  i  $G_4$  u odnosu na n-alkansku raspodjelu katrana i mazuta više su relativnog karaktera jer postoje indicije da su n-alkane uzoraka  $G_3$  i  $G_4$  u određenoj mjeri usloveli zajednički zagađivači. Ovakvi nalazi su i očekivani s obzirom na činjenicu da se cirkulacija katrana i mazuta odvija istim pravcem - rijekom Gračanicom.

Na sličnost n-alkana uzorka  $G_3$  i katrana, ukazuju najzastupljeniji n-alkani  $C_{25}$  i  $C_{28}$  i najčešće slične relativne n-alkanske koncentracije u nizu  $C_{23}$ - $C_{34}$ . Za n-alkane uzorka  $G_3$  i katrana, karakterističan je i zajednički glavni maksimum kod  $C_{25}$ , i maksimumi kod  $C_{28}$  i  $C_{31}$ . Sličnost između n-alkana uzorka  $G_3$  i mazuta ogleda se u najzastupljenijim n-alkanima  $C_{24}$  i  $C_{25}$  i maksimumima kod  $C_{25}$  i  $C_{28}$ .

Pokazatelji n-alkanske sličnosti uzorka  $G_4$  i katrana su maksimumi kod  $C_{25}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{31}$  i približne vrijednosti n-alkanskih koncentracija ugljovodonika  $C_{25}$ ,  $C_{26}$  i  $C_{32}$ . Na n-alkansku sličnost uzorka  $G_4$  i mazuta ukazuju najzastupljeniji n-alkani  $C_{24}$  i  $C_{25}$  i približne relativne koncentracije n-alkana u nizu  $C_{23}$ - $C_{30}$ . Za ove uzorke karakteristični su i zajednički maksimumi kod  $C_{25}$  i  $C_{28}$ .

Postoje i drugi primjeri n-alkanske sličnosti uzoraka  $G_3$  i  $G_4$  sa n-alkanima katrana i/ili mazuta. Tako se kod uzoraka  $G_3$  i  $G_4$  sličnost sa katranom ogleda u manje primjetnom razdvajanju n-alkana po ugljovodoniku  $C_{30}$  i maksimumu kod  $C_{31}$  (sl. 2). Ili, u najzastupljenije n-alkane uzoraka  $G_3$  i  $G_4$  spada i n-oktakozaan ( $C_{28}$ ) koji je kod prvog uzorka na drugom, a kod drugog na petom mjestu po zastupljenosti. Već je istaknuto da se ovaj n-alkan nalazi u cvijetu lipe i kutikularnom vosku nane. Dokazano je takođe (31) da je n-oktakozaan izrazitije zastupljen u katranu mrkih ugljeva, a kojima je identičan i katran iz katranskih jama Željezare. U ispitivanom katranu n-alkana  $C_{28}$  je drugi po zastupljenosti, pa se pretpostavlja da je tokom vremena došlo do selektivne koncentracije ovog alkana iz katrana u rječnom sedimentu Gračanice. Indikacija znatne zagađenosti uzoraka sedimenata  $G_3$  i  $G_4$  sa n-alkanima katrana i mazuta su i niske CPI vrijednosti i pojava nerazloženih pikova u hromatogramima (pojava "brda"). Može se, dakle, zaključiti da je porijeklo n-alkana sedimenata donjeg toka Gračanice najvećim dijelom iz glavnih zagađivača katrana i mazuta. U rječne sedimente katran i mazut su dospjeli migracijom i ranijim ispuštanjem katranske

otpadi u rijeku Gračanicu. Zbog tog njeni sedimenti i imaju oblike "rezervoara" za sastojke navedenih zagađivača. Identifikacija pojedinih sastojaka, pa time i n-alkana, u isto vrijeme je i pokazatelj već istaknute transformacije katrana i mazuta u prirodnoj sredini. Interpretacija se svakako odnosi kako na migraciju i rasprostiranje n-alkanskih frakcija katrana i mazuta tako i na njihovu degradaciju do drugih proizvoda.

