

Biblid: 0350-2953 (2017) 43(3): 91-100  
UDK: 620; 62.6; 697;

Originalni naučni rad  
Original scientific paper

## IDENTIFIKACIJA PAHova U PEPELU POLJOPRIVREDNE BIOMASE METODOM GC/MS

### IDENTIFICATION OF PAHs IN AGRICULTURAL BIOMASS ASH BY GC/MS

Ana Marinković<sup>1</sup>, Jovana Buha-Marković<sup>1</sup>, Jasmina Savić<sup>2</sup>,

Milica Mladenović<sup>1</sup>, Branislav Repić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Laboratorija za termotehniku i energetiku, 11351 Beograd, Mike Petrovića Alasa 12-14

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Laboratorija za fizičku hemiju, 11351 Beograd, Mike Petrovića Alasa 12-14

E-mail: [jasnas@vin.bg.ac.rs](mailto:jasnas@vin.bg.ac.rs)

## SAŽETAK

Biomasa se smatra izvorom energije sa najvećom perspektivom kako u pogledu smanjenja emisije gasova staklene bašte, tako i zbog ograničenih resursa fosilnih goriva. Zbog toga se u poslednjih nekoliko godina intenzivno radi na razvoju tehnologije cigaretnog sagorevanja koja bi omogućila korišćenje bala poljoprivredne biomase različitih veličina i oblika i čijim sagorevanjem se proizvodi energija. U Srbiji biomasa ima ogroman potencijal, dostupna je u mnogim oblicima i može se dobiti iz različitih izvora. S druge strane, upravo ova raznolikost je čini kompleksnim gorivom za proizvodnju energije. Tehnologija cigaretnog sagorevanja primenjuje se već skoro čitavu deceniju u postrojenju koje se nalazi na poljoprivrednom dobru PKB i koristi se za zagrevanje plastenika. S obzirom da će se u zakonskoj regulativi uvesti praćenje i kontrola sadržaja isparljivih i delimično isparljivih organskih jedinjenja koja se emituju pri sagorevanju biomase, a u koje spadaju i policiklični aromatični ugljovodonici, neophodno je da se razvije metoda kojom bi se njihovo prisustvo moglo detektovati. Za razdvajanje i detekciju PAHova u ekstraktima letećeg pepela poljoprivredne biomase korišćena je metoda GC/MS. Ustanovljeno je da od 16 prioriternih PAHova, samo poslednja tri (indeno(1,2,3-c,d)piren, dibenzo(a,h)antracen i benzo(g,h,i)perilen) nisu detektovani u pepelu uzetog iz ciklona.

**Ključne reči:** leteći pepeo, poljoprivredna biomasa, identifikacija, PAHovi, GC/MS.

## 1. UVOD

U današnje vreme, neophodna je sve intenzivnija upotreba obnovljivih izvora energije iz nekoliko razloga (De Wit and Faaij, 2010, Saidur et al. 2011). Jedan od razloga je činjenica da se resursi fosilnih goriva smanjuju, što dovodi do povećanja njihove cene, a drugi, ne manje bitan, proističe iz težnje da se redukuje emisija CO<sub>2</sub>. Biomasa se smatra glavnim izvorom obnovljive energije u Srbiji. Potencijal poljoprivredne biomase u Srbiji je 60% u odnosu na ukupnu biomasu, međutim njeno korišćenje kao goriva skoro da je zanemarljivo (Repić et al. 2013). U poređenju sa fosilnim gorivima, pri sagorevanju biomase dolazi do znatno niže emisije CO i ukupnog organskog ugljenika (TOC), što predstavlja prednost upotrebe biomase kao goriva. Poljoprivredna biomasa uglavnom je

dostupna u obliku bala (slama soje i različitih žitarica, kukuruzovina). Na teritoriji Srbije postoji samo nekoliko kotlova i peći u kojima se kao gorivo koriste bale biomase, a najčešće ih karakteriše loš učinak. Za sagorevanje poljoprivredne biomase koriste se poznate tehnologije koje se koriste i za sagorevanje fosilnih goriva - u sloju, na rešetki, u fluidizovanom sloju, gasifikacija biomase i cigaretno sagorevanje celih bala. Za razliku od drugih tehnologija, tokom cigaretnog sagorevanja se obezbeđuje bolja kontrola procesa, smanjena je emisija zagađivača i samim tim veća efikasnost postrojenja u kome se koristi ovakav način sagorevanja (Repić et al. 2013). Za razliku od fosilnih goriva i šumske biomase, poteškoće na koje se nailazi tokom sagorevanja poljoprivredne biomase su znatno veće. U poteškoće po pitanju uvođenja biomase u vidu bala javlja se problem njihovog transporta i skladištenja, činjenica da su temperature topivosti pepela neke poljoprivredne biomase niske, što za posledicu ima potrebu da se ovakvi kotlovi moraju češće čistiti, problem u regulaciji snage postrojenja itd. Iz ovih razloga je prihvatljivo sagorevanje slame i dalje u fazi optimizacije.

