

PROCENA EKOLOŠKOG RIZIKA USLED PRISUSTVA BENZOFENONA-4 U OTPADNIM VODAMA

ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF BENZOPHENONE-4 IN WASTEWATER

Jelena LUKIĆ^{1*}, Tatjana ĐURKIĆ², Tamara BAKIĆ¹,
Jelena RADULOVIĆ³, Antonije ONJIA²

¹ Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd, Srbija

² Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

³ Anahem doo, Beograd, Srbija

<https://doi.org/10.24094/ptk.021.34.1.119>

Kozmetički preparati čija je namena zaštita od Sunčevog zračenja sadrže ultraljubičaste (UV) filtere. Svakodnevna upotreba UV filtera benzofenonskog tipa dovela je do indirektnog unosa benzofenona-4 (BP-4) u životnu sredinu. Postrojenja za tretman otpadnih voda pokazala su se kao neefikasna za uklanjanje derivata benzofenona, stoga su klasifikovana kao glavni izvor ove grupe zagađujućih materija u rečnoj vodi. Nivo ekološkog rizika usled prisustva BP-4 u otpadnoj vodi procenjen je kao umeren do visok, pri čemu prilikom razmatranja ekološkog rizika usled ispuštanja otpadne vode u vodoprijemnik treba uzeti u obzir faktor razblaženja.

Ključne reči: benzofenon-4, UV filter, otpadna voda, ekološki rizik

Sunscreen products contain ultraviolet (UV) filters. The daily use of benzophenone-type UV filters has led to indirect inputs of benzophenone-4 (BP-4) into the environment. Wastewater treatment plants (WWTP) have proven ineffective in removing benzophenone derivatives, therefore WWTP are classified as major source of BP-4 in surface water. The level of environmental risk due to presence of BP-4 in wastewater was estimated to be moderate to high, whereby dilution factor should be taken into account when considering the ecological risk due to the discharge of wastewater into the recipient.

Key words: benzophenone-4, UV filter, wastewater, ecological risk assessment

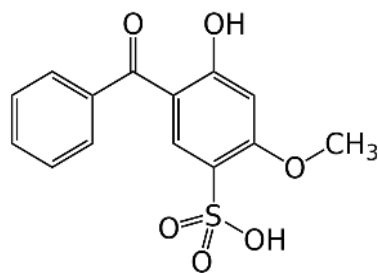
1 Uvod

Organski UV filteri predstavljaju grupu jedinjenja koja ulazi u sastav brojnih kozmetičkih preparata koji za cilj imaju zaštitu kože i kose od štetnog Sunčevog zračenja. Pored toga što ulaze u sastav krema za zaštitu od sunčevog zračenja mogu se naći i u šamponima, ruževima, tečnim puderima, sprejevima i farbama za kosu. Široko rasprostranjena grupa organskih UV filtera jesu benzofenoni. Kao aktivna supstanca u navedenim preparatima najčešće se koristi BP-4, što je jedan od razloga njegove detekcije u otpadnim i površinskim vodama. Direktan unos UV filtera u prirodne vodene sisteme moguć je spiranjem sa kože u toku rekreativnih aktivnosti, plivanja i kupanja na bazenima i otvorenim kupalištima, kao i ispuštanjem otpadne vode iz industrijskih sistema i indirektnim otpuštanjem (npr. tokom tuširanja, pranja odeće ili ekskrecijom urina) kroz otpadne vode iz domaćinstava [1].

2 Fizičko-hemijska svojstva benzofenona-4

Benzofenon-4 (5-benzoil-4-hidroksi-2-metoksi-benzensulfonska kiselina) pripada grupi aromatičnih ketona. Na slici 1 data je hemijska struktura BP-4.

* Corresponding author, e-mail: jlukic@tmf.bg.ac.rs



Slika 1. Hemijska struktura benzofenona-4
Figure 1. Chemical structure of benzophenone-4

Koeficijent raspodele oktanol/voda ($\log K_{ow}$) je 0,37 što ga čini hidrofilnim i ujedno biodostupnim. Rastvorljivost BP-4 u vodi na 25 °C je $2,5 \times 10^5$ mg/l. Takođe, BP-4 rastvorljiv je i u metanolu, etanolu i etil-acetatu.