## ZAKLJUČCI

Gasno hromatografskom analizom uzoraka katrana, mazuta i rječ-  
nih sedimenata dokazani su n-alkani niza  $C_{20}$ - $C_{34}$ .

Najzastupljeniji n-alkani katrana su u nizu  $C_{23}$ - $C_{29}$  (maksimumi:  $C_{25}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{31}$ ) i mazuta u nizu  $C_{20}$ - $C_{26}$  (maksimumi:  $C_{22}$ = $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{28}$ ).

Najzastupljeniji n-alkani uzoraka  $G_1$  i  $G_2$  su u nizu  $C_{25}$ - $C_{31}$ . Analize histograma i više CPI vrijednosti ovih uzoraka ukazuju na njihovo porijeklo iz viših biljaka, dok je modifikacija n-alkanskih nizova sa drugim ekohemijskim uticajima manje izražena (bakterije, nafta).

Najzastupljeniji n-alkani uzoraka  $G_3$  i  $G_4$  su  $C_{23}$ - $C_{28}$ , odnosno  $C_{25}$ - $C_{28}$ . n-Alkanske frakcije ovih uzoraka pokazuje veću sličnost sa alkani-  
ma katrana i/ili mazuta. Veća zastupljenost n-alkana  $C_{28}$  ovih uzoraka (drugi po zastupljenosti u katranu) vjerovatno je posljedica njegovog selektivnog koncentrovanja u sedimentima. Indikacija znatne zastuplje-  
nosti ovih uzoraka sa n-alkanima katrana i mazuta su niske CPI vrije-  
dnosti i pojava nerazloženih pikova u hromatogramima.

## LITERATURA

1. Eglinton G. and Hamilton R.J., The Distribution of Alkanes. In "Chemical Plant Taxonomy", edit. T.S wain, Academic Pres, 187 (1967).
2. Douglas A.G. and Eglinton G., The Distribution of alkanes. In "Comparative Phytochemistry", edit. T. Swain, Academic Pres, 57 (1966).
3. Clark R.C. and Blumer M., Limnol. Oceanograf. 12, 79 (1967).

4. Stransky K., Streibl M., and Herout V., Collection Czechoslov. Chem. 34, 103 (1967).
5. Stransky K., Streibl M., and Šorm F., Collection Czechoslov. Chem. 33, 416 (1968).
6. Han J., Mc Carthy E.D., Calvin M. and Benn M.A., J. Chem. Soc. (C) 2785 (1968).
7. Han J. and Calvin M., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 64, 436 (1969).
8. Blumer M., Guillard D., and Chase T., Marine Biology, 8, 183 (1971).
9. Stevens N.P., Bull. Amer. Assoc. Petrol. 40, 51, (1956).
10. Baker G.L., Vroman H.E. and Padmore J., Biochem. Biophys. Res. Commun 13, 360 (1963).
11. Jackson L., Lipids 5, 38 (1970).
12. Streibl M., Stransky K. and Šorm F. Fette, Seifen, Anstrich. 68, 799 (1966).
13. Mold D., Meane E. Stevens K. and Ruth M. Biochem. 3, 1293 (1964).
14. Maxwell J.D., Fillinger C.T. and Eglinton G., Quart. Rev. Chem. Soc. 25, 571 (1971).
15. Han J., Mc Carthy E.D., Van Hoeven W., Calvin M. and Bradley W.A., Proc. Sci. U.S. 59, 29 (1968a).
16. Waples D., Geochemistry in Petroleum Exploration, International Human Resources Development Corporation, Boston, 132 (1971).
17. Volkman R., Farrington W., Gagosian B., Vakehman K., Lipid Composition of Coastal Marine Sediments from the Peru Upwelling, In: Advances in Organic Geochemistry (Edited by Brajrou M.) Wiley, Chichester, 234-235 (1981).
18. Jones D., Douglas A., Parkes R., Taylore J., Giger W., Schaffner G., Marine Pollution, 14, (3), 103-108 (1983).