U većini istraživanja u vezi emisije gasova pri sagorevanju goriva (uglja, biomase) praćene su koncentracije neorganskih zagađivača  $CO_x$ ,  $NO_x$  i  $SO_x$ , kako zbog striktnih zakonskih direktiva, tako i zbog njihovih viših koncentracija u poređenju sa emisijom organskih zagađujućih materija. Pošto su brojna tehnološka rešenja, koja su za cilj imala smanjenje emisije neorganskih gasova tokom sagorevanja, bitno uticala na emisiju organskih gasova, danas se sve veća pažnja posvećuje ispitivanju isparljivih i delimično isparljivih organskih jedinjenja, a posebno ispitivanju policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAHova) zbog njihovog potencijalnog toksičnog, kancerogenog ili mutagenog delovanja.

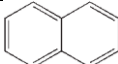


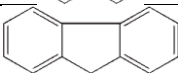
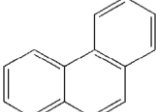
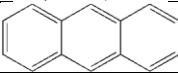
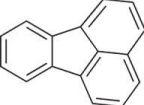
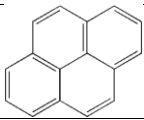
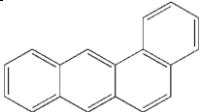
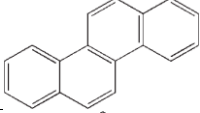
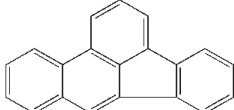
Jedan od glavnih doprinosa emisiji PAHova predstavlja nepotpuno sagorevanje ugljeva i biomase. Emitovani PAHovi se, prema načinu nastanka, mogu podeliti u dve grupe. Jedna grupa nastaje hemijskim reakcijama koje se odvijaju prilikom nepotpunog sagorevanja goriva i posledica su pirolitičkog procesa koji prethodi sagorevanju. Pri zagrevanju, struktura goriva se menja u procesima koji dovode do nastajanja policikličnih jedinjenja. Ova jedinjenja mogu nastajati u gasovitoj fazi (PAHovi sa manje od 4 prstena), u čvrstoj fazi (PAHovi sa više od 6 prstenova) ili u obe faze (PAHovi sa četvoročlanim i petočlanim prstenovima) (Liu et al. 2000). Druga grupa PAHova nastaje transformacijom PAHova koji se već nalaze u gorivu. Na sadržaj i količinu PAHova tokom sagorevanja goriva utiču brojni faktori (Mastral et al. 1996, Mastral et al. 1999, Stout and Mattingly, 2008): sadržaj isparljivih jedinjenja, sadržaj vezanog ugljenika, odnosi H/C i O/C, temperatura sagorevanja (reakcije sinteze PAHova su endotermne, i više PAHova može nastati na višim temperaturama; za sagorevanje uglja ustanovljeno je da je optimalni temperaturski interval u kom se postiže minimalno nastajanje PAHova između 850 i 860°C (You, 2008)), prisustvo metala (mogu delovati kao katalizatori za reakcije sinteze - npr. gvožđe i bakar), protok vazduha (količina prisutnog kiseonika), kao i tip ložišta koje se koristi (Mastral and Callen, 2000, Purushothama et al. 1998).

Nazivi, strukturne i molekulske formule, kao i relativne molekulske mase šesnaest PAHova, koje je Agencija za zaštitu životne sredine EPA (The United States Environmental Protection Agency EPA ili U.S. EPA) identifikovala kao primarne zagađujuće materije, prikazani su u Tabeli 1. Među navedenim prioritnim PAHovima najkancerogeniji su: benzo(a)antracen, benzo(a)piren i dibenzo(ah)antracen. Značaj

kontrolisanja i smanjenja koncentracije PAH-ova (posebno praćenje benzo[a]antracena) navedeno je i u zakonskoj regulativi kao bitan pokazatelj zagađenja životne sredine, pa je svakako i od velikog značaja za Republiku Srbiju.

