

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Miodrag M. Pergal

**UTICAJ TEMPERATURE
SAGOREVANJA UGLJA NA
NASTAJANJE POLIČIKLIČNIH
AROMATIČNIH UGLJOVODONIKA U
TERMOELEKTRANAMA I POSLEDICE
PO ŽIVOTNU SREDINU**

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Miodrag M. Pergal

**INFLUENCE OF COAL COMBUSTION
TEMPERATURE ON POLYCYCLIC
AROMATIC HYDROCARBONS
FORMATION IN COAL FIRED POWER
PLANTS AND ITS CONSEQUENCES ON
THE ENVIRONMENT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentor:

Dr Živoslav Tešić, redovni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

Mentor:

Dr Aleksandar Popović, redovni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

Član komisije:

Dr Vlatka Vajs, naučni savetnik
IHTM – Centar za hemiju
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnica

Koristim priliku da se zahvalim:

Mentorima Dr Aleksandru Popoviću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i Dr Živoslavu Tešiću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na strpljenju, smernicama i pomoći tokom eksperimentalnog rada i pisanja ove disertacije.

Dr Vlatki Vajs, naučnom savetniku Instituta za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima.

Na kraju ovu tezu posvećujem mojoj porodici, kojoj želim da se zahvalim na strpljenju, razumevanju i požrtvovanju.

Uticaj temperature sagorevanja uglja na nastajanje policikličnih aromatičnih ugljovodonika u termoelektranama i posledice po životnu sredinu

Rezime

Naučni cilj istraživanja obuhvaćenog ovom doktorskom disertacijom je ispitivanje i utvrđivanje mehanizama formiranja policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH) *in situ*, tokom sagorevanja uglja i promene temperature sagorevanja u termoelektrani „Nikola Tesla B“, kao i istraživanje njihove sudbine (razlaganja i degradacije) u proizvodima sagorevanja tokom transporta i nakon odlaganja na deponiju pepela i šljake.

Količine policikličnih aromatičnih ugljovodonika su ispitivane u uglju koji se koristi u termoelektrani, proizvodima nastalim sagorevanjem uglja pri različitim temperaturama (različitim tipovima pepela i šljake), kao i u deponijskom pepelu i šljaci sa aktivne, trenutno korišćene, i pasivne, ranije korišćene kasete deponije. Ekstrakcija PAH-ova iz čvrstih uzoraka je rađena pomoću ultrazvuka u odgovarajućem rastvaraču, dok je analiza pripremljenih uzoraka izvedena pomoću gasnog hromatografa povezanog sa masenim detektorom.

Ispitivana je i ekstraktibilnost PAH-ova iz elektrofilterskog pepela u uslovima koji oponašaju one koji mogu biti prisutni u životnoj sredini. Ekstrakcija PAH-ova iz pripremljenih tečnih uzoraka vršena je rastvaračem u levku za odvajanje, dok je analiza pripremljenih uzoraka izvođena pomoću gasnog hromatografa povezanog sa masenim detektorom.

Zaključeno je da sa porastom temperature sagorevanja lignita u termoelektrani Nikola Tesla B, ukupna količina PAH-ova u proizvodima sagorevanja raste u temperaturnom opsegu od 930 do 973,5 °C, dok sa daljim povećanjem temperature ukupna količina ostaje konstantna. PAH-ovi u pepelu i šljaci se ponašaju različito: količine PAH-ova rastu u pepelu zbog njihove sinteze tokom sagorevanja u ložištu i zbog njihovog povećanog isparavanja usled povećanih

temperatura, rezultujući, između ostalog, prisustvom PAH-ova sa 6 aromatičnih prstenova u pepelu, ali ne i u šljaci. Deo naftalena iz pepela služi kao izvor za formiranje većih molekula PAH-ova: acenaftilena, acenaftena, fluorena, fenantrena i benzo(a)pirena. Oba mehanizma formiranja, adicija fenila/ciklizacija (PAC) i eliminacija vodonika/adicija acetilena (HACA) su prisutna prilikom formiranja benzo(a)pirena iz krizena u pepelu. Formiranje većih PAH-ova iz naftalena u šljaci, a koje se dešava u pepelu, nije se desilo ili se nije desilo istim mehanizmom i u istom obimu u šljaci, najverovatnije zbog kraćeg perioda prisustva šljake na temperaturama prisutnim pri sagorevanju uglja.

Šest PAH-ova koji su ispitivani (naftalen, acenaftilen, fluoren, fenantren, fluoranten i piren) su pronađeni, u različitim količinama, u ekstraktima pepela vodom iz reke Save, kao i u rastvorima različitih jonskih sila i pH. Zaključeno je da je desorpcija PAH-ova vodom sa čestica pepela glavni mehanizam odgovoran za njihovo izluživanje, obzirom da su promene jonske sile i pH ekstrakcionog sredstva dovele do maksimalnog povećanja od oko 50% količine izluženih PAH-ova u odnosu na izluživanje destilovanom vodom, kao i da prisustvo organskih jedinjenja u vodi reke Save nije imalo značajan uticaj na ekstrakciju. Organska jedinjenja u vodi reke Save utiču na količinu većine PAH-ova koji su ekstrahovani, bilo povećavanjem njihove količine u ekstraktu (na primer formiranjem kompleksa koji su prisutni u hidrofobnom i/ili micelarnom delu ekstrakta u slučajevima acenaftilena, fenantrena i pirena) ili smanjivanjem njihove količine u tečnoj fazi (smanjivanjem količine micela, formirajući komplekse koji nisu rastvorni, ili međusobnom konkurencijom i na taj način smanjivanjem količine PAH-ova u ekstraktu, kao u slučaju naftalena i fluorena). Dva mehanizma ekstrakcije PAH-ova su primećena prilikom transporta i deponovanja pepela. Prvi podrazumeva učešće velike količine vode za transport i veoma turbulentno mešanje tokom relativno dugačkog transporta pepela, dok drugi podrazumeva skoro laminarni protok ekstrakcionog fluida u kaseti, koja se ponašala na sličan način kao hromatografska kolona. Razlika u izluženim

količinama PAH-ova između ova dva mehanizma je značajna (85,24% kroz prvi mehanizam u poređenju sa 6,94% kroz drugi). Zaključeno je da su PAH-ovi sa dva aromatična prstena potencijalno najopasniji kao zagađivači podzemnih voda zbog njihove mobilnosti, dok su PAH-ovi sa tri aromatična prstena potencijalno najopasniji kao zagađivači zemljišta zbog njihovog relativno dugačkog zadržavanja u zemljištu.

Ključne reči: policiklični aromatični ugljovodonici; sagorevanje uglja; pepeo; korelacija; izluživanje rečnom vodom; izluživanje vodenim rastvorima različite jonske sile i pH

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Hemija životne sredine

UDK broj: 504

Influence of coal combustion temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons formation in coal fired power plants and its consequences on the environment

Abstract

The scientific aim of the research covered by this dissertation is to examine and determine the mechanisms of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons *in situ* during the combustion of coal and variation of temperature combustion in thermal power plant "Nikola Tesla B", as well as the study of their fate (decomposition and degradation) in the products of combustion during the transport and after deposition of ash and slag.

The concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons were tested in coal used in thermal power plant, coal combustion products formed by the combustion of coal at different temperatures (various types of fly ash and slag), as well as ash and slag from active, currently used, and passive, previously used cassette of ash dump. Extraction of PAH's from solid samples was carried out by means of ultrasound in a suitable solvent, while the analysis of the prepared samples was performed using gas chromatography with mass detector.

The extractability of PAHs in fly ash in conditions that mimic those that may be present in the environment was investigated. Extraction of PAHs from the prepared liquid samples was carried out using solvent in a separating funnel, while the analysis of the prepared samples was performed by gas chromatography with mass detector.

It is concluded that with increasing of combustion temperature of lignite in the thermal power plant Nikola Tesla B, the total amount of PAHs in the products of combustion increases from 930 to 973.5 °C, and with a further increase in temperature total amount becomes constant. PAHs in ash and slag behave differently: the quantities of PAHs are increasing in ash because of their synthesis during combustion in the furnace and because of their increased evaporation due to increased temperature, resulting in, among other things, the presence of PAHs

with 6 aromatic rings in the ash but not in slag. Part of naphthalene from ash is used as a source for the formation of larger molecules of PAHs: acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene and benzo(a)pyrene. Both mechanisms of formation, phenyl addition/cyclization (PAC) and hydrogen abstraction and acetylene addition (HACA) are present, via the formation of benzo(a)pyrene from the chrysene in the ashes. The formation of larger PAHs from naphthalene in slag, which occurs in the ashes, did not happen at all or did not happen by the same mechanism and the same extent in slag, probably due to the short period of the presence of slag at temperatures of combustion.

Six PAHs that were examined (naphthalene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene) were found in different quantities in leachates obtained by water from the River Sava as well as by solutions of different ionic strength and pH. It was concluded that the desorption of PAHs from ash by water was the main mechanism responsible for their leaching, considering that changes in ionic strength and the pH of the extraction medium led to an maximal increase of 50% in quantity of PAHs compared to leaching with distilled water, and that the presence of organic compounds in the water of the river Sava did not have a significant impact. The organic compounds in the water of the river Sava, affect the quantity of most of PAHs which have been extracted, either by increasing the quantity in the extract (for example, by forming complexes which are present in the hydrophobic and/or micellar part of the extract in the case of acenaphthylene, phenanthrene and pyrene), or by reducing their the amount in the liquid phase (by reducing the amount of the micelles, by forming complexes that are not soluble, or by their mutual competition, and thereby reducing the quantity of PAHs in the extract, as in the case of naphthalene and fluorene).

Two mechanisms of extraction of PAHs were observed during transport and deposition of ash. The first involves a large quantity of water for transportation and very turbulent mixing during relatively long transport of ashes, while the second involves nearly laminar flow of the extracting fluid in cassette, which

behaved in a similar manner as the chromatographic column. The difference in the leached amounts of PAHs between these two mechanisms is dramatic (85.24% for the first mechanism, compared with 6.94% for the second). It was concluded that PAHs with two aromatic rings are potentially the most dangerous pollutants of groundwater due to their mobility, while PAHs with three aromatic rings are potentially dangerous as soil pollutants due to their relatively long retention in the soil.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; burning of coal; ash; correlation; leaching by river water; leaching by aqueous solutions of different pH and ionic strength

Scientific area: Chemistry

Scientific sub-area: Environmental chemistry

UDC number: 504

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Ugalj.....	3
2.2. Struktura PAH-ova	3
2.3. Rastvorljivost PAH-ova	5
2.4. PAH-ovi u životnoj sredini.....	7
2.5. Nastajanje PAH-ova tokom procesa sagorevanja	9
2.6 Toksikologija PAH-ova	31
2.6.1 Toksikokinetika	32
2.6.2 Unos disanjem	33
2.6.3 Oralni unos.....	35
2.6.4 Unos preko kože	36
2.6.5 Metabolizam.....	37
2.6.6 Sistemski efekti	40
2.7 Starenje, transfer i degradacija PAH-ova	42
2.8 Degradacija PAH-ova.....	46
2.9 Biodegradacija	46
2.10. Ekstrakcija i analiza PAH-ova.....	47
3. Eksperimentalni deo	51
3.1. Prikupljanje uzoraka iz procesa rada termoelektrane	53
3.2. Prikupljanje uzoraka sa deponije pepela.....	53
3.2.1. Aktivna kasete	55
3.2.2. Pasivna kasete.....	55
3.3. Oprema	57
3.4. Priprema i analiza uzoraka.....	57
3.4.1. Određivanje vlage u uzorcima	57
3.4.2. Ekstrakcija uzoraka	59
3.4.3. Analiza uzoraka na gasno-masenom hromatografu.....	60
4. Rezultati i diskusija	62
4.1. Uticaj temperature na formiranje PAH-ova.....	62

4.2 Pepee, uticaj parametara značajnih pri izlaganju uslovima u životnoj sredini	73
4.3 Uticaj antropogenih i uslova u životnoj sredini na zagađenje PAH-ovima iz pepela.....	82
5. Zaključak.....	92
6. Literatura	96
7. Prilog	112
Hromatogrami uzoraka	
Biografija	
Izjava o autorstvu	
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	
Izjava o korišćenju	

1. Uvod

Policiklični aromatični ugljovodonici, jedna od važnijih kategorija toksičnih supstanci prisutnih u životnoj sredini, nastaju u uglju tokom njegovog formiranja, a tokom procesa sagorevanja uglja postojeća jedinjenja ovog tipa mogu da se razgrade, transformišu u druge policiklične aromatične ugljovodonike, ili nastanu različitim reakcijama ugljovodoničnih jedinjenja koja postoje u uglju.

Iako je postojanje policikličnih aromatičnih ugljovodonika u pepelu uglja očekivano, proces sagorevanja uglja je uglavnom zanemaran kao izvor jedinjenja ove grupe u životnoj sredini. Pepeo koji nastaje sagorevanjem uglja u termoelektrani transportuje se, u osam srpskih termoelektrana, suspendovan u vodi do deponija na kojima je trajno smešten, a prilikom transporta i deponovanja može biti izložen različitim uticajima koji mogu da doprinesu rastvaranju inače teško rastvornih jedinjenja, pa i policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Tako rastvorena jedinjenja mogu da zagade zemljište, površinske i podzemne vode u blizini termoelektrane.

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje formiranja policikličnih aromatičnih ugljovodonika prilikom procesa sagorevanja uglja u termoelektrani „Nikola Tesla B“ u Obrenovcu, kao i uticaj različitih faktora koji mogu postojati u životnoj sredini na njihovo ispiranje iz proizvoda sagorevanja uglja, tokom i nakon transporta na deponiju.

U okviru ove doktorske disertacije ispitan je uticaj temperature sagorevanja uglja, tj. varijacija temperature ložišta, koja je inače prisutna u termoelektrani „Nikola Tesla B“ na *in situ* proces formiranja šesnaest prioriternih policikličnih aromatičnih ugljovodonika sa lista Agencije za zaštitu životne sredine SAD (US EPA). Uzeti su uzorci uglja i proizvoda sagorevanja u pravilnim vremenskim intervalima, određivana je količina policikličnih aromatičnih ugljovodonika u uzorcima, i učinjen je pokušaj ka utvrđivanju mehanizma njihovog formiranja,

odnosno poređenje sa već utvrđenim mehanizmima, kao i određivanje eventualne veze između mehanizma formiranja i temperature sagorevanja.

U drugom delu istraživanja obuhvaćenih ovom doktorskom disertacijom, ispitivan je uticaj procesa transporta i deponovanja na ispiranje policikličnih aromatičnih ugljovodonika iz transportovanih i deponovanih proizvoda sagorevanja uglja, i to izvođenjem serije ekstrakcionih eksperimenata proizvoda sagorevanja rečnom vodom (inače korišćenom za transport pepela do deponije), destilovanom vodom, kao i vodama različite jonske sile i pH.

Uzorci pepela, svežeg i prikupljenog sa površine i 1 m dubine aktivne i pasivne kasete deponije pepela u termoelektrani „Nikola Tesla B“, analizirani su na prisustvo PAH-ova. Ispitivan je uticaj načina transporta pepela i odnosa vode i pepela 10:1 prilikom transporta na razlike u količinama PAH-ova u proizvedenom svežem pepelu i pepelu sa kojim se puni aktivna kasete. Pored toga je ispitivan i uticaj uslova u životnoj sredini poput kiše, istopljenog snega i naravno sunčevog zračenja na promenu količine PAH-ova u pepelu pasivne kasete tokom vremena.

2. Teorijski deo

2.1. Ugalj

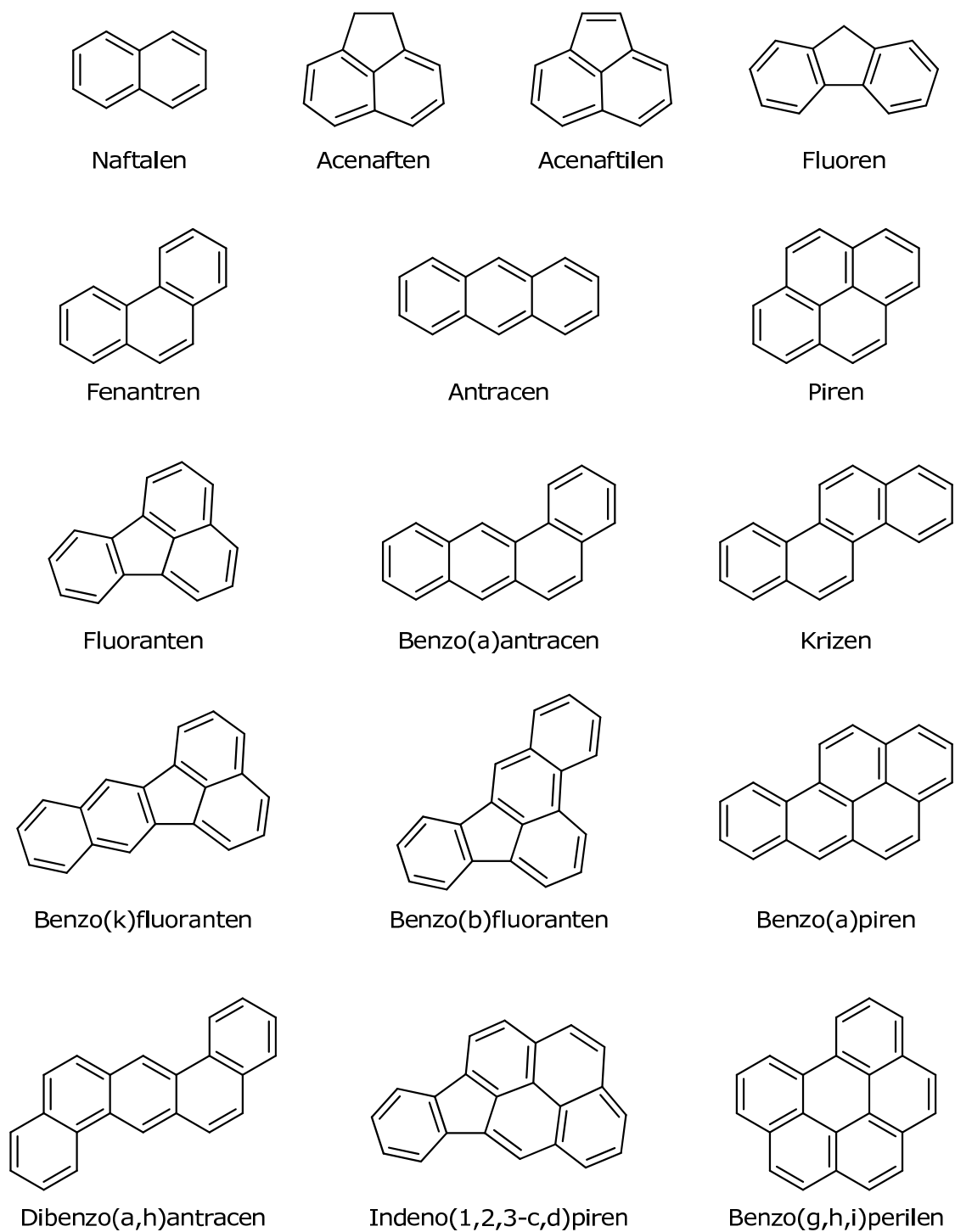
Ugalj je crna ili crno-smeđa sedimentna stena koja se koristi kao fosilno gorivo. Postoji više načina za klasifikaciju uglja, a najčešći je podela na lignit, mrki i kameni ugalj.

Nastanak uglja se prema konvencionalnoj teoriji može podeliti u dve faze: pripremnu fazu ili fazu humifikacije i fazu ugljenifikacije. U fazi humifikacije se vrši akumulacija i transformacija organske supstance u treset. Ova transformacija se dešava pod uticajem mikroorganizama u anaerobnim uslovima i traje desetinama hiljada godina. Faza ugljenifikacije obuhvata procese u kojima se treset pretvara u lignit, mrki ugalj, kameni ugalj i antracit. Za ovu transformaciju potrebni su anaerobni uslovi sa adekvatnim pritiskom i temperaturom. U ovoj fazi se povećava procenat ugljenika uz smanjivanje procenta kiseonika, vodonika i azota [1].

2.2. Struktura PAH-ova

Policiklični aromatični ugljovodonici (PAH-ovi) su grupa jedinjenja koja se formira pri nepotpunom sagorevanju uglja, ulja, gasa, drveta ili drugih organskih sirovina. Postoji više od 100 različitih PAH-ova, od kojih je 16 prioriternih. Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (EPA) je izvršila izbor PAH-ova na osnovu nekoliko kriterijuma: o izabranim PAH-ovima ima više informacija nego o drugim, postoji pretpostavka da su ovi PAH-ovi štetniji od drugih i da pokazuju štetne efekte koji se vezuju za PAH-ove, postoji veća šansa da će ljudi biti izloženi ovim PAH-ovima nego drugim, i među analiziranim PAH-ovima u svim uzorcima odabrani PAH-ovi se nalaze u značajnijim količinama u odnosu na ostale [2]. Izabrani PAH-ovi su: naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, krizen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren,

indeno(1,2,3-c,d)piren, benzo(g,h,i)perilen i dibenzo(a,h)antracen. Struktura prioritetnih PAH-ova sa liste EPA je predstavljena na Slici 2.1.



Slika 2.1 Strukture 16 prioritetnih EPA PAH-ova

Policiklični aromatični ugljovodonici se mogu klasifikovati u dve grupe prema strukturi prstenova: alternirajuće i nealternirajuće. Razlika u strukturi alternirajućih i nealternirajućih može da se primeti na Slici 2.2. Alternirajući PAH-ovi kao što je antracen, fenantren i krizen nastali su iz benzena fuzijom dodatnih šestočlanih benzenoidnih prstenova, i sadrže manje od osam benzenoidnih prstenova. Nealternirajući PAH-ovi mogu sadržati prstenove sa manje od šest ugljenikovih atoma pored šestočlanih prstenova [3].



Slika 2.2 Primer alternirajuće i nealternirajuće strukture

Krizen se sastoji od četiri kondenzovana šestočlana benzenova prstena. Fluoranten se za razliku od toga sastoji od naftalenskog i benzenskog dela koji su povezani petočlanim prstenom i karakterističan je za nižu temperaturu i manje efikasno sagorevanje [4]. Neke od osobina PAH-ova su prikazane u Tabeli 2.1.

2.3. Rastvorljivost PAH-ova

Rastvorljivost PAH-ova u vodi zavisi od temperature, pH, jonske sile (količine rastvornih soli) i drugih organskih supstanci (tj. rastvorenog organskog ugljenika) [4]. Rastvorljivost PAH-ova se može predvideti na osnovu hemijske strukture i particionog koeficijenta oktanol-voda.

Tabela 2.1 16 prioritetnih PAH-ova i odabrane osobine [4]

Naziv PAH-a	Broj prstenova	Molekulska masa (g/mol)	Rastvorljivost u vodi (mg/l)	Napon pare (Pa)	log K_{ow}
Naftalen	2	128,17	31,0	11,866	3,37
Acenaften	3	154,21	3,8	0,500	3,92
Acenaftilen	3	152,20	16,1	3,866	4,00
Antracen	3	178,23	0,045	$3,40 \cdot 10^{-3}$	4,54
Fenantren	3	178,23	1,1	$9,07 \cdot 10^{-2}$	4,57
Fluoren	3	166,22	1,9	0,432	4,18
Fluoranten	4	202,26	0,26	$1,08 \cdot 10^{-3}$	5,22
Benzo(a)antracen*	4	228,29	0,011	$2,05 \cdot 10^{-5}$	5,91
Krizen*	4	228,29	0,0015	$1,04 \cdot 10^{-6}$	5,91
Piren	4	202,26	0,132	$5,67 \cdot 10^{-4}$	5,18
Benzo(a)piren*	5	252,32	0,0038	$6,52 \cdot 10^{-7}$	5,91
Benzo(b)fluoranten*	5	252,32	0,0015	$1,07 \cdot 10^{-5}$	5,80
Benzo(k)fluoranten*	5	252,32	0,0008	$1,28 \cdot 10^{-8}$	6,00
Dibenzo(a,h)antracen*	6	278,35	0,0005	$2,80 \cdot 10^{-9}$	6,75
Benzo(g,h,i)perilen*	6	276,34	0,00026	$1,33 \cdot 10^{-8}$	6,50
Indeno(1,2,3-c,d)piren	6	276,34	0,062	$1,87 \cdot 10^{-8}$	6,50

* EPA klasifikovani PAH-ovi kao potencijalno kancerogeni

Sa rastom broja benzenovih prstenova u PAH-ovima rastvorljivost u vodi se smanjuje. Naravno, postoje izuzeci od ovog pravila. Simetrija, planarnost i prisustvo supstituenata utiču na rastvorljivost PAH-ova u organskim rastvaračima. Dokazano je da rastvorljivost u vodi raste kod linearno kondenzovanih PAH-ova sa rastom broja prstenova, jer veze postaju slabijeg olefinskog karaktera, dok to nije primećeno kod angularno kondenzovanih PAH-ova [3].

Alternirajući PAH-ovi koji su planarni i simetrični zahtevaju relativno visoku energiju rastvaranja zbog njihove sposobnosti da se gusto pakuju i stoga teže da budu manje rastvorni. Sa druge strane, jedinjenja koja odstupaju od planarnosti ili simetrije su rastvorljivija u organskim rastvaračima. Metil- i polarni supstituenti mogu takođe povećati rastvorljivost PAH-ova u nekim rastvaračima. Većina sporednih proizvoda biološke i hemijske degradacije PAH-ova teže da budu polarniji i imaju veću rastvorljivost u vodenim sredinama u poređenju sa polaznim jedinjenjem [4].

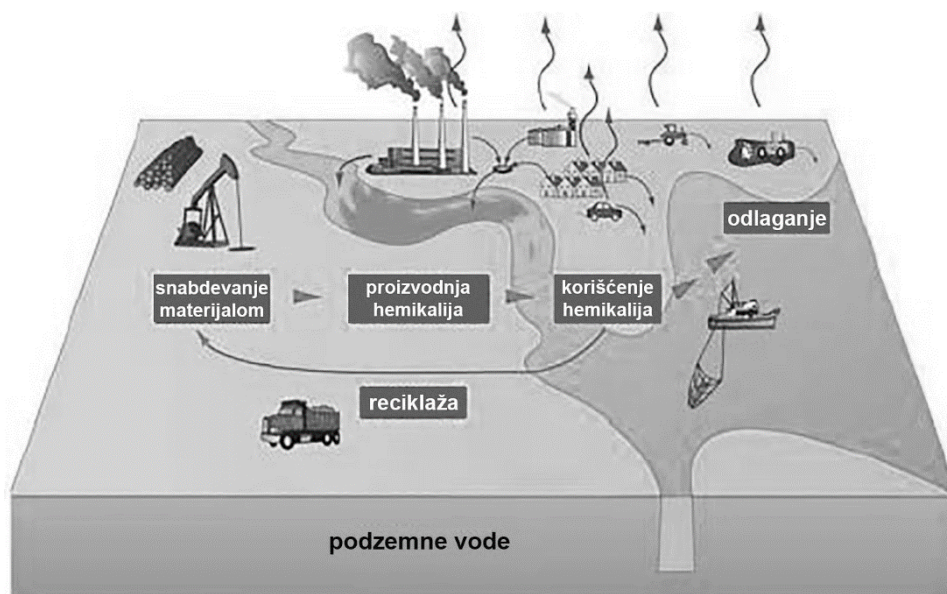
Između oktanol-voda particionog koeficijenta (K_{ow}) i rastvorljivosti u vodi postoji zavisnost koja je određena sledećom jednačinom:

$$K_{ow} = \frac{\text{količina organske supstance u oktanolu (mg/l)}}{\text{količina organske supstance u vodi (mg/l)}}$$

Oktanol-voda particioni koeficijent se uobičajeno izražava kao $\log K_{ow}$. Naftalen ima $\log K_{ow}$ 3,37, dok indeno(1,2,3-c,d)piren ima $\log K_{ow}$ 6,50; tj. naftalen je rastvorljiviji u vodi od indeno(1,2,3-c,d)pirena. Ovo je takođe u saglasnosti sa već opisanim uticajem hemijske strukture na rastvorljivost. Rastvorljivost i $\log K_{ow}$ su navedeni u Tabeli 2.1 za odabrane PAH-ove [4].

2.4. PAH-ovi u životnoj sredini

Policiklični aromatični ugljovodonici su rasprostranjeni i mogu se naći u vazduhu, vodi, zemljištu i biološkim sistemima [4]. Dodatno, PAH-ovi se raspodeljuju između ovih sistema, tj. ekstrakcijom PAH-ova iz zemljišta u podzemnu vodu ili transportom PAH-ova na česticama zemljišta u atmosferu (Slika 2.3).



Slika 2.3 Dijagram transfera PAH-ova u životnoj sredini [4]

Mnogi PAH-ovi ulaze u vodu, sediment, zemljište i biološke sisteme preko atmosfere. Veliki raspon količina PAH-ova je izmeren u atmosferi, sa najvećim količinama u urbanim područjima. Nivo atmosferskih PAH-ova je obično viši zimi zbog proizvoda sagorevanja fosilnih goriva. Fenantren, fluoranten i piren obično dominiraju u profilu atmosferskih PAH-ova [4].

Policiklični aromatični ugljovodonici u atmosferi su prisutni u gasovitoj fazi ili su vezani za čestice i teže da se kondenzuju na česticama na temperaturama ispod 150 °C [5], pa je na ambijentalnoj temperaturi većina PAH-ova prisutna u čestičnoj fazi atmosfere. Raspodela PAH-ova između gasovite i čvrste faze zavisi od napona pare pojedinačnih PAH-ova [6]. Na ambijentalnoj temperaturi vazduha, PAH-ovi sa dva do četiri prstena i nitrovani PAH-ovi sa dva prstena se pretežno raspodeljuju u gasnu fazu, dok su PAH-ovi sa pet ili više prstenova i nitrovani PAH-ovi sa četiri i više prstenova pretežno asocirani sa česticama [7].

Glavni izvor PAH-ova u vodenoj sredini je taloženje atmosferskih čestica, priliv iz zagađenog zemljišta i zagađivanje reka i jezera industrijskim otpadnim vodama, ispuštanjem javne kanalizacije i prosipanjem naftnih derivata [8, 9].

PAH-ovi zbog svoje lipofilne prirode teže da se akumuliraju u sedimentima pre nego u vodi [10, 11]. Akumulacija PAH-ova u zemljištu koje nije pretrpelo

direktno industrijsko zagađenje potiče verovatno od atmosferske depozicije [12]. U područjima daleko od izvora zagađenja i naselja glavni izvor PAH-ova u zemljištu su šumski požari i atmosferska depozicija. Nivoi PAH-ova su se povećali u poslednjih 100 - 150 godina u zemljištu zbog rasta industrijskih aktivnosti. Količine PAH-ova u urbanom i/ili industrijskom zemljištu mogu biti 10 - 100 puta veće nego u zemljištu koje nije direktno izloženo industrijskim uticajima [13]. U industrijskom zemljištu količina PAH-ova i tip pronađenih PAH-ova zavisi od tipa industrije koja je dominantni zagađivač [4].

Prema do sada sprovedenim istraživanjima, na nivo policikličnih aromatičnih ugljovodonika u uglju mogu uticati struktura uglja, kao i količina ugljenika, vodonika, kiseonika i sumpora u njemu [14-17]. Takođe je utvrđeno da se količina PAH-ova u uglju negativno koreliše sa odnosima H/C i O/C.

PAH-ovi dospevaju u životnu sredinu preko vulkanskih gasova, šumskih požara, loženjem drveta i izduvnih gasova iz automobila i kamiona. Neki PAH-ovi isparavaju u vazduh iz površinskih voda, ali se većina nalazi adsorbovana na čvrstim česticama koje se talože na rečno ili jezersko dno. Pojedini PAH-ovi isparavaju iz površinskih slojeva zemljišta u vazduh, dok određeni PAH-ovi iz zemljišta takođe mogu kontaminirati podzemne vode [18].

2.5. Nastajanje PAH-ova tokom procesa sagorevanja

Prilikom sagorevanja uglja dolazi do formiranja i emisije toksičnih jedinjenja. Među ovim jedinjenjima se nalaze i PAH-ovi. Prilikom korišćenja uglja, npr. sagorevanja, emitovani PAH-ovi se mogu podeliti u dve grupe prema načinu nastanka. Jedna grupa nastaje kompleksnim hemijskim reakcijama koje se odvijaju prilikom sagorevanja, a druga je prenošenjem ili transformacijom PAH-ova koji se već nalaze u uglju.

Većina formiranih PAH-ova i emisija PAH-ova nastaje prilikom nepotpunog sagorevanja fosilnih goriva i posledica su pirolitičkog procesa koji prethodi sagorevanju [19, 20]. Kada se ugalj zagreva, njegova struktura prolazi kroz

hemijske i fizičke promene, i oslobađaju se organske frakcije. Ove frakcije podležu ciklizacionim reakcijama koje vode policikličnim jedinjenjima. Takva jedinjenja mogu biti u gasovitoj i čvrstoj fazi, u zavisnosti od temperature okruženja i njihove molekulske mase [21-23]. Ova jedinjenja mogu postojati u gasovitoj fazi (PAH-ovi sa <4 prstena), u čvrstoj fazi (PAH-ovi sa >6 prstenova) ili u obe faze (PAH-ovi sa četvoročlanim i petočlanim prstenovima) [19].

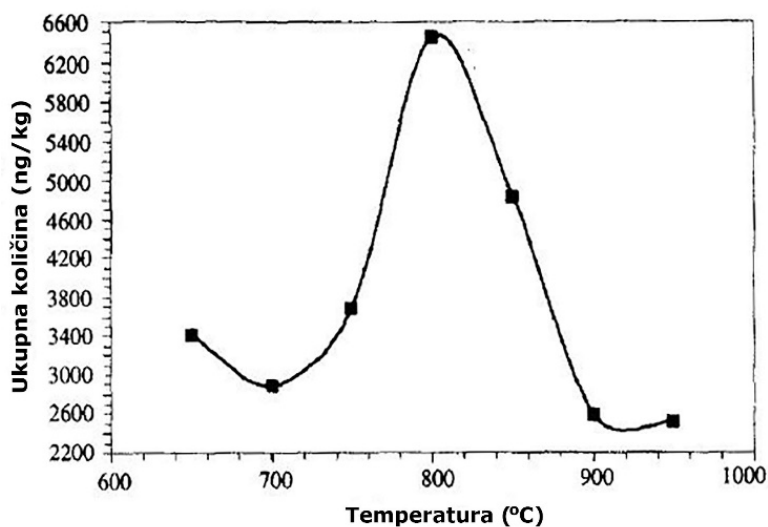
Tokom sagorevanja uglja glavni proizvod sagorevanja je pepeo. Formiranje PAH-ova prilikom procesa sagorevanja zavisi od uslova. Temperatura i količina prisutnog kiseonika utiču na formiranje PAH-ova, kao i tip ložišta koje se koristi [24-26]. Pokazatelj da tip ložišta značajno utiče na to koliko će PAH-ova nastati pokazuje poređenje industrijskih ložišta uglja i ložišta sa fluidizovanim slojem sa ložištima koja se koriste u stambenim jedinicama [27], gde je dokazano da je emisija PAH-ova manja u slučajevima industrijskih ložišta i ložišta sa fluidizovanim slojem, pri istoj sagorevanoj količini uglja.

Istraživanje koje se bavilo poređenjem emisije PAH-ova iz elektrana u Sjedinjenim Američkim Državama koje koriste ugalj u sebe je uključilo i način prečišćavanja otpadnog gasa [28]. Jedno od ispitivanih postrojenja nije posedovalo uređaje za smanjenje emisije zagađujućih materija, drugo je posedovalo elektrostatički filter, dok je treće posedovalo i postrojenje za desulfurizaciju. Utvrđeno je da do najmanje emisije PAH-ova dolazi pri sagorevanju u trećem postrojenju, dok je najveća emisija PAH-ova zapažena pri sagorevanju između 750 i 850 °C.

U nekoliko studija ispitivano je i korišćenje viška vazduha prilikom sagorevanja uglja [24, 29]. Značajno smanjenje emisije PAH-ova je zabeleženo prilikom korišćenja 5 - 10% više vazduha za sagorevanje od optimalne količine. Protok vazduha je takođe značajan faktor za emisiju PAH-ova. Ispitivanjem protoka vazduha u ložištima koja su zasnovana na korišćenju fluidizovanog sloja zaključeno je da je emisija PAH-ova najmanja kada je protok dva puta veći od najmanjeg protoka koji je potreban za funkcionisanje fluidizovanog sloja [30].

Mastral et al. su ispitivali nastajanje PAH-ova tokom sagorevanja dva tipa uglja [31], pri čemu je prvi tip uglja bio niskog kvaliteta, a drugi visokog. Eksperimenti sagorevanja su izvođeni na temperaturama od 650 do 950 °C u laboratorijskom postrojenju za sagorevanje sa fluidizovanim slojem. Procedura uzorkovanja PAH-ova sastojala se iz propuštanja dela otpadnog gasa iz postrojenja kroz nekoliko delova za uzorkovanje: dva ciklona, najlonski filter sa porama od 20 nm, teflonski filter sa porama od 0,5 nm i XAD-2 smolu. Nakon prikupljanja uzoraka, ekstrahovani su ultrazvukom u dimetilformamidu (DMF) i analizirani su fluorescentnom spektroskopijom, kao i gasnom hromatografijom sa plameno-jonizacionim detektorom. Ovi autori su proučavali uticaj različitih temperatura sagorevanja na ukupnu emisiju PAH-ova. Intervali rasta temperatura su bili 50°C za ugalj niskog kvaliteta, dok su za ugalj visokog kvaliteta korišćene tri temperature: 750, 850 i 950 °C. Dobijeni rezultati pokazuju da emisija PAH-ova zavisi od efikasnosti sagorevanja, kao i od uslova sagorevanja (temperatura, protok vazduha...). Rezultati su takođe pokazali da nepotpuno sagorevanje nije glavni faktor odgovoran za emisiju PAH-ova, uzimajući u obzir razliku u aromatičnosti strukture uglja. Dok ugalj višeg kvaliteta sadrži veću količinu aromatičnih jedinjenja, ugalj niskog kvaliteta sadrži manju količinu aromatičnih jedinjenja i ima veću količinu alkil lanaca i etarskih mostova (etri i tioetri) [32], verovatno zbog kraćeg procesa stvaranja uglja. Uprkos ovim razlozima, količina emitovanih PAH-ova prilikom sagorevanja uglja nižeg kvaliteta nije mnogo veća od one koju stvara sagorevanje uglja visokog kvaliteta, pa stoga nepotpuno sagorevanje ne daje glavni doprinos ukupnoj emisiji PAH-ova. Ovakav zaključak je potvrđen izvođenjem eksperimenta na 850 °C. Na ovoj temperaturi, efikasnosti sagorevanja su slične, ali ugalj nižeg kvaliteta pokazuje veću emisiju, potvrđujući da doprinos strukture uglja usled lošeg sagorevanja ukupnoj emisiji PAH-ova ima mali uticaj [31]. Ispitivanjem uticaja pirolitičkog procesa, Mastral et al. su zaključili da je posledica svih mogućih interkonverzija različitih PAH-ova u smeši slučajna distribucija, a taj stav podržavaju i drugi autori [33, 34]. Ukupna količina

PAH-ova je funkcija temperature sagorevanja, iako količina pojedinačnih PAH-ova ne prate nikakav specifičan trend (Slika 2.4).



Slika 2.4 Ukupna količina (ng/kg) analiziranih PAH-ova, kao funkcija temperature sagorevanja [31]

Pirolitički proces može voditi stvaranju različitog tipa radikala, aromatičnih i alifatičnih. Svi formirani radikali mogu da podlegnu asocijaciji i kao rezultat, reakcijama ciklizacije (aromatično-aromatično interakcije i aromatično-alifatično interakcije) i kasnije asocijacije, mogu voditi stvaranju veoma velikih PAH-ova, koji vode povećanju količine praškastih materija [33-35]. Na ovaj način deo PAH-ova može biti emitovan u gasnoj fazi, i zagaditi atmosferu, dok veći PAH-ovi koji su formirani vode zagađivanju zemljišta u okolini postrojenja za sagorevanje.

Ista istraživačka grupa je ispitala i formiranje PAH-ova u prisustvu različite količine, tj. viška vazduha, tokom sagorevanja na temperaturi od 850 °C [29]. Eksperiment su izvodili sa 5, 10, 20 i 40% viška vazduha u odnosu na optimalnu količinu potrebnu za sagorevanje. Kao što se može očekivati, sa povećanjem viška vazduha, efikasnost sagorevanja raste, dajući potpunije sagorevanje. Materijal koji sagoreva ima manji uticaj na ukupnu emisiju PAH-ova kada se eksperiment izvodi pod optimalnim uslovima (850 °C, 40% viška vazduha).

Obzirom da su dostignute efikasnosti sagorevanja bliske 100%, nepotpuno sagorevanje se ne može uzeti kao faktor koji utiče na emisiju PAH-ova. Primećeno je da je ukupna količina emitovanih PAH-ova u izvedenim eksperimentima, najveća u slučaju najmanjeg procenta viška vazduha, i da pokazuje minimum kada se sagorevanje vrši sa 20% viška vazduha. Zaključeno je i da je u eksperimentima izvođenim sa viškom vazduha od 5%, količina PAH-ova veća u čvrstoj fazi nego u gasovitoj fazi. Kada se ovaj procenat poveća na 10, 20 i 40%, rezultati se menjaju, povećavajući količinu PAH-ova u gasovitoj fazi. Može se reći da manji procenat viška vazduha favorizuje deponovanje PAH-ova na praškastim materijama, dok najviši procenat viška vazduha favorizuje PAH-ove u gasovitoj fazi. Kada se procenat viška vazduha povećava, više isparljivijih jedinjenja (sa 3 prstena) učestvuje u ukupnoj količini PAH-ova. Manji procenat viška vazduha proizvodi veće količine stabilnijih jedinjenja. [29]

Istraživanjem organskih zagađujućih materija u pepelu koji nastaje sagorevanjem uglja u termoelektrani bavili su se Sahu et al. [36] Pepeo je prikupljan iz elektrofiltera u pet termoelektrana u Indiji. Prikupljeni uzorci su sušeni na vazduhu i čuvani na 4 °C u teglama od tamnog stakla. U ovim uzorcima su kvantifikovani, koristeći HPLC i GC-MSD radi potvrde, polihlorovani bifenili (PCB) i PAH-ovi, nakon pripreme ultrazvučnom ekstrakcijom metilen-hloridom i uparavanja strujom azota. Dobijene količine su se značajno razlikovale u različitim uzorcima. Zapaženo je da su PAH-ovi sa nižom molekulskom masom (naftalen, acenaften i fluoren) dominantni u svim uzorcima. U prethodnim studijama [37] je takođe pokazano da PAH-ovi niže molekulske mase preovlađuju u elektrofilterskom pepelu nastalom u termoelektranama koje koriste spraseni ugalj. Autori ovih studija su takođe postavili hipotezu da viši nivo PAH-ova u pepelu potiče od veće količine organske materije u uglju koji je korišćen. Takođe su zaključili da pored razlika u karakteristikama uglja, na ukupne količine PCB-eva i PAH-ova utiču i radna temperatura u ložištu kao i efikasnost metode korišćene za uklanjanje finog pepela [36]. Kada se dominantni PAH-ovi u pepelu dobijenom sagorevanjem uglja podele prema broju prstenova

zaključeno je da fluoren preovlađuje među PAH-ovima koji sadrže tri prstena, dok fluoranten i benzo(a)antracen dominiraju među PAH-ovima koji sadrže četiri prstena. Takođe je izveden zaključak da sagorevanjem uglja višeg kvaliteta dolazi do stvaranja pepela sa većom količinom PAH-ova sa tri prstena, dok sagorevanjem uglja nižeg kvaliteta dolazi do stvaranja pepela sa većom količinom PAH-ova sa četiri prstena [36].

Elektrana u kojoj su Huggins i Goodarzi [38] prikupljali uzorke ima snagu od 801,7 MW, potrošnju uglja 377,3 t/h, protok otpadnog gasa 3685462 m³/h i generisanje pepela od 638 kg/h. Urađena je analiza teških metala u pepelu i PAH-ova u otpadnom gasu. Uzorkovanje iz emitera je obavljeno u skladu sa EPA metodom 29 [39]. Uzorci su spajkovani sa deuterisanim PAH-ovima kako bi se pratio povraćaj („recovery“), dok je ekstrakcija izvršena smešom cikloheksan/toluen u odnosu 80/20, a pripremljeni ekstrakti su analizirani gasno-masnim hromatografom. Analizirano je 27 jedinjenja (PAH-ova) od kojih je samo sedam (acenaften, fluoren, 2-metil-fluoren, fenantren, antracen, fluoranten i piren) detektovano u otpadnom gasu i to u niskim količinama. Dobijeni rezultati ukazuju da su sve količine PAH-ova niže od tipičnih količina koje se nalaze u zoni uticaja elektrane.

Bandowe et al. su ispitivali PAH-ove i alkilovane PAH-ove u zemljištu koje se nalazi u industrijskom području [40]. Ispitivanje se zasnivalo na određivanju 31 jedinjenja, pri čemu je primećeno da u gornjem sloju zemljišta dominiraju naftalen (9-35%), fenantren (9-18%) i benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten (u zbiru 5-15%) u odnosu na ostala određivana jedinjenja. PAH-ovi su se uglavnom akumulirali u gornjem sloju zemljišta zbog jake sorpcije za organsku materiju u zemljištu ili druge materijale kao što su ugalj ili čađ [41, 42]. Druge studije koje su ispitivale zagađenost zemljišta na koje je uticalo sagorevanje uglja demonstrirale su da najzagađeniji sloj ne mora da bude površinski sloj [43, 44]. Rezultati koje su dobili Bandowe et al. potvrđuju hipotezu da količina PAH-ova u zemljištu zavisi od udaljenosti od antropogenih zagađivača. Pokazano je da je mobilnost derivata PAH-ova koji sadrže kiseonik

minimalno veća od mobilnosti „klasičnih“ PAH-ova što se može pripisati kompleksnijim interakcijama ovih derivata sa zemljištem [40].

Liu et al. su ispitivali sadržaj PAH-ova u uzorcima zemljišta na području Šangaja od 6400 km² u kome se kao zagađivači nalaze petrohemijska industrija i postrojenja za sagorevanje uglja [45]. Ukupno su prikupili 54 uzorka iz sloja 5 do 10 cm dubine. Ekstrakcija i prečišćavanje uzoraka je pratilo EPA metodu 3541 (automatsku Sokslet ekstrakciju), metodu 3630C (prečišćavanje na silika gelu) i metodu 3660B (prečišćavanje od sumpora). Analiza pripremljenih uzoraka je izvođena pomoću HPLC sa fotodiodnim detektorom (DAAD). Pored praćenja sadržaja PAH-ova, praćen je i sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC). TOC je značajan faktor za kontrolu sorpcije PAH-ova u zemljištu i može unapred da odredi nivo zagađenosti zemljišta PAH-ovima [46]. Pirsonova korelaciona analiza pokazuje da ukupna količina PAH-ova u ovim uzorcima nije značajno korelisana sa TOC. Relativne veličine dijagnostičkih odnosa PAH-ova su validni indikatori njihovog izvora, jer se ovi parovi PAH-ova razblažuju na sličan način, mešanjem sa prirodnim praškastim materijama i raspodeljuju se na sličan način u druge faze [47]. Primećeno je da su PAH-ovi preko relativnih odnosa izomera (Tabela 2.2), korisni kao markeri za praćenje izvora njihove emisije. Procenjeno je da su saobraćaj, proizvodnja koksa, proizvodnja aluminijuma i šumski požari/sagorevanje drveta glavni izvori PAH-ova u Sjedinjenim Američkim Državama. Odnosi izomera za saobraćaj kao izvor su određeni kao prosek vrednosti dobijenih za automobile opremljene katalizatorom, teške kamione sa dizel motorima, i autobuse. Za ugalj/koks uzete su prosečne vrednosti za različite uslove sagorevanja. Odnos izomera za sagorevanje drveta je dobijen računanjem prosečnih vrednosti za sagorevanje drveta u domaćinstvima i vrednosti dobijenih simulacijom šumskih požara. Vrednosti za topionice su dobijene računanjem prosečnih vrednosti odnosa izomera za vazduh i zemljište u okolini topionica. Rezultati dobijeni računanjem pomenutih odnosa PAH-ova doveli su do zaključka da je na području Šangaja glavni faktor zagađivanja sagorevanje biomase, uglja i nafte [45].

Tabela 2.2 Izomerni odnosi PAH-ova za glavne izvore emisije* [47]

Izvor	BaA/krizen	BbF/BkF	BaP/BeP	IP/BghiP
automobili	0,53±0,06	1,26±0,19	0,88±0,13	0,33±0,06
ugalj/koks	1,11±0,06	3,70±0,17	1,48±0,03	1,09±0,03
drvo	0,79±0,13	0,92±0,16	1,52±0,19	0,28±0,05
topionice	0,60±0,06	2,69±0,20	0,81±0,04	1,03±0,15

* Na ambijentalnoj temperaturi, ovi PAH-ovi su >50% vezani za čestice aerosola u atmosferi; benzo(a)antracen (BaA), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), benzo(e)piren (BeP), indeno(123cd)piren (IP), benzo(ghi)perilen (BghiP)

Arditsoglou et al. su ispitali sadržaj PAH-ova u pepelu proizvedenom u termoelektranama koje koriste lignit, kao i njihovu raspodelu prema veličini čestica [48]. Prikupljeni pepeo je mehanički prosejan koristeći sita sledećih veličina: < 40, 40 – 63, 63 – 74, 74 – 88, 88 – 105 i > 105 μm. Za zbir dve najmanje frakcije (< 63 μm) je smatrano da predstavlja suspendovani deo pepela. Količine od oko 5 g su ekstrahovane Sokslet ekstrakcijom tokom 8 h koristeći 180 ml smeše toluen/metanol u odnosu 10/1. Prosečna efikasnost ekstrakcije je bila 80%. PAH-ovi su određivani reversno faznim HPLC sa fluorescentnim detektorom i gradijentom smeše rastvarača acetonitril/voda. Količina PAH-ova u pepelu iz grčkih elektrana: Kardia (K), Agios Demetrios (AD), Ptolemais (P), Amynteon-Filotas (AF) i odgovarajućem lignitu date su u Tabeli 2.3. Raspodela PAH-ova prema veličini čestica pepela je prikazana na Slici 2.5.

