

ANÁLISE DE DISRUPTORES AMBIENTAIS EM UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Nathália Vieceli^{1}; Eduardo Müller Cardoso²; Eduardo Robeiro Lovatel³ & Irajá do Nascimento Filho⁴*

Resumo – Este estudo investigou a ocorrência de Bisfenol A (BFA), di-*n*-butil ftalato (DBF) e di(2-etilhexil)ftalato (DEHF) na Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade de Caxias do Sul (ETE-UCS). As amostras de esgoto de pontos afluentes e efluentes da ETE foram submetidas à Extração Líquido-Líquido (ELL). Os extratos orgânicos foram analisados por Cromatografia a Gás com detecção por ionização de chama (GC-FID). As concentrações médias nos pontos efluentes foram de 3,17, 5,83 e 2,10 µg/mL, de BFA, DBF e DEHF, respectivamente. Esses elevados teores dos compostos alvo nos pontos de saída da estação podem estar associados à baixa remoção de sólidos em suspensão das amostras brutas.

Palavras-Chave – Cromatografia a gás, disruptores endócrinos, esgoto.

ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL DISRUPTERS IN A WASTEWATER TREATMENT PLANT

Abstract – This study investigated the occurrence of Bisphenol A (BPA), di-*n*-butyl phthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) in the wastewater treatment plant of the University of Caxias do Sul (WWTP-UCS). The wastewater samples from the inflow and outflow points were submitted to Liquid-Liquid Extraction (LLE). The organic extracts were analyzed by Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID). The average concentrations at the outflow points were 3.17, 5.83 and 2.10 µg/mL, for BPA, DBP and DEHP, respectively. These high contents of the target compounds at the outflow point may be due to the low removal of suspended solids from the raw samples.

Keywords – Gas chromatography, endocrine disruptors, wastewater.

INTRODUÇÃO

Plastificantes são ésteres orgânicos adicionados aos polímeros para facilitar o processamento e aumentar a flexibilidade e dureza do produto final por modificação interna da molécula polimérica. Alguns destes compostos são denominados ftalatos e dominam a produção de polímeros.

Os plastificantes DBF (di-*n*-butil ftalato) e DEHF (di(2-etilhexil)ftalato) podem interferir no funcionamento do sistema endócrino e nos mecanismos de ação hormonal. Disruptores endócrinos podem causar anomalias reprodutivas (disfunção gonadal morfológica e funcional, infertilidade e diminuição da libido) e malformações congênitas (GRAY, 2002; NELSON, 2003). Bornehag *et al.*

^{1*} Instituto de Saneamento Ambiental, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, ncvieceli@ucs.br.

² Instituto de Saneamento Ambiental, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, emcardoso@ucs.br.

³ Instituto de Saneamento Ambiental, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, erlovate@ucs.br.

⁴ Instituto de Saneamento Ambiental, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, inascimf@ucs.br

(2004) relataram associações entre as concentrações de ésteres de ftalatos específicos em pó de casas à asma, rinite e eczema em crianças. Ésteres de ftalatos também foram detectados no soro de jovens porto-riquenhas com prematuro desenvolvimento da mama (CÓLON *et al.*, 2000). Em longo prazo, a exposição a altas concentrações de DEHF pode danificar o fígado e testículos em mamíferos, e ainda pode causar a morte em espécies aquáticas. Plastificantes podem também influenciar a mobilidade e biodisponibilidade de substâncias tóxicas, tais como bifenilas policloradas (*polychlorinated biphenyls* - PCBs) e íons metálicos, por mudanças em sua solubilidade em água ou lipídios (MÖDER, *et al.*, 1998).

