

1,4-dioksan kao onečišćivalo okoliša

Debogović, Tin

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:545314>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

TIN DEBOGOVIĆ

1,4-DIOKSAN KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2021.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za 16. 09. 2021. u 9 sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, 02. 09. 2021.

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

121. prof. dr. sc. Saša Kovač

Članovi povjerenstva

- 1) *121. prof. dr. sc. Nikola Sabčić*
- 2) *121. prof. dr. sc. Ivana Kovač*
- 3) *121. prof. dr. sc. Anita Ploček Sivčić*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

1,4-DIOKSAN KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

KANDIDAT:

TIN DEBOGOVIĆ

MENTOR:

NIKOLA SAKAČ

VARAŽDIN, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
GEOTEHNIČKI FAKULTET



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnik: TIN DEBOGOVIĆ

Matični broj: 2939 - 2019./2020.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

1,4-DIOKSAN KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

Rad treba sadržati: 1. Uvod

2. Fizikalna i kemijska svojstva
3. Povijest i primjena
4. Trenutno stanje i utjecaj na živi svijet
5. Propisani zakoni
6. Metode određivanja i sanacije
7. Zaključak
8. Literatura
9. Popis slika
10. Popis tablica

Pristupnik je dužan predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 09.03.2021.

Rok predaje: 02.09.2021.

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač



Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Sanja Kovač



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

1,4-dioksan kao onečišćivalo okoliša

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenom i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 1.9.2021.

Tin Debogović

(Ime i prezime)

Debogović

(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ
OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

1,4-dioksan kao onečišćivalo okoliša

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 1.9.2021.

Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač
(Mentor)


(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Tin Debogović

Naslov rada: 1,4-dioksan kao onečišćivalo okoliša

1,4-dioksan je organski spoj koji se sastoji od heterocikličkog prstena koji sadrži četiri atoma ugljika i dva atoma kisika. Izvan svoje ključne uloge stabilizatora izravno se koristi u nekoliko komercijalnih i industrijskih procesa, nalazi u širokom spektru potrošačkih proizvoda, te javlja kao nusproizvod u proizvodnji određenih tenzida, sintetičkog tekstila, plastike i smola.

Dugotrajna izloženost 1,4-dioksanu predstavlja rizik za nastanak karcinoma. 1,4-dioksan ulazi u okoliš izlivanjem otapala, kao nusproizvod nekih kemijskih reakcija ili je prisutan u industrijskim i kozmetičkim proizvodima. Zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava najčešće se nalazi u vodi te se u njoj akumulira.

Razine 1,4-dioksana u ekološkim i biološkim uzorcima određuju se analitički plinskom kromatografijom s masenim spektrometrom (GC-MS) ili plinskom kromatografijom s plamenoionizacijskim detektorom (GC-FID).

Najveći broj istraživanja 1,4-dioksana provela je Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) te ukazala na njegovu štetnost. Europska Unija donjela je propise u kojima se zabranjuje korištenje 1,4-dioksana u određenim proizvodima. Za uklanjanje 1,4-dioksana iz vode koriste se različite tehnologije obrade; napredni oksidacijski procesi (NOP), sanacija aktivnim ugljenom, sanacija sintetičkim medijima te bioremedijacija.

Ključne riječi: 1,4-dioksan, onečišćivalo okoliša

ABSTRACT

Name and Surname: Tin Debogović

Title: 1,4-dioxane as environmental pollutant

1,4-dioxane is a heterocyclic organic compound with four carbon and two oxygen atoms. Apart from its primary use as a solvent stabilizer it's being directly used in several commercial and industrial processes, is present in a wide variety of consumer products and occurs as a byproduct in production of certain surfactants, synthetic textiles, plastics and resin.

Long-term exposure to 1,4-dioxane poses a cancer risk. 1,4-dioxane enters the environment through solvent spills, as a byproduct of certain chemical reactions or it's present in industrial and cosmetic products. Because of its chemical compound it's most often found in water as it accumulates in it.

Levels of 1,4-dioxane in environmental and biological samples are determined analytically by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) or gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID).

The largest amount of 1,4-dioxane studies pointing out its harmfulness have been performed by the U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). The European Union brought regulations forbidding the use of 1,4-dioxane in certain products. Different technologies are being used for removal of 1,4-dioxane from water; advanced oxidation process (AOP), activated charcoal removal, synthetic media sanitation and bioremediation

Keywords: 1,4-dioxane, environmental contaminant

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Fizikalna i kemijska svojstva	2
3. Povijest i primjena	4
3.1. Proizvodnja i odlaganje	6
4. Trenutno stanje i utjecaj na živi svijet.....	8
4.1. Utjecaj na okoliš.....	8
4.2. Utjecaj na vode	9
4.3. Utjecaj na tlo i sediment.....	10
4.4. Utjecaj na zrak	11
4.5. Utjecaj na životinje	11
4.5. Utjecaj na ljudsko zdravlje	12
4.6. Načini i kategorije izloženosti ljudi.....	13
5. Propisani zakoni.....	15
6. Metode određivanja i sanacije.....	17
6.1. Metode određivanja	17
6.1.1. Metode određivanja u biološkim uzorcima	18
6.1.2. Metode određivanja u okolišnim uzorcima	18
6.1.3. Metode određivanja u ostalim uzorcima	20
6.2. Metode sanacije.....	20
6.2.1. Napredni oksidacijski procesi (NOP)	21
6.2.2. Aktivni ugljen	22
6.2.3. Sintetički mediji.....	23
6.2.4. Bioremedijacija	24
7. Zaključak.....	26
8. Literatura.....	27
9. Popis slika.....	31
10. Popis tablica.....	31

1. Uvod

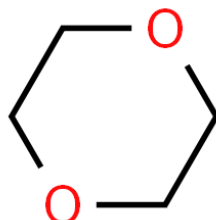
1,4-dioksan je sintetička kemikalija koja se koristi kao otapalo i stabilizator kloriranih otapala, posebno 1,1,1-trikloretana (TCA). Iako se od 1990. godine TCA postupno ukida iz upotrebe, 1,4-dioksan se nastavlja koristiti kao otapalo za boje, ulja, premaze i omekšivače, a može se naći u proizvodima za osobnu higijenu i kozmetici [1].

U prošlosti 1,4-dioksan nije se smatrao onečišćivalom okoliša, te se istraživanju istog nije usmjerila potrebna važnost. Osjetljiva i pouzdana laboratorijska analitička metoda za 1,4-dioksan bila je dostupna tek 1997.g. kada je kalifornijsko Ministarstvo razvilo metodu za detekciju 1,4-dioksana pri niskim koncentracijama [1].

1,4-dioksan je otapalo koje izaziva zabrinutost za ljudsko zdravlje i okoliš. Prisutan je u svim vrstama okolišnih medija; zraku, vodi i zemlji. Većina studija o utjecaju 1,4-dioksana na okoliš provedenih u Sjedinjenim Američkim državama potvrđuju prisutnost 1,4-dioksana u tlu, površinskim vodama i pitkoj vodi. Unazad nekoliko godina povećao se broj istraživanja o utjecaju i prisutnosti 1,4-dioksana u vodi za piće, u zemljama SAD-a i Europe [2].

2. Fizikalna i kemijska svojstva

1,4-dioksan je spoj koji se sastoji od heterocikličkog prstena koji sadrži četiri atoma ugljika i dva atoma kisika te pripada skupina cikličkih etera. Ova heterociklička eterska struktura vrlo je stabilna što rezultira visokom otpornošću na biorazgradnju. To je bezbojna tekućina, slabašnog slatkastog mirisa slična mirisu dietil etera. Spoj se često naziva jednostavno dioksanom jer su drugi izomeri dioksana rijetki (1,2-dioksan i 1,3-dioksan). Sinonimi uključuju dioksan, dioksan, p-dioksan, dietilen dioksid, dietilen oksid, dietilen eter i glikol etilen eter [3, 4, 1].



Slika 1. Strukturna formula 1,4-dioksana [1].

1,4-dioksan je nestabilan pri povišenim temperaturama i tlakovima te može stvarati eksplozivne smjese duljim izlaganjem svjetlosti ili zraku [3].

