

CIKLODEXTRINEK ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI KLÓROZOTT VEGYÜLETEKSEL SZENNYEZETT TERÜLETEK REMEDIÁLÁSÁBAN

Fenyvesi Éva¹, Balogh Klára¹, Bártai Borbála², Gruiz Katalin²

¹CycloLab Ciklodextrin Kutató fejlesztő Laboratórium Kft, 1097 Budapest Illatos út 7.

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék, 1111 Budapest Gellért tér 4.

fenyvesi.e@cyclolab.hu

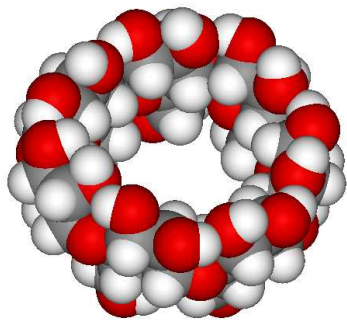
1. Bevezetés

Talajaink és felszín alatti vizeink klórozott vegyületekkel szennyezettek. Ezek a többnyire perzisztens, karcinogén anyagok nagy kockázatot jelentenek az emberek és az ökoszisztéma számára. Ebben az előadásban a klórozott vegyületekkel szennyezett talajok ciklodextrines kezeléssel kombinált remediálási technológiáinak irodalmát tekintjük át és bemutatjuk a saját laboratóriumi kísérleti eredményeinket is.

A munkára a “MOKKA” (Modern Környezeti Kockázatmenedzsment Alapjai) projekten belül került sor, amely a hazai és külföldi környezeti kockázat felmérési módszereknek és környezeti kockázat csökkentési technológiáknak az összegyűjtését, adatbázisba rendezését vállalta [1]. Ezek között kiemelt szerepet kaptak a ciklodextrint (CD) alkalmazó remediációs technológiák, hiszen hazai pályázati fejlesztés eredményeként is született egy technológia, mely kőolajszármazékokkal szennyezett talajok esetén a biológiai hozzáférhetőség javítására használ CD-t [2].

1.1. A ciklodextrinek tulajdonságai

A ciklodextrinek keményítőtől előállított ciklikus szénhidrátok, melyek legtöbbször molekulánként 6, 7 vagy 8 glukóz egységből épülnek fel (1. ábra). Ezek az α -, β - és γ -ciklodextrin. 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 CD üregében.



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 ciklodextrinek molekulamodellje

Az eddig vizsgált technológiai lehetőségeket elsősorban olyan ciklodextrinokkal próbálták ki, melyek maguk is jól oldódnak vízben. Ezek a random metilézett β -ciklodextrin (RAMEB), a hidroxipropil- β -ciklodextrin (HPBCD) és az ionos karboximetil- β -ciklodextrin (CMBCD), melyek 10-20%-os oldata is jól kezelhető. Maga a β CD rosszabbul oldódik, mindössze 1,8%-os vizes oldata állítható elő szobahőmérsékleten. Az előbbi két származék

ipari méretekben gyártott segédanyag pl. festékipari, háztartás-vegyipari felhasználásra (Wacker Chemie, München, Németország), a CMBCD kísérleti anyag (CycloLab, Budapest).

Kutatásaink egyértelműen bizonyították, hogy a ciklodextrines komplexképzés következtében csökken a szerves szennyezőanyagok oktanol-víz megoszlási hányadosa (K_{ow}), kevésbé adszorbeálódnak a talajszemcséken [3].

A ciklodextrines komplexképzés további, sokszor egymással ellentétes hatásaival is számolnunk kell a környezeti kockázat csökkentésére szolgáló technológiákban [4]:

- Az illékonyságot csökkenti (a légtisztításra szolgáló biofilterek hatékonyságát növeli, a sztrippelést lassítja).
- Véd fényhatással, kémiai és mikrobiológiai behatással szemben (a fotokatalitikus és kémiai kezelések, esetleg a biodegradáció hatásfoka is csökkenhet emiatt a stabilizáló hatás miatt) vagy ennek ellentétéként hidrolitikus vagy más folyamatokat katalizál, ha olyan térállásban rögzül a bezárt molekula, amely kedvező az adott reakció szempontjából (fizikai-kémiai kezelések, biodegradáció hatásfoka növekedhet emiatt).
- Növeli vagy csökkenti a toxicitást (a komplexbe zárt toxikus anyagok hozzáférhetősége megnő a jobb oldékonyság miatt, ugyanakkor a CD-be „csomagolt” xenobiotikumok nem érintkeznek közvetlenül a mikrobákkal, a növényekkel vagy más organizmusokkal, így ezek életfeltételei javulnak a szennyezett környezeti elemekben, mindkét hatás növelheti a biológiai eljárások hatásfokát).

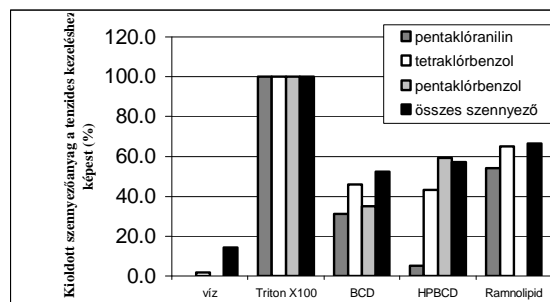
A környezeti kockázat csökkentésére alkalmazott technológiákban csak olyan adalékokat használhatunk, melyek nem károsítják a környezetet. A ciklodextrinek ilyen környezetbarát adalékok, hiszen a keményítőhöz hasonlóan maguk is elbomlanak [5].