Tabela 2.3 Sastav grčkih lignita i odgovarajućeg pepela [48]

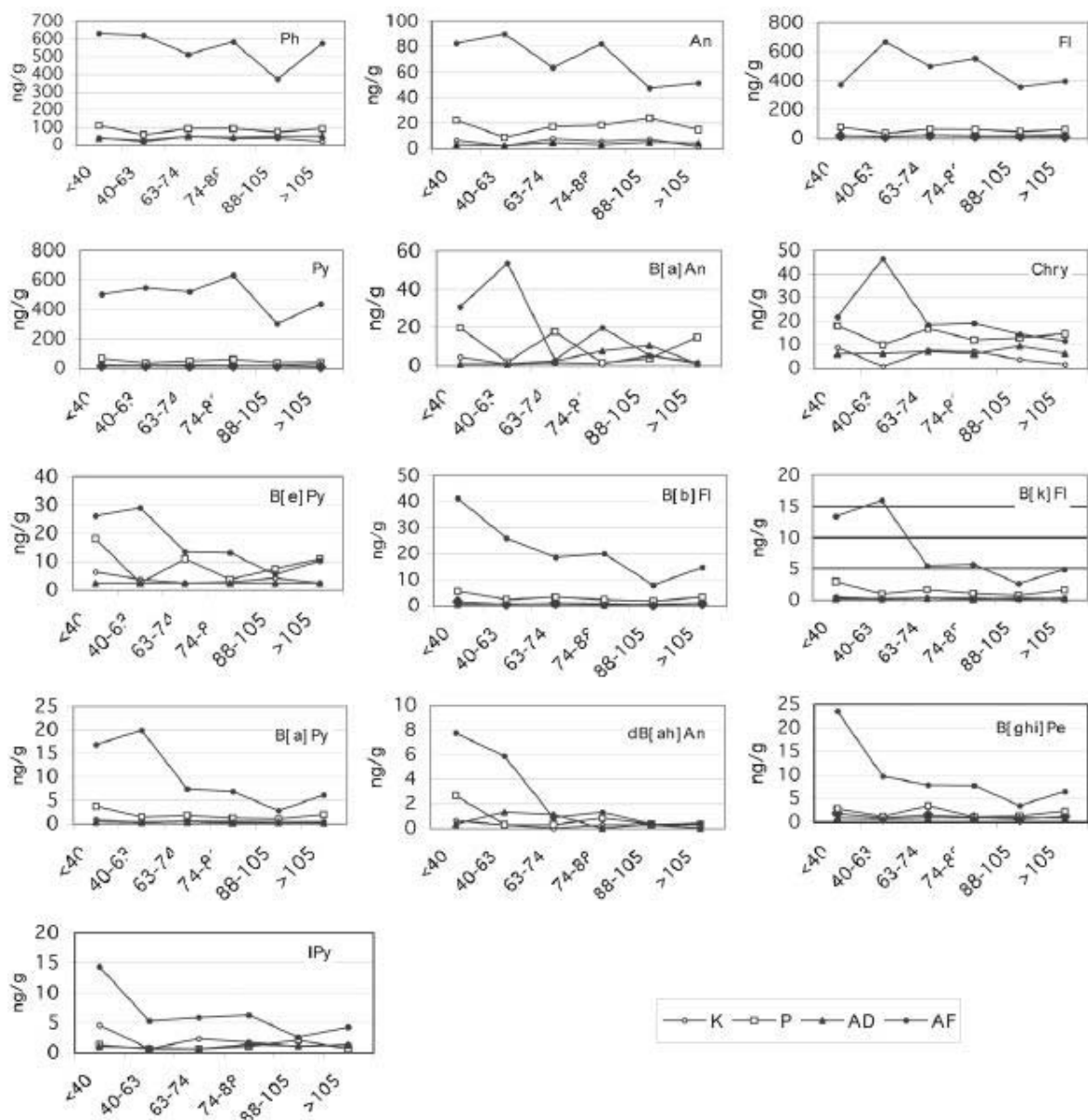
Parametar	Elektrane			
	K	P	AD	AF
<i>Lignit</i>				
Ukupna vlaga (% om)	51,6	53,0	48,8	52,3
Pepeo (% dm)	29,2	32,7	36,8	36,0
Isparljive materije (% dm)	37,2	38,2	40,8	37,2
Ugljenik (% dm)	41,8	42,9	35,4	32,7
CO ₂ (% dm)	5,12	2,83	7,80	5,71
Sumpor (% dm)	0,88	0,60	0,72	1,00
H ₂ (% dm)	3,25	3,29	2,98	3,09
ΣPAH (μg/g)	0,127	0,217	0,283	0,260
<i>Elektrofilterski pepeo</i>				
SiO ₂ (% dm)	28,3	36,1	29,3	34,4
Al ₂ O ₃ (% dm)	11,1	12,1	13,5	16,6
CaO (% dm)	39,9	29,2	32,1	34,4
Slobodni CaO (% dm)	14,4	3,85	6,37	7,38
Fe ₂ O ₃ (% dm)	6,30	8,02	9,62	3,53
K ₂ O (% dm)	0,57	1,59	1,92	1,02
Na ₂ O (% dm)	0,30	0,59	1,22	0,49
SO ₃ (% dm)	5,83	7,23	6,80	5,53
LOI (% dm)	0,83	2,80	2,24	2,08
ΣPAH (μg/g)	0,102	0,302	0,065	1,983

om - računato na originalan uzorak; dm - računato na suv uzorak; LOI: gubitak žarenjem na 750 °C; ΣPAH - suma 13 PAH-ova određivanih u elektrofilterskom pepelu podeljenom na frakcije po veličini

Za sve PAH-ove je primećeno da je količina obrnuto proporcionalna u odnosu na veličinu čestica, posebno za PAH-ove većih molekulskih masa. Ustanovljeno je da se količine PAH-ova značajno korelišu sa količinama nekih teških metala

pozitivno (npr. Ba) ili negativno (Mg, Cr, V, U) sugerišući da neki elementi koji se nalaze u lignitu mogu da promovišu ili sprečavaju formiranje PAH-ova tokom sagorevanja. U svim uzorcima pepela autori su ustanovili da frakcija suspendovanih čestica ($< 63 \mu\text{m}$) sadrži 6 - 35% ukupne mase pojedinačnih elemenata i 10 - 57% ukupne mase pojedinačnih PAH-ova zbog čega je opravdan postupak kvašenja pepela prilikom odlaganja na otvorenom [48].

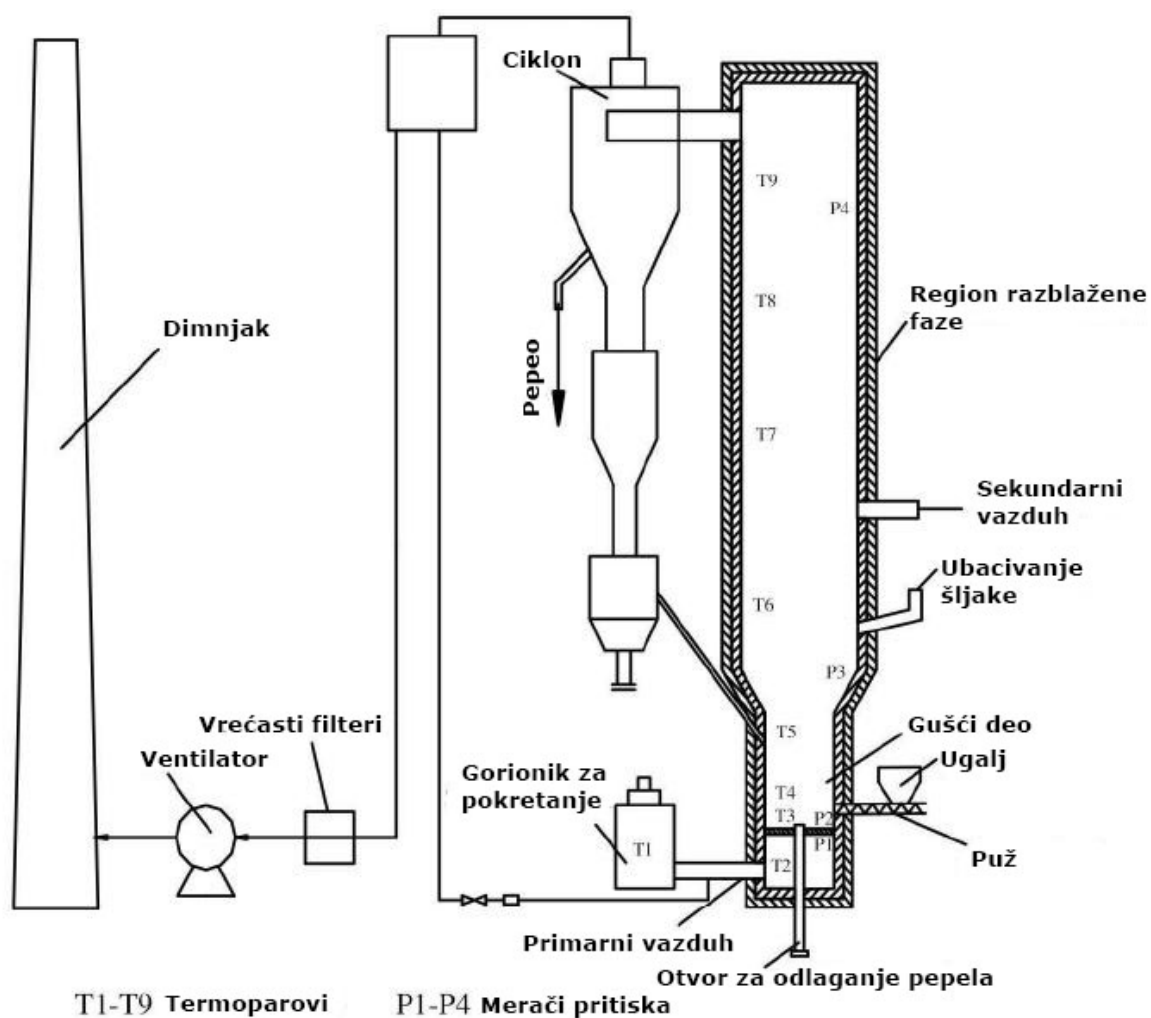
Emisiju PAH-ova prilikom istovremenog sagorevanja petrohemijskog mulja sa ugljem u ložištu sa fluidizovanim slojem (Slika 2.6) ispitali su Zhu et al. [49]. Analizom petrohemijskog mulja dobijeni su podaci o sadržaju ugljenika, sumpora, azota i vlage. Određivan je i sadržaj PAH-ova u uglju i petrohemijskom mulju, koji je grafički prikazani na Slici 2.7 pri čemu se u petrohemijskom mulju nalazi znatno veća količina PAH-ova nego u uglju. U uglju uglavnom dominiraju PAH-ovi sa 2, 3 i 5 prstena, dok PAH-ovi u mulju uglavnom imaju 5 prstenova. Upoređivano je nastajanje PAH-ova pri sagorevanju smeše petrohemijskog mulja i uglja u zavisnosti od njihovog odnosa mešanja (Slika 2.8). Sa povećanjem odnosa mešanja petrohemijskog mulja prema uglju emisija ukupnih PAH-ova raste. Efikasnost sagorevanja (odnos oslobođene toplote u procesu sagorevanja i toplote koja bi bila oslobođena u idealnim uslovima [50]) se smanjuje od 97,84% do 92,82%, a takođe se povećava količina ugljen monoksida od 85 do 98 mg/m³ pri povećanju udela petrohemijskog mulja u smeši od 10 do 40%, zbog njegove visoke vlažnosti, pa se više PAH-ova generiše usled nepotpunog sagorevanja. Temperatura sagorevanja je jedan od značajnih parametara koji utiču na emisiju zagađujućih materija u ložištu sa fluidizovanim slojem.



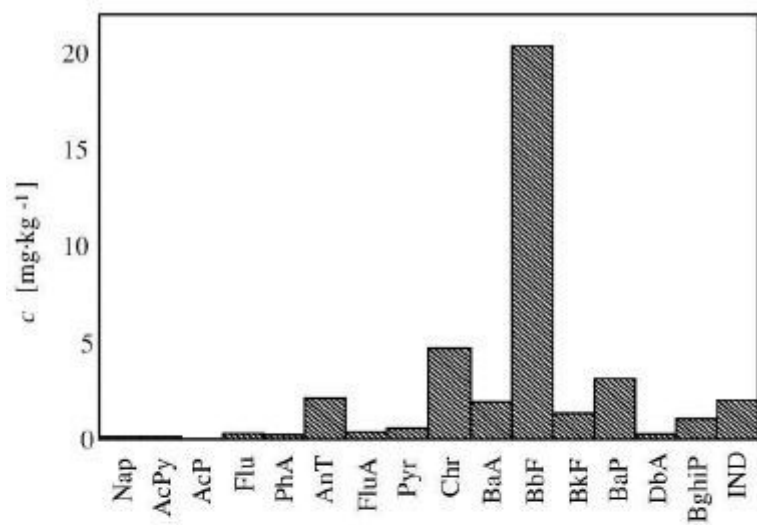
Slika 2.5 Raspedela PAH-ova prema veličini čestica pepela ($\mu\text{g/g}$) [48]

Tokom pirolize koja se dešava na temperaturi sagorevanja veći molekuli se cepaju na manje, i potom ti manji ugljovodonici mogu formirati nove veće molekule. Sa povećanjem temperature sagorevanja postoji veća količina energije koja može da raskida veze u PAH-ovima, pa velika količina molekula niske molekulske mase nastaje zahvaljujući pirolizi. Međutim, reakcije sinteze PAH-ova su endotermne, i više PAH-ova može nastati na višim temperaturama. Metali kao što su gvožđe i bakar koji se nalaze u česticama mogu delovati kao

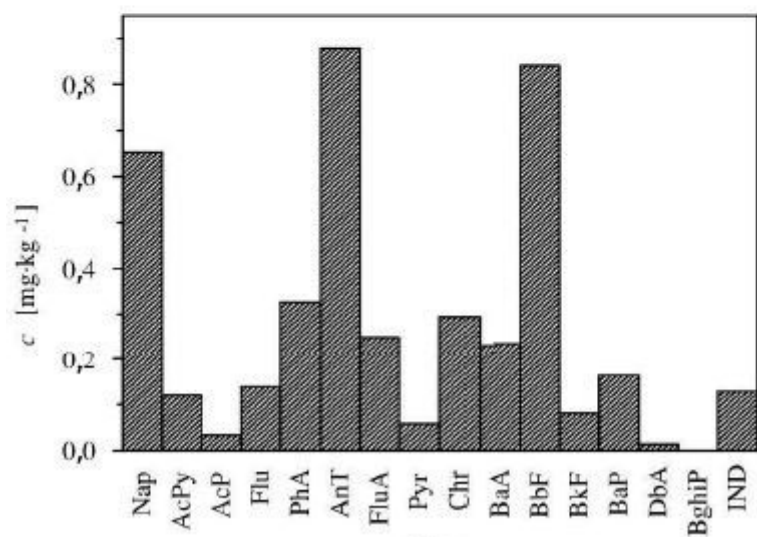
katalizatori za reakcije sinteze. Kada su razmotrili sve faktore koji utiču na emisiju, autori su zaključili da se količina PAH-ova prvo smanjuje, a potom povećava sa povećanjem temperature sagorevanja. Zaključeno je da je preporučena temperatura sagorevanja, za manju emisiju PAH-ova, između 850 i 860 °C [49].



Slika 2.6 Šematski prikaz ložišta sa fluidizovanim slojem [49]

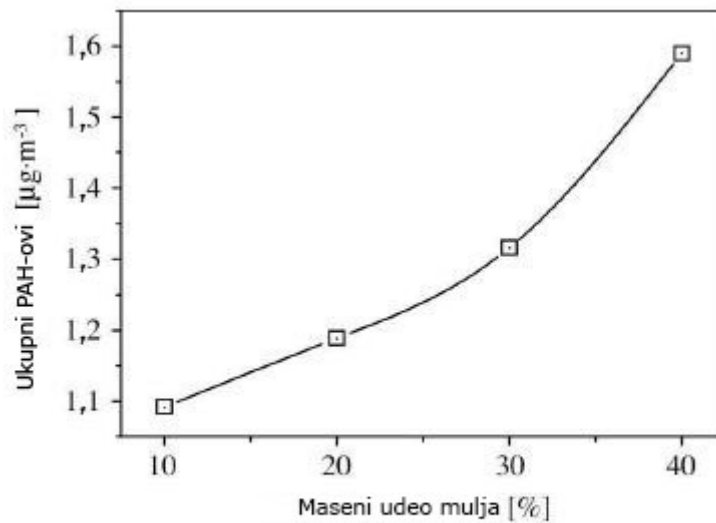


(a) Mulj

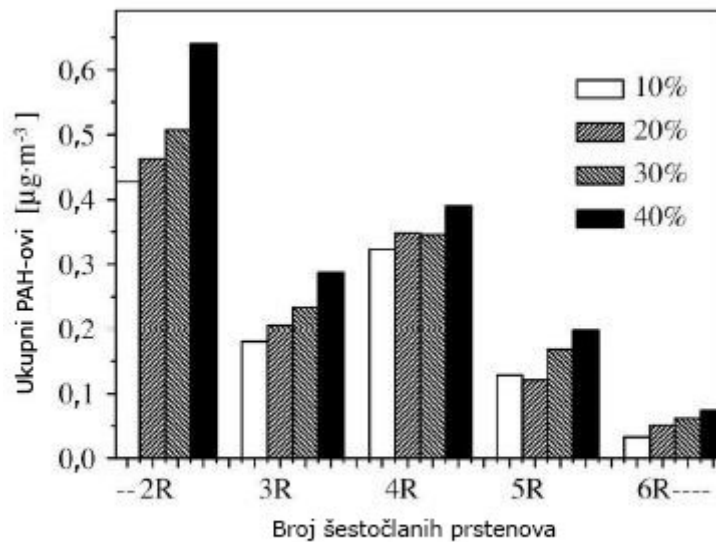


(b) Ugalj

Slika 2.7 Raspodela sadržaja 16 PAH-ova u uglju i petrohemijskom mulju [49]



(a)

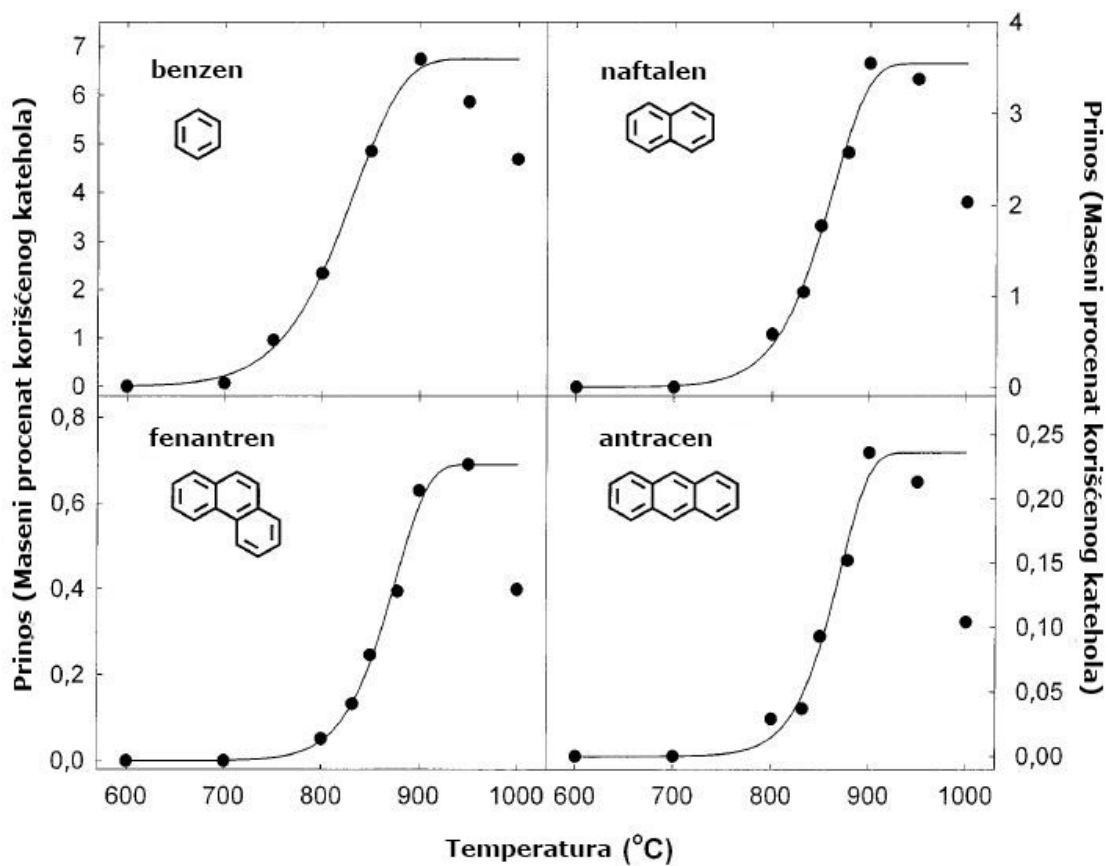


(b)

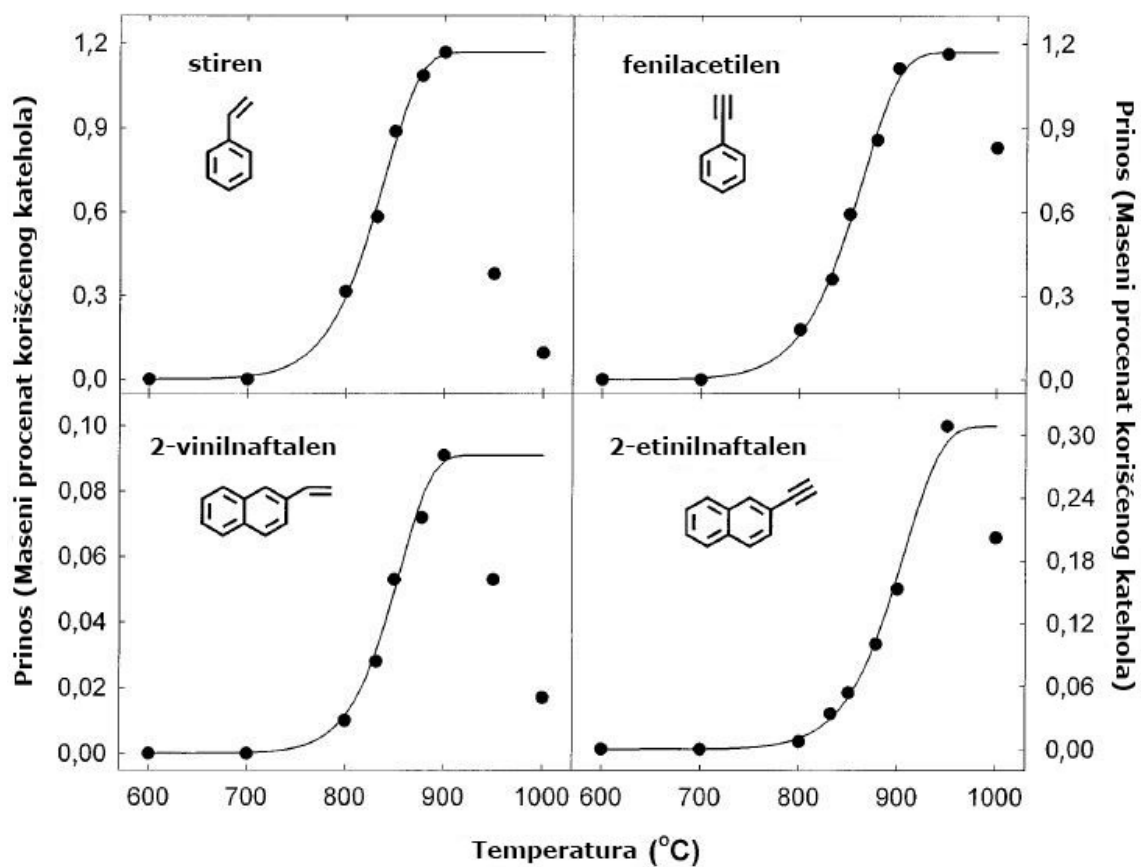
Slika 2.8 Efekat udela petrohemijskog mulja u smeši sa ugljem na emisiju PAH-ova [49]

Proces sagorevanja je praćen i korišćenjem model jedinjenja katehola [51]. Eksperimenti pirolize su izvođeni u reaktorskom sistemu sa tubularnim protokom [51, 52] koji se sastoji iz raspršivača goriva, kvarcnog reaktora, filtera za skupljanje proizvoda i trapa sa rastvaračem. Eksperiment je izvođen ubacivanjem čestica katehola (čistoće >99,5%) u cev od „Pyrex“ stakla, koja je fiksirana u peći sa konstantnom temperaturom koja je podešena na 85 °C radi

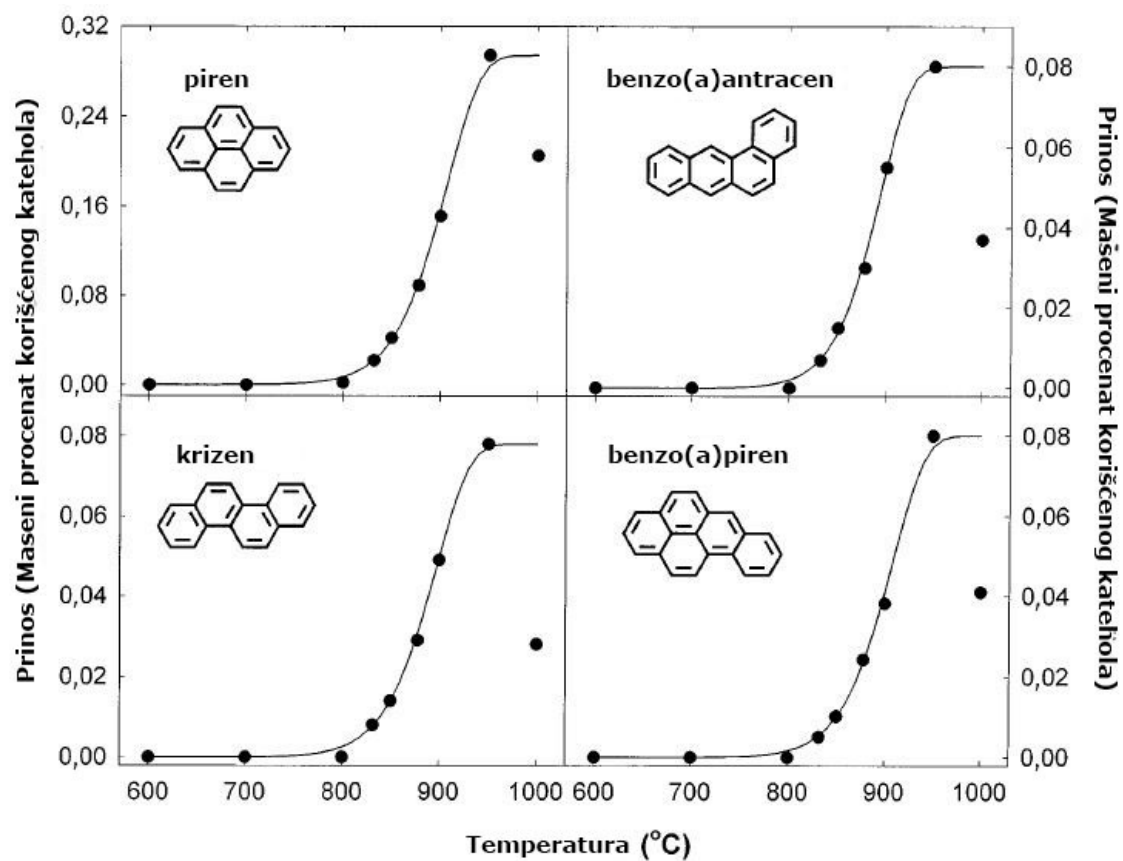
blagog isparavanja katehola. Tok ultra čistog azota je skupljao parnu fazu katehola stvarajući 0,72 mol% ugljenika u gasu kojim se snabdeva reaktor. Temperatura reaktora je bila između 500 i 1000 °C. Analiza proizvoda pirolize je vršena pomoću gasnog hromatografa sa plameno-jonizacionim detektorom i sa masenim detektorom. Analiza PAH-ova je vršena pomoću HPLC sa UV detektorom. Utvrđeno je da se u frakciji aromata nalaze molekuli od jednog do osam kondenzovanih prstenova i mogu se svrstati u nekoliko grupa jedinjenja: bi-arile, aromatična jedinjenja koja sadrže kiseonik, benzenoidne PAH-ove, fluorantenske analoge, PAH-ove sa kondenzovanim ciklopentanskim prstenom, etinil-supstituisana aromatična jedinjenja, poliacetilene, alkilovana aromatična jedinjenja i vinil aromatična jedinjenja. Iznad 700 °C eksperimentalni rezultati, koji su predstavljeni na Slici 2.9 i Slici 2.10 jasno pokazuju brzo povećanje prinosa benzena, naftalena, stirena i fenilacetilena. Brzi nastanak ovih aromatičnih jedinjenja sa jednim i dva prstena na 700 °C podudara se sa brzim razlaganjem katehola između 700 i 800 °C. Slike 2.9, 2.10, 2.11 i 2.12 pokazuju da veći PAH-ovi kao što su piren, benzo(a)antracen, krizen i benzo(a)piren, i ciklopenta-kondenzovani PAH-ovi započinju formiranje iznad 800 °C i dostižu maksimum prinosa na 950 °C.



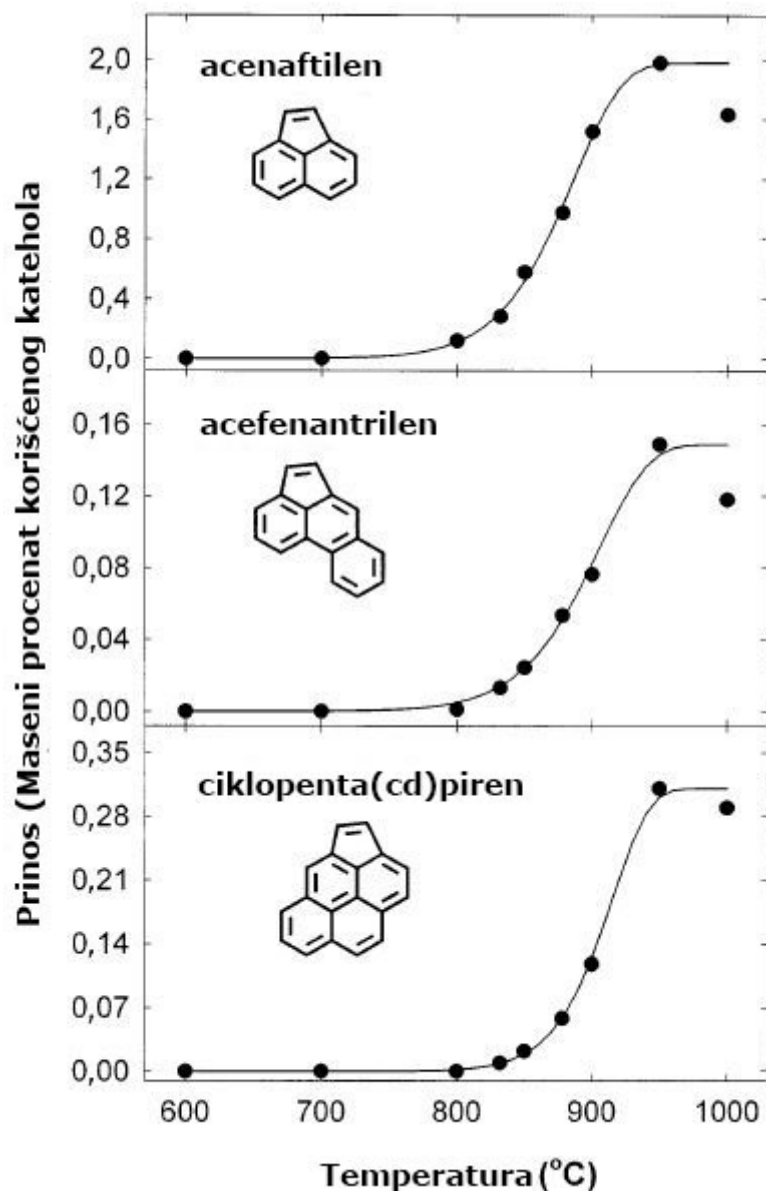
Slika 2.9 Poređenje eksperimentalnog prinosa i temperature (puni krugovi) i modelovani rezultati (kriva) za formiranje benzena i benzenoidnih PAH-ova: naftalena, fenantrena i antracena [51]



Slika 2.10 Poređenje između eksperimentalnog prinosa i temperature (puni krugovi) i modelovani rezultati (kriva) za formiranje vinil- i etinil-supstituissanih aromatičnih jedinjenja: stirena, fenilacetilena, 2-vinilnaftalena i 2-etinilnaftalena [51]



Slika 2.11 Poređenje između eksperimentalnog prinosa i temperature (puni krugovi) i modelovani rezultati (kriva) za formiranje benzenoidnih PAH-ova: pirena, benzo(a)antracena, krizena i benzo(a)pirena [51]



Slika 2.12 Poređenje između eksperimentalnog prinosa i temperature (puni krugovi) i modelovani rezultati (kriva) za formiranje ciklopenta-kondenzovanih PAH-ova: acenaftilena, acefenantrilena i ciklopenta(c,d)pirena [51]

Raznolikost struktura proizvoda i razlike u prinosima na ispitivanim temperaturama, kao što je to prikazano na Slikama 2.9, 2.10, 2.11 i 2.12 pokazuju da su različiti reakcioni mehanizmi odgovorni za formiranje aromatičnih proizvoda pirolize katehola. Na primer, supstitucija hidroksilne grupe

vodonikovim atomom je najverovatnije odgovorna za formiranje benzena iz katehola na niskim temperaturama [51]. Na višim temperaturama, međutim, dolazi do dekompozicije prstena katehola, za šta je dokaz njegov visok stepen konverzije. Ovaj visok stepen konverzije je povezan sa povećanjem prinosa benzena na temperaturama $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, i ukazuje da su druge reakcije u odnosu na zamenu hidroksila vodonikom odgovorne za formiranje benzena na višim temperaturama. Iako nisu ispitivali prinose za lake ugljovodonike, ali su merili ugljovodonične gasove: metan, etan, etilen, propilen, propadien, acetilen, 1,3-butadien i propin, autori su zaključili da ova jedinjenja mogu doprineti rastu količine aromatičnih jedinjenja. Eksperimentalne kao i studije modelovanja sa drugim gorivima sugerišu da rast aromatičnih proizvoda i formiranje PAH-ova može da se desi kroz reakcioni niz sa sukcesivnom eliminacijom vodonika i adicijom acetilena [53, 54]. Eksperimentalni podaci na Slici 2.11 pokazuju da su PAH-ovi sa dva prstena najbrojniji na temperaturama do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok su PAH-ovi sa tri do šest prstenova najbrojniji na temperaturama do $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ [51].

Poređenje količine PAH-ova u dve različite grupe pepela iz termoelektrane koja koristi ugalj uradili su Harrison et al. [55]. Pepeo dobijen sagorevanjem uglja, a koji je prikupljan elektrostatičkim filterom je odlagan, na deponiju, a pepeo koji je prikupljen mokrim Venturijevim skruberom je pumpan do distribucionog rezervoara gde je dodavan kalcijum hidroksid. Smeša je potom prepumpavana u drugi rezervoar gde je voda kontinualno odvajana i odakle je vraćana za korišćenje u Venturijevom skruberu. Preostala smeša je pumpana u lagunu za taloženje. Analizom vode iz lagune otkriveno je da je ekstrahovan veliki broj ugljovodonika sličnih onima opisanim od strane Davidson-a [56] i Berkowitz-a [57]. Veće količine razgranatih ili cikličnih jedinjenja ovi autori su pronašli u uzorcima iz Venturijevog skruberu nego u uzorcima iz elektrostatičkog filtera. Veliki broj ovih jedinjenja je bio terpenskog tipa sa molekulskim masama oko 170. U pepelu iz elektrostatičkog filtera preovlađuju normalni parafini. Njihovo ispitivanje je takođe otkrilo prisustvo aromatičnih ugljovodonika sa jednim ili više kondenzovanih prstenova i njihove delimično hidrogenizovane derivate kao

i fenole i druga oksidovana jedinjenja. Pronađeni su normalni parafini do C₃₀ u uzorcima pepela, a njihova raspodela zavisi od tipa korišćenog uglja, metode sagorevanja, režima grejanja, temperature elektrostatičkog filtera i veličine čestica. Dobijeni rezultati su pokazali da su prisutne niske količine PAH-ova sa dva, tri i četiri prstena, dok nisu bili prisutni PAH-ovi sa pet ili više prstenova u pepelu iz Venturijevog skrubera i u pepelu iz elektrostatičkog filtera. Količine aromatičnih kao i alifatičnih jedinjenja su bile niže u pepelu iz Venturijevog skrubera nego u pepelu iz elektrostatičkog filtera. Pronađena jedinjenja su upoređivana sa listama toksičnih supstanci i zagađivača voda [58, 59]. Supstance koje su iz listi su bile u značajno nižim količinama u ekstraktima u odnosu na granične vrednosti za vode. Većina od 129 prioriternih zagađivača vode koje je navela Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (EPA) nisu pronađeni u ekstraktima [60, 61], a oni koji su pronađeni i koji su od značaja su PAH-ovi i jedinjenja koja sadrže azot. PAH-ovi koji su pronađeni u najvećim količinama u ekstraktima su naftalen i njegovi derivati. Autori su zaključili da pošto su svi PAH-ovi koji su veći od naftalena u manjim količinama u ekstraktima i pošto su manje rastvorni u vodi, količina naftalena u vodi verovatno predstavlja maksimalnu količinu prisutnih PAH-ova. Podaci su ukazivali da ravnotežne količine PAH-ova u ekstraktima iz pepela verovatno ne bi bile opasnost za okolne vode prema tada važećim standardima [55].

Low i Batley su ispitivali dve vrste uglja iz Australije, njihov pepeo i adsorpciju PAH-ova na česticama pepela [62]. Adsorpcija PAH-ova je ispitivana korišćenjem HPLC-a. Prikupljeno je devet uzoraka pepela, od kojih su četiri dobijena sagorevanjem mrkog uglja, a ostatak je proizveden od kamenog uglja. Pepeo dobijen sagorevanjem mrkog uglja prikupljan je ispod elektrostatičkog filtera u termoelektrani. Uzorci pepela dobijenog iz kamenog uglja dobijeni su sagorevanjem u CSIRO pilot postrojenju (CSIRO, Odeljenje za fosilna goriva, Australija), pri čemu je pepeo dobijen u ovom postrojenju uporediv sa pepelom dobijenim u termoelektrani [63]. Ranije je objavljeno [64] da za pepeo adsorpcija zavisi od topološke veličine molekula koji se adsorbuje i od njegovog stepena

grananja. Dva zaključka su proistekla iz prikupljenih eksperimentalnih podataka: adsorpcija se povećava sa povećanjem broja prstenova u jedinjenju koje se adsorbuje, a pepeo dobijen iz mrkog uglja jače adsorbuje od pepela dobijenog iz kamenog uglja. Zavisnost adsorpcije od veličine molekula PAH-ova nije linearna. Za pepeo iz mrkog uglja, povećanje adsorpcije od antracena do krizena je veće nego povećanje adsorpcije od krizena do dibenzo(a,c)antracena. Adsorpcija molekula PAH-ova na čestice pepela dobijenog iz kamenog uglja je linearno zavisna od sadržaja ugljenika u pepelu. Korelacije između adsorpcionih kapaciteta za antracen, krizen i dibenzo(a,c)antracen i rezidualnog organskog ugljenika u pepelu dale su korelacione koeficijente 0,95; 0,97 i 0,81. Time su pokazali da na adsorpciju utiče sadržaj ugljenika, dok fizičke i hemijske osobine pepela ne utiču značajno [62].

Chen et al. su ispitivali emisione faktore za ugljenične čestice, uključujući čađ (BC), organski ugljenik (OC) i PAH-ove prilikom sagorevanja uglja [65]. Emisioni faktori su određeni za pet uzoraka uglja, koji su se razlikovali po starosti od sub-bitumenoznog do antracita. Sagorevani su u obliku briketa u kućnim pećima, jednoj od najčešće korišćenih kombinacija goriva i peći u Kini. Suspendovane čestice su analizirane termalno-optičkom metodom, dok je emisija PAH-ova u obe faze analizirana gasno-masnim hromatografom. Sagorevanje bitumenoznog uglja proizvelo je najveći emisioni faktor suspendovanih materija (12,91 g/kg), BC (0,28 g/kg), OC (7,82 g/kg) i 20 PAH-ova (210 mg/kg), dok su briketi od antracita najčistije od ispitivanih goriva na bazi uglja. Analiza veličine čestica pokazuje da je više od 94 % čestica submikronsko. Zaključeno je da je neophodno povećati udeo antracita kao i poboljšati uslove sagorevanja u domaćinstvima, kako radi efekta na klimatske promene tako i zbog zdravstvenih efekata [65].

2.6 Toksikologija PAH-ova

Kretanje PAH-ova u životnoj sredini zavisi od njihovih osobina, kao što su rastvorljivost u vodi i isparljivost. U atmosferi su prisutni u obliku pare ili na površini malih čvrstih čestica. Oni mogu da prelaze velike razdaljine pre nego što se vrate na Zemlju putem padavina ili taloženja čestica. Neki PAH-ovi isparavaju u atmosferu iz površinskih voda, ali je većina adsorbovana na čvrstim česticama i taloži se na dnu reke ili jezera. U zemljištima, PAH-ovi su jako adsorbovani na česticama. Neki PAH-ovi mogu isparavati iz površinskog sloja zemljišta u vazduh. Pojedini PAH-ovi u zemljištu takođe kontaminiraju podzemne vode. Sadržaj PAH-ova u biljkama i životinjama koje žive na takvom zemljištu ili u vodi može biti mnogo puta veći od sadržaja PAH-ova u zemljištu ili vodi. PAH-ovi se mogu razlagati na proizvode koji duže opstaju reakcijom sa sunčevim svetlom i drugim supstancama u vazduhu, uglavnom u periodu od nekoliko dana. Razlaganje u zemljištu i vodi obično traje od nekoliko nedelja do nekoliko meseci, a pre svega je uzrokovano delovanjem mikroorganizama [18].

U životnoj sredini čovek je najverovatnije izložen parama PAH-ova ili PAH-ovima koji su vezani za prašinu i druge čestice u vazduhu. Izvori uključuju duvanski dim, izduvne gasove, asfaltne puteve, ugalj, ugljeni katran, požare, poljoprivredno spaljivanje, loženje drveta, komunalni i industrijski otpad, spaljivanje opasnog otpada.

U domaćinstvima su PAH-ovi prisutni u duvanskom dimu, dimu nastalom sagorevanjem drveta, žitaricama, brašnu, hlebu, povrću, voću, mesu, prerađenoj hrani, i kontaminiranom mleku. Pripremom mesa ili nekih drugih namirnica na visokim temperaturama, što se dešava u toku pečenja, povećava se količina PAH-ova u hrani [18].

PAH mogu biti štetni po zdravlje pod određenim okolnostima. Nekoliko PAH-ova, uključujući benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, krizen, dibenza(a,h)antracen i

indeno(1,2,3-c,d)piren, izazvali su tumore kod laboratorijskih životinja kada su udahnuili ove supstance iz vazduha, kada su ih jeli, ili kada su imali duge periode dodira sa njima. Studije pokazuju da ljudi izloženi disanjem ili preko kože, duže vreme smešama koje sadrže PAH-ove i druga jedinjenja mogu da obole od raka [18].

Miševi hranjeni velikim količinama benzo(a)pirena tokom trudnoće imali su probleme prilikom reprodukcije, a takođe i njihovi potomci. Potomci miševa hranjenih benzo(a)pirenom su takođe pokazali i druge štetne efekte, kao što su urođeni defekti i smanjena telesna težina [18].

Studije na životinjama su pokazale da PAH-ovi mogu izazvati štetne efekte na koži, telesnim tečnostima i imunom sistemu, nakon što su kratkoročno i dugoročno izložene [18].

2.6.1 Toksikokinetika

Studije ispitivanja radne okoline su dale dokaze da se PAH-ovi uneseni disanjem apsorbuju u ljudskom organizmu. Ispitivanja na životinjama takođe su pokazala da se apsorpcija benzo(a)pirena javlja i preko pluća na šta udisanje čestica nosača i rastvorljivost tih čestica može uticati. Apsorpcija prilikom oralnog unosa raste sa povećanjem lipofilnosti jedinjenja ili u prisustvu ulja u gastrointestinalnom traktu. Apsorpcija PAH-ova preko kože je brza i kod ljudi i kod životinja, ali se stepen apsorpcije razlikuje među ovim jedinjenjima [18].

PAH-ovi su široko rasprostranjeni u tkivima životinja nakon oralnog unosa ili udisanja. Maksimalne količine u tkivima se javljaju ranije nakon primene većih količina PAH-ova. Prenos PAH-ova preko posteljice je ograničen, pa stoga, fetalni nivo PAH-ova nije tako visok kao nivo kod majki.

Metabolizam PAH-ova se javlja u svim tkivima i uključuje nekoliko mogućih puteva. Metabolizam PAH-ova je intenzivno proučavan *in vitro* i *in vivo*. Proizvodi metabolizma uključuju epoksidne međuproizvode, dihidrodiole, fenole, hinone i njihove različite kombinacije. Fenoli, hinoni, i dihidrodiole mogu

biti konjugovani sa glukuronidima i sulfatnim estrima; hinoni takođe formiraju konjugate sa glutationom [18].

2.6.2 Unos disanjem

Unos PAH-ova kod ljudi udisanjem otkrivena je prisustvom mokraćnih metabolita PAH-ova kod radnika izloženih ovim jedinjenjima u postrojenju za proizvodnju aluminijuma [66]. Visoka količina PAH-ova u radnoj okolini nije odgovarala količini apsorbovanih PAH-ova, metabolizovanih i izlučenih u urinu u ovoj studiji. Autori su predložili da PAH-ovi koji su adsorbovani na česticama ne moraju biti bioraspoloživi i da odnos primenjene doze i apsorpcije ne mora biti linearan.

Dvanaest radnika iz fabrike koksa su učestvovali u intenzivnom programu monitoringa kože u kombinaciji sa uzorkovanjem vazduha u zoni disanja i biološkim monitoringom tokom 5 uzastopnih smena od po 8 sati [67]. Ukupna srednja količina pirena u zoni disanja za 12 radnika kretala se od 0,1 do 5,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Srednja vrednost resorpcije pirena kretala se između 0,5 i 32,2 $\mu\text{g}/\text{dan}$. Na osnovu procene unosa pirena preko kože i respiratornim putem, zaključeno je da prosečno 75% od ukupnog iznosa unesenog pirena ulazi u telo kroz kožu. Ukupna količina izlučenog 1-hidroksi-pirena putem mokraće kao rezultat izlaganja PAH-ovima tokom pet uzastopnih radnih smena kretala se između 36 i 239 nmol. Analiza je pokazala da je apsorpcija preko kože dala najvažniji doprinos izlučivanju 1-hidroksi-pirena. Od ukupne doze koja je apsorbovana na oba načina, 13 - 49% se izlučuje kao 1-hidroksi-piren.

Jedanaest zdravih muškaraca pušača i jedanaest muškaraca pušača obolelih od raka pluća u dobi između 30 i 60 godina, sa istorijom pušenja od 15 do 25 cigareta dnevno za više od 10 godina bili su uključeni u studiju [68]. Određivano je urinarno izlučivanje benzo(a)piren-7,8-diola i 3-hidroksibenzo(a)pirena. Oba benzo(a)pirenska metabolita su detektovana u urinu, ali su količine 3-hidroksibenzo(a)pirena bile veoma niske. Prosečna vrednost benzo(a)piren-

7,8-diola u urinu zdravih pušača bila je značajno veća nego u urinu pacijenata obolelih od raka pluća koji su pušači (1,06 mg/kg/dan nasuprot 0,56 mg/kg/dan).

Ispitivanja o inhalacionoj apsorpciji PAH-ova na životinjama su ograničena na izlaganje benzo(a)pirenu. Brza apsorpcija je bila evidentna nakon udisanja niskih i visokih nivoa benzo(a)pirena kod pacova. Izloženost količini od 4,8 mg/m³ (¹⁴C)-benzo(a)pirena inhalacijom kroz nos kod pacova je rezultovala povišenim nivoima radioaktivnosti u tkivima i izlučevinama u roku od 3 sata od izlaganja [69]. Visoki nivoi radioaktivnosti su detektovani u gastrointestinalnom traktu, što može biti usled izlučivanja benzo(a)pirena iz respiratornog trakta. Intratrahealna primena 0,001 mg/kg (³H)-benzo(a)pirena kod pacova takođe je rezultovala brзом apsorpcijom kroz pluća. Radioaktivnost u jetri je dostigla maksimum od 21% od primenjene doze u roku od 10 minuta nakon unošenja [70]. Prisustvo radioaktivnosti u drugim tkivima i žuči ukazivala je na njegovu apsorpciju kod pacova. Slični rezultati su takođe primećeni kod zamoraca i hrčaka nakon intratrahealnog izlaganja benzo(a)pirenu [70, 71].

Na apsorpciju benzo(a)pirena udisanjem može uticati veličina čestica na kojima se benzo(a)piren adsorbuje. Eliminacija benzo(a)pirena iz pluća je proučavana posle intratrahealnog unošenja čistih kristala benzo(a)pirena ili čestica ugljenika u dva opsega veličina (0,5 - 1,0 μm i 15 - 30 μm) presvučenih benzo(a)pirenom [72]. Pedeset posto kristala čistog benzo(a)pirena je izbačeno iz pluća u roku od 1,5 sata i > 95% je izbačeno u roku od 24 sata, dok je samo 50% od benzo(a)pirena adsorbovanog na malim ugljeničnim česticama izbačeno u roku od 36 sati. Eluiranje benzo(a)pirena bilo je čak sporije u slučaju čestica veće veličine (oko 4-5 dana). Ovi rezultati su pokazali da bioraspodivnost benzo(a)pirena zavisi od veličine čestica nosača. Taloženje (³H)-benzo(a)pirena adsorbovanog na česticama galijum-oksida (Ga₂O₃) u plućima iznosilo je 4,9 μg od čega je 3,1% preostalo posle 30 minuta [73]. Kontrolna studija, sprovedena bez Ga₂O₃ čestica u količini od 1 mg/m³, utvrdila je da je 8,2 μg bilo inhalirano, od kojih je 0,9% ostalo u plućima posle 30 minuta. Izlučivanje (³H)-benzo(a)pirena je praćeno

tokom 2 nedelje, pri čemu je skoro sav, na početku, unesen PAH oslobođen izlučevinama, što ukazuje na njegovu potpunu apsorpciju.

2.6.3 Oralni unos

Postoje dokazi koji ukazuju da se benzo(a)piren unesen oralno apsorbuje u organizmu kod ljudi [74, 75]. Nakon unosa hrane koja sadrži veoma nizak nivo benzo(a)pirena, metabolit, 1-hidroksi-piren je detektovan u urinu [74]. Količina benzo(a)pirena u ljudskim izlučevinama je ispitivana kod osam dobrovoljaca koji su progutali meso u kome se nalazilo oko 9 µg benzo(a)pirena [75]. Pokazano je da se benzo(a)piren nije mogao detektovati (<0,1 µg/osobi), što je slično onome što je utvrđeno nakon konzumiranja kontrolnog mesa koje nije sadržavalo benzo(a)piren, što je u ovom slučaju ukazivalo da je većina unetog benzo(a)pirena apsorbovana.

Apsorpcija benzo(a)pirena nakon oralnog unosa kod pacova nije bila kompletna na šta je uticalo prisustvo ulja i masti u gastrointestinalnom traktu. Apsorpcija benzo(a)pirena je procenjena na 40%, sa bioraspoloživostću od 7,8 - 11,5%, kod pacova kojima je dozirano približno 0,0005 mg/kg tokom 90 minuta [76]. Skoro 80% unete doze od 0,0527 mg/kg (¹⁴C)-benzo(a)pirena u ulju kikirikija detektovano je u izlučevinama pacova 48 sati nakon izlaganja; međutim, deo radioaktivnosti možda nikada nije bio apsorbovan, već je prošao u izlučevine u ulju kikirikija [75]. Radioaktivnost nađena u jetri, plućima i nakon davanja niske doze (³H)-benzo(a)pirena pacovima obezbeđuje dokaze o apsorpciji nakon oralnog unosa [77, 78]. Step en apsorpcije nakon oralnog unosa poboljš an je kod pacova kada je benzo(a)piren rastvoren u npr. sojinom ulju [79].