Tablica 1. Fizikalna svojstva 1,4-dioksana [1].

Svojstva	Vrijednost
Kemijska formula	$C_4H_8O_2$
Molarna masa	88.1 g/mol
Izgled	Bezbojna tekućina
Talište	11.75°C
Vrelište	101.1°C
Gustoća	1.0329 g/cm ³
Tlak pare	40 mm Hg na 25°C
Gustoća pare	3.03 (u odnosu na zrak)
Topljivost u vodi	$>8.00 \times 10^2$ g/L
Henryev zakon Konstanta	4.8 × 10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol na 25°C 4.93 × 10 ⁻⁴ atm·m ³ /mol na 40°C
Plamište	18.3°C (otvorena čaša)
Viskoznost	0.0120 cP na 25°C
Indeks refrakcije	1.4224 na 20°C

1,4-dioksan ima dva atoma kisika, svaki sa slobodnim elektronima, zbog čega je hidrofilan i odlično se miješa s vodom. Osim toga, praktički nema dipolnog momenta zbog svoje simetrične strukture, kao što je prikazano na Slici 1. Također posjeduje neka jedinstvena i iznenađujuća kemijska svojstva zbog kojih ima široku primjenu u industriji, ali se i problematično ponaša u okolišu.

3. Povijest i primjena

Povijesno, 1,4-dioksan prvi put je opisao A.V. Lourenco još davne 1863. godine. Opisao ga je kao produkt reakcije etilen glikola i 1,2-dibrometana i svoje otkriće objavio u časopisu *Annales de Chimie et de Physique*. Iste je godine proces dobivanja 1,4-dioksana iz etilen oksida opisao je A. Wurtz, što je objavljeno u narednom broju istoimenog časopisa. Najčešće korišteni postupak uključuje zagrijavanje etilen glikola na 160 °C i reakciju s koncentriranom sumpornom kiselinom u vakumu [1]. U početku 1,4-dioksan je često bio isključen s popisa ciljnih spojeva u komercijalnim laboratorijima, no kako je važnost stabilizatora otapala bolje shvaćena, postaje predmetom ispitivanja.

Kasnije je glavna upotreba 1,4-dioksana bila u proizvodnji gdje se koristio kao stabilizator u kloriranim otapalima, čak 90% [5, 1]. Koristi se kao otapalo (za razne praktične primjene) u laboratoriju i kao stabilizator za transport kloriranih ugljikovodika u aluminijskim spremnicima. Prvenstveno se koristi u industrijskim procesima, a namjena i upotreba povezane su s industrijskim i proizvodnim djelatnostima. U farmaceutskoj proizvodnji koristi se kao laboratorijski kemijski reagens u ljepilima i brtvilima.

U potrazi za proizvodima koji sadrže 1,4-dioksan pronađeno je nekoliko identificiranih laboratorijskih referentnih materijala koji sadrže 1,4-dioksan. Neki od proizvoda su: profesionalni filmski cement i kemiluminiscentni laboratorijski reagens. Ostale identificirane namjene uključuju upotrebu u gorivima i aditivima za gorivo; sprej poliuretanska pjena; te tisak i tiskarske kompozicije.

1,4-dioksan je kao nusproizvod prisutan u mnogim proizvodima, uključujući sredstva za uklanjanje boja, boje, masti, antifriz i tekućine za odleđivanje zrakoplova, te u nekim potrošačkim proizvodima (dezodoransi, šamponi i kozmetika). Javlja se kao nusproizvod u proizvodnji određenih tenzida, sintetičkog tekstila, plastike i smola [1]. 1,4-dioksan se može dobiti kao nusprodukt reakcije, posebno u kemikalijama koje se dobivaju etoksilacijom. Tu spadaju alkil eter sulfati (AES, anionski tenzidi) i druge etoksilirane tvari, kao što su alkil, alkilfenol i etoksilati masnih amina, polietilen glikoli, njihovi esteri i

etoksilati sorbitan estera. Stoga 1,4-dioksan može biti prisutan u određenim koncentracijama u komercijalnim i potrošačkim proizvodima koji sadrže etoksilirane kemikalije.

Primjeri proizvoda koji sadrže 1,4-dioksan su boje, premazi, lakovi, rashladna sredstva protiv smrzavanja na bazi etilen glikola, poliuretanska pjena u spreju, deterdženti za kućanstvo, kozmetika/toaletni proizvodi, tekstilne boje, farmaceutski proizvodi, hrana, poljoprivredni i veterinarski proizvodi [4, 6, 7, 8].

Tragovi 1,4-dioksana mogu biti prisutni u nekim dodacima hrani, hrani koja sadrži ostatke ljepila za pakiranje ili na prehrambenim usjevima tretiranim pesticidima koji sadrže 1,4-dioksan [4].

1,4-dioksan nije namjerno dodan proizvodima, stoga neće ni biti naveden na naljepnicama proizvoda. Neke kemikalije koje mogu sadržavati 1,4-dioksan, u malim količinama navedene su na oznakama proizvoda (PEG, polietilen, polietilen glikol, polioksietilen, polioksinoletilen, i kemikalije koje završavaju s -etu ili -oksinolu). Da bismo smanjili izloženost i utjecaj na okoliš nužno je smanjiti njihovu upotrebu ili ih izbjegavati.

Postupkom vakumskog uklanjanja proizvođači smanjuju proizvodnju 1,4-dioksana ili se tim postupkom uklanja većina 1,4-dioksana prisutnog u tim proizvodima [3, 4].

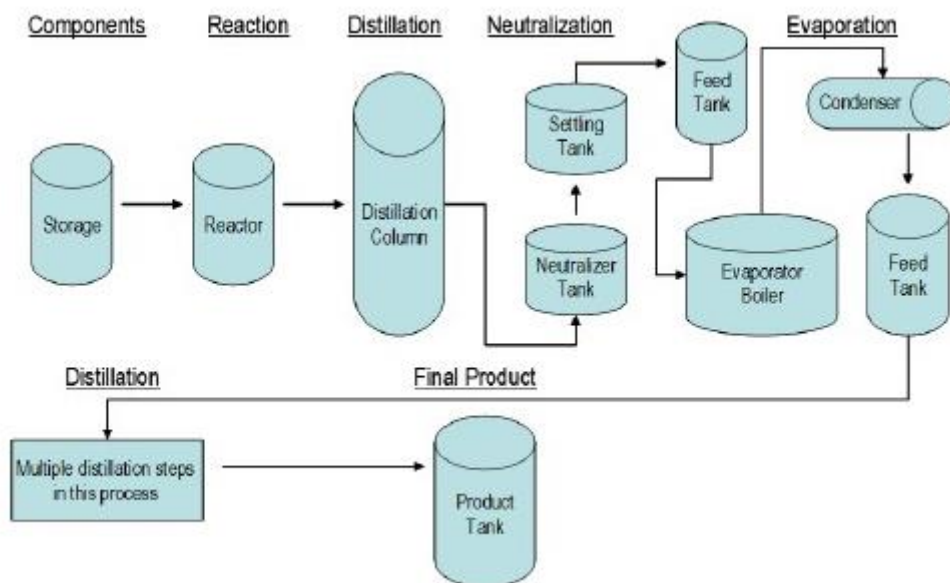
Upotreba 1,4-dioksana smanjila se otkako je triklorooctena kiselina (TCA) postupno ukinuta, upotreba 1,4-dioksana kao stabilizatora otapala je prestala, a nedostatak nedavnih izvještaja o drugim prethodno prijavljenim namjenama sugerira da su zaustavljene i mnoge druge industrijske, komercijalne i potrošačke namjene [8].

Istraživanje provedeno u sklopu Američke organizacije za zaštitu okoliša (EPA) , u Minnesoti, u vodama koje se mogu koristiti kao izvori pitke vode, pokazalo je prisustvo je 1,4-dioksana. U nekoliko javnih vodoopskrbnih sustava u rijeci Minnesoti otkriven je 1,4-dioksan u rasponu od 0,07 dijelova na milijardu (ppb)

do 5,5 ppb. U nekoliko bušotina za nadzor podzemnih voda u područjima s već poznatim kemijskim onečišćenjem postavljeni su bunari za analizu kemijske kontaminacije. Ministarstvo zdravstva Minnesote (MDH) je na temelju dostupnih podataka postavilo granične vrijednosti prisustva 1,4-dioksana u vodi za piće do 1 ppb [9].