2. Ciklodextrines kezeléssel kombinált technológiák klórozott szénhidrogénekkal szennyezett talajokra

2.1. Ciklodextrines talajmosásra épülő eljárások

Klórozott szénhidrogénekkal szennyezett talaj mosása ciklodextrinnel

Fava kutatócsoportja összehasonlító laboratóriumi kísérletben egy ipari területről származó régóta nehéz fémekkel, PAH-vegyületekkel és klórozott szénhidrogénekkal szennyezett talaj mosására használt 1% tenzidet (Triton X100), ciklodextrint (BCD-t és HPBCD-t) és biotenzidet (Rhamnolipidet) tartalmazó vizes oldatokat a talajt 15%-ban keverve a mosóoldatokhoz (2. ábra) [6]. A szintetikus tenzid oldata volt a leghatékonyabb, ezt követte a biotenzid majd a ciklodextrinek, melyek a vízhez képest még mindig több nagyságrendnyi hatékonyságnövekedést okoztak.



2. ábra Az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatok hatékonysága a tenzid (Triton X-100) oldatéhoz képest egyes kiválasztott komponensekre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területről származó talaj esetén (ref 6 adatai alapján)

Szabad fázisú klórozott szénhidrogének eltávolítása

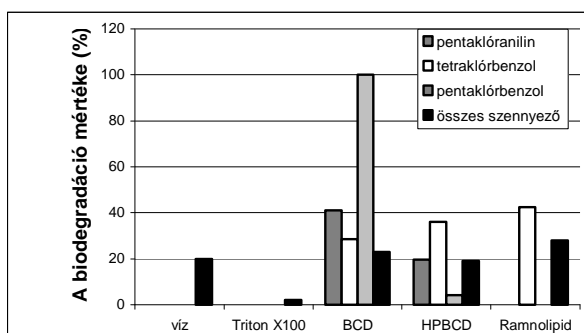
Több szabadföldi kísérletben is igazolták a “sugar flushing” cukros elárasztásnak vagy “cyclodextrin enhanced flushing, CDEF”, ciklodextrinnel javított elárasztásnak nevezett technológiát, amelyben HPBCD vizes oldatával hozzák felszínre a talajvízen úszó vagy a talajvíz-réteg alatt elhelyezkedő szabad szerves fázist. A CD minden esetben nagyságrendekkel növelte a szennyezőanyagok (szénhidrogének, klórozott szénhidrogének) oldékonyságát, és ezzel a talajmosás hatékonyságát. A kezelési idő lényegesen lerövidült emiatt. Egy veszélyes anyag lerakóhelyen végzett szabadföldi kísérletben [7, 8] 10 napig 4,5 l/min sebességgel adagolták a 10%-os HPBCD oldatot (összesen 65 m³-t) a bevezető kutakba, és a kinyert talajvízben jelentős oldott szennyezőanyag koncentrációt mértek. Egy másik kísérletben, egy amerikai légibázis területén (Dover Air Force base, Delaware) [9] a tetraklóretilén (PCE) koncentráció 20-szoros volt a kiszivattyúzott HPBCD oldatban a vizes mosóoldathoz képest. Hét pórustérfogatnyi HPBCD oldattal 33 l PCE-t nyertek ki a talajból, míg ugyanennyi vízzel csak 2,7 l-t.

A további kísérletek is katonai területeken folytak (Naval Amphibious Base Little Creek, Virginia és Air Force Plant-44, Tucson, Arizona) [10]. A HPBCD oldatos mosással 30 l szabad fázisnak megfelelő mennyiségű szennyezőanyagot (főleg triklóretilént, TCE) távolítottak el. Az oldott TCE-t sztrippeléssel újták ki a mosófolyadékából, melyet aztán visszavezettek a talajba.

A CDEF technológia beruházási költsége nagyobb, működtetés és fenntartás költségei viszont valamivel kisebbek, mint a vizes mosásé [11].

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz biológiai kezelése

Ipari területről származó egyebek között klórozott szénhidrogénekkel régóta szennyezett talaj mosása során keletkezett 1% tenzidet (Triton X100), ciklodextrint (BCD-t és HPBCD-t) vagy biotenzidet (Ramnolipidet) tartalmazó vizes oldatokat (ld. 2.1.) biodegradációnak vetették alá [6]: N és P adagolásával beállították a 100:5:1 C:N:P arányt, majd 20 °C-on inkubálták az oldatokat 63 napig. A 3. ábra mutatja a biológiai kezelés hatásosságát. A szintetikus tenzid mérgező a mikrobákra, oldatában nem történik számottevő biodegradáció. Az adalékot nem tartalmazó vizes talajextraktumba gyakorlatilag nem extrahálódtak a kiválasztott klórozott szénhidrogének és policiklikus vegyületek, ezért lebomlásuk sem volt megfigyelhető. Az extrahálódott nem klórozott és nem azonosított vegyületek lebomlásából adódik az összes szennyezőanyagra vonatkozó közel 20%-os biodegradáció. A BCD katalizálja egyes komponensek biológiai lebomlását: a pentaklórbenzol 100%-ban lebomlik BCD oldatban. Teljes lebomlást a többi adalék esetén nem észleltek. A hidrofíl HPBCD jelenlétében ugyanezen komponensek kisebb mértékben bomlottak.