Apsorpcija krizena, dibenzoantracena, i pirena nakon oralnog unosa je bila visoka posle izlaganja pacova visokim dozama [80-82]. Nakon davanja krizena pacovima, 64 - 87% od doze je izlučeno [80]. Povraćaj („recovery“) krizena u izlučevinama pacova je bio 74% četiri dana posle davanja jedne doze od 22 mg/kg krizena u kukuruznom ulju [81]. Kada je primenjena doza

dibenzo(a,h)antracena u hrani (250 mg) ili direktno u želudac pomoću cevi (200 mg), više od 90% doze je izlučeno kod belih pacova [80]. Kao i kod krizena, apsorpcija dibenzo(a,h)antracena nije mogla biti kvantifikovana. Muški pacovi su primili 2 - 15 mg/kg (¹⁴C)-pirena, pri čemu je povraćaj („recovery“) bio 68 - 92% doze u izlučevinama tokom 6 dana od izlaganja [82]. Bioraspoloživost pirena i njegovih metabolita bila je 65 - 84% u periodu od 8 sati nakon primene. Količine fluorantena, pirena i benzo(a)antracena u krvi pacova su ispitane nakon oralnog unosa [83]. Fluoranten, piren ili benzo(a)antracen u Tween 80/izotoničnom slanom rastvoru, su unošeni oralno u pacove u dozi od 20 mg/kg. Nivoi u krvi nakon primene pokazali su da su maksimalne količine ova tri jedinjenja dostignute nakon 1 - 2 h posle ordiniranja. Maksimalna količina fluorantena u krvi (≈ 30 mg/cm³) bila je dva puta veća od količine pirena i pet puta veća nego količina benzo(a)antracena.

2.6.4 Unos preko kože

Primenom 2% sirovog katrana kamenog uglja na kožu ljudi tokom osam sati u dva uzastopna dana dobijen je dokaz o apsorpciji PAH-ova [84]. Fenantren, antracen, piren i fluoranten su detektovani u krvi, ali benzo(a)piren (koji je prisutan u katranu kamenog uglja) nije detektovan. Ova razlika je pripisana razlikama u apsorpciji preko kože. U drugoj studiji, mast ugljenog katrana je naneta na kožu volontera na različitim delovima tela [85]. Nestajanje PAH-ova sa površine kože i izlučivanje urinarnog 1-hidroksi-pirena su poslužili kao parametri za dermalnu apsorpciju. Merenja nestajanja sa površine kože su pokazala niske ali značajne razlike u apsorpciji PAH-ova između anatomskih lokacija. Apsorpcija je bila najveća preko ramena, potom čela, podlaktica i prepona i na kraju preko skočnih zglobova i ruku. *In vitro* studija korišćenjem ljudske kože pokazala je da je procenjeni obim propustljivosti ljudske kože nakon 24 sata 3% od ukupne količine primenjene radioaktivnosti (¹⁴C)-benzo(a)piren (10 µg/cm²). Takođe je pokazano da 23,7±9,7% od primenjenog benzo(a)pirena

prodire u kožu. Ovi rezultati su sugerisali da se metabolisanje benzo(a)pirena i/ili njegovo vezivanje odvija u ljudskoj koži, što ograničava količinu PAH-ova koji su dostupni za prodiranje kroz kožu u sistemsku cirkulaciju [18].

Dvanaest radnika iz fabrike koksa učestvovali su u programu intenzivnog monitoringa kože u kombinaciji sa uzorkovanjem vazduha i biološkim monitoringom tokom 5 uzastopnih smena od po 8 sati [67]. Merenja na jastučićima za izlaganje na šest lokacija na koži (vilica/vrat, ramena, nadlaktica, ručni zglob, prepone, skočni zglob) pokazala je da se srednja ukupna kontaminacija kože 12 radnika kretala između 21 i 166 μg pirena dnevno. Resorpcija pirena kroz kožu se kretala između 4 i 34 μg /dan, što je oko 20% kontaminacije pirenom na koži.

2.6.5 Metabolizam

Lipofilnost PAH-ovima omogućava da lako prodru kroz ćelijske membrane i da, teorijski, ostanu u telu neograničeno. Međutim, metabolizam PAH-ova ih čini više rastvornim u vodi i lakše izlučivim. Metabolizam PAH-ova se javlja u svim tkivima. Metabolički proces uključuje nekoliko mogućih puteva sa različitim stepenima enzimske aktivnosti. Aktivnosti i afiniteti enzima u datom tkivu određuju koji metabolički put će preovladati [18].

Metabolizam PAH-ova je intenzivno proučavan *in vitro* i *in vivo*. Najčešće je korišćena mikrozomalna frakcija jetre pacova. Ćelije i kulture ljudskih i životinjskih tkiva takođe su značajno doprinele rasvetljavanju metaboličke šeme PAH-ova.

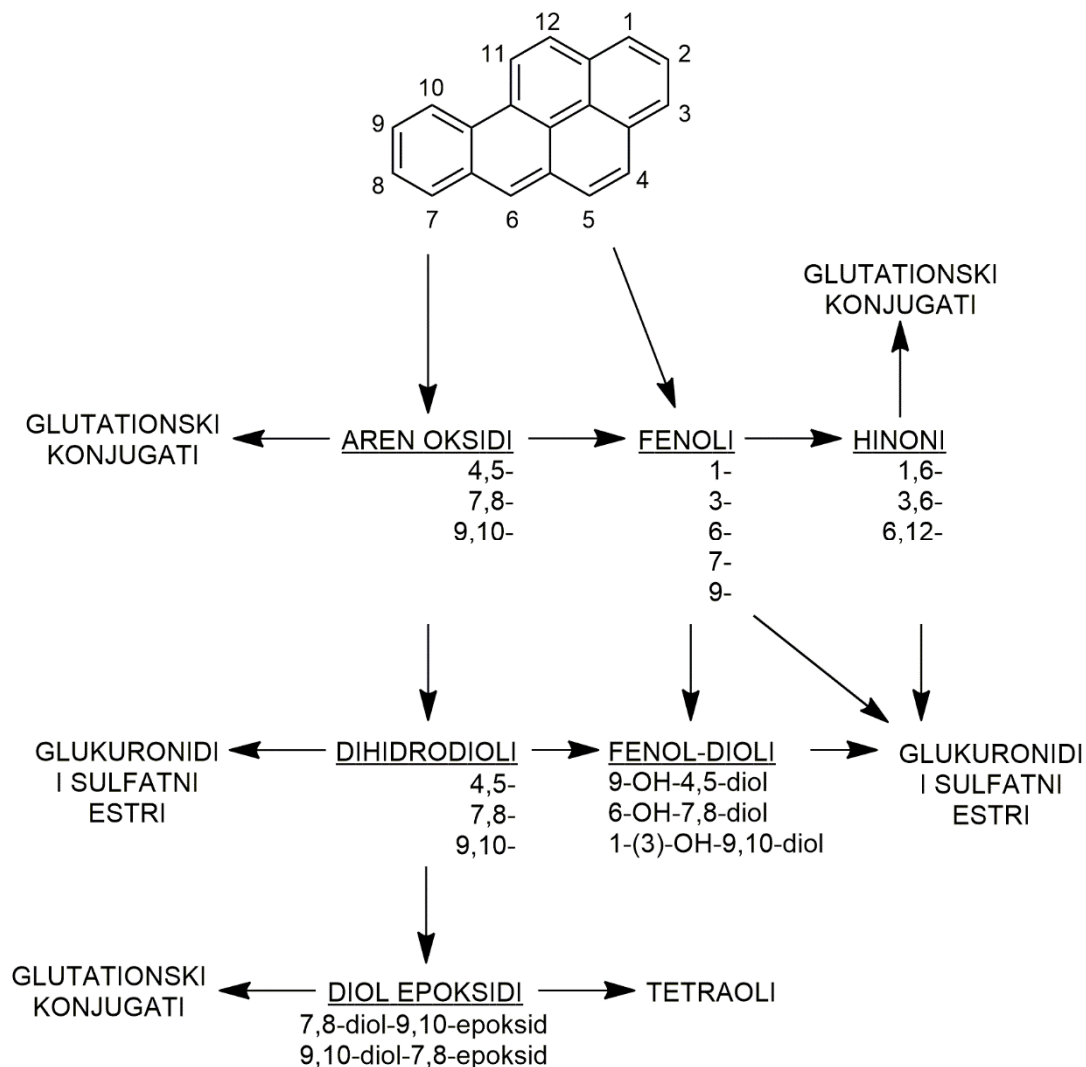
Strukturna sličnost PAH-ova doprinosi sličnostima koje postoje u njihovoj biotransformaciji. Metabolizam benzo(a)pirena je opsežno ispitivan i koristi se kao model za metabolizam PAH-ova. U mnogim preparatima ćelija, i kulturama tkiva metabolički profili su kvalitativno slični. Međutim, postoje razlike u relativnim nivoima i brzinama formiranja specifičnih metabolita između tkiva i preparata ćelija koji se koriste iz različitih životinjskih vrsta i sojeva. Ove razlike

su podložne promeni kao posledica prethodnog tretiranja životinja sa induktorima ili inhibitorima određenih enzima. Poznato je da se metabolizam alternirajućih PAH-ova (kao što su benzo(a)piren, benzo(a)antracen, krizen, i dibenzo(a,h)antracen) razlikuje od nealternirajućih PAH-ova (kao što su benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten i indeno(1,2,3-c,d)piren) [18].

Metabolizam benzo(a)pirena je sumiran na Slici 2.13. Benzo(a)piren se inicijalno metaboliše od strane mikrozomalnog citohrom P-450 na nekoliko aren oksida. Kada su formirani, ovi aren oksidi se mogu spontano preurediti do fenola, podvrgnuti se hidrataciji do odgovarajućih trans-dihidrodiola u reakciji katalizovanoj mikrozomalnom epoksid hidrolazom, ili reagovati kovalentno sa glutationom, bilo spontano ili u reakciji katalizovanoj sa citosolnom glutation-S-transferazom [86]. Fenoli mogu takođe biti formirani od strane P-450 neposrednim ubacivanjem kiseonika, iako nedostaje nedvosmisleni dokaz ovog mehanizma. 6-Hidroksibenzo(a)piren se dalje oksiduje spontano ili metabolički do 1,6-; 3,6- ili 6,12-hinona. Pretpostavljeno je da je ovaj fenol takođe intermedijer u oksidaciji benzo(a)pirena do tri hinona, koja je katalizovana prostaglandin endoperoksid sintetazom [18]. Dokazi postoje za dalji oksidativni metabolizam do dva dodatna fenola. 3-Hidroksibenzopiren se metaboliše do 3,6-hinona i 9-hidroksi-benzo(a)piren se dalje oksiduje do 4,5-oksida, koji se hidratiše do odgovarajućeg 4,5-dihidrodiola (4,5,9-triola). Fenoli, hinoni, i dihidrodioli mogu biti konjugovani sa glukuronidima i sulfatnim estrima; hinoni takođe formiraju glutation konjugate [87].

Pored toga što su konjugovani, dihidrodioli podležu daljem oksidativnom metabolizmu. Citohrom P-450 metaboliže benzo(a)piren-4,5-dihidrodiol u veliki broj nekarakterizovanih metabolita, dok se 9,10-dihidrodiol pretežno metaboliše u svoj 1- i/ili 3-fenol derivat pri čemu se formiraju samo manje količine 9,10-diol-7,8-epoksida. Za razliku od 9,10-diola, benzopiren-7,8-diol se metaboliše u 7,8-dihidrodiol-9,10-epoksid, i formiranje fenol-diola je relativno sporedni metabolički put. Diol epoksidi mogu biti konjugovani sa glutationom

spontano ili reakcijom katalizovanom glutation-S-transferazom. Oni takođe mogu da spontano hidrolizuju do tetraola [88].



Slika 2.13 Šematski prikaz metabolizma benzo(a)pirena [86]

Put kojim PAH-ovi i drugi ksenobiotici ulaze u telo može odrediti njihovu sudbinu i specifičnost ka nekom organu. Na primer, udahnuto jedinjenje može zaobići jetru i stići do perifernih tkiva u količinama višim nego što bi se to dogodilo posle oralnog unosa [18].

Benzo(a)piren je metabolisan *in vitro* od strane ljudskog bronhijalnog epitelnog i plućnog tkiva do 9,10-dihidrodiola, 7,8-dihidrodiola, i malih

količina 4,5-dihidrodiola i 3-hidroksibenzo(a)pirena [18, 89]. Ovi metaboliti su konjugovani sa glutationom i sulfatima, ali nijedan sa glukoronidima. Brzina formiranja dihidrodiola je bila veća u bronhijalnom epitelu nego u plućima [18]. To može da dovede do veće osetljivosti nekih oblasti respiratornog trakta na dejstvo kancerogenih materija. Glavna razlika primećena u ljudskim plućima bila je stvaranje metabolita rastvornog u etilacetatu koji je identifikovan kao sulfatni konjugat iz 3-hidroksibenzo(a)pirena, benzo(a)piren-3-il-hidrogensulfat. Ovaj sulfat je veoma rastvoran u lipidima i stoga ne može lako da se izlučuje u urinu. Benzo(a)piren je takođe detektovan u ćelijskoj kulturi humanog fetusa [90].

Jedna od glavnih osobina PAH-ova je njihovo metaboličko pretvaranje u reaktivne elektrofilne intermedijere, koji se kovalentno mogu vezati za nukleofilna mesta u molekulima DNK, RNK i proteinima [91]. Stvoreni intermedijeri sa DNK, odnosno reaktivni metaboliti, mogu reagovati sa drugim ćelijskim jedinjenjima i uključiti se u proces transkripcije, replikacije DNK i sintezu proteina.

2.6.6 Sistemski efekti

2.6.6.1 Respiratorni efekti

Štetni nekancerogeni respiratorni efekti, uključujući i krvavo povraćanje, probleme s disanjem, bolove u grudima, iritacije grudi i grla, i abnormalnosti u grudima, detektovani X-zracima, su prijavljeni kod ljudi izloženih PAH-ovima i česticama u vazduhu u fabrici gume [92]. Značajan put izlaganja ljudi PAH-ovima je udisanje. *In vitro* studije upotrebom ljudskih ćelija tumora pluća pokazuju da benzo(a)piren uzrokuje citotoksičnost, verovatno zbog formiranja reaktivnog proizvoda kao što je 7,8-diol-9,10-epoksid, metabolit benzo(a)pirena [89]. Tako su humane ćelije pluća u stanju da metabolišu PAH-ove. Ovo ukazuje da bi udisanje PAH-ova moglo da dovede do toksičnosti u ljudskom respiratornom traktu.

2.6.6.2 Kardiovaskularni efekti

PAH-ovi se nalaze u duvanskom dimu, a pušenje je poznati faktor rizika za razvoj ateroskleroze. Ćelijska proliferacija arterijskog glatkog mišica, sinteza kolagena, akumulacija lipida i ćelijska nekroza su uključeni u razvoj aterosklerotičnog plaka. *In vitro* studije sprovedene korišćenjem goveđih, zećijih i ljudskih ćelija glatkih mišica arterija pokazuju da benzo(a)piren utiče na neki od navedenih procesa. Benzo(a)piren nije uticao na proliferaciju ćelija, već su zapažene smanjena sekrecija kolagena i povećanje ćelijske toksičnosti i kod životinjskih i kod ljudskih ćelijskih kultura [93].

Ovi rezultati, sugerišu da PAH-ovi mogu doprineti razvoju ateroskleroze kod ljudi. Ovo je naročito relevantan zdravstveni rizik za one pojedince koji su izloženi visokim nivoima PAH-ova u okruženju i za one koji puše cigarete [18].

2.6.6.3 Gastrointestinalni efekti

Antracen je povezan sa gastrointestinalnom toksičnosti kod ljudi. Ljudi koji su konzumirali laksative koji sadrže antracen (količina antracena nije bila navedena) tokom dužeg vremenskog perioda imaju povećanu verovatnoću (73,4%) dobijanja melanoze debelog creva i rektuma u odnosu na one koji nisu konzumirali laksative koji sadrže antracen (26,6%) [94]. Autori su sugerisali da se melanoza može pripisati korišćenju laksativa koji sadrže antracen.

Pokazano je da PAH-ovi menjaju aktivnost intestinalnih enzima kod životinja nakon oralnog unošenja, što bi moglo dovesti do povećane produkcije reaktivnih intermedijera i oštećenja tkiva. Ustanovljeno je da izloženost PAH-ovima kod ljudi može dovesti do štetnih gastrointestinalnih efekata [18].

2.6.6.4 Hematološki efekti

Neželjeni hematološki efekti su zabeleženi u životinjama nakon izlaganja PAH-ovima. Na primer, primena jedne doze benzo(a)pirena na miševe rezultovala smanjenjem veličine slezine i folikulima sa velikom količinom limfocita. Ove nastale promene su povezane sa smrću [95]. Smrt zbog neželjenih hematoloških efekata (npr. aplastične anemije i pancitopenije koja rezultuje krvavljenjem) je primećena i kod miševa nakon oralnog izlaganja benzo(a)pirenu [96]. Fluoranten i fluoren dat mužjacima i ženkama miševa su izazvali hematološke efekte nakon 13 nedelja, uključujući i smanjenje sadržaja hemoglobina [18]. Pored toga, pokazano je da je benzo(a)piren toksičan za ćelije koštane srži kada se primenjuje direktno [97].

2.7 Starenje, transfer i degradacija PAH-ova

Transfer je proces kojim se PAH-ovi relociraju od izvora do mesta deponovanja bez promene njihove strukture, degradacija je proces u kome se struktura PAH-ova menja u odnosu na njihovu originalnu formu, dok se starenje dešava kada se PAH-ovi uklanjaju iz biodostupnih prostora i lageruju se duži vremenski period [4]. U Tabeli 2.4 prikazano je kretanje i sudbina PAH-ova u životnoj sredini.

Tabela 2.4 Kretanje i sudbina PAH-ova u životnoj sredini [4, 98]

Proces	Posledica	Faktori
Transfer (proces kojim se PAH-ovi relociraju bez promene njihove strukture)		
Isparavanje	Gubitak PAH-ova usled isparavanja iz zemljišta, biljaka ili vodenog ekosistema.	Napon pare, brzina vetra, temperatura.
Apsorpcija	Unos PAH-ova od strane korenja biljaka ili od strane životinja.	Transport kroz ćelijsku membranu, vreme kontakta, vrsta bilja.
Luženje	Translokacija PAH-ova lateralno ili dublje kroz slojeve zemljišta.	Sadržaj vode, makropore, tekstura zemljišta, glina i sadržaj organske materije, intenzitet padavina, navodnjavanje.
Erozija	Kretanje PAH-ova uticajem vode ili vetra.	Padavine, brzina vetra, veličina čestica gline i organske materije sa adsorbovanim PAH-ovima.
Degradacija (proces u kome se struktura PAH-ova menja)		
Biološka	Degradacija PAH-ova mikroorganizmima, biodegradacijom i kometabolizmom.	Faktori životne sredine (pH, vlaga, temperatura, kiseonik), status nutrienata, sadržaj organskih materija, biodostupnost PAH-ova, prisutnost mikroorganizama, molekulska masa PAH-ova.
Hemijska	Promena PAH-ova hemijskim procesima kao što su fotohemijske (UV zračenje) i oksido-redukcione reakcije.	Visok i nizak pH, struktura PAH-ova, intenzitet i trajanje sunčevog svetla, izloženost sunčevom svetlu, i isti faktori kao za mikrobiološku degradaciju.
Starenje (procesi koji relociraju PAH-ove za lagerovanje na duži vremenski period)		
Adsorpcija	Uklanjanje PAH-ova iz biodostupnih prostora kroz interakciju sa zemljištem i sedimentima.	Glina i sadržaj organske materije, tip gline, vlaga.
Difuzija	Difuzija PAH-ova u mikropore zemljišta gde su nedostupni za mikrobiološku degradaciju.	Hidrofobna priroda PAH-ova i mikropora.

Isparavanje je značajan proces transfera PAH-ova u zemljištu i vodi i može se iskazati Henrijevim zakonom.

Henrijev zakon:
$$m = HRT = \frac{C_G}{C_L} RT$$

gde je: m – koeficijent Henrijevog zakona

H – bezdimenzioni koeficijent Henrijevog zakona

R – univerzalna gasna konstanta

T – temperatura u Kelvinima

C_G – količina zagađujuće materije u gasnoj fazi (g/m^3)

C_L – količina zagađujuće materije u tečnoj fazi (g/m^3)

Henrijev zakon je baziran na činjenici da kada dve faze nisu u ravnoteži, formira se gradijent količine i dolazi do fluksa iz jedne faze u drugu [99].

Koeficijent Henrijevog zakona (m) je indikativan za tendenciju hemikalije da isparava. Ukoliko je $m > 3 \cdot 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ tada je hemikalija uslovno govoreći isparljiva, ali ukoliko je $m < 3 \cdot 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ onda isparavanje nije značajno za proces transfera [99]. Zadržavanje PAH-ova u zemljištu zavisi od: fizičko-hemijskih osobina PAH-ova (napona pare, rastvorljivosti, strukture), osobina zemljišta (vlaga, poroznost, sadržaj organske materije i gline), uslova u životnoj sredini (temperatura, vlaga, brzina vetra) [4]. Uopšteno rečeno, PAH-ovi sa nižom molekulskom masom imaju veći napon pare i veću rastvorljivost što im omogućava da lakše isparavaju na sobnoj temperaturi (20°C) nego PAH-ovi veće molekulske mase [100-102].

Osobine zemljišta su takođe značajne pri razmatranju isparljivosti. Pri niskoj vlažnosti zemljišta, difuzija se smanjuje zbog adsorpcije. Adsorpciona mesta koja bi normalno bila zauzeta vodom prihvataju PAH-ove kada zemljište nije zasićeno

[103]. Ukoliko je PAH relativno rastvoran, širiće se sporije u vlažnom zemljištu nego u suvom [103]. Isparljivost PAH-ova iz zemljišta, atmosferskih čestica, vode i vegetacije se povećava sa temperaturom vazduha [104, 105].

Apsorpcija se odnosi na transfer PAH-ova iz kontaminiranog zemljišta na korenje biljaka i unos zemljišta, vode i vegetacije od strane životinja. Faktori koji utiču na apsorpciju su: transport preko ćelijske membrane, vreme kontakta, osetljivost, vrsta biljaka.

Luženje se odnosi na transport vodorastvornih ili koloidnih PAH-ova lateralno ili niže kroz zemljište. Faktori koji su od važnosti kada se razmatra luženje PAH-ova su vlažnost zemljišta, osobine zemljišta (makropore, tekstura, sadržaj gline i organske supstance), padavine, navodnjavanje [106]. Navedene osobine utiču na tok vode u zemljištu i sedimentima koji je obično opisan Darsijevim zakonom.

$$q = -k(\Delta H/\Delta L)$$

gde je:

q - zapremina vode koja protekne po jedinici vremena po površini

k - hidraulična provodljivost zemljišta ili sedimenta

$\Delta H/\Delta L$ - hidraulični gradijent

Erozija zemljišta se odvija pod uticajem klime, topografije i korišćenja zemljišta [107]. Na prenos PAH-ova putem erozije (transport vetrom i vodom) utiču: padavine (količina i intenzitet), brzina vetra, veličina čestica gline i organske supstance sa adsorbovanim PAH-ovima i agregacija zemljišta.

2.8 Degradacija PAH-ova

Brzina degradacije PAH-ova veoma zavisi od molekulske mase i rastvorljivosti PAH-ova [108]. PAH-ovi mogu biti grupisani u različite degradacione grupe u zemljištu i sedimentima u zavisnosti od njihove biodostupnosti. Brion i Pelletier [109] su predložili da se podela izvrši prema smanjenoj dostupnosti na sledeće faze: vodo-ekstraktabilna faza (ili lako razgrađujuća), tranziciona faza (spora molekulska difuzija PAH-ova u mikromesta), i rezidualna faza koja zahteva ekstrakciju sa organskim rastvaračem. Krajnja posledica degradacije je mineralizacija PAH-ova do CO₂, vode, ugljenika i neorganskih supstanci [110]. Nažalost, degradacija PAH-ova može rezultovati u akumulaciji metabolita (uglavnom ketona, hinona, anhidrida dikarboksilnih kiselina i kumarina) koji mogu biti toksičniji i/ili više rastvorni od polaznih jedinjenja [110]. Na primer, degradacija fluorantena proizvodi rastvornije metabolite koji se potencijalno mogu izluživati iz zemljišta [111]. Haeseler et al. su pokazali proširenu, ali nepotpunu, degradaciju PAH-ova u studiji u kojoj su primetili i skok u toksičnosti izluženih supstanci usled akumulacije metabolita koji su više rastvorni [112]. Međutim, nakon završene remedijacije, konačna toksičnost je bila zanemarljiva jer su metaboliti bili manje stabilni i bili su rastvorljiviji od polaznih jedinjenja, čime su bili više izloženi degradaciji [112].

2.9 Biodegradacija

Mikroorganizmi mogu izvršiti degradaciju PAH-ova tokom direktnog mikrobiološkog metabolizma ugljenika ili kometabolizmom dok se hrane nekim drugim supstratom [113]. Biološka degradacija je veoma zavisna od nekoliko abiotičkih faktora zemljišta: prisutnih nutrijenata, pH, prisutnih metala, temperature, vlažnosti, količine soli [99, 101].

Količina prisutnih nutrijenata i oblik nutrijenata (organski, neorganski) je značajan za biodegradaciju. Dodavanje nutrijenata kroz đubrivo može povećati biodegradaciju PAH-ova. pH zemljišta takođe utiče na mikrobiološku aktivnost i može izmeniti sastav mikrobioloških organizama (dominaciju jedne ili druge vrste). Idealni opseg za bakterije je od 6 do 8 [99].

pH zemljišta takođe utiče na mobilnost nutrijenata i metala. Na primer, rastvorljivost fosfora je maksimalna na pH 6,5 i mobilnost metala je minimalna na pH > 6 [114]. Dostupnost metala, koji su toksični za neke mikroorganizme, može značajno da smanji biodegradaciju PAH-ova. pH zemljišta može biti povećana korišćenjem kreča i smanjena dodatnim prisustvom elementarnog sumpora ili jedinjenja koja sadrže sumpor (sumporna kiselina, tečni amonijum polisulfid i aluminijum i gvožđe sulfati) [115].

Idealni opseg temperature zemljišta za biodegradaciju je od 25 do 35 °C [114]. Kao pravilo, sa svakih 10 °C povećanja temperature do 45 °C, mikrobiološka aktivnost i potencijalna biodegradacija PAH-ova se povećava dvostruko [99]. Piljevina, kompost i stajsko đubrivo se mogu koristiti da bi se kontrolisala temperatura zemljišta. Vlažnost zemljišta može takođe biti značajna komponenta za biodegradaciju. Glavna komponenta bakterijskih ćelija je voda koja služi i kao transportni medijum za PAH-ove u zemljištu. Većina mikroba funkcioniše optimalno kada je vlažnost zemljišta 50 do 75% adsorpcionog kapaciteta zemljišta [116].

2.10. Ekstrakcija i analiza PAH-ova

Metode ekstrakcije PAH-ova iz različitih matriksa se mogu podeliti na klasične i moderne metode ekstrakcije. Među klasične se ubrajaju ultrazvučna ekstrakcija, Sokslet ekstrakcija, dok se među moderne metode ubrajaju superkrična tečna ekstrakcija i mikrotalasna ekstrakcija [16, 26, 117-123].

Uobičajena metoda ekstrakcije PAH-ova je Sokslet ekstrakcija. Prilikom ove ekstrakcije, kao rastvarač, koriste se benzen, smeša benzen-metanol, smeša benzen-heksan, metilen hlorid, etar, toluen i smeša toluen-metanol. Ekstrakciju PAH-ova iz pepela dobijenog sagorevanjem uglja, kao i analizu ekstrahovanih PAH-ova uradili su Purushotama et al. [26]. U svom istraživanju poredili su tri metode ekstrakcije i tri rastvarača. Uzorci pepela su pre analize bili spajkovani poznatom količinom četiri PAH-a. Prilikom izvođenja eksperimenata korišćeni su metilen hlorid, toluen i ksilen. Korišćenje metilen hlorida u ekstrakciji sa refluks kondenzatorom je dalo najveći procenat povraćaja („recovery“), dok su toluen i metilen hlorid u ultrazvučnoj ekstrakciji dali najbolju ponovljivost. Sokslet i ultrazvučnu ekstrakciju za ekstrakciju uzoraka zemljišta kontaminiranog katranom radi analize PAH-ova koristili su Chen et al. [118]. Među korišćenim ekstrakcionim metodama nisu primetili značajne razlike. Prilikom eksperimentalnog rada su zaključili da korišćenje gasnog hromatografa sa plameno-jonizacionim detektorom (GC/FID) zadovoljava zahteve rutinske analize PAH-ova uz korišćenje sertifikovanih kalibracionih rastvora. Poređenje ove dve ekstrakcione tehnike za pripremu uzoraka pepela i suspendovanih čestica u ambijentalnom vazduhu izvršili su i Stephens et al. [119]. Ekstrakcionu proceduru su izvodili koristeći metanol, pri čemu su zaključili da se veći povraćaj („recovery“) dobija upotrebom Sokslet ekstrakcije. Suspendovane čestice su koristili kako bi procenili procenat povraćaja („recovery“) za sledeća jedinjenja: antracen, antracen-9,10-dion, benzo(a)antracen i benzo(a)antracen-7,12-dion. Konvencionalne ekstrakcije uzoraka, kao i ekstrakciju vodom primenili su Hageman et al. [122]. Ekstrakcija vodom je izvedena pod subkritičnim uslovima tokom 15 – 60 minuta. Nakon ekstrakcije vodom, ćelija je ohlađena, voda presuta, dok su analiti iz nje ekstrahovani koristeći mikro ekstrakciju na čvrstoj fazi. Utvrđeni procenat povraćaja („recovery“) je iznosio 60 – 140% u poređenju sa konvencionalnom ekstrakcijom.

Vreme ekstrakcije je takođe bitan faktor koji utiče na dobijene količine PAH-ova [124, 125]. Sprovedeno je nekoliko ispitivanja uticaja vremena ekstrakcije u zavisnosti od primenjene tehnike ekstrakcije na količinu PAH-ova u uzorcima uglja [14-16]. Poređene su dve tehnike ekstrakcije: ultrazvučna i Sokslet ekstrakcija, uz korišćenje različitih rastvarača. Utvrđeno je da se maksimum ekstrakcije ultrazvučnom ekstrakcijom dostiže nakon 30 minuta, jer kasnije dolazi do formiranja koloida. Sokslet ekstrakcija je zahtevala duže vreme (24 - 72h), ali je zaključeno i da je efikasnija od ultrazvučne ekstrakcije. Ispitivanjem rastvarača koji se mogu koristiti za ekstrakciju PAH-ova utvrđeno je da je ugljen-disulfid efikasniji u ekstrakciji PAH-ova niže molekulske mase, dok je metilen hlorid efikasniji u ekstrakciji PAH-ova više molekulske mase.

Analiza PAH-ova se može izvesti različitim tehnikama. U prvim analizama PAH-ova korišćena je hromatografija na koloni sa UV detekcijom. U kasnijim radovima analiza PAH-ova je izvođena korišćenjem pakovanih kolona za gasnu hromatografiju [126-129]. Colier et al. [128] su koristili ovu tehniku za ispitivanje sadržaja PAH-ova u izduvnim gasovima dizel motora na različitim podešavanjima snage.

90-tih godina prošlog veka došlo je do značajnije promene u metodama analize. UV/VIS spektrometrija je počela da se koristi kao opšta metoda za analizu organskih materija u česticama iz ambijentalnog vazduha [130]. Fluorescentna spektrometrija je razvijena kako bi se analizirali PAH-ovi [131]. Ova vrsta spektrometrije ima prednosti i mane. Prednost nad UV/VIS spektrometrijom je povećana osetljivost u detekciji PAH-ova (100 - 1000 puta), dok je mana to što postoje smetnje od drugih fluorescentnih jedinjenja [132]. 90-tih godina prošlog veka došlo je i do upotrebe HPLC povezanog sa fluorescentnim detektorom [129, 133], kao i HPLC povezanog sa masenim spektrometrom za analizu PAH-ova. Pored ovih tehnika korišćene su i tečna hromatografija sa elektrohemijском detekcijom [134], superkritična tečna hromatografija [135, 136], infracrvena spektroskopija sa Furijerovom transformacijom [130], kapilarna elektroforeza sa

fluorescentnom detekcijom [131]. U najnovijim studijama koristi se gasno-masena hromatografija za analizu PAH-ova [14, 15, 17, 137, 138].

3. Eksperimentalni deo

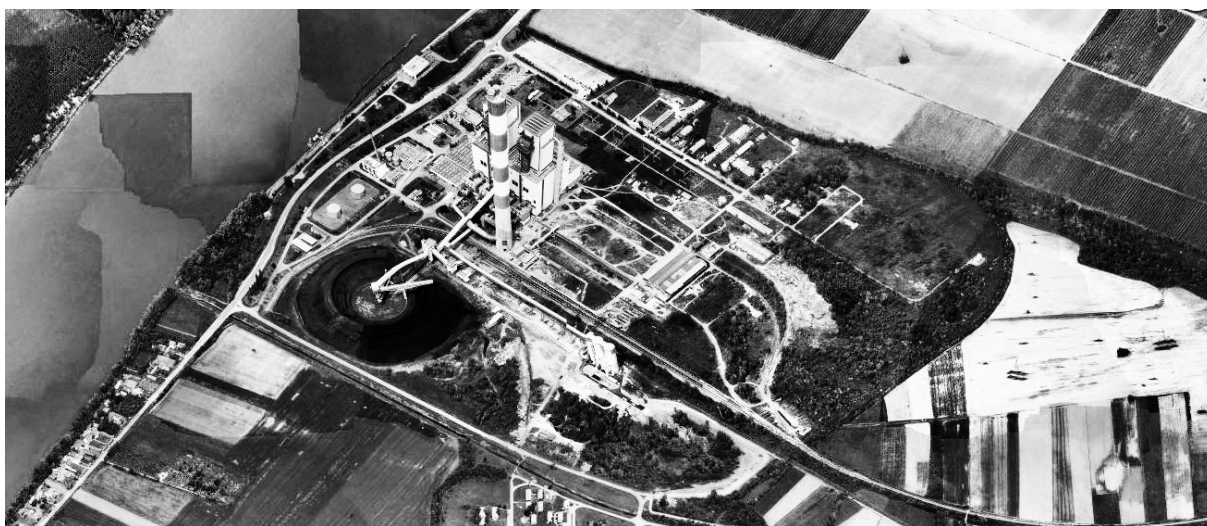
U okviru istraživanja koje obuhvata ovaj doktorski rad vršeno je prikupljanje uzoraka iz procesa rada termoelektrane Nikola Tesla B (TENT B) (Slika 3.1): uglja, pepela, šljake i uzoraka sa deponije pepela (iz aktivne i pasivne kasete) (Slika 3.2). TENT B poseduje dva bloka snage 620 MW i 650 MW. Svaki blok TENT B ima svoj protočni parni kotao sa međupregrevanjem i sa jednim prolazom dimnih gasova. Kotao je toranjske konstrukcije, jednopromajni sa membranskim cevnim zidovima. Ložište kotla je kvadratnog preseka 20x20 m, zapremine 23.000 m³. Na ložištu kotla se nalazi po 8 mlinova, sa svake strane smeštena su po dva mlina kapaciteta 144 t/h, a na parnim mlinovima bloka B1, kapacitet je 158 t/h nakon rekonstrukcije. Za potpalu i podršku vatri instalisano je 16 mazutnih gorionika, svaki kapaciteta 3,2 t/h. Kao osnovno gorivo u kotlu koristi se ugalj – kolubarski lignit. Dovod svežeg vazduha obezbeđuju dva aksijalna ventilatora kapaciteta 452 m³/s i napora 62,5 mbar koji su smešteni u kotlarnici i mogu uzimati vazduh i spolja i iz kotlarnice. Zagrevanje svežeg vazduha se vrši preko parnih zagrejača vazduha i dva rotaciona zagrejača vazduha tipa Ljungštrems. Odvod dimnih gasova vrše dva aksijalna ventilatora kapaciteta 824 m³/s i napora 46,3 mbar smeštena na otvorenom prostoru iza kotlarnice. Pepeo iz dimnih gasova se izdvaja preko dva paralelno postavljena elektrofiltera. Dimni gasovi dalje idu u zajednički dimnjak u kome svaki kotao ima svoju dimnu cev prečnika 8 m. Dimnjak je visine 280 m i najviša je građevina u Srbiji [139].

Kotao je snabdeven sa dve pokretne rešetke za dogorevanje uglja, kapaciteta 2x40 t/h. Iznad njih su postavljene četiri kamere za vizuelno posmatranje dogorevanja uglja na roštu. Šljaka se iz odšljakivača, sistemom trakastih transportera, odvodi do silosa za šljaku. Elektrofilterski pepeo se pneumatskim putem transportuje do silosa za pepeo. U kompleksu silosa se dalje vrši mešanje šljake u mikserima – mešanje letećeg pepela, šljake i vode vršeno je u odnosu 1:10

za vreme uzorkovanja. Takva gusta mešavina se pumpama transportuje na deponiju pepela [139].

TENT B kao gorivo koristi kolubarski lignit. Ugalj je donje toplotne moći od 5000 do 9000 kJ/kg, prosečnog sadržaja vlage 45-53% i pepela 10-23%. Dnevna potrošnja uglja je od 17000 do 21000 tona po svakom bloku [139].

Sveža i međupregrejana para proizvedena u kotlu dovodi se do parnih turbina. Turbine su jednoosovinske, četvorokučišne, kondenzacione mašine i sastoje se od jednoprotocnog kućišta visokog pritiska, jednog dvoprotocnog kućišta srednjeg pritiska i dva dvoprotocna kućišta niskog pritiska. Na turbinama se vrši oduzimanje pare za regenerativno zagrevanje napojne vode i kondenzata u četiri površinska zagrejača niskog pritiska, u napojnom rezervoaru i dva paralelna površinska zagrejača visokog pritiska. Deo pare se koristi za pogon turbine turbonapojne pumpe. Za cirkulaciju kondenzata predviđene su dve dvostepene kondenzatne pumpe - radna i rezervna. Između dva stepena pumpi deo kondenzata se vodi kroz sistem za prečišćavanje kondenzata. Pri temperaturi reke Save od 12 °C postiže se pritisak kondenzacije od 0,042 bara, a nominalna snaga od 620 MW - B2 i 650 MW - B1 [139].



Slika 3.1 Termoelektrana Nikola Tesla B, Obrenovac

3.1. Prikupljanje uzoraka iz procesa rada termoelektrane

Proces dobijanja električne energije u termoelektrani se sastoji iz nekoliko koraka: mlevenja uglja, spaljivanja uglja pri čemu se dobija željena energija i odvajanje sporednih proizvoda: šljake i pepela. Pepeo se sastoji iz kotlovske i filterske pepela. Kotlovski pepeo čine teže čestice pepela koje se skupljaju na dnu kotla, dok filterski pepeo sačinjavaju najsitnije čestice koje se kreću sa otpadnim gasom i koje se od njega odvajaju korišćenjem elektrofiltera.

Prikupljeni su uzorci uglja, šljake i pepela sukcesivno u toku procesa, kako bi se pratio rad termoelektrane u zavisnosti od radnih parametara procesa u termoelektrani. Za vreme prikupljanja uzoraka praćena je i beležena temperatura reaktora. Ugalj je uzorkovan direktno ispod mlina koji melje ugalj dopremljen iz skladišta, a pre nego što ga pokretna traka odnese do peći. Pepeo je uzorkovan kao kotlovski i kao elektrofilterski pepeo. Od uzoraka kotlovske i elektrofilterske pepela su pravljeni kompozitni uzorci sa podjednakom količinom obe vrste pepela. Razlog za pravljenje kompozita je taj da se celokupno proizvedeni pepeo, a ne pojedinačne komponente, nakon procesa sagorevanja odlažu na deponiju pepela koristeći vodu iz reke Save. Uzorci su prikupljeni u staklene tegle napravljene od tamnog stakla i čuvani na temperaturi od 4 °C do pripreme za analizu. Ukupno je prikupljeno 5 serija uzoraka. Oznake uzoraka su prikazane u Tabeli 3.1 sa sadržajem vlage.

3.2. Prikupljanje uzoraka sa deponije pepela

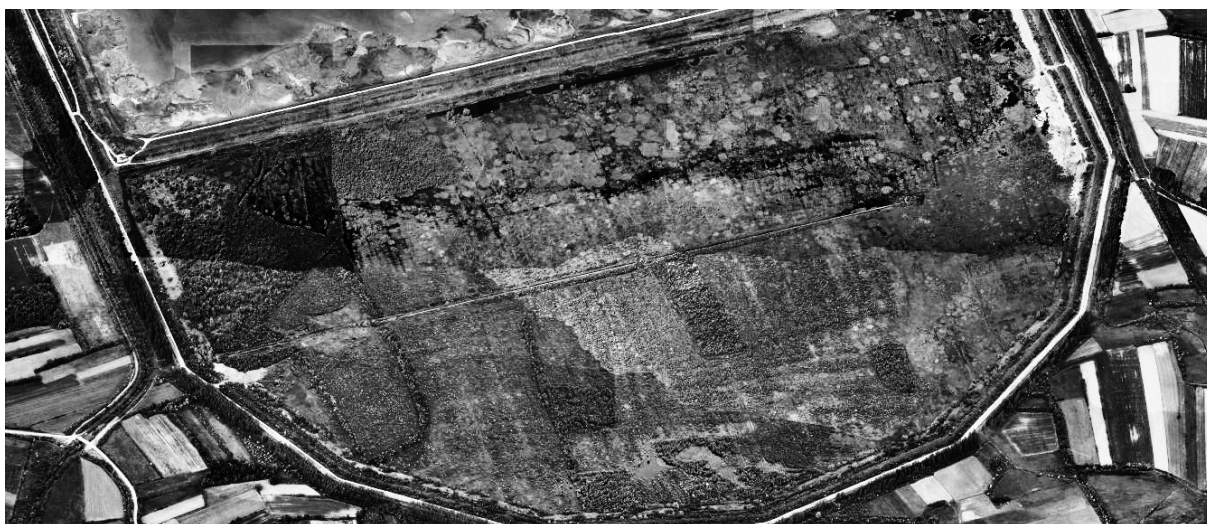
Radi praćenja procesa odlaganja pepela, procesa starenja odloženog pepela i količina policikličnih aromatičnih ugljovodonika uzorci su prikupljeni iz aktivne i pasivne kasete. Usled veličine kasete i drugih ograničavajućih činilaca nije bilo moguće izvršiti uzorkovanje sa cele površine aktivne i pasivne kasete deponije. Kako bi se utvrdila količina policikličnih aromatičnih ugljovodonika uzorkovanje je izvršeno na tačkama koje reprezentuju površinu svake od kasete. Uzorci su

uzeti sa površine i sa dubine 1 m i prikupljeni su, kao i uzorci iz procesa rada termoelektrane, u staklene tegle napravljene od tamnog stakla te čuvani na temperaturi od 4 °C do pripreme za analizu.

a)



b)



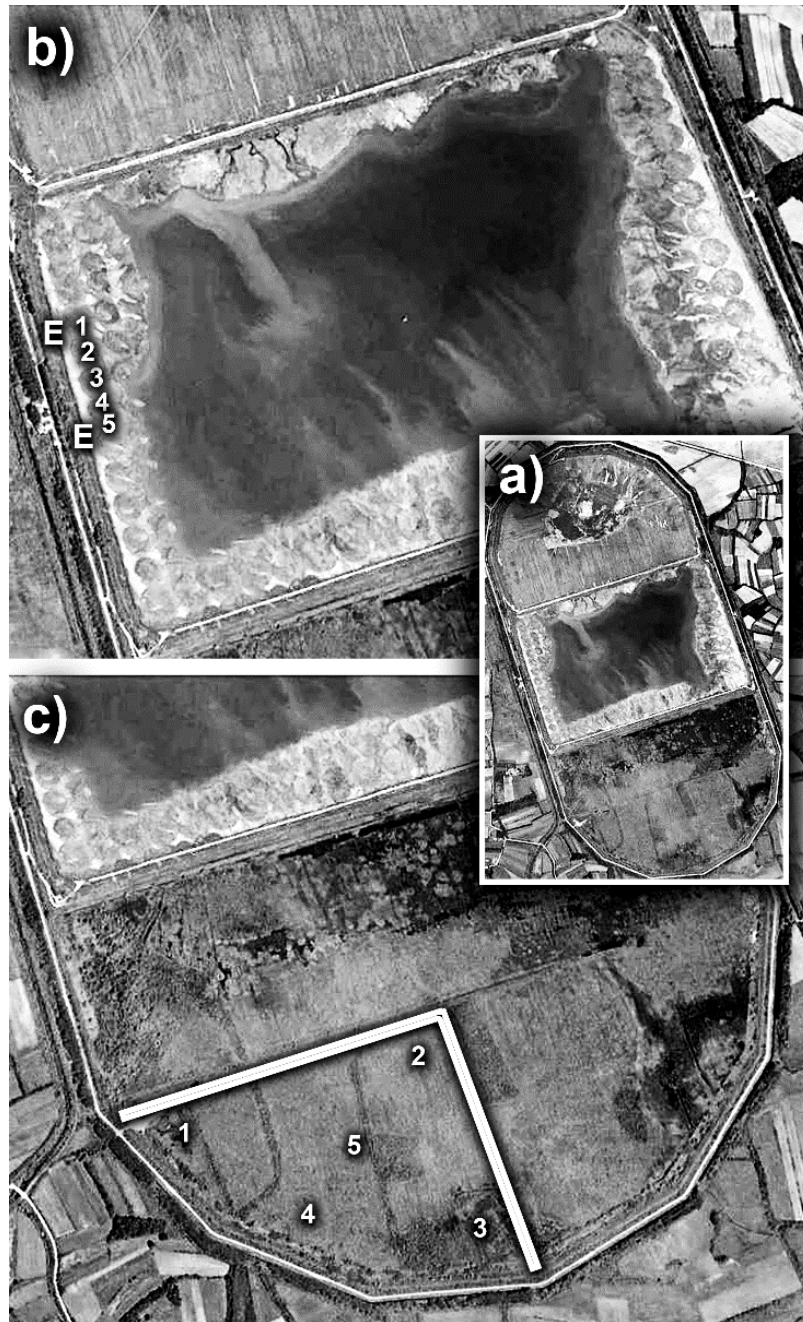
Slika 3.2 a) aktivna kasetna; b) pasivna kasetna

3.2.1. Aktivna kasete

Usled veličine aktivne kasete, kao i činjenice da je deo kasete prekriven vodom iz prskalica, uzorkovanje nije bilo moguće obaviti na celoj njenoj površini, pa je izabran reprezentativni deo aktivne kasete koji može najbolje da predstavi celokupan proces koji se dešava u aktivnoj kaseti. Imajući u vidu da se kasete koja je aktivna puni kroz veći broj cevi koje se nalaze raspoređene po obodu kasete, mesta uzorkovanja su odabrana u odnosu na dve ulazne cevi. Kroz ulazne cevi se konstantno doprema otpadni pepeo i šljaka koji se nalaze u suspenziji sa vodom iz reke Save. Ukupno je odabrano pet tačaka uzorkovanja. Dve tačke uzorkovanja su odabrane neposredno pored otvora ulaznih cevi, dok su ostale tri tačke odabrane tako da budu raspoređene na podjednakoj međusobnoj udaljenosti, a između dve ulazne cevi (Slika 3.3 a). Oznake uzoraka sa dubinom uzorkovanja i sadržajem vlage su prikazane u Tabeli 3.2.

3.2.2. Pasivna kasete

Veličina kasete, kao i njena neprohodnost, su i u ovom slučaju predstavljali ograničavajući faktor. Radi sticanja što boljeg uvida u količine analita – policikličnih aromatičnih ugljovodonika, odabran je jedan kvadrant pasivne kasete na kome je uzorkovanje izvršeno metodom slučajnog rasporeda [140]. Način uzorkovanja je izabran zbog veličine kasete i načina njenog nastanka (Slika 3.3 b). Nastanak pasivne kasete se razlikuje od aktivne kasete u delu kada predmetna kasete prestane da bude aktivno korišćena. Nakon prestanka njenog aktivnog korišćenja nastaje period starenja kasete koji podrazumeva izlaganje isključivo uticajima životne sredine. Oznake uzoraka su prikazane u Tabeli 3.3 sa dubinom uzorkovanja i sadržajem vlage.



E - otvor cevi koja transportuje suspenziju pepela i vode
 1, 2, 3, 4, 5 - tačke uzorkovanja

Slika 3.3 Šematski prikaz mesta uzorkovanja. a) deponija pepela; b) aktivna kasete; c) pasivna kasete

3.3. Oprema

Oprema i instrumenti koji su korišćeni prilikom pripreme i analize ekstrakata su navedeni u sledećoj listi:

- Analitička vaga Kern & Sohn GmbH, ABJ 120-4M
- Tehnička vaga Shimadzu, BL-3200H
- Vakuum uparivač Büchi, R-205
- Ultrazvučno kupatilo Sonic, 4GT
- Sušnica Heraeus, 340
- Gasno-maseni hromatograf Agilent Technologies, 7890A/5975C

3.4. Priprema i analiza uzoraka

3.4.1. Određivanje vlage u uzorcima

U uzorcima je određivan sadržaj vlage uz korišćenje sušnice i analitičke vage. Od svakog uzorka je u vegeglas odmereno 1,0000 g. Vegeglasi su stavljeni u sušnicu prethodno zagrejanu na 105 °C. Uzorci su sušeni tokom 1 h. Nakon toga su vegeglasi preneti u eksikator kako bi se ohladili pre merenja na analitičkoj vagi. Ohlađeni uzorci su mereni i procenat vlage je izračunavan koristeći sledeću formulu:

$$\% \text{ vlage} = \frac{(m_{vu} - m_{su}) \cdot 100}{m_{vu}} [\%]$$

gde je:

m_{vu} - masa vlažnog uzorka (g)

m_{su} - masa osušenog uzorka (g)

Tabela 3.1 Oznake uzoraka uzetih tokom procesa rada termoelektrane

Oznaka	Temperatura u ložištu (°C)	Vlaga (%)
U1 (ugalj)	930,0	48,02
Š1 (šljaka)	930,0	41,14
AS1 (pepeo)	930,0	0,05
U2 (ugalj)	973,5	46,40
Š2 (šljaka)	973,5	40,15
AS2 (pepeo)	973,5	0,07
U3 (ugalj)	981,5	48,63
Š3 (šljaka)	981,5	42,41
AS3 (pepeo)	981,5	0,10
U4 (ugalj)	987,0	47,02
Š4 (šljaka)	987,0	40,22
AS4 (pepeo)	987,0	0,14
U5 (ugalj)	998,0	45,92
Š5 (šljaka)	998,0	43,98
AS5 (pepeo)	998,0	0,15

Tabela 3.2 Oznake uzoraka uzetih iz aktivne kasete

Oznaka	Dubina uzorkovanja	Vlaga (%)
A1	površina	23,80
A2	površina	24,79
A3	površina	25,54
A4	površina	27,81
A5	površina	30,21
AD1	1 m	25,64
AD2	1 m	24,48
AD3	1 m	26,01
AD4	1 m	35,38
AD5	1 m	33,58

Tabela 3.3 Oznake uzoraka uzetih iz pasivne kasete

Oznaka	Dubina uzorkovanja	Vlaga (%)
P1	površina	37,79
P2	površina	33,42
P3	površina	31,28
P4	površina	36,77
P5	površina	33,70
PD1	1 m	40,02
PD2	1 m	43,56
PD3	1 m	46,54
PD4	1 m	30,78
PD5	1 m	36,05

3.4.2. Ekstrakcija uzoraka

3.4.2.1. Ekstrakcija organskim rastvaračem

Ekstrakcija uzoraka je vršena na vlažnom uzorku. 30,0 g uzorka je odmereno u staklenu čašu od 500 ml i, dodato je 60,0 g anhidrovanog natrijum sulfata (p.a., Lachner). U čašu sa odmerenim uzorkom je sipano 100 ml metilen hlorida (HPLC, Carlo Erba). Uzorak je ekstrahovan na ultrazvučnom kupatilu (4GT, Sonic, Niš) tokom 5 minuta. Po završenoj ultrazvučnoj ekstrakciji ekstrakt je dekantovan i filtriran kroz kvantitativni filter papir (plava traka, Munktel) u stakleni balon od 250 ml. Korak ultrazvučne ekstrakcije i filtriranja je ponovljen još dva puta. Sve frakcije su prikupljene u jedan stakleni balon i uparavane su do zapremine od oko 1 ml na vakuum uparivaču (R-205, Büchi). Koncentrovani ekstrakt je analiziran na gasno-masenom hromatografu (Agilent Technologies GC-MSD 7890A/5975C).