3.1. Proizvodnja i odlaganje

Primarna metoda za industrijsku proizvodnju 1,4-dioksana uključuje kiselo kataliziranu konverziju etilen glikola zatvaranjem prstena u zatvorenom sustavu. Postupak se provodi na temperaturi između 130 - 200 °C i tlaku između 25 - 110 kPa.



Slika 2. Dijagram proizvodnje 1,4-dioksana [10].

Korak sinteze izvodi se u zagrijanoj posudi. Sirovi produkt 1,4-dioksana se zatim premjesti u destilacijsku kolonu za početak procesa pročišćavanja. Pročišćavanje 1,4-dioksana sastoji se od nekoliko koraka koji uključuju: odvajanje od vode i

hlapivih nusproizvoda ekstrakcijskom destilacijom, zagrijavanje kiselinama, soljenje NaCl-om, CaCl₂-om ili NaOH-om i naknadnu destilaciju (Slika 2.) [8]. Komercijalna proizvodnja 1,4-dioksana u SAD-u prvi je put prijavljena 1951. Trenutno 1,4-dioksan u SAD-u proizvode dva proizvođača: Dow Chemical (mjesto proizvodnje, Freeport, Texas) i Ferro Corporation (mjesto proizvodnje, Baton Rouge, Louisiana). Izvan Sjedinjenih Država, 1,4-dioksan proizvodi BASF AG u Ludwigshafenu u Njemačkoj, Osaki Yuki i Toho Chemu u Japanu; kao i u drugim zemljama svijeta [10].

Primarna metoda odlaganja 1,4-dioksana je spaljivanjem. Male količine 1,4-dioksana mogu se razrijediti velikom količinom vode i zatim ispustiti u postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. S obzirom da 1,4-dioksan ne prolazi značajnu biorazgradnju u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, velik dio 1,4-dioksana koji se odlaže ovom metodom završit će u okolišu. Za razliku od bioloških ili fizikalnih metoda, kemijsko tretiranje je vrlo učinkovito za uklanjanje 1,4-dioksana iz vode. 1,4-dioksan se brzo razgrađuje vodikovim peroksidom u kombinaciji sa željeznom soli [10].

4. Trenutno stanje i utjecaj na živi svijet

Transport u okolišu je kretanje kemikalije unutar i između okolišnih medija. Transformacija se događa razgradnjom ili reakcijom kemikalije s drugim tvarima u okolišu. Na temelju podataka o transportu i transformaciji EPA definira koji od spojeva su potencijalno rizični za okoliš.

4.1. Utjecaj na okoliš

1,4-dioksan ulazi u okoliš slučajnim izlivanjem otapala koje ga sadrže kao stabilizator. Jednom kad je u vodi, 1,4-dioksan će vjerojatno tamo i ostati, te može dospjeti do podzemnih, površinskih i potencijalno pitkih voda. Ako je 1,4-dioksan prisutan u tlu, najvjerojatnije će migrirati u vode umjesto da se veže za tlo [11]. Ako se 1,4-dioksan oslobodi u zrak, vjerojatno će ostati u zraku kao para.

1,4-dioksan se nalazi na mjestima gdje se oslobađa otapalo i u pogonima za proizvodnju PET-a [4, 1]. Miješa se u vodi i prelazi u vodene medije u okolišu. Ima visoku pokretljivost u tlu i potencijal migriranja u podzemne vode [3] [4]. 1,4-dioksan se može ispuštati u površinske i podzemne vode tijekom njegove proizvodnje, prerade drugih kemikalija, njegove upotrebe i nenamjernog stvaranja tijekom proizvodnje etoksiliranih tenzida.

Očekuje se da će 1,4-dioksan ispariti sa suhih površina i suhog tla zbog toga što mu je tlak pare 40mm Hg na 25°C. Također se ne očekuje da će 1,4-dioksan biti podložan izravnoj fotolizi u uvjetima okoliša, jer mu nedostaju funkcionalne skupine koje apsorbiraju svjetlost na valnim duljinama ultraljubičastog (UV) zračenja. Životni vijek u atmosferi je samo 1 do 3 dana, zbog fotooksidacije [4, 12].

4.2. Utjecaj na vode

Studije o onečišćenju podzemnih voda i prisutnosti 1,4-dioksana govore o ispuštanju 1,4-dioksana, a dodatna su ispitivanja pokazala određenu razinu 1,4-dioksana u pročišćavanju otpadnih voda ili kemijskim otpadnim vodama iz postrojenja, kombiniranim tretmanima skupljanja iz stambenih postrojenja i u sustavima riječnih slivova [4].

Na temelju toksikoloških podataka o prisutnosti 1,4-dioksana u vodi za piće, čijom se upotrebom 1,4-dioksan klasificira kao potencijalno kancerogen za ljude, EPA je razvila uvjete za vrednovanje, a mnoge su zemlje razvile standarde za pročišćavanje [13].

Ključni korak je definirati Popis onečišćivala (CCL) koji se povremeno pregledava i ažurira. CCL se određuje na temelju rezultata niza formalnih programa praćenja onečišćivala koje je propisala EPA Praćenjem nereguliranih onečišćivala (UCMR).

Jedan od zakona EPA-e zahtjeva praćenje 1,4-dioksana, zajedno s 29 drugih onečišćivala u uzorcima vode za piće [14]. UCMR je osmišljen za prikupljanje podataka iz unaprijed definiranog broja javnih vodosustava kao dio petogodišnjeg ciklusa pregleda, a USEPA je dovršila dva kruga UCMR (UCMR1 s praćenjem od 2001. do 2003.g.; UCMR2 od 2008. do 2010.g.). Trogodišnji UCMR3 nadzor, s početkom u siječnju 2013.g., u kojem je 1,4-dioksan bio jedan od 28 nereguliranih onečišćivala dovršen je u prosincu 2015.g. Podaci prikupljeni kao dio istraživanja UCMR3 pokazuju da je 1,4-dioksan otkriven u 22% od 4,915 testiranih javnih vodovodnih sustava. Koncentracija 1,4-dioksana je u nešto većoj mjeri prisutna u podzemnim vodama u odnosu na površinske vode. Tablica prikazuje 10 država SAD-a u kojima su otkrivene najviše koncentracije 1,4-dioksana u vodopskrbnim sustavima, broj uzoraka i učestalost.

Tablica 2. Koncentracije 1,4-dioksana u 10 država SAD-a 2017. godini [10].

Država	Najviša koncentracija ($\mu\text{g/L}$)	Prosječna koncentracija ($\mu\text{g/L}$)	Broj uzoraka	Učestalost (%)
New York	33	0.74	515	33%
Illinois	23	0.61	185	15%
North Carolina	13	1.1	212	16%
California	7.8	0.67	860	13%
Arizona	6.7	0.37	88	8%
Pennsylvania	6.2	0.24	267	20%
New Jersey	5.8	0.41	335	24%
Minnesota	5.5	0.37	35	8%
Alabama	4.2	0.32	189	18%
South Carolina	3.6	0.25	157	34%

Dobiveni rezultati za više od 28000 uzoraka vode za piće pokazali su da, prema Zakonu o sigurnoj pitkoj vodi nedostaju zdravstveni standardi [10].

4.3. Utjecaj na tlo i sediment

Zbog svoje topljivosti u vodi i konstante Henryjevog zakona, očekuje se da će 1,4-dioksan biti slabo hlapljiv s vodenih površina i vlažnog tla. Nakon što uđe u okoliš očekuje se da će 1,4-dioksan biti pokretan u tlu, na temelju koeficijenta raspodjele organskog ugljika, što mu omogućuje u površinske i podzemne vode.

U eksperimentalnim studijama pokazalo se da je 1,4-dioksan podložan biorazgradnji u tlu. Izmjereni faktori biokoncentracije su 0,7 ili niže, a procijenjeni faktor bioakumulacije 0,93, zbog čega 1,4-dioksan ima nizak potencijal bioakumulacije [2].

