

ORSZÁGOS
KÖRNYEZETVÉDELMI
KONFERENCIA

SIÓFOK
2008. szeptember 16-18.

Keverék szénhidrogén talajszennyező anyagok kölcsönhatása ciklodextrinekkel

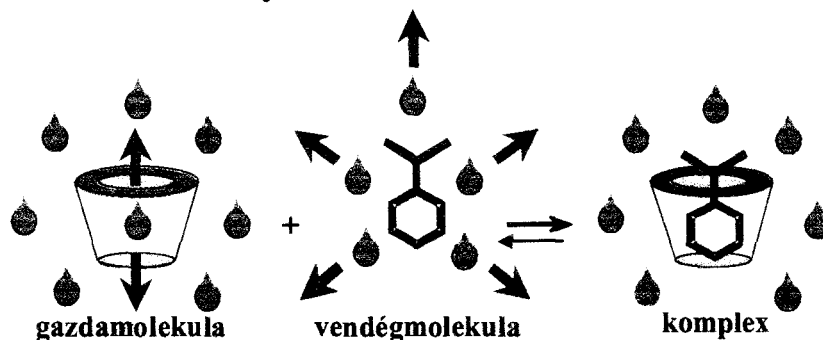
Balogh Klára¹, Fenyvesi Éva¹, Kánnai Piroska¹, Gruiz Katalin²

¹ Cyclolab Kutató-Fejlesztő Laboratórium Kft., 1097 Budapest, Magyarország

² BME, Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék, 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A ciklodextrinek (CD) keményítőből előállított ciklikus szénhidrátok, melyek 6, 7 vagy 8 glukóz egységből épülnek fel. Hidrofób belső üregükbe képesek más hidrofób molekulákat vagy más molekulák hidrofób csoportjait bezárni, azokkal ún. zárványkomplexet alkotni. A zárványkomplex képződésének hajtóereje a hidrofób kölcsönhatások kialakulása a ciklodextrin üregében (1. ábra). A folyamat reverzibilis: a komplexképződés és -disszociáció dinamikus egyensúlyban van. A komplexképzés következtében a bezárt molekulát egy kívül hidrofil szénhidrátburok veszi körül, emiatt vizes oldékonysága megnő. Ez az a tulajdonság, ami a legtöbb felhasználási területen a ciklodextrinek alkalmazását indokolja.



1. ábra A zárványkomplexképződés sémája

A környezeti kockázat csökkentésére kifejlesztés alatt álló ciklodextrines kezeléssel kombinált eljárások is a zárványkomplex-képzés oldékonyságnövelő hatásán alapulnak. A szerves szennyezőanyagok jó része vízben rosszul oldódik, oktanol-víz megoszlási hányadosuk (K_{ow}) értéke nagy. Tudjuk, hogy a nagy K_{ow} értékű anyagok erősen adszorbeálódnak a talaj szerves anyagán, nagy biokoncentrációs faktorial jellemezhetők. A K_{ow} érték határozza meg, hogy mennyire jut át az adott szennyezőanyag a talajból a talajvízbe, és ezzel transzportját, szétterjedését is. Másrészt ezzel van összefüggésben a szennyezőanyag hozzáférhetősége, ami a szennyezett terület remediációjának sokszor meghatározó tényezője. A nagy K_{ow} értékű, kis hozzáférhetőségű szerves szennyezőanyagok többnyire komplexet képeznek a ciklodextrinekkel [1], melyek emiatt a remediációs technológiák hatékonyságának növelésére használhatók [2].

A ciklodextrinek javítják a komplexbe zárt anyagok vízoldékonyságát és ez a K_{ow} csökkenését eredményezi. Minél nagyobb egy vegyület K_{ow} értéke, annál inkább komplexet képez a ciklodextrinekkel, annál jobban növekszik oldékonyságuk a vizes ciklodextrin oldatokban. Ezt a fordított arányosságot számos talajszennyező szénhidrogénre (alkánok, klórozott alkánok, PAH vegyületek) kimutatták [3]. A megnövekedett vizes oldékonyság a látszólagos K_{ow} érték csökkenését jelenti ciklodextrinek jelenlétében.