Os plastificantes são usados em embalagens, roupas, filmes, adesivos, tintas, cosméticos, tinta de impressoras e em muitos outros produtos, amplamente distribuídos em todos os ambientes. DEHF foi também detectado em composto de resíduo sólido municipal (AKON *et al.*, 2004), no esgoto e no lodo de estação de tratamento de esgoto, em sedimentos de rio (MÖDER, *et al.*, 1998), lixiviado de aterro sanitário (NASCIMENTO *et al.*, 2003) e em águas residuais de abatedouro de suínos (AGUILAR *et al.*, 2006). A maior parte do DBF e DEHF que entra em uma planta de tratamento de esgoto é adsorvida pelas lamas residuais e biodegradada. Por outro lado, os compostos remanescentes na fase aquosa são muito menos biodegradados e podem persistir no ambiente e contaminar águas superficiais e subterrâneas.

Já o Bisfenol A (BFA), é amplamente empregado como um monômero na produção de policarbonatos e algumas resinas epóxi (YAMAMOTO *et al.*, 2001), que são comumente utilizadas como adesivos e materiais de cobertura. O BFA melhora algumas propriedades físicas de materiais poliméricos, como resistência, dureza e estabilidade térmica. O BFA é também um antioxidante altamente resistente à degradação química, sendo que sua persistência ambiental pode ser associada à baixa pressão de vapor e coeficiente de partição água-octanol relativamente alto. Sob condições anaeróbias, o BFA pode ser considerado não biodegradável (ZHOU *et al.*, 2008). O BFA pode interagir com os seres humanos e a vida selvagem e causar efeitos adversos. Entre os exemplos destes efeitos adversos estão a formação de órgãos femininos adicionais, ampliadas glândulas sexuais acessórias, disfunção gonadal morfológica e funcional, além de interferência no funcionamento do sistema endócrino (MANTOVANI, 1999; NELSON, 2003; BAUER e HERMANN, 1997; FORBES *et al.*, 2007).

Existem muitos estudos relatando a remoção de plastificantes de esgotos (FAUSER *et al.*, 2003; ZHENG *et al.*, 2007). Procedimentos bem estabelecidos e tradicionais de grande escala, como ELL, embora trabalhosos, estão ainda em uso (RAMOS *et al.*, 2001; SCHRANK *et al.*, 2009). Além disso, destaca-se que, tanto quanto sabemos, a investigação da influência do parâmetro sólidos suspensos na eficiência de remoção de plastificantes de esgotos é ainda escassa na literatura. A não observância da quantidade de disruptores endócrinos adsorvida na fase sólida do esgoto pode introduzir sérios erros nas análises quantitativas destes compostos. A fim de estudar esta influência, cinco amostras de esgoto de pontos afluentes e efluentes de uma estação de tratamento de esgoto foram coletadas por cinco meses e submetidas à Extração Líquido-Líquido (ELL). A análise instrumental foi realizada por Cromatografia a Gás com Detecção por Ionização de Chama (*Gas Chromatography with Flame Ionization Detection* – GC-FID).

MATERIAIS E MÉTODOS

A ETE-UCS trata cerca de 100 m³/d de esgoto gerado na universidade (aproximadamente 20 mil pessoas). O sistema de tratamento compreende uma lagoa de aeração (tempo de residência hidráulico: 4 dias), uma lagoa de sedimentação (tempo de residência hidráulico: 2 dias) e duas lagoas de maturação (tempo de residência hidráulico total: 27 dias). Mensalmente (de dezembro de

2010 a abril de 2011) amostras de esgoto (6 L) foram coletadas de pontos afluentes e efluentes da ETE-UCS localizada em Caxias do Sul - RS, em frascos de vidro (capacidade de 1 L), com tampas protegidas com folha de alumínio para prevenir contaminações. O período de amostragem foi das 8 h às 20 h, a cada duas horas. Todas as amostras foram misturadas e 1 L de amostra foi coletado da mistura (amostra composta). As amostras foram mantidas a 4 °C e protegidas da luz até os procedimentos de extração serem realizados (no máximo 24 horas depois da coleta). Todos os solventes e reagentes usados foram de grau analítico e os solventes utilizados foram destilados duas vezes em aparato de vidro. Todos os materiais de vidro usados foram lavados previamente com *n*-hexano, acetona e diclorometano e secos a 120 °C por 4 horas. Materiais de plástico ou borracha não foram usados para evitar contato com as amostras ou solventes.