4.4. Utjecaj na zrak

U proizvodnji lijekova informacije o procesima, emisijama i odlaganjima 1,4-dioksana (zrak, kanalizacija, spaljivanje, kruti otpad, proizvodi) koristi EPA-in AP-42, kompilacija emisije onečišćujućih tvari u zraku. Uključujući Nacionalni standard emisije za opasne zagađivače zraka (NESHAP), objavljene prema Zakonu o čistom zraku (CAA) ili drugim standardima i propisima, EPA postavlja zakonske granice za količinu 1,4-dioksana koji se može emitirati u određeni medij.

1,4-dioksan se može otpustiti u zrak tijekom njegove proizvodnje, prerade drugih kemikalija (lijekova, pesticida) i njegove upotrebe. Na temelju podataka koji analiziraju štetne materije u zraku procjenjuje se da je ukupna emisija 1,4-dioksana najmanje 95000 kilograma godišnje [15]. 1,4-dioksan je identificiran u uzorcima zraka prikupljenim na 6 od 1689 mjesta opasnog otpada NPL-a, gdje je otkriven i u drugim okolišnim medijima (zrak, podzemne vode, površinske vode, tlo i sediment) [16]. 1,4-dioksan u zraku razgraditi će se pomoću reakcije s OH radikalima s poluživotom od manje od jednog dana [17].

4.5. Utjecaj na životinje

Prema klasifikacijskoj shemi, vrijednost faktora biokoncentracije (BCF) za 1,4-dioksan pokazuju da je potencijal za biokoncentraciju u vodenim organizmima nizak [18]. BCF je koncentracija kemikalije u tkivima riba u odnosu na koncentraciju kemikalije u vodi [19]. Rezultati eksperimentalne studije biokoncentracije također su izvijestili o vrlo niskim vrijednostima BCF (npr. 0,2-0,7) za 1,4-dioksan [20]. 1,4-dioksan ima niski potencijal bioakumulacije u vodenim organizmima, kod ljudi je kratkotrajan, a dostupno je malo podataka o biomonitoringu. Na temelju dostupnih laboratorijskih studija, čini se da 1,4-dioksan nije štetan za vodene biljke, ribe i vodene životinje [17].

Do sada nije provedeno dovoljno istraživanja koji bi dokazali njegove štetne učinke na ljudsko zdravlje, poznato je da povećava pojavu tumora u studijama na životinjama, te su dostupni opsežni podaci o glodavcima koji omogućuju odgovarajuću toksikokinetičku karakterizaciju. Nakon oralnog ili inhalacijskog izlaganja 1,4-dioksan se lako apsorbira u sisavaca [1].

Američki Nacionalni Institut za rak (NCI) govori o incidenciji karcinoma pločastih stanica nosne šupljine i hepatocelularnog adenoma jetre u štakora (Osborne-Mendel) izloženih 1,4-dioksanu u vodi za piće. Prvi su tumori zabilježeni u 52. tjednu kod muškaraca i 66. tjednu kod žena [21].

Studija na miševima pokazuje da dugotrajno izlaganje 1,4-dioksanu može rezultirati pojavom kombiniranih tumora jetre (adenomi i karcinomi) u ženki [18]. Japanski istraživački centar za biološke testove (JBRC) proveo je dvogodišnje istraživanje vode za piće procjenjujući učinke 1,4-dioksana na miševе i štakore. Rezultati su bili različiti, no izvješća o histopatološkim rezultatima za sve životinje i mikroskopski pregled tkiva pokazao je neoplastične promjene u nosnoj šupljini, jetri i bubrezima [22].

4.5. Utjecaj na ljudsko zdravlje

Procjena rizika tijekom različitih faza životnog ciklusa uključuje proizvodnju, preradu, uporabu i odlaganje 1,4-dioksana. Izloženost i ispuštanje 1,4-dioksana u okoliš, kao i izloženost ljudskim receptorima proizlazi iz uvjeta i načina upotrebe. Uz opsežno izvješće CDR-a za 2016. g., EPA je identificirala podkategorije za procjenu rizika te će ovisno o fazi životnog ciklusa razmotriti i procijeniti potencijalne izvore ispuštanja 1,4-dioksana kao i izloženost ljudi 1,4-dioksanu kao onečišćivalu okoliša. Znanje o postojanosti kemikalije u okolišu pomaže u određivanju specifičnih puteva izloženosti i potencijalnih receptora za ljude i okoliš.

EPA i Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) 1,4-dioksan klasificiraju kao skupinu B2 (vjerojatni humani) kancerogen. Njegova se toksičnost trenutno ponovo procjenjuje u okviru EPA integriranog informacijskog sustava o riziku

(IRA) [23] [24].

Izloženost 1,4-dioksana tijekom života može povećati rizik od raka. Veća izloženost tijekom kraćeg vremenskog razdoblja oštećuju stanice u jetri, bubrezima i dišnom sustavu. 1,4-dioksan može ući u tijelo konzumiranjem onečišćenih vode, udišući zagađeni zrak ili pare te korištenjem zagađenog kozmetičkog proizvoda i/ili proizvoda za čišćenje [23].

1,4-dioksan je vjerojatno kancerogen i nalazi se na popisu onečišćivala u vodi na mjestima diljem SAD-a . Fizička svojstva i ponašanje 1,4-dioksana, uključujući njegovu visoku pokretljivost i postojanost u okolišu, otežavaju karakterizaciju i tretman ove kemikalije. Njegovi potencijalni rizici kao zagađivalo u podzemnim vodama nisu u potpunosti identificirani, a Američka Agencija za zaštitu okoliša (EPA) i većina država nisu proglasile razine onečišćenja.

Podaci specifični za apsorpciju, distribuciju, metabolizam ili izlučivanje 1,4-dioksana u ljudi ograničeni su na nekoliko dobrovoljnih studija i do sada nema dovoljno istraživanja koji bi dolazali njegove štetne učinke na ljudsko zdravlje. Europska Unija klasificirala je 1,4-dioksan kao onečišćivalo s ograničenim dokazima o kancerogenom učinku. Nacionalni institut za medicinsku sigurnost i zdravlje (NIOSH) smatra 1,4-dioksan potencijalno kancerogenim za ljude [25].

4.6. Načini i kategorije izloženosti ljudi

Načini na koje ljudi mogu biti izloženi 1,4-dioksanu su putem respiratornog i probavnog sustava, te putem kože.

Kratkotrajna izloženost visokim razinama 1,4-dioksana može rezultirati mučninom, pospanošću, glavoboljom i iritacijom očiju, nosa i grla [4, 26, 25]. 1,4-dioksan se lako apsorbira kroz pluća i probavni trakt, može proći kroz kožu, ali studije pokazuju da će veliki dio ispariti prije nego se apsorbira. Raspodjela je brza i jednolika u plućima, bubrezima, slezeni, debelom crijevu i mišićnom tkivu [4].

Inhalacijska izloženost 1,4-dioksanu događa se pri udisanju vanjskog zraka onečišćenog 1,4-dioksanom iz industrijskih i komercijalnih izvora. Vrlo visoka topljivosti u vodi i relativno niska Henrijeva konstanta 1,4-dioksan čini slabo hlapljivim iz vode, a temperatura vode također može utjecati na njegovo isparavanje.

Oralna izloženost 1,4-dioksanu moguća je gutanjem vode za piće iz površinskih voda i izvora podzemnih voda. Ljudi mogu unijeti 1,4-dioksan putem onečišćene vode za piće.

Kožna izloženost putem vode može nastati dodiranjem, tuširanjem ili kupanjem s onečišćenom vodom iz slavine. Izvor zagađene vode mogu biti onečišćene površinske ili podzemne vode.

Tri su kategorije izloženosti ljudi 1,4-dioksanom: profesionalna izloženost, izloženost potrošača i opća izloženost stanovništva.