Kísérleti munkánk célja a szerves anyagokkal szennyezett területek hatékony felméréséhez, a környezetmonitoring, a korai figyelmeztető rendszerek kifejlesztéséhez alkalmazható új, helyspecifikus, fizikai-kémiai módszereken alapuló kockázat felmérési módszerek kidolgozása, és a módszerek alkalmazása volt. Ennek keretében vizsgáltuk a kőolaj eredetű keverék szennyezőanyagok, a dízelolaj, transzformátorolaj és pakura oldékonyságát vízben ill különböző ciklodextrinek, mint a random metilezett β - ill. γ -ciklodextrin (RAMEB, RAMEG) és hidroxipropilezett β - ill. γ -ciklodextrin (HPBCD, HPGCD) vizes oldataiban, valamint mértük a keverék szennyezőanyagok oktanol-víz megoszlási hányadosát (K_{ow}) és a kétféle β -ciklodextrin vizes oldatában az oktanol – vizes ciklodextrin oldat közötti megoszlást (K_{oCD}).

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok, rövidítések

A felhasznált ciklodextrinek a Cyclolab vagy a Wacker Chemie (München, Németország) termékei: Random metilezett β -ciklodextrin (RAMEB, CYL 1859)

Random metilezett γ -ciklodextrin (RAMEG, CYL 1992)

Hidroxipropil β -ciklodextrin (HPBCD, CYL 2278)

Hidroxipropil γ -ciklodextrin (HPGCD, CYL 2258)

A dízelolaj és a transzformátorolaj (TO40) a MOL Magyar Olaj és Gázipari Rt terméke, míg a pakura a pestszentlőrinci pakuravak fenéki szappanjából származik. A vegyszerek analitikai tisztaságúak (Fluka, Sigma, Reanal)

2.2. Dízelolaj, transzformátorolaj és pakura oldékonysága

50 ml CD oldatot (10% HPBCD, HPGCD, 10% RAMEB, RAMEG) vagy vizet 0,5 ml dízelolajjal ill. transzformátorolajjal vagy 100 mg pakurával 5 órán át kevertettünk, majd hogy a fázisok szétváljanak egy éjszakát állni hagytuk. Centrifugálás (10 min, 5000 s⁻¹) után a vizes/CDs oldatokból 40 ml-t szilárd fázisú extrakcióval (SPE) vízmentesítettük Isolute TPH jelű adszorbens (International Sorbent Technology) felhasználásával. Az oszlopot 2 ml metanollal majd 2 ml 0,01 N HCl-val kondicionáltuk, majd 40 ml vizes fázist vittünk fel rá. Ezután 30 percig vákuumban szárítottuk az adszorbenst, majd 2 ml hexánnal mostuk le az adszorbeálódott anyagot. A kapott hexános oldatot nátrium-szulfáton szűrtük, majd a hexánt nitrogénnel (30-35°C) lefűvattuk. A beszáradt teméket 1 ml hexánban oldottuk, majd 2 μ l-t injektáltunk a lángionizációs detektorral és AOC-5000 automata injektorral felszerelt gázkromatográfba (Shimadzu, GC 17-A). HP1 típusú (13m x 0,2mm x 0,1 μ m) dimetil-sziloxán állófázisú kolonnát használtunk, melynek hőmérsékletét 50°C-on tartottuk 3 percig, majd 315°C-ra fűtöttük 10°C/min-es felfűtési sebességgel és ezen a hőmérsékleten tartottuk 10 percig. Az injektor és detektor hőmérsékletét 340°C-ra állítottuk, a splitless idő 0,5 min, az áramlási sebesség 14 cm/s volt. Vivógázként héliumot használtunk. A kromatogramokat Shimadzu Class-VP 7.4 szoftver segítségével értékeltük ki.

A pakura esetében az extrahálható szénhidrogén (EPH) tartalmának meghatározásához dízelolaj hexános oldataival készített kalibrációs egyenest használtunk.

2.3. K_{ow} meghatározása

45 ml oktanollal telített CD oldatot (10% HPBCD, 10% RAMEB) ill oktanollal telített vizet 5 ml vízzel telített oktanollal és 0,5 ml dízelolajjal ill. transzformátorolajjal vagy 20 mg pakurával 5 órán át kevertettünk, és hogy a fázisok szétváljanak egy éjszakát állni hagytuk.