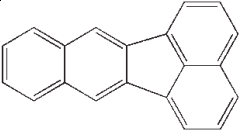
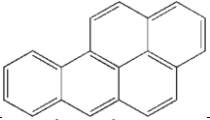
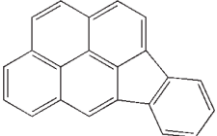
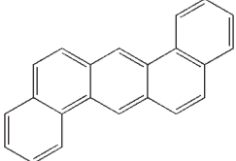
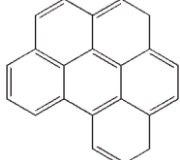
**Tab. 1.** Prioritetni PAHovi prema Agenciji EPA (U.S. EPA, 2005)

**Tab. 1.** Priority PAHs according to Agency EPA (U.S. EPA, 2005)

	Naziv jedinjenja Compound name	Strukturna formula Structural formula	Molekulska formula Molecular formula	Molekulska masa Molecular weight
1	Naftalen Naphthalene		$C_{10}H_8$	128
2	Acenaftilen Acenaphthylene		$C_{12}H_8$	152
3	Acenaften Acenaphthene		$C_{12}H_{10}$	154
4	Fluoren Fluorene		$C_{13}H_{10}$	166
5	Fenantren Fenanthrene		$C_{14}H_{10}$	178
6	Antracen Anthracene		$C_{14}H_{10}$	178
7	Fluoranten Fluoranthene		$C_{16}H_{10}$	202
8	Piren Pyrene		$C_{16}H_{10}$	202
9	Benzo[a]antracen Benzo[a]anthracene		$C_{18}H_{12}$	228
10	Krizen Chrysene		$C_{18}H_{12}$	228
11	Benzo[b]fluoranten Benzo[b]fluoranthene		$C_{20}H_{12}$	252

**Tab. 1.** (nastavak). Prioritetni PAHovi prema Agenciji EPA (U.S. EPA, 2005)

**Tab. 1.** (continued). Priority PAHs according to Agency EPA (U.S. EPA, 2005)

	Naziv jedinjenja Compound name	Strukturna formula Structural formula	Molekulska formula Molecular formula	Molekulska masa Molecular weight
12	Benzo[k]fluoranten Benzo[k]fluoranthene		$C_{20}H_{12}$	252
13	Benzo[a]piren Benzo[a]pyrene		$C_{20}H_{12}$	252
14	Indeno[1,2,3-cd]piren Indeno[1,2,3-cd]pyrene		$C_{22}H_{12}$	276
15	Dibenzo[a,h]antracen Dibenzo[a,h]anthracene		$C_{22}H_{14}$	278
16	Benzo[g,h,i]perilen Benzo[g,h,i]perylene		$C_{22}H_{12}$	276

Metode koje se najčešće koriste za ekstrakciju PAHova iz pepela su Sokslet i ultrazvučna ekstrakcija. Za ekstrakciju PAHova kao rastvarači najčešće se koriste: benzen, smeša benzen-metanol, smeša benzen-heksan, ugljen-disulfid, dihlormetan, etar, toluen i smeša toluen-metanol. Empirijski je ustanovljeno da je korišćenjem dihlormetana u ekstrakciji PAHova iz uzoraka pepela refluks kondenzatorom postignut najveći procenat povraćaja ("recovery"), dok su upotreba toluena i dihlormetana pri ultrazvučnoj ekstrakciji dali najbolju ponovljivost (Purushothama et al. 1998). Poređenjem ove dve ekstrakcije je utvrđeno da je za Sokslet ekstrakciju potrebno više vremena, ali da je efikasnija od ultrazvučne ekstrakcije. Ultrazvučna ekstrakcija često se primenjuje u slučaju ekstrahovanja neisparljivih i poluisparljivih organskih jedinjenja iz čvrste faze.

Gasna hromatografija se učestalo primenjuje za razdvajanje i detekciju isparljivih i delimično isparljivih organskih jedinjenja koja su stabilna na temperaturi isparavanja. Jedan od parametara bitnih za identifikaciju komponenata smeše je retenciono vreme, odnosno karakteristično vreme zadržavanja za svaku komponentu polazne smeše na

stacionarnoj fazi (odgovarajućoj koloni). Na kraju kolone nalazi se detektor kojim se registruju komponente uzorka razdvojene na koloni, porastom intenziteta električnog signala odnosno pojavom pikova u hromatogramima. Gasna hromatografija se često koristi u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (GC/MS).