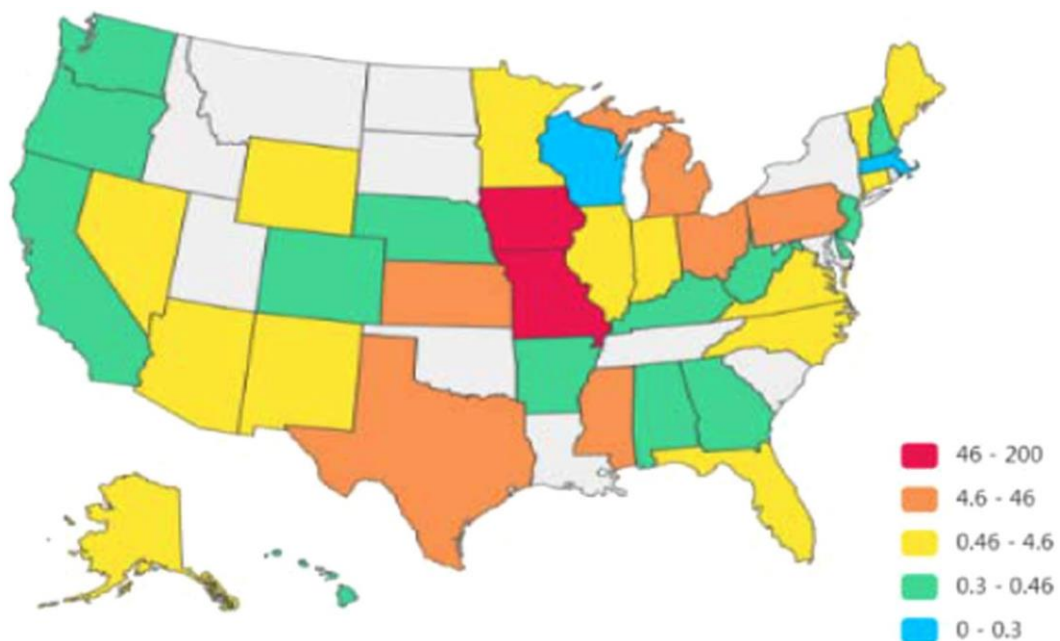
Radnici i profesionalci izloženi su 1,4-dioksanu pri istovaru i prijenosu 1,4-dioksana iz procesnih posuda u spremnike za skladištenje, čišćenju i održavanju opreme, korištenju i pakiranju proizvoda koji sadrže 1,4-dioksan, rukovanju, transportu i odlaganju otpada te obavljanju drugih radnih aktivnosti u blizini područja gdje se koristi 1,4-dioksan.

EPA-i nije prijavljena prisutnost 1,4-dioksana kod potrošača [17]. 1,4-dioksan se može naći kao onečišćavalo okoliša u potrošačkim i/ili komercijalnim proizvodima koji su lako dostupni za javnu kupovinu te kao nusproizvod tijekom proizvodnje etoksiliranih kemikalija koje se naknadno formuliraju u proizvode.

Prisutnost 1,4-dioksana u zraku, tekućem ili čvrstom otpadu može rezultirati inhalacijskoj, oralnoj ili kožnoj izloženosti stanovništva.

5. Propisani zakoni

1,4-dioksan je sintetska industrijski spoj koja se u potpunosti miješa s vodom [3, 4]. Pronađen je u podzemnoj vodi na analiziranim mjestima diljem SAD-a. Uključen je na listu kandidata za onečišćenje pitke vode i uvršten u Treće neregulirano pravilo praćenja onečišćenja [27, 17]. Neke države u SAD-u zbog zabrinutosti o utjecaju dioksana na pitku vodu donjele su ograničenja na 3 vrste proizvoda: sredstva za čišćenje kućanstva, kozmetiku i sredstva za osobnu njegu. On definira sljedeća ograničenja, u ppm, kao i vremenske rokove proizvođača za 1,4-dioksan. U sredstvima za čišćenje kućanstva ograničenje je 2 ppm, do 31. prosinca 2022. godine, a do 31. prosinca 2023. godine 1 ppm. Za kozmetički proizvode vrijednost je 10 ppm do 31. prosinca 2022. godine. U proizvodima za osobnu njegu 2 ppm, do 31. prosinca 2022. godine, a 1 ppm do 31. prosinca 2023.godine [28].



Slika 3. Granične vrijednosti ($\mu\text{g/L}$) za podzemne vode u SAD-u [29].

Osim za sredstva za čišćenje i kozmetičke proizvode postavljene su i granične vrijednosti za podzemne vode (Slika 3.).

Američka Uprava za hranu i lijekove (FDA) regulira 1,4-dioksan prema Federalnom zakonu o hrani, lijekovima i kozmetici kao neizravni dodatak hrani kada se koristi kao ljepljiva komponenta u ambalažnim materijalima.

Tvrtke koje na bilo koji način koriste, proizvode, uvoze ili prerađuju 1,4-dioksan, te ga ispuštaju u zrak, vodu ili zemlju, dužne su to prijaviti i držati se propisanih vrijednosti iz Zakona o očuvanju i uporabi resursa [30].

Nacionalni institut za medicinu sigurnost i zdravlje (NIOSH) smatra 1,4-dioksan kao potencijalno kancerogen za ljude te je preporučio ograničenje izloženosti od 1 ppm za 1,4-dioksan [5].

Prema usklađenoj klasifikaciji i označavanju odobrenom od Europske unije 1,4-dioksan je tvar koja može uzrokovati rak, vrlo je zapaljiva tekućina i para, uzrokuje ozbiljnu iritaciju očiju i dišnog sustava. Nadalje, klasifikacija koju su tvrtke donijele ECHA-i u registracijama REACH-a identificira se sumnja da navedeni spoj uzrokuje rak.

Europska agencija za kemikalije (ECHA) objavila je 8. srpnja 2021. da je 1,4-dioksan uz više drugih srodnih spojeva dodan na popis tvari koje izazivaju veliku zabrinutost. Ove spojevi mogu predstavljati rizik od štetnih učinaka na zdravlje ljudi ili okoliš, navodi ECHA [31].

U službenom listu Europske unije o kozmetičkim proizvodima iz 2009. godine 1,4-dioksan nalazi se među zabranjenim tvarima [32].

U Republici Hrvatskoj u Uredbi o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora 1,4-dioksan se nalazi u 1. razredu štetnosti gdje su granične vrijednosti 20 mg/m³ [33].

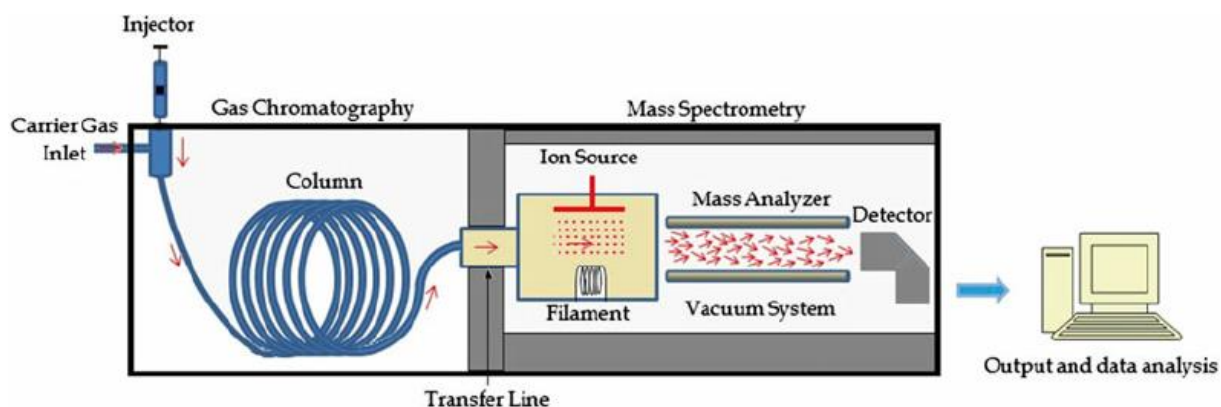
U Pravilniku o zaštiti radnika od izloženosti opasnim kemikalijama na radu, graničnim vrijednostima izloženosti i biološkim graničnim vrijednostima 1,4-dioksan ima graničnu vrijednost od 73 mg/m³ [34].