3.4.2.2. Ekstrakcija vodenim rastvorima

Prikupljeni uzorci elektrofilterskog pepela su ekstrahovani rastvorima različitih jonskih sila (kako bi se ispitao uticaj jonske sile), rastvorima različite kiselosti (kako bi se ispitao uticaj pH vrednosti) i vodom iz reke Save (kako bi se ispitao uticaj rečne vode) u odnosu tečne i čvrste faze 10:1. Rastvori različitih jonskih sila su napravljeni razblaživanjem 1M rastvora natrijum hlorida (p.a. Carlo Erba). Puferski rastvori korišćeni za ispitivanje uticaja pH vrednosti na ekstrakciju PAH-ova su ftalatni puferi napravljeni od osnovnog rastvora $C_8H_5KO_4$ (Carlo Erba) i NaOH (p.a. Carlo Erba) kako bi se dobile vrednosti pH 4,50 i 5,00, i fosfatni puferi napravljeni od KH_2PO_4 (p.a. Carlo Erba) i NaOH (p.a. Carlo Erba) kako bi se dobile pH vrednosti 6,00, 6,50, 7,00, 7,50 i 8,00. Ekstrakcija je vršena na rotacionoj mućkalici tokom 24 h. Nakon koraka ekstrakcije ekstrakcioni rastvori su procedeni, a tako dobijeni rastvori su ekstrahovani tri puta sa po 60 ml metilen hlorida (HPLC, Carlo Erba). Kombinovani metilen hloridni ekstrakti u staklenom balonu su uparavani do zapremine od oko 1 ml na vakuum uparivaču (R-205, Büchi). Koncentrovani ekstrakt je analiziran na gasno-masenom hromatografu (Agilent Technologies GC-MSD 7890A/5975C).

3.4.3. Analiza uzoraka na gasno-masenom hromatografu

Koristeći gasno-maseni hromatograf Agilent Technologies GC-MSD 7890A/5975C u ekstrahovanim uzorcima su određivani policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) odabrani prema listi 16 prioriternih PAH-ova Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (EPA): naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluorenten, piren, krizen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3-c,d)piren i benzo(g,h,i)perilen.

Kapilarna kolona, korišćena u gasno-masenom hromatografu, je Agilent Technologies DB-5 MS, dužine 30 m, unutrašnjeg prečnika 0,25 mm, debljine

stacionarne faze 0,25 μm . Temperatura injektora je bila 300 °C, temperaturni program peći je bio 50 °C, 2 min., 30 °C/min do 200 °C, 15 °C/min do 312 °C. Temperatura transfer linije je bila 300 °C, temperatura jonskog izvora je bila 300 °C, dok je temperatura kvadrupola bila 180 °C.

Kalibracija instrumenta je urađena korišćenjem standardnih kalibracionih rastvora, napravljenih od sertifikovanog rastvora PAH mix, AccuStandard, USA, Z-014G-R koncentracije 1000 ppm. Radi kontrole kvaliteta koja obuhvata pripremu i analizu uzoraka korišćen je surogat standard i interni standard. Kao surogat standard korišćena su jedinjenja nitrobenzen- d_5 , 2-fluorobifenil i p-terfenil- d_{14} (AccuStandard, USA, CLP-BNS). Kao interni standard korišćena su jedinjenja 1,4-dihlorbenzen- d_4 , naftalen- d_8 , acenaften- d_{10} , fenantren- d_{10} , krizen- d_{12} i perilen- d_{12} (AccuStandard, USA, Z-014J). Pripremljeni ekstrakti su ubrizgavani u količini od 1 μl .

4. Rezultati i diskusija

4.1. Uticaj temperature na formiranje PAH-ova

Prosečne količine PAH-ova dobijene analizom uzoraka pepela proizvedenog na različitim temperaturama prikazane su u Tabeli 4.1, dok su prosečne količine dobijene analizom šljake proizvedene na različitim temperaturama rada termoelektrane prikazane u Tabeli 4.2. U obe tabele su takođe prikazane i prosečne količine PAH-ova u uzorcima lignita.

Poredeći količine PAH-ova u uzorcima uglja sa količinama u uzorcima pepela i šljake, može se primetiti razlika (Tabela 4.1 i Tabela 4.2). U lignitu koji je sagorevan količina PAH-ova se povećava sa povećanjem broja prstenova u molekulu. Količina naftalena je 5 puta manja nego molekula sa tri šestočlana prstena, približno 28 puta manja nego količina molekula sa četiri prstena i skoro 79 puta manja količina nego molekula sa 5 šestočlanih prstenova (Tabela 4.1) [141]. Iz dobijenih rezultata se može videti da sredina u kojoj je lignit nastao (blaga temperatura i pritisak, nedostatak kiseonika i relativno dug period nastanka) očigledno promovise formiranje većih molekula, onih koji imaju do 5 šestočlanih prstenova. Molekuli sa 6 šestočlanih prstenova, barem oni koji su od značaja za zaštitu životne sredine, nisu bili prisutni u analiziranom uglju. Slična raspodela PAH-ova u uglju je manje ili više ustanovljena ranije. Poznato je da prisustvo PAH-ova sa većim brojem konjugovanih aromatičnih prstenova varira u zavisnosti od tipa uglja, tj. vremena proteklog za formiranje uglja [142, 143] sa prosečnim brojem aromatičnih prstenova u molekulu 3-5 [144]. Stvaranje termodinamički stabilnijih PAH-ova menja njihovu količinu u uglju, kao i njihov odnos tokom vremena [145]. Kako je ranije navedeno, ugalj male starosti, odgovara lignitu korišćenom u termoelektrani TENT-B. Ovakva klasifikacija koja je podržana studijama količine PAH-ova u različitim tipovima uglja objašnjava

nedostatak molekula sa 6 konjugovanih prstenova u uglju koji je korišćen u ovom eksperimentu.

Može se očekivati da sagorevanje lignita, kao proces koji se dešava pod potpuno drugačijim uslovima nego formiranje lignita (kratak proces, na značajno višim temperaturama i pri aerobnim uslovima), izaziva drastične promene molekula PAH-ova. Imajući u vidu da masa proizvoda sagorevanja nisko kvalitetnog lignita u TENT-B predstavlja oko 20% mase sagorelog uglja, maseni balans pokazuje da su količine analiziranih PAH-ova (osim benzo(g,h,i)perilena) manje u proizvodima sagorevanja nego u polaznom lignitu.

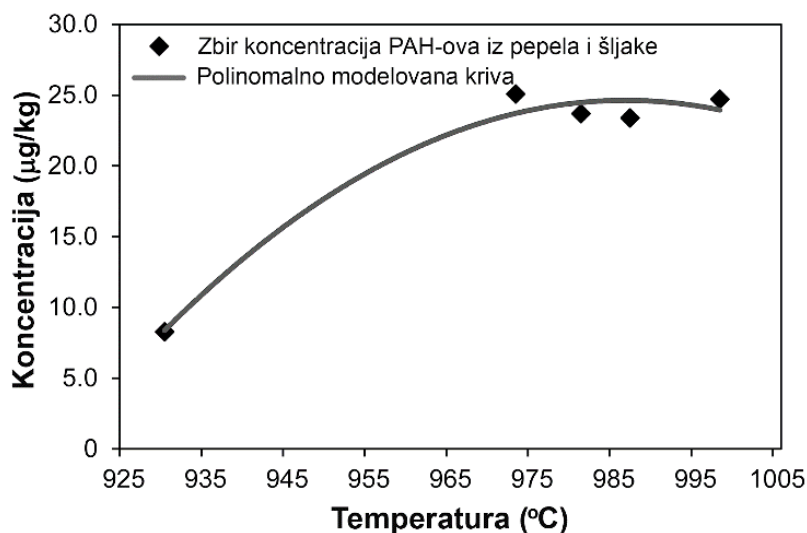
Ovo očigledno znači da, u slučaju 15 od 16 analiziranih PAH-ova, sagorevanje uglja predstavlja proces u kome se veće količine PAH-ova razgrađuju od količina koje se eventualno formiraju. Ukoliko uzmemo kao činjenicu to da pod uslovima koji vladaju u termoelektrani, PAH-ovi iz uglja ne mogu ostati nepromenjeni i samo preći iz uglja u pepeo, onda se može zaključiti da se na različitim temperaturama neki od PAH-ova formiraju tokom procesa sagorevanja. Dok se naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, krizen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen i benzo(g,h,i)perilen formiraju, barem na nekim temperaturama tokom sagorevanja, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno(1,2,3-c,d)piren se nisu uopšte formirali, te stoga ne mogu biti izloženi uslovima koji vladaju u okolini termoelektrane i na taj način ugroziti životnu sredinu. Ukupna količina analiziranih PAH-ova u proizvodima sagorevanja se povećava sa povećanjem temperature do 973,5 °C, a nakon toga postaje konstantna (Slika 4.1).

Tabela 4.1. Srednje vrednosti količine PAH-ova ($\mu\text{g}/\text{kg}$) u lignitu i pepelu

PAH	Količina u uglju ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Količina na odabranim temperaturama sagorevanja ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				
		930,0 °C	973,5 °C	981,5 °C	987,0 °C	998,0 °C
Naftalen	3,47 ± 0,012	2,50 ± 0,010	13,40 ± 0,026	9,90 ± 0,028	7,90 ± 0,021	14,93 ± 0,027
Acenaftilen	2,87 ± 0,009	0,06 ± 0,004	0,28 ± 0,004	0,13 ± 0,005	2,93 ± 0,012	0,20 ± 0,010
Acenaften	6,07 ± 0,019	0,09 ± 0,005	0,32 ± 0,010	1,02 ± 0,012	2,35 ± 0,010	0,41 ± 0,012
Fluoren	1,78 ± 0,008	0,16 ± 0,004	0,18 ± 0,009	0,66 ± 0,010	2,44 ± 0,013	0,21 ± 0,009
Fenantren	7,06 ± 0,023	0,61 ± 0,008	0,35 ± 0,009	0,57 ± 0,011	1,40 ± 0,009	0,35 ± 0,008
Antracen	2,62 ± 0,009	0,03 ± 0,002	0,01 ± 0,002	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fluoranten	23,61 ± 0,031	0,12 ± 0,004	0,06 ± 0,003	0,10 ± 0,006	0,15 ± 0,006	0,11 ± 0,008
Piren	39,08 ± 0,037	0,08 ± 0,004	0,04 ± 0,004	0,35 ± 0,009	0,07 ± 0,005	0,09 ± 0,005
Krizen	16,77 ± 0,024	0,17 ± 0,003	0,04 ± 0,001	0,05 ± 0,001	0,10 ± 0,003	0,09 ± 0,002
Benzo(a)antracen	7,37 ± 0,021	0,01 ± 0,001	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02 ± 0,001
Benzo(b)fluoranten	31,47 ± 0,033	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(k)fluoranten	12,88 ± 0,021	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(a)piren	198,24 ± 0,177	< 0,01	0,09 ± 0,001	0,12 ± 0,006	0,76 ± 0,011	0,12 ± 0,006
Dibenzo(a,h)antracen	5,91 ± 0,018	< 0,01	0,33 ± 0,004	0,02 ± 0,003	0,14 ± 0,005	< 0,01
Indeno(1,2,3-c,d)piren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(g,h,i)perilen	< 0,01	0,28 ± 0,007	0,26 ± 0,008	0,31 ± 0,011	0,33 ± 0,009	0,31 ± 0,010
UKUPNO	359,20 ± 0,032	4,11 ± 0,004	15,35 ± 0,007	13,23 ± 0,009	18,56 ± 0,009	16,84 ± 0,008

Tabela 4.2. Srednje vrednosti količine PAH-ova ($\mu\text{g}/\text{kg}$) u lignitu i šljaci

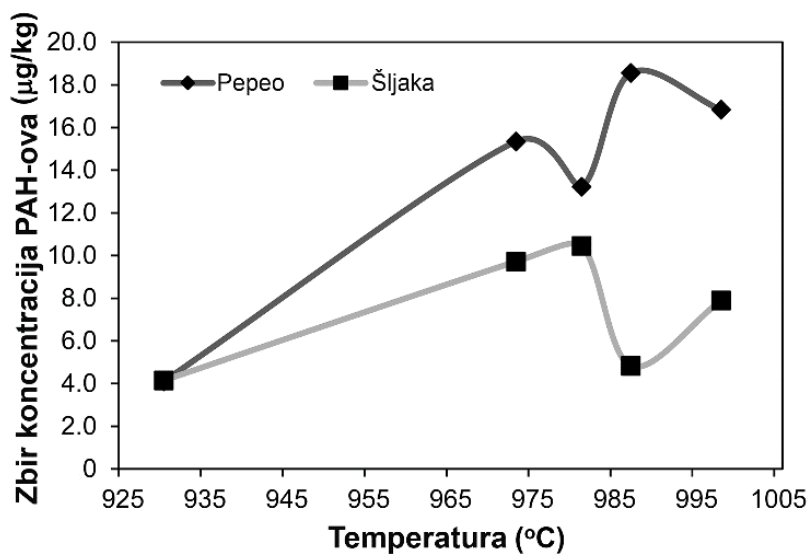
PAH	Količina u uglju ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Količina na odabranim temperaturama sagorevanja ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				
		930,0 °C	973,5 °C	981,5 °C	987,0 °C	998,0 °C
Naftalen	3,47 ± 0,012	3,04 ± 0,014	5,61 ± 0,023	7,12 ± 0,032	2,64 ± 0,020	5,46 ± 0,026
Acenaftilen	2,87 ± 0,009	0,10 ± 0,007	0,16 ± 0,004	0,18 ± 0,013	0,17 ± 0,012	0,19 ± 0,014
Acenaften	6,07 ± 0,019	0,07 ± 0,004	0,36 ± 0,015	0,31 ± 0,011	0,30 ± 0,014	0,18 ± 0,011
Fluoren	1,78 ± 0,008	0,14 ± 0,004	0,37 ± 0,011	0,35 ± 0,017	0,29 ± 0,013	0,48 ± 0,018
Fenantren	7,06 ± 0,023	0,52 ± 0,012	2,27 ± 0,024	1,07 ± 0,013	0,97 ± 0,015	1,07 ± 0,012
Antracen	2,62 ± 0,009	0,05 ± 0,006	0,31 ± 0,008	0,10 ± 0,006	0,09 ± 0,006	0,10 ± 0,005
Fluoranten	23,61 ± 0,031	0,11 ± 0,007	0,24 ± 0,008	0,30 ± 0,015	0,16 ± 0,008	0,13 ± 0,007
Piren	39,08 ± 0,037	0,12 ± 0,005	0,24 ± 0,009	0,53 ± 0,019	0,14 ± 0,009	0,14 ± 0,007
Krizen	16,77 ± 0,024	< 0,01	0,13 ± 0,004	0,21 ± 0,009	0,07 ± 0,004	0,13 ± 0,012
Benzo(a)antracen	7,37 ± 0,021	< 0,01	0,02 ± 0,002	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(b)fluoranten	31,47 ± 0,033	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(k)fluoranten	12,88 ± 0,021	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(a)piren	198,24 ± 0,177	< 0,01	< 0,01	0,26 ± 0,015	< 0,01	< 0,01
Dibenzo(a,h)antracen	5,91 ± 0,018	< 0,01	< 0,01	0,02 ± 0,001	< 0,01	< 0,01
Indeno(1,2,3-c,d)piren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(g,h,i)perilen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
UKUPNO	359,20 ± 0,032	4,15 ± 0,007	9,72 ± 0,011	10,46 ± 0,013	4,83 ± 0,009	7,89 ± 0,012



Slika 4.1 Zbir količina PAH-ova u čvrstim proizvodima sagorevanja

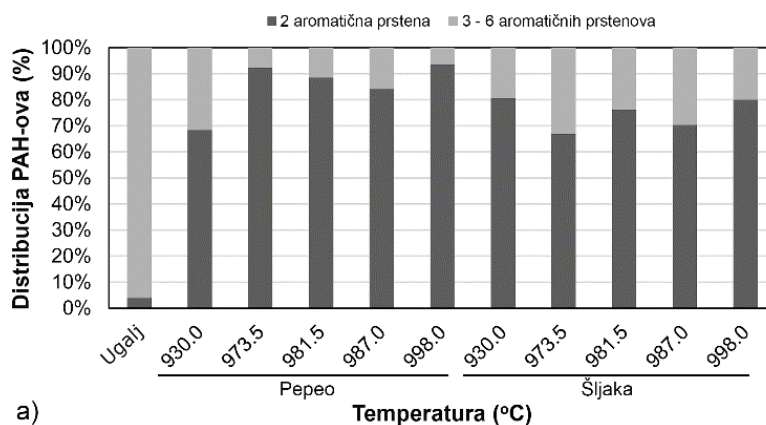
Već je dokazano da je povećana količina ukupnih PAH-ova u čvrstim proizvodima sagorevanja je posledica temperature u reaktoru veće od 850 °C [146], koja je nastavila da se povećava kako se proces sagorevanja odvijao što je dokazano i u ovom radu. Kada se upoređi količina ukupnih PAH-ova u uzorcima pepela (elektrofilterski i kotlovski) i šljake formirane na različitim temperaturama, može se videti da se porast količine PAH-ova dešava u oba seta uzoraka sa porastom temperature od 930 do 973,5 °C (Slika 4.2).

Dalji porast temperature vodi različitom ponašanju PAH-ova u pepelu i šljaci: kada se ukupna količina PAH-ova povećava u pepelu, smanjuje se u šljaci (promena od 981,5 do 987 °C) i obrnuto (promene od 973,5 do 981,5 °C i od 987 do 998 °C). Ovo vodi zaključku da količine PAH-ova rastu zbog njihove sinteze tokom sagorevanja u reaktoru i da je njihova različita raspodela između pepela i šljake posledica njihovog povećanog isparavanja na povišenim temperaturama (Slika 4.2), kao što je to već pomenuto u literaturi [147].

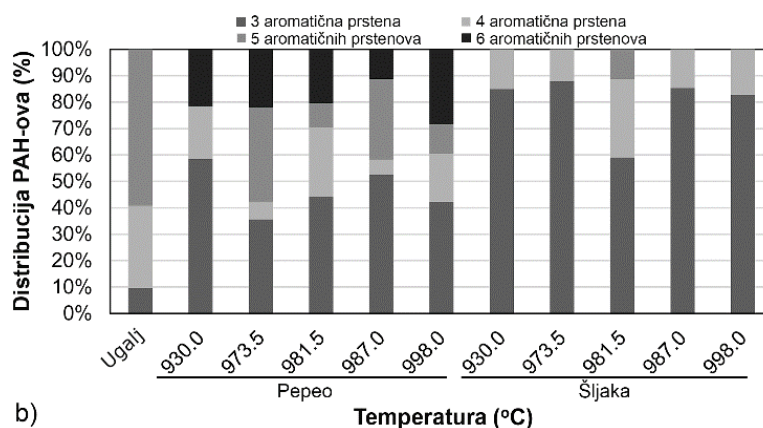


Slika 4.2 Raspodela PAH-ova između pepela i šljake tokom sagorevanja uglja u termoelektrani

Više temperature sagorevanja mogu imati kao efekat povećanje količine PAH-ova u pepelu dobijenom iz uglja i kao efekat smanjenje količine PAH-ova u šljaci. Pepeo se pretežno formira u delu reaktora termoelektrane koji ima znatno višu temperaturu od dela gde se formira šljaka, jer su čestice koje se formiraju na višim temperaturama veoma male, u poređenju sa šljakom. Takođe, PAH-ovi kao organska jedinjenja teže da isparavaju na povišenim temperaturama i da se kreću naviše unutar reaktora, ostavljajući šljaku sa smanjenom količinom PAH-ova. PAH-ovi mogu biti analizirani grupisanjem po broju aromatičnih prstenova. Mogu biti grupisani u nekoliko grupa: 2, 3, 4, 5 i 6 aromatičnih prstenova. Slika 4.3a predstavlja relativni procenat PAH-ova sa dva aromatična prstena (naftalen, acenaftilen, acenaften i fluoren) u poređenju sa sumom PAH-ova sa 3-6 aromatičnih prstenova, dok Slika 4.3b predstavlja relativni odnos u procentima među PAH-ovima sa 3-6 aromatičnih prstenova.



a)



b)

Slika 4.3 Odnos PAH-ova u uglju, pepelu i šljaci na odabranim temperaturama: a) grupisani po 2 i 3 -6 aromatičnih prstenova; b) grupisani po 3, 4, 5, 6 aromatičnih prstenova

Tokom sagorevanja uglja, pretežno se formiraju PAH-ovi sa dva aromatična prstena, ali postoje i neka jedinjenja sa većim brojem prstenova (Slika 4.3). Ovo podrazumeva benzo(g,h,i)perilen koji nije bio prisutan u uglju i koji je, bez sumnje, nastao kao rezultat procesa koji se dešava tokom sagorevanja uglja [19, 24, 148, 149]. Razlika između pepela i šljake je očigledna u formiranju PAH-ova sa šest aromatičnih prstenova. Oni su prisutni u pepelu ali ne u šljaci, što vodi ka zaključku da što su PAH-ovi duže izloženi višim temperaturama dešava se proces interne konverzije pored procesa dekompozicije. Kratko izlaganje povišenim temperaturama PAH-ova u šljaci je takođe razlog povećanog prisustva PAH-ova sa tri aromatična prstena u šljaci u poređenju sa pepelom.

Iako nije potpuno ispitano, može se očekivati da prisustvo neorganskih činilaca u mineralnom delu uglja jednim delom utiče na brže ili sporije formiranje molekula PAH-ova, pri čemu se reaktanti adsorbuju i sinteza odigrava na sorbentu, zbog katalitičke uloge koju mogu imati neki metali ili zbog odigravanja sporedne reakcije sa prekursorima molekula PAH-ova što može sprečiti njihovo dalje formiranje.

Korelacione analize količina PAH-ova koji su ekstrahovani iz sporednih proizvoda sagorevanja uglja međusobno, kao i sa temperaturom sagorevanja (Tabela 4.3 i 4.4), na osnovu korelacionih parametara otkrivaju hipoteze koje mogu biti značajne za razumevanje procesa nastajanja PAH-ova. U obe tabele, količine PAH-ova su korelisane samo ukoliko su najmanje četiri količine iznad limita kvantifikacije za metodu pripreme i instrument koji je korišćen.

Zanimljivo je videti da su, iako nije značajno prema utvrđenom standardu ($p < 0,05$), sve korelacije između količine naftalena i svih ostalih molekula PAH-ova u pepelu negativne (Tabela 4.3), što nam omogućava da zaključimo da degradacija dela naftalena na visokim temperaturama rezultuje fragmentima koji su dalje odgovorni za formiranje ostalih PAH-ova sa većim brojem prstenova ili da se deo naftalenskih molekula nadograđuje pri čemu nastaju drugi, teži molekuli PAH-ova. Ova zavisnost nije potpuno precizna, jer se u isto vreme dešava degradacija molekula PAH-ova do naftalena ili njegovih prekursora, čineći korelaciju i dalje negativnom ali ne značajnom.

Tabela 4.3. Korelacioni koeficijenti između PAH-ova u pepelu ($p \leq 0,05$ obeleženi sivom bojom)

	Nap	Acy	Acp	Flr	Phen	Ant	Fl	Pyr	Chr	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP
Temperatura	0,77	0,39	0,55	0,42	0,17	-	0,00	0,21	-0,74	-	-	-	0,49	-	-	0,55
Nap		-0,15	-0,08	-0,20	-0,44	-	-0,52	-0,01	-0,78	-	-	-	-0,07	-	-	-0,01
Acy			0,93	0,97	0,94	-	0,68	-0,27	0,06	-	-	-	0,99	-	-	0,63
Acp				0,98	0,91	-	0,65	0,11	-0,14	-	-	-	0,96	-	-	0,78
Flr					0,96	-	0,71	-0,04	0,01	-	-	-	0,98	-	-	0,73
Phen						-	0,80	-0,10	0,25	-	-	-	0,92	-	-	0,66
Ant							-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fl								-0,04	0,61	-	-	-	0,67	-	-	0,79
Pyr									-0,34	-	-	-	-0,18	-	-	0,32
Chr										-	-	-	-0,03	-	-	0,05
BaA											-	-	-	-	-	-
BbF												-	-	-	-	-
BkF													-	-	-	-
BaP														-	-	0,70
DahA															-	-
IcdP																-
BghiP																

Tabela 4.4. Korelacioni koeficijenti između PAH-ova u šljaci ($p \leq 0,05$ obeleženi sivom bojom)

	Nap	Acy	Acp	Flr	Phen	Ant	Fl	Pyr	Chr	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP
Temperatura	0,41	0,98	0,70	0,83	0,37	0,42	0,40	0,28	0,70	-	-	-	-	-	-	-
Nap		0,56	0,44	0,64	0,44	-0,54	0,77	0,80	0,92	-	-	-	-	-	-	-
Acy			0,63	0,90	0,35	0,22	0,43	0,37	0,80	-	-	-	-	-	-	-
Acp				0,46	0,75	0,47	0,78	0,51	0,67	-	-	-	-	-	-	-
Flr					0,49	-0,06	0,29	0,20	0,73	-	-	-	-	-	-	-
Phen						0,10	0,52	0,18	0,44	-	-	-	-	-	-	-
Ant							-0,07	-0,28	-0,18	-	-	-	-	-	-	-
Fl								0,92	0,83	-	-	-	-	-	-	-
Pyr									0,82	-	-	-	-	-	-	-
Chr										-	-	-	-	-	-	-
BaA											-	-	-	-	-	-
BbF												-	-	-	-	-
BkF													-	-	-	-
BaP														-	-	-
DahA															-	-
IcdP																-
BghiP																

Kao što se takođe može videti iz Tabele 4.3, postoje značajne pozitivne korelacije među količinama PAH-ova sa dva aromatična prstena acenaftilena, acenaftena ($R=0,93$ i $p=0,025$ za korelaciju sa količinom acenaftilena), i fluorena ($R=0,97$ i $p=0,006$ za korelaciju sa količinom acenaftilena, i $R=0,98$ i $p=0,003$ za korelaciju sa količinom acenaftena); PAH-ova sa tri aromatična prstena, fenantrena ($R=0,94$ i $p=0,017$ za korelaciju sa količinom acenaftilena, $R=0,91$ i $p=0,034$ za korelaciju sa količinom acenaftena, i $R=0,96$ i $p=0,008$ za korelaciju sa količinom fluorena); i PAH-ova sa pet aromatičnih prstenova, benzo(a)pirena ($R=0,99$ i $p=0,001$ za korelaciju sa količinom acenaftilena, $R=0,96$ i $p=0,010$ za korelaciju sa količinom acenaftena, $R=0,98$ i $p=0,003$ za korelaciju sa količinom fluorena, i $R=0,92$ i $p=0,025$ za korelaciju sa količinom fenantrena). Ove značajne korelacije dokazuju da su mehanizmi formiranja ovih pet molekula (acenaftena, acenaftilena, fluorena, fenantrena i benzo(a)pirena) tokom sagorevanja isti i paralelni, ne konkurentni, jer se sve količine povećavaju u isto vreme.

Poznato je iz prethodnih istraživanja da su dva mehanizma dominantna za formiranje velikih molekula PAH-ova na povišenim temperaturama [150]. Prema ovim mehanizmima, molekuli PAH-ova povećavaju njihovu molekulsku masu za 24 (eliminacija/adicija acetilena (HACA)) ili 74 (adicija fenila/ciklizacija (PAC)). Koristeći izračunate korelacije za dobijene eksperimentalne rezultate, može se zaključiti sledeće: PAH koji ima najveću molekulsku masu i značajnu korelaciju je benzo(a)piren. Ovaj molekul može biti sintetizovan iz fenantrena ili antracena (PAC) ili iz benzo(a)antracena ili krizena (HACA). Zbog toga što je količina fenantrena pozitivno korelisana sa količinom benzo(a)pirena, dok antracen i benzo(a)antracen nisu prisutni u pepelu, a krizen ima negativnu korelaciju sa benzo(a)pirenom, iako ne značajnu, on može biti jedan od izvora benzo(a)pirena.

Korelacioni koeficijenti koji su dobijeni korelacijom količina PAH-ova sa temperaturom sagorevanja, kao što je to prikazano u Tabeli 4.4 pokazuju drugačiju prirodu nastajanja molekula PAH-ova u šljaci u poređenju sa pepelom. U slučaju šljake, korelacije temperature sa količinama svih molekula prikazanih

u Tabeli 4.4 su pozitivne, iako ne značajne, pokazujući, u principu, da povećanje temperature pozitivno utiče na formiranje dela ispitivanih PAH-ova. Međutim, činjenica da ne postoji negativna korelacija između količine naftalena i količina drugih PAH-ova (izuzev antracena) i da su količine većih PAH-ova manje u šljaci nego u pepelu jasno ukazuju da se formiranje većih PAH-ova iz postojećeg naftalena koje se dešava u pepelu nije desilo ili se nije desilo istim mehanizmom u šljaci, verovatno zbog kraćeg vremena prisustva šljake na temperaturi sagorevanja. Značajna pozitivna korelacija količina formiranog naftalena i formiranog krizena ($R=0,92$ i $p=0,028$), količina formiranog acenaftilena i fluorena ($R=0,90$ i $p=0,036$), i količina formiranog fluorantena i pirena ($R=0,92$ i $p=0,028$) u šljaci omogućavaju nam da zaključimo da su mehanizmi formiranja ovih parova molekula nezavisni, te stoga njihove količine mogu da rastu u isto vreme.

4.2 Pepeo, uticaj parametara značajnih pri izlaganju uslovima u životnoj sredini

Količina PAH-ova u ekstraktima dobijenim koristeći vodu iz reke Save, ekstraktima dobijenim koristeći rastvore različitih jonskih jačina, i različite kiselosti prikazane su u Tabeli 4.5 i Tabeli 4.6, kao i količine PAH-ova određene analizom filterskog pepela pre procedure ekstrakcije.

Kao što se može videti iz Tabele 4.5 i Tabele 4.6, 10 od 16 analiziranih PAH-ova (acenaften, antracen, krizen, benzo(a)antracen i benzo(g,h,i)perilen) koji su pronađeni u pepelu, kao i benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen i indeno(1,2,3-c,d)piren koji nisu detektovani u pepelu podvrgnutom ekstrakcijama vodenim rastvorima, nisu pronađeni u ekstraktima dobijenim koristeći vodu iz reke Save, niti u ekstraktima dobijenim koristeći rastvore različitih jonskih jačina i različite kiselosti. Imajući ovo u vidu, može se zaključiti da ekstrakcija ovih PAH-ova iz pepela ne predstavlja pretnju za okolno zemljište, površinske i podzemne vode. To znači

da sa stanovišta zaštite životne sredine okoline termoelektrane TENT B, može se smatrati da ovi PAH-ovi predstavljaju zanemarljiv rizik.

Iako su prikupljeni uzorci reprezentativni, već je dokazano da promene u kvalitetu uglja iz kog potiče pepeo [151] ili promene u parametrima sagorevanja [152] mogu uticati na količinu ekstrahovanih teških metala, kao i na druge karakteristike dobijenog pepela. Stoga, je razumno da će promene u kvalitetu polaznog uglja koje mogu nastati tokom dugoročnog rada termoelektrane, kao i varijacije u parametrima sagorevanja mogu promeniti ne samo početnu količinu PAH-ova u pepelu [19, 133], ali možda još značajnije, njihovu adsorpciju na čestice pepela [153], kao i distribuciju čestica pepela po veličini. Poslednje može uticati na pristupačnost PAH-ova ka ekstrakcionom sredstvu (kao i vodi koja se koristi za transport pepela u termoelektrani) te stoga povećati ili smanjiti ekstrahovanu količinu analiziranih molekula.

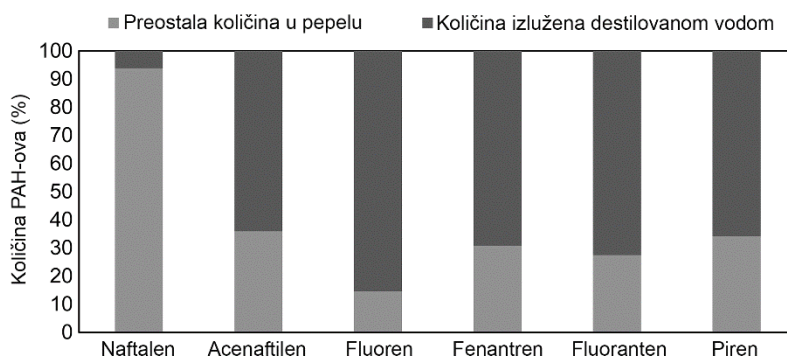
Preostalih 6 analiziranih PAH-ova (naftalen, acenaftilen, fluoren, fenantren, fluoranten i piren) su kvantifikovani u različitim količinama u ekstraktima dobijenim koristeći vodu reke Save, kao i ekstraktima dobijenim koristeći rastvore različitih jonskih jačina (Tabela 4.5) i pH (Tabela 4.6). Kada se uporede količine ovih 6 jedinjenja ekstrahovanih destilovanom vodom sa količinama prisutnim u pepelu, može se videti da su u slučajevima acenaftilena, fluorena, fenantrena, fluorantena i pirena, preko dve trećine ukupne količine prisutne u pepelu ekstrahovane sa ovim, najslabijim mogućim ekstrakcionim sredstvom (Slika 4.4).

Tabela 4.5 Količine analiziranih PAH-ova u elektrofilterskom pepelu, ekstraktu vodom iz reke Save, kao i rastvorima različitih jonskih sila. količine su izražene kao prosečne vrednosti \pm standardna devijacija, u $\mu\text{g}/\text{kg}$ pepela. Detekcioni limit za PAH-ove u ekstraktima, izražen u $\mu\text{g}/\text{kg}$ pepela iznosi $0,003 \mu\text{g}/\text{kg}$.

PAH-ovi	Količina u pepelu	Količina u ekstraktima rečnom vodom	Jonske sile rastvora							
			0	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Naftalen	$8,642 \pm 0,786$	$0,446 \pm 0,062$	$0,532 \pm 0,049$	$0,594 \pm 0,062$	$0,676 \pm 0,035$	$0,620 \pm 0,088$	$0,547 \pm 0,043$	$0,549 \pm 0,032$	$0,538 \pm 0,041$	$0,573 \pm 0,071$
Acenaftilen	$0,153 \pm 0,029$	$0,138 \pm 0,041$	$0,098 \pm 0,007$	$0,108 \pm 0,006$	$0,123 \pm 0,011$	$0,128 \pm 0,009$	$0,134 \pm 0,003$	$0,129 \pm 0,021$	$0,133 \pm 0,008$	$0,131 \pm 0,017$
Acenaften	$0,178 \pm 0,023$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Fluoren	$0,048 \pm 0,011$	$0,034 \pm 0,011$	$0,041 \pm 0,008$	$0,042 \pm 0,004$	$0,038 \pm 0,006$	$0,040 \pm 0,000$	$0,040 \pm 0,003$	$0,037 \pm 0,005$	$0,035 \pm 0,011$	$0,040 \pm 0,007$
Fenantren	$0,292 \pm 0,048$	$0,252 \pm 0,016$	$0,202 \pm 0,026$	$0,242 \pm 0,031$	$0,249 \pm 0,011$	$0,249 \pm 0,018$	$0,257 \pm 0,021$	$0,258 \pm 0,024$	$0,246 \pm 0,014$	$0,252 \pm 0,006$
Antracen	$0,019 \pm 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Fluoranten	$0,051 \pm 0,006$	$0,037 \pm 0,011$	$0,037 \pm 0,006$	$0,036 \pm 0,004$	$0,036 \pm 0,003$	$0,048 \pm 0,009$	$0,044 \pm 0,006$	$0,042 \pm 0,004$	$0,045 \pm 0,003$	$0,044 \pm 0,005$
Piren	$0,255 \pm 0,021$	$0,125 \pm 0,038$	$0,168 \pm 0,022$	$0,156 \pm 0,017$	$0,160 \pm 0,041$	$0,172 \pm 0,009$	$0,168 \pm 0,014$	$0,204 \pm 0,035$	$0,211 \pm 0,022$	$0,209 \pm 0,027$
Krizen	$0,029 \pm 0,004$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(a)antracen	$0,004 \pm 0,002$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(b)fluoranten	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(k)fluoranten	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(a)piren	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Dibenzo(a,h)antracen	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Indeno(1,2,3-c,d)piren	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(g,h,i)perilen	$0,112 \pm 0,009$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$

Tabela 4.6 Količine analiziranih PAH-ova u elektrofilterskom pepelu, ekstraktu vodom iz reke Save, kao i rastvorima različitih pH vrednosti. Količine su izražene kao prosečne vrednosti \pm standardna devijacija, u $\mu\text{g}/\text{kg}$ pepela. Detekcioni limit za PAH-ove u ekstraktima, izražen u $\mu\text{g}/\text{kg}$ pepela iznosi $0,003 \mu\text{g}/\text{kg}$.

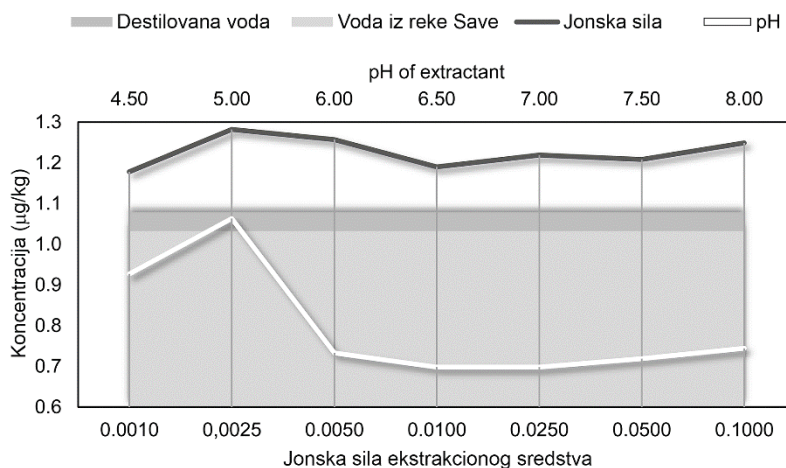
PAH-ovi	Količina u pepelu	Količina u ekstraktima rečnom vodom	pH rastvora						
			4,5	5	6	6,5	7	7,5	8
Naftalen	$8,642 \pm 0,786$	$0,446 \pm 0,062$	$0,408 \pm 0,061$	$0,466 \pm 0,045$	$0,255 \pm 0,023$	$0,319 \pm 0,028$	$0,342 \pm 0,031$	$0,365 \pm 0,022$	$0,390 \pm 0,026$
Acenaftilen	$0,153 \pm 0,029$	$0,138 \pm 0,041$	$0,063 \pm 0,009$	$0,083 \pm 0,006$	$0,055 \pm 0,011$	$0,078 \pm 0,008$	$0,095 \pm 0,012$	$0,097 \pm 0,010$	$0,098 \pm 0,006$
Acenaften	$0,178 \pm 0,023$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Fluoren	$0,048 \pm 0,011$	$0,034 \pm 0,011$	$0,031 \pm 0,007$	$0,033 \pm 0,004$	$0,034 \pm 0,009$	$0,034 \pm 0,003$	$0,032 \pm 0,005$	$0,031 \pm 0,007$	$0,030 \pm 0,001$
Fenantren	$0,292 \pm 0,048$	$0,252 \pm 0,016$	$0,224 \pm 0,024$	$0,252 \pm 0,040$	$0,132 \pm 0,023$	$0,138 \pm 0,019$	$0,136 \pm 0,011$	$0,141 \pm 0,009$	$0,133 \pm 0,013$
Antracen	$0,019 \pm 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Fluoranten	$0,051 \pm 0,006$	$0,037 \pm 0,011$	$0,023 \pm 0,004$	$0,031 \pm 0,001$	$0,017 \pm 0,005$	$0,017 \pm 0,003$	$0,019 \pm 0,000$	$0,015 \pm 0,003$	$0,018 \pm 0,002$
Piren	$0,255 \pm 0,021$	$0,125 \pm 0,038$	$0,178 \pm 0,009$	$0,198 \pm 0,020$	$0,240 \pm 0,024$	$0,112 \pm 0,005$	$0,074 \pm 0,006$	$0,070 \pm 0,011$	$0,075 \pm 0,009$
Krizen	$0,029 \pm 0,004$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(a)antracen	$0,004 \pm 0,002$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(b)fluoranten	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(k)fluoranhen	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(a)piren	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Dibenzo(a,h)antracen	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Indeno(1,2,3-c,d)piren	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$
Benzo(g,h,i)perilen	$0,112 \pm 0,009$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$	$< 0,003$



Slika 4.4 Poređenje količina ekstrahovanih destilovanom vodom i količina preostalih u pepelu za šest PAH-ova

Procentualno poređenje ekstrahovane naspram ukupne količine PAH-ova u pepelu prikazano je na Slici 4.4. Očigledno je glavni deo PAH-ova ekstrahovan sa destilovanom vodom. Naftalen je drugačiji, ne samo po količini u pepelu (u količini koja je veća od zbira svih ostalih PAH-ova) nego i zbog činjenice da je samo manji deo naftalena prisutnog u pepelu ekstrahovan destilovanom vodom (manje od 7%), na šta najverovatnije utiče razlika u mehanizmu sorpcije. Kada se uporede količine PAH-ova ekstrahovanih rastvorima jonskih jačina većih od 0 (Tabela 4.5) i količine ekstrahovane rastvorima različitog pH (Tabela 4.6) sa količinama ekstrahovanim destilovanom vodom (destilovana voda, sa jonskom silom jednakom 0), jasno je da promena jonske sile ili pH rastvora za ekstrakciju nije drastično promenilo količinu ekstrahovanih PAH-ova. U okviru pH vrednosti i jonskih sila prisutnih u životnoj sredini, primenjenih u ovom radu, maksimalna količina ekstrahovanih PAH-ova nije bila više od 50% veća od količina ekstrahovanih destilovanom vodom, čak ni u slučaju primene relativno ekstremnih vrednosti pH i jonske sile koje mogu biti prisutne u životnoj sredini. Ovo pokazuje da je desorpcija PAH-ova vodom glavni mehanizam odgovoran za njihovu ekstrakciju, dok promene u jonskoj sili, prisustvo organskih jedinjenja u vodi reke Save ili promene pH ne mogu dramatično da utiču na količinu ekstrahovanih jedinjenja (Slika 4.5) Razlog za ovo se verovatno nalazi u činjenici da je najveća promena za suvi pepeo (koji nastaje u oksidativnoj, relativno suvoj

atmosfera i na relativno visokim temperaturama) nakon nastanka kada dođe do kontakta sa vodom. Ostale promenljive u samoj vodi (različit pH i jonska sila) imale su manji uticaj od ovog, prvobitnog uticaja.



Slika 4.5 Zbirne izlužene količine PAH-ova u destilovanoj vodi, vodi iz reke Save, vodenim rastvorima sa rastućom jonskom silom i vodenim rastvorima sa rastućom pH vrednosti

Količine svih šest ekstrahovanih prioriternih PAH-ova bile su ispod 1 µg/kg pepela, što znači da su količine u rečnoj vodi koja se koristi za transport pepela manje od 0,1 µg/l (imajući u vidu da se pepeo transportuje u suspenziji 1:10). Stoga, čak i kumulativne količine svih šest PAH-ova ne bi proizvele nivo PAH-ova koji bi mogao da suštinski ugrozi kvalitet površinskih i podzemnih voda u okolini deponije pepela. Ono što bi trebalo naglasiti u vezi eksperimenata ekstrakcije destilovanom vodom, kao i ekstrakcije rastvorima različite jonske sile i pH, jeste da prilikom ekstrakcije dolazi i do rastvaranja drugih jedinjenja, naročito neorganskih. Proces rastvaranja organskih i neorganskih jedinjenja iz pepela može se dešavati u isto vreme i uticati jedno na drugo. Kada se pepeo ekstrahuje destilovanom vodom, ili vodom sa malom jonskom silom, deo jona se desorbuje ili izmenjuje jonskom izmenom sa jonima iz vode kojom se vrši ekstrakcija. Sa druge strane, ekstrakcija rastvorima različitog pH, naročito kiselim rastvorima, može rezultovati rastvaranjem neorganskih frakcija iz

matriksa pepela, što vodi velikim promenama u sastavu neorganskog dela ekstrakta.

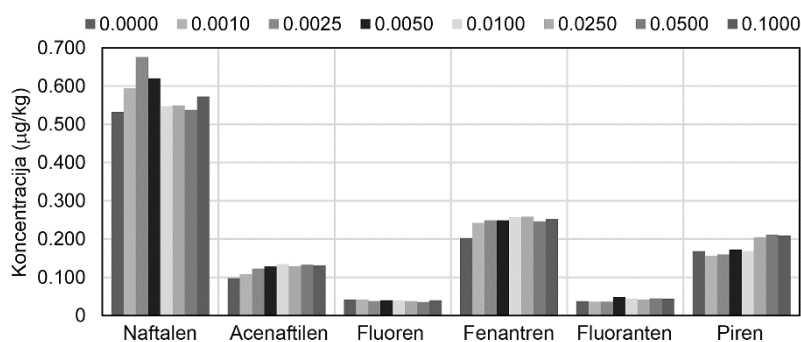
Kada se količine naftalena, acenaftilena, fluorena, fenantrena, fluorantena i pirena koji su ekstrahovani destilovanom vodom uporede sa vrednostima njihovih rastvorljivosti u vodi, može se videti da su u ovim eksperimentima ekstrahovane količine znatno niže od teoretskih maksimalnih vrednosti za rastvorljivost u vodi ovih šest jedinjenja (Tabela 2.1). Ova činjenica, kao i činjenica da neki PAH-ovi koji su nađeni u pepelu nisu bili prisutni u ekstraktima (acenaften, antracen, krizen, benzo(a)antracen i benzo(g,h,i)perilen), ukazuje da konstante rastvorljivosti u vodi očekivano ne predviđaju precizno ekstrakcione osobine PAH-ova u životnoj sredini.

Različiti razlozi za ovo podrazumevaju potencijalnu nepristupačnost PAH-ova u česticama pepela molekulima vode, smanjivanje ekstrahovanih količina jednog PAH-a ekstrakcijom drugog, i činjenicu da mogu biti parcijalno adsorbovani na čestice u pepelu koje nisu sasvim izgorele, te stoga PAH-ovi više teže ka njihovoj nepolarnoj površini nego ka vodi.

Kada se uporede količine analiziranih PAH-ova ekstrahovanih rečnom vodom sa količinama ekstrahovanim destilovanom vodom (Tabela 4.5), može se videti da ponašanje šest ekstrahovanih PAH-ova nije bilo uniformno. U slučaju acenaftilena, fenantrena i pirena, veće količine su ekstrahovane sa vodom iz reke Save nego sa destilovanom vodom; u slučaju naftalena i fluorena količine ekstrahovane sa destilovanom vodom bile su veće nego količine ekstrahovane sa vodom iz reke Save; i konačno količine ekstrahovanog fluorantena sa oba ekstrakciona medijuma su bile slične. Očigledno, organska jedinjenja u vodi reke Save utiču na količinu većine PAH-ova koji su ekstrahovani, bilo povećavanjem njihove količine u ekstraktu (na primer formiranjem kompleksa koji su prisutni u hidrofobnom i/ili micelarnom delu ekstrakta u slučajevima acenaftilena, fenantrena i pirena) ili smanjivanjem njihove količine u tečnoj fazi (smanjivanjem količine micela, formirajući komplekse koji nisu rastvorni, ili prosto međusobnom konkurencijom i na taj način smanjivanjem količine PAH-ova u

ekstraktu, kao u slučaju naftalena i fluorena). Količine dobijene ekstrakcijom koristeći vodu iz reke Save bile su, za svih šest ekstrahovanih analiziranih PAH-ova, manje nego maksimalne količine ekstrahovane rastvorima različitih jonskih sila. Ovo dokazuje da, iako organske supstance prisutne u vodi, mogu uticati na ekstrakciju PAH-ova iz pepela, ovaj uticaj je manje značajan nego uticaj jonske sile.

Povećanje jonske sile ekstrakcionog sredstva, na nivoima koji su korišćeni u ovom radu, koji su u rasponima koji mogu biti u prirodnim vodama, rezultovalo je promenama količina ekstrahovanih i analiziranih PAH-ova (Tabela 4.5). U slučaju naftalena, acenaftilena, fenantrena, fluorantena i pirena, došlo je do povećanja količine sa povećanjem jonske sile (i to pri vrednosti jonske sile od 0,0025 u slučaju naftalena, 0,01 u slučaju acenaftilena, 0,005 u slučaju fenantrena i fluorantena, i 0,05 u slučaju pirena), dok su sa daljim povećanjem jonske sile količine ostale nepromenjene ili je došlo do njihovog smanjenja (Tabela 4.5, Slika 4.6).



Slika 4.6 Uticaj jonske sile ekstrakcionog sredstva na izluživanje PAH-ova

Ovo ponašanje (povećanje u ekstrahovanoj količini, barem u nekom opsegu jonskih sila) se ne može smatrati očekivanim, zbog toga što povećanje jonske sile rezultuje u povećanju količine jona u rastvoru koji ne mogu stimulisati ekstrakciju hidrofobnih molekula PAH-ova. Moguće objašnjenje za povećanu ekstrakciju PAH-ova sa povećanjem jonske sile (do neke vrednosti) može biti da su delovi ekstrahovanih PAH-ova adsorbovani na čestice pepela na mestima na

kojima mogu takođe biti prisutni i vezani joni iz vode (ili joni koji postaju deo tečne faze nakon dodatka vode), tako da će povećanje jonske sile do neke vrednosti (potencijalno različite za svaki PAH) izazvati povećanu ekstrakciju PAH-ova. Kada se PAH-ovi vezani za ova konkurentna mesta desorbuju, dalje povećanje jonske sile neće izazvati dalje povećanje količine ili će izazvati smanjenje količine PAH-ova u ekstraktu. Treba zapaziti i to da promena jonske sile ekstrakcionog sredstva nije uticala na količinu fluorena, ukazujući da je količina ovog PAH-a koja se može ekstrahovati pod uslovima koji važe u životnoj sredini već ekstrahovana samo sa destilovanom vodom, a takođe i da fluoren nije vezan za već opisano potencijalno kompetitivno mesto.