Centrifugálás (10 min, 5000 s^{-1}) után a fázisokat elválasztottuk, a vizes/CDs fázisokat szilárd fázisú extrakcióval vízmentesítettük. Az SPE menete azonos az oldékonyság meghatározásánál alkalmazottal. Az oktanolos fázisokból megfelelő hígítás után injektáltunk a gázkromatográfba.

A kromatográfiás körülmények megegyeznek az oldékonyságmérésnél leírtakkal.

A dízelolaj esetében a vizes fázis hexános extrakciójához az oktanol-vizes kevertetést ötszörös adagban ismételtük. A fázisok elválasztása után a vizes/CDs fázisok 200 cm^3 -ét 5 ml hexánba ráztuk át, majd nátrium-szulfáton szűrtük és gázkromatográfiásan vizsgáltuk.

3. Eredmények

3.1. Dízelolaj, transzformátorolaj és pakura oldékonysága

A vizsgálatba bevont keverék szennyező anyagokat (dízelolaj, transzformátorolaj, pakura) vízzel és vizes ciklodextrin oldatokkal kevertettük, a fázisokat elválasztottuk és a vizes fázisból szilárd fázisú extrakcióval kinyertük a feloldott dízelolajat, amit hexánban vettünk fel, majd gázkromatográfiával meghatároztuk a feloldott szennyezőanyag mennyiségét (1. táblázat).

A vízben rosszul oldódó vegyületek oldékonyságának növekedése ciklodextrin jelenlétében a zárványkompleképzés jele. A ciklodextrinek oldékonyságfokozó hatását jól szemléltetik a mellékelt kromatogramok (2-4. ábra). Összehasonlításként az 5. ábra mutatja ezen keverékek szerves oldószerben (hexán és acetón 2:1 arányú elegyében) felvett kromatogramjait.

Dízelolaj esetén a négyféle alkalmazott ciklodextrin oldékonyságfokozó hatásának sorrendje: HPGCD \sim RAMEG $<$ HPBCD $<$ RAMEB. (Ilyen sorrendben nő a kromatogramon a csúcsok alatti terület.) Feltűnően nagy a különbség a β CD és a γ CD származékok között, jelezve, hogy a dízelolaj komponenseinek komplexálására a 7 glükóz egységből álló β CD üreg a megfelelőbb.

A véletlenszerűen metilezett (random metil) származékok - akár β CD, akár γ CD - a teljes dízelolaj-tartományban fokozzák a komponensek oldékonyságát, míg a hidroxipropil-származékok - szintén az üregmérettől függetlenül - inkább az illékonyabb, kisebb móltömegű komponensek oldékonyságát növelik.

Transzformátorolaj esetén hasonlókat tapasztaltunk, a ciklodextrinek oldékonyságfokozó hatásának sorrendje ugyanaz, de a RAMEB és a RAMEG esetén az effektus nagyobb, mint a dízelolaj esetén (1. táblázat, 3. ábra). A HPBCD oldatba beoldódott szénhidrogének a kisebb mólsúlyú tartományba tartoznak, a HPGCD esetén ez a hatás nem számottevő.