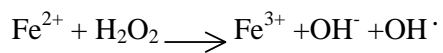
3. ábra Biodegradáció egyes kiválasztott klórozott vegyületekre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területről származó talaj esetén az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatokban (ref 6 adatai alapján)

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz tisztítása sztrippeléssel

A módszer előnye, hogy a sztrippelés sem a kinyert szennyezőanyagot, sem a CD-t nem roncsolja, mindkettő újra felhasználható. Az amerikai talajmosási demonstrációs kísérletek során ezt az eljárást alkalmazták, a HPBCD oldatot visszaforgatták, és ezáltal vált gazdaságossá az eljárás [10]. Amikor 20%-os oldatot vezettek be a szennyezett talajrétegbe, 11% HPBCD volt a kiszívott mosóoldatban. A sztrippelés hatásfoka 99,8%-ról 98%-ra csökkent a vízhez képest.

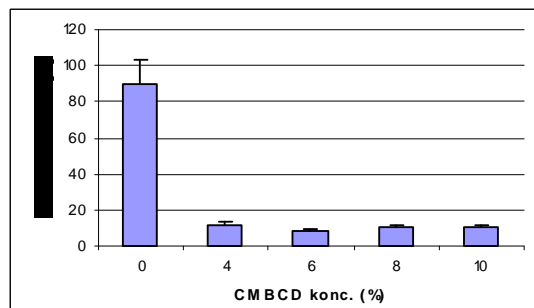
A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz elektrokémiai kezelése Fenton oxidációval

A talajból kimosott pentaklórfenol (PCP) ártalmatlanításának egyik lehetséges módszere az oxidáció elektrokémiai úton *in situ* generált hidroxil-gyökök segítségével. Az alábbi egyenlet szerinti folyamatban vas(II) ionok és hidrogénperoxid reakciójával keletkező hidroxil-gyökök a PCP-t kis molekulájú savakká, elsősorban oxálsavvá alakítják, a gyors deklórozási folyamatban szervesetlen Cl^- keletkezik:



A talajmosás hatásfoka jelentősen javul CD alkalmazásával (pl. 0,7% HPBCD oldattal 3,5-szeresére a vízhez képest), és a CD jelenléte gyorsítja a PCP degradációját is (0,7% HPBCD oldattal 3-szoros a bomlási sebesség a talajextraktumban), ugyanakkor a CD is reagálhat a hidroxil-gyökökkel [12]. A reakció valószínűleg CD/szerves szennyezőanyag/Fe terner komplexképzéssel valósul meg.

Hasonló mechanizmust sikerült igazolni PAH és PCB vegyületek degradációja esetén CMBCD jelenlétében (4. ábra) [13]. CD nélkül a humin savak gátolják a reakciót, CD jelenlétében ez a gátló hatás nem jut érvényre.

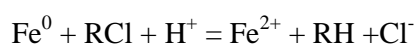


4. ábra A PCB bomlás mértéke a karboximetil-BCD-koncentráció függvényében egyszeri vas és hidrogén-peroxid adagolás után [13]

A HPBCD hatása akkor is igazolódott, amikor perszulfátot alkalmaztak hidrogén peroxid helyett, mivel mind a triklóretilén (TCE), mind a perklóretilén (PCE) oldékonysága jelentősen javult [14].

A ciklodextrines talajvíz kezelése reaktív résfal alkalmazásával

A reaktív résfal finoman elosztatott elemi vasat állít a talajvíz útjába. Az eljárás során a klórozott szénhidrogének reduktív degradációval dehalogéneződnek a következő reakcióegyenlet szerint:



Az egyébként rosszul oldódó klórozott szénhidrogének oldékonyságát növelve ciklodextrinnel az eljárás lényegesen hatékonyabbá válik annak ellenére, hogy a komplexálás bizonyos mértékig lassítja a folyamatot [15]. A vizes HPBCD oldattal a talajból nagyobb mennyiségű tetraklóretilén oldható ki, így az eljárással több szennyezőanyag deklórozása

megy végbe, mint ha HPBCD alkalmazása nélkül kezelik a talajvizet. A folyamatot két tényező gátolja: 1) a CD kötődése a vashoz csökkenti a hatékony felületet és 2) a CD-vel komplexált TCE lassabban reagál a vassal (a komplexképzés védő hatása jut érvényre). Több CD-származék összehasonlításakor a kevésbé szubsztituált karboximetil- β -ciklodextrin (CMBCD) tűnik optimálisnak, mivel kevésbé kötődik a vashoz és közepesen a TCE-hez [16].

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz fotokatalitikus bontása

Egyelőre csak laboratóriumi eredményeket közöltek spanyol kutatók a pentaklórfenol (PCP) extrakciót követő fotokatalitikus bontásáról [17]. A CD segíti a PCP kioldását a talajból, viszont stabilizáló hatása révén gátolja fotokatalitikus bomlását. A körülmények helyes megválasztásával pl. a besugárzási idő növelésével a folyamatok úgy irányíthatók, hogy a PCP eltávolítás mérlege pozitív legyen, bár akkor a BCD bomlása is jelentőssé válhat.