3 Prisustvo benzofenona-4 u otpadnim vodama

UV filteri u otpadnu vodu mogu dospeti prilikom industrijske proizvodnje kozmetičkih preparata u čiji sastav ulaze, spiranjem sa kože prilikom tuširanja, pranjem odeće koja je bila u kontaktu sa preparatima za zaštitu od Sunčevog zračenja i sl. Veoma česta primena BP-4 u kozmetičkim preparatima koji se svakodnevno primenjuju jedan je od razloga što koncentracije ovog jedinjenja u vodi ne variraju u zavisnosti od godišnjeg doba, što je slučaj sa većinom UV filtera. U tabeli 1. date su koncentracije BP-4 u otpadnim vodama na izlazu iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

Tabela 1. Koncentracije benzofenona-4 u otpadnim vodama
Table 1. Benzophenone-4 concentrations in wastewater

R. br.	Koncentracija (ng/l)	Lokacija	Ref.
1	872	Kina	[2]
2	905	Kina	
3	946	Kina	
4	1200	Španija	[3]
5	1548	Španija	[4]
6	2100	Španija	[3]
7	2120	Nemačka	[5]
8	5790	Engleska	[6]
9	55130	Engleska	
10	6084000	Engleska	
11	13280000	Engleska	

Najviše koncentracije UV filtera u tretiranim otpadnim vodama zabeležene su u slučaju derivata benzofenona (BP-1, BP-2, BP-3, BP-4), što ukazuje na to da uobičajeni postupci prečišćavanja otpadnih voda ne dovode do njihove degradacije, a same fizičko-hemijske karakteristike ovih jedinjenja uzrokuju njihovo dugo zadržavanje u vodi. U cilju direktnog poređenja opterećenja otpadnih voda iz različitih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, koncentracije BP-4 računane su i u obliku opterećenja zagađenja otpadnih voda po stanovniku za jedan dan. Na osnovu rezultata merenja koncentracije BP-4 u influentima tri postrojenja za prečišćavanje voda u Italiji (Milano) opterećenje BP-4 iznosi od 75,6-217 $\mu\text{g}/(\text{dan} \times \text{st})$ [7].

U preglednom radu, koji uključuje 30 svetskih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, Ramos i saradnici [8] zaključili su da procenat uklanjanja BP-4 iznosi od 0 do 40%. Postrojenja koja uključuju samo primarni i sekundarni tretman otpadnih voda imaju značajno manju efikasnost u odnosu na postrojenja sa tercijarnim tretmanom.

U Republici Srbiji, prema podacima Agencije za zaštitu životne sredine [9] za 2018. godinu postoje 42 opštinska postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Najveći broj ovih postrojenja ima smanjenu efikasnost u odnosu na projektovane kriterijume. U periodu 2007-2018. najveći procenat prečišćenih otpadnih voda je zabeležen u 2017. godini i iznosi svega 12,1% [9]. Obzirom da su primarni i sekundarni tretman najčešće primenjivani načini obrade otpadne vode kod nas, za koje je prethodno dokazano da su neefikasni pri uklanjanju derivata benzofenona, može se pretpostaviti da ne postoji značajna razlika između koncentracija BP-4 u influentu i efluentu otpadne vode iz postrojenja te da bi ispuštanje otpadne vode sa sadržaje BP-4 predstavljalo potencijalni ekološki rizik.

4 Procena ekološkog rizika

Procena ekološkog rizika može da se vrši primenom formule [10] :

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$

gde je RQ - koeficijent rizika (*engl. risk quotient*), MEC - koncentracija izmerena u uzorku (*engl. measured environmental concentration*), PNEC - predviđena koncentracija bez negativnog uticaja (*engl. predicted no effect concentration*). Vrednost PNEC za BP-4 u vodi iznosi 4897 ng/l [11].

Nivo ekološkog rizika se na osnovu vrednosti RQ svrstava u 3 kategorije:

RQ ≤ 0,1 nizak ekološki rizik

0,1 < RQ < 1 umeren ekološki rizik

RQ > 1 visok ekološki rizik

U tabeli 2 date su vrednosti koeficijenata rizika izračunate na osnovu podataka prikazanih u tabeli 1 i PNEC vrednosti.