Počev od 2008. godine, za grejanje plastenika u okviru poljoprivrednog kombinata Beograd PKB, od početka oktobra do kraja aprila neprekidno radi postrojenje, u kome se koristi tehnologija cigaretnog sagorevanja balirane sojine slame. Potrošnja goriva – balirane slame toplotne moći od prosečno 13.700 kJ/kg na postrojenju iznosi oko 540 kg/h (Erić i dr. 2011). S obzirom da se ovo postrojenje koristi već 9 godina, da se ciklon čisti redovno, a dimnjak ne tako često, kao i da se PAH-ovi koji se emituju u gasovitoj fazi, mogu sorbovati na finim česticama letećeg pepela zbog velike specifične površine ovih čestica (Verma et al. 2015), neophodno je da se utvrdi koji se od pomenutih 16 prioritetnih PAHova nalaze na česticama letećeg pepela uzetih iz ciklona i dimnjaka. Cilj ovog rada je da se razdvoje i identifikuju PAHovi u uzorcima letećeg pepela iz ciklona i dimnjaka postrojenja u poljoprivrednom kombinatu PKB.

## 2. MATERIJAL I METOD

Uzorci pepela su sakupljeni iz postrojenja za grejanje plastenika sa poljoprivrednog kombinata PKB, koje kao gorivo koristi ostatke poljoprivredne biomase - sojinu slamu. Po 2 kg uzorka letećeg pepela iz ciklona i dimnjaka je uzeto iz pomenutog postrojenja. Uzorci su preneti u laboratoriju i čuvani na tamnom mestu na temperaturi do 15°C.

Sadržaj vlage i pepela u uzorcima pepela određen je, pri kontrolisanim uslovima, pomoću termogravimetrijskog analizatora (Leco TGA 701). Uređaj je isprogramiran da meri razliku početnih masa uzoraka i masa uzoraka nakon držanja na 105°C u trajanju od 1h, do konstantne mase, i na osnovu razlike masa meri procenat vlage u uzorcima pepela. Određivanje sadržaja pepela rađeno je tako što je pepeo dalje zagrevan brzinom od 5°C/min, do temperature 550°C, sa zadržavanjem u trajanju od 1h na 250°C. Sadržaj pepela se meri do konstante mase. Merenje je ponovljeno u triplikatu, a rezultat predstavlja srednju vrednost ovih merenja. Prosečni prečnik čestica letećeg pepela iz ciklona i dimnjaka određen je granulometrijskom metodom.

Ekstrakcija PAHova iz uzoraka pepela rađena je korišćenjem dihlormetana na ultrazvučnom kupatilu (Grant XUB Ultrasonic Bath). Odmereno je 30 g uzorka pepela i dodavano tri puta po 100 mL dihlormetana (HPLC čistoća, J.T.Baker). Po završenoj prvoj ultrazvučnoj ekstrakciji (15 min), rastvarač je dekantovan i korak ultrazvučne ekstrakcije sa po 100 mL dihlormetana se ponavljan još dva puta. Nakon tri koraka ultrazvučne ekstrakcije uzorak je filtriran kroz filter papir (plava traka) i na kraju je pepeo ispiran sa 3×5 mL dihlormetana, kako bi se PAHovi kvantitativno preneli. Posle prvog filtriranja se u dobijeni ekstrakt dodaje anhidrovani natrijum sulfat kako bi se oslobodio eventualno prisutne vlage, filtrira se nakon 10-15 min i ispira sa još 2×5mL dihlormetana. Nakon filtriranja, ekstrakt se prebacuje u stakleni balon i uparava na rotacionom vakuum uparivaču (Heidolph Instumetns GmbH) do zapremine 3-5 mL. Koncentrovani ekstrakti su zatim uparavani do suva u struji azota, a zatim je u njih dodavano 1 mL heksana (HPLC čistoće, J.T.Baker) i analizirani su na GC/MS-u. Za svaki od uzoraka ekstrakcija je ponovljena u triplikatu, kako bi se proverila ponovljivost ekstrakcije.