22. Ciklodextrinnel gyorsított bioremedidáció

A biodegradáció hatékonyságának növelése

Poliklórozott bifenilekkel (PCB-vel) régóta szennyezett talaj esetén laboratóriumi kísérletben az optimális RAMEB koncentráció 1-3%, melynél szignifikánsan javult a biodegradáció, nőtt a PCB-bontó biomassa mennyisége esősorban iszapfázisú kezelés során [18]. Hatásos volt a γ CD és HPBCD is [19]. Ezekben a kísérletekben kometabolitok adagolásával segíthetjük a biodegradációt, például, bifenilt és ciklodextrint együttesen alkalmazva PCB-vel szennyezett talajok esetén. Más kutatások arra mutattak, hogy versengés alakul ki a bifenil és a PCB között a ciklodextrin-gyűrűért, különösen a kevésbé klórozott PCB vegyületek esetén [20].

Növényi eredetű kometabolitokkal (naringin, kumarin, limonén, izoprén és karvon) is jó eredményeket értek el. HPBCD-vel együtt alkalmazva szinergizmus lépett fel: karvon és HPBCD jelenlétében gyorsabban bomlottak a PCB vegyületek, mint amikor ezt a két adalékot külön-külön adták a talajhoz [20].

Fitoremediáció hatékonyságának növelése

Fitoextrakciós kísérletet végeztek diklórdifenil-triklóretánnal (DDT) és ennek kevésbé klórozott metabolitjával, a diklórdifenil-diklóretilénnel (DDE) szennyezett talajon egyes cukkini fajták alkalmazásával, mivel ismert ezek akkumuláló képessége a nagy K_{ow} értékkel jellemzett vegyületek esetén. Tenzidek (Triton X-100, Tween 80), biotenzid (ramnolipid) vagy BCD vizes oldatával locsolták a talajt vetés előtt [21]. A szolubilizálószer hatása cukkini fajtánként eltérő volt. Például, a BCD két faj esetén felére csökkentette a fitoextrakciót, a harmadik faj esetében 3-szorosra növelte.

23. Az elektrokinetikus remediáció hatékonyságának javítása ciklodextrinnel

Elektrokinetikus remediáció során elektródokat helyeznek el a talajban, és elektromos feszültség hatására elektromigráció indul el (az ionos részek az ellentétes töltésű elektród felé vándorolnak). Az ionok mozgékonyágát növelő adalékok, pl. CD, melyek segítik a szennyezőanyagok deszorpcióját a talajszemcsékről, javítják a technológia hatékonyságát [22]. A hexaklórbenzol kivonás a talajból javult BCD adalék alkalmazásakor [23], még jobban, mint Tween-80-nal, ugyanakkor a di- és triklórbenzol esetében negatív hatást figyeltek meg [24]. Kiderült, hogy a BCD ezekkel a vegyületekkel vízben rosszul oldódó komplexet képez, ezért nem fejt ki a várt hatást. BCD helyett oldódó CD-származékok (HPBCD, RAMEB) alkalmazásával lehetett volna pozitív eredményt elérni.

Saját kísérleteinkben triklóretiénnel szennyezett talaj és talajvíz remediálását modelleztük kétféle technológiát alkalmazva. A talajmosás hatékonyságát javítottuk RAMEB alkalmazásával, majd vizsgáltuk, hogyan befolyásolja a RAMEB jelenléte a TCE oldatok sztrippelését. Ezenkívül kísérleteket végeztünk *in situ* kémiai oxidáció modellezésére is.

Anyagok és módszerek

Felhasznált anyagok

A random metilezett β -ciklodextrin (RAMEB) a Wacker Chemie (München, Németország), a hidroxipropil- β -ciklodextrin (HPBCD) a CycloLab (Budapest) terméke volt. Az analízisekhez analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk (Reanal és Fluka), a technológiai kísérletekhez alkalmazott triklóretilén (TCE) Fluka gyártmányú volt (purum).

A kísérletekhez szennyezett területről származó talajt és talajvizet alkalmaztunk. A talajban nem volt kimutatható a TCE, a talajvízben kb. 100 $\mu\text{g/l}$ TCE-t mértünk gázkromatográfiával. A vízben 700 mg/l szulfát-, 15 mg/l klorid-, 27 mg/l nitrát- és <0,1 mg/l nitrittartalom volt kimutatható kapilláris elektroforézissel. A víz pH-ja 6,9, vezetőképessége ~1400 μS volt.

Triklóretilén szolubilizálása vizes CD oldatokban

5 ml 0-10 %-os (m/m) RAMEB és HPBCD oldatokhoz 100 μl triklóretilént mértünk, az edényeket lezártuk, 2 órán át mágneses keverővel kevertettük. A kevertetés után a mintákat egy éjszakán át állni hagytuk, majd másnap a vizes fázisból mintát vettünk, melyet dimetilformamiddal százszorosára hígítottunk. A triklóretilént a talajvizes mintákban dimetilformamiddal való hígítás után gázkromatográfiával határoztuk meg Shimadzu GC-17A készülékkel, lángionizációs detektorral, Rtx-624 (30 m x 0,32 mm x 1,8 μm) oszlopon a következő hőmérsékletprogram alkalmazásával: 60 °C-on 10 percig, majd 40 °C/min fűtési sebességgel 250 °C-ig.

