

CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK SZENNYEZETT TERÜLETEK KÖRNYEZETI KOCKÁZATÁNAK CSÖKKENTÉSÉRE

Fenyvesi Éva¹, Gruiz Katalin²

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

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék, 1111 Budapest Gellért tér 4.

fenyvesi.e@cyclolab.hu

1. Bevezetés

A szennyezett területek kockázaton alapuló **környezetmenedzsmentje** magába foglalja a **környezeti kockázat felmérését**, melyre ma már elsősorban nem fizikai-kémiai módszereket hanem az érintett ökoszisztéma közvetlen vizsgálatát (pl. faji diverzitások) vagy az ökoszisztémát, annak állapotát jól reprezentáló, jól reprodukálható környezettoxikológiai tesztek, például mikrokozmosz vagy laboratóriumi biotesztek használunk és **a környezeti kockázat csökkentését** (a szennyezett környezeti elem megtisztítását megfelelő remediálási technológiával vagy megfelelő monitoring mellett a használat korlátozását). Mind a kockázatfelmérési módszerek mind a kockázat csökkentésére irányuló remediálási technológiák területén számos újdonság születik évről évre, de ezek csak lassan - ha egyáltalán - kerülnek át a mindennapi gyakorlatba. A Jedlik Ányos pályázat keretében támogatást nyert "MOKKA" (MODern Környezeti Kockázatmenedzsment megAlapozása) projekt ezeknek a hazai és külföldi módszereknek és technológiáknak az összegyűjtését, adatbázisba rendezését vállalta [1]. A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem szakmai irányításával szakértői rendszert dolgoz ki a konzorciumunk, mely megkönnyíti a tájékozódást az innovatív módszerek és technológiák között, segíti az adott terület kockázatának felmérésére szolgáló módszerek illetve kockázatának csökkentésére alkalmas technológia vagy technológiaegyüttes kiválasztását.

Az egyik ígéretes, már több mint 10 éve folyó hazai fejlesztés **ciklodextrint** (CD-t) alkalmaz a bioremediációs technológiák intenzitásának javítására, ciklodextrines kezeléssel kombinált eljárásokat dolgoz ki a szerves szennyezőanyagokkal szennyezett talajok kockázatának csökkentésére. Az OTKA, majd NATO támogatással indult kutató-fejlesztő munka eredményeként a Széchenyi pályázat keretében találmányi bejelentéssel védett technológia alakult ki. Ebben az előadásban a ciklodextrines kezeléssel kombinált remediálási technológiák irodalmát tekintjük át és bemutatjuk a saját eredményeinket is.

A ciklodextrinek keményítőtől előállított ciklikus szénhidrátok, melyek legtöbbször molekulánként 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 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.

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 faktoriall jellemezhetők. A K_{ow} érték határozza meg, hogy mennyire jut át az adott szennyezőanyag a talajból a talajvízbe, és ezzel transzportját, szétterjedését is.

Az eddig vizsgált technológiai lehetőségeket elsősorban olyan ciklodextrinokkal próbálták ki, melyek maguk is jól oldódnak vízben. Ezek a random metilezett 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, melyet kis mennyiségben a Sigma Aldrich-től, nagyobb mennyiségben a CycloLabtól lehet beszerezni.

A GVOP-3.0-0257/2005 számú pályázatban végzett kutatásaink egyértelműen bizonyították, hogy a ciklodextrines komplexképzés következtében megnő a bezárt szerves szennyezőanyag vizes oldékonysága, csökken a K_{ow} . Az oktanol és a vizes CD oldatok közötti megoszlási hányadost K_{oCD} -mek neveztük el. Ez az érték a CD minőségétől és koncentrációjától függ. A $\log K_{oCD}$ 10%-os RAMEB oldat alkalmazásával akár 40%-kal is kisebb lehet, mint a $\log K_{ow}$. Néhány tipikus szerves talajszennyező anyagra mért K_{ow} és K_{oCD} értéket felsorolunk példaként az 1. táblázatban.