U ekstrahovanim uzorcima pepela detektovani i identifikovani su sledeći PAHovi: naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluorescenten, piren, krizen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten i benzo(a)piren, dok su dibenzo(a,h) antracen, indeno(1,2,3-c,d)piren i benzo(g,h,i)perilen detektovani samo u pepelu iz dimnjaka. Za identifikaciju je korišćena metoda GC/MS (Trace 1300 GC i Single Quadrupole ISQ LT, ThermoFisher Scientific). Za razdvajanje komponenti ekstrakata i standardnih rastvora PAHova, korišćena je kapilarna kolona Zebtron ZB-5, dužine 30 m, unutrašnjeg prečnika 0,25 mm i debljine stacionarne faze 0,25  $\mu\text{m}$ . Temperaturni program peći je bio u opsegu od 90°C do 290°C. Od 90°C do 120°C brzinom zagrevanja od 10°C/min, sa zadržavanjem na 120°C od 3 min. Od 120°C do 167°C brzinom zagrevanja od 5°C/min, sa zadržavanjem na 167°C od 3 min. Zatim od 167°C do 250°C brzinom zagrevanja od 3°C/min, sa zadržavanjem na 250°C od 3 min. I na kraju od 250°C do 290°C brzinom zagrevanja od 4°C/min, sa zadržavanjem na 290°C od 5 min. Ukupno trajanje metode je 61,07 min. Temperatura transfer linije je 280°C, a jonskog izvora 250°C. Tokom analize, kao noseći gas, korišćen je helijum čistoće 99,99999%. Protok helijuma je 1,3 mL/min, a injekciona zapremina 1  $\mu\text{L}$  (i za standardni rastvor i za analizirane ekstrakte uzoraka letećeg pepela biomase). Uzorci pepela su snimani u TIC modu (Total Ion Chromatograph) i SIM modu (Single Ion Monitoring), praćenjem samo definisanih masa, čime se povećava osetljivost masenog detektora.

Za identifikaciju PAHova korišćen je standardni rastvor PAHmix 14 (Sigma Aldrich), 2000 ng/ $\mu\text{L}$  u smeši aceton/benzen. Identifikacija svakog pojedinačnog PAHa urađena je poređenjem retencionih vremena i masenih spektara, odnosno karakterističnih primarnih i sekundarnih jona iz snimljenih hromatograma standardnog rastvora PAHova koncentracije 2 ppm sa retencionim vremenima i masenim spektrima PAHova u ekstrahovanim uzorcima pepela. Retencionna vremena PAHova su u intervalu između 4,71 min do 50,31 min. Primarni joni za identifikaciju PAHova imaju sledeće odnose mase i naelektrisanja jona (m/z): 128,152,154, 166, 178, 202, 228, 252, 276 i 278.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaj vlage i pepela u uzorcima pepela određen je termogravimetrijskom analizom. Sadržaj vlage u uzorcima letećeg pepela, nastalog sagorevanjem bala sojine slame, prikupljenih iz ciklona i dimnjaka postrojenja u Poljoprivrednom kombinatu PKB iznosio je 1,65% i 5,97%, a sadržaj pepela 96,66% i 80,68% za pepeo iz ciklona i dimnjaka, redom. Iz dobijenih rezultata za sadržaj vlage i pepela, izračunat je procenat sagorljivih materija od 14,20% za pepeo iz dimnjaka i 1,72% za pepeo iz ciklona. To se može objasniti činjenicom da se dimnjak retko čisti, pa je samim tim koncentrovanje isparljivih i delimično isparljivih organskih jedinjenja u pepelu sakupljenom u dimnjaku daleko izraženije, što za posledicu ima veći sadržaj sagorljivih materija.

Prosečni prečnik čestica letećeg pepela iz ciklona i dimnjaka određen je granulometrijski. U Tabeli 2 predstavljeni su rezultati dobijeni granulometrijskom metodom, za šta je korišćena serija sita sa prečnicima otvora 630  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$ , 71  $\mu\text{m}$  i 63  $\mu\text{m}$ . Srednji prečnici čestica letećeg pepela iz ciklona i dimnjaka izračunati iz rezultata granulometrijske analize, prikazanih u tabeli 2, iznose 98  $\mu\text{m}$  i 104  $\mu\text{m}$ , redom. Uobičajeno je da su dimenzije čestica letećeg pepela iz dimnjaka manje, ali u ovom slučaju je obrnuto. Iz rezultata prikazanih u Tabeli 2, vidi se da kroz poslednje sito

u seriji (otvor 63  $\mu\text{m}$ ) prolazi 47,96% pepela iz dimnjaka, 27,73% pepela iz ciklona. Uzroci dobijanja većeg prosečnog prečnika čestica iz dimnjaka u odnosu na čestice iz ciklona mogu biti nedostatak sita manjeg prečnika otvora od 63  $\mu\text{m}$ , jer to direktno utiče na proračun srednjeg prečnika čestica ili povećan sadržaj organskih jedinjenja u ovom pepelu, što za posledicu ima veću spletnost čestica pepela.