K_{ow} és K_{oCD} meghatározása

Vízzel telített oktanolt és oktanollal telített vizet vagy vizes CD oldatot kevertettünk TCE-vel, majd az egyensúly beállása után a fázisokat szétválasztottuk. Mindkét fázisban gázkromatográfiás gőztéranalízissel mértük a TCE koncentrációt a fent leírt módon.

Sztrippelés modellezése

Laboratóriumi sztrippelő berendezésünket 3 gázmosó palackból állítottuk össze. Az elsőbe 150 ml TCE oldatot, a másodikba és a harmadikba a TCE elnyelésére alkoholt töltöttünk. Az egyenletes áramlást membránszivattyúval biztosítottuk, és áramlásmérővel állítottuk be. Öt percenként mintát vettünk a TCE oldatból, melynek koncentrációját hígítás után gázkromatográfiával mértük.

In situ oxidáció modellezése

Szennyezett területről származó talajt (homokos szürkés-sárga, iszapos, ritkás apró kavicsal), melyben nem volt kimutatható TCE rétegeztünk a reaktor aljára (600 g). Szintén a területről származó talajvizet (400 ml), melynek TCE-tartalma kb. 100 $\mu\text{g/l}$, vastartalma: 0,7-1,3 mg/l, rétegeztünk rá. 25 ml TCE-t injektáltunk a talajréteg alá. A TCE a talajban kisebb cseppek formájában oszlott szét. A reaktorokat fénytől védve tároltuk, és hozzáadtuk az adalékokat 50 ml vízben oldva. Az 1. reaktorba nem tettünk adalékot, a másodikba 44 mg vasnak megfelelő vas-szulfátot (FeSO_4), a harmadikba 10 g RAMEB-et (ez 2 % RAMEB

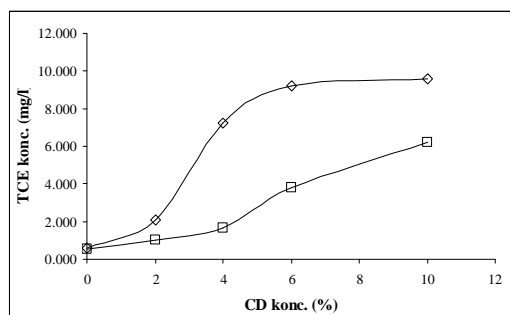
koncentrációnak felel meg a teljes vizes fázisban), a negyedikbe pedig 5 g RAMEB-et (1% a vizes fázisra vonatkoztatva) és 44 mg vasnak megfelelő vas-szulfátot. Majd 50 ml hidrogén-peroxid oldatot kevertünk minden reaktorba (0,76 m/m%) és a pH beállítás céljából 3 ml 10%-os H₂SO₄ oldatot adagoltunk, majd időnként mintát vettünk.

A kapott oldatokban gázkromatográfiával mértük a triklóretilén-tartalmat. A klorid-ionok meghatározását kapilláris elektroforézissel végeztük HP 3D készüléken, 33 cm-es kapillárisal (TSP050375, PT polymicro, USA), 50 mBar nyomással -30 kV feszültséggel, 4 sec injektálással. A hidrogén-peroxid fogyását jodometriás titrálással követtük. A vas(II)-tartalmat kolorimetriásan mértük ortofenantrolinnal, az összes vasat pedig ugyanígy előzőleg hidroxilamint adva az oldathoz. A minták pH-ját WTW pH 330i típusú készülékkel mértük.

Eredmények

Triklóretilén szolubilizálása vizes CD oldatokban

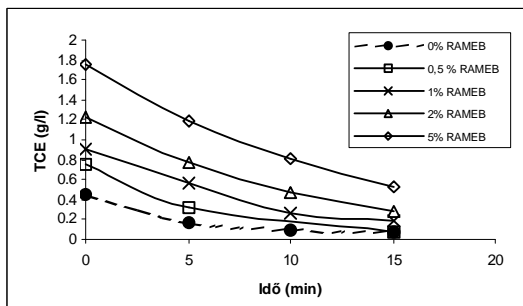
Az oldékonyságfokozás kb. 6-szoros és 10-szeres a kétféle CD oldataiban (5. ábra). Ezzel összhangban a logK_{ow} csökkenés is a RAMEB oldatban jelentősebb: a logK_{ow} értéke $1,98 \pm 0,18$, a logK_{oCD} pedig $1,86 \pm 0,21$ a 10%-os HPBCD oldatban és $1,73 \pm 0,18$ a 10%-os RAMEB oldatban. Ez azt jelenti, hogy a K_{ow} ~95-ről majdnem felére, ~54-re csökken RAMEB jelenlétében.



5. ábra A triklóretilén oldhatósága RAMEB (◇) és HPBCD (□) vizes oldataiban. A komplexképzés egy hidofil „csomagolást” jelent a bezárt vendégmolekula (TCE) számára, ez okozza az oldékonyságnövekedést.

CD hatása a sztrippelésre

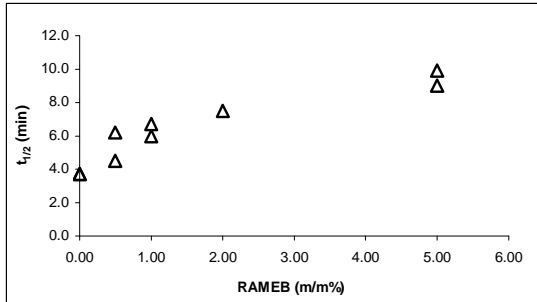
Laboratóriumi sztrippelőberendezésünkben állandó légáramlás mellett vizsgáltuk a TCE-koncentráció csökkenését különböző töménységű RAMEB oldatokban (6. ábra).



