

**IDENTIFIKACIJA I PROCENA IZVORA EMISIJE BISFENOLA A U PROCEDNIM VODAMA DEPONIJE KOMUNALNOG OTPADA****IDENTIFICATION AND ASSESSMENT OF SOURCES OF BISPHENOL A EMISSION IN MUNICIPAL LANDFILL LEACHATE**

Staša Stjepić, Mladenka Novaković, Maja Petrović, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

**Oblast – INŽENJERSTVO TRETMANA I ZAŠTITA VODA**

**Kratak sadržaj** – Bisfenol A (BPA) predstavlja široko primenjivanu supstancu koja se koristi u proizvodnji polikarbonatne plastike i epoksidnih smola. Postao je sveprisutan u životnoj sredini kao rezultat velike proizvodnje i potrošnje proizvoda koji sadrže ovu supstancu. Jedan od potencijalnih izvora su procedne vode sa deponije otpada čime se obezbeđuje migracija Bisfenola A do površinskih i podzemnih vodenih tokova. U okviru rada realizovano je ispitivanje prisustva Bisfenola A u procednoj vodi na nesanitarnoj kontrolisanoj deponiji u Novom Sadu. Uzorci su analizirani na HPLC sistemu za kvantifikaciju, pri čemu su dobijeni rezultati upoređeni sa rezultatima drugih studija o sadržaju Bisfenola A u procednoj vodi.

**Ključne reči:** Bisfenol A, procedne vode, emergentne supstance

**Abstract** – Bisphenol A (BPA) is a high production volume chemical widely used in manufacturing polycarbonate plastics and epoxy resins. It has become ubiquitous in the environment as a result of the large production and consumption of products containing this substance. One of the potential sources is landfill leachate, which ensures the migration of Bisphenol A to surface and groundwater flows. As part of the study, the presence of Bisphenol A in leachate at the unsanitary controlled landfill in Novi Sad was investigated. The samples were analyzed on an HPLC system, and the results were compared with the results of other studies on the content of Bisphenol A in leachate.

**Keywords:** Bisphenol A, landfill leachate, emerging substances

**1. UVOD**

Bisfenol A (BPA) je perzistentna supstanca u životnoj sredini koja je detektovana u različitim medijumima kao što su čestice prašine, površinske vode i voda za piće. Trenutno je jedna od globalno najkomercijalnijih hemikalija sa ukupnom svetskom proizvodnjom u 2008. godini od 5.2 miliona tona [1].

**NAPOMENA:**

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Maja Petrović, docent.

Deponije su posebno odabrane lokacije za tehničko-tehnološko odlaganje i tretman čvrstog komunalnog otpada, a strukturno, to su fazno-heterogeni sistemi (čvrsta, tečna i gasovita faza) u kojima se na relativno maloj površini nalazi veliki broj supstanci sa različitim fizičko-hemijskim osobinama. Konstitutivna voda koja se nalazi u čvrstom otpadu, kao i voda koja se infiltrira u deponiju formiraju medijum u kome se rastvaraju odgovarajuće rastvorljive supstance, koje definišu i utiču na kvalitet procednih voda deponije [2].

Kao rezultat raspadanja otpada, dolazi do produkcije zagađujućih materija, pre svega deponijskog gasa i procedne vode kao najvažnijih produkata fazne razgradnje sa potencijalno najvećim uticajem na životnu sredinu.

Jedan od potencijalnih izvora su procedne vode sa deponije otpada čime se obezbeđuje migracija Bisfenola A do površinskih i podzemnih vodenih tokova. Kada otpadna plastika koja sadrži Bisfenol A dospe na deponiju, tokom fermentacije i razgradnje hidrolitički ili ispiranjem može se desiti proces oslobađanja Bisfenola A iz ovog otpada u procednu vodu [3].

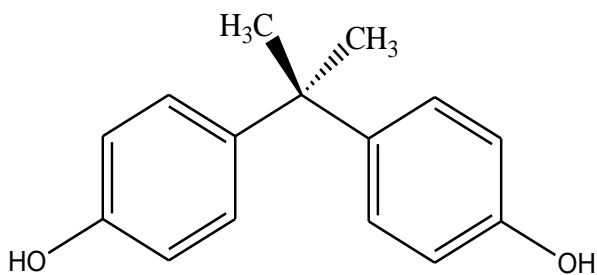
**2. TEORIJSKE OSNOVE****2.1. Poreklo Bisfenola A u procednim vodama deponija komunalnog otpada**

U slučaju emisije u procedne vode, BPA se najverovatnije ne odvaja od plastike, već dolazi do mobilizacije BPA usled raspada plastike tokom vremena, kao i zbog različitih fizičko-hemijskih procesa koji se odvijaju u telu deponije i doprinose tome.