6. Metode određivanja i sanacije

6.1. Metode određivanja

U ovom poglavlju opisan će se analitičke metode koje su dostupne za otkrivanje, mjerenje i/ili praćenje 1,4-dioksana, njegovih metabolita i drugih biomarkera izloženosti i učinka 1,4-dioksana. Opisat će se samo dobro utvrđene metode koje se koriste kao standardne metode analize.

Razine 1,4-dioksana u ekološkim i biološkim uzorcima određuju se analitički plinskom kromatografijom s masenim spektrometrom (GC-MS) ili plinskom kromatografijom s plameno-ionizacijskim detektorom (GC-FID).



Slika 4. Shematski prikaz GC-MS [35].

GC-MS (Slika 4.) je separativna analitička tehnika koja povezuje plinsku kromatografiju i masenu spektrometriju. Uz pomoć plinske kromatografije moguće je fizičko odvajanje različitih analita, dok masena spektrometrija omogućava određivanje njihovih specifičnih masa koje pružaju strukturni identitet individualnih komponenti koje se nalaze u kompleksnim uzorcima biološkog i okolišnog podrijetla [35]. Kod GC-FID analize umjesto masenog spektrometra koristi se plameno-ionizacijski detektor.

6.1.1. Metode određivanja u biološkim uzorcima

Metode za specifičnu analizu 1,4-dioksana i njegovih metabolita u biološkim tkivima i tekućinama su ograničene. Budući da ljudsko tijelo brzo metabolizira 1,4-dioksan u 1,4-dioksan-2-on i HEAA, metaboliti 1,4-dioksana mogu se koristiti kao biomarkeri izloženosti 1,4-dioksana [36].

1,4-dioksan se u krvi ili urinu određuje zagrijavanjem zatvorene epruvete s uzorkom (4-5 mg) pri 120 °C. Hlapljive tvari iz uzorka zatim se analiziraju plinskom kromatografijom s granicom detekcije od 0,01-0,02 µg [37].

Groves i suradnici (1997.) opisali su analizu organskih para u izdisaju, koja bi mogla pružiti informacije o izloženosti 1,4-dioksanu. Analiza je provedena pomoću niza od četiri polimerno obložena senzora akustički površinskih valova (SAW) i adsorbenskog predkoncentratora za brzu analizu daha. Adsorbent koji se koristi u predkoncentratoru bila je porozna stiren-divinilbenzenska smola. Granice detekcije su od 3,7 do 10,2 µg/L za 1,4-dioksan [38].

6.1.2. Metode određivanja u okolišnim uzorcima

NIOSH 1602 koristi se za određivanje koncentracije 1,4-dioksana u uzorku zraka od 10 L pomoću GC-FID analize. Uzorci se prikupljaju uvlačenjem zraka kroz čvrstu cijev za sorbent koja sadrži ugljen od kokosove ljuske. Brzina protoka je između 0,01 i 0,2 L/minuti za ukupnu veličinu uzorka od 0,5–15 L. 1,4-dioksan eluiran je iz krutog sorbenta uz miješanje s ugljikoim disulfidom. Uzorak eluenta s disulfidom ugljika tada se ubrizgava izravno u GC-FID. Granica detekcije je 0,01 mg po uzorku [25].

EPA metoda 8015B koristi se za određivanje koncentracije 1,4-dioksana u uzorcima okoliša pomoću GC-a. Uzorci se mogu unijeti u GC izravnim ubrizgavanjem (npr. vodeni uzorci) uključujući koncentraciju analita azeotropnom destilacijom. Otkrivanje analita postiže se upotrebom FID-a. Granice detekcije 1,4-dioksana u vodi, podzemnim vodama i procjednim vodama su 12, 15, odnosno 16 µg/L. [39]

EPA metoda 8260B koristi se za određivanje 1,4-dioksana u različitim uzorcima čvrstog otpada pomoću GC-a. Ova se metoda primjenjuje na gotovo sve vrste uzoraka, bez obzira na sadržaj vode, uključujući različite medije za hvatanje uzoraka zraka, podzemne i površinske vode, vodene muljeve, kaustične tekućine, kisele otopine, otapala, uljasti otpad, pjene, katrane, vlaknasti otpad, polimerne emulzije, istrošeni ugljik, istrošeni katalizatori, tlo i sedimenti. Uzorci se mogu unijeti u GC kolonu izravnim ubrizgavanjem nakon razrjeđenja, koncentracijom uzorka azeotropnom destilacijom (EPA metoda 5031) i vakuumskom destilacijom u zatvorenom sustavu (EPA metoda 5032) za uzorke vode, tla, ulja i tkiva. Detekcija analita eluiranog iz kapilarnog stupca postiže se upotrebom MS-a. Procijenjena kvantitativna granica za 1,4-dioksan donekle ovisi o instrumentu, a također ovisi o izboru metode pripreme/uvođenja uzorka [40].

Draper i suradnici (2000) opisali su osjetljivu metodu za detekciju 1,4-dioksana u vodi za piće. Ova metoda temelji se na kontinuiranoj tekućina – tekućina ekstrakciji 1,4-dioksana iz vodenih uzoraka diklormetanom. Nakon ekstrakcije 1,4-dioksana u diklormetanu slijedi analiza pomoću GC-MS. Ovom metodom postignute su granice detekcije do 0,2 µg/L [41].

Kadokami i suradnici (1990) opisali su metodu za analizu 1,4-dioksana u vodi pomoću GC-MS metode. Predkoncentracija 1,4-dioksana postiže se propuštanjem vodenog uzorka kroz stupac s aktivnim ugljenom, nakon čega slijedi ispiranje aceton-diklormetanom. Granica detekcije metode iznosi 0,024 µg/L [42].

Kawata i suradnici (2001) opisali su sličnu metodu analize za 1,4-dioksan u vodi. Međutim, u ovoj metodi, ekstrakcijski medij u krutoj fazi bilo je vlakno od aktivnog ugljena s acetonom kao medijem za ispiranje. Analitičko određivanje 1,4-dioksana izvedeno je GC-MS detekcijom. Granica detekcije metode iznosi 0,03 µg/L [43].

6.1.3. Metode određivanja u ostalim uzorcima

Koncentracija 1,4-dioksana u aditivima u hrani može se odrediti tako da se 1,4-dioksan ekstrahira iz uzorka stavljenog u aparat za vakuumsku destilaciju u zatvorenom sustavu. Destilat se zatim analizira pomoću GC-FID-a.

1,4-dioksan može se analizirati u komercijalnim kozmetičkim proizvodima reverzno-faznom tekućinskom kromatografijom visokih performansi [44].

Kozmetički uzorci vade se pomoću patrona za ekstrakciju u čvrstoj fazi. Uzorci se zatim analiziraju izravno na koloni s obrnutom fazom sa spektrofotometrijskom detekcijom na 200 nm i smjesom acetonitril-voda kao eluentom. Izvijesteno je da je granica detekcije 6,5 µg/g.

Ghassempour i suradnici (1998) opisali su modificiranu GC-MS metodu za određivanje 1,4-dioksana u kozmetičkim proizvodima (tj. Polioksietilenski spoj). Uzorci kozmetičkih proizvoda pripremaju se otapanjem materijala u diklormetanu. Uzorci se zatim analiziraju izravno ubrizgavanjem u programabilni temperaturni isparivač pričvršćen na GC-MS. Za ovu je metodu prijavljena je minimalna granica detekcije 1 ng/L. No, kako je ta vrijednost vrlo niska, granica detekcije vjerojatno je mnogo veća nego što su izvijestili autori [45].

6.2. Metode sanacije

Prisutnost 1,4-dioksana u izvorima pitke vode ukazuje na potrebu za pronalaskom pouzdanog i učinkovitog načina njegove sanacije radi zaštite zdravlja opće populacije. 1,4-dioksan se teško sanira iz vode zbog njegove niske konstante Henryevog zakona i dobrog otapanja u vodi. On se dakle, lako otapa u podzemnim vodama i vrlo lako širi, zbog nemogućnosti vezanja na čestice tla. Fizička i kemijska svojstva, uzrok su njegove velike pokretljivosti u podzemnoj vodi, i otpornosti na mikrobnu razgradnju. Uobičajeni postupci obrade voda (koagulacija, filtracija) pokazali su se neučinkovitima za pročišćavanje vode. Također molekule 1,4-dioksana imaju snažnu etersku vezu što ga čini otpornim na okolišne uvjete.