6. ábra A RAMEB koncentráció hatása a sztrippelés sebességére: a nagyobb RAMEB-koncentráció nagyobb induló TCE-koncentrációt és lassabb TCE eltávolítást jelent

A felezési idő (ami alatt a kiindulási TCE koncentráció a felére csökken) kb. 3,5 percről 9-10 percre nő a RAMEB-koncentráció növelésével (7. ábra), ami azt jelenti, hogy az 5% RAMEB-et tartalmazó talajvíznek hosszabb ideig kell tartózkodni a sztrippelő berendezésben. Figyelembe véve, hogy a RAMEB-oldatokban 2-5-szörös TCE-koncentráció

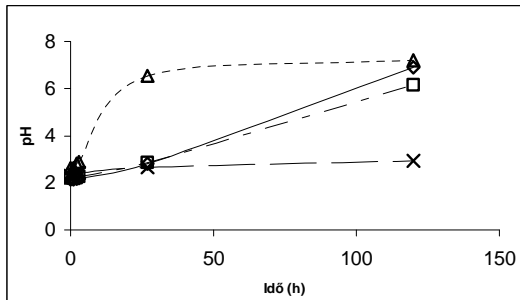
érhető el a RAMEB-koncentrációtól függően, a TCE eltávolítás hatásfoka mégis nagyobb lehet. Például 5%-os, TCE-tartalmú, RAMEB-oldatot sztrippelve 10 perc alatt 2,04 g/l értékről, 1,05 g/l-re csökken a TCE-koncentráció, míg a RAMEB-et nem tartalmazó oldatban 0,74 g/l-ről 0,14 g/l-re. A 10 perc alatt eltávolított TCE mennyisége RAMEB-oldatból 0,99 g/l szemben az adalék nélküli oldatban kapott 0,6 g/l értékkel. Az eltávolított TCE mennyisége tehát 65%-kal nagyobb a RAMEB jobb oldóképessége miatt. Figyelembe véve, hogy a RAMEB-oldat sztrippelés után visszaforgatható, az eljárás költséghatékony lehet.



7. ábra A sztrippelés felezési idejének változása különböző RAMEB-koncentrációk mellett. A felezési idő növekedése hosszabb tartózkodási időt követel, ennek ellenére nagyobb a TCE eltávolítás hatásfoka.

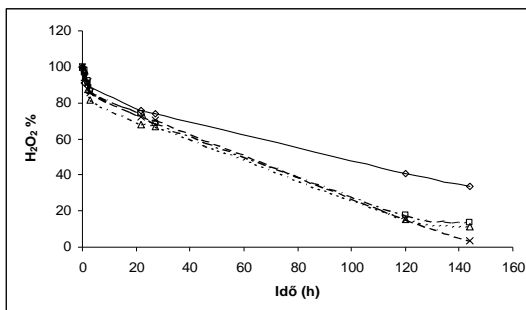
CD hatása a triklóretilén *in situ* oxidációjára

Szennyezett területről származó talajba (600 g) TCE-t injektáltunk (25 ml) és talajvizet (400 ml) rétegeztünk rá. Egymás mellett 4 reaktort állítottunk be. Mindegyikhez azonos mennyiségű hidrogén-peroxidot és kénsavat adtunk, a 2. reaktorban vasat, a 3.-ban RAMEB-et, a 4.-ben vas és RAMEB adalékot együtt alkalmaztunk. A RAMEB-koncentráció a 3. reaktorban 2-szeres volt a 4. reaktorhoz képest. Különbözőképpen változott a talajvíz pH-ja az egyes reaktorokban (8. ábra).



8. ábra A 4 reaktor pH-jának alakulása az idő függvényében adalék nélkül (◇), Fe (□), RAMEB (△) jelenlétében, valamint Fe és RAMEB együttes alkalmazásakor (X)

A H₂O₂ koncentrációt azért választottuk ilyen alacsony értékre (0,076 m/m%), mert Chen és mtsai (25) szerint ebben a koncentrációban már nem kell jelentős gázfejlődéssel számolni (500-1000 µg/l, azaz 0,05-0,1 m/m% az ajánlott koncentráció). Ennek ellenére tapasztaltunk gázfejlődést. A H₂O₂ fogyását a 9. ábra mutatja. Az adalékok külön-külön és együtt is katalitikus hatásúak voltak, de hatásuk nem különbözött egymástól.