Jedan od dominantnih izvora BPA u životnu sredinu su procedne vode sa deponija. U poslednje vreme veliki udeo otpada koje sadrži superpolimere kao što je otpadna plastika koja u svojoj strukturi sadrži BPA se odlaže na deponiju [4]. Usled dejstva kiše, procedne vode se spuštaju kroz deponiju, i mogu kontaminirati tlo, površinske i podzemne vode. Imajući u vidu ovu činjenicu, BPA može dospeti u sve medijume životne sredine.

**2.2. Fizičko- hemijske karakteristike Bisfenola A**

Bisfenol A sa hemijskom formulom  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ , je organsko jedinjenje, koje sadrži 15 atoma ugljenika i ima molekulsku masu od 228,29 g/mol [5]. Molekulska formula je  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , a hemijska struktura je prikazana na Slici 1.



Slika 1. Strukturna formula BPA [2]

BPA se smatra za supstancu sa umerenom tendencijom ka bioakumulaciji. Niska isparljivost je rezultat niskog pritiska pare, visoke tačke topljenja i umerene rastvorljivosti. Manje od 1% BPA se smatra da se javlja u atmosferi, dok brza foto-oksidacija i raspad u atmosferi objašnjava kratak poluživot BPA u vazduhu (0,2 dana). Na osnovu vrednosti koeficijenta raspodele organski ugljenik/voda ( $K_{oc}$ ) očekuje se značajna sorpcija BPA u zemljištu i sedimentima. Na osnovu koeficijenta raspodele oktanol/voda ( $K_{ow}$ ), BPA ima umeren kapacitet za bioakumulaciju. BPA se može lako razgraditi u zemljištu i sedimentima pod aerobnim uslovima, sa procenjenim vrednostima poluraspada u zemljištima između 3 i 37,5 dana [7].

Uprkos kratkom poluživotu i samo umerenom potencijalu za bioakumulaciju, BPA je detektovan u više matriksa životne sredine (voda, zemljište i vazduh), kao i kod životinjskih vrste i ljudi. BPA se ne proizvodi prirodnim putem, pa se može osloboditi u životnu sredinu tokom proizvodnih i transportnih operacija, iz mnogih proizvoda tokom njihove upotrebe ili nakon odlaganja na deponiju, kroz otpadne vode iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i iz kanalizacionog mulja koji se koristi u poljoprivredne svrhe [8].

### 2.3. Zakonska regulativa

Od januara 2017. godine BPA se nalazi na SVHC - Listi supstanci koje izazivaju zabrinutost na osnovu svojstva toksičnosti po reprodukciju i svojstva endokrinog disruptora, tako da predstavlja predmet zakonske obaveze za kompanije koje proizvode, uvoze ili distribuiraju proizvode koji u svojoj strukturi sadrže ovu hemikaliju u koncentraciji iznad 0,1% da informišu druge učesnike u lancu snabdevanja o prisustvu supstance u proizvodu, kao i potrošače na njihov zahtev prema odredbama člana 27. Zakona o hemikalijama [9].

### 2.4. Negativni efekti BPA

Zabeleženi su efekti širokog spektra kod različitih životinjskih vrsta, ali uglavnom sa visokim koncentracijama BPA. Većina toksikoloških studija BPA su bila laboratorijski ispitivana na eksperimentalnim organizmima, što predstavlja limitirajući faktor tačnog predviđanja koncentracija BPA koje su relevantne za životnu sredinu [10].

Maksimalna dozvoljena količina dnevnog unosa BPA definisana od strane Evropske komisije i od Američke agencije za zaštitu životne sredine (eng. *US Environmental Protection Agency*, EPA) iznosi 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  telesne težine dnevno. Tolerantni dnevni unos (eng. *Tolerable Daily Intake*, TDI) je definisan kao količina

BPA koja može biti unesena po kilogramu telesne težine na dnevnoj bazi tokom života, a da ne ispoljava potencijalne toksične efekte [11].