Promena kiselosti uticala je, slično jonskoj sili, na promene količina pet od šest ekstrahovanih PAH-ova (Tabela 4.6). Sa povećanjem pH (povećanje alkalnosti, odnosno smanjenje kiselosti) u većini ispitanih slučajeva, količina ekstrahovanih PAH-ova se povećala. Međutim, treba zapaziti da u slučaju četiri ekstrahovana PAH-a (naftalen, acenaftilen, fenantren i fluoranten), postojale su oštre promene u trendu ekstraktabilnosti između pH 5,0 i 6,0 gde su korišćeni puferi različiti po prirodi, pa se rezultati za ovaj opseg pH ne mogu smatrati potpuno pouzdanim. Očigedno, supstanca koja je korišćena za puferisanje utiče na dobijene rezultate, ali ipak, imajući i to u vidu, može se primetiti da je sa smanjenjem kiselosti došlo do povećanja količine ekstrahovanog naftalena (posmatrajući ceo opseg primenjenih pH vrednosti), acenaftilena (do pH 7,0, dalji porast pH nije značajno povećao količinu ekstrahovanog jedinjenja), fenantrena i fluorantena (do pH 5,0 ekstrahovane količine su se povećavale, dok su dalje ostale praktično iste), i pirena (ekstrahovane količine su se povećavale od pH 4,5 do pH 6,0, zatim su se smanjivale do pH 7,0 i nakon toga su ekstrahovane količine ostale praktično iste do pH 8,0). Slično već primećenom uticaju jonskih sila na ekstrahovane količine fluorena, promena kiselosti ekstrakcionog sredstva nije uticala na količine ovog jedinjenja u ekstraktu. Kao što je već ranije rečeno, povećanje kiselosti ekstrakcionog sredstva rezultuje rastvaranjem dela neorganskog matriksa čestica pepela i na taj način povećava jonsku silu rastvora, preko vrednosti koje su

ispitivane u ovoj studiji. Može se očekivati da relativno visoke vrednosti jonske sile izazvane ovim kiselinskim rastvaranjem, utiču na smanjenje količina ekstrahovanih PAH-ova, kao što je i dokazano u eksperimentu sa promenom jonske sile ekstrakcionog sredstva.

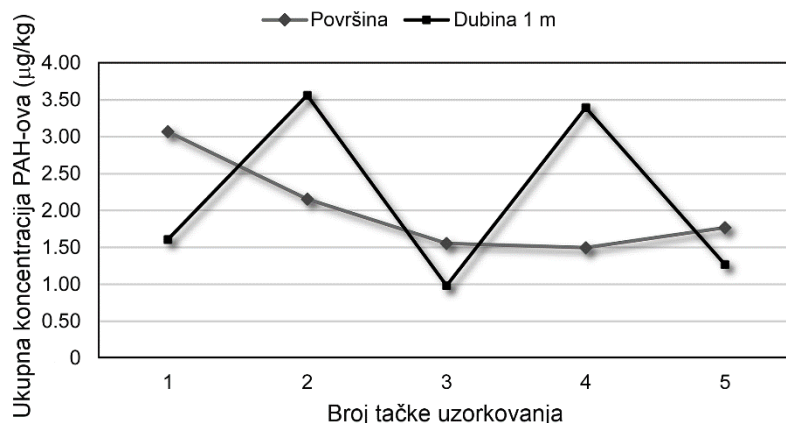
4.3 Uticaj antropogenih i uslova u životnoj sredini na zagađenje PAH-ovima iz pepela

Količine 16 prioriternih PAH-ova u ekstraktima uzoraka (svež pepeo iz uglja, uzorci iz aktivne i pasivne kasete), kao i zbir i srednje vrednosti zbir ovih PAH-ova prikazani su u Tabeli 4.7, dok su ukupne količine PAH-ova iz aktivne i pasivne kasete, određene u uzorcima sa površine i sa 1 m dubine, prikazane u Slici 4.7 i Slici 4.8.

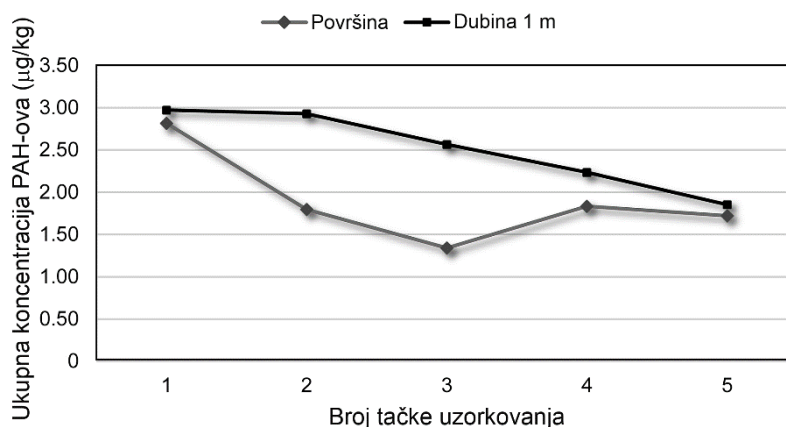
Kao što se može videti u Tabeli 4.7, količine pojedinačnih PAH-ova se razlikuju u uzorcima. Na osnovu prisustva pojedinih PAH-ova, kao i na osnovu njihovog ponašanja tokom transporta do deponije, analizirani PAH-ovi se mogu podeliti u nekoliko grupa (Tabela 4.7): oni koji nisu bili prisutni u pepelu nakon sagorevanja, i kao posledica toga nisu detektovani nakon transporta i odlaganja (benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno(1,2,3-c,d)piren); oni koji su bili prisutni u svežem pepelu, ali koji su se potpuno ekstrahovali tokom transporta (benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen i benzo(g,h,i)perilen); oni koji su bili prisutni u nekim uzorcima svežeg pepela i u pepelu iz aktivne kasete, iako u količinama blizu granice detekcije (antracen i benzo(a)antracen); i oni koji su bili prisutni u svežem pepelu i u pepelu aktivne kasete, gde su se nalazili u smanjenoj količini zbog ekstrakcije tokom transporta ali ipak u merljivim količinama (naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, fluoren, piren i krizen) [154].

Tabela 4.7 Količine PAH-ova u proizvedenom pepelu, uzorcima sa površine i dubine 1 m aktivne i pasivne kasete ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Uzorak	Nap	Acy	Acp	Flr	Phen	Ant	Fl	Pyr	Chr	BaA	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	Zbir	Srednja vrednost zbiriva
Pepeo																		
AS1	2,50	0,06	0,09	0,16	0,61	0,03	0,12	0,08	0,17	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,28	4,11	
AS2	13,40	0,28	0,32	0,18	0,35	0,01	0,06	0,04	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,09	0,33	< 0,01	0,26	15,35	
AS3	9,90	0,13	1,02	0,66	0,57	< 0,01	0,10	0,35	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,12	0,02	< 0,01	0,31	13,23	13,62
AS4	7,90	2,93	2,35	2,44	1,40	< 0,01	0,15	0,07	0,10	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,76	0,14	< 0,01	0,33	18,56	
AS5	14,93	0,20	0,41	0,21	0,35	< 0,01	0,11	0,09	0,09	0,02	< 0,01	< 0,01	0,12	< 0,01	< 0,01	0,31	16,84	
Površina aktivne kasete																		
A1	2,16	0,10	0,06	0,23	0,28	0,03	0,06	0,10	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3,06	
A2	1,24	0,08	0,17	0,15	0,32	0,01	0,09	0,08	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	2,16	
A3	1,05	0,02	0,19	0,07	0,17	< 0,01	0,02	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,56	2,01
A4	1,04	0,04	0,13	0,08	0,16	< 0,01	0,02	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,51	
A5	1,23	0,04	< 0,01	0,08	0,27	< 0,01	0,05	0,06	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,76	
1 m dubine aktivne kasete																		
AD1	0,85	0,05	0,20	0,07	0,22	0,01	0,06	0,06	0,07	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,60	
AD2	2,98	0,03	0,11	0,14	0,21	< 0,01	0,03	0,04	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3,56	
AD3	0,36	0,01	0,20	0,06	0,18	0,02	0,04	0,04	0,08	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,00	2,16
AD4	2,49	0,03	0,12	0,18	0,38	0,02	0,05	0,06	0,06	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3,39	
AD5	0,73	0,08	0,04	0,08	0,24	< 0,01	0,04	0,04	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,27	
Površina pasivne kasete																		
P1	0,95	0,13	< 0,01	0,25	0,65	0,02	0,20	0,08	0,08	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,11	< 0,01	< 0,01	0,34	2,81	
P2	1,05	0,08	0,02	0,06	0,33	0,02	0,12	0,07	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,80	
P3	0,82	0,04	< 0,01	0,04	0,26	0,01	0,06	0,05	0,04	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,33	1,90
P4	1,08	0,07	< 0,01	0,06	0,32	0,03	0,08	0,08	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,08	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,84	
P5	0,86	0,07	0,03	0,10	0,33	0,03	0,11	0,08	0,03	0,02	< 0,01	< 0,01	0,06	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,72	
1 m dubine pasivne kasete																		
PD1	1,80	0,16	< 0,01	0,09	0,66	< 0,01	0,09	0,06	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,10	< 0,01	< 0,01	< 0,01	2,97	
PD2	2,20	0,13	< 0,01	0,06	0,37	0,01	0,07	0,04	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	2,91	
PD3	1,90	0,06	0,03	0,10	0,30	0,01	0,07	0,06	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	2,58	2,51
PD4	1,56	0,02	< 0,01	0,11	0,33	0,02	0,08	0,06	0,03	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	2,23	
PD5	1,05	0,04	< 0,01	0,10	0,37	0,02	0,10	0,09	0,08	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,87	



Slika 4.7 Raspodela ukupne količine PAH-ova u aktivnoj kaseti, na površini i dubini 1 m u pet tačaka uzorkovanja



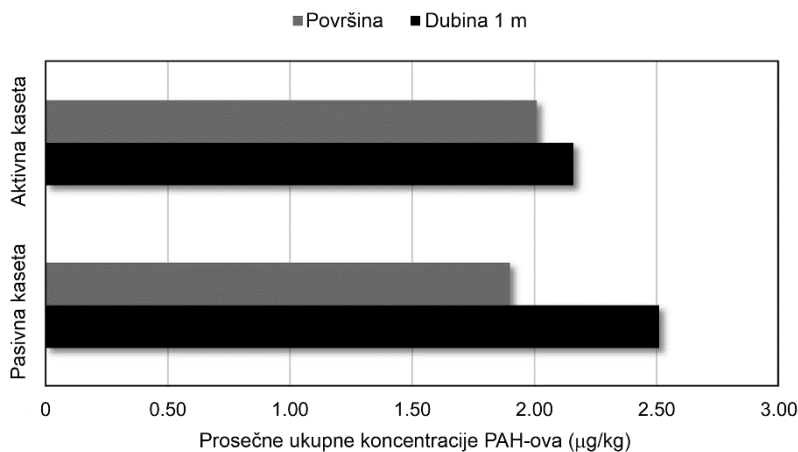
Slika 4.8 Raspodela ukupne količine PAH-ova u pasivnoj kaseti, na površini i dubini 1 m u pet tačaka uzorkovanja

Kada se posmatraju vrednosti u Tabeli 4.7, razlika u zbirnim količinama analiziranih PAH-ova, u pepelu proizvedenom u termoelektrani (svež pepeo) i pepelu koji je prikupljen odmah nakon transporta do aktivne kasete bila je 85,24%. Ovo je veoma visok procenat, imajući u vidu da je fluid koji se koristi za transport voda i da su PAH-ovi nepolarna organska jedinjenja. Međutim, činjenica da se pepeo transportuje cevovodom koji je dugačak oko 5 km, u suspenziji u kojoj je odnos voda:pepeo 10:1, da sama voda sadrži organske

supstance koje mogu poboljšati transfer nepolarnih jedinjenja iz čvrste u tečnu fazu, i da je samo mešanje veoma turbulentno može objasniti visok nivo ekstrakcije PAH-ova koji su analizirani. Rezultati ekstrakcionih eksperimenata koji su urađeni u laboratoriji potvrđuju ove zaključke, što se može videti na primeru eksperimenta ekstrakcije vodom iz reke Save (Tabela 4.5 i Tabela 4.6) [155].

Nakon odlaganja pepela u aktivnu kasetu ekstrakcioni proces se nastavlja. U aktivnoj kaseti postoje dva mehanizma ekstrakcije. Prvi mehanizam je onaj koji je rezultat transportnog procesa (izazvan je turbulentnim mešanjem viška vode koja se koristi za transport sa pepelom koji je već prisutan u kaseti), dok se drugi javlja zbog delovanja prskalica koje su postavljene širom deponije, a javlja se i zbog delovanja uslova u životnoj sredini. Na ovoj deponiji pepela, prskalice takođe koriste vodu iz reke Save, i njihova glavna uloga je da pepeo održavaju mokrim, kako bi se smanjila mogućnost širenja pepela van aktivne kasete. Glavne razlike između ova dva mehanizma ekstrakcije su kretanje ekstrakcionog fluida i njihova efikasnost. Kretanje ekstrakcionog fluida u prvom slučaju je turbulentno, dok je u drugom slučaju skoro laminarno i potpomognuto gravitacijom. Ovo skoro laminarno kretanje se dešava zbog male veličine čestica lagerovanih u kaseti, što vodi ponašanju sličnom hromatografskoj koloni. Razlika u količinama PAH-ova ekstrahovanih sa ova dva mehanizma je očigledna kada se uporede količine PAH-ova u svežem pepelu, prosečnih ukupnih vrednosti za površinske uzorke i uzorke sa dubine 1 m za aktivnu kasetu (Tabela 4.7). Prvi mehanizam je odgovoran za ekstrakciju mnogo većih količina PAH-ova nego drugi (6,94%). Međutim, nakon što prestane prvi mehanizam, drugi mehanizam nastavlja da deluje duži vremenski period, i to ne samo zbog dejstva prskalica sa vodom nego i zbog delovanja uslova u životnoj sredini poput kiše, istopljenog snega i naravno sunčevog zračenja (direktno utičući na razlaganje PAH-ova zbog njihove foto-osetljivosti), koji u ovom slučaju doprinose većoj količini ukupnih PAH-ova u uzorcima uzetih sa dubine 1 m u odnosu na uzorke uzete sa površine u aktivnoj kaseti. Drugi mehanizam deluje

duži vremenski period, što se može videti iz vrednosti izmerenih za PAH-ove u pasivnoj kaseti koja je bila neaktivna nekoliko godina, a grafički je prikazano na Slici 4.9.



Slika 4.9 Poređenje diferencijacije prosečnih ukupnih količina PAH-ova tokom vremena

Statistički testovi tj. F-test i t-test (poređenje dva uzorka) su upotrebljeni kako bi se procenio značaj razlika izmerenih količina PAH-ova u uzorcima iz aktivne i pasivne kasete, kao i u uzorcima sa površine i dubine 1 m. F-test određuje da li je razlika između dva seta podataka posledica slučajnih grešaka, dok t-test određuje da li postoji značajna razlika između dve eksperimentalno utvrđene srednje vrednosti. Setovi podataka koji su korišćeni se nalaze u koloni obeleženoj sa "Zbir" u Tabeli 4.7, a svi izračunati podaci testova su prikazani u Tabeli 4.8.

Tabela 4.8 Izračunate i kritične vrednosti za F- i t-test za zbirne vrednosti količina PAH-ova u analiziranim uzorcima

Set podataka	F izračunato	F kritično ^{a)}	t izračunato	t kritično ^{b)}
Površine aktivne i pasivne kasete	1,390	6,388	0,876	2,776
1 m dubine aktivne i pasivne kasete	6,649	6,388	-	2,776
Površina i 1 m dubine aktivne kasete	-	6,388	-0,240	2,776
Površina i 1 m dubine pasivne kasete	-	6,388	2,567	2,776

^{a)} Kritična vrednost za F-test

^{b)} Kritična vrednost za t-test (poređenje dva uzorka)

Radeći testove za površinski set podataka za aktivnu i pasivnu kasetu, i imajući u vidu da su uzorci iz aktivne kasete sveži, a da su uzorci iz pasivne kasete stari više godina, može se zaključiti na osnovu izračunate vrednosti za F-test (1,390) i kritične vrednosti za ovaj set podataka (6,388), da je razlika između ova dva seta podataka posledica slučajnih grešaka, i da ne postoji statistički značajna razlika među njima. Interesantno je primetiti da starenje nije značajno uticalo na količinu PAH-ova, dok je potpuno drugačiji zaključak donet kada su u pitanju količine teških metala analiziranih u istoj kaseti [156].

t-Test za ovaj set podataka (t izračunato $< t$ kritično) ukazuje da je u površinskom sloju, u obe kasete (aktivnoj i pasivnoj), rasprostiranje pepela transportovanog iz termoelektrane uniformno iako se aktivna kasetu još uvek punila i da se degradacija, odnosno smanjenje količine PAH-ova nije desilo u značajnijem obimu tokom dužeg vremenskog perioda. Međutim, poređenjem ukupnih količina PAH-ova u površinskom sloju i na dubini 1 m u pasivnoj kaseti, može se videti razlika (t izračunato je 2,567, t kritično je 2,776; Tabela 4.8). Statističkom obradom nivoa PAH-ova u uzorcima uzetih sa dubine 1 m iz obe kasete omogućilo nam je da utvrdimo da li se ovi setovi podataka mogu porediti i da li postoji značajna razlika među njima. Poređenje je bilo otežano zbog razlike u ukupnoj količini PAH-ova u uzorcima iz aktivne kasete. Razlike u količinama PAH-ova u dubljem sloju najverovatnije nastaju iz dva razloga: prvo, konstantni priliv svežeg vodenog ekstrakta sa PAH-ovima zbog transportnog sistema, i drugo, činjenica da u slojevima ispod površine je pepeo kompaktnije naslagan usled pritiska iz gornjih slojeva. Pošto gornji sloj nije potpuno ravan, to vodi razlici u pritisku i razlici u količinama. Ovakve razlike nisu primećene u površinskom sloju jer je rastresitiji, omogućavajući vodi (a time i ekstrahovanim PAH-ovima) da lakše i ravnomernije prolaze kroz površinski sloj do nižih slojeva.

Izračunata vrednost za F test je veća nego kritična vrednost ($6,649 > 6,388$, Tabela 4.8), što potvrđuje da razlika među ukupnim količinama PAH-ova u uzorcima uzetim sa dubine 1 m u aktivnoj kaseti u poređenju sa uzorcima iz pasivne kasete

nije posledica slučajne greške. Umesto toga, ova razlika postoji zbog konstantnog dodavanja PAH-ova sa pepelom u aktivnu kasetu, koji stvara novi sloj materijala, dok u pasivnoj kaseti postoji uticaj uslova iz životne sredine jer je nastajanje novih slojeva završeno pre određenog vremenskog perioda (Slika 4.9). Kada trenutno aktivna kasetu postane pasivna, diferencijacija količina ukupnih PAH-ova između površinskog sloja i dubine će postati sve izraženija, dok ne dostigne stanje u kome se sada nalazi pasivna kasetu.

Još jedna indikacija da uslovi iz životne sredine utiču na smanjenje količine PAH-ova u površinskom sloju i na povećanje količine u nižim slojevima deponije pepela dobijena je poređenjem vrednosti za PAH-ove u aktivnoj kaseti (t-test za površinski sloj i dubinu 1 m). Između ova dva seta podataka nije postojala značajna razlika (Tabela 4.8), iako je količina PAH-ova na dubini 1 m bila daleko od uniformne na svim tačkama uzorkovanja (Slika 4.7). Ovo je pokazalo da se ovakvi dugoročni efekti još nisu desili.

Poređenje količina PAH-ova iz površinskog sloja i sa dubine 1 m u pasivnoj kaseti je dalo zanimljive rezultate. Razlika među dobijenim količinama PAH-ova u ova dva seta podataka nije bila značajna ($t < t_{kritično}$, $2,567 < 2,776$, Tabela 4.8). Uprkos tome, vrednost dobijena za t-test je bila veoma blizu kritične vrednosti. Ovaj rezultat, u kombinaciji sa prethodno iznesenim rezultatima, jasno pokazuje da tokom dužeg vremenskog perioda postoji migracija PAH-ova u niže slojeve. Može se očekivati da će se za period od nekoliko godina nivo PAH-ova u površinskom sloju i na dubini 1 m značajno razlikovati. Komentarisanje nivoa pojedinačnih PAH-ova u svetlu uticaja uslova iz životne sredine je teško. Međutim, do nekih pretpostavki se može doći grupisanjem PAH-ova prema broju šestočlanih prstenova u molekulu (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 Zbirne količine PAH-ova prema broju šestočlanih prstenova u molekulu

Broj prstenova	2	3	4	5	6
Površina aktivne kasete					
A1	2,55	0,37	0,14	< 0,01	< 0,01
A2	1,64	0,42	0,10	< 0,01	< 0,01
A3	1,33	0,19	0,04	< 0,01	< 0,01
A4	1,29	0,18	0,04	< 0,01	< 0,01
A5	1,35	0,32	0,09	< 0,01	< 0,01
1 m dubine aktivne kasete					
AD1	1,17	0,29	0,14	< 0,01	< 0,01
AD2	3,26	0,24	0,06	< 0,01	< 0,01
AD3	0,63	0,24	0,13	< 0,01	< 0,01
AD4	2,82	0,45	0,12	< 0,01	< 0,01
AD5	0,93	0,28	0,06	< 0,01	< 0,01
Površina pasivne kasete					
P1	1,33	0,87	0,16	0,11	0,34
P2	1,21	0,47	0,10	0,02	< 0,01
P3	0,90	0,33	0,10	0,00	< 0,01
P4	1,21	0,43	0,12	0,08	< 0,01
P5	1,06	0,47	0,13	0,06	< 0,01
1 m dubine pasivne kasete					
PD1	2,05	0,75	0,07	0,10	< 0,01
PD2	2,39	0,45	0,07	< 0,01	< 0,01
PD3	2,09	0,38	0,09	0,02	< 0,01
PD4	1,69	0,43	0,11	< 0,01	< 0,01
PD5	1,19	0,49	0,19	< 0,01	< 0,01

PAH-ovi su grupisani prema broju šestočlanih prstenova na sledeći način: naftalen (2), acenaftilen (2), acenaften (2), fluoren (2), fenantren (3), antracen (3), fluoranten (3), piren (4), krizen (4), benzo(a)antracen (4), benzo(b)fluoranten (4), benzo(k)fluoranten (4), benzo(a)piren (5), dibenzo(a,h)antracen (5), indeno(1,2,3-c,d)piren (5) i benzo(g,h,i)perilen (6), a količine PAH-ova su poređene koristeći t-test (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 Izračunate vrednosti za t-test (poređenje dva uzorka) za zbirne količine PAH-ova prema broju šestočlanih prstenova, poređenje površine i 1 m dubine

Broj prstenova	t izračunato	t kritično
Aktivna kaset		
2	- 0,213	2,776
3	- 0,052	2,776
4	- 0,730	2,776
5	-	-
6	-	-
Pasivna kaset		
2	- 3,619	2,776
3	0,484	2,776
4	0,667	2,776
5	1,677	2,776
6	-	-

Ovakvo grupisanje PAH-ova prema broju šestočlanih prstenova nam dozvoljava da procenimo koja grupa PAH-ova bi mogla biti najopasniji zagađivač podzemnih voda a koja zemljišta.

U aktivnoj kaseti, izračunata vrednost t-testa je bila blizu nule (-0,213 za PAH-ove sa dva šestočlana prstena, -0,052 za tri prstena, i -0,730 za četiri prstena, Tabela 4.10), dok je kritična vrednost za ovaj set podataka 2,776. Niže izračunate

vrednosti t-testa potvrđuju prethodnu tvrdnju da se diferencijacija PAH-ova dešava nakon dužeg vremenskog perioda provedenog na deponiji pepela. Niža vrednost t-testa za PAH-ove sa četiri šestočlana prstena može ukazivati na to da je njihova retencionna stabilnost niža nego za PAH-ove sa dva ili tri šestočlana prstena. Ova indikacija može biti testirana na primeru pasivne kasete.

Razmatranje vrednosti za PAH-ove (grupisanih po broju prstenova) u pasivnoj kaseti daje nam više informacija nego slično razmatranje za aktivnu kasetu. Vrednost t-testa od -3,619 je bila daleko izvan kritične vrednosti od 2,776. Iz dobijenih vrednosti za PAH-ove u Tabeli 4.9, kao i poređenjem vrednosti t-testa, može se zaključiti da će PAH-ovi sa dva šestočlana prstena najverovatnije lako proći do nižih slojeva zemljišta tokom vremena, u poređenju sa PAH-ovima koji imaju veći broj šestočlanih prstenova. Retencionna stabilnost PAH-ova u pasivnoj kaseti prema broju šestočlanih prstenova (od najstabilnijih do najnestabilnijih), poređenjem izračunatih vrednosti t-testa, je sledeća: PAH-ovi sa tri šestočlana prstena, PAH-ovi sa četiri šestočlana prstena, PAH-ovi sa pet šestočlanih prstenova i PAH-ovi sa dva šestočlana prstena. Među svim PAH-ovima, oni sa tri prstena su bili najstabilniji, govoreći u pogledu retencionog vremena, i njihova količina se menja veoma sporo tokom vremena. Stoga, PAH-ovi sa dva šestočlana prstena bili bi potencijalno najopasniji kao zagađivači podzemnih voda zbog njihove veće mobilnosti, dok bi PAH-ovi sa tri šestočlana prstena bili potencijalno najopasniji kao zagađivači zemljišta zbog njihovog relativno dugog retencionog vremena.

5. Zaključak

U cilju ispitivanja i utvrđivanja mehanizama formiranja PAH-ova *in situ*, tokom sagorevanja uglja i promene temperature sagorevanja u termoelektrani Nikola Tesla B, kao i istraživanja njihovog razlaganja i degradacije u proizvodima sagorevanja tokom transporta i nakon odlaganja na deponiju pepela i šljake, određivane su količine PAH-ova u uglju koji se koristi u termoelektrani, proizvodima nastalim sagorevanjem uglja pri različitim temperaturama (pepeo i šljaka), kao i u deponijskom pepelu i šljaci sa aktivne i pasivne kasete. Kako bi se ispitalo potencijalno zagađenje koje može biti izazvano izluživanjem PAH-ova iz elektrofilterskog pepela, dobijenog sagorevanjem uglja u TENT B, uzorci elektrofilterskog pepela su podvrgnuti izluživanju, imitirajući uslove koji se mogu desiti u životnoj sredini.

Količine PAH-ova u uzorcima lignita, kao i u pepelu i šljaci dobijenim sagorevanjem uglja na različitim temperaturama sagorevanja u termoelektrani određivane su pripremom uzoraka ultrazvučnom ekstrakcijom pomoću organskog rastvarača i analizom na GC-MSD.

PAH-ovi iz elektrofilterskog pepela su izluživani rastvorima različitih jonskih sila (od destilovane vode do 0,01 M rastvora NaCl) kako bi se ispitaio uticaj jonske sile, rastvorima različite kiselosti (pH 4,5 - 8,0) kako bi se ispitaio uticaj pH vrednosti i vodom iz reke Save koja se koristi za transport pepela u termoelektrani, u odnosu tečne i čvrste faze 10:1. Tako pripremljeni vodeni ekstrakti su ekstrahovani organskim rastvaračem u levku za odvajanje nakon čega su pripremljeni organski ekstrakti analizirani na GC-MSD.

Uzorci pepela, svežeg i prikupljenog sa površine i 1 m dubine aktivne i pasivne kasete deponije pepela TENT B, analizirani su koristeći GC-MSD nakon ultrazvučne pripreme na prisustvo PAH-ova.

Sredina u kojoj je lignit nastao utiče na formiranje većih molekula PAH-ova (do 5 aromatičnih prstenova). Količine naftalena u lignitu su otprilike 5 puta manje

nego PAH-ova sa 3 aromatična prstena, otprilike 28 puta manje nego količine PAH-ova sa 4 aromatična prstena i oko 79 puta manje nego količine PAH-ova sa 5 aromatičnih prstenova. Proces sagorevanja smanjuje ukupnu količinu PAH-ova u proizvodima sagorevanja u poređenju sa ugljem (od 359,20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u uglju na 4,11 - 18,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u pepelu i 4,15 - 10,46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u šljaci), ali takođe menja i raspodelu među molekulima PAH-ova. Tokom sagorevanja uglja, PAH-ovi sa 2 aromatična prstena se pretežno formiraju, ali i neka od jedinjenja sa većim brojem prstenova takođe nastaju, tj. formiraju se naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, krizen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen i benzo(g,h,i)perilen na pojedinim temperaturama, tokom sagorevanja, dok se benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i indeno(1,2,3-c,d)piren ne formiraju, te stoga ne mogu biti izloženi uticajima koji se nalaze u okolini termoelektrane i na taj način ugroziti životnu sredinu. Benzo(g,h,i)perilen je jedini PAH koji je prisutan u većim količinama u uzorcima pepela nego u lignitu (0,26 - 0,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u pepelu u odnosu na < 0,01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ u uglju). Sa porastom temperature sagorevanja lignita u termoelektrani Nikola Tesla B, količina PAH-ova u proizvodima sagorevanja raste od 930 do 973,5 °C, dok sa daljim povećanjem temperature postaje konstantna. PAH-ovi u pepelu i šljaci se ponašaju drugačije: zaključeno je da količine PAH-ova rastu zbog njihove sinteze tokom sagorevanja u ložištu i zbog njihovog povećanog isparavanja usled povećanih temperatura, rezultujući, između ostalog, prisustvom PAH-ova sa 6 aromatičnih prstenova u pepelu, ali ne i u šljaci. Deo naftalena služi kao izvor za formiranje većih molekula PAH-ova u pepelu u putevima nastajanja acenaftilena, acenaftena, fluorena, fenantrena i benzo(a)pirena. Oba mehanizma formiranja, PAC i HACA su prisutna, prilikom nastanka benzo(a)pirena najverovatnije iz krizena. Formiranje većih PAH-ova iz naftalena u šljaci, koje se dešava u pepelu, nije se desilo ili se nije desilo istim mehanizmom i u istom obimu u šljaci, najverovatnije zbog kraćeg perioda prisustva šljake na temperaturama sagorevanja.

Deset od 16 PAH-ova sa liste prioritetnih PAH-ova US EPA (acenaften, antracen, krizen, benzo(a)antracen, benzo(g,h,i)perilen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen i indeno(1,2,3-c,d)piren) nisu nađeni u ekstraktima vodenim rastvorima i stoga ne predstavljaju opasnost za površinske i podzemne vode u blizini termoelektrane i deponije pepela. Preostalih šest PAH-ova koji su ispitivani (naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, fluoranten i piren) su pronađeni, u različitim količinama, u ekstraktima vodom iz reke Save, kao i u rastvorima različitih jonskih sila i pH. Oko dve trećine ukupne količine acenaftilena, fluorena, fenantrena, fluorantena i pirena prisutnih u pepelu može biti ekstrahovano destilovanom vodom. Izlužene količine, destilovanom vodom, svih šest PAH-ova su bile ispod 0,1 µg/l. Pošto to proizvodi kumulativnu količinu od oko 0,1 µg/l, ova jedinjenja ne mogu, u skladu sa primenljivim standardima, predstavljati opasnost za površinske ili podzemne vode u blizini termoelektrane i deponije pepela. Desorpcija PAH-ova vodom sa čestica pepela je glavni mehanizam odgovoran za njihovo izluživanje, s obzirom da su promene jonske sile i pH ekstrakcionog sredstva dovele do povećanja od maksimalno 50% u količini izluženih PAH-ova u odnosu na izluživanje destilovanom vodom. Formiranje micela tokom ekstrakcije, prisustvo organskih supstanci u rečnoj vodi koje mogu formirati komplekse različite rastvorljivosti sa PAH-ovima, kompeticija jona sa PAH-ovima za potencijalno zajednička adsorpciona mesta na površini čestica pepela, i rastvaranje dela neorganskog matriksa pepela utiče na povećanje ili smanjenje izlužene količine PAH-ova iz elektrofilterskog pepela u poređenju sa količinama izluženim destilovanom vodom.

Razlike u ukupnoj količini PAH-ova u uzorcima pepela, svežeg i prikupljenog sa površine i 1 m dubine aktivne i pasivne kasete deponije pepela TENT B su primećene i donekle su predodređene radnim uslovima termoelektrane. Razlike u količinama PAH-ova u proizvedenom svežem pepelu i pepelu sa kojim se puni aktivna kasete (13,62 µg/kg u svežem i 2,01 µg/kg u pepelu kojim se puni kasete) su bile veoma velike i bile su posledica odnosa voda/pepeo 10/1, turbulentnog

mešanja transportnog fluida (rečne vode) sa pepelom, i 5 km udaljenosti koji prelazi suspenzija pepela i vode na svom putu do aktivne kasete. Dva mehanizma ekstrakcije PAH-ova su primećena. Prvi, kao što je ranije opisano, podrazumeva veliku količinu vode za transport i veoma turbulentno mešanje na velikoj udaljenosti, dok drugi podrazumeva skoro laminarni protok ekstrakcionog fluida u kaseti, koja se ponašala na sličan način kao hromatografska kolona. Razlika u izluženim količinama PAH-ova između ova dva mehanizma je dramatična (85,24 % za prvi mehanizam u poređenju sa 6,94 % za drugi). Statistički testovi (F- i t-test) urađeni za količine PAH-ova u površinskom sloju pepela pokazali su da bez obzira koliko je puta ovaj sloj izložen uslovima u životnoj sredini, njihov uticaj na količinu PAH-ova je minimalan. Rasprostiranje pepela u površinskom sloju je uniformno, u pogledu količine PAH-ova, čak i dok se aktivna kasete još uvek puni. Količine PAH-ova u nižim slojevima aktivne kasete su se dosta razlikovale među tačkama uzorkovanja zbog različitog pritiska koji proizvode viši slojevi, koji nisu potpuno jednaki (od 1,00 µg/kg do 3,56 µg/kg). Između količina PAH-ova u površinskom sloju i na dubini 1 m u pasivnoj kaseti ne postoje statistički značajne razlike, ali je vrednost za t-test bila veoma blizu kritične vrednosti, što potvrđuje da je uticaj uslova u životnoj sredini na količinu PAH-ova vidljiv tek nakon dužeg vremenskog perioda. Stoga, se očekuje da će nakon nekoliko godina, površinski sloj biti značajno drugačiji od sloja na dubini 1 m u pogledu količine PAH-ova. PAH-ovi sa dva aromatična prstena su potencijalno najopasniji kao zagađivači podzemnih voda zbog njihove mobilnosti, dok su PAH-ovi sa tri aromatična prstena potencijalno najopasniji kao zagađivači zemljišta zbog njihovog velikog retencionog vremena.

6. Literatura

- [1] C.F.K. Diessel, *Coal-Bearing Depositional Systems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [2] G. Liu, Z. Niu, D. Van Niekerk, J. Xue, L. Zheng, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis, and toxicology, in: *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Springer, 2008, pp. 1-28.
- [3] R.G. Harvey, Environmental chemistry of PAHs, in: *PAHs and related compounds*, Springer, 1998, pp. 1-54.
- [4] A.F. Wick, N.W. Haus, B.F. Sukkariyah, K.C. Haering, W.L. Daniels, *Remediation of PAH-contaminated soils and sediments: a literature review*, Virginia Polytecnic Institute, Blacksburg, VA, (2011).
- [5] M. Schure, D. Natusch, The effect of temperature on the association of POM with airborne particles, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Chemistry*, eds M. Cooke, AJ Dennis & GL Fisher, Columbus, OH: Battelle, (1982) 713-714.
- [6] F. Wania, D. Mackay, Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 390A-396A.
- [7] J. Arey, R. Atkinson, Photochemical reactions of PAHs in the atmosphere, *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*, (2003) 47-63.
- [8] R. Dabestani, I.N. Ivanov, A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Photochemistry and photobiology*, 70 (1999) 10-34.
- [9] J.S. Latimer, J. Zheng, The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment, *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*, (2003) 7-33.
- [10] J. Meador, J. Stein, W. Reichert, U. Varanasi, Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms, in: *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Springer, 1995, pp. 79-165.

- [11] A.L. Juhasz, R. Naidu, Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene, *International biodeterioration & biodegradation*, 45 (2000) 57-88.
- [12] A. Greenberg, F. Darack, R. Harkov, P. Liroy, J. Daisey, Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: a comparison of winter and summer concentrations over a two-year period, *Atmospheric Environment* (1967), 19 (1985) 1325-1339.
- [13] S.R. Wild, K.C. Jones, Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget, *Environmental pollution*, 88 (1995) 91-108.
- [14] H.Y. Zhang, G.J. Liu, J. Xue, Study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and its environmental impact in coal and coal combustion products, *Journal of China Coal Society*, 30 (2005) 97-101.
- [15] H.Y. Zhang, G.J. Liu, J. Xue, The impact on the species, concentration and distribution of PAHs extracted by different solvents from raw coal, *Environmental Chemistry*, 5 (2005) 613-616.
- [16] J. Xue, G. Liu, Z. Niu, H. Zhang, The impact factors of polycyclic aromatic hydrocarbons extracted from raw coal, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 881-890.
- [17] J. Xue, G. Liu, H. Zhang, Z. Niu, Research on the impact of PAHs extracted from raw coal in different times, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2006) 107-112.
- [18] *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*, U.S. Department Of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 1995.
- [19] K. Liu, W. Xie, Z.-B. Zhao, W.-P. Pan, J.T. Riley, Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ash from fluidized bed combustion systems, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 2273-2279.
- [20] F. Herzkowitz, W. Olmstead, R. Rhodes, K. Rose, Molecular mechanism of Oil Shale pyrolysis in nitrogen and hydrogen atmosphere, *ACS Symposium Series*, 230 (1983) 301.

- [21] E. Gantner, D. Steinert, J. Reinhardt, Raman measurements of tributyl phosphate after adsorption on silver hydrosols, *Analytical Chemistry*, 57 (1985) 1658-1662.
- [22] G. Badger, Mode of formation of carcinogens in human environment, *National Cancer Institute Monograph*, 9 (1962) 1-16.
- [23] F. De Wiest, D. Rondia, On the validity of determinations of benzo [a] pyrene in airborne particles in the summer months, *Atmospheric Environment*, 10 (1976) 487-489.
- [24] A.M. Mastral, M.S. Callen, A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 3051-3057.
- [25] J. Hayashi, T. Kawakami, T. Taniguchi, K. Kusakabe, S. Morooka, M. Yumura, Control of molecular composition of tar by secondary reaction in fluidized-bed pyrolysis of a subbituminous coal, *Energy & Fuels*, 7 (1993) 57-66.
- [26] S.P.X.W.-P. Pan, J.T. Riley, W.G. Lloyd, Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons from coal fly ash, *Fuel Processing Technology*, 53 (1998) Z35e24Z.
- [27] T. Knobloch, W. Engewald, Identification of some polar polycyclic compounds in emissions from brown-coal-fired residential stoves, *Journal of High Resolution Chromatography*, 16 (1993) 239-242.
- [28] C. Spuznar, Air toxic emissions from the combustion of coal: identifying and quantifying hazardous air pollutants from US coals, in, Argonne National Lab., IL (United States). Environmental Assessment and Information Sciences Div. Funding organisation: USDOE, Washington, DC (United States), 1992.
- [29] A.M. Mastral, M. Callen, R. Murillo, T. García, Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables in fluidised bed. 2. Air excess percentage, *Fuel*, 77 (1998) 1513-1516.
- [30] A.M. Mastral, M.S. Callén, T. García, Polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter associated to particulate matter emitted from atmospheric fluidized bed coal combustion, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 3177-3184.

- [31] A.M. Mastral, M. Callen, R. Murillo, Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables, *Fuel*, 75 (1996) 1533-1536.
- [32] A.M. Mastral, B. Rubio, M. Izquierdo, C. Mayoral, M.J. Perez-Surio, Coal structure: inferences from catalytic hydrogenation, *Fuel*, 73 (1994) 897-900.
- [33] J.C. Fetzer, Paper in: XV International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, Belgirate (Italy), 1995.
- [34] C.J. Crowley, R. Taylor, P.C. Cheng, L.T. Scott, Paper in: XV International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, Belgirate (Italy), 1995.
- [35] T.Y. Luh, T.D.C. Weng, C.H. Kuo, Paper in: XV International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, Belgirate (Italy), 1995.
- [36] S. Sahu, R. Bhangare, P. Ajmal, S. Sharma, G. Pandit, V. Puranik, Characterization and quantification of persistent organic pollutants in fly ash from coal fueled thermal power stations in India, *Microchemical Journal*, 92 (2009) 92-96.
- [37] A. Mastral, M. Callen, T. Garcia, Toxic organic emissions from coal combustion, *Fuel Processing Technology*, 67 (2000) 1-10.
- [38] F. Huggins, F. Goodarzi, Environmental assessment of elements and polyaromatic hydrocarbons emitted from a Canadian coal-fired power plant, *International Journal of Coal Geology*, 77 (2009) 282-288.
- [39] J. Myers, T. Kelly, C. Lawrie, K. Riggs, United State Environmental Protection Agency, USEPA, Method M29 sampling and analysis, *Environmental Technology Verification Report*. Battelle, Columbus Ohio, (2002) 15-22.
- [40] B.A.M. Bandowe, N. Shukurov, M. Kersten, W. Wilcke, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxygen-containing derivatives (OPAHs) in soils from the Angren industrial area, Uzbekistan, *Environmental pollution*, 158 (2010) 2888-2899.
- [41] M. Krauss, W. Wilcke, W. Zech, Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate, *Environmental Pollution*, 110 (2000) 79-88.

- [42] G. Cornelissen, Ö. Gustafsson, T.D. Bucheli, M.T. Jonker, A.A. Koelmans, P.C. van Noort, Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 6881-6895.
- [43] C. Pies, B. Hoffmann, J. Petrowsky, Y. Yang, T.A. Ternes, T. Hofmann, Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils, *Chemosphere*, 72 (2008) 1594-1601.
- [44] Y. Yang, B. Ligouis, C. Pies, P. Grathwohl, T. Hofmann, Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil, *Environmental Pollution*, 151 (2008) 121-129.
- [45] Y. Liu, L. Chen, J. Zhao, Y. Wei, Z. Pan, X.-Z. Meng, Q. Huang, W. Li, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Shanghai, China: concentrations, distribution and sources, *Organic Geochemistry*, 41 (2010) 355-362.
- [46] L. Tang, X.-Y. Tang, Y.-G. Zhu, M.-H. Zheng, Q.-L. Miao, Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China, *Environment International*, 31 (2005) 822-828.
- [47] R. Dickhut, E. Canuel, K. Gustafson, K. Liu, K. Arzayus, S. Walker, G. Edgecombe, M. Gaylor, E. MacDonald, Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 4635-4640.
- [48] A. Arditoglou, C. Petaloti, E. Terzi, M. Sofoniou, C. Samara, Size distribution of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ashes generated in Greek lignite-fired power plants, *Science of the Total Environment*, 323 (2004) 153-167.
- [49] G. Zhu, C. Zhao, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emission from Co-Firing of Petrochemical Sludge with Coal in Circulating Fluidized Bed Incinerator, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42 (2009) 58-63.

- [50] McGraw-Hill, P.S. Parker, in: McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, McGraw-Hill Education, 2003.
- [51] E.B. Ledesma, N.D. Marsh, A.K. Sandrowitz, M.J. Wornat, Global kinetic rate parameters for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol, a model compound representative of solid fuel moieties, *Energy & Fuels*, 16 (2002) 1331-1336.
- [52] M.J. Wornat, E.B. Ledesma, N.D. Marsh, Polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol (ortho-dihydroxybenzene), a model fuel representative of entities in tobacco, coal, and lignin, *Fuel*, 80 (2001) 1711-1726.
- [53] H. Wang, M. Frenklach, A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combustion and Flame*, 110 (1997) 173-221.
- [54] J.A. Miller, C.F. Melius, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combustion and Flame*, 91 (1992) 21-39.
- [55] F.L. Harrison, D.J. Bishop, B.J. Mallon, Comparison of organic combustion products in fly ash collected by a Venturi wet scrubber and an electrostatic precipitator at a coal-fired power station, *Environmental Science & Technology*, 19 (1985) 186-193.
- [56] R.M. Davidson, in: M.L. Gorbaty, J.W. Larsen, I. Wender (Eds.) *Coal Science*, Academic Press, New York, 1982, pp. 120 - 126.
- [57] N. Berkowitz, *An Introduction to Coal Technology*, Academic Press, New York, 1979.
- [58] K. Verschueren, *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.
- [59] M. Sittig, *Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals*, Notes Publications, Park Ridge, NJ, 1981.
- [60] M.A. Callahan, *Water-related environmental fate of 129 priority pollutants*, Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, US Environmental Protection Agency, 1979.

- [61] M.A. Callahan, M. Slimak, N. Gabel, I. May, C. Fowler, J. Freed, P. Jennings, R. Durfee, F. Whitmore, B. Maestri, Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Volume 2: Halogenated aliphatic hydrocarbons, halogenated ethers, monocyclic aromatics, phthalate esters, polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrosamines and miscellaneous compounds [Final Report], (1979).
- [62] G.K. Low, G.E. Batley, Comparative studies of adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by fly ashes from the combustion of some Australian coals, *Environmental Science & Technology*, 22 (1988) 322-327.
- [63] C.A.J. Paulson, C.E. Potter, R. Kahane, New Ideas in Precipitation Technology from CSIRO Combustion Rig, in: Symposium on Changing Technology of Electrostatic Precipitator, Adelaide, Australia, 1974.
- [64] W. Roy, R. Griffin, A proposed classification system for coal fly ash in multidisciplinary research, *Journal of Environmental Quality*, 11 (1982) 563-568.
- [65] Y. Chen, G. Sheng, X. Bi, Y. Feng, B. Mai, J. Fu, Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 1861-1867.
- [66] G. Becher, A. Bjørseth, Determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by analysis of human urine, *Cancer Letters*, 17 (1983) 301-311.
- [67] J.G. Van Rooij, E.M. Van Lieshout, M.M. Bodelier-Bade, F.J. Jongeneelen, Effect of the reduction of skin contamination on the internal dose of creosote workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, (1993) 200-207.
- [68] A. Likhachev, D.S. Beniashvili, V. Bykov, O. Kazanova, N. Loktionova, M. Tyndyk, O. Yatsuk, V. Yermilov, M. Zabezhinski, Biomarkers of individual susceptibility to carcinogens: Application for biological monitoring, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 65 (1993) S155-S158.
- [69] M.S. Wolff, R. Herbert, M. Marcus, M. Rivera, P.J. Landrigan, L.R. Andrews, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues on skin in relation to air levels

among roofers, *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 44 (1989) 157-163.

[70] E.H. Weyand, D.R. Bevan, Benzo(a)pyrene disposition and metabolism in rats following intratracheal instillation, *Cancer Research*, 46 (1986) 5655-5661.

[71] E.H. Weyand, D.R. Bevan, Species differences in disposition of benzo[a]pyrene, *Drug Metabolism and Disposition*, 15 (1987) 442-448.

[72] D. Creasia, J. Poggenburg Jr, P. Nettesheim, Elution of benzo [a] pyrene from carbon particles in the respiratory tract of mice, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 1 (1976) 967-975.

[73] J.D. Sun, R.K. Wolff, G.M. Kanapilly, Deposition, retention, and biological fate of inhaled benzo(a)pyrene adsorbed onto ultrafine particles and as a pure aerosol, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 65 (1982) 231-244.

[74] T.J. Buckley, P.J. Lioy, An examination of the time course from human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons to urinary elimination of 1-hydroxypyrene, *British Journal of Industrial Medicine*, 49 (1992) 113-124.

[75] S. Hecht, W. Grabowski, K. Groth, Analysis of faeces for benzo[a]pyrene after consumption of charcoal-broiled beef by rats and humans, *Food and Cosmetics Toxicology*, 17 (1979) 223-227.

[76] H. Foth, R. Kahl, G. Kahl, Pharmacokinetics of low doses of benzo[a]pyrene in the rat, *Food and Chemical Toxicology*, 26 (1988) 45-51.

[77] H. Yamazaki, Y. Kakiuchi, The uptake and distribution of benzo(a)pyrene in rat after continuous oral administration, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 24 (1989) 95-104.

[78] H. Yamazaki, M. Terada, A. Tsuboi, C. Matsubara, T. Hata, Y. Kakiuchi, Distribution and binding pattern of benzo(a)pyrene in rat liver, lung and kidney constituents after oral administration, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 15 (1987) 71-81.

[79] I. O'Neill, M. Goldberg, F.E. Ghissassi, M. Rojas-Moreno, Dietary fibre, fat and beef modulation of colonic nuclear aberrations and microcapsule-trapped

gastrointestinal metabolites of benzo [a] pyrene-treated C57/B6 mice consuming human diets, *Carcinogenesis*, 12 (1991) 175-180.

[80] L. Chang, The fecal excretion of polycyclic hydrocarbons following their administration to the rat, *Journal of Biological Chemistry*, 151 (1943) 93-99.

[81] G. Grimmer, H. Brune, G. Dettbarn, U. Heinrich, J. Jacob, E. Mohtashampur, K. Norpoth, F. Pott, R. Wenzel-Hartung, Urinary and faecal excretion of chrysene and chrysene metabolites by rats after oral, intraperitoneal, intratracheal or intrapulmonary application, *Archives of Toxicology*, 62 (1988) 401-405.

[82] J. Withey, F. Law, L. Endrenyi, Pharmacokinetics and bioavailability of pyrene in the rat, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 32 (1991) 429-447.

[83] M. Lipniak, J. Brandys, Toxicokinetics of fluoranthene, pyrene and benz(a)anthracene in the rat, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 3 (1993) 111-119.

[84] J.S. Storer, I. DeLeon, L.E. Millikan, J.L. Laseter, C. Griffing, Human absorption of crude coal tar products, *Archives of Dermatology*, 120 (1984) 874-877.

[85] J. VanRooij, M.M. Bodelier-Bade, F.J. Jongeneelen, Estimation of individual dermal and respiratory uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in 12 coke oven workers, *British Journal of Industrial Medicine*, 50 (1993) 623-632.

[86] T. Gichner, IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Volume 32. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, *Biologia Plantarum*, 27 (1985) 33-33.

[87] R. Agarwal, E.E. Medrano, I.U. Khan, J.J. Nordlund, H. Mukhtar, Metabolism of benzo[a]pyrene by human melanocytes in culture, *Carcinogenesis*, 12 (1991) 1963-1966.

[88] M. Hall, P.L. Grover, Differential stereoselectivity in the metabolism of benzo [a] pyrene and anthracene by rabbit epidermal and hepatic microsomes, *Cancer Letters*, 38 (1987) 57-64.

- [89] F. Kiefer, O. Cumpelik, F.J. Wiebel, Metabolism and cytotoxicity of benzo(a)pyrene in the human lung tumour cell line NCI-H322, *Xenobiotica*, 18 (1988) 747-755.
- [90] P. Chakradeo, J. Kayal, S. Bhide, Effect of benzo (a) pyrene and methyl (acetoxymethyl) nitrosamine on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal oesophageal cells in culture, *Cell Biology International*, 17 (1993) 671-676.
- [91] D. Thakker, H. Yagi, W. Levin, A. Wood, A. Conney, D. Jerina, Polycyclic aromatic hydrocarbons: metabolic activation to ultimate carcinogens, *Bioactivation of Foreign Compounds*, (1985) 177-242.
- [92] P. Gupta, D. Banerjee, S. Bhargava, R. Kaul, V.R. Shankar, Prevalence of impaired lung function in rubber manufacturing factory workers exposed to benzo(a)pyrene and respirable particulate matter, *Indoor and Built Environment*, 2 (1993) 26-31.
- [93] L. Stavenow, H. Pessah-Rasmussen, Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on proliferation, collagen secretion and viability of arterial smooth muscle cells in culture, *Artery*, 15 (1987) 94-108.
- [94] D. Badiali, A. Marcheggiano, F. Pallone, P. Paoluzi, G. Bausano, C. Iannoni, E. Materia, F. Anzini, E. Corazziari, Melanosis of the rectum in patients with chronic constipation, *Diseases of the Colon & Rectum*, 28 (1985) 241-245.
- [95] P. Shubik, J. Hartwell, Survey of compounds which have been tested for carcinogenic activity, in, Washington, D.C: Government Printing Office, 1957.
- [96] R. Levitt, J. Felton, J. Robinson, D. Nebert, *Single-gene difference in early death caused by hypoplastic anemia in mice receiving oral benzo[a]pyrene daily*, in: *Pharmacologist*, American Society for Phamacology and Experimental Therapeutics, Bethesda, 1975, pp. 213-213.
- [97] C. Legraverend, D.E. Harrison, F.W. Ruscetti, D.W. Nebert, Bone marrow toxicity induced by oral benzo[a]pyrene: protection resides at the level of the intestine and liver, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 70 (1983) 390-401.