9. ábra H₂O₂ fogyása a 4 reaktorban az idő függvényében a kiindulási H₂O₂ koncentrációhoz viszonyítva adalék nélkül (◇), Fe (□), RAMEB (△) jelenlétében, valamint Fe és RAMEB együttes alkalmazásakor (X)

A H₂O₂ fogyás felezési idő értékeit a reakcióban mért többi jellemzővel együtt az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat A H₂O₂ fogyásának felezési ideje, a vízben oldott TCE és Fe koncentrációja, a keletkezett klorid-ion koncentrációja és az ebből számított eloxidált TCE mennyisége valamint a hasznos konverzió az egyes reaktorokban

	1. Adalék nélkül	2. Fe ²⁺	3. RAMEB	4. Fe ²⁺ +RAMEB
Felezési idő (h)	96	60	56	62
Oldott TCE konc. (mg/l)	0,11	0,10	1,1	0,54
Oldott Fe(II) a reakció végén (mg/l)	-	0,02	-	3,73
Összes oldott Fe a reakció végén (mg/l)	-	0,04	-	4,18
Keletkezett Cl ⁻ (mg/l)	50,4	44,4	83,9	213,1
Számított oxidált TCE (mg)	31	27	52	132
H₂O₂ hasznos konverzió (%)	6,3	5,5	10,6	27,0

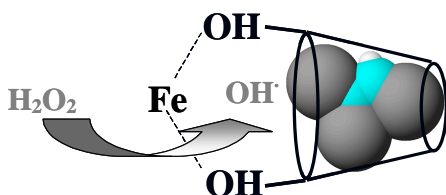
A RAMEB szolubilizáló képességét mutatja, hogy az oldott TCE koncentráció arányos az alkalmazott RAMEB-koncentrációval (a 3. reaktorban kb. 2-szer annyi, mint a negyedikben és kb. 10-szer annyi, mint a RAMEB nélküli 1. és 2. számú reaktorokban).

A RAMEB/Fe²⁺ és RAMEB/Fe³⁺ komplexek keletkezésére utal, hogy a kolorimetriával mért Fe²⁺- és Fe³⁺-tartalom a RAMEB-et is tartalmazó 4. reaktorban közel 2 nagyságrenddel nagyobb, mint a RAMEB nélküli 2. reaktorban (1. táblázat). A sárga színű Fe(OH)₃ csapadék mindkét reaktorban megjelent: a 4. reaktorban a beadagolt vas közel 90%-a, a 2. reaktorban 99,9%-a kiülepedett. Talán a nagyobb oldott vas-koncentráció az oka annak, hogy a 4. reaktorban 4-szer annyi klorid-ion keletkezett (a reakció végén mért klorid-koncentrációból kivonva a kindulást kaptuk az 1. táblázatban feltüntetett értékeket). A lebomlott TCE mennyiségét a keletkezett klorid-ion mennyiségéből számítottuk, majd figyelembe véve, hogy a beadott H₂O₂ 489 mg TCE oxidációjára lett volna elég, a hasznos konverziót is számítottuk (ez a hidrogén-peroxidnak az a része, ami a TCE oxidációjára használdott fel).

A TCE oxidáció sorrendje tehát nem arányos az oldott TCE-koncentrációval:



Terner komplex (10. ábra) képződésével magyarázzuk azt, hogy a vas és RAMEB együttes alkalmazása adta a legkedvezőbb eredményeket. Ez biztosít ugyanis megfelelő fizikai közelséget a keletkező hidroxil-gyökök és a TCE számára. Hasonló mechanizmust tételeztek fel Hanna és Chen [12, 13] más CDk katalitikus hatásának magyarázatára PCP és PCB Fenton oxidációjában.



10. ábra A RAMEB, mint molekuláris reaktor: zárványkomplexbe zárja a TCE molekulákat és koordinációs komplexet képez a vassal, így biztosítja a reaktánsok (hidroxil-gyök és TCE) fizikai közelségét.

Vékonyrétegekromatográfiával igazoltuk, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között a RAMEB oxidációja nem következett be.

4. Összefoglalás

Az előadásban összefoglaltuk a klórozott szénhidrogénekkal szennyezett területek remediációjára alkalmas technológiákat az irodalom alapján. A CDk alkalmazásával javítható számos technológia hatékonysága, ami elsősorban jó oldóképességük következménye.

Saját kísérleteinkben is kimutattuk az alkalmazott CDk oldékonyságfokozó hatását: 10%-os RAMEB oldatokban kb. 10-szeresre nőtt az oldott TCE koncentrációja a vízhez képest.

A sztrippelés hatékonyságát is javította a RAMEB, bár lassúbbá vált a folyamat, emiatt nagyobb gázáramlást vagy a szennyvíznek hosszabb tartózkodási időt kell biztosítani a sztrippelő berendezésben. Összességében RAMEB jelenlétében több TCE-t lehetett eltávolítani, mint anélkül.

Megállapítottuk, hogy a kémiai oxidáció során a RAMEB molekuláris reaktorként működik, elősegíti a TCE és a hidroxil-gyökök térbeli közelségét, ezzel javítja a hasznos konverziót. A legjobb hatást (több mint 4-szeres hasznos konverziót) a RAMEB és a vas együttes alkalmazásával értük el.

5. Köszönetnyilvánítás

Az NKFP-3-020/2005 számú MOKKA projekt támogatását köszönjük. Köszönettel tartozunk a WEPROT Kft-nek a szennyezett talaj és talajvíz mintákért, Varga Erzsébetnek a kapilláris elektroforézis mérésekért.