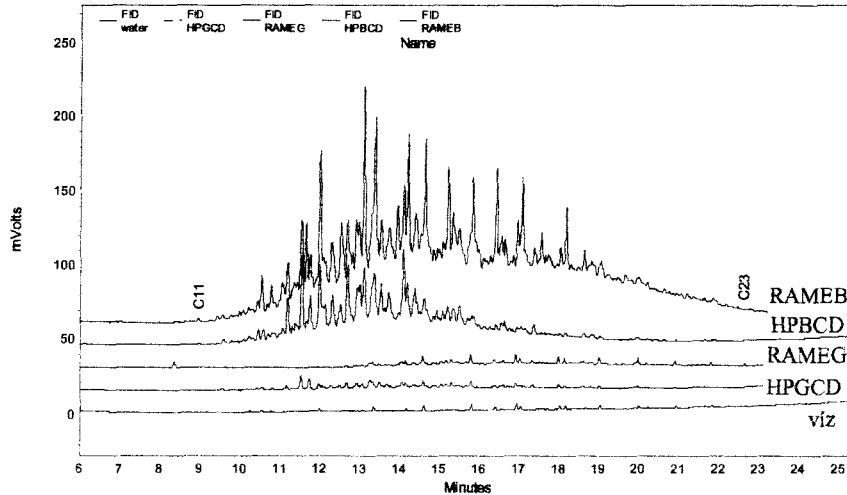
Az alkalmazott ciklodextrinek növelik a pakura oldékonyságát is a vízhez képest, az oldékonyságfokozó hatás sorrendje: víz $<$ HPBCD $<$ RAMEB. (Ilyen sorrendben nő a kromatogramokon a csúcsok alatti terület. 3. ábra) A γ CD származékokat még nem vizsgáltuk.

A pakura esetén is megfigyeltük, hogy a véletlenszerűen metilezett (random metil) származék a teljes szénatomszám tartományban fokozza a komponensek oldékonyságát, míg a hidroxipropil-származék inkább a kisebb móltömegű komponensek oldékonyságát növeli kis mértékben.

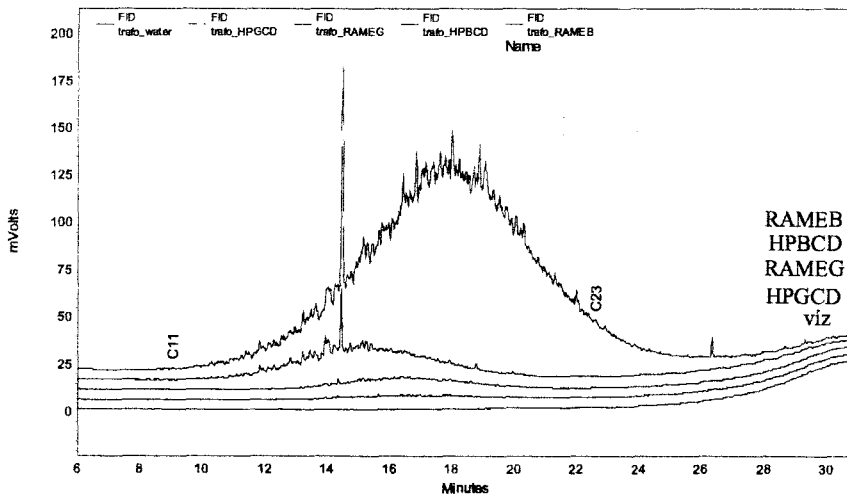
1. Táblázat: A vízben és vizes ciklodextrin oldatokban feloldódott dízel és transzformátorolaj, valamint pakura koncentrációja (g/L)

	víz	HPBCD	RAMEB	HPGCD	RAMEG
dízelolaj	0,2	7,9	26,2	0,9	0,9
transzformátorolaj	0,01	4,6	34,6	0,4	1,3
pakura	<0,001*	0,01*	0,24*	n.a.	n.a.

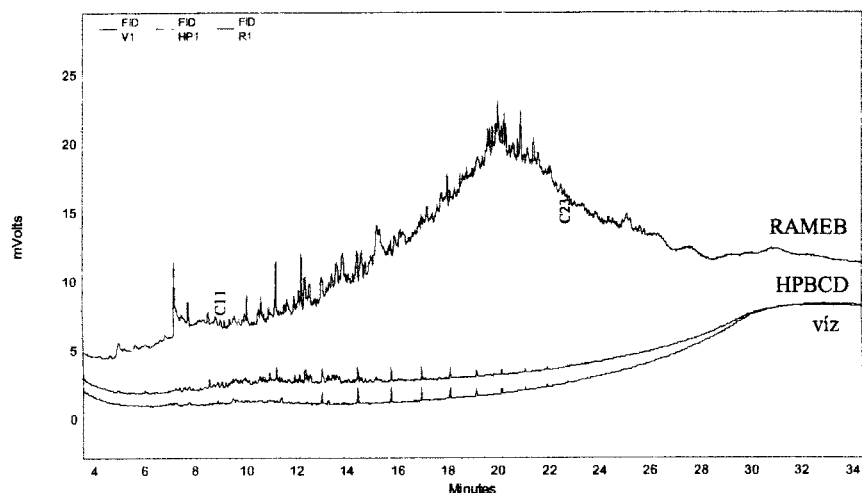
Extrahálható, gázkromatografálható szénhidrogén (EPH) koncentráció. A valós pakura koncentráció kb. az EPH érték kétszerese; n.a.= nincs adat