Za uklanjanje 1,4-dioksana iz vode koriste se različite tehnologije obrade: napredni oksidacijski procesi (NOP), sanacija aktivnim ugljenom, sanacija sintetičkim medijima te bioremedijacija [29].

6.2.1. Napredni oksidacijski procesi (NOP)

Napredni oksidacijski procesi su procesi kemijske oksidacije gdje se uništavanje kemijskih onečišćenja događa reakcijama sa slobodnim radikalima. Zbog slobodnih radikala napredni oksidacijski procesi su agresivniji od konvekcionalnih tehnika kemijske oksidacije.

Slobodni radikali koji nastaju u NOP-u nisu selektivni i reagiraju s gotovo svim organskim spojevima u tlu i vodi. Značajna količina slobodnih radikala iz prirodne organske tvari i drugih organskih sastojaka može smanjiti učinkovitost sanacije 1,4-dioksana. Također mnogi anorganski ioni prisutni u vodi vežu se za slobodne radikale čineći ih nedostupnima za sanaciju 1,4-dioksana. Primjena NOP-a može rezultirati stvaranjem različitih nusprodukata oksidacije koji se vežu za hidroksilne radikale. Dodatno čišćenje od nusprodukata može rezultirati većim troškovima rada i održavanja. Zbog nepotpune oksidacije organskih tvari dolazi do stvaranja potencijalno otrovnijih spojeva poput acetona, formaldehida, raznih alkohola, karboksilnih kiselina i aldehida. Najčešće korišteni NOP su oni koji uključuju ozon, vodikov peroksid i/ili ultraljubičasto zračenje [29].

Vodikov peroksid i ozon H_2O_2/O_3

Istodobnim dodavanjem O_3 i H_2O_2 u vodu nastaju hidroksilni radikali. Ta tehnologija implementirana je na nekoliko sustava i pokazala se učinkovitom u smanjenju koncentracije dioksana na manje od $2 \mu\text{g} / \text{L}$. Primarni nedostaci su stvaranje bromata u vodama koje sadrže bromid koji je reagirao s neizreagiranim O_3 i H_2O_2 [29].

Ultraljubičasto zračenje i ozon UV/O_3

Primjena UV svjetla na ozoniranu vodu pojačava stvaranje hidroksilnih radikala. Kao i kod ostalih NOP na bazi O₃ nedostatak je stvaranje bromata, a neke tvari blokiraju propusnost ili upijaju UV svjetlost [29].

Ultraljubičasto zračenje i vodikov peroksid UV/H₂O₂

Primjena UV svjetla u kombinaciji s H₂O₂ pojačava stvaranje hidroksilnih radikala. Prednosti su UV dezinfekcija i nemogućnost stvaranja bromate, a nedostaci su što neke tvari blokiraju propusnost ili upijaju UV svjetlost. Također česta promjena UV lampi je skupa, ali opaženo je smanjenje do 90% koncentracije dioksana u prvih 5 minuta zračenja [29].

6.2.2. Aktivni ugljen

Aktivni ugljen je adsorbens širokog spektra koji se može koristiti za uklanjanje otopljenih organske tvari. On se može regenerirati za ponovnu upotrebu do 5 puta, ali se regeneracija provodi u postrojenju. Budući da se aktivni ugljen dobiva iz prirodnih proizvoda (drvena vlakna, bitumenski ugljen) karakteristike izvedbe (adsorpcijski kapacitet) mogu se uvelike razlikovati između proizvodnih serija. Aktivni ugljen se pokazao učinkovitim adsorbentom pri smanjenju velikih koncentracija dioksana od 10 do na više µg / L. Međutim zbog kemijskih svojstva dioksana i fizikalnih karakteristika aktivnog ugljena (mjesto aktivacije, raspodjela veličine pora), aktivni ugljen ne može postizati jednoznačenkaste vrijednosti u µg / L. Metoda ne zahtjeva velike financijske resurse, ali nije u potpunosti učinkovita [29].

6.2.3. Sintetički mediji

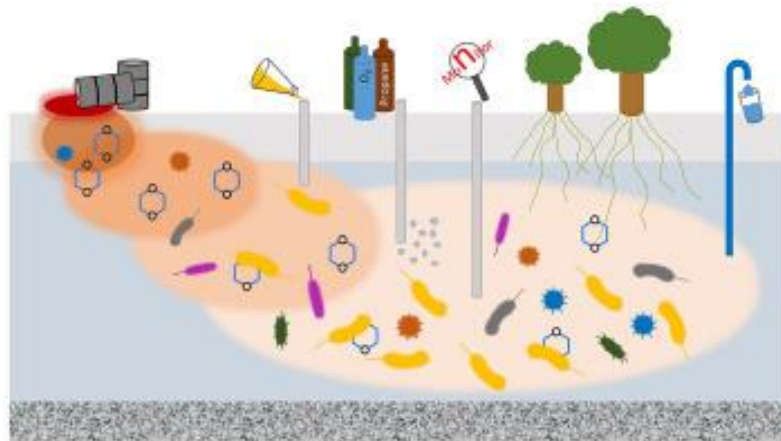
Ambersorb™ 560 je sintetički izrađen karbonski adsorbent s velikom površinom, velikom poroznošću i optimiziranom raspodjelom veličina pora. Zbog svog dizajna Ambersorb ima otprilike 8 do 10 puta veće adsorpcijske sposobnosti od aktivnog ugljena za većinu organskih spojeva uključujući i 1,4-dioksan. Ambersorb ima sposobnost smanjenja koncentracija dioksana ispod razine od 0,04 µg/L bez obzira na utjecajni karakter vode. Za razliku od NOP Ambersorb ne stvara neželjene nusprodukte poput bromata. Također može se regenerirati na mjestu i vratiti u opticaj koristeći paru pod niskim tlakom. Sanacija sintetičkim adsorbentima relativno je nova, ali pokazuje svoju učinkovitost uklanjanja 1,4-dioksana u širokom rasponu koncentracija i radnih uvjeta zbog čega se sve više koristi. [29]



Slika 5. Sustav sintetičke sanacije Ambersorb [29].

6.2.4. Bioremedijacija

Bioremedijacija je zelena tehnologija koja koristi prirodne procese za uništavanje ili uklanjanje onečišćujućih tvari. Ove nove metode bioremedijacije u ranim su fazama razvoja, pokazuju dobre rezultate te se sve više koriste. Jedan od oblika bioremedijacije je fitoremedijacija koja koristi biljke za uklanjanje onečišćenja okoliša. Jedno je istraživanje pokazalo da bi topole u devet dana mogle upiti (kroz korijenje) oko 54% 1,4-dioksana iz spremnika s vodom s razinom onečišćenja od 23 miligrama po litri (mg/L). Druga studija temeljena na laboratorijskim ispitivanjima, koristila je stabla topola u kombinaciji s bakterijama za ubrzavanje razgradnje. Ova metoda smanjila je početnu koncentraciju od 100 mg/L 1,4-dioksana ispod granice detekcije od 1 mg/L, u 45 dana. [2]



Slika 6. Shematski prikaz bioremedijacije 1,4-dioksana [2].

Mikrobi se također koriste u bioremedijaciji. Znanstvenici su identificirali 27 različitih mikroba ili skupina mikroba koji su korišteni u studijama za sanaciju 1,4-dioksana iz vode [2]. Većina su bakterije, ali su identificirana i dva primjera gljivica. Većina ovih mikrobnih metoda spada u dvije skupine prema biorazgradnji: metaboličku i ko-metaboličku biorazgradnju. Koristeći metaboličke metode, mikrob se hrani 1,4-dioksanom kao izvorom ugljika i energije, zbog čega raste i razgrađuje kemikaliju. Nedavno istražen primjer je bakterija *Pseudonocardia carboxydvorans* RM 31, koja ima mogućnost razgradnje 1,4-

dioksana brzinom od 31,6 miligrama po litri na sat (mg/L/sat). Ko-metaboličkim metodama, mikrobi se ne hrane 1,4-dioksanom. Umjesto toga, uvodi se drugi izvor ugljika koji zauzvrat uzrokuje da mikrob proizvodi enzim koji razgrađuje primarni izvor ugljika zajedno s 1,4-dioksanom [2].