6. Irodalomjegyzék

- 1 A MOKKA projekt honlapja: www.mokkka.hu
- 2 OTKA T 014424, NATO Sfp-379720, NKFP-3/002/2001
- 3 Fenyvesi, E.; Molnar, M.; Leitgib, L.; Gruiz, K.; Cyclodextrin-enhanced soil remediation technologies. *Land Contamination and Reclamation, in press*
- 4 Fenyvesi, E.; Molnar, M.; Gruiz, K.; Muranyi, A.; Szaniszló, N.; Csabai, K.; Szejtli, J.: Effect of randomly methylated cyclodextrins on hydrocarbon contaminants in soils. *Wissenschaftliche Berichte - Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6943, Consoil 2003, 2296-2304*
- 5 Fenyvesi, E.; Gruiz, K.; Verstichel, S.; De Wilde, B.; Leitgib, L.; Csabai, K.; Szaniszló, N.: Biodegradation of cyclodextrins in soil. *Chemosphere, 60, 1001-1008, 2005*
- 6 Berselli, S.; Milone, G.; Canepa, P.; di Gioia, D.; Fava, F.: Effects of cyclodextrins, humic substances, and rhamnolipids on the washing of a historically contaminated soil and on the aerobic bioremediation of the resulting effluents. *Biotechn. Bioeng., 88, 111-120, 2004*
- 7 McCray, J. E.; Brusseau, M. L.: Enhanced in Situ Flushing of Multiple-Component Immiscible Organic Liquid Contamination at the Field Scale Using Cyclodextrin: Mass Removal Effectiveness. *Environ. Sci. Technol. 32, 1285-1293, 1998*
- 8 McCray, J. E.; Brusseau, M. L.: Cyclodextrin-Enhanced In Situ Flushing of Multiple-Component Immiscible Organic Liquid Contamination at the Field Scale: Analysis of Dissolution Behavior. *Environ. Sci. Technol. 33, 89-95, 1999*

- 9 Tick, G. R.; Lourenso, F.; Wood, A. L.; Brusseau, M. L.: Pilot-Scale Demonstration of Cyclodextrin as a Solubility- Enhancement Agent for Remediation of a Tetrachloroethene- Contaminated Aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5829-5834, 2003
- 10 Blanford W. J., Barackman, M., Boving, T. B., Klingel, E., and Brusseau, M.: Cyclodextrin-enhanced Vertical Flushing of a Trichloroethene Contaminated Aquifer. *Ground Water Monit. Remed.* pp. 58-66, 2000
- 11 Blanford, W., Boving, T., Wade, R.: Aquifer Monitoring Shows Complex-Sugar Flushing Increases Potential for Enhanced Biodegradation. *Technology News and Trends, EPA, Issue No. 25, July 2006*
- 12 Hanna, K.; Chiron, S.; Oturan, M. A.: Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Res.* **39**, 2763-2773, 2005
- 13 Zheng, W.; Tarr, M. A.: Evidence for the Existence of Ternary Complexes of Iron, Cyclodextrin, and Hydrophobic Guests in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, **108**(28), 10172-10176, 2004
- 14 Liang, C.J.; Huang, C.F.; Mohanty, N.; Lu, C.J.; Kurakalva, R.M. (2007) Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin-mediated iron-activated persulfate oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**(20), 6466-6479
- 15 Bizzigotti, G. O.; Reynolds, D. A.; Kueper, B. H.: Enhanced Solubilization and Destruction of Tetrachloroethylene by Hydroxypropyl-.beta.-cyclodextrin and Iron. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 472-478, 1997
- 16 Shirin, S.; Buncel, E.; vanLoon, G.W. (2004) Effect of cyclodextrins on iron-mediated dechlorination of trichloroethylene - a proposed new mechanism. *Can. J. Chem.*, **82**(12), 1674-1685
- 17 Hanna, K.; de Brauer, Ch.; Germain, P.; Chovelon, J. M.; Ferronato, C.: Degradation of pentachlorophenol in cyclodextrin extraction effluent using a photocatalytic process. *Sci. Total Environ.* **332**, 51-60, 2004
- 18 Fava, F.; Di Gioia, D.; Marchetti, L.; Fenyvesi, E.; Szejtli, J.: Randomly methylated beta-cyclodextrins (RAMEB) enhance the aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyl in aged-contaminated soils. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **44**, 417-421, 2003
- 19 Fava, F.; Di Gioia, D.; Marchetti, L.: Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil. *Biotechnol. Bioeng.* **58**, 345-355, 1998
- 20 Luo, W.; D'Angelo, E.M.; Coyne, M.S. (2007) Plant secondary metabolites, biphenyl, and hydroxypropyl-beta-cyclodextrin effects on aerobic polychlorinated biphenyl removal and microbial community structure in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, **39**(3), 735-743
- 21 White, J.C.; Peters, R.; Kelsey, J.W. (2007) Surfactants Differentially Impact p,p'-DDE Accumulation by Plant and Earthworm Species. *Environ. Sci. Techn.* **41**(8), 2922-2929
- 22 Reddy, K.R.; Ala, P.R. (2006) Electrokinetic remediation of contaminated dredged sediment. *J. ASTM Intern.* **3**, 1-14
- 23 Yuan, S.; Tian, M.; Lu, X. (2006) Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in clayed soils enhanced by Tween 80 and beta-cyclodextrin. *J. Hazard. Mater.* **137**(2), 1218-1225
- 24 Yuan, S.H.; Wan, J.Z.; Lu, X.H. (2007) Electrokinetic movement of multiple chlorobenzenes in contaminated soils in the presence of beta-cyclodextrin. *J. Environ. Sci.*, **19**(8), 968-976
- 25 Chen, G.; Hoag, G. E.; Chedda, P.; Nadim, F.; Woody, B. A.; Dobbs, G. M. (2001) The mechanism and applicability of *in situ* oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, **87**, 171-186