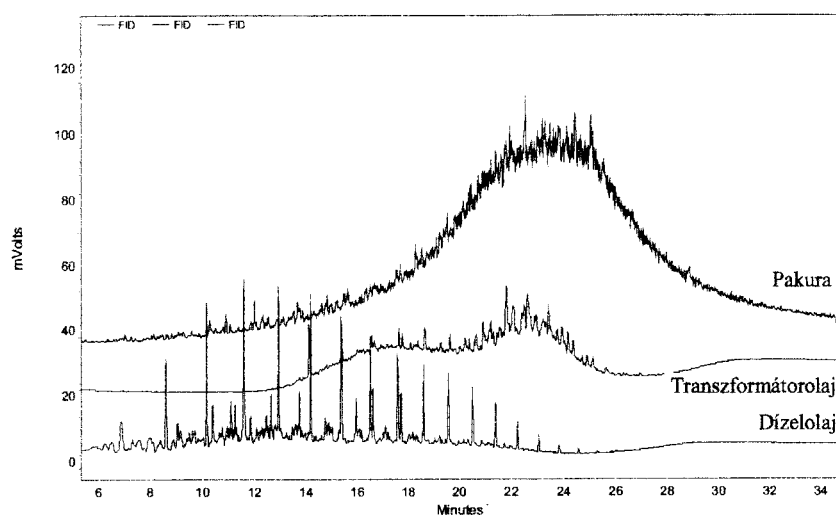
2. ábra: A dízelolaj oldékonysága vízben és a különböző ciklodextrinek vizes oldataiban



3. ábra: A transzformátorolaj oldékonysága vízben és a különböző ciklodextrinek vizes oldataiban



4. ábra: A pakura oldékonysága vízben és különböző ciklodextrinek oldataiban



5. ábra: A dízelolaj, transzformátorolaj és pakura hexán-aceton (2:1) elegyben felvett kromatogramjai

3.2. Oktanol-víz megoszlási hányados

A keverék szennyezőanyagok oktanol-víz valamint oktanol - ciklodextrin oldat közötti megoszlási hányadosának meghatározásakor 5 órás kevertetéssel hoztuk egyensúlyba az oktanolos és vizes fázisokat, majd szétválásuk után gázkromatográfiásan analizáltuk ezeket. Dízelolaj esetében a vizes fázis feldolgozására a hagyományos, nagy mintatérfogatot igénylő folyadék-folyadék extrakciós módszert is használtuk (LLE) a szilárd fázisú extrakció (SPE) mellett.

Ciklodextrin jelenlétében az oktanol-víz megoszlási hányados jelentősen csökken, a már megállapított oldékonyság növelő hatás sorrendjének megfelelően (2. táblázat). A dízelolaj esetében a kétféle mintaelőkészítési technikát összevetve a vízre kapott megoszlási hányados

jelentősen eltér, a RAMEB oldatra kapott K_{oCD} érték elég jól egyezik. A dízelolaj illékony komponensei a mintaelőkészítés alatt (SPE) elpárologhattak, ciklodextrin jelenlétében az elpárolgás feltehetően kisebb mértékű.

Ciklodextrin jelenlétében nő a keverék szennyezőanyagok apoláris komponenseinek vízoldhatósága, ezzel együtt csökken a K_{ow} érték. Összehasonlítva a pakurára, a dízel- és transzformátorolajra kapott megoszlási hányados értékeket CD jelenlétében és anélkül (2. táblázat), megállapíthatjuk, hogy a pakura gázkromatografálható frakciója kevésbé hidrofób a másik két keverék szennyezőanyaghoz képest (a kőolaj lepárlási maradéka kevesebb lineáris szénhidrogént, több többgyűrűs aromás, heterociklusos aromás vegyületet tartalmaz). Ezek a vegyületek többnyire jól komplexálódnak, ezért jelentős a ciklodextrin származékok K_{ow} -csökkentő hatása a pakura esetén.