Za razvoj metoda bioremedijacije potrebna su daljnja istraživanja parametra uvjeta okoliša na razgradnju 1,4-dioksana, kao što su drugi zagađivači, pH i hranjive tvari.

Učinkovita metoda također mora biti u stanju kontinuirano uklanjati onečišćenje, na primjer iz tekuće riječne vode. S obzirom da jedna metoda nije dovoljna da se to postigne, preporučuje korištenje bioremedijacije kao dijela niza metoda sanacije. Potrebno je identificirati najbolju kombinaciju metoda, koje bi mogle uključivati napredne kemijske oksidacijske, adsorpcijske i elektrolizne procese.

7. Zaključak

Izvan ključne uloge stabilizatora otapala 1,4-dioksan se koristi u industrijskim i proizvodnim procesima, prisutan je kao onečišćivalo u okolišu (zraku, tlu, vodi) te se kao nusproizvod nalazi u širokom spektru potrošačkih proizvoda.

Iako stvarna štetnost 1,4-dioksana još nije u potpunosti definirana, iz dosadašnjih ispitivanja, saznanja i razumijevanja 1,4-dioksana kao onečišćavala okoliša, jasno se može zaključiti da postoji rizik za zdravlje ljudi.

Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) dala je veliki doprinos ispitivanju nastalih onečišćenja 1,4-dioksana, utjecaju na okoliš i zdravlje, metode liječenja, postavljanju smjernica te razvijanju metoda sanacije.

Prošlo je desetljeće zabilježilo značajni napredak u istraživanjima, donijelo nova iskustva i znanja, a ekološki programi i propisani zakoni će u budućnosti zasigurno rezultirati smanjenjem štetnih utjecaja 1,4-dioksana na zdravlje ljudi.

8. Literatura

- [1] T. K. Mohr, Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and other Solvent Stabilizers, 2010.
- [2] Zhang, S., Gedalanga, P.B., Mahendra, S., "Advances in bioremediation of 1,4-dioxane- contaminated waters," 2017.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Treatment Technologies for 1,4- Dioxane: Fundamentals and Field Applications," 2006.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (ATSDR), "Toxicological Profile for 1,4-Dioxane," 2012.
- [5] "Contaminated Site Clean-Up Information," [Online]. Available: (https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/1,4-Dioxane/cat/Policy_and_Guidance/). [Accessed 15. 7. 2021.].
- [6] Canada Health Act Annual Report, 2010.
- [7] Food and Drug Administration Amendments Act, (FDAAA), 2007.
- [8] European Commission, Joint Research Centre (ECJRC) , "European Union risk assessment report: 1,4-dioxane," 2002.
- [9] Surprenant, KS, Dioxane, 2002.
- [10] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Scope of the Risk Evaluation for 1,4-Dioxane," 2017.
- [11] Hazardous Substances Data Bank (HSDB), "Monograph On Human Exposure To Chemicals In The Workplace: 1,4-Dioxane p.2-3," 1985.
- [12] U.S. Department of Health and Human Services (DHHS), "Report on Carcinogens, Twelfth Edition," 2014.

- [13] S.S. Suthersan, J. Horst, I. Ross, E. Kalve, J. Quinnan, E. Houtz, J. Burdick, *Responding to Emerging Contaminant Impacts*., 2016.
- [14] U.S. Environmental Protection Agency, (EPA), *The third Unregulated Contaminant Monitoring Rule (UCMR 3)*, 2012.
- [15] C. ARB, California Air Resources Board, 1997.
- [16] H. Database, ATSDR's Hazardous Substance Release and Health Effects Database, 2007.
- [17] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), *Contaminant Candidate List 4-CCL 4*, 2016.
- [18] C. Franke, G. Studinger, G. Berger, *The assessment of bioaccumulation*, 1994.
- [19] C.Hansch, D.Hoekman, A.Leo, L.Zhang, P.Li, *The expanding role of quantitative structure-activity relationships (QSAR) in toxicology*.
- [20] European Communities, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, *European Union risk assessment report: CAS No. 123-91-1: EINECS No. 204-661-8: 1,4-Dioxane*.
- [21] National Cancer Institute, *Bioassay of 1,4-dioxane for possible carcinogenicity*, 1978.
- [22] H. Kano, Y. Umeda, T. Kasai, T. Sasaki, M. Matsumoto, K. Yamazaki, *Carcinogenicity studies of 1,4-dioxane administered in drinking-water to rats and mice for 2 years*, 2009.
- [23] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), *1,4-Dioxane*, 2011.
- [24] IARC, *Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances*, 1999.

- [25] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Dioxane, 2010.
- [26] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1,4-Dioxane (1,4-Diethyleneoxide), Technology Transfer Network Air Toxics Website, 2013.
- [27] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), *Drinking Water Contaminant Candidate List 3 – Final*, 2009.
- [28] C. P. Testing, "1,4-Dioxane Regulatory Change," [Online]. Available: <https://cptclabs.com/analytical-services/1-4-dioxane-regulatory-change/>.
- [29] A. Broughton, A. Sepulveda, K. Foster, T. Kruk, "1,4-Dioxane: Emerging technologies for an emerging contaminant," 2019.
- [30] John F. Buckley, *Rcra Regulations & Keyword Index*, 2015.
- [31] "Chemical & Engineering News (C&EN)," [Online]. Available: <https://cen.acs.org/environment/pollution/EU-adds-14-dioxane-fragrance/99/i26>. [Accessed 15. 7. 2021.].
- [32] "UREDBA (EZ) br. 1223/2009 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA," [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=SL>. [Accessed 15. 7. 2021.].
- [33] "Narodne novine," [Online]. Available: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_08_87_2073.html. [Accessed 15. 7. 2021.].
- [34] "Narodne novine," [Online]. Available: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2018_10_91_1774.html. [Accessed 15. 7. 2021.].
- [35] "inspecto," [Online]. Available: <https://www.inspecto.hr/hr/wiki/G/gc-msms>. [Accessed 10. 7. 2021.].

- [36] J.D. Young, W.H. Braun, J.E. Lebeau, "Saturated metabolism as the mechanism for the dose-dependent fate of 1,4-dioxane in rats," 1976.
- [37] M. L. Richardson, Risk assessment of chemicals in the environment, 1988.
- [38] W.A. Groves, G.C. Frye, E.T. Zellers, Analyzing organic vapors in exhaled breath using a saw sensor array with preconcentration, 1997.
- [39] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Nonhalogenated organics using GC/FID, 1996.
- [40] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), 1996.
- [41] W.M. Draper, J.S. Dhoot, J.W. Remoy, Trace-level determination of 1,4-dioxane in water by isotopic dilution GC and GC-MS, 2000.
- [42] K. Kadokami, M. Koga, A. Otsuki, Gas chromatography/mass spectrometric determination of traces of hydrophilic and volatile organic compounds in water after preconcentration with activated carbon, 1990.
- [43] K. Kawata, T. Ibaraki, A. Tanube, Gas chromatographic-mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt.
- [44] S. Scalia, M. Guarneri, E. Menegatti, Determination of 1,4-dioxane in cosmetic products by high-performance liquid chromatography, 1990.
- [45] A. Ghassempour, M.R. Arshadi, B. Adimi, Modified GC-MS for determination of 1,4-dioxane in cosmetic products, 1998.

9. Popis slika

Slika 1. Strukturna formula 1,4-dioksana [1]

Slika 2. Dijagram proizvodnje 1,4-dioksana [10]

Slika 3. Granične vrijednosti ($\mu\text{g/L}$) za podzemne vode u SAD-u [29]

Slika 4. Shematski prikaz GC-MS [35]

Slika 5. Sustav sintetičke sanacije Ambersorb [29]

Slika 6. Shematski prikaz bioremedijacije 1,4-dioksana [2]

10. Popis tablica

Tablica 1. Fizikalna svojstva 1,4-dioksana [1]

Tablica 2. Koncentracije 1,4-dioksana u 10 država SAD-a 2017. godini [10]