Alíquotas de 100 mL das amostras compostas foram filtradas através de um filtro de 0,45 µm de vidro-fibra. Depois disso, foi adicionado ácido clorídrico até aproximadamente pH 2,0. As amostras foram então extraídas três vezes com *n*-hexano (20 mL) por agitação por 5 minutos. Os extratos combinados foram secos com sulfato de sódio anidro e evaporados a 1,0 mL por evaporador rotativo. Os extratos concentrados foram analisados por CG/FID. Durante todo o período experimental extrações de branco foram analisadas por GC/FID e não foram detectados picos dos compostos alvo.

Um cromatógrafo a gás PerkinElmer, modelo Autosystem XL, com detector por ionização de chama foi usado para identificar os compostos alvo por comparação dos tempos de retenção dos picos das amostras e de compostos padrão (pureza > 90%, Merck co.). A quantificação foi feita pelo método da normalização interna. Uma coluna capilar Elite-5 (30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura de filme) foi usada para separação com a seguinte programação de temperatura: 150 °C (por 5 min), rampa de aquecimento de 3 °C/min até 220 °C e rampa de aquecimento de 10 °C/min até 300 °C (por 5 min). A temperatura do injetor foi de 250 °C. O volume de injeção foi de 1,0 µL (n=3) no modo *split* (1:50).

O grau de recuperação foi determinado pela extração de amostras reais adicionadas de uma solução padrão (concentração líquida dos compostos alvo de 20 µg/mL). O limite de detecção foi avaliado por sucessivas diluições da solução padrão (100 µg/mL).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o DBF, o limite de detecção foi de 0,5 µg/mL e a resposta do detector foi linear entre 1,0 e 50,0 µg/mL ($R^2 = 0,965$; equação: $y = 8,908x - 4,594$). Para DEHF, o limite de detecção foi de 0,5 µg/mL e a resposta do detector foi linear entre 0,5 e 25 µg/mL ($R^2 = 0,956$; equação: $y = 0,424x - 0,078$). Para BFA, o limite de detecção foi de 0,02 µg/mL e a resposta do detector foi linear entre 0,05 e 10,0 µg/mL ($R^2 = 0,980$; equação: $y = 2,296x - 0,765$). Na Figura 1 é possível se observar as concentrações dos compostos alvo nos pontos afluentes e efluentes da ETE-UCS.

Os resultados apresentados na Figura 1 sugerem que o tratamento biológico empregado na ETE-UCS não remove os compostos alvo eficientemente. Na Figura 2 podem-se observar as taxas de remoção dos compostos alvo.

Estas baixas taxas de remoção podem ser devido a algumas características físico-químicas dos compostos alvo (Tabela 1) e das amostras. Dado que DBF, DEHF e BFA têm baixas pressões de vapor (BENJAMIN *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2006), perdas por evaporação foram descartadas.