**Tab. 2.** Granulometrijska analiza letećeg pepela

**Tab. 2.** Granulometric analysis of fly ash

Otvor sita Sieve size, $\mu\text{m}$	Pepeo iz dimnjaka Stack fly ash			Pepeo iz ciklona Cyclone fly ash		
	Masa Mass, g	M, %	M, % $\downarrow$	Masa Mass, g	M, %	M, % $\downarrow$
630	3,74	3,75	96,25	0,44	0,44	99,56
- 630 +500	1,12	1,12	95,13	0,28	0,28	99,28
-500 +200	5,16	5,17	89,95	4,40	4,42	94,86
- 200 + 90	13,34	13,38	76,57	26,42	26,52	68,35
-90 + 71	14,43	14,47	62,10	24,64	24,73	43,62
-71 +63	14,10	14,14	47,96	15,83	15,89	27,73
-63 0	47,83	47,96	0,00	27,63	27,73	0,00
$\Sigma$	99,72			99,64		

Rezultati dobijeni analizom hromatograma snimljenih metodom GC/MS za ekstrahovane uzorke i standardni rastvor, predstavljeni su u Tabeli 3.

Predstavljeni rezultati dobijeni su kao srednja vrednost ponovljenih ekstrakcija PAHova iz uzoraka pepela, kao i ponovljenih snimanja hromatograma za svaki od uzoraka i cilju provere ponovljivosti ekstrakcije, kao i ponovljivosti same hromatografske metode korišćene za razdvajanje PAHova. Snimljeni hromatogrami su analizirani softverom Xcalibur 2.2. SP1 with Foundation 2.0 SP1, a za identifikaciju PAHova korišćena je biblioteka NIST\_MSMS\_2012.

Na osnovu rezultata predstavljenih u Tabeli 3, zapaža se da je većina od 16 PAHova sa prioritne liste US EPA detektovana i identifikovana na osnovu retencionih vremena ( $t_r$ ) i karakterističnih jona u masenom spektru (primarni i sekundarni joni). Kao što se može zapaziti na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3, u slučaju letećeg pepela iz ciklona u odnosu na leteći pepeo iz dimnjaka u ekstraktima nisu detektovana poslednja 3 PAHa sa prioritne liste (indeno(1,2,3-c,d)piren, dibenzo(a,h)antracen i benzo(g,h,i)perilen).

Retenciono vreme acenaftena u uzorcima letećeg pepela iz ciklona i dimnjaka ne odgovara retencionom vremenu standarda PAHmix, ali njihovi maseni spektri odgovaraju masenom spektru acenaftena zbog čega je identifikacija acenaftena na različitom retencionom vremenu usvojena.

Intenziteti pikova za PAHove nađene u analiziranom uzorku pepela uzetog iz dimnjaka postrojenja na kojem je sagorevana sojina slama su za red veličine veći od intenziteta PAHova nađenim u uzorcima pepela iz ciklona uzetih istovremeno na istom postrojenju. Veći intenziteti pikova uticali su na pomeranje retencionih vremena za fluoranten, piren i benzo(a)piren u pepelu uzetom iz dimnjaka, u poređenju sa retencionim vremenima standarda PAHmix, ali kao i u slučaju acenaftena dobijeni maseni spektri su odgovarajući i na taj način potvrđena je njihova identifikacija u analiziranim uzorcima.