- [98] G.M. Pierzynski, G.F. Vance, J.T. Sims, *Soils and environmental quality*, CRC press, 2005.
- [99] J.B. Eweis, S.J. Ergas, D.P. Chang, E.D. Schroeder, *Bioremediation principles*, McGraw-Hill Book Company Europe, 1998.
- [100] M. Stronguilo, M. Vaquero, L. Comellas, F. Broto-Puig, The fate of petroleum aliphatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils, *Chemosphere*, 29 (1994) 273-281.
- [101] M. Huesemann, I. Rhodes, L. Rice-Jackson, L. Sterna, K. Moore, Changes in hydrocarbon composition during slurry bioremediation of diesel-based drill cuttings, in: *Proceedings of IGTs Sixth International Symposium on Gas, Oil & Environmental Biotechnology*, Colorado Springs, CO, 1995, pp. 97-118.
- [102] D. Mackay, D. Callcott, Partitioning and physical chemical properties of PAHs, in: *PAHs and Related Compounds*, Springer, 1998, pp. 325-345.
- [103] J. Hamaker, Diffusion and volatilization, in: C.A.I. Goring, J.W. Hamaker (Eds.) *Organic chemicals in the soil environment*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972, pp. 341 - 398.
- [104] S. Ausma, G.C. Edwards, E.K. Wong, T.J. Gillespie, C.R. Fitzgerald-Hubble, L. Halfpenny-Mitchell, W.P. Mortimer, A micrometeorological technique to monitor total hydrocarbon emissions from landfarms to the atmosphere, *Journal of Environmental Quality*, 30 (2001) 776-785.
- [105] A. Sofuoglu, M. Odabasi, Y. Tasdemir, N.R. Khalili, T.M. Holsen, Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 6503-6510.
- [106] P.B. Bedient, H.S. Rifai, C.J. Newell, *Ground water contamination: transport and remediation*, (1994).
- [107] T.J. Toy, G.R. Foster, K.G. Renard, *Soil erosion: processes, prediction, measurement, and control*, John Wiley & Sons, 2002.
- [108] M. Alexander, *Biodegradation and bioremediation*, Gulf Professional Publishing, 1999.

- [109] D. Brion, É. Pelletier, Modelling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments, *Chemosphere*, 61 (2005) 867-876.
- [110] S. Lundstedt, P. Haglund, L. Öberg, Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (2003) 1413-1420.
- [111] S. Vessigaud, C. Perrin-Ganier, L. Belkessam, S. Denys, M. Schiavon, Direct link between fluoranthene biodegradation and the mobility and sequestration of its residues during aging, *Journal of Environmental Quality*, 36 (2007) 1412-1419.
- [112] F. Haeseler, D. Blanchet, V. Druelle, J.P. Vandecasteele, Ecotoxicological characterization of metabolites produced during PAH biodegradation in contaminated soils., in: V.S. Magar, G. Johnson, S.K. Ong, A. Leeson (Eds.) *Bioremediation of energetics, phenolics, and polycyclic aromatic hydrocarbons: The sixth international in situ and on-site bioremediation symposium.*, Battelle Press, Columbus, OH, 2001.
- [113] S. Lundstedt, Y. Persson, L. Öberg, Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks soil, *Chemosphere*, 65 (2006) 1288-1294.
- [114] J.L. Sims, R.C. Sims, J.E. Matthews, Approach to bioremediation of contaminated soil, *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 7 (1990) 117-149.
- [115] R.R. Dupont, R.C. Sims, J.L. Sims, D.L. Sorensen, D. Wise, In situ biological treatment of hazardous waste-contaminated soils, *Biotreatment systems*, Volume II. (1988) 23-94.
- [116] D.M. Ward, T. Brock, Hydrocarbon biodegradation in hypersaline environments, *Applied and Environmental Microbiology*, 35 (1978) 353-359.
- [117] H. Claessens, M. Rhemrev, J. Wevers, A. Janssen, L. Brassier, Comparison of extraction methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soot samples, *Chromatographia*, 31 (1991) 569-574.
- [118] C.S. Chen, P.S.C. Rao, L.S. Lee, Evaluation of extraction and detection methods for determining polynuclear aromatic hydrocarbons from coal tar contaminated soils, *Chemosphere*, 32 (1996) 1123-1132.

- [119] D.L. Stephens, T. McFadden, O.D. Heath, R.F. Mauldin, The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces, *Chemosphere*, 28 (1994) 1741-1747.
- [120] E. Leonhardt, R. Stahl, Decomposition of acenaphthylene by ultrasonic irradiation, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 1228-1230.
- [121] Y. Yang, A. Gharaibeh, S.B. Hawthorne, D.J. Miller, Combined temperature/modifier effects on supercritical CO₂ extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples, *Analytical Chemistry*, 67 (1995) 641-646.
- [122] K.J. Hageman, L. Mazeas, C.B. Grabanski, D.J. Miller, S.B. Hawthorne, Coupled subcritical water extraction with solid-phase microextraction for determining semivolatile organics in environmental solids, *Analytical Chemistry*, 68 (1996) 3892-3898.
- [123] M. Lee, *Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds*, Elsevier, 2012.
- [124] H. Gohda, H. Hatano, T. Hanai, K. Miyaji, N. Takahashi, Z. Sun, Z. Dong, H. Yu, T. Cao, I. Albrecht, GC and GC-MS analysis of polychlorinated dioxins, dibenzofurans and aromatic hydrocarbons in fly ash from coal-burning works, *Chemosphere*, 27 (1993) 9-15.
- [125] K. Naikwadi, F. Karasek, H. Hatano, Analyses of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and precursors in fly ash samples collected at different points in post-combustion zone of Japanese machida incinerator, *Journal of Chromatography A*, 511 (1990) 281-290.
- [126] R.L. Hanson, R.L. Carpenter, G.J. Newton, S.J. Rothenberg, The human to exposure to PAHs, *Journal of Environmental Science and Health*, A14 (1979) 223.
- [127] T.R. Hasuer, J.N. Pattinson, Analysis of aliphatic fraction of air particulate matter, *Environ Science and Technology*, 6 (1972) 549-557.
- [128] A.R. Collier, M.M. Rhead, C.J. Trier, M.A. Bell, Polycyclic aromatic compound profiles from a light-duty direct-injection diesel engine, *Fuel*, 74 (1995) 362-367.

- [129] S.A. Wise, M.M. Schantz, B.A.J. Benner, M.J. Hays, S.B. Schiller, Certification of polycyclic aromatic hydrocarbons in a marine sediment standard reference material, *Analytical Chemistry*, 67 (1995) 1171-1178.
- [130] J. Kister, N. Pieri, R. Alvarez, M. Diez, J. Pis, Effects of preheating and oxidation on two bituminous coals assessed by synchronous UV fluorescence and FTIR spectroscopy, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 948-957.
- [131] S. Nie, R. Dadoo, R.N. Zare, Ultrasensitive fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in capillary electrophoresis, *Analytical Chemistry*, 65 (1993) 3571-3575.
- [132] G. GG, *Practical Fluorescence*, in, Dekker, New York, 1990, pp. 22-26.
- [133] E. Manoli, C. Samara, Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste waters and sewage sludge: extraction and clean-up for HPLC analysis with fluorescence detection, *Chromatographia*, 43 (1996) 135-142.
- [134] M. Murayama, P.K. Dasgupta, Liquid chromatographic determination of nitro-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sequential electrochemical and fluorescence detection, *Analytical Chemistry*, 68 (1996) 1226-1232.
- [135] D. Heaton, K. Bartle, A. Clifford, P. Myers, B. King, Rapid separation of polycyclic aromatic hydrocarbons by packed column supercritical fluid chromatography, *Chromatographia*, 39 (1994) 607-611.
- [136] E. Vayısoğlu-Giray, B.R. Johnson, B. Frere, A.M. Gizir, K.D. Bartle, A.A. Clifford, Retention behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons during supercritical fluid chromatography with 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane, *Fuel*, 77 (1998) 1533-1537.
- [137] Y. Chen, X. Bi, B. Mai, G. Sheng, J. Fu, Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion, *Fuel*, 83 (2004) 781-790.
- [138] W. Xu-zhen, X. Wen-hua, Z. Jiu-jiu, G. Yongda, S. Guoying, F. Jiamo, Characterization of polynuclear aromatic sulfur-heterocycles in a coal extract by GCM S, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 22 (1994) 196-202.

- [139] A. Stojanović, Termoelektrana "Nikola Tesla" B, in, Privredno društvo "Termoelektrane Nikola Tesla" d.o.o. Obrenovac, 2013.
- [140] J. Ryan, G. Estefan, A. Rashid, Soil and plant analysis laboratory manual, ICARDA, 2007.
- [141] M.M. Pergal, Ž.L. Tešić, A.R. Popović, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Temperature Driven Formation and Behavior during Coal Combustion in a Coal-Fired Power Plant, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 6273-6278.
- [142] C. Achten, T. Hofmann, Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals—a hardly recognized source of environmental contamination, *Science of the Total Environment*, 407 (2009) 2461-2473.
- [143] S. Laumann, V. Micić, M. Kruge, C. Achten, R. Sachsenhofer, J. Schwarzbauer, T. Hofmann, Variations in concentrations and compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin, *Environmental Pollution*, 159 (2011) 2690-2697.
- [144] S.A. Stout, A.D. Uhler, K.J. McCarthy, S.E. Mattingly, Chemical fingerprinting of hydrocarbons, in: B.L. Murphy, R.D. Morrison (Ed.) *Introduction to environmental forensics*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2002, pp. 137 - 260.
- [145] M. Donald, A. Michael, Biological Effects of Unburnt Coal in the Marine Environment, in: *Oceanography and Marine Biology*, CRC Press, 2005, pp. 69-122.
- [146] D.H. Kim, J.-K. Kim, S.-H. Jang, J.A. Mulholland, J.-Y. Ryu, Thermal Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cyclopentadiene (CPD), *Environmental Engineering and Research*, 12 (2007) 211 - 217.
- [147] C.M. White, Prediction of the boiling point, heat of vaporization, and vapor pressure at various temperatures for polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 31 (1986) 198-203.
- [148] J.W. Readman, G. Fillmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J.P. Villeneuve, C. Catinni, L.D. Mee, Petroleum and PAH contamination of the Black Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 44 (2002) 48-62.

- [149] J. Ribeiro, T.F. Silva, J.G. Mendonça Filho, D. Flores, Fly ash from coal combustion - An environmental source of organic compounds, *Applied Geochemistry*.
- [150] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 2427-2437.
- [151] M. Izquierdo, N. Koukouzas, S. Toulidou, K.D. Panopoulos, X. Querol, G. Itskos, Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece, *Applied Geochemistry*, 26 (2011) 1599-1606.
- [152] G. Itskos, S. Itskos, N. Koukouzas, Size fraction characterization of highly-calcareous fly ash, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1558-1563.
- [153] G.A. Eiceman, V.J. Vandiver, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on fly ash from a municipal incinerator and a coal-fired power plant, *Atmospheric Environment*, 17 (1983) 461-465.
- [154] M.M. Pergal, Ž.L. Tešić, A.R. Popović, Influence of Anthropogenic and Environmental Conditions on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pollution Originating from Coal Ash Dumps, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226 (2015) 1-10.
- [155] M.M. Pergal, D. Relić, Ž.L. Tešić, A.R. Popović, Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from power plant lignite ash—influence of parameters important for environmental pollution, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 3435-3442.
- [156] A. Popovic, D. Djordjevic, D. Relic, Associations and Pollution Potential of Selected Trace and Major Elements in Filter Lignite Ash—Statistical Analysis, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37 (2015) 987-996.

7. Prilog

Slika P1. Hromatogram kalibracionog standarda smeše PAH-ova

Slika P2. Hromatogram uzorka U1 (ugalj)

Slika P3. Hromatogram uzorka Š1 (šljaka)

Slika P4. Hromatogram uzorka AS1 (pepeo)

Slika P5. Hromatogram uzorka U2 (ugalj)

Slika P6. Hromatogram uzorka Š2 (šljaka)

Slika P7. Hromatogram uzorka AS2 (pepeo)

Slika P8.a Hromatogram uzorka U3 (ugalj)

Slika P8.b Hromatogram uzorka Š3 (šljaka)

Slika P9. Hromatogram uzorka AS3 (pepeo)

Slika P10. Hromatogram uzorka U4 (ugalj)

Slika P11. Hromatogram uzorka Š4 (šljaka)

Slika P12. Hromatogram uzorka AS4 (pepeo)

Slika P13. Hromatogram uzorka U5 (ugalj)

Slika P14. Hromatogram uzorka Š5 (šljaka)

Slika P15. Hromatogram uzorka AS5 (pepeo)

Slika P16. Hromatogram uzorka A1 (površina, aktivna kasete)

Slika P17. Hromatogram uzorka A2 (površina, aktivna kasete)

Slika P18. Hromatogram uzorka A3 (površina, aktivna kasete)

Slika P19. Hromatogram uzorka A4 (površina, aktivna kasete)

Slika P20. Hromatogram uzorka A5 (površina, aktivna kasete)

Slika P21. Hromatogram uzorka AD1 (dubina 1 m, aktivna kasete)

Slika P22. Hromatogram uzorka AD2 (dubina 1 m, aktivna kasete)

Slika P23.a Hromatogram uzorka AD3 (dubina 1 m, aktivna kasete)

Slika P23.b Hromatogram uzorka AD4 (dubina 1 m, aktivna kasete)

Slika P24. Hromatogram uzorka AD5 (dubina 1 m, aktivna kasete)

Slika P25. Hromatogram uzorka P1 (površina, pasivna kasete)

Slika P26. Hromatogram uzorka P2 (površina, pasivna kasete)

Slika P27. Hromatogram uzorka P3 (površina, pasivna kasete)

Slika P28. Hromatogram uzorka P4 (površina, pasivna kasete)

Slika P29. Hromatogram uzorka P5 (površina, pasivna kasete)

Slika P30. Hromatogram uzorka PD1 (dubina 1 m, pasivna kasete)

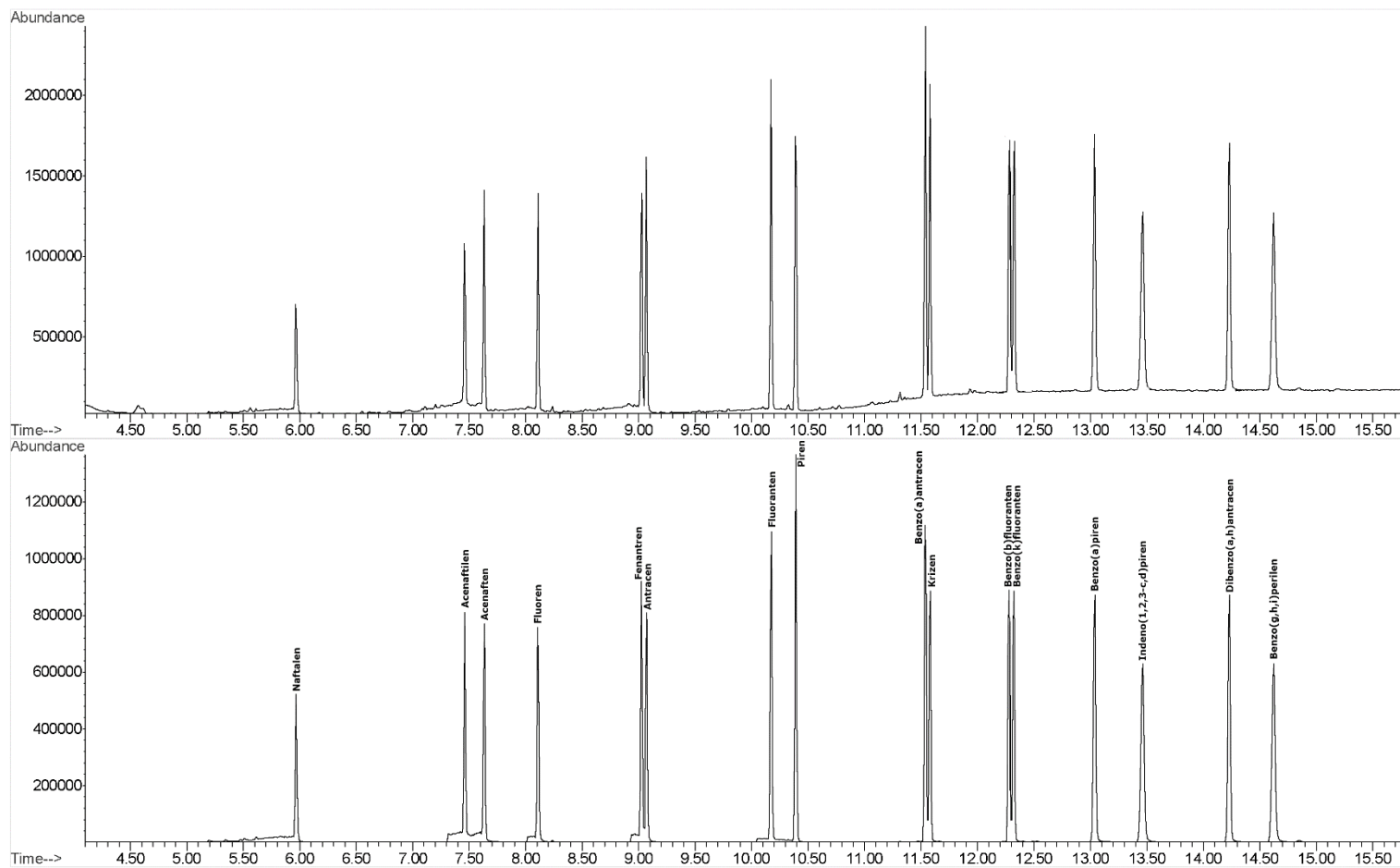
Slika P31. Hromatogram uzorka PD2 (dubina 1 m, pasivna kasete)

Slika P32. Hromatogram uzorka PD3 (dubina 1 m, pasivna kasete)

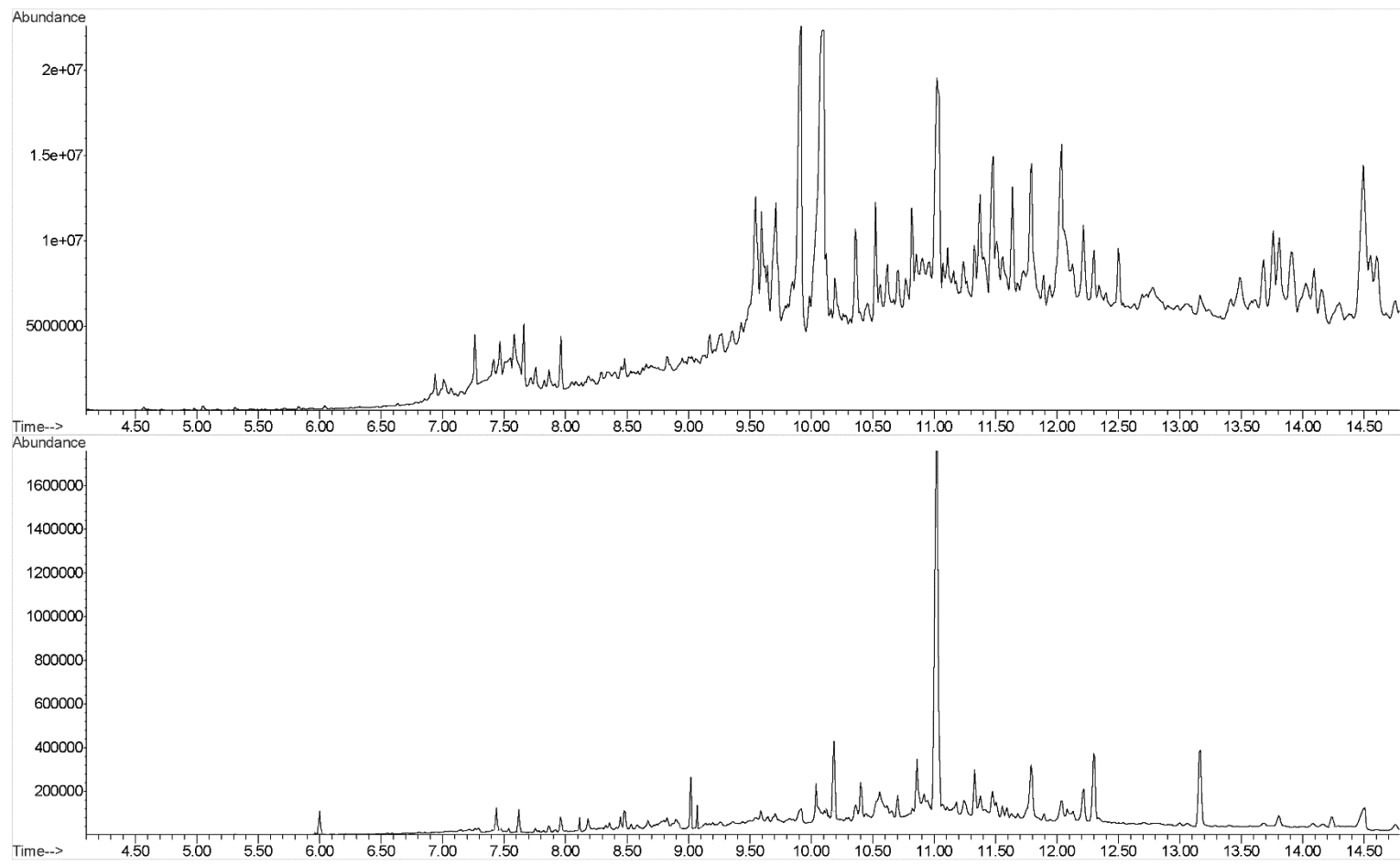
Slika P33. Hromatogram uzorka PD4 (dubina 1 m, pasivna kasete)

Slika P34. Hromatogram uzorka PD5 (dubina 1 m, pasivna kasete)

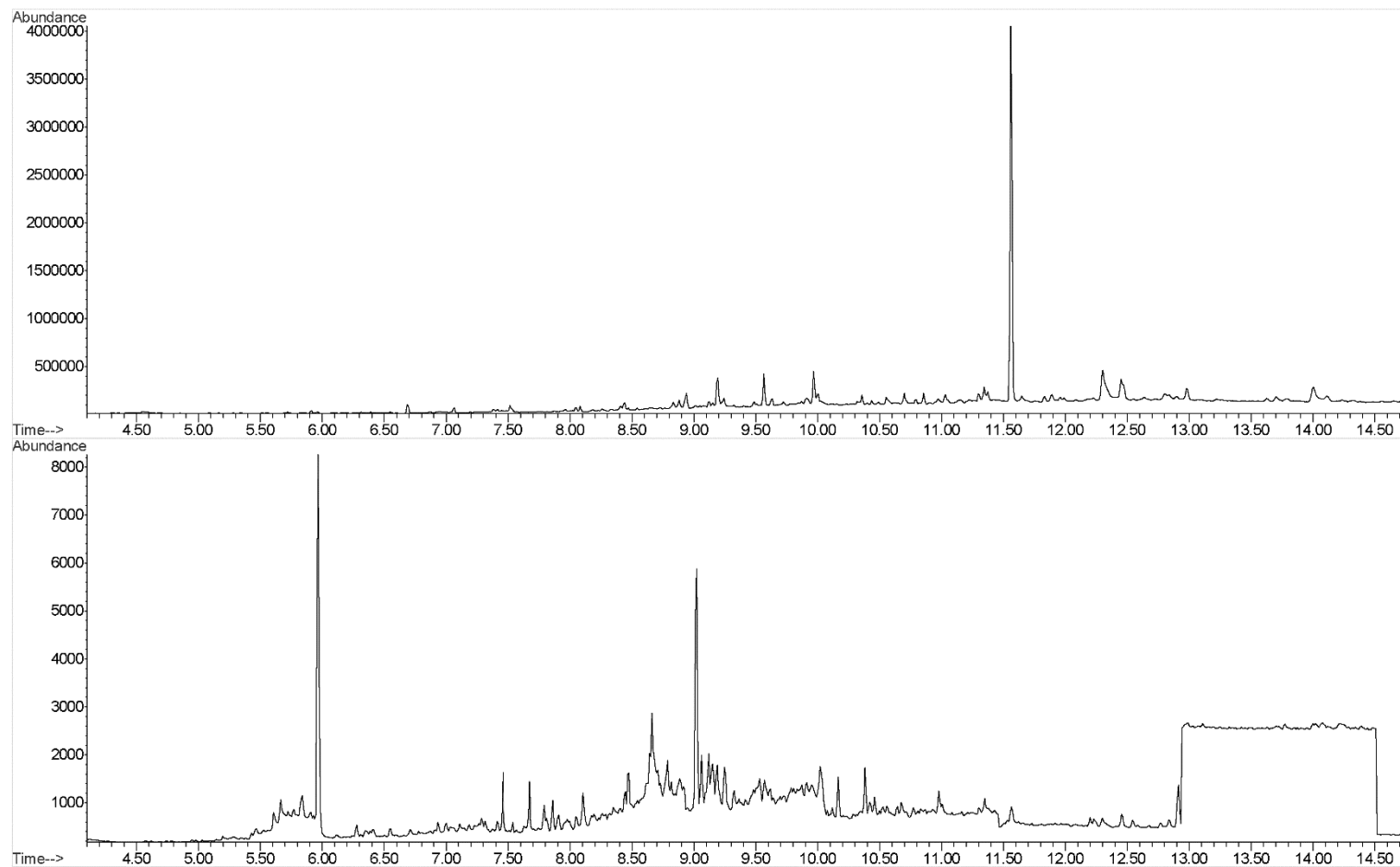
Slika P1. Hromatogram kalibracionog standarda smeše PAH-ova



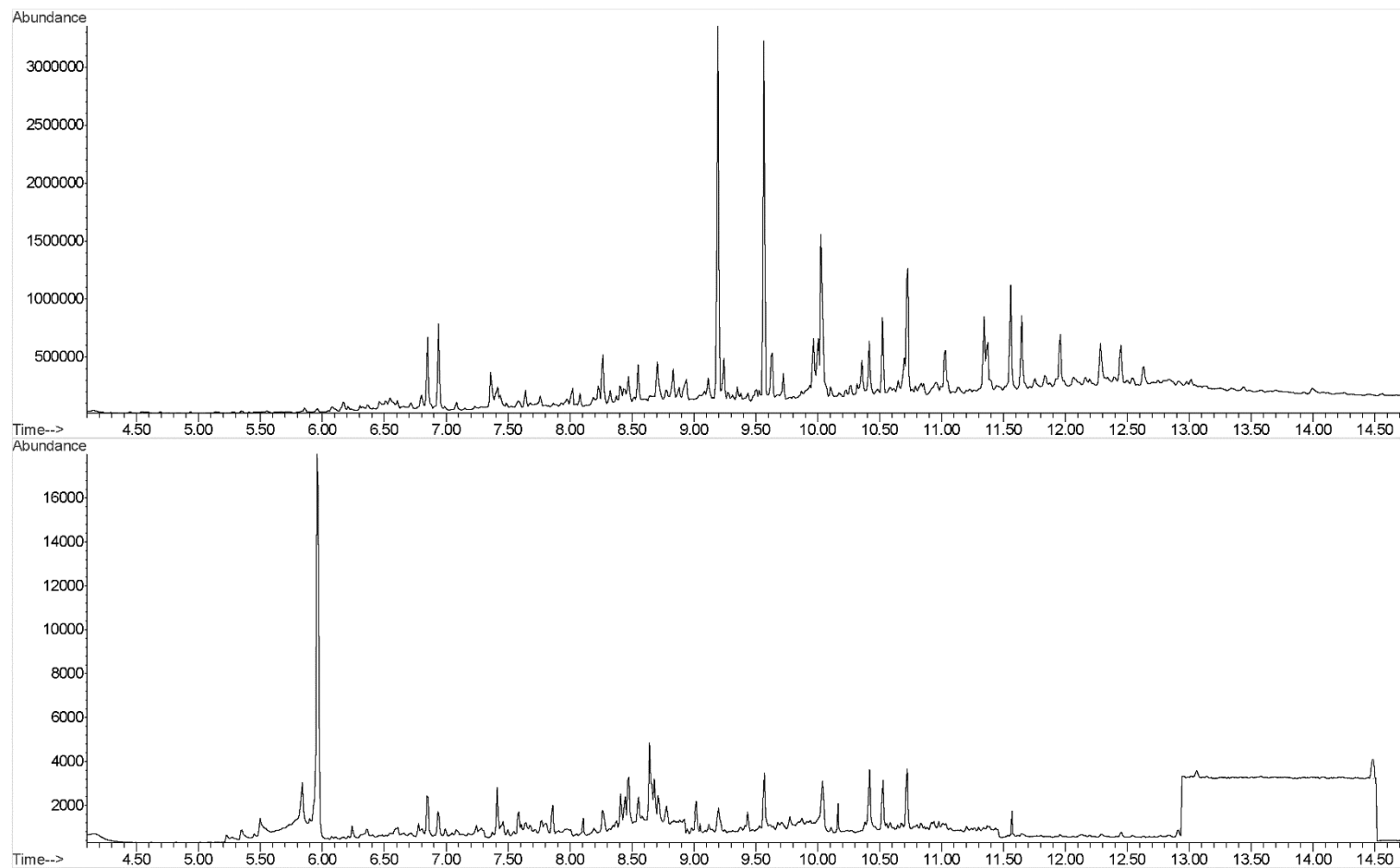
Slika P2. Hromatogram uzorka U1 (ugali)



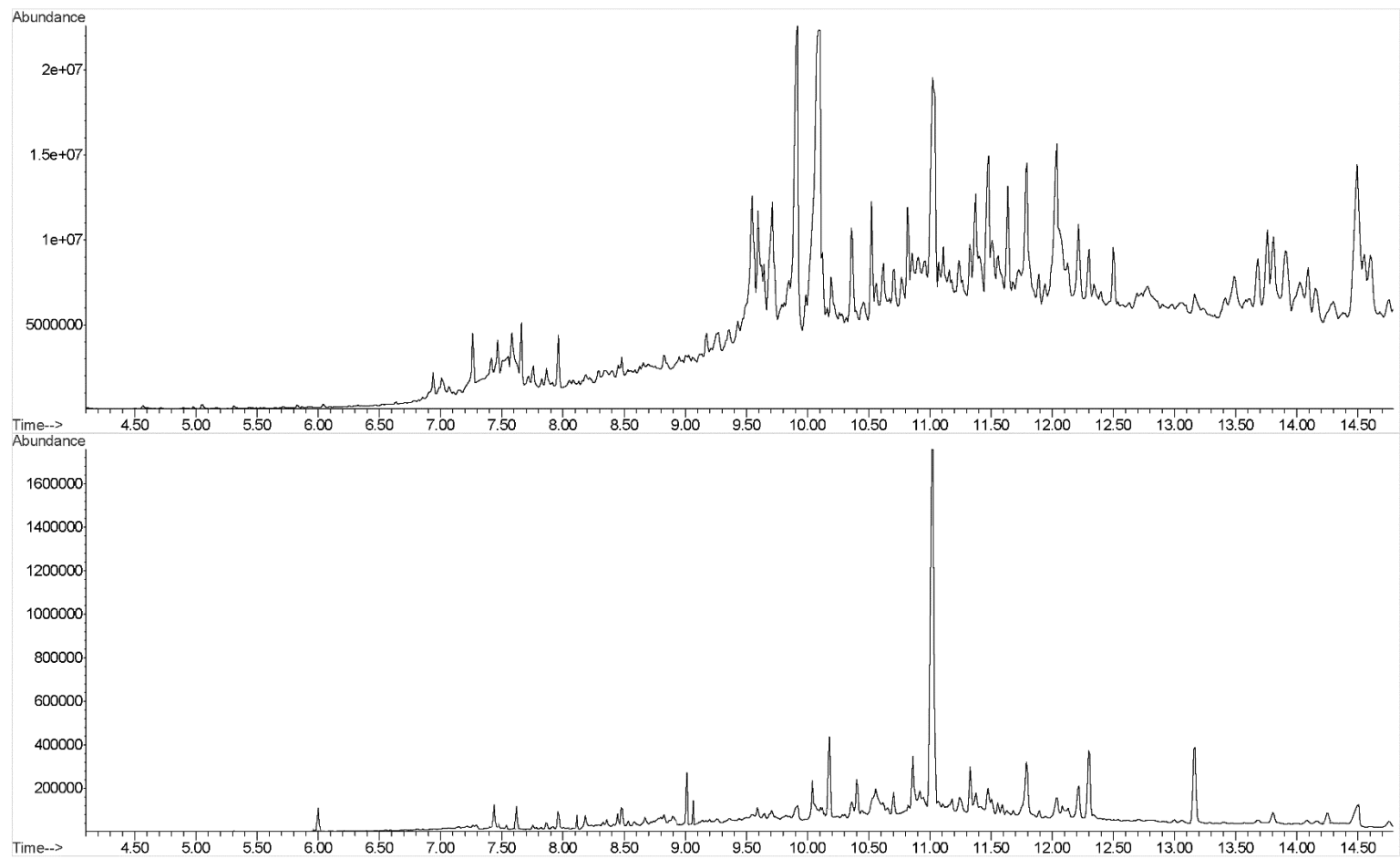
Slika P3. Hromatogram uzorka Š1 (šljaka)



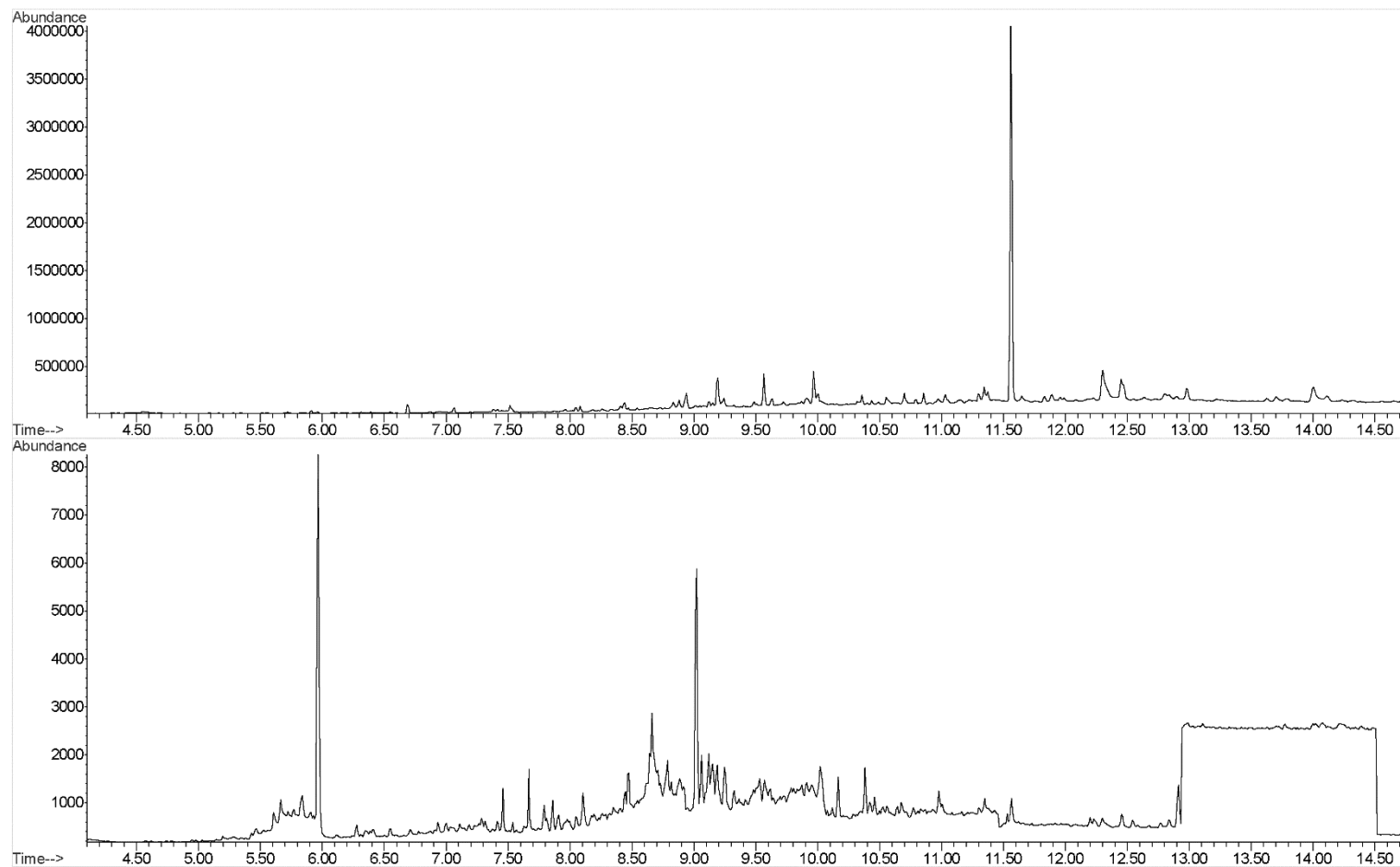
Slika P4. Hromatogram uzorka AS1 (pepeo)



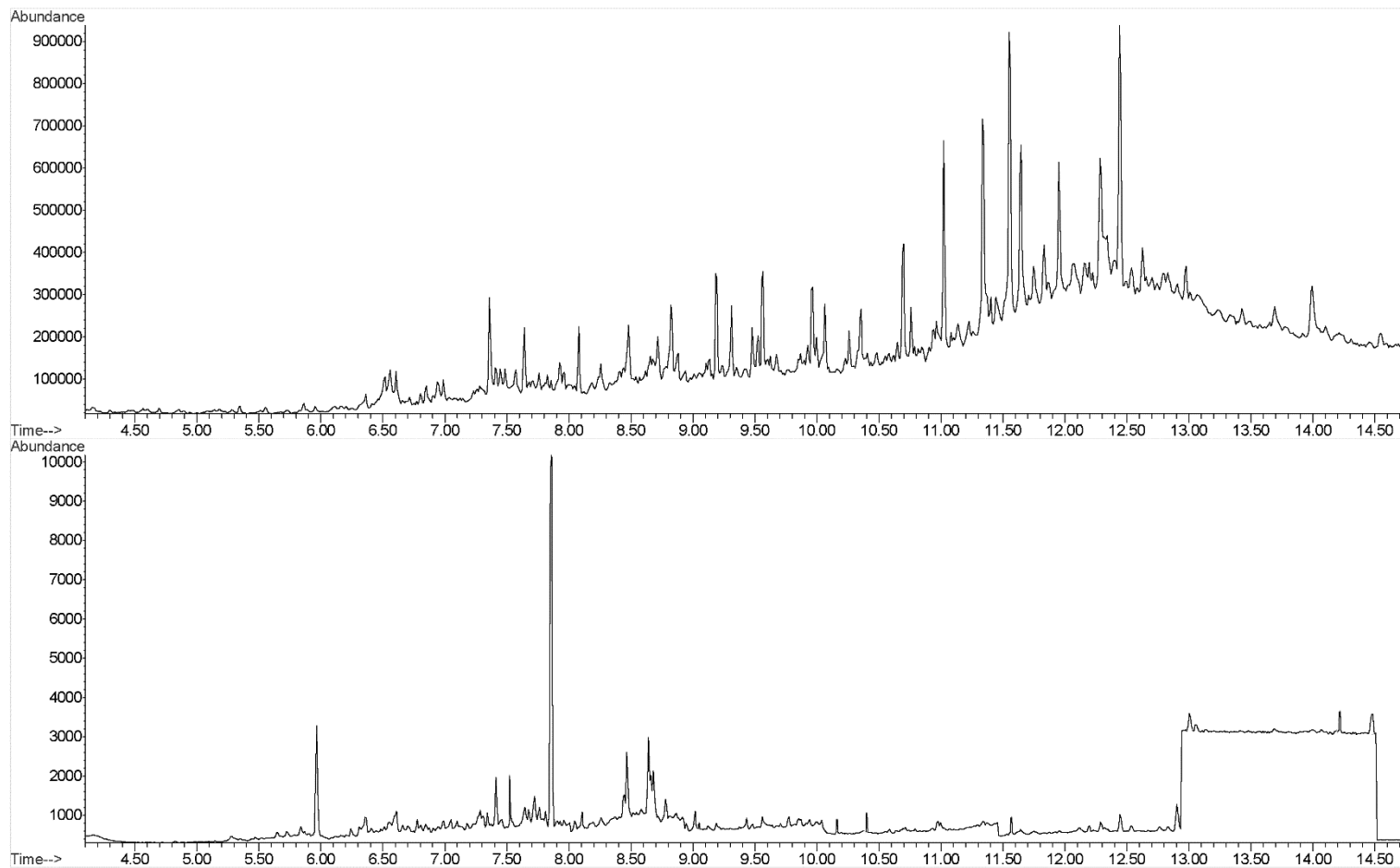
Slika P5. Hromatogram uzorka U2 (ugalj)



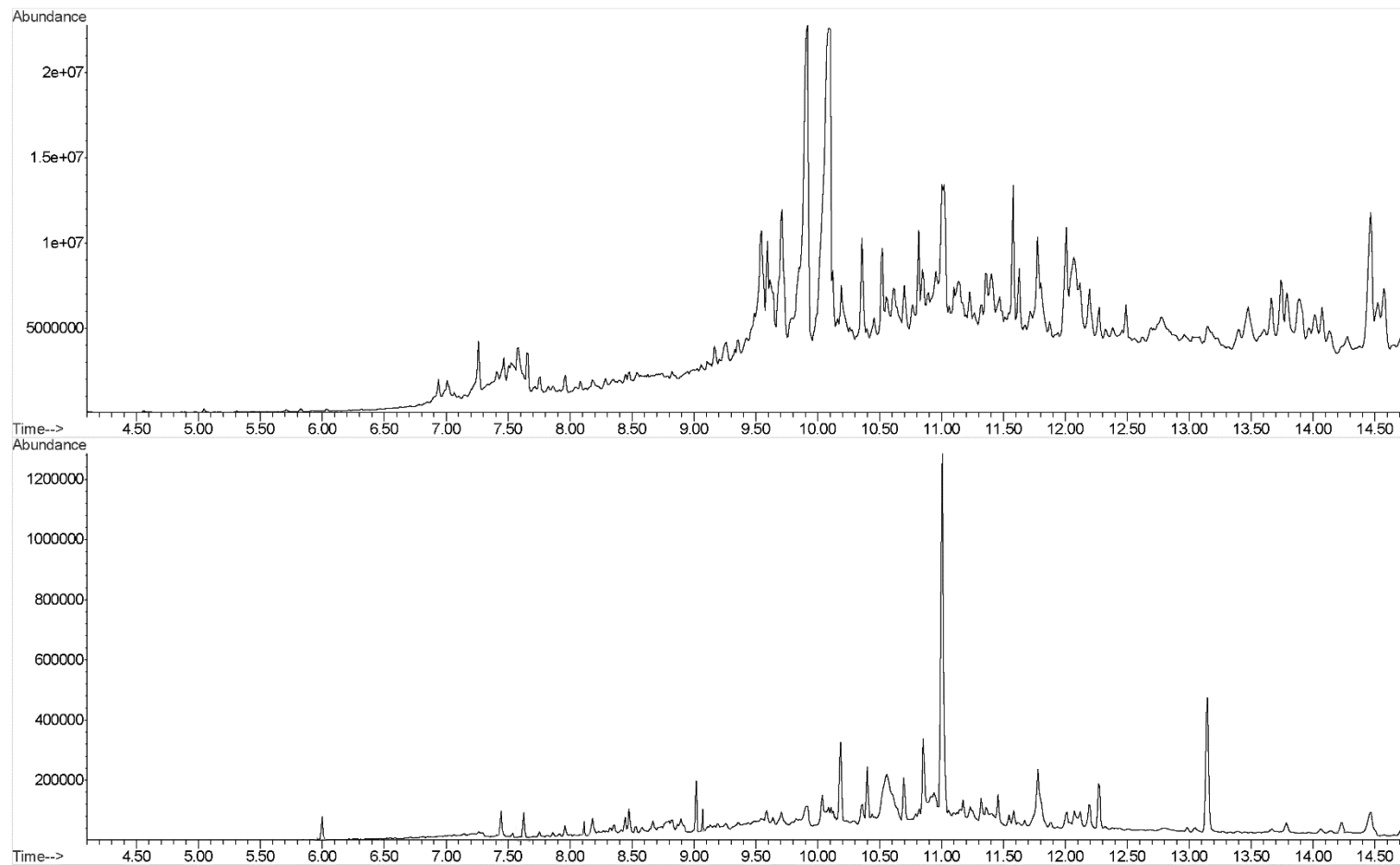
Slika P6. Hromatogram uzorka Š2 (šljaka)



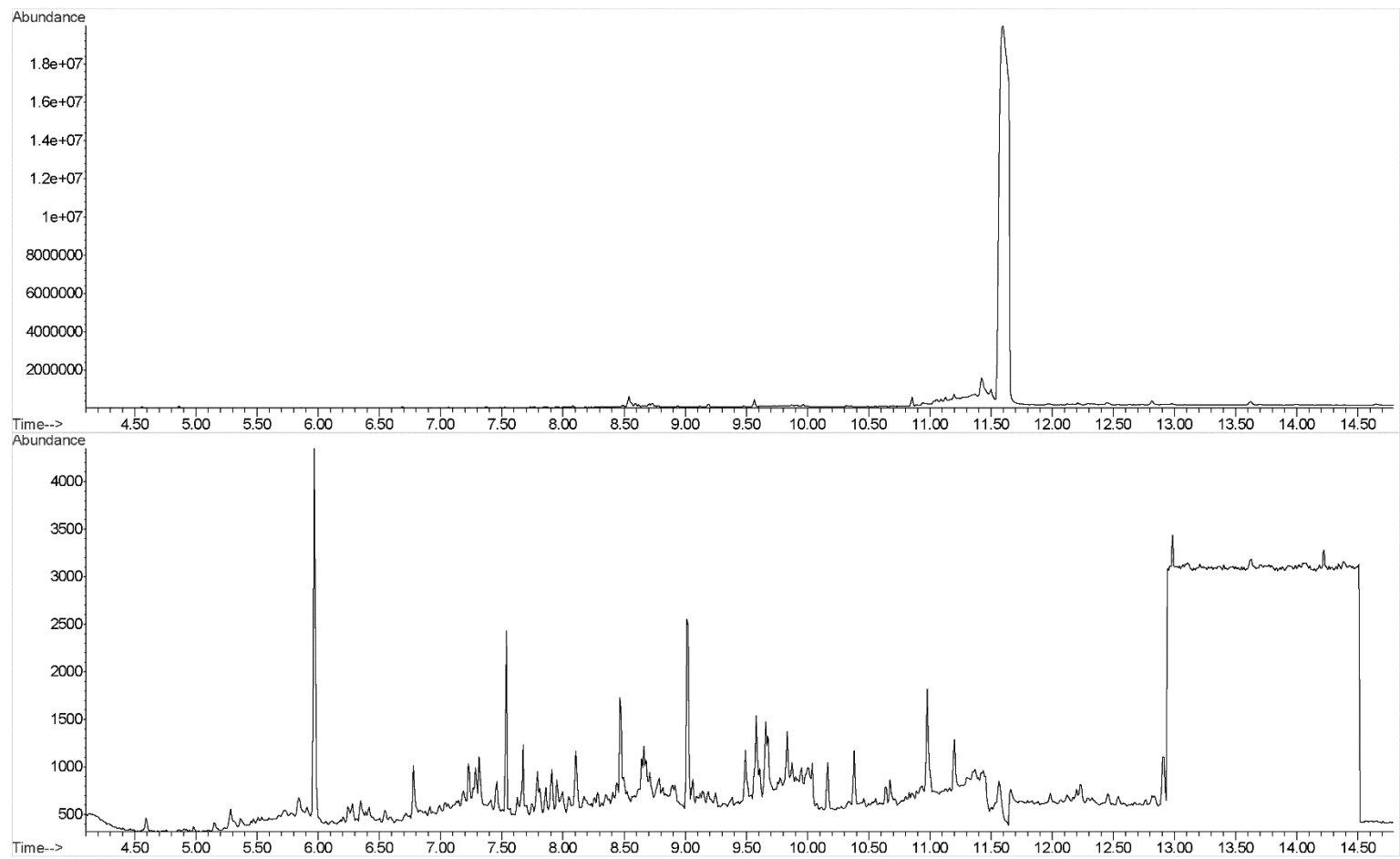
Slika P7. Hromatogram uzorka AS2 (pepeo)



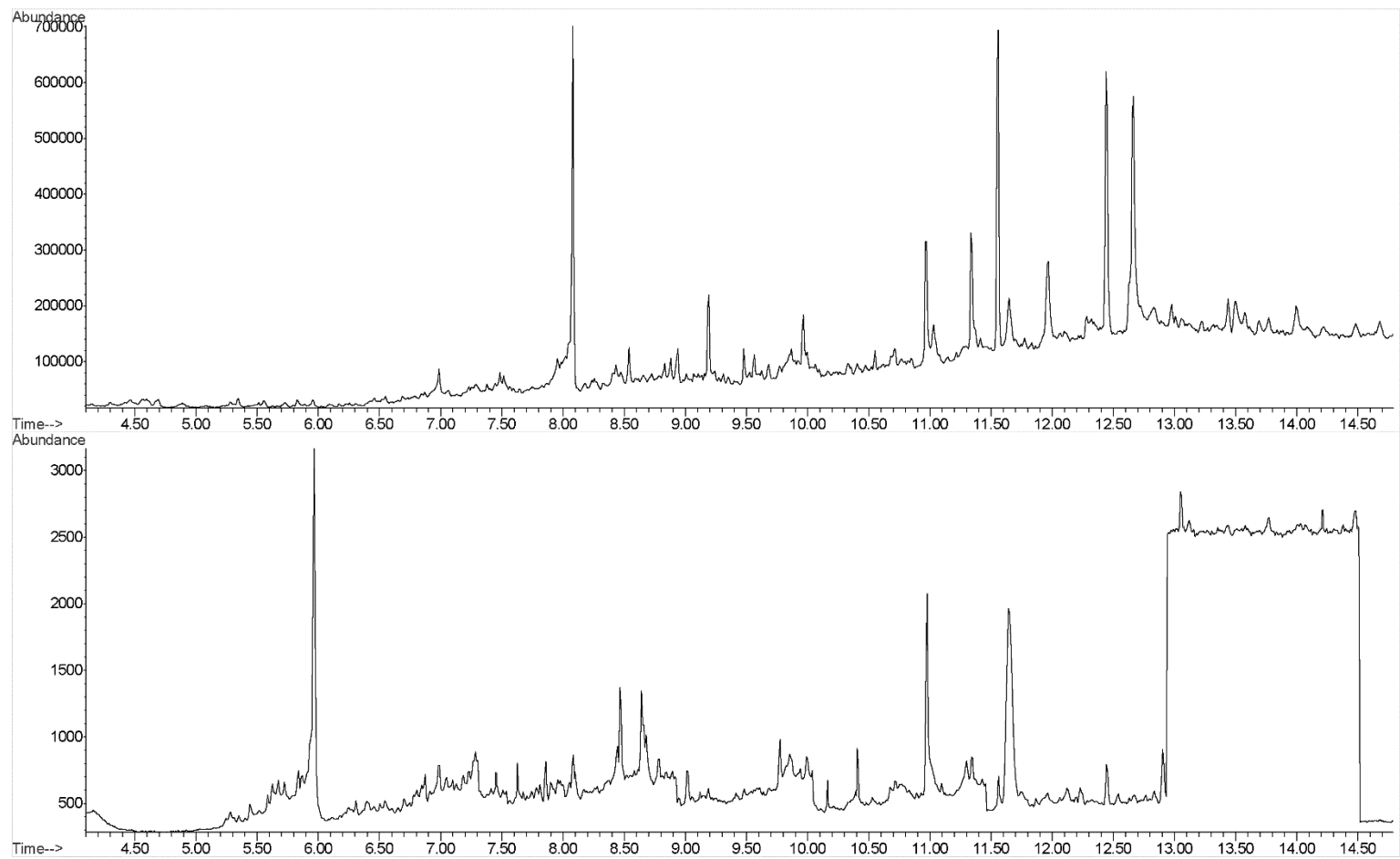
Slika P8.a Hromatogram uzorka U3 (ugalj)