1. táblázat Néhány tipikus szerves szennyező anyag $\log K_{ow}$ értéke vízben, és $\log K_{oCD}$ értéke 10%-os HPBCD és RAMEB oldatokban [2]

	Log K_{ow}	Log K_{oCD}	
	Vízben	10% HPBCD oldatban	10% RAMEB oldatban
p-klóránilin	1,82±0,00	1,22±0,00	1,13±0,01
p-klórfenol	2,39±0,00	1,61±0,01	1,45±0,00
toluol	2,92±0,09	2,20±0,04	2,12±0,09
1,2-diklórbenzol	3,45±0,09	2,47±0,01	2,35±0,02
1-metil-naftalin	3,79±0,10	2,58±0,01	2,34±0,00
tetraklórbenzol	3,96±0,35	2,95±0,08	2,72±0,09
fenantrén	4,67±0,14	3,02±0,01	2,47±0,01

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

A ciklodextrines komplexképzés további hatásai, melyek befolyásolhatják alkalmazhatóságukat a környezeti kockázat csökkentésére szolgáló technológiákban [3]:

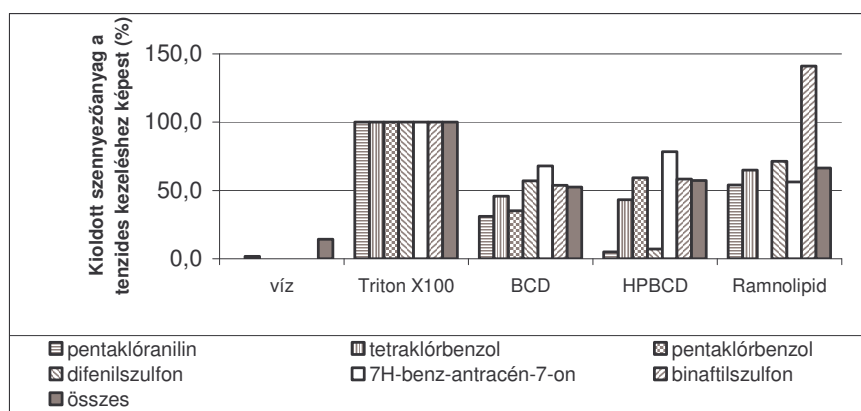
- Illékonyságcsökkentés (a légtisztításra szolgáló biofilterek hatékonyságát növeli ezáltal),
- Védelem fényhatással, kémiai és mikrobiológiai behatással szemben (a fotokatalitikus és kémiai kezelések, esetleg a biodegradáció hatásfoka is csökkenhet emiatt a stabilizáló hatás miatt),
- Hidrolitikus vagy más folyamatok katalízise, ha olyan térállásban rögzül a bezárt molekula, amely kedvező az adott reakció szempontjából (fizikai-kémiai kezelések, biodegradáció hatásfoka növekedhet emiatt),
- Toxicitáscsökkentés (a zárványkomplexebe csomagolt toxikus anyagok nem érintkeznek közvetlenül a mikrobákkal, a növényekkel vagy más organizmusokkal, így ezek életfeltételei javulnak a szennyezett környezeti elemekben, ez a biológiai eljárások hatásfokát növeli).

2. Ciklodextrines kezeléssel kombinált technológiák

2.1. Ciklodextrines talajmosásra épülő eljárások

Szerves szennyezőanyaggal szennyezett talaj mosása ciklodextrinnel

Fava kutatócsoportja összehasonlító laboratóriumi kísérletben egy ipari területről származó régóta klórozott szénhidrogénnel szennyezett talaj mosására használt 1% tenzidet (Triton X100), ciklodextrint (BCD-t és HPBCD-t), biotenzidet (Ramnolipidet) tartalmazó vizes oldatokat a talajt 15%-ban keverve a mosóoldatokhoz [4]. A szintetikus tenzid oldata volt a leghatékonyabb, ezt követi a biotenzid és csak ezután következnek a ciklodextrinek (1. ábra).



1. ábra Az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatok hatékonysága a tenzid (Triton X-100) oldathoz képest egyes kiválasztott komponensekre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területről származó talaj esetén (ref. 4 adatai alapján)

Keverék-szennyeződés esetén a komponensek vetélkednek a CD gyűrűért, ezért az adott komponensre nézve kisebb az extrakció hatásfoka [5]. Például, naftalint és fenantrént külön-külön vagy keverékben tartalmazó talajokat extrahálva a keverék esetében kisebb hatásfokkal oldódnak ki az egyes komponensek. A hatékonyság sorrendjét az egyes komponensekre nézve elsősorban az oldékonyság és nem a komplexképzési hajlamot jellemző asszociációs állandó határozza meg. A hatékonyság függ a talaj szerves anyagtartalmától: a nagyobb szerves anyagtartalom több poliaromás vegyületet és több CD-t is köt meg.

Szabad fázisú szerves szennyezőanyag eltávolítása

Boving és Brusseau homokos talaj (98% homok frakció, szerves C-tartalom 0,29%) alatti nem elegyedő szabad szerves fázis (NAPL non-aqueous phase liquid) és adszorbeálódott szennyezőanyag mosására használtak különféle adalékokat: szintetikus tenzidet (nátrium dodecil szulfátot, SDS), hidroxipropil- és metil- β -ciklodextrint (HPBCD és MeBCD) valamint huminsavakat 5 %-os koncentrációban, továbbá 50%-os etanolt [6]. A talajt oszlopokba töltve alulról felfelé áramoltatták a mosófolyadékot, és az elfolyó mosólében mérték a modell szennyezőanyagként használt triklóretilént. Azonos térfogatokat összehasonlítva a következő hatékonysági sorrend adódott:

50% etanol > 5% SDS > 5% humin savak > 5% MeBCD > 5% HPBCD > víz.

A koszolvens és szintetikus tenzid toxikusak a talaj mikrobák számára, a CD alkalmazásának viszont nagy előnye, hogy kevésbé toxikus, sőt csökkenti a talajban levő toxikus szerves anyagok toxicitását [7]. Bár a MeBCD, mivel kevésbé poláris és felületaktív sokkal hatékonyabb oldószer a HPBCD-nél, de éppen felületaktív tulajdonsága miatt a szintetikus tenzidekhez hasonlóan részben emulgeálja is a szerves fázist, ami a technológiai szempontból nem előnyös [8]. Ezért választották a szabadföldi kísérlethez a HPBCD-t.

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 jelentősen (100-25000-szeresre) növelte a szennyezőanyagok (szénhidrogének, klórozott szénhidrogének) oldékonyságát, és ezzel a talajmosás hatékonyságát. A kezelési idő lényegesen lerövidül emiatt. Egy veszélyes hulladék lerakó helyen végzett szabadföldi kísérletben [9, 10] 10 napig 4,5 l/min sebességgel szivattyúzták a 10%-os HPBCD oldatot (összesen 65 m³-t) a 4 bevezető kútba, és a 3 extrakciós kútból kinyert talajvízben mérték az oldott szennyezőanyagok mennyiségét. A bevezetett HPBCD 100,4 \pm 5%-át visszanyerték.

Egy másik kísérletben egy amerikai légibázis területén (Dover Air Force base, Delaware) [11] a tetraklóretilén (PCE) koncentráció 20-szoros volt a kiszivattyúzott HPBCD oldatban a vizes mosóoldathoz képest. Hét pórusterfogatnyi 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) [12]. A HPBCD oldatos mosással 30 l szabad fázisnak megfelelő mennyiségű szennyezőanyagot (főleg triklóretilént, TCE) távolítottak el. Az oldott TCE-t sztrippeléssel üzték ki a mosófolyadékból, melyet aztán visszavezettek a talajba.

Összehasonlítva azt a technológiát, amikor külön bevezető és extrakciós kutakat alkalmaznak, tehát a mosófolyadék lassan keresztül áramlik a megtisztítandó területen (line drive) azzal a technológiával, melyben a bevezető és extrakciós kút azonos (push pull), azaz a mosófolyadékot bevezetése után ugyanabból a kútból szivattyúzzák vissza, a CD-s mosás esetén az utóbbi volt a hatékonyabb [13]. A CD visszanyerés is jobb volt ebben az esetben.

A CDEF technológia beruházási költsége 150%-kal több, mint az egyszerű vizes talajmosásé, de csak 33%-a a tenziddel javított remediációs technológiának ("surfactant enhanced aquifer remediation, SEAR") [14]. A működtetés és fenntartás költségei viszont valamivel kisebbek, mint a vizes mosásé (85%). Figyelembe véve a CDEF és SEAR technológiával elérhető időnyereséget, a három technológia költségei összemérhetők, a CDEF technológia további előnye, hogy a CD környezetbarát, maga is lebomlik a talajban, lebomlása során táplálja a mikrobákat és ezzel a mikrobiális lebontás számára is kedvező feltételeket teremt.

Szerves és szervesetlen szennyeződés együttes kezelése ciklodextrin-oldatos talajmosással

A szennyeződések gyakran nem tisztán szerves vagy szervesetlen szennyezőanyagokból állnak. Gyakran fordul elő szénhidrogén vagy klórozott szénhidrogén szennyeződés nehézfémekkel együtt. Például, a fatelepeken pentaklórfenollal, tetraklórfenollal, rézzel, krómmal és arzénnal egyaránt szennyezett a talaj.

A ciklodextrinek közül csak a negatív töltésű karboximetil-BCD (CMBCD) képes a toxikus fémeket és az arzént is kivonni a talajból [15]. A vízhez és a nem ionos CD származékok vizes oldataikhoz képest az arzén kivonás megduplázódik, a vas és réz kivonása pedig megtízszereződik CMBCD oldat alkalmazásával. Ugyanakkor ez az ionos származék is képez oldható komplexet a tetraklórfenollal, képes azt kivonni a talajból, így egyidejűleg képes kioldani mind a szerves mind a szervesetlen szennyezőanyagokat.