## 3. MATERIJAL I METODE

### 3.1. Opis lokaliteta uzorkovanja

Uzorkovanje je sprovedeno na nesanitarnoj deponiji u Novom Sadu. Uzorci procedne vode su kolektovani sa tri lokaliteta (dva obodna kanala i laguna).



Slika 2. Lokacija uzorkovanja na deponiji komunalnog otpada u Novom Sadu

### 3.2. Opis metode uzorkovanja vode

Period uzorkovanja je trajao mesec dana (19.05.2020 - 19.06.2020). Za prikupljanje uzoraka korišćen je teleskopski sistem koji se sastoji od aluminijuskog štapa i čaše zapremine 1000 mL. Kolektovani uzorci su kvantitativno prenešeni u tamne boce zapremine 2,5 L. Uzorci su transportovani u ručnim frižiderima na temperaturi od 4°C sa ciljem sprečavanja moguće promene sastava uzoraka tokom transporta do laboratorije.

Pre svakog uzorkovanja, boce koje su korišćene za sakupljanje uzoraka procedne vode su pripremljene prema standardnom laboratorijskom uputstvu kako bi se sprečila moguća kontaminacija uzoraka.

Svi uzorci su konzervirani primenom koncentrovane fosforne kiseline na pH 3 (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Cilj konzerviranja uzoraka je čuvanje svih organskih polutanata prisutnih u uzorcima, odnosno da se spreči njihova dekompozicija.

### 3.3. Opis metode analize

Za formiranje kalibracione krive korišćen je analitički standard visoke čistoće Bisfenol A ( $\geq 99$ ). Standardni rastvor je iznosio 0,2 mg/mL (200 mg/L). Kalibracioni nivoi za Bisfenol A su iznosili (1 do 20 mg/L i od 10-500 mg/L).

#### *Formiranje metode za identifikaciju i kvantifikaciju u otpadnim akvatičnim matriksima u HPLC sistemu*

Formiranje metode je sprovedeno na uređuju za tačnu hromatografiju visokih performansi sa diodnim detektorom (HPLC, Agilent Technologies, 1260). U HPLC online sistemu je formirana metoda za BPA. Formirana metode je podrazumevala podešavanje osnovnih parametara koji su navedeni u Tabeli 1.

Tabela 1. Parametri HPLC metode

Parametri	Vrednost
Protok (mL/min)	0,8
Zapremina injektovanja ( $\mu$ L)	10
Mobilne faze	A – 50% voda B – 50% acetonitril
Temperatura kolone ( $^{\circ}$ C)	25
Talasne dužina (nm)	230 233 276
Trajanje analize (min)	6

### Priprema uzorka pre analize na HPLC-u

Pre pripreme uzorka, pH vrednost uzoraka je podešena na pH 3 pomoću 85% fosforne kiseline. Čvrsto-tečna ekstrakcija je sprovedena prema sledećim koracima:

1. Kondicioniranje kolone sa 5 mL dihlormetana, 5 mL ultračiste vode, 5 mL metanola;
2. Nanošenje uzoraka: zapremina uzoraka je iznosila 450 mL, protok je iznosio 5 mL/min i vakuum 15 mm Hg;
3. Kolona se suši pod vakuumom 20 minuta;
4. Eluiranje sa 5 mL metanola i
5. Uzorak se uparava do 1 mL metanola.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Prikaz eksperimentalnih rezultata

U Tabeli 1. su prikazani sumirani rezultati za sve kampanje uzorkovanja.

Tabela 2. Koncentracije BPA u procednim vodama uzetih sa deponije u Novom Sadu

Mesto uzorkovanja	Datum	Koncentracija ( $\mu$ g/L)
Kanal 1	19.05.2020.	819,00
	05.06.2020.	430,28
	12.06.2020.	3,40
	19.06.2020.	15,01
Laguna	19.05.2020.	3,36
	05.06.2020.	8,88
	12.06.2020.	19,78
	19.06.2020.	9,92
Kanal 2	19.05.2020.	5,97
	05.06.2020.	1,01
	12.06.2020.	1,11
	19.06.2020.	2,64