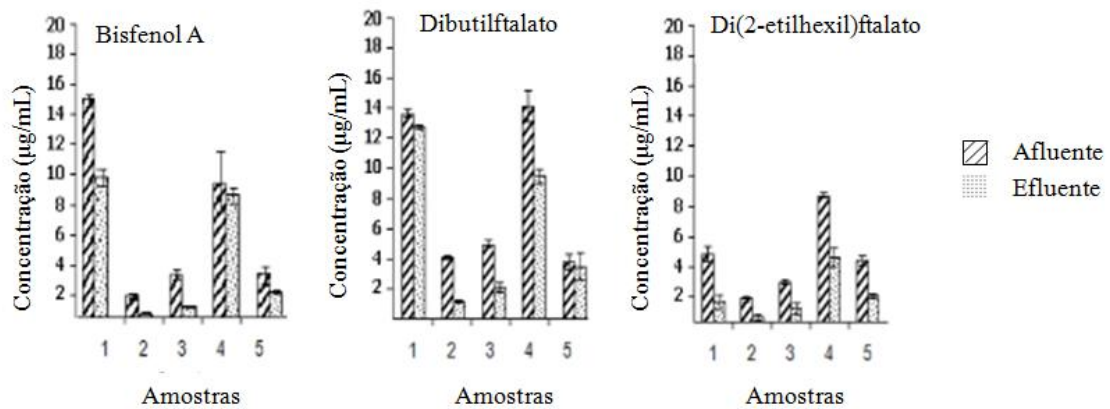


Figura 1 - Concentração dos compostos alvo nos pontos afluentes e efluentes. Barras de erro representam \pm desvio padrão (Fonte: Autores, 2013).

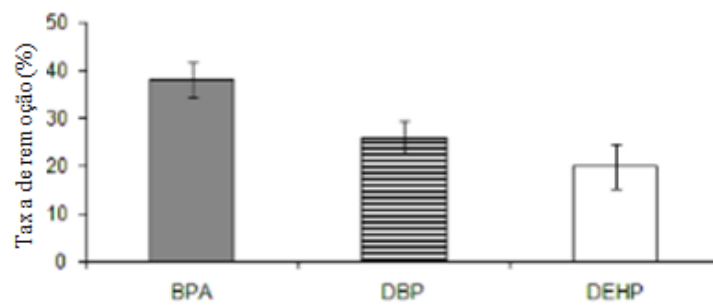


Figura 2 - Taxa de remoção dos compostos alvo. Barras de erro representam \pm desvio padrão (Fonte: Autores, 2013)

Tabela 1 – Características físico-químicas dos compostos alvo

Composto	Estrutura química	Log K_{ow}	Massa molar (g/mol)	Pressão de vapor (Pa)	Solubilidade em água (mg/L)
BFA	<chem>Cc1ccc(O)cc1C(C)c2ccc(O)cc2</chem>	3,4	228,29	$5,3 \cdot 10^{-6}$	120-300
DBF	<chem>CCCCOC(=O)c1ccccc1C(=O)OCCCC</chem>	4,45	278,34	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^1$
DEHF	<chem>CCCCOC(=O)c1ccc2c(c1)OC(=O)C(C)C2C(=O)OCCCC</chem>	7,50	390,56	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

(Fonte: Adaptado pelos autores de Zhang *et al.* (2006) e Martinen *et al.* (2003)).

DBF e DEHF apresentam menor solubilidade em água e maior Log K_{ow} . Portanto, alta adsorção destes compostos na superfície de partículas sólidas e orgânicas pode ser esperada. Martinen *et al.* (2003), estudaram a sorção do DEHF em diferentes frações de tamanhos de partícula em esgoto por filtração por membrana em série. A maior parte do DEHF (71-84%) estava ligada a partícula de 0,1-41 μm , e aproximadamente 10-27% do DEHF estava sorvido em partículas maiores do que 41 μm . Menos do que 6% do DEHF estava na fração abaixo de 0,10 μm e facilmente disponível para a degradação microbológica. Na Tabela 2 são apresentadas as características físico-químicas das amostras analisadas neste trabalho. A remoção de DQO e DBO foi relativamente alta (88,17 e 86,70%, respectivamente). Por outro lado, os sólidos suspensos permaneceram altos no ponto efluente (apenas 42,72% de remoção).

Tabela 2 – Características físico-químicas das amostras em (mg/L), quando aplicável

Parâmetro/Amostra	Fluxo Afluente						Fluxo Efluente					
	1	2	3	4	5	Média	1	2	3	4	5	Média
DQO	612	632	1879	610	282	803	72	44	111	99	149	95
DBO	433	407	784	389	137	430	51	62	82	57	34	57,2
Sólidos suspensos	63	71	136	153	92	103	51	44	56	99	45	59
pH	8,3	7,9	7,9	6,4	6,9	7,5	7,1	7,0	6,9	7,8	8,2	7,4

(Fonte: Autores, 2013).