2. Táblázat: K_{ow} és K_{oCD} értékek keverék szennyezőanyagokra

		$LogK_{ow}$		
		Vízben	HPBCD	RAMEB
Dízelolaj	LLE	4,44	4,07	3,64
	SPE	5,01	4,31	3,66
Transzformátorolaj	SPE	5,06	4,41	3,67
Pakura	SPE	3,45	2,65	2,60

Amikor ciklodextrint használunk a környezeti kockázat csökkentésére szolgáló technológiákban, gondolnunk kell arra, hogy általában többféle szennyezőanyag van jelen a remediálandó környezeti elemekben, melyek versenyezhetnek a ciklodextrin gyűrűért. A versenyt a koncentrációviszonyok és a szennyezőanyagok minősége (affinitása a ciklodextrinhez) dönti el. A K_{oCD} érték azért is modellezi jobban a CD-szennyezőanyag viszonyát a talajban, és így a ciklodextrin várható hatását a remediációs technológiában, mint a vizes ciklodextrin oldatokban mért oldékonyság értékek, mert a nagy feleslegben jelenlévő, a β CD-vel és származékaival jó komplexképző sajátságú oktanol jelentős versenytársként lefoglalja a ciklodextrin gyűrűk egy részét csakúgy, mint a talaj szerves anyagának alkotói és a többi szennyezőanyaga.

4. Összefoglalás

Meghatároztuk három tipikus keverék szennyezőanyag oldékonyságát vizes ciklodextrin oldatokban. Random metilezett és hidroxipropilezett ciklodextrin származékokat hasonlítottunk össze. Az oldékonyságfokozás sorrendje: RAMEB > HPBCD > (RAMEG) > (HPGCD) > CD nélkül.

Érdekes megfigyelés, hogy a HPBCD oldatokban inkább a kisebb molsúlyú, könnyebben biodegradálható komponensek oldódnak.

Meghatároztuk a keverék szennyezőanyagok oktanol-víz valamint oktanol-vizes ciklodextrin oldat közötti megoszlási hányadosát. Definiáltuk a K_{oCD} hányadosot, ami az oktanol és a vizes ciklodextrin oldat közötti megoszlást jellemzi.

Kutatásaink egyértelműen bizonyították, hogy a ciklodextrines komplexképzés következtében megnő a bezárt szerves szennyezőanyag vizes oldékonysága, csökken a K_{ow} . Az oktanol és a vizes ciklodextrin oldatok közötti megoszlási hányados (K_{oCD}) a ciklodextrin minőségétől függ. A vizsgált keverék szennyezőanyagok esetén a $\log K_{oCD}$ 10%-os RAMEB oldat alkalmazásával

akár 30%-kal is kisebb lehet, mint a $\log K_{ow}$, ami azt jelenti, hogy ha RAMEB-et alkalmazunk a remediációs technológia során, a kőolaj eredetű keverék szennyezőanyagok hozzáférhetősége javul és nő a technológia hatékonysága.

5. Köszönetnyilvánítás

A kutatásokat a Jedlik Ányos Kutatás–fejlesztési Program (NKFP-3-020/2005) és a Gazdasági Versenyképesség Operatív Programja (GVOP- 3.1.1.-2004- 05-0257) támogatta.

6. Irodalomjegyzék

1. Szaniszló, N., Fenyvesi, É., Balla, J.: Structure-stability study of cyclodextrin complexes with selected volatile hydrocarbon contaminants of soils, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **53**(3), 241-248 (2005)
2. Fenyvesi, É., Molnár, M., Leitgib L., Gruiz, K.: Cyclodextrin enhanced soil remediation technologies, *Land Contamination and Reclamation*, *in press*
3. McCray, J. E., Boving, T. B., Brusseau, M. L.: Cyclodextrin-enhanced solubilization of organic contaminants with implications for aquifer remediation, *Ground Water Monit. Rem.* **20**, 94-103 (2000)