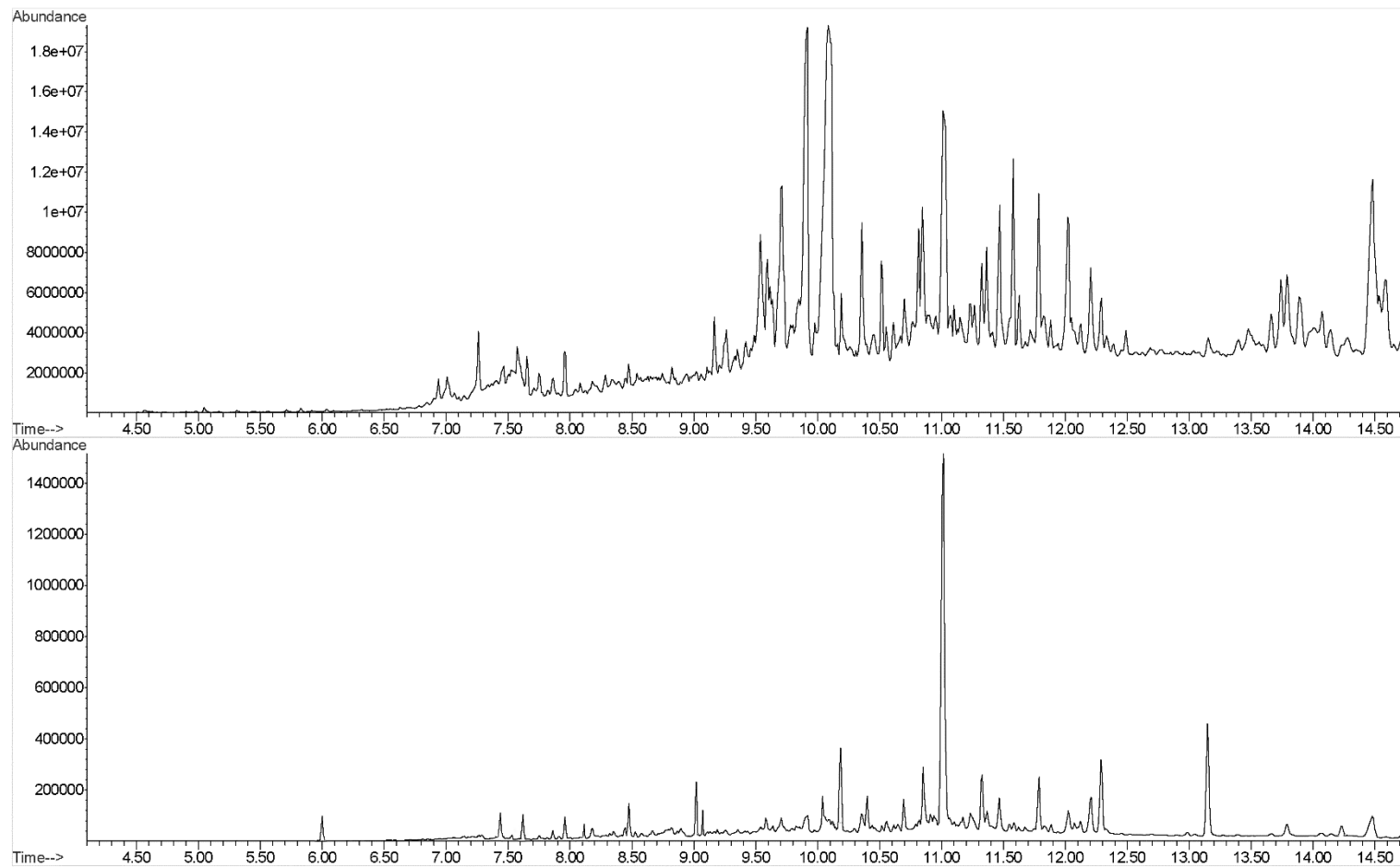
Slika P8.b Hromatogram uzorka Š3 (šljaka)



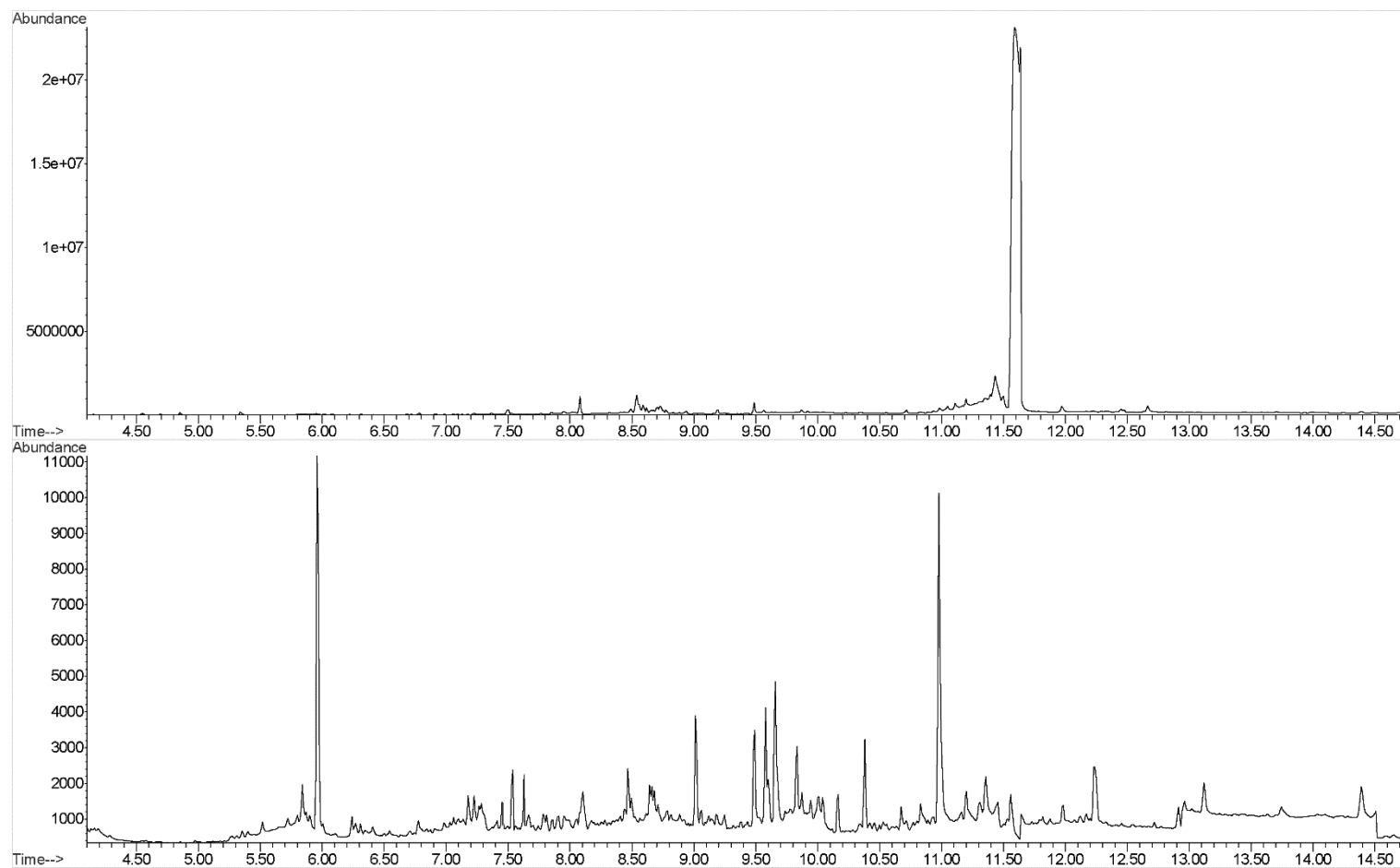
Slika P9. Hromatogram uzorka AS3 (pepeo)



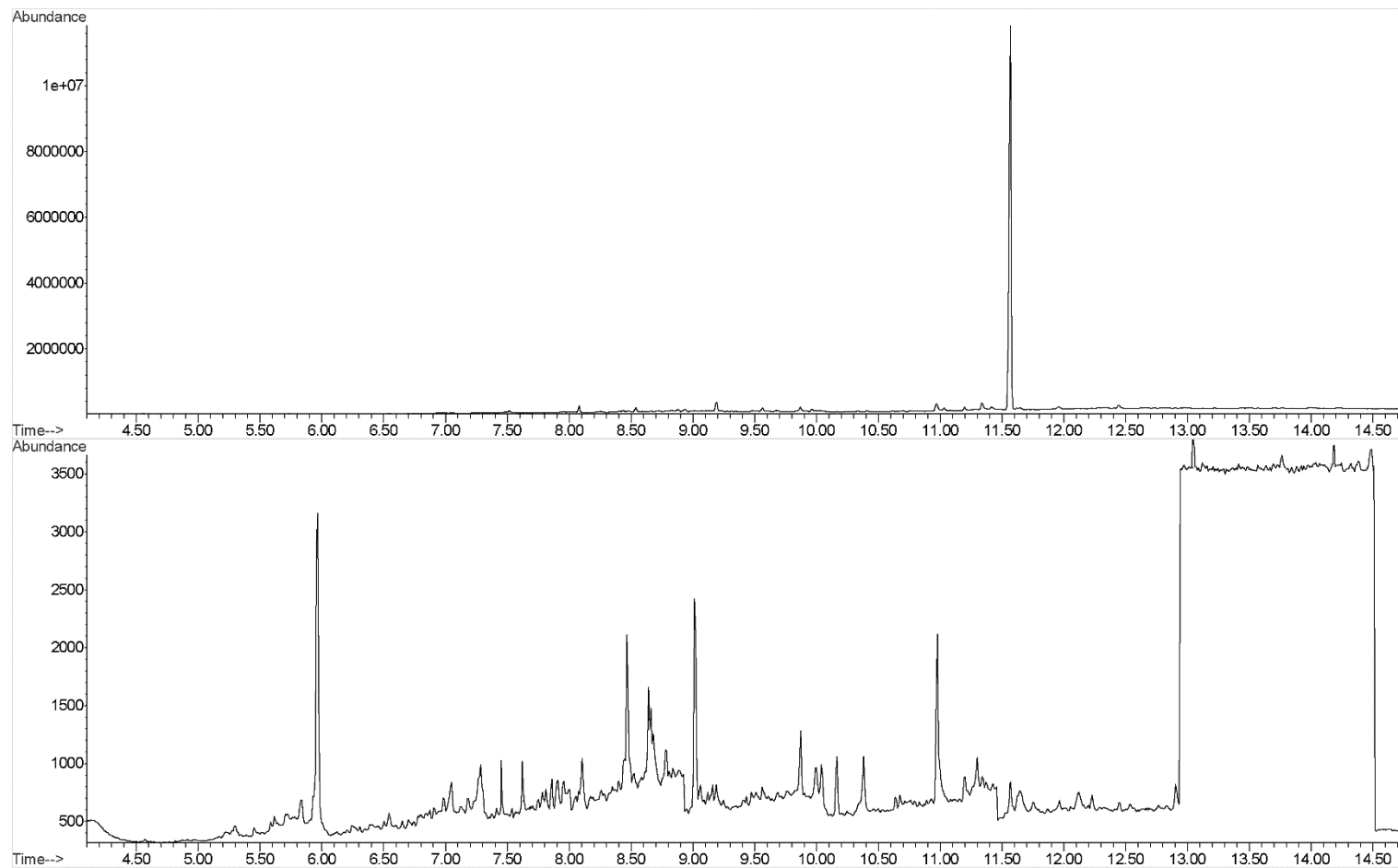
Slika P10. Hromatogram uzorka U4 (ugalj)



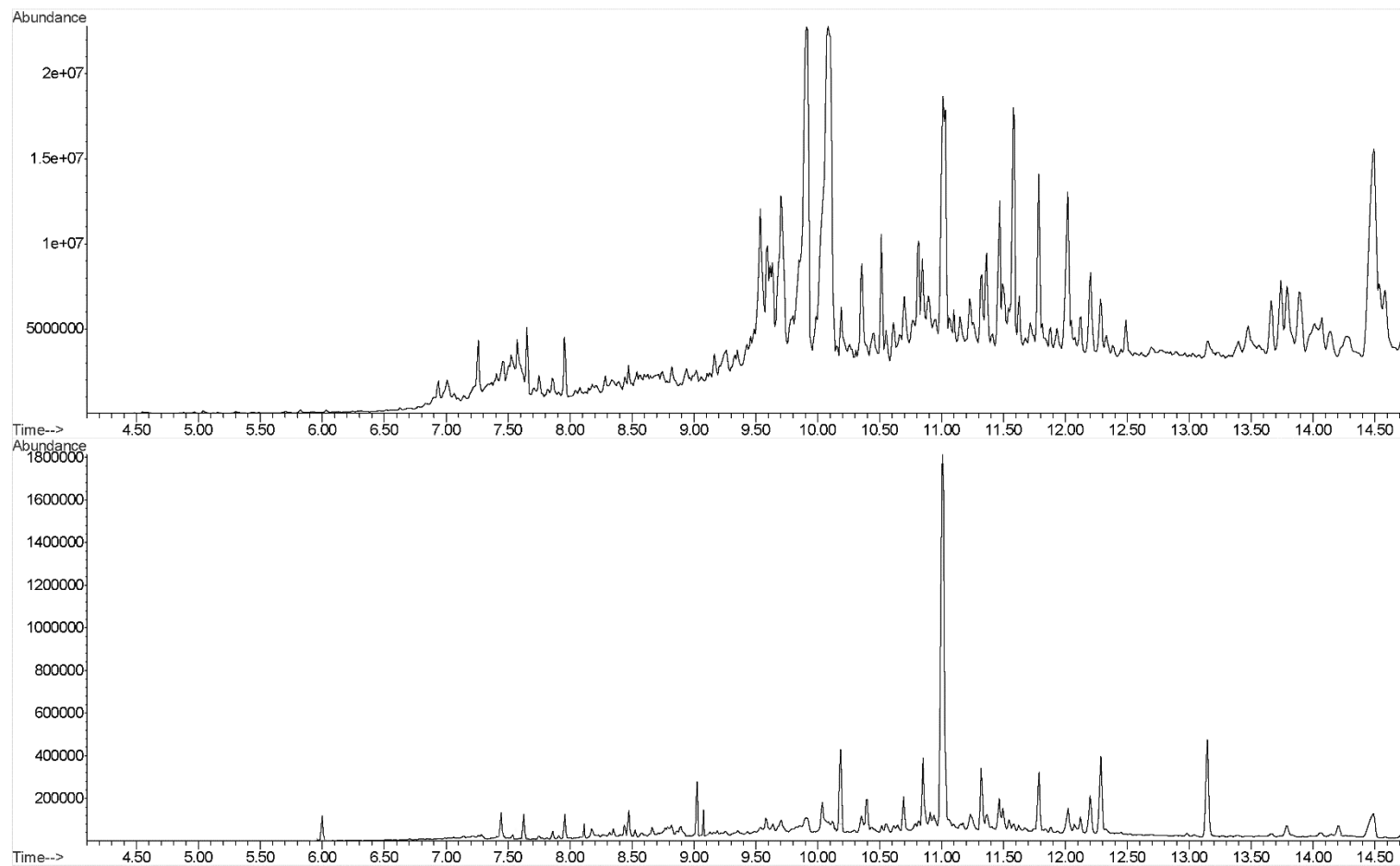
Slika P11. Hromatogram uzorka Š4 (šljaka)



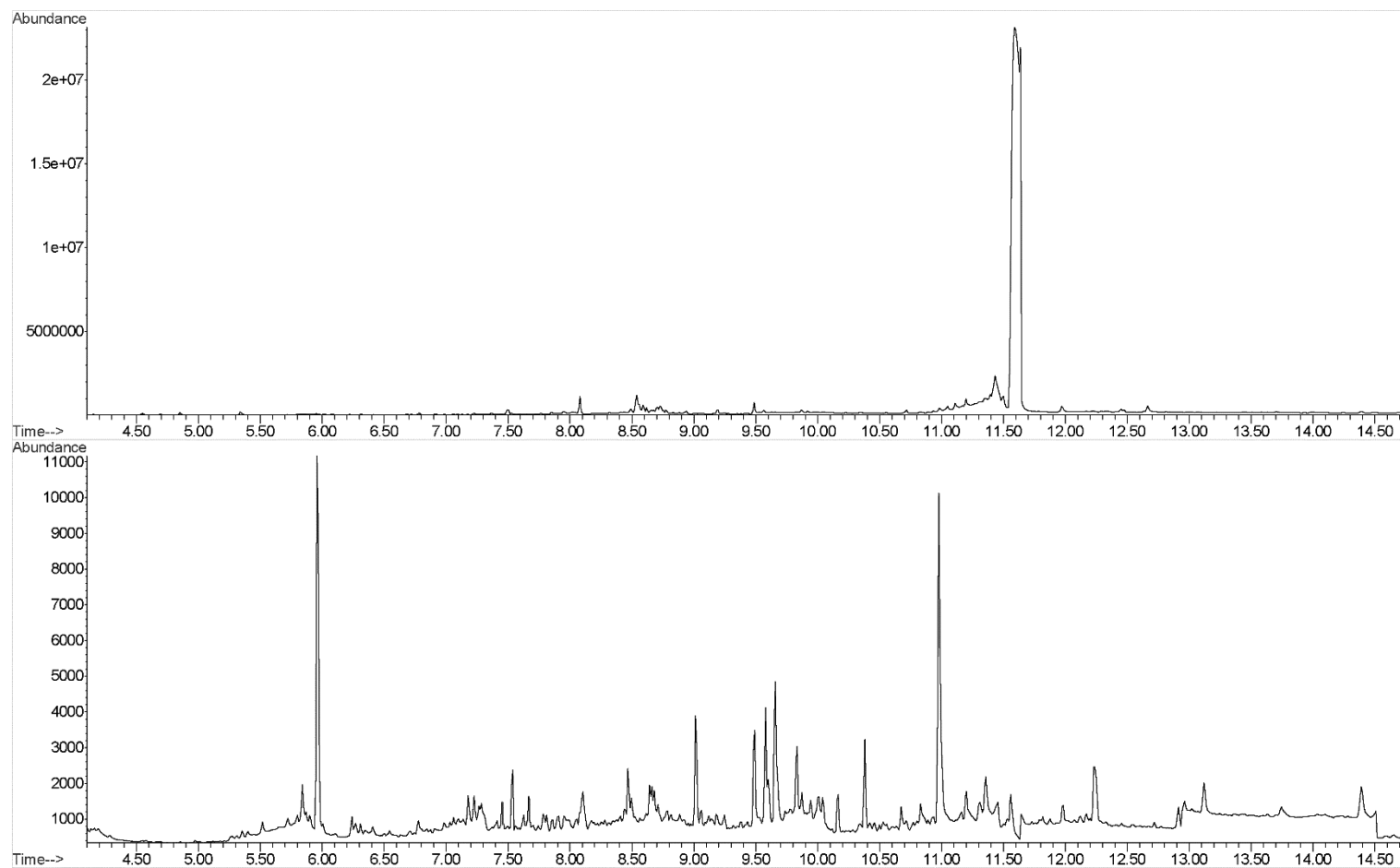
Slika P12. Hromatogram uzorka AS4 (pepeo)



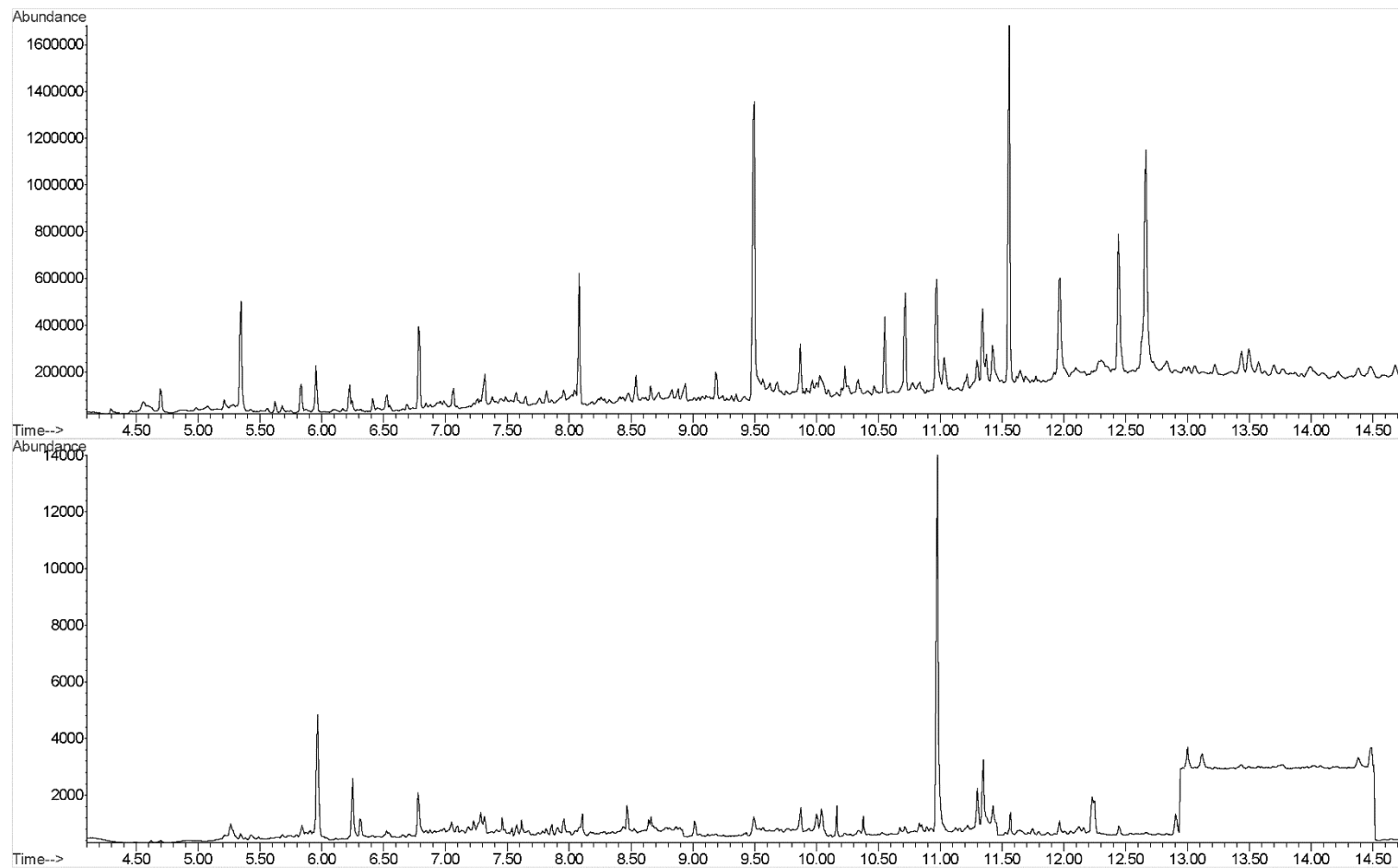
Slika P13. Hromatogram uzorka U5 (ugalj)



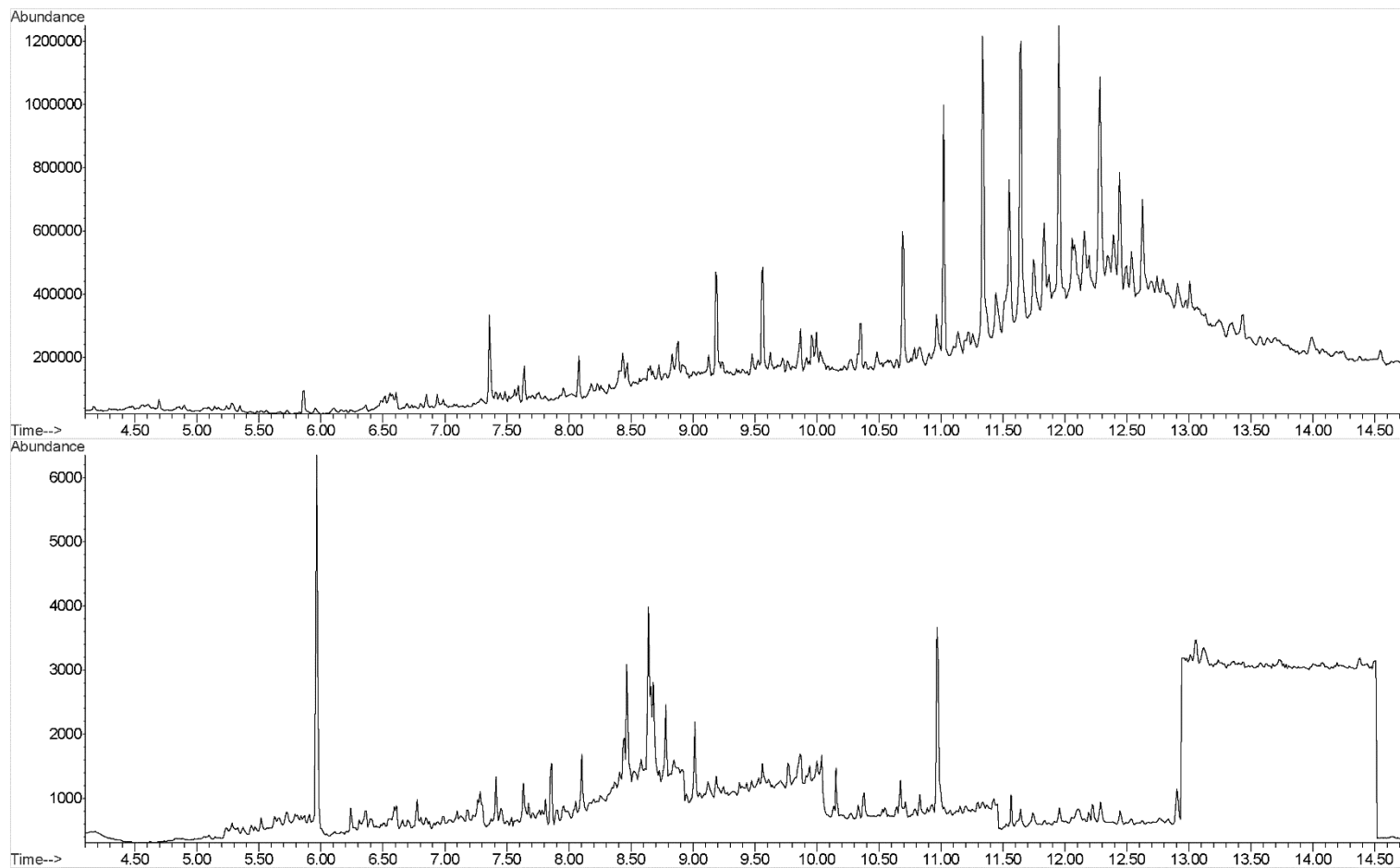
Slika P14. Hromatogram uzorka Š5 (šljaka)



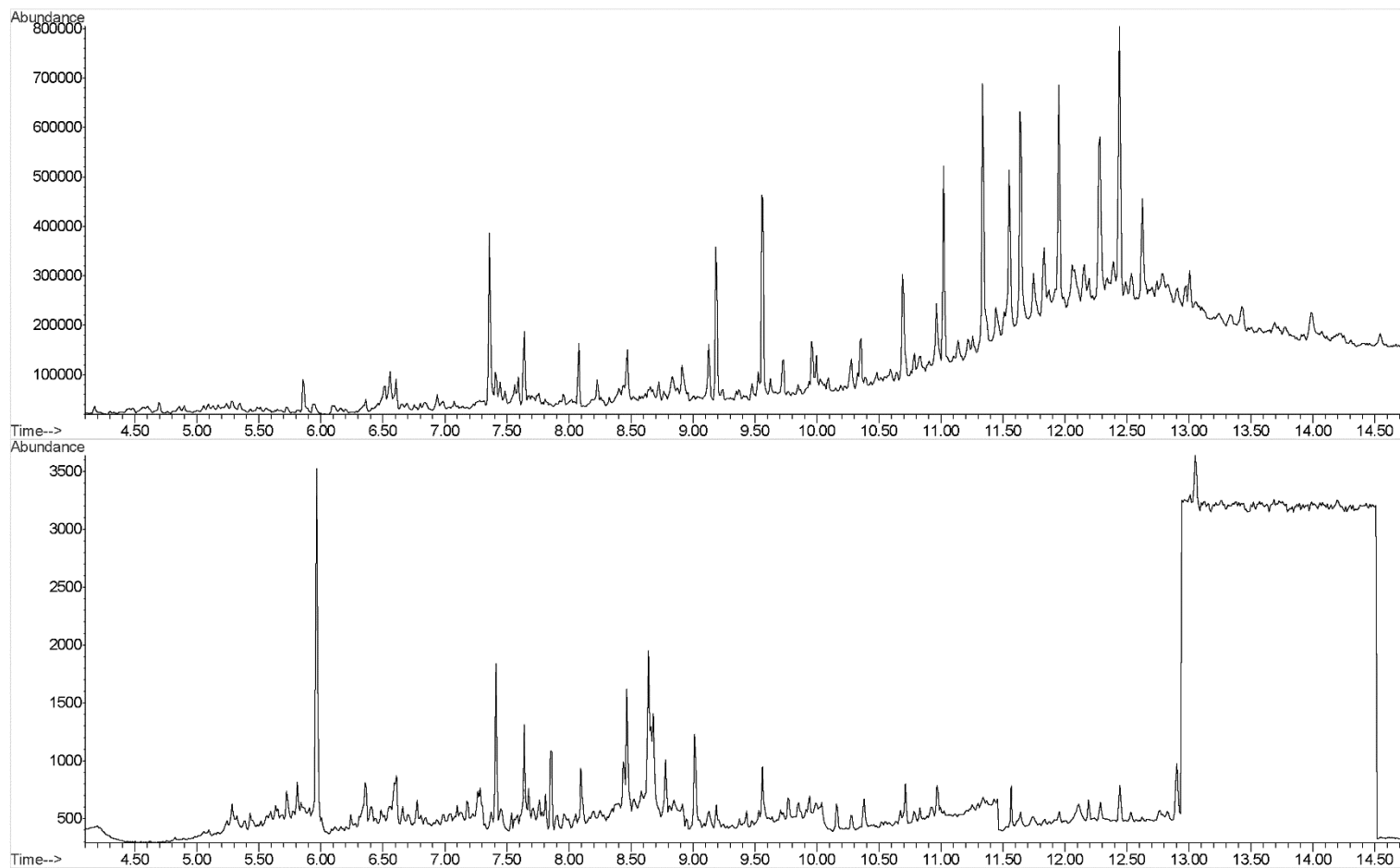
Slika P15. Hromatogram uzorka AS5 (pepeo)



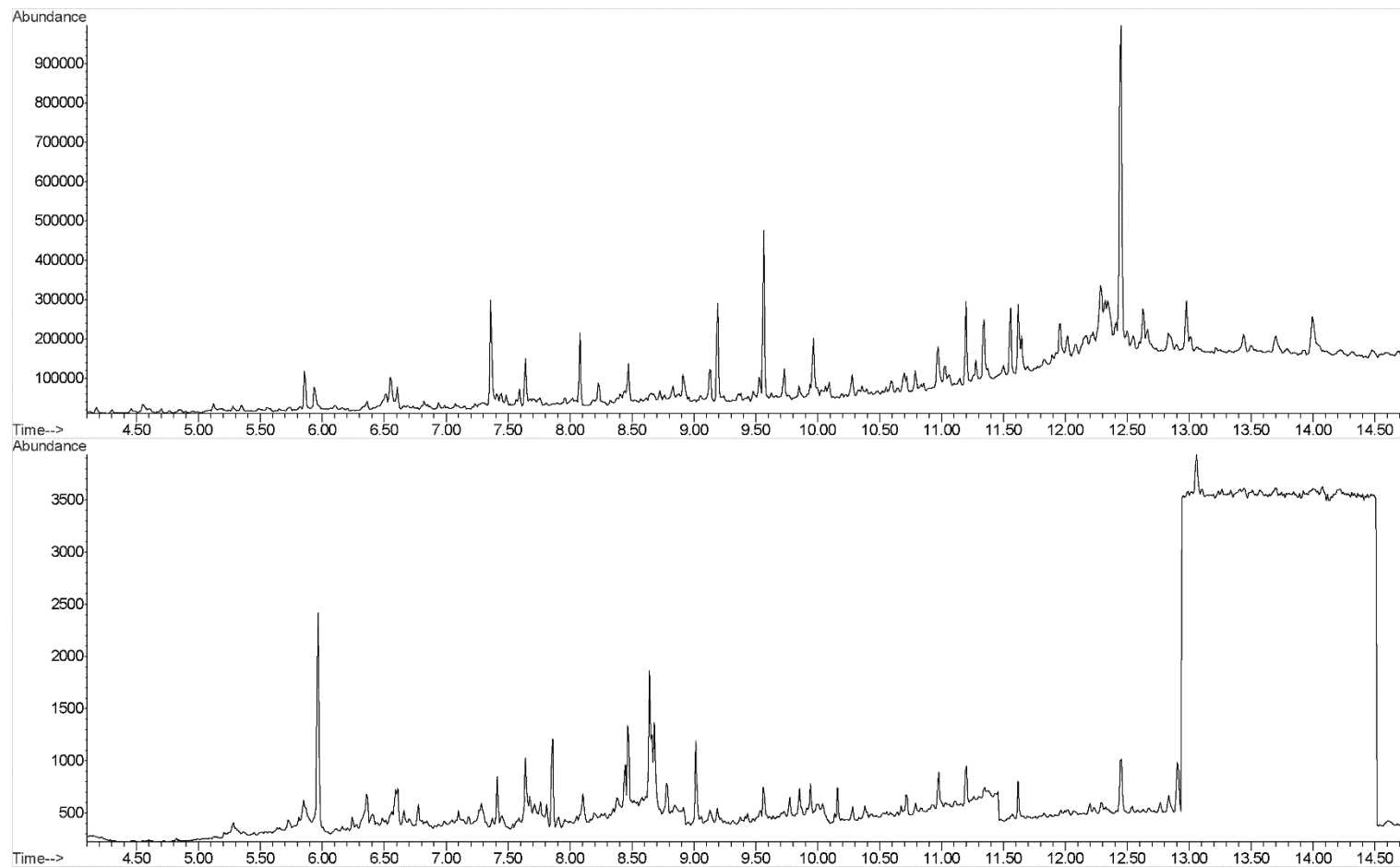
Slika P16. Hromatogram uzorka A1 (površina, aktivna kaset)



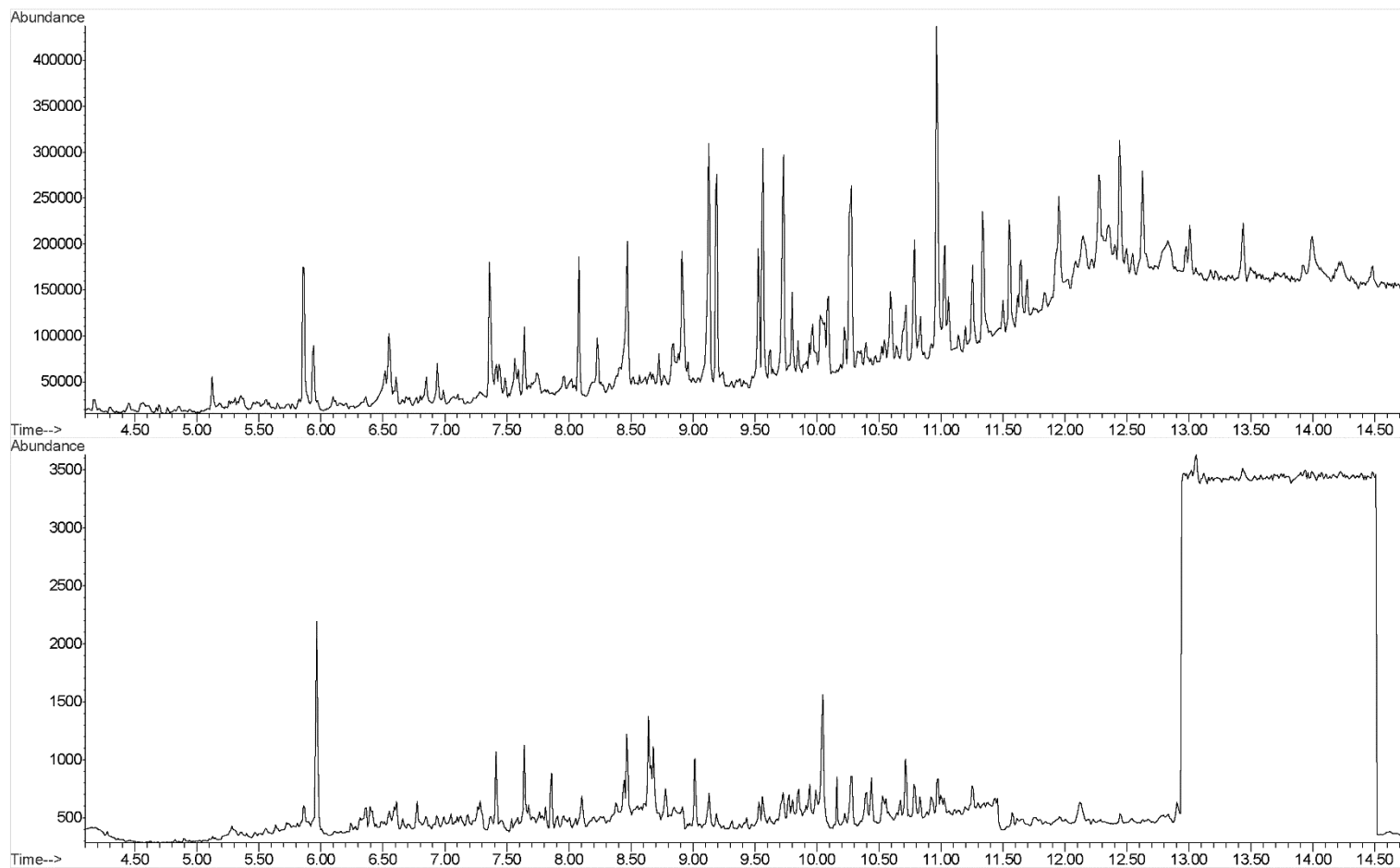
Slika P17. Hromatogram uzorka A2 (površina, aktivna kaset)



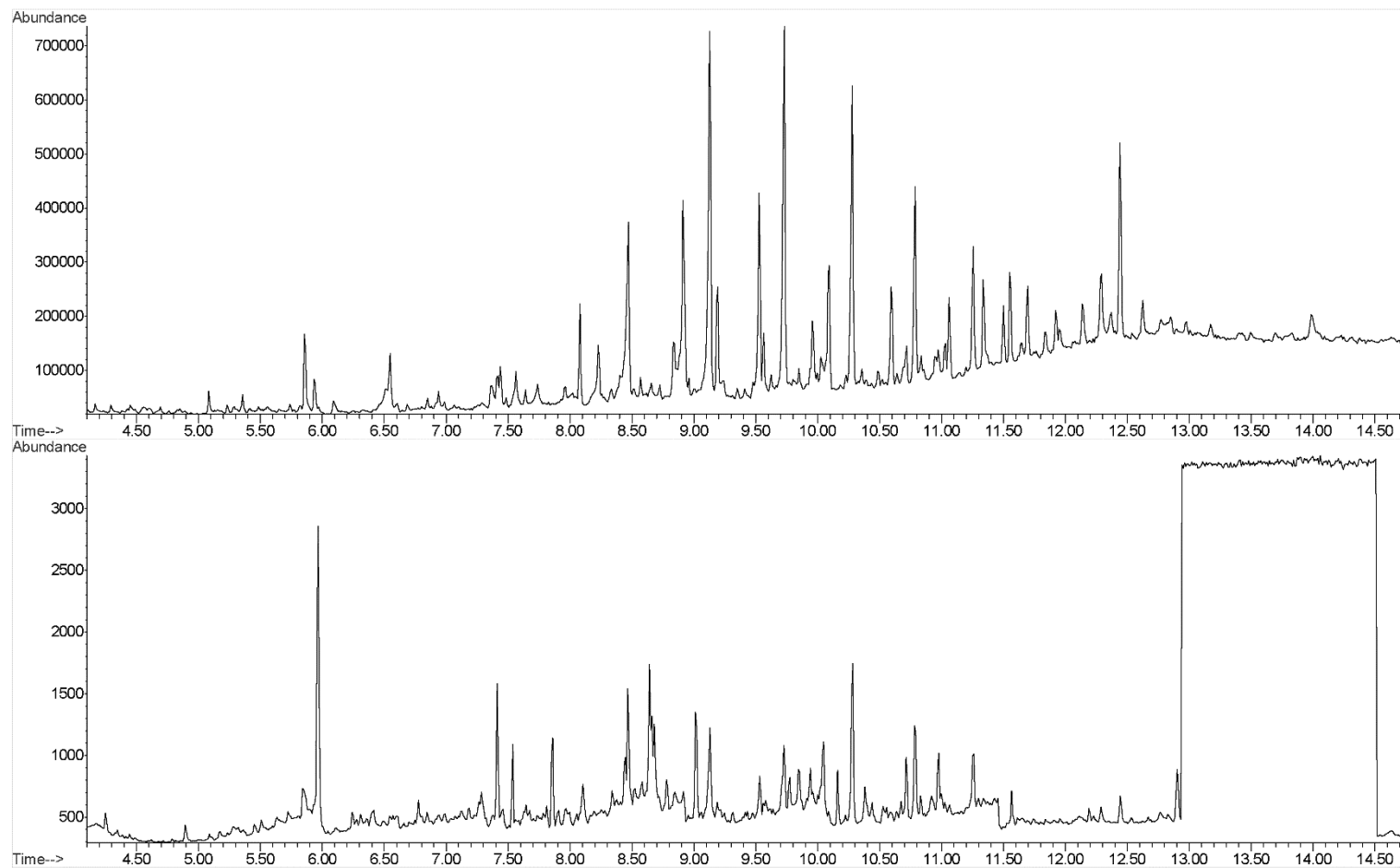
Slika P18. Hromatogram uzorka A3 (površina, aktivna kaset)



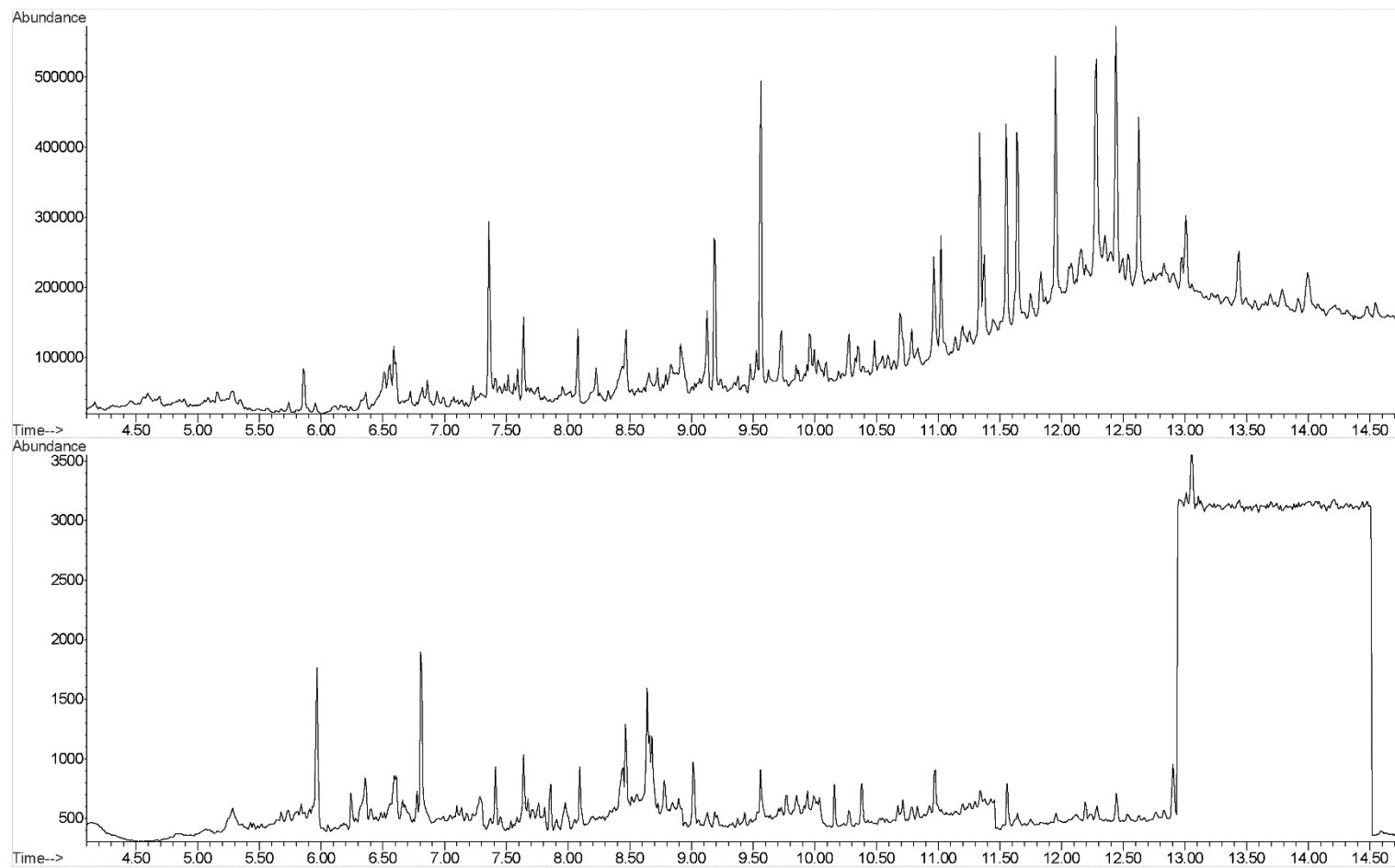
Slika P19. Hromatogram uzorka A4 (površina, aktivna kaset)



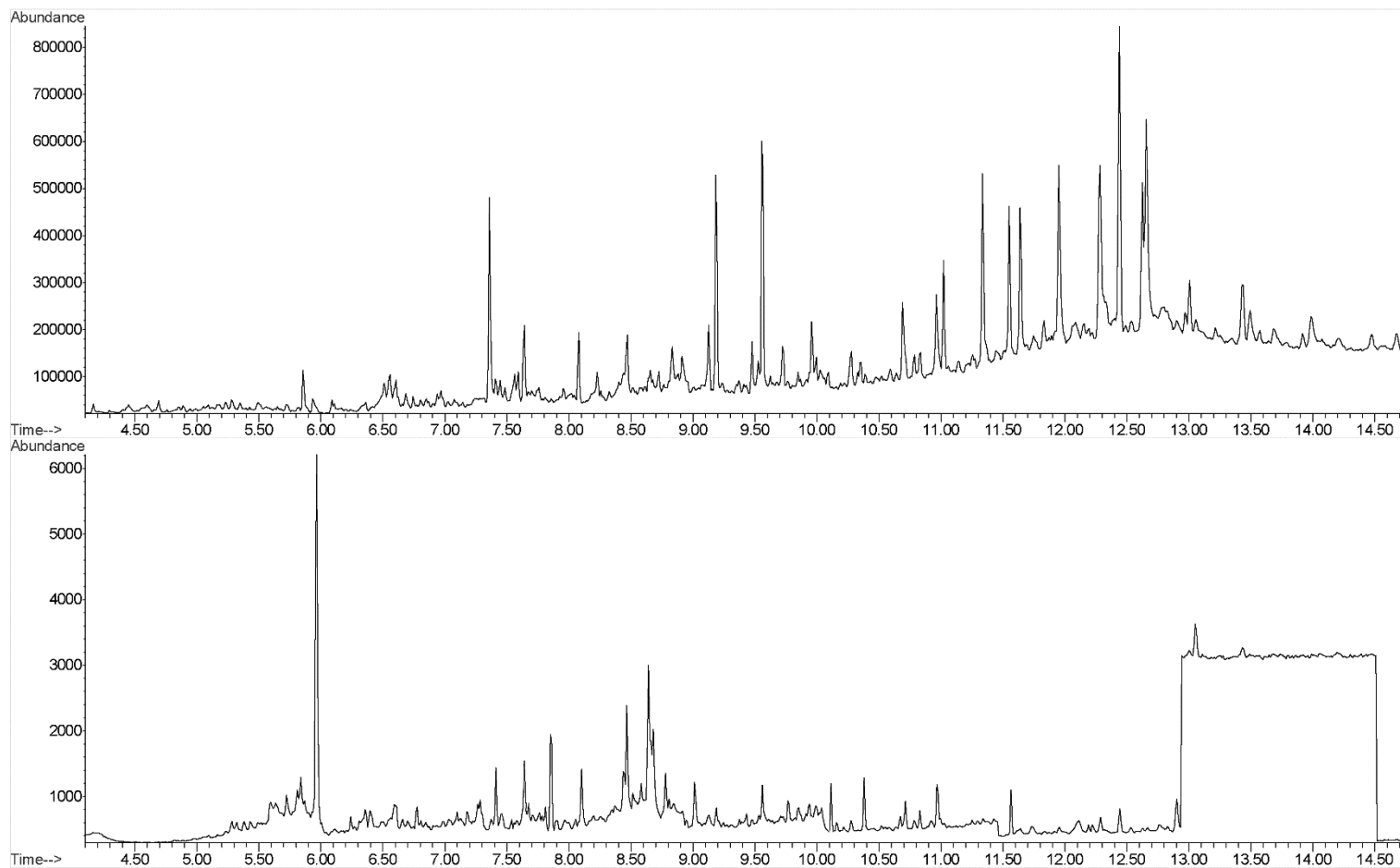
Slika P20. Hromatogram uzorka A5 (površina, aktivna kaset)