**Tab. 3.** Podaci neophodni za identifikaciju PAHOVA

**Tab. 3.** Data necessary for identification of PAHs

PAH-ovi	Vrem e Time t <sub>r</sub> , min	Odnos m/z Ratio m/z		Intenzitet pika Intesity pic		
		Primarn i jon Primary ion	Sekundarni joni Secondary ions	Standard Standard	Ciklon Cyclon	Dimnjak Stack
Naftalen Naphthalene	4,71	128	129, 127	3,26×10 <sup>5</sup>	1,44×10 <sup>6</sup>	1,38×10 <sup>6</sup>
Acenaftilen Acenaphthylene	8,38	152	151, 153	5,73×10 <sup>5</sup>	7,69×10 <sup>5</sup>	1,04×10 <sup>7</sup>
Acenaften Acenaphthene	<u>8,98</u> 7,21	154	153, 152	<u>4,69×10<sup>5</sup></u> -	- 4,60×10 <sup>5</sup>	- 1,30×10 <sup>6</sup>
Fluoren Fluorene	10,94	166	165, 167	4,16×10 <sup>5</sup>	1,76×10 <sup>5</sup>	2,39×10 <sup>6</sup>
Fenantren Fenanthrene	15,89	178	179, 176	5,62×10 <sup>5</sup>	2,25×10 <sup>7</sup>	5,88×10 <sup>8</sup>
Antracen Anthracene	16,09	178	176, 179	3,73×10 <sup>5</sup>	1,85×10 <sup>5</sup>	1,68×10 <sup>7</sup>
Fluoranten Fluoranthene	<u>20,62</u> 20,74	202	101, 203	<u>5,42×10<sup>5</sup></u> -	<u>7,29×10<sup>6</sup></u> -	- 3,80×10 <sup>8</sup>
Piren Pyrene	<u>21,63</u> 21,77	202	200, 203	<u>6,07×10<sup>5</sup></u> -	<u>1,91×10<sup>6</sup></u> -	- 3,21×10 <sup>8</sup>
Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene	30,28	228	229, 226	1,98×10 <sup>5</sup>	9,46×10 <sup>4</sup>	4,42×10 <sup>6</sup>
Krizen Chrysene	30,62	228	226, 229	1,35×10 <sup>5</sup>	5,80×10 <sup>5</sup>	1,89×10 <sup>7</sup>
Benzo(b)fluoranten Benzo(b)fluoranthene	39,52	252	253, 125	1,94×10 <sup>5</sup>	2,13×10 <sup>5</sup>	4,08×10 <sup>6</sup>
Benzo(k)fluoranten Benzo(k)fluoranthene	39,75	252	253, 125	1,46×10 <sup>5</sup>	4,60×10 <sup>5</sup>	2,10×10 <sup>6</sup>
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	<u>42,13</u> 41,86	252	253, 125	<u>1,59×10<sup>5</sup></u> -	<u>1,70×10<sup>5</sup></u> -	- 4,82×10 <sup>6</sup>
Indeno(1,2,3-c,d)piren Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	48,81	276	138, 177	7,50×10 <sup>4</sup>	-	1,29×10 <sup>6</sup>
Dibenzo(a,h)antracen Dibenzo(a,h)anthracene	49,26	278	139, 279	2,05×10 <sup>4</sup>	-	4,51×10 <sup>5</sup>
Benzo(g,h,i)perilen Benzo[g,h,i]perylene	50,31	276	138, 277	8,25×10 <sup>4</sup>	-	1,26×10 <sup>6</sup>

#### 4. ZAKLJUČAK



Potreba za smanjenjem emisije štetnih gasova tokom sagorevanja goriva, dovodi do sve veće eksploatacije poljoprivredne biomase i njeno korišćenje za proizvodnju toplotne i električne energije. Tehnologija cigaretnog sagorevanja pokazala se kao efikasan metod za sagorevanje celih bala sojine slame i već se 9 godina koristi za grejanje plastenika u PKB-u. Kako se na česticama pepela koje se izbacuju u okolinu koncentruju delimično isparljivi policiklični aromatični ugljovodonici (PAHovi), neophodno je bilo da se razvije metoda za njihovo razdvajanje i identifikaciju, za šta je korišćen GC/MS, kako bi se ubuduće mogla pratiti njihova emisija u životnu sredinu, što je od velike važnosti s obzirom na toksične efekte koje ova jedinjenja pokazuju. Na osnovu sprovedenih ispitivanja pokazano je da je većina od 16 PAHova sa prioritete liste U.S. EPA Agencije za zaštitu životne sredine detektovana i identifikovana na osnovu retencionih vremena i karakterističnih jona u masenom spektru. U slučaju letećeg pepela uzetog iz ciklona u odnosu na leteći pepeo uzetog iz dimnjaka u ekstraktima nisu detektovana poslednja 3 PAHA sa prioritete liste. Takođe, pokazano je da su intenziteti pikova za PAHove nađene u pepelu iz dimnjaka su za red veličine veći od intenziteta PAHova iz pepela ciklona.