### 4.2. Poređenje rezultata istraživanja sa rezultatima istraživanja na deponijama na nacionalnom i međunarodnom nivou

Bisfenol A u procednoj vodi deponije u Novom Sadu je kvantifikovana u opsegu od 1,01 do 819  $\mu$ g/L, dok je u drugoj studiji određena koncentracija od 640-1.760  $\mu$ g/L i

u Jagodini 2.120-2.160  $\mu$ g/L [12]. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je gornja granica koncentracionog nivoa od 819  $\mu$ g/L znatno niža u odnosu na koncentracije koje su izmerene u Kini, Japanu i Bosni i Hercegovini, u vrednostima od 17,200  $\mu$ g/L, 4.500  $\mu$ g/L i 2.200  $\mu$ g/L, respektivno [13]. Poredeći Srbiju sa Japanom i Kinom gde postoji ogromna razlika u broju stanovnika, površini koju zauzimaju kao i razvijenosti, situacija za Srbiju je nepovoljna. Ovo se može smatrati kao rezultat nedefinisanih zakona u pogledu ograničenja i zabrane upotrebe Bisfenola A u termalnom papiru (banke, marketi, pošte), za razliku od EU koja je zabranila upotrebu termalnog papira koji sadrži BPA 2020. godine. Propisi koji uređuju bezbednost igračkaka, kozmetičke proizvode i dozvoljene vrste materijala za pakovanje hrane takođe nisu definisani i usklađeni sa EU, prema tome nije propisano pravilo za konstantnu proizvodnju materijala i proizvoda koji u sebi sadrže BPA, a samim tim i njihovo odlaganje na deponiju. Kompanije koje u EU isporučuju BPA moraju klasifikovati i obeležiti supstancu, kao i sve smeše koje je sadrže, u skladu sa usklađenom klasifikacijom. Na taj način se obezbeđuje zaštita zdravlja ljudi i životne sredine i unapređivanje sigurnog rukovanja i upotrebe doslednim označavanjem koje odražava potencijalne opasnosti.

Prema naučnim istraživanjima, najniža koncentracija BPA od 0,145  $\mu$ g/L je detekovana u Italiji, zatim u Australiji u koncentraciji od 473,977 ng/L, Severnoj Norveškoj u koncentraciji od 11  $\mu$ g/L i u Sjedinjenim Američkim Državama u koncentraciji od 12  $\mu$ g/L. Danska beleži nesto veću koncentraciju od 30  $\mu$ g/L i Nemačka - 81  $\mu$ g/L [14,15,16,17].

## 5. ZAKLJUČAK

Bisfenol A, pre nego što je postao široko primenjivan učvršćivač plastike u prehrambenoj industriji, koristio se kao veštački estrogen i bio je potencijalni kandidat za upotrebu kao lek.

Uprkos kratkom polu-životu i samo umerenom potencijalu ka bioakumulaciji, BPA je detektovan u više matriksa životne sredine (voda, zemljište i vazduh), kao i kod životinjskih vrsta i ljudi.

Razlog je konstantna proizvodnja materijala i proizvoda koji u sebi sadrže BPA, a samim tim i njihovo odlaganje na deponiju. Jedan od potencijalnih izvora su procedne vode sa deponije otpada čime se obezbeđuje migracija Bisfenola A do površinskih i podzemnih vodenih tokova.

Koncentracija BPA izmerena u procednoj vodi deponije u Novom Sadu je kvantifikovana u opsegu od 1,01-819  $\mu$ g/L, pri čemu se Srbija nalazi na četvrtom mestu od 11 država za koje su pronađeni podaci o sadržaju Bisfenola A u procednim vodama. Na prvom mestu je Japan gde je BPA kvantifikovan u koncentracijama od 5.400  $\mu$ g/L i 17.200  $\mu$ g/L, zatim Kina sa koncentracijom od 4.500  $\mu$ g/L, BiH sa koncentracijom od 2.200  $\mu$ g/L i posle toga Srbija sa 819  $\mu$ g/L. Ova koncentracija je visoka iz više razloga, pre svega zbog nepostojanja zakona i propisa kojim bi se ograničila ili zabranila upotreba proizvoda ili materijala koji sadrže BPA za razliku od ostalih država.