19. Eganhouse R., Kaplan I., *Environ. Sci. Technol.* 16, 543 (1982).
20. Čučković J., Prilog organizovanju organske supstance u vodi, suspendovanom materijalu i mulju rijeke Save, Mag. rad, Beograd, 5-59 (1981).
21. Rondović D., Pfenđt P., Porijeklo n-alkana u sedimentima rijeke Čehotine i Vezičnice na užem području Pljevalja, II simpozijum "Hemija i zaštita životne sredine" (izvod radova), Vrnjačka Banja 247-148 (1993).
22. Fonken S.G., Džonson A.R., Mikrobiološka oksidacija (prevod sa engleskog), Beograd, 42, 44, (1985).
23. Rouz A., Hemijska mikrobiologija (prevod sa engleskog), Beograd, 131-135 (1975).
24. Hansen H.P., *Mar. Chem.* 3, 183-195 (1975).
25. Gasser H.P., Wildman T.A., Tewori I.B., *Environ. Sci. Technol.* 11, 605-608 (1977).
26. Koroneli T.V., *Biologičeskie nauki*, 3, 3-11 (1982).
27. Lazareva V.N., Levinoi N.E., Vrednye veshchestva v promishlennosti, t. 1, Izdatelstvo "Kimia", Leningradskoe otdelenie 10-54, 141-159, 402-427 (1976).
28. Rondović D., Studija transformacija katrana i mazuta u sedimentima i vodama rijeke Bistrice, Gračanice, Zete i Morače, ITP "Unireks", Nikšić (1996).
29. Severson F., Snook M.E., Arrendale R.F. and Chortyk O.T., *Anal. Chem.* 48, 1866-1872 (1976)
30. Wanless G.O., King W.H. and Ritter J.J., *Biochem. J.*, 58, 684 (1955).
31. Cronwel A.P., *Org. Geochem.* 3, 79-89 (1981).

## SUMMARY

n-Alkane fractions were isolated, from the sediments of upper, purer and lower, polluted part of the Gračanica River. Parallel with this, also the n-alkanes of tar and mazout were isolated with the objective of making the comparasion.

Gaseous chromatographic analysis of mentioned samples have proved the n-alkane line C<sub>20</sub>-C<sub>34</sub>. The highest level of presence of the n-alkanes of tar and mazout was in the line C<sub>23</sub>-C<sub>29</sub> (peaks: C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>31</sub>), as well as in the line C<sub>20</sub>-C<sub>26</sub> (peaks: C<sub>22</sub>=C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>).

The samples G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> from the sediments of upper course of the Gračanica have shown the highest level of presence of n-alkanes was in the line C<sub>25</sub>-C<sub>31</sub> (peaks for G<sub>1</sub>: C<sub>20</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, for G<sub>2</sub>: C<sub>20</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>). Histograms analysis and high CPI values have revealed that the n-alkanes are of bigger plant origin, while the alkanic line modification with other eco-chemical conditions was less obvious (bacteria, oil). The samples G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> taken from the lower course of the Gračanica show the highest level of presence of n-alkanes was in the line C<sub>23</sub>-C<sub>28</sub> (peaks: C<sub>20</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>34</sub>), as well as in the line C<sub>20</sub>-C<sub>28</sub> (peaks: C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>34</sub>). It is shown that the n-alkanes of the samples have greater resemblance with the alkanes of tar and/or mazout. The high presence of n-alkane C<sub>28</sub> in these samples (second in tar) may be the result of its selective concentration in the sediments. The indications of greater level of the samples pollution with n-alkanes of tar and mazout are the low CPI values and occurrence of not separated peaks in chromatograms. The fact is that the sediments from lower course of the Gračanica have obviously high presence of n-alkanes which are of tar and mazout origin. The pollutants found in the River sediments reached there by migration and former emptying of tar waste waters into the river. Therefore the river sediments have the characteristics of a "reservoir" for the components of the pollutants.