Estas características das amostras podem aumentar a partição de DBF e DEHF nos sólidos suspensos e explicar a alta concentração média destes compostos no ponto efluente. Segundo Martinen *et al.* (2003) a concentração total de contaminantes hidrofóbicos é normalmente maior em amostras com elevado conteúdo de sólidos suspensos (SS). Esta tendência é confirmada pelos dados apresentados na Figura 3.

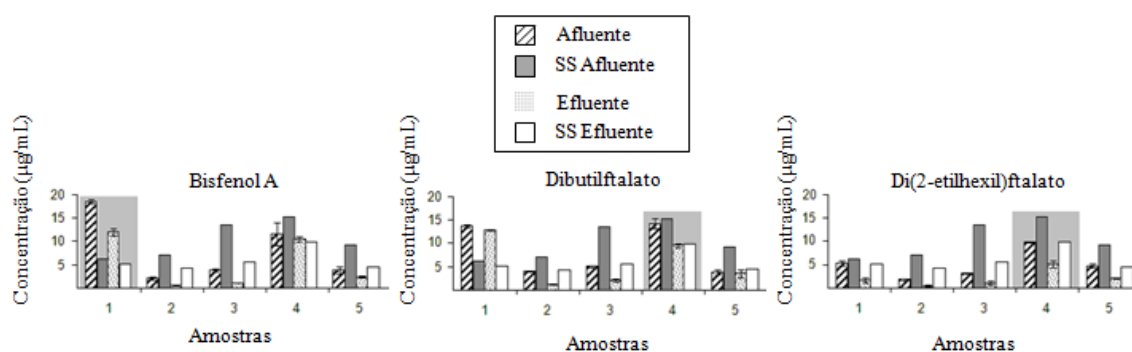


Figura 3 – Correlações entre as concentrações dos compostos alvo e o parâmetro sólidos suspensos nos pontos efluentes e afluentes. Barras de erro \pm representam desvio padrão (Fonte: Autores, 2013).

As maiores concentrações dos compostos alvo deste estudo foram detectadas quando o parâmetro sólidos suspensos também foi maior, exceto para BFA (destacado em cinza na Figura 3). Os sólidos suspensos na água podem formar suspensões coloidais com fortes interações eletrostáticas. Partículas coloidais frequentemente carregam uma carga elétrica e, portanto, se

atraem ou repelem. A carga da fase contínua e dispersa, bem como a mobilidade da fase são fatores que afetam esta interação. A alta polaridade das ligações C = O e C – O nos grupos carbonila de DEHF e DBF (Tabela 1) pode ser responsável pelas fortes interações com partículas coloidais.

Os grupos hidroxila na estrutura do BFA podem ser submetidos a ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Neste caso, interações químicas entre moléculas de BFA e partículas coloidais não seriam factíveis. Comparando ainda os valores de Log K_{ow} , podemos concluir que as estruturas de DBF e DEHF são menos polares que BFA. Deste modo, a possibilidade de ligações de hidrogênio com a água também é baixa.

As correlações entre concentrações de plastificantes e sólidos suspensos no ponto de saída de unidades de tratamento parece não ser linear (MARTTINEN *et al.*, 2003; OLIVER, *et al.*, 2005). A sorção a sólidos em suspensão pode variar consideravelmente de acordo com específico sólido e com a concentração de compostos químicos. Contudo, uma correlação positiva entre maiores concentrações dos compostos alvo e maior conteúdo de sólidos em suspensão pode ser observada (OLIVER, *et al.*, 2005; SIRIVITHAYAPAKORN e THUYVIANG, 2010).

A filtração é um passo comum para análises de amostras ambientais (FAUSER *et al.*, 2003; CLARA *et al.*, 2010; SIRIVITHAYAPAKORN e THUYVIANG, 2010). Em um trabalho recente, Montagner e Jardim (2011) relataram variações espaciais e sazonais de fármacos e disruptores endócrinos (incluindo BFA, DPF e DEHF) em águas de rio. As amostras foram filtradas e submetidas à Extração em Fase Sólida (*SPE - Solid Phase Extraction*). No entanto, o parâmetro sólidos suspensos e a quantidade de compostos hidrofóbicos nesta fase não foram avaliados. Neste caso, a concentração destes compostos nas amostras pode ter sido subestimada.

As fontes de compostos alvo na ETE-UCS podem ser agentes de limpeza usados nos laboratórios (limpeza de pisos e mobília, limpeza de artigos de vidro, etc.) ou materiais de higiene pessoal, como sabonetes, cremes de mão e cosméticos, que frequentemente contêm ftalatos. Se os compostos alvo deste estudo fazem parte da matriz de plásticos, poderia também se esperar que estes sejam indisponíveis para a biodegradação.

CONCLUSÕES

As concentrações de DEHF e DPF detectadas em amostras afluentes e efluentes excedem os limites permitidos por agências reguladoras, como US-EPA, e isto pode estar associado às características físico-químicas das amostras, principalmente no que compete aos sólidos suspensos. Os resultados sugerem a necessidade de tratamento adicional do esgoto, sobretudo para melhorar a remoção de sólidos suspensos. Tratamentos adicionais, como por processos oxidativos ou etapas de floculação, podem aumentar a remoção dos compostos alvo deste estudo. As fontes de DEHF, DBF e BFA nas amostras podem ser resíduos de laboratório e agentes de limpeza descartados no sistema de esgotamento.

Assim, nosso próximo passo será avaliar tratamentos adicionais para reduzir as concentrações de contaminantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Universidade de Caxias do Sul.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR, C.P. ; PERUZZOLO, M.; DI LUCCIO, M.; DALLAGO, R.M.; NASCIMENTO, I. (2006). Qualitative study of organic compounds in wastewaters of a swine slaughterhouse. *Environ. Monit. Assess.* v. 116, p. 103.
- AKON, H.; YOON, B. ; TAKAYUKI, K.; MARIKO, H.; MAYA, M.; TAKASHI, N.: J. (2004). Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation: DEHP and butylated hydroxytoluene in mineral water. *Appl. Polym. Sci.* v. 94, p. 1737 – 1742.
- BAUER, M.J.; HERRMANN, R. (1997). Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Sci. Total Environ.* v. 208, pp. 49 – 57.
- BENJAMIN, L.L.; TAN, D.W.; HAWKER, J.F.; MÜLLER, F.D.L.; LEUSCH, L.A.T.; TREMBLAY, H.F. (2007). *Chemosphere* v. 69, p. 644.
- BORNEHAG, C.; SUNDELL, J. ; WESCHLER, C.J. ; SIGSGAARD, T.; LUNDGREN, B.; HASSELGREN M.; HÄGERHED-ENGMAN, L. (2004). The Association between Asthma and Allergic Symptoms in Children and Phthalates in House Dust: A Nested Case–Control Study. *Environ. Health Perspect.* v.112 (14), pp. 1393 – 1397.
- CLARA, M.; WINDHOFER, G.; HARTL, W.; BRAUN, K.; SIMON, M.; GANS, O.; SCHEFFKNECHT, C.; CHOVANEC, A. (2010). Occurrence of phthalates in surface run-off, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere.* v. 78, pp. 1078 – 1084.
- COLÓN, I.; CARO, D. ; BOURDONNY, C.J.; ROSARIO, O. (2000). Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development. *Environ. Health Perspect.* v. 108, pp. 895-900.
- FAUSER, P.; VIKELSOE, J.; SORENSEN, P.B. ; CARLSEN, L. (2003). Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Res.* v. 37, pp. 1288 – 1295.
- FERNANDEZ, M.P.; NOGUEROL, T.; LACORTE, S.; BUCHANAN, I.; PIÑA, B. (2008). Toxicity identification fractionation of environmental estrogens in waste water and sludge using gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry and recombinant yeast assay. *Anal. Bioanal. Chem.* v. 393(3), pp. 957 – 968.
- FORBES, V.E.; SELCKA, H.; PALMQVISTA, A.; AUFDERHEIDE, J.; WARBRITTON, R.; POUNDSC, R.; THOMPSON, N.; HOEVEN, N.; CASPERS, N. (2007). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* v. 66, p. 309.
- GÓMEZ-HENS, A.; AGUILAR-CABALLOS, M. P. (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *Trends Anal. Chem.* v. 22, pp. 847 – 857.
- GRAY, J.R. (2002). Prostate Cancer Risk Groups and Comparisons: Fruitless or Fruitful?. *J. Clin. Oncol.* v. 20, p. 4129.
- LEBEL, T.; TAUPIN, J.D.; D'AMATO, N. (1997). Rainfall monitoring during HAPEZ-Sahel. 1. General rainfall conditions and climatology. *Journal of Hydrology* 188-189(1-4), pp. 74 – 95.
- LI, J.; ZHOU, B.; LIU, Y.; YANG, Q.; CAI, W. (2008). *J. Hazard. Mater.* v. 151, p. 389.
- MARTTINEN, S. K.; KETTUNEN, R. H.; RINTALA, J. (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Sci. Total Environ.* v. 30, p. 1.