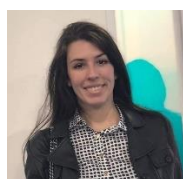
## 6. LITERATURA

- [1] Burrige E. 2008. Chemical profil: Bisphenol-A. ICIS - International conference on information systems, Nonthumbria Universtet, Newcastle, United Kingdom.
- [2] A.H. Lee, H. Nikraz, Y.T. Hung „Influence of Waste Age on Landfill Leachate Quality“, *Int. J. Environ. Sci. Dev.* Vol. 4, pp. 347-350, 2010.
- [3] A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marce „Method based on solid-phase microextraction--high-performance liquid chromatography with UV and electrochemical detection to determine estrogenic compounds in water samples“ *J. Chromatogr. A*, Vol. 964, pp. 153-160, 2002.
- [4] A.V. Krishnan, P. Stathis, S.F. Permeth, L. Tokes, D. Feldman „Bisphenol A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving“, *Endocrinology*, Vol. 132, pp. 2279-2286, 1993.
- [5] C.Knox, V.Law, T.Jewison, P.Liu “DrugBank 3.0: a comprehensive resource for omics research on drugs“, *Nucleic Acids Res.* Vol. 39, pp. 1035–1041, 2011
- [6] H. Serra, C. Beausolei, R. Habert, C. Minier “Evidence for Bisphenol B Endocrine Properties: Scientific and Regulatory Perspectives”, *Environ. Health Perspect.* Vol. 127, pp. 1-14, 2009.
- [7] S. Roberts, C. Higgins, J. McCray “Sorption of emerging organic wastewater contaminants to four soils” *Water*, Vol. 6, pp. 1028-1042, 2014.
- [8] Y.Q. Huang, C.K.C. Wong, J.S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Walhstrom “Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts”, *Environ. Int.* Vol. 42, pp. 91-99, 2012.
- [9] Zakon o hemikalijama ("Sl. glasnik RS", br. 36/2009, 88/2010, 92/2011 i 93/2012)
- [10] U.S. EPA. Bisphenol A action plan. *Environmental Protection Agency*, Vol. 7, pp. 1-80, 2010.
- [11] EFSA „Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission related to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A)“, *The EFSA Journal*, Vol. 75, pp. 428, 2006.
- [12] A. Narevski, M. Novaković, M. Petrović, I. Mihajlović, N. Maoduš, G. Vujić „Occurrence of bisphenol A and microplastics in landfill leachate: lessons from South East Europe“, *Environ Sci Pollut Res*, Vol. 28, pp. 42196-42203, 2021.
- [13] C. Qi, J. Huang, B. Wang, S. Deng, Y. Wang, C. Yu „Contaminants of emerging concern in landfill leachate in China: A review“, *Emerg. Contam.* Vol. 4, pp. 1-10, 2018.
- [14] X. Yi, N. Han Tran, T. Yin, Y. He, K.Y. Gin „Removal of selected PPCPs, EDCs, and antibiotic resistance genes in landfill leachate by a full-scale constructed wetlands system“, *Water Res.* Vol. 121, pp. 46-60, 2017.
- [15] N. Ambauen, C. Weber, J. Muff, C. Hallé, T. Meyn „Electrochemical removal of Bisphenol A from landfill leachate under Nordic climate conditions“, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 50, pp. 1-14, 2020.
- [16] T.A. Yamamoto, A. Yasuhara, H. Shiraishi, O. Nakasugi „Bisphenol-A in hazardous landfill leachates“, *Chemosphere*, Vol. 42, pp. 415-418, 2001.
- [17] C.P. Groshart, P.C. Okkerman „Chemical study on bisphenol A“, Report: RIKZ/2001.027, pp.1-85, 2001.

## ZAHVALNICA

Istraživanje u okviru master rada je finansijski podržano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja u okviru Bilateralnog projekta Srbija-Slovačka „Microplastic impact on occurrence of plasticsizers in surface water and effects on human health“ i od strane Interreg Dunavskog transnacionalnog programa u okviru Tid(y)Up projekta „F(ol)low the Plastic from source to the sea: Tisza-Danube integrated action plan to eliminate plastic pollution of rivers“.

## Kratka biografija:



**Staša Stjepić** rođena je u Novom Sadu 1993. godine. Diplomski rad iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine - Monitoring odabranih nutrijenata i uticaj na kvalitet reke Dunav, odbranila je 2018. godine.  
kontakt: stasastjepic93@gmail.com