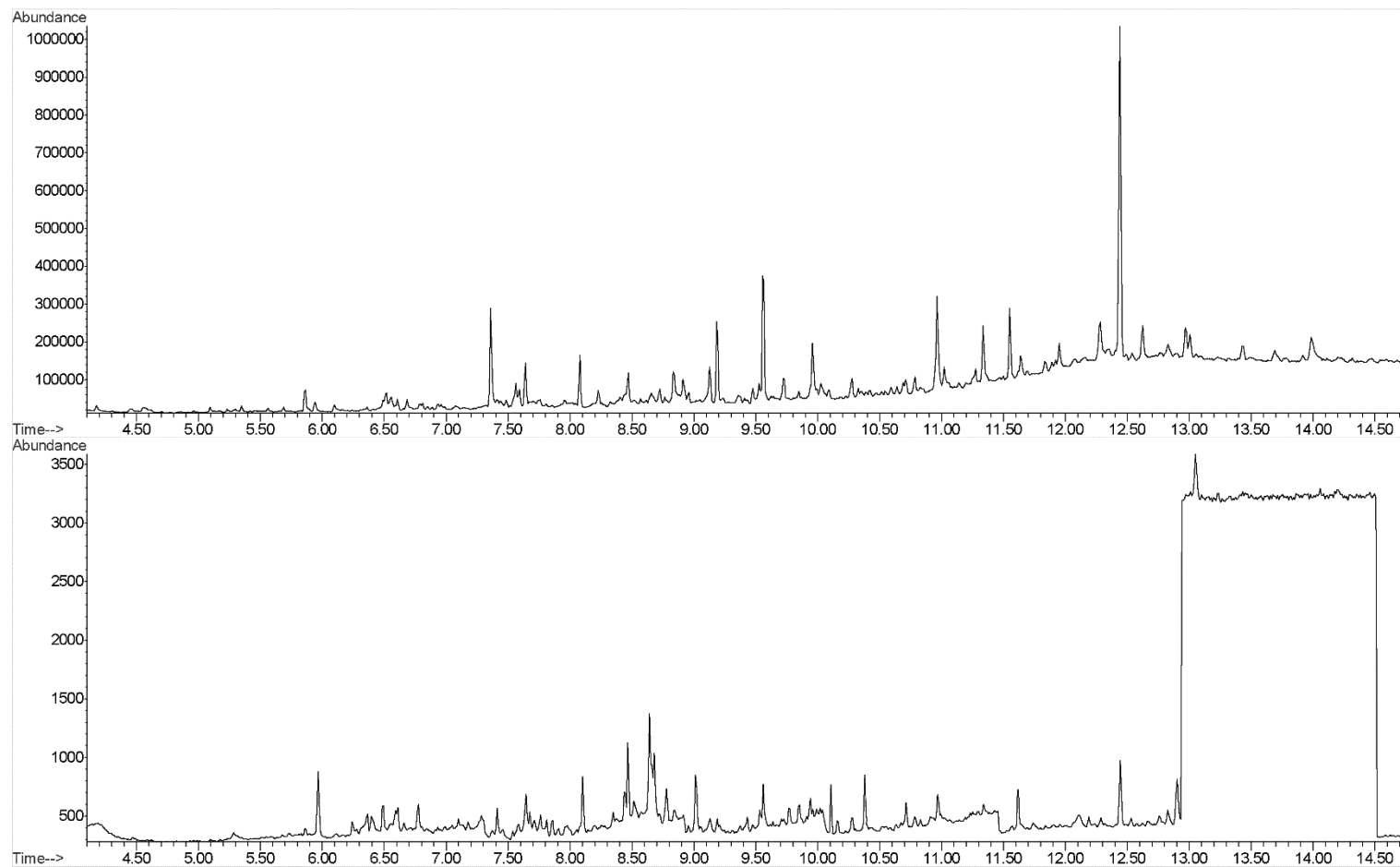
Slika P21. Hromatogram uzorka AD1 (dubina 1 m, aktivna kaset)



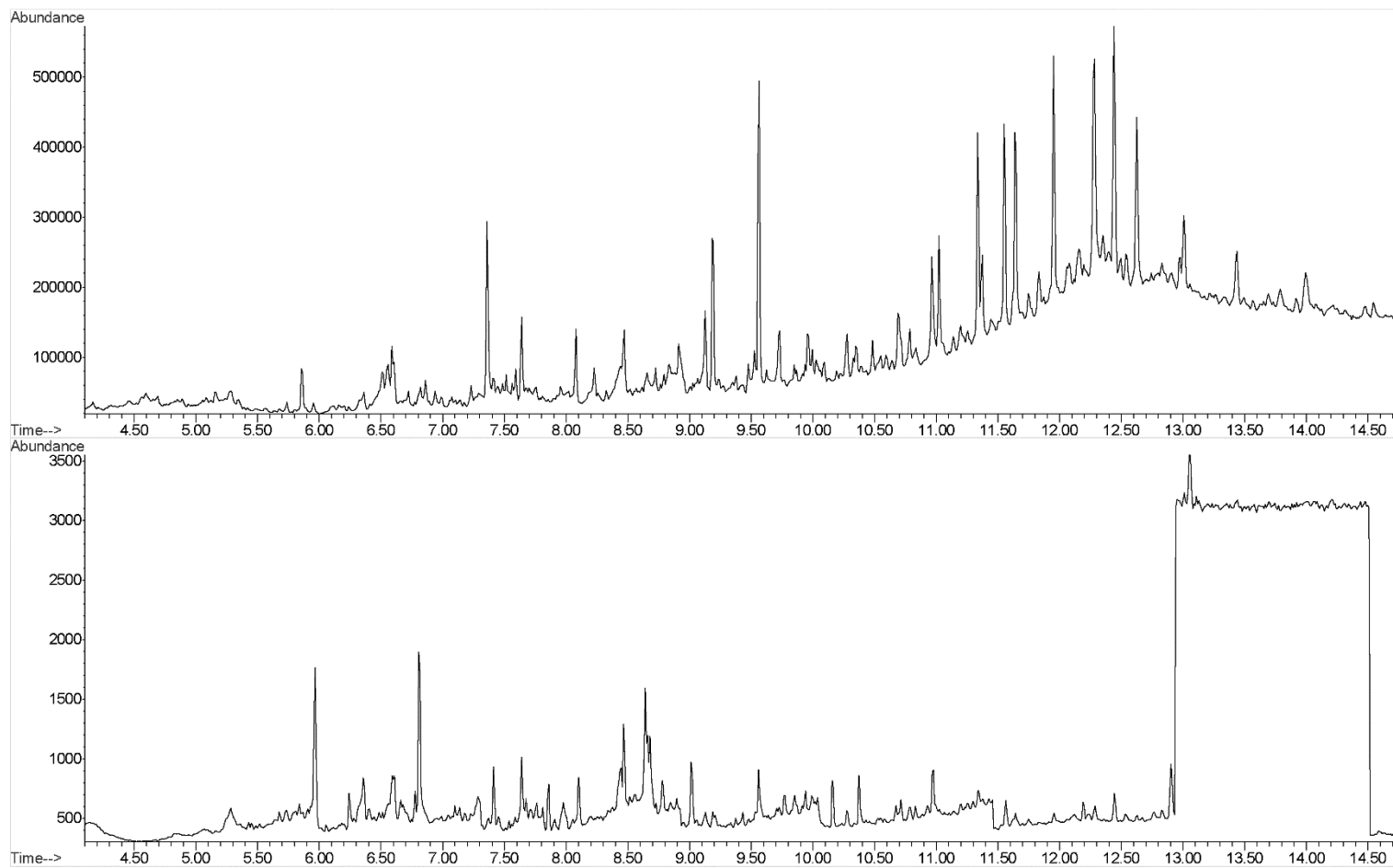
Slika P22. Hromatogram uzorka AD2 (dubina 1 m, aktivna kaset)



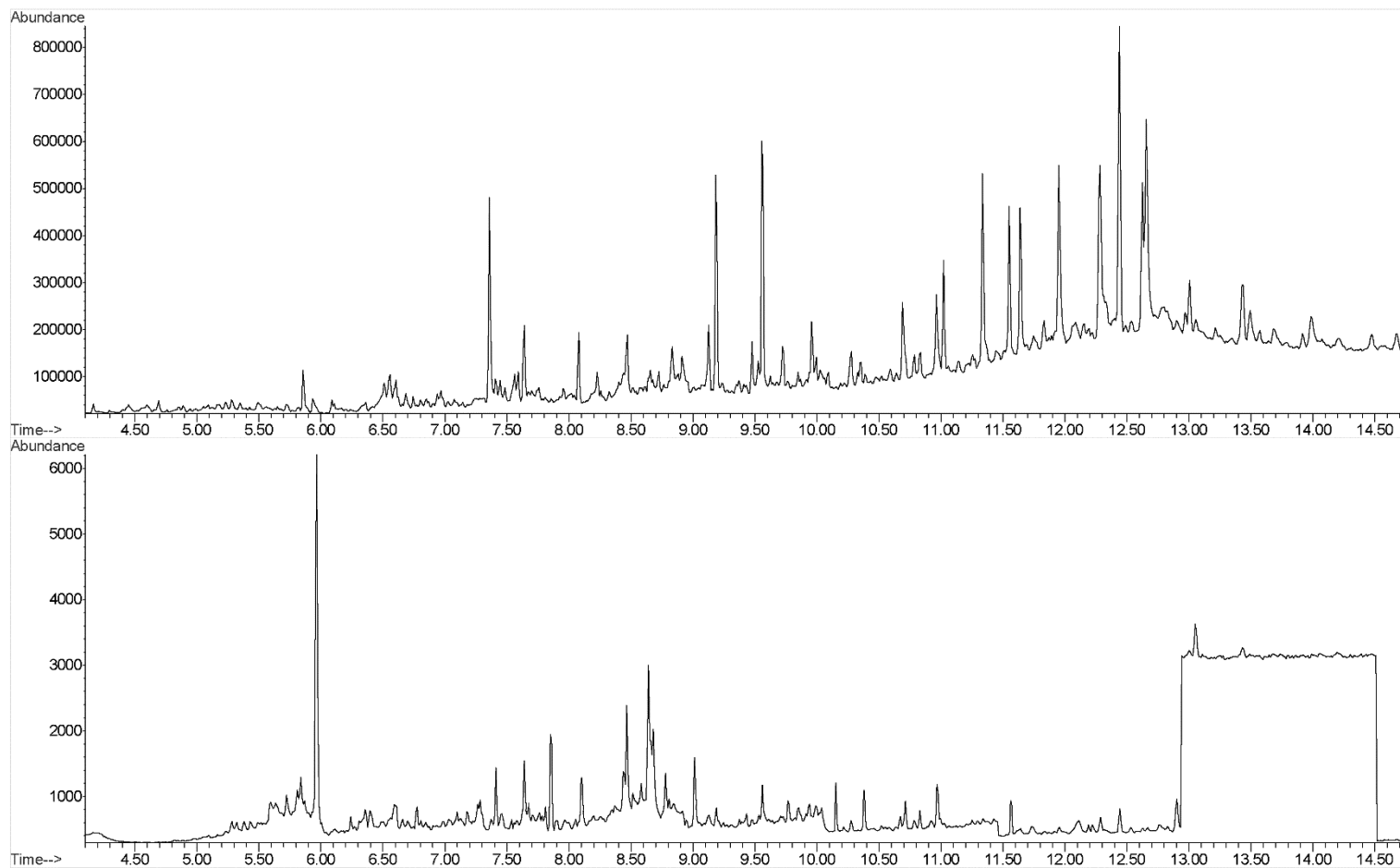
Slika P23.a Hromatogram uzorka AD3 (dubina 1 m, aktivna kaset)



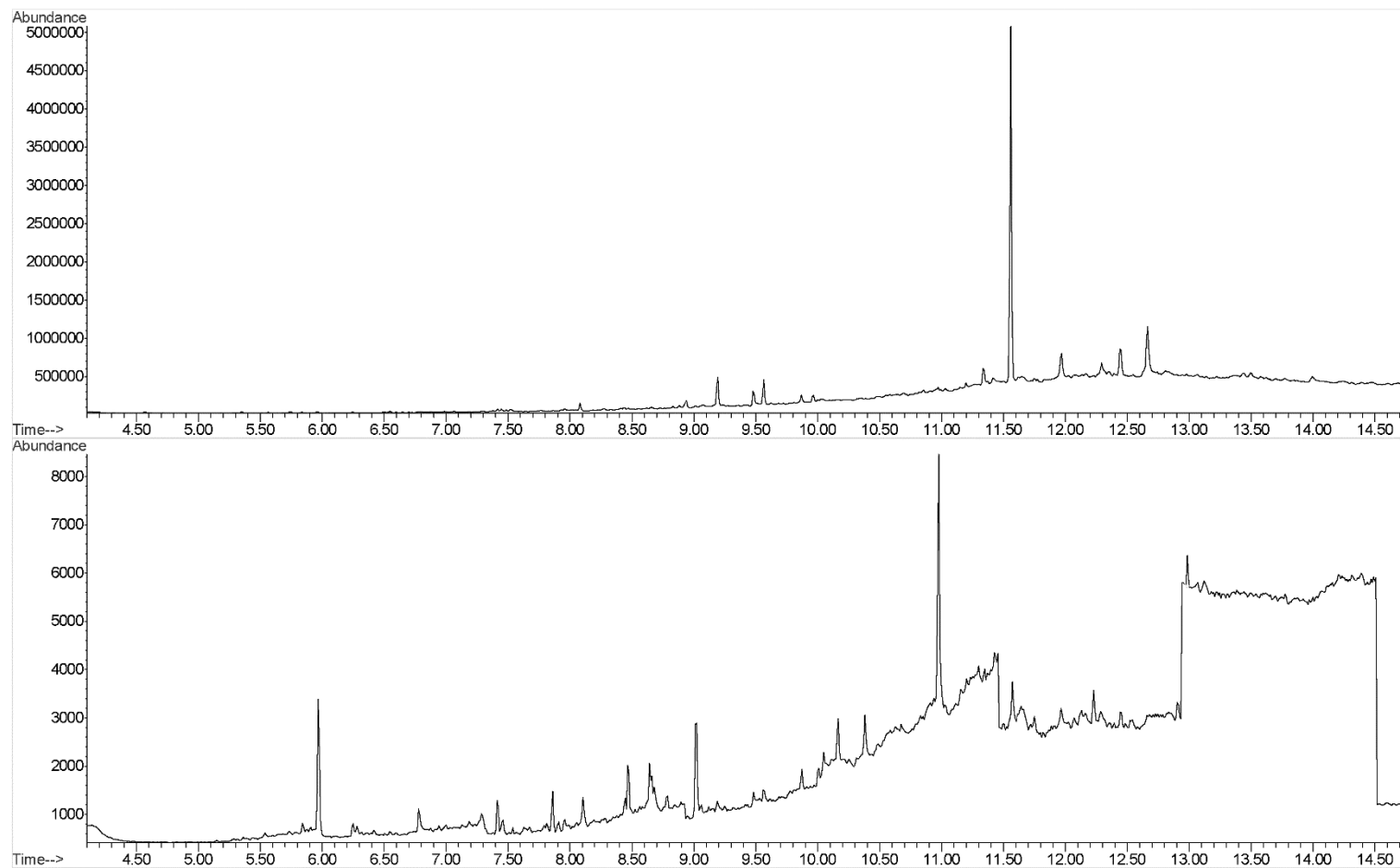
Slika P23.b Hromatogram uzorka AD4 (dubina 1 m, aktivna kaset)



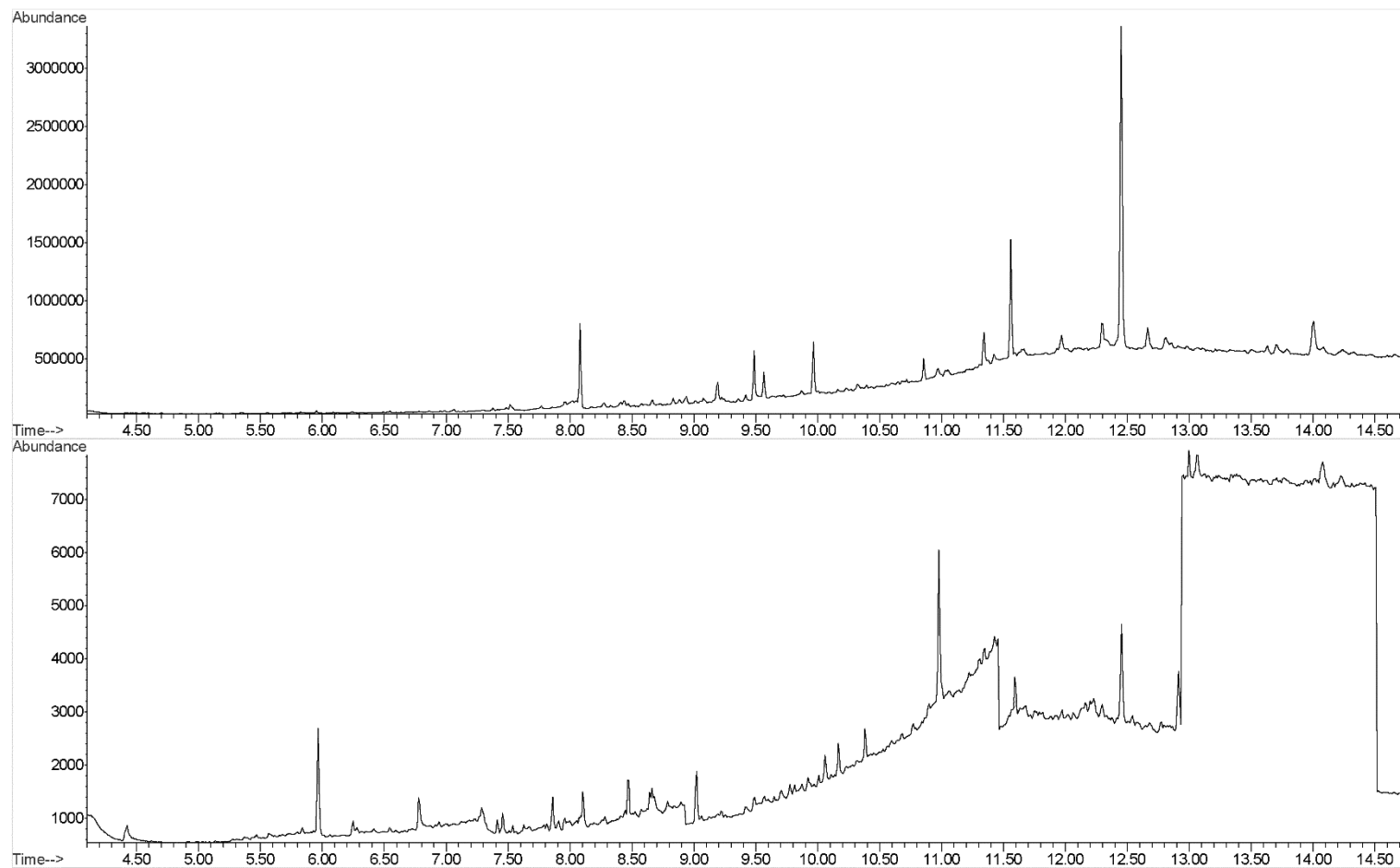
Slika P24. Hromatogram uzorka AD5 (dubina 1 m, aktivna kaset)



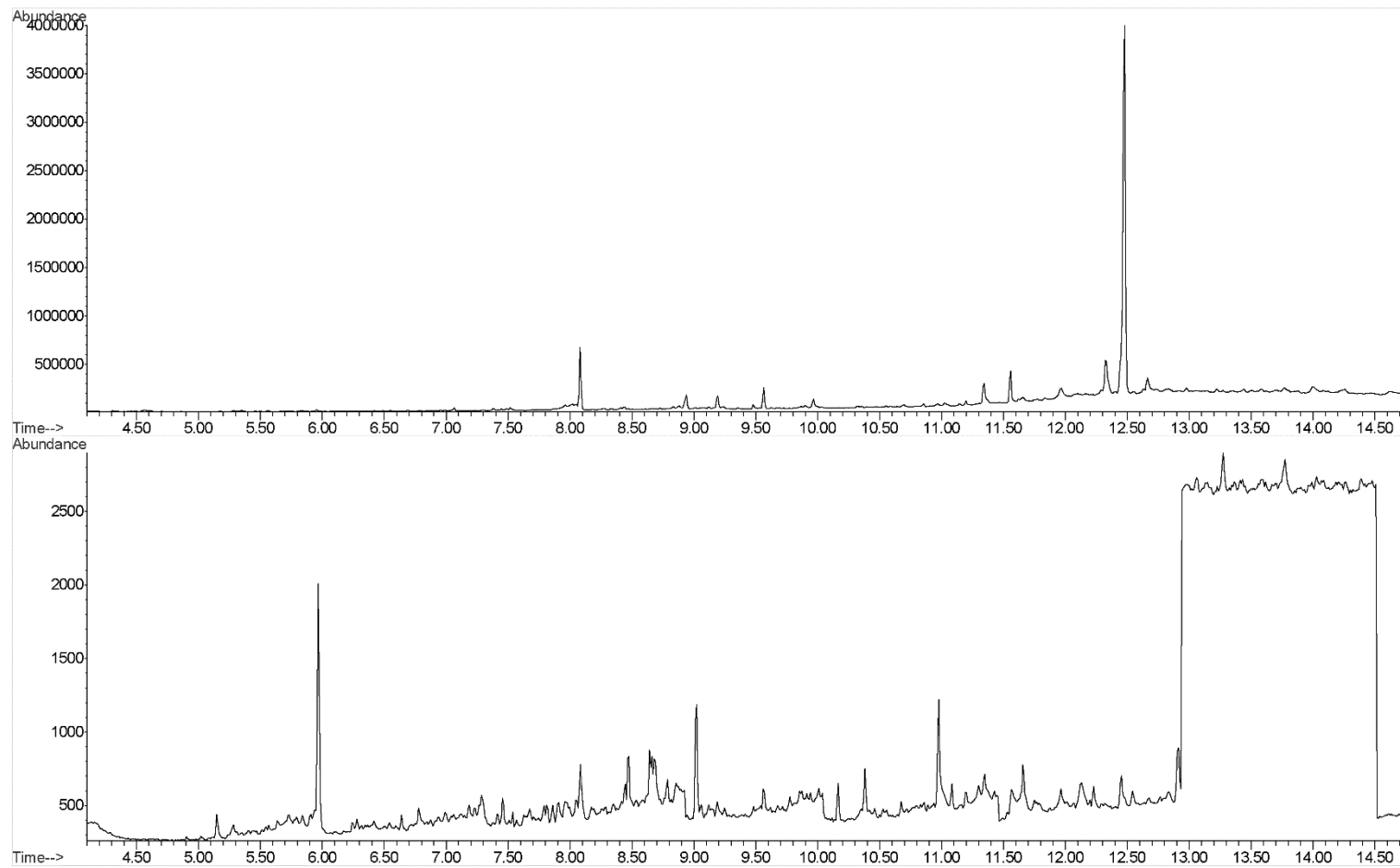
Slika P25. Hromatogram uzorka P1 (površina, pasivna kaset)



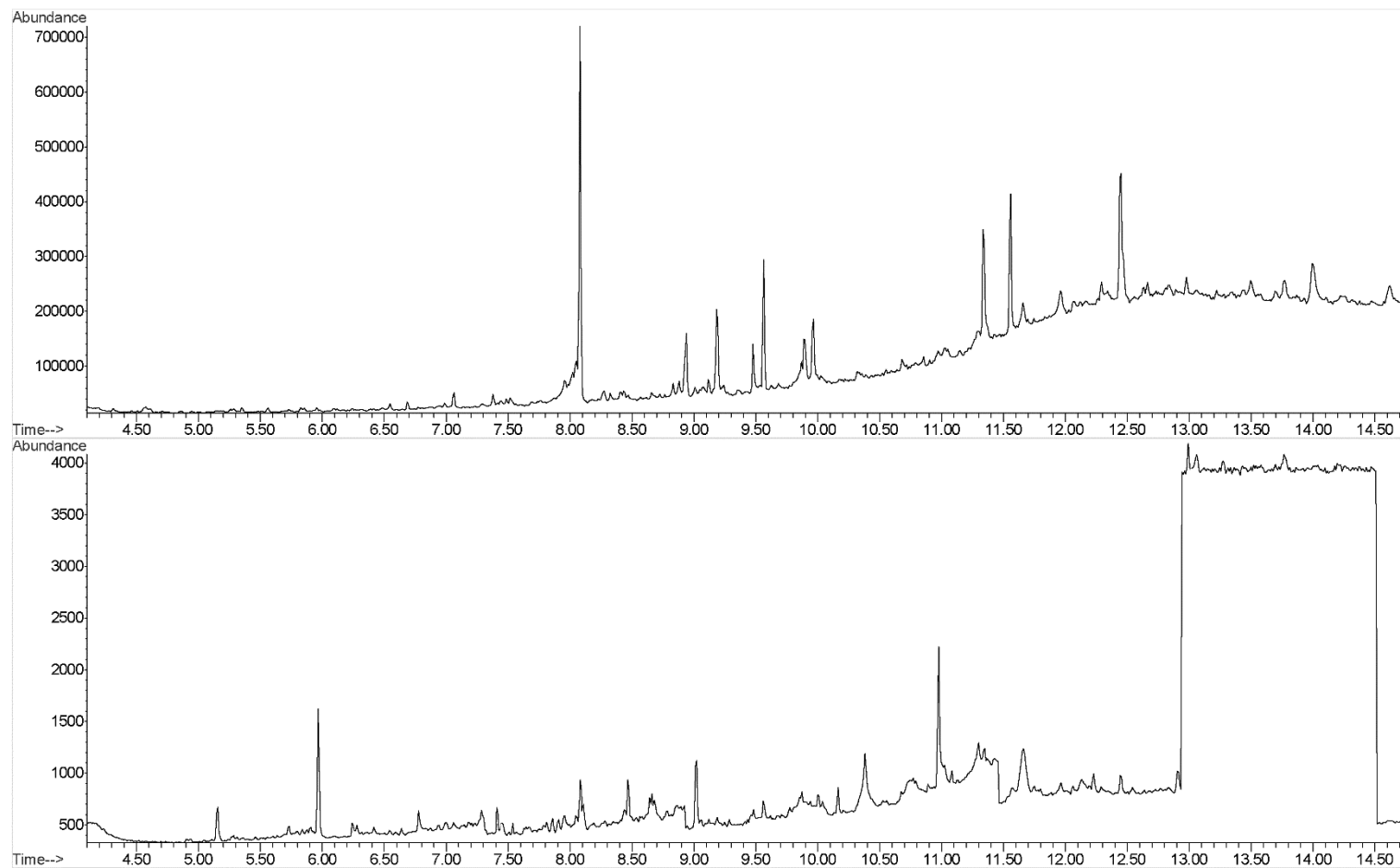
Slika P26. Hromatogram uzorka P2 (površina, pasivna kaset)



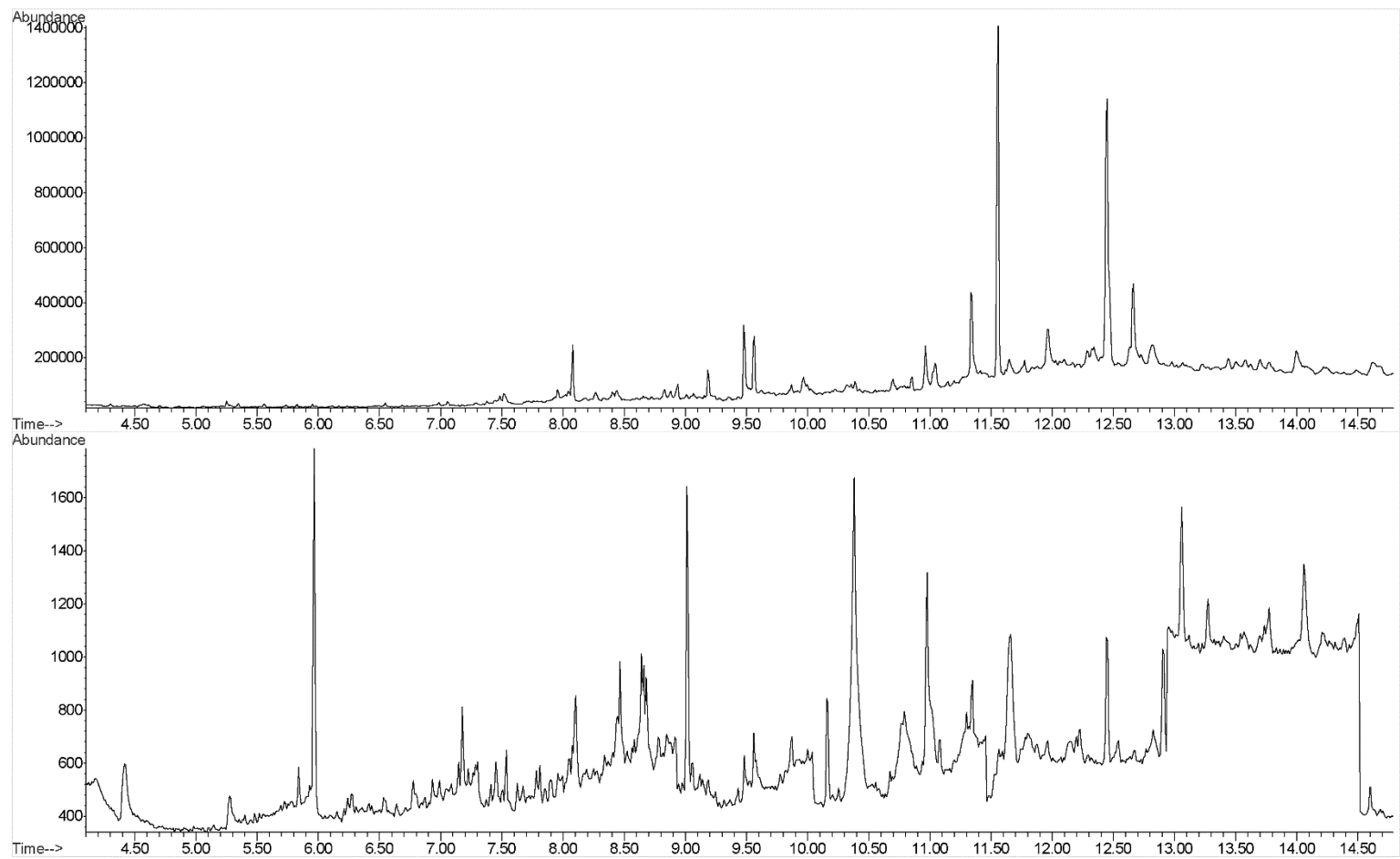
Slika P27. Hromatogram uzorka P3 (površina, pasivna kaset)



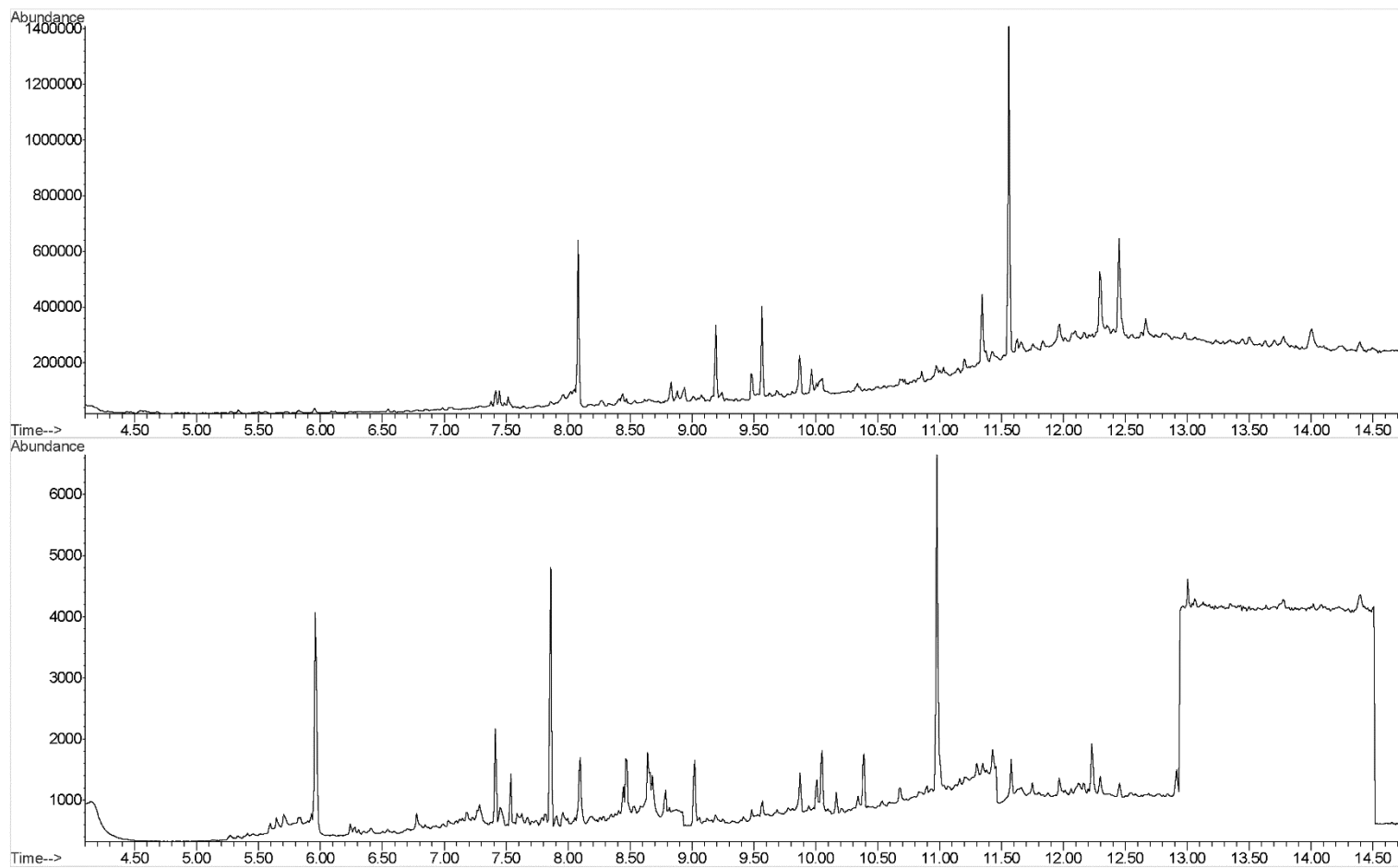
Slika P28. Hromatogram uzorka P4 (površina, pasivna kaset)



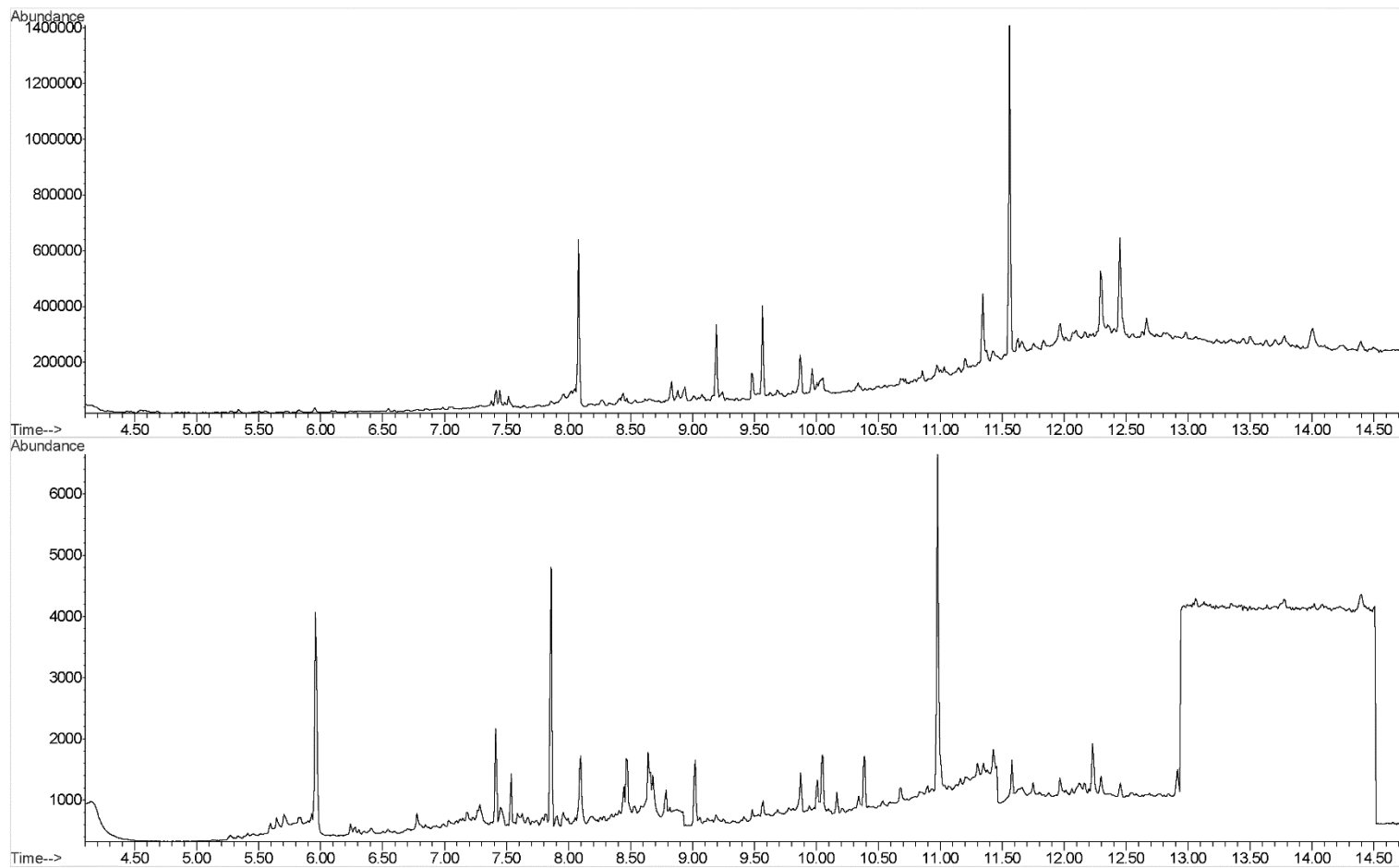
Slika P29. Hromatogram uzorka P5 (površina, pasivna kaset)



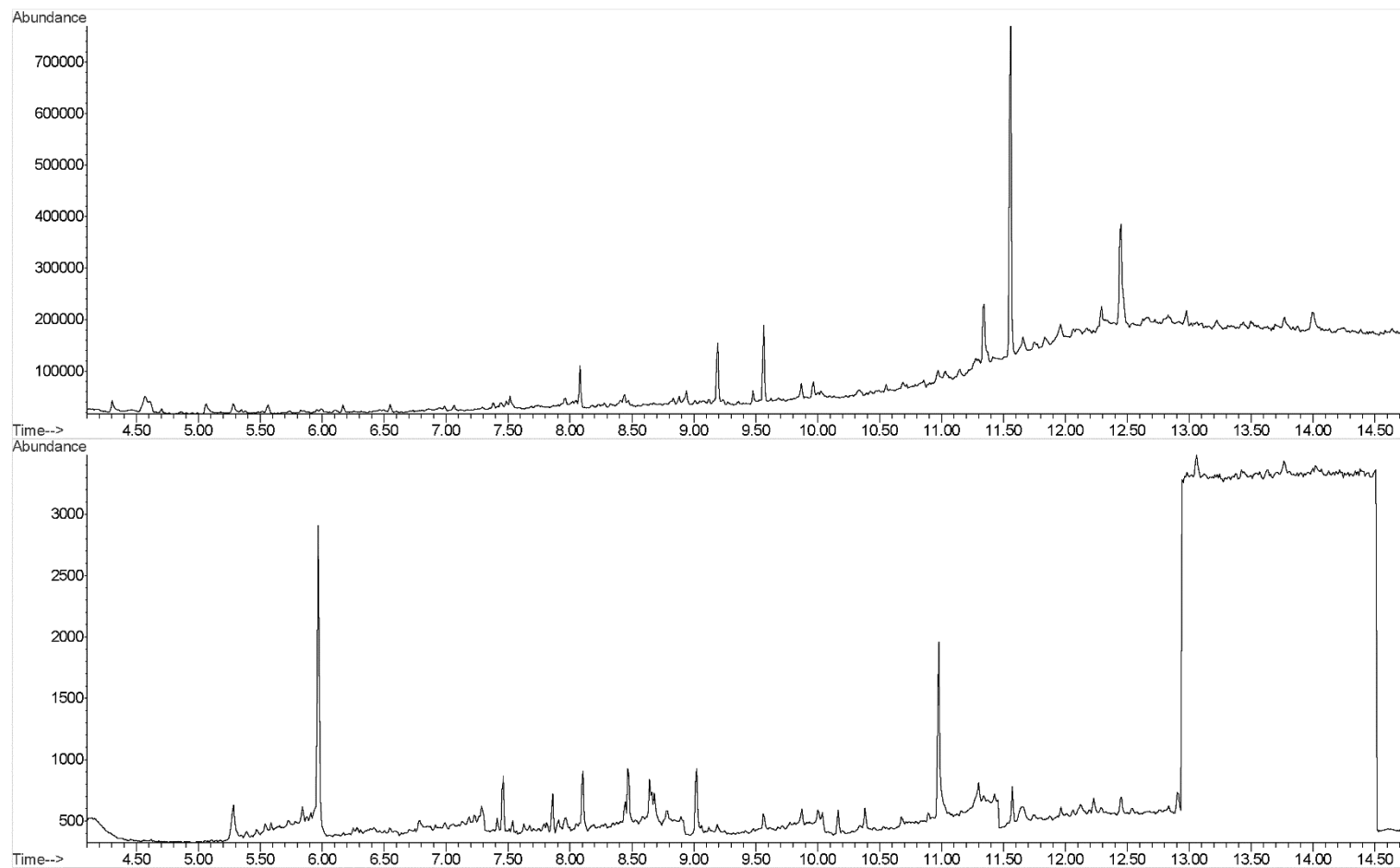
Slika P30. Hromatogram uzorka PD1 (dubina 1 m, pasivna kaset)



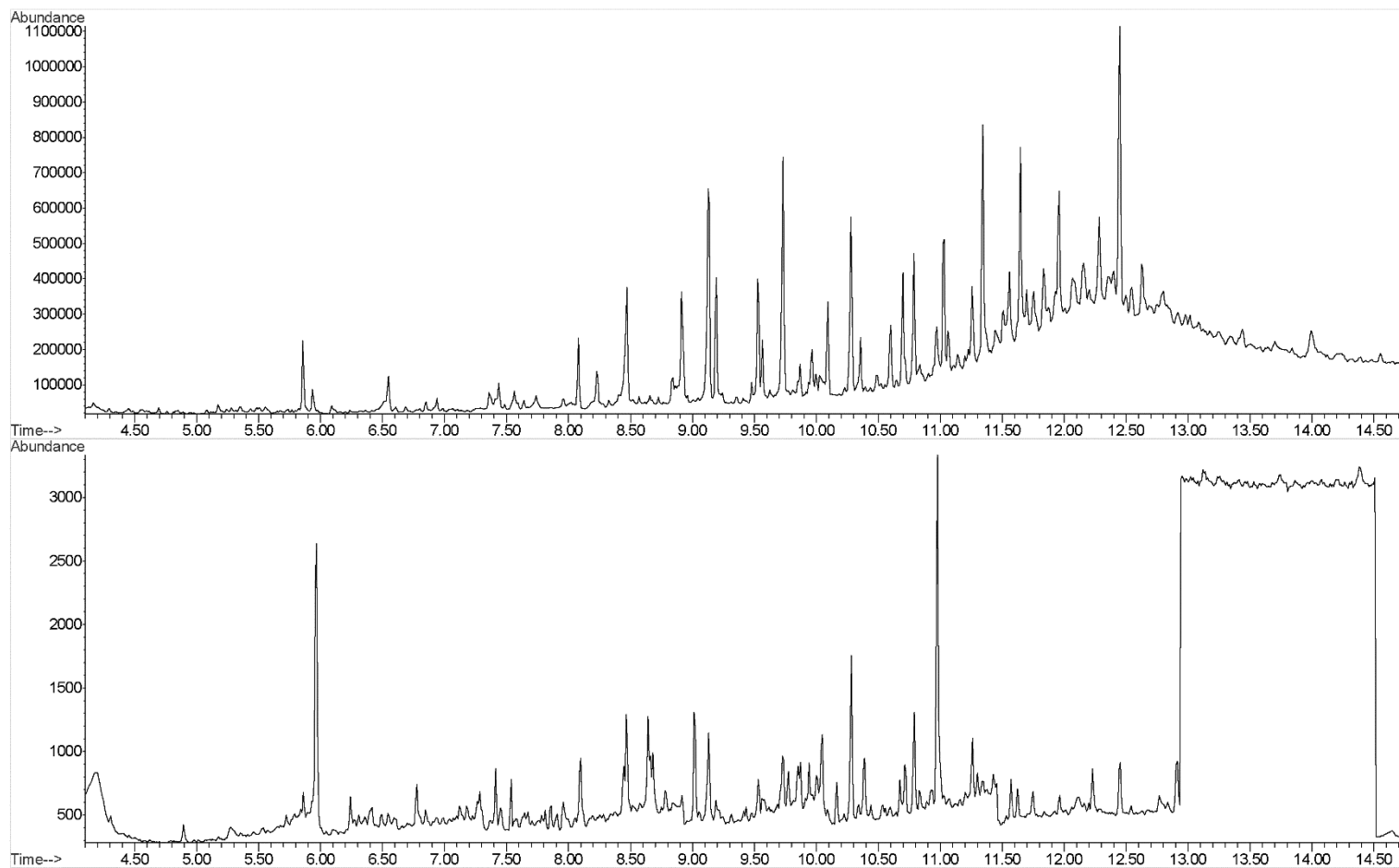
Slika P31. Hromatogram uzorka PD2 (dubina 1 m, pasivna kaset)



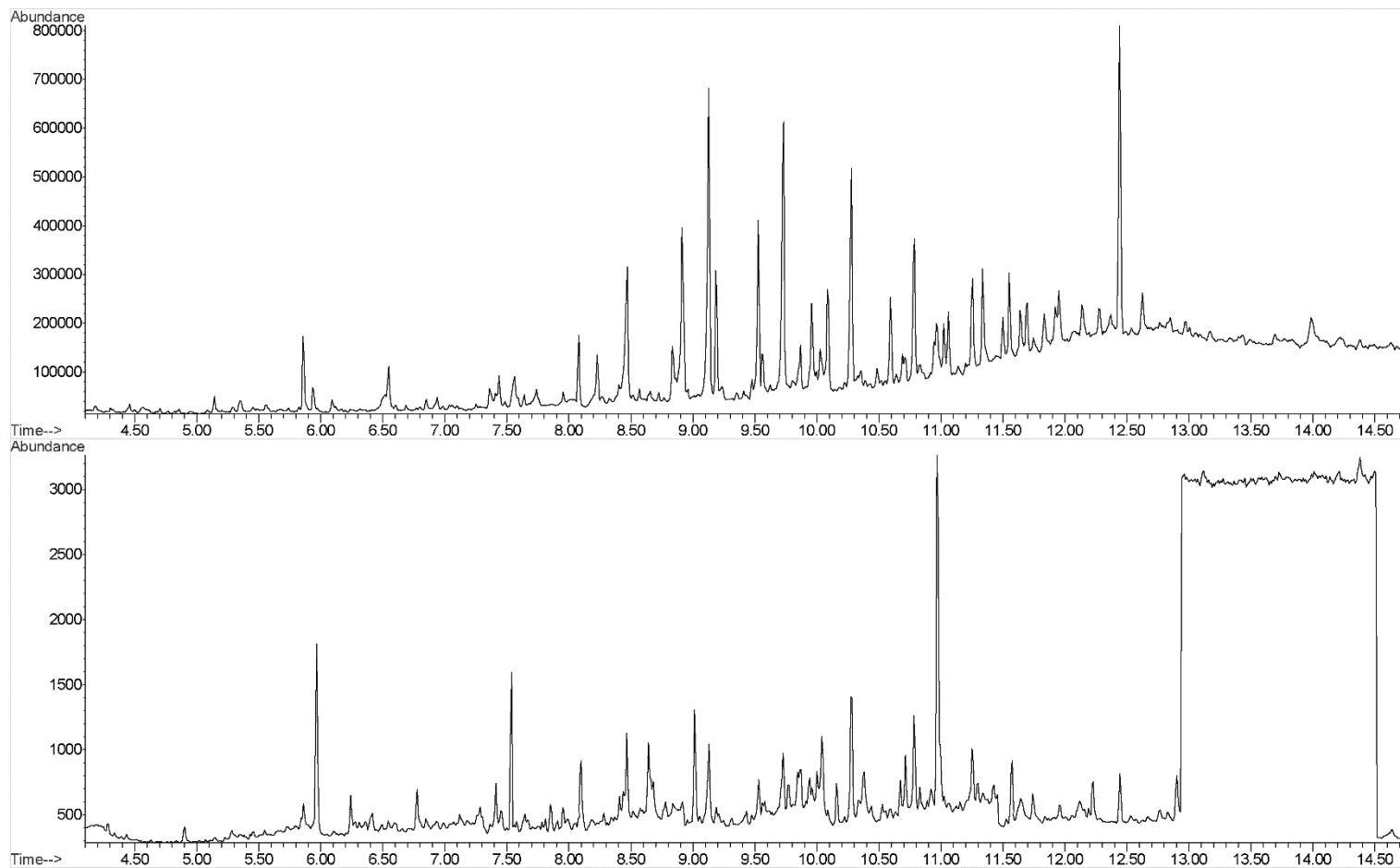
Slika P32. Hromatogram uzorka PD3 (dubina 1 m, pasivna kaset)



Slika P33. Hromatogram uzorka PD4 (dubina 1 m, pasivna kaset)



Slika P34. Hromatogram uzorka PD5 (dubina 1 m, pasivna kaset)



8. Biografija

Miodrag M. Pergal rođen je 30. januara 1979. godine u Novom Sadu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Školske 1997/1998. godine upisao je studije hemije, na smeru Diplomirani hemičar na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je na Katedri za organsku hemiju 2006. godine, a tema diplomskog rada, rađenog pod rukovodstvom profesora Rada Markovića (koji je bio mentor i potonjeg master rada), je bila "Mikrotalasna sinteza potencijalno biološki aktivnih 2-alkiliden-4-oksotiazolidina". Poslediplomske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Organska hemija, koje je upisao školske 2006/2007. godine, je završio odbranom master rada pod nazivom "Sinteza N-benzil-5-(dimetilamino) metilenskih derivata 4-okso-tiazolidina" u avgustu 2008. godine. Prosečna ocena tokom master studija mu je bila 9,25.

Od jula 2008. godine do aprila 2011. godine, Miodrag M. Pergal je bio zaposlen u laboratoriji za ispitivanja voda, zemljišta, vazduha i karakterizaciju otpada MOL a.d., prvo kao analitičar, a od decembra 2008. godine kao zamenik rukovodioca laboratorije.

Od aprila 2011. godine Miodrag M. Pergal je zaposlen u Zaštita na radu i zaštita životne sredine "Beograd" doo, prvo kao vodeći istraživač i zamenik rukovodioca laboratorije a, trenutno, kao tehnički rukovodilac laboratorije i zamenik rukovodioca laboratorije.

Član je Srpskog hemijskog društva, govori i piše engleski.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Миодраг М. Пергал

број индекса 13/2008

Изјављујем

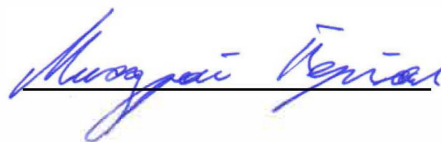
да је докторска дисертација под насловом

Утицај температуре сагоревања угља на настајање полицикличних ароматичних угљоводоника у термоелектранама и последице по животну средину

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

Потпис докторанда

У Београду, 31.08.2015.



Миодраг М. Пергал

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Миодраг Пергал

Број индекса 13/2008

Студијски програм доктор хемијских наука

Наслов рада Утицај температуре сагоревања угља на настајање полицикличних ароматичних угљоводоника у термоелектранама и последице по животну средину

Ментори Проф. Др. Александар Поповић, Проф. Др. Живослав Тешић

Потписани/а Миодраг Пергал

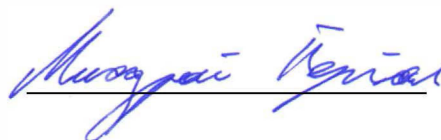
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, 31.08.2015.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Утицај температуре сагоревања угља на настајање полицикличних ароматичних угљоводоника у термоелектранама и последице по животну средину

која је моје ауторско дело.

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

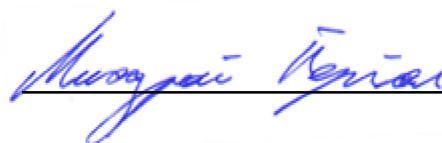
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 31.08.2015.



1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.