Tabela 2. Vrednosti koeficijenta rizika usled prisustva BP-4 u otpadnoj vodi
Table 2. Risk quotient values of BP-4 in wastewater

R. br.	RQ	Nivo ekološkog rizika
1	0,17	umeren
2	0,18	umeren
3	0,19	umeren
4	0,25	umeren
5	0,32	umeren
6	0,43	umeren
7	0,43	umeren
8	1,18	visok
9	11	visok
10	1242	visok
11	2655	visok

Koeficijent rizika varira u opsegu od 0,17-2655. Za prvih sedam uzoraka ekološki rizik je u nivou prihvatljivog, dok koeficijenti rizika za uzorke 9, 10 i 11 ukazuju na potencijalno visok rizik.

Prilikom razmatranja ekološkog rizika usled ispuštanja otpadne vode u vodoprijemnik treba uzeti u obzir faktor razblaženja.

5 Zaključak

U dosadašnjim ispitivanjima sadržaja UV filtera u otpadnim vodama najčešće su detektovani UV filteri benzofenonskog tipa. Nizak stepen prečišćavanja ovih voda (od 0 do 40%), na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda, ima za posledicu nedovoljno smanjenje koncentracije BP-4 u efluentu, u odnosu na koncentraciju u influentu. Na osnovu izračunatih koeficijenata rizika BP-4 u otpadnoj vodi iz nekoliko zemalja, zaključeno je da je ekološki rizik u većini uzoraka umeren, ali je u slučaju uzoraka 9, 10 i 11 potencijalno visok rizik. Brojna istraživanja potvrdila su da primarni i sekundarni tretmani otpadnih voda nisu dovoljno efikasni za uklanjanje UV filtera, što pokazuju i ekstremne vrednosti koeficijenta rizika izračunate na osnovu koncentracija izmerenih u Engleskoj. Iz tog razloga, u novije vreme, najčešći predmet istraživanja iz ove oblasti jeste razvoj novih, sofisticiranijih tretmana za efikasnije uklanjanje organskih UV filtera iz otpadnih voda.

6 Zahvalnica

Ovaj rad podržalo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Broj ugovora. 451-03-9/2021-14/200287 i 451-03-9/2021-14/200135).

7 Literatura

- [1] **A. J. M. Santos, M. S. Miranda, and J. C. G. Esteves da Silva**, "The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions," *Water Research*. 2012.
- [2] **M. M. P. Tsui, H. W. Leung, P. K. S. Lam, and M. B. Murphy**, "Seasonal occurrence, removal efficiencies and preliminary risk assessment of multiple classes of organic UV filters in wastewater treatment plants," *Water Res.*, vol. 53, no. i, pp. 58–67, 2014.
- [3] **E. Paredes, S. Perez, R. Rodil, J. B. Quintana, and R. Beiras**, "Ecotoxicological evaluation of four UV filters using marine organisms from different trophic levels *Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis*, *Paracentrotus lividus*, and *Siriella armata*," *Chemosphere*, vol. 104, pp. 44–50, 2014.
- [4] **P. Gago-ferrero, M. S. Díaz-cruz, and D. Barceló**, "Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants," *Chemosphere*, vol. 84, no. 8, pp. 1158–1165, 2011.
- [5] **A. Wick, G. Fink, and T. A. Ternes**, "Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 14, pp. 2088–2103, 2010.
- [6] **B. Kasprzyk-hordern, R. M. Dinsdale, and A. J. Guwy**, "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters," *Water Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 363–380, 2009.
- [7] **M. Palmiotto, S. Castiglioni, E. Zuccato, A. Manenti, F. Riva, and E. Davoli**, "Personal care products in surface, ground and wastewater of a complex aquifer system, a potential planning tool for contemporary urban settings," *J. Environ. Manage.*, vol. 214, pp. 76–85, 2018.
- [8] **S. Ramos, V. Homem, A. Alves, and L. Santos**, "A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants," *Environ. Int.*, vol. 86, pp. 24–44, 2016.
- [9] **N. Veljković**, "Životna sredina u Srbiji 2004 - 2019.," 2019.
- [10] **M. hong Wu et al.**, "Benzophenone-type UV filters in surface waters: An assessment of profiles and ecological risks in Shanghai, China," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 141, no. March, pp. 235–241, 2017.
- [11] **M. hong Wu et al.**, "Pollution patterns and underlying relationships of benzophenone-type UV-filters in wastewater treatment plants and their receiving surface water," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 152, no. February, pp. 98–103, 2018.