## 5. LITERATURA

- [1] De Wit M, Faaij A. (2010). European Biomass Resource Potential and Costs. *Biomass and Bioenergy* 34(2): 188-202.
- [2] Erić A, Dakić D, Nemoda S, Komatina M, Repić B, Mladenović M, Đurović D. (2011). Eksperimentalna istraživanja u ložištu sa cigaretnim sagorevanjem baliranog sojinog ostatka. *Savremena poljoprivredna tehnika* 37(2): 153-164.
- [3] Liu K, Xie W, Zhao Z.B, Pan W.P, Riley J.T. (2000). Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ash from fluidized bed combustion systems. *Environ. Sci. Technol.* 34 (11): 2273-2279.
- [4] Mastral A.M, Callen M.S. (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) Emissions from energy generation. *Environ. Sci. Technol.* 34(15): 3051-3057.
- [5] Mastral A, Callen M, Murillo R, Garcia T, Vinas M. (1999). Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion. *Fuel* 78(13): 1553-1557.
- [6] Mastral A.M, Callen M, Murillo R. (1996). Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel* 75(13): 1533-1536.
- [7] Purushothama S, Pan W.P, Riley J.T, Lloyd W.G. (1998). Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons from coal fly ash. *Fuel Process. Technol.* 53(3): 235-242.
- [8] Repić B.S, Dakić D.V, Erić A.M, Djurović D.M, Marinković A.D, Nemoda S.Dj. (2013). Investigation of the cigar burner combustion system for baled biomass. *Biomass and Bioenergy* 58: 10-19.
- [9] Saidur R, Abdelaziz E.A, Demirbas A, Hossain M.S, Mekhilef S. (2011). A review on biomass as fuel for boilers. *Renew Sust Energy Rev* 15(5): 2262-2289.
- [10] Stout S.A, Emsbo-Mattingly S.D. (2008). Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank - Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal. *Organic Geochemistry* 39(7): 801-819.

- [11] The United States Environmental Protection Agency EPA. (2005). Priority pollutants.
- [12] Verma S.K, Masto R.E, Gautam S, Choudhury D.P, Ram L.C, Maiti S.K, Maity S. (2015). Investigations on PAHs and trace elements in coal and its combustion residues from a power plant. Fuel 162: 138-147.
- [13] You X. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emission from co-firing municipal solid waste (MSW) and coal in a fluidized bed incinerator. Waste Management 28(9): 1543-1551.

## IDENTIFICATION OF PAHs IN AGRICULTURAL BIOMASS ASH BY GC/MS

Ana Marinković, Jovana Buha-Marković, Jasmina Savić,  
Milica Mladenović, Branislav Repić

### SUMMARY

Biomass is considered as the source of energy with the highest perspective both in terms of reducing greenhouse gas emission and limited resources of fossil fuels. Therefore, in the last few years, constantly working on developing and improving of combustion technology has been of great significance, and that would enable the use of agricultural biomass beams of different sizes and shapes as a renewable fuel for energy production. In Serbia, biomass has huge potential, many types and forms of biomass are available and can be obtained from various sources. On the other hand, such diversity of biomass makes it very complex fuel for producing energy. In the Agricultural Corporation PKB, the technology of cigarette combustion has been applied for nearly a decade and it is used for greenhouse heating. Considering that the law will regulate the monitoring and control of the content of volatile and semi-volatile organic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons, emitted during combustion of biomass, it is necessary to develop a method for their identification. GC/MS method was used for separation and detection of PAHs in fly ash extracts of agricultural biomass. It was found that of the 16 priority PAHs, only the last three (indeno (1,2,3-c, d) pyrene, dibenzo (a, h) anthracene and benzo (g, h, i) perylene) were not detected in cyclone fly ash.

**Keywords:** fly ash, agricultural biomass, identification, PAHs, GC/MS.

**Napomena:** Rad je realizovan u okviru projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije „Razvoj i unapređenje tehnologija za energetske efikasno korišćenje više formi poljoprivredne i šumske biomase na ekološki prihvatljiv način, uz mogućnost kogeneracije“, Ev. broj projekta III42011, i projekta „Unapređenje industrijskog postrojenja sa fluidizovanim slojem u okviru razvoja tehnologije za energetske efikasno i ekološki opravdano sagorevanje različitih otpadnih materija u fluidizovanom ložištu“, Ev. broj projekta TR33042.

**Primljeno:** 12. 08. 2017. god.

**Prihvaćeno:** 19. 08. 2017. god.