- MÖDER, M.; POPP, P. ; PAWLISZYN, J. J. (1998). Characterization of water-soluble components of slurries using solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography mass spectrometry. *Microcol. Sep.* v.10, p. 225-234.
- MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. (2011). Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.* v. 22, pp. 1452 – 1462
- NASCIMENTO, I.; VON MUHLEN, C.; SCHOSSLER, P.; CARAMÃO, E. B. (2003). Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate. *Chemosphere.* v. 50 (2003), pp. 657-663.
- NELSON, P. (2003). Epidemiology, biology, and endocrine disrupters. *Occup. Environ. Med.* v. 60, pp. 541- 542.
- OLIVER, R.; MAY, E.; WILLIAMS, J. (2005). The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW. *Water Res.* v. 39, pp. 4436 – 4444.
- RAMOS, L.; RAMOS, J. J.; TH. BRINKMAN, U. A. (2005). Miniaturization in sample treatment for environmental analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* v. 381, p. 119.
- SCHRANK, S.G.; BIELING, U.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRÖDER, H.FR. (2009). Generation of Endocrine Disruptor Compounds during Ozone Treatment of Tannery Wastewater Confirmed by Biological Effect Analysis and Substance Specific Analysis. *Water Sci. Technol.* v. 59(1), pp. 31 – 38.
- SIRIVITHAYAPAKORN, S.; THUYVIANG, K. (2010). Dispersion and ecological risk assessment of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in the surface waters of Thailand. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* v. 84, p. 503.
- WINTGENS, T.; GALLENKEMPER, M.; MELIN, T. (2003). Occurrence and removal of endocrine disrupters in landfill leachate treatment plants. *Water Sci. Technol.* v. 48, pp. 127 – 134.
- WINTGENS, T.; GALLENKEMPER, M.; MELIN, T. (2004). *Sci. Technol.* v. 50, p. 1.
- YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAIISHI, H.; NAKASUGI, O. (2001). Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere.* v. 42, pp. 415 – 418.
- ZHANG, C.; HUANG, G.; YU, J.; WANG, Q.; LI, J.; XI, B.; LIU, H. (2006). *Chemosphere.* v. 65, p. 1490.
- ZHENG, Z.; HE, P.; SHAO, L.; LEE, D. (2007). Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates. *Water Res.* v. 41, pp. 4696 – 4702.