

1,4-二恶烷的降解

周大鹏¹, 黄亚茹¹, 任静¹, 陈青明²

(1. 浙江赞宇科技股份有限公司浙江省表面活性剂重点实验室, 浙江 杭州 310009;

2. 嘉兴赞宇科技有限公司, 浙江 嘉兴 314201)

摘要: 1,4-二恶烷问题已引起全球的广泛关注。简要阐述了 1,4-二恶烷的性质、日化产品中的生成途径及其对动物和人体的影响。重点综述了 1,4-二恶烷的降解情况,表明常规条件下 1,4-二恶烷不易生物降解,特定微生物源及其他添加剂辅助存在时可生物降解;采用化学氧化法降解 1,4-二恶烷更有效。最后针对 1,4-二恶烷的问题给出几点建议。

关键词: 1,4-二恶烷; 生物降解; 化学氧化; 致癌性

中图分类号: TQ658 TQ649.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264(2012)05-0016-04

1,4-二恶烷,又称二氧六环、1,4-二氧己环,无色液体,稍有香味;CAS号:123-91,分子式: $C_4H_8O_2$,熔点为 11.8 °C,沸点:101.3 °C。1,4-二恶烷可通过环氧乙烷或乙二醇(或聚乙二醇醚)在酸性催化剂存在下发生二聚反应制备而成,能与水和常见有机溶剂混溶,主要用作溶剂、乳化剂和去垢剂等^[1]。1995 年全球 1,4-二恶烷的总产量为 8000t~10000t,近 90%的 1,4-二恶烷用作含氯溶剂的稳定剂,它还可用作醋酸纤维素、乙基纤维素、油漆和染料等的溶剂,1,4-二恶烷也广泛应用于包装、密封、黏附和制药工业。

1,4-二恶烷属微毒类物质,国际癌症研究中心(IARC)对致癌物的分类信息中,将 1,4-二恶烷划归为 2B 类。由于其化学结构中 2 个氧原子的存在,使得亲水性强,在水中溶解性好且稳定。在环境中,易挥发,且难以吸附在土壤中,会快速转移到地下水中;分子结构中没有易水解基团,不吸收自然光,因此在环境中不易水解或光解,容易污染大气、土壤和水体等^[1]。

近年来,一些品牌日化产品中检测到含有微量 1,4-二恶烷,使消费者对 1,4-二恶烷产生错误的认识,文章通过介绍 1,4-二恶烷的性质、日化产品中的生成途径和限制、对动物和人体的影响以及 1,4-二恶烷的降解情况,以期达到对 1,4-二恶烷

科学认识的目的,为企业工作者以及消费者提供参考。

1 日化产品中 1,4-二恶烷的来源及限制

洗发水和沐浴液等家用日化产品中存在微量 1,4-二恶烷,来源于其中的成分之一——脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)表面活性剂,该表面活性剂是脂肪醇聚氧乙烯醚经硫酸化制取的,反应过程中同时产生副产物 1,4-二恶烷^[2]。目前国内大部分生产 AES 的企业均可以通过严格控制生产过程以及改进 1,4-二恶烷脱除技术等手段,使 1,4-二恶烷含量(以 100%活性物计)控制在 ≤ 100 mg/kg,甚至 ≤ 20 mg/kg。

在《化妆品规范》(2007 版)中,禁止将 1,4-二恶烷用作生产原料添加到化妆品中,但对化妆品原料及产品中被带入的副产品 1,4-二恶烷均未作规定。2009 年 4 月 3 日,国家食品药品监督管理局在官方网站上发布:对 1,4-二恶烷杂质检出值最高的化妆品,采用国际上公认的安全风险评估方法评估,结果与美国和澳大利亚等国权威机构的结论一致,即按产品使用说明正常使用这类产品不会对消费者产生健康危害。资料显示,目前各国均未制定化妆品中二恶烷的限量标准。

2009 年,根据国家质量监督检验检疫总局[2009]

64号文《关于督促化妆品生产企业加强控制原辅材料质量控制意见的通知》有关精神, 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会组织对 GB/T 13529—2003《乙氧基化烷基硫酸钠》和 QB/T 2572—2002《乙氧基化烷基硫酸铵》标准进行修订, 修订的主要目的是增加1,4-二恶烷指标, 1,4-二恶烷限量要求为: $\leq 100 \text{ mg/kg}$ (以100%活性物计)。已顺利完成起草、征求意见和审定, 并上报中国轻工业联合会批复。

2 危险性评估

世界卫生组织国际肿瘤研究中心(IARC)将1,4-二恶烷列为对实验动物有致癌性的化学物质。IARC中它被分为2B类, 即对人类的潜在致癌性较小。

1,4-二恶烷可通过吸入、皮肤和消化道进入体内, 如吸入含1,4-二恶烷的空气, 食用或饮用含1,4-二恶烷的食品及水, 皮肤接触含1,4-二恶烷的日化产品等。根据美国消费品安全委员会(Consumer Product Safety Commission, CPSC)的报告, 消费者可能在接触到洗涤剂、香波、表面活性剂和某些药物制剂等过程中接触到1,4-二恶烷, 食品或食品包装中, 也有可能残留的1,4-二恶烷。通过皮肤吸收的1,4-二恶烷相对较少, 用 ^{14}C 标记的1,4-二恶烷进行皮肤渗透试验, 显示90%的1,4-二恶烷在15 min内挥发, 剩余的大部分在24 h内挥发^[3]。

关于日用化学品中1,4-二恶烷的影响, 王鹏^[4]等在1998年—2000年进行了调查研究。调查了122件国产、64件进口香波和浴液等化妆品中1,4-二恶烷的含量及人群接触量, 结果表明, 国产和进口香波的1,4-二恶烷检出率高达63.9%和56.2%, 国产和进口浴液中1,4-二恶烷检出率分别为52.9%和42.4%, 国产香波、浴液中1,4-二恶烷含量高于进口及合资产品, 最高含量为400 mg/kg。但是通过人群对香波、浴液中1,4-二恶烷的接触量的调查结果, 与资料报道的危险度评估结果($0.8 \text{ mg/kg}\cdot\text{天}^{-1}$)相比较, 不会对人体产生危害, 低含量1,4-二恶烷的化妆品是安全的。

3 1,4-二恶烷的降解

对1,4-二恶烷降解的研究相对较少, 已报道的方法有: 生物降解法、化学氧化法。目前在生物降解

法处理1,4-二恶烷的研究中, 报道较多的降解菌有真菌和放线菌等; 化学氧化法主要有紫外光氧化、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 以及过硫化物等。

3.1 生物降解法

生物降解是指有机化合物在环境因素作用下结构发生变化, 从对环境有害的分子逐步转化成对环境无害的小分子(如 CO_2 、 NH_3 和 H_2O 等), 是微生物分解有机物的过程。

有氧条件下1,4-二恶烷半衰期为28天~180天, 厌氧条件下半衰期为112天~720天。1,4-二恶烷难以生物降解, 历经20多天的BOD测试结果表明, 仅有很少量的氧气被消耗。Mills和Stack(1954)用活性污泥降解含1,4-二恶烷为100 mg/L~900 mg/L的污水, 结果显示, 1,4-二恶烷并没有降解。Taylor^[5]等从含1,4-二恶烷的井水中分离出180种有氧菌和100种厌氧菌, 结果发现, 没有一种菌可以降解1,4-二恶烷, 因此, 1,4-二恶烷被归为不易生物降解的物质, 在环境中也不可能快速降解。

经驯化的微生物在某些特定条件下可能可以降解1,4-二恶烷, Roy^[6]等用驯化的工业废水中的微生物降解废水中的1,4-二恶烷, 发现纯1,4-二恶烷和含1,4-二恶烷的工业水都可以降解。150 mg/L的1,4-二恶烷, 经过10天的滞后期, 电解处理32天后可完全降解, 但是浓度较高时, 可能是中间体阻止了降解的进行, 只有一部分1,4-二恶烷能降解。

Zenker^[7]研究称, 从含1,4-二恶烷的含水层中提取的混合微生物可以在四氢呋喃存在时有氧条件下降解1,4-二恶烷, 不存在四氢呋喃时不发生生物降解, 生成的细胞与用四氢呋喃降解1,4-二恶烷和四氢呋喃单独降解时相似。这说明1,4-二恶烷的降解经历了一个共代谢的过程。Zenker^[8]的另一研究称从含1,4-二恶烷的土壤中提取的混合微生物在四氢呋喃存在时, 有氧条件下可以降解1,4-二恶烷, 将200 mg/L的1,4-二恶烷和四氢呋喃加入到土壤微生物中, 并加入氮、磷和少量矿物质, 35℃下培养, 结果1,4-二恶烷和四氢呋喃100天全部降解, 但1,4-二恶烷单独降解需要300天, 在普通环境下培养的微生物不能降解1,4-二恶烷或者四氢呋喃。

Simon^[9]等所筛选的 *Pseudonocardia* sp. Strain ENV478 菌株能以四氢呋喃为唯一碳源和能源生长, 该菌在含量为25 mg/L的1,4-二恶烷的培养基中添

加酵母粉 (TSS = 1.5 g/L) 后, 24 h 内 1, 4 - 二恶烷的降解率为 88%, 当 1, 4 - 二恶烷的浓度达到 200 mg/L, 该菌的生长周期和降解 1, 4 - 二恶烷的周期会增加到 30 天。另外, 还有在丙烷^[10]、丁烷存在时培养微生物降解 1, 4 - 二恶烷的研究。

Weirong shen^[11]等从多家城市污水处理厂获得富含三价铁还原菌的污泥, 以此来研究 1, 4 - 二恶烷的厌氧生物降解性。实验以醋酸盐为基质, 溶解的三价铁形成 Fe(III)-EDTA, 加入腐植酸(HA) 刺激 1, 4 - 二恶烷厌氧降解, Fe(III) 明显减少, 因此认为, HA 可刺激三价铁还原菌的活性, 屏蔽了还原菌和铁之间的电荷, 尤其是不溶的铁氧化物。在 Fe-EDTA-HA 中培养 40 天后, 1, 4 - 二恶烷浓度降低 90%, 进一步研究表明, 1, 4 - 二恶烷中 50% 的碳转化成 CO₂, 没有其他有机物在生长介质中积累。结果说明, 在适合的条件下, 1, 4 - 二恶烷作为降铁菌的唯一碳源, 可以生物降解。

Kunichika Nakamiya^[12]等以 1, 4 - 二恶烷为唯一碳源从土壤中分离出一种真菌, 可以以 1, 4 - 二恶烷和其他环醚为唯一碳源, 以氘标记 1, 4 - 二恶烷, 通过 GC-MS 分析了解降解产物和降解途径, 降解产物包括乙二醇、羟基乙酸、草酸以及羟基乙酸或草酸与二羧乙酸形成大的三羧酸环。1, 4 - 二恶烷的降解途径见图 1。

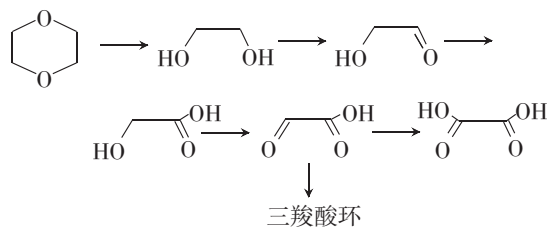


图 1 1, 4 - 二恶烷的降解途径

Fig.1 Degrade route of 1, 4 - dioxane

3.2 化学氧化法

化学氧化法是降解有机物的一种有效方法, 包括 UV 光照、臭氧、H₂O₂、高锰酸钾、高锰酸钠以及 Fenton 试剂等。1, 4 - 二恶烷是一种环醚化合物, 不易化学分解, 需要氧化剂的氧化电势大于 2.0 eV。Fenton 试剂、UV+ H₂O₂、O₃+ H₂O₂ 及过硫酸钠氧化电势较高, 可以降解 1, 4 - 二恶烷。前 3 种氧化剂可以产生羟基自由基 (OH·), 氧化电势 2.7 eV, 被认为是一种氧化能力很强的氧化剂, 过硫酸钠氧化电势

2.1 eV, 在碱性溶液中产生 SO₄· 自由基, 活性增强, 氧化电势 2.6 eV。现已有一些采用化学氧化法降解 1, 4 - 二恶烷的报道。

H.M.Coleman 等^[13]对 TiO₂ 光催化和 H₂O₂ / UV 降解 1, 4 - 二恶烷进行了研究, 考察了不同光催化剂 (商品化 P25、实验时自制磁性光催化剂和溶胶凝胶固定体系) 和用量对降解水中低浓度 1, 4 - 二恶烷的影响, 以及固定溶胶凝胶反应器的使用寿命和 H₂O₂ / UVC 中 H₂O₂ 的最佳浓度, 结果表明, 这些先进的氧化技术对完全降解水中 1, 4 - 二恶烷是有效的。MIHAELA I 等^[14]采用 UV / H₂O₂ 降解 1, 4 - 二恶烷, 重点研究了降解机理和降解产物。研究结果显示, H₂O₂ 和 1, 4 - 二恶烷对紫外光的吸收较弱, 实验条件下 (1 mM 1, 4 - 二恶烷和 15 mM H₂O₂), 50.8% 的紫外光进入反应器被 H₂O₂ 吸收, 仅 0.15% 被 1, 4 - 二恶烷吸收, 因此直接降解效果不明显。然而, 先降解 H₂O₂, 1, 4 - 二恶烷迅速降解, 降解按照一级动力学进行, 速率常数 k = (8.7 ± 0.4) × 10⁻³ s⁻¹, 比直接降解速率常数 k = (6.4 ± 0.3) × 10⁻⁵ s⁻¹ 大很多, 开始光照 5 min, 90% 的 1, 4 - 二恶烷降解成 1, 2 - 乙二醇、二甲酸和甲氧基乙酸, 进一步氧化降解, 生成乙醇和乙酸, 最后变成草酸。

Rosa María Félix-Navarro 等^[15]研究了不同温度、不同氧化剂浓度和 pH 值下过硫化物降解 1, 4 - 二恶烷的动力学。实验结果表明, 1, 4 - 二恶烷的降解按照一级降解模式进行, 在实验条件下, 反应活化能为 21.0 kcal/mol 时, 增加温度和过硫化物浓度会加速 1, 4 - 二恶烷的降解速率, 但增加 pH 值会降低降解速率。

4 建议

世界卫生组织国际肿瘤研究中心 (IARC) 将 1, 4 - 二恶烷列为对实验动物有致癌性的化学物质。在 IARC 中它被分为 2B 类, 即对人类的潜在致癌性较小。常用的以传统的生物处理技术净化水, 并不适用于降解 1, 4 - 二恶烷。

在特定微生物源 (如真菌和放线菌) 及其他添加剂辅助存在时 1, 4 - 二恶烷可生物降解, 如在含量为 25 mg/L 的 1, 4 - 二恶烷培养液中以 Strain ENV478 菌株添加酵母粉 (TSS = 1.5 g/L), 24 h 内 1, 4 - 二恶烷的降解率为 88%。

采用化学氧化法降解 1,4-二恶烷更有效, 通过使用紫外线外循环反应器, 以光诱导氧化方法, 使用紫外光和添加 H_2O_2 , 已被证明去除效率是很高的。开始光照 5 min, 90% 的 1,4-二恶烷降解成 1,2-乙二醇酯、二甲酸和甲氧基乙酸, 进一步氧化降解, 生成乙醇和乙酸, 最后变成草酸。

针对 1,4-二恶烷的问题提出如下建议: ① 生产企业应提高生产技术、改进生产工艺, 降低副产物 1,4-二恶烷的含量, 使危害降低到最小限度; ② 加强对 1,4-二恶烷降解的研究, 控制生产过程中 1,4-二恶烷的产生及降解; ③ 卫生部门、化妆品监管部门及相关行业尽快制定安全限量标准、法律和法规, 规范市场, 并进行动态监测, 以指导消费及生产; ④ 媒体要科学宣传, 正确引导消费者了解和认识 1,4-二恶烷等有害物质, 其安全性是有限定范围的, 并不是检测到其微量含量就对人体有害。

参考文献:

- [1] Kuzunari Sei. Evaluation of the biodegradation potential of 1,4-dioxane in river, soil and activated sludge samples [J]. *Biodegradation*, 2010, 21: 585-591.
- [2] 顾季寅, 马洁薇. 醇醚中环氧乙烷加合数分布对硫酸化时 1,4-二恶烷生成的影响 [J]. *日用化学工业译丛*, 1993(3): 28-30.
- [3] 徐甫, 周志俊. 二恶烷的毒理学[J]. *环境与职业医学*, 2010, 27(9): 554-556.
- [4] 王鹏, 顾群, 赵旭东. 香波和浴液等化妆品中 1,4-二恶烷含量监测及人群接触量的估算 [J]. *环境与职业医学*, 2003, 20(4): 290-293.
- [5] Taylor S W, Lange C R. Biofouling of contaminated ground-water recovery wells: characterization of microorganisms [J]. *Ground Water*, 1997, 35: 973-980.
- [6] Roy D, G Anagnostu, P Chaphalkar. Biodegradation of dioxane and diglyme in industrial waste [J]. *Environ Sci Health A*, 1994, 29: 129-147.
- [7] Zenker M.J, Borden, R C, Barlaz M A. Mineralization of 1,4-dioxane in the presence of a structural analog [J]. *Biodegradation*, 2000 (11): 239-246.
- [8] Zenker M J, Borden R C, Barlaz M A. Occurrence and treatment of 1,4-dioxane in aqueous environments [J]. *Environ Eng Sci*. 2003, 20: 423-432.
- [9] Simon Vainberg, Kevin McClay, Hisako Masuda, et al. Biodegradation of ether pollutants by pseudonocardia sp. Strain ENV478 [J]. *Environ Microbiol*, 2006, 72(8): 5218-5224.
- [10] Fam S A, S Fogel, M Findlay. Rapid degradation of 1,4-dioxane using a cultured propanotroph [C]. *Proceedings of the international in situ and on-site bioremediation symposium, baltimore, maryland*, 2005.
- [11] Wei-rong Shen, Hong Chen, Shanshan Pan. Anaerobic biodegradation of 1,4-dioxane by sludge enriched with iron-reducing microorganisms [J]. *Bioresource Technology*, 2008(9): 2483-2486.
- [12] Kunichika Nakamiya, Syunji Hashimoto, Hiroyasu Ito, et al. Degradation of 1,4-dioxane and cyclic ethers by an isolated fungus [J]. *Apply and environment microbiology*, 2005, 7 (13): 1254-1258.
- [13] H M Coleman, V Vimonses, G Leslie. Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO_2 based photocatalytic and H_2O_2 / UV processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 496-501.
- [14] Mihaela I. Stefan, James R. Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV / hydrogen peroxide process [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1588-1595.
- [15] Rosa María Félix-Navarro, Shui Wai Lin-Ho, N Barrera-Díaz. Kinetics of the degradation of 1,4-dioxane using persulfate [J]. *J Mex Chem Soc*, 2007, 51(2): 67-71.

Degradation of 1,4-dioxane

ZHOU Da-peng, HUANG Ya-ru, REN Jing, CHEN Qing-ming

(1.Zhejiang Zanyu Technology Co., Ltd., Zhejiang Provincial Key Laboratory of Surfactant, Hangzhou, Zhejiang 310009, China;

2. Jiaxing Zanyu Technology Co., Ltd., Jiaxing, Zhejiang 314201, China)

Abstract: 1,4-dioxane are receiving global attention. Its properties, formation routes in cosmetic products, affection on animal and human being were briefly summarized. The degradation of 1,4-dioxane was reviewed in detail. The result indicated 1,4-dioxane was not easy degraded on routine condition, but it can be degraded in existence of specific microbial sources and other additives by biodegradation method. Chemical oxidation method was more effective than biodegradation one. In the end, some suggestions were put forward.

Key words: 1,4-dioxane; biodegradation; chemical oxidation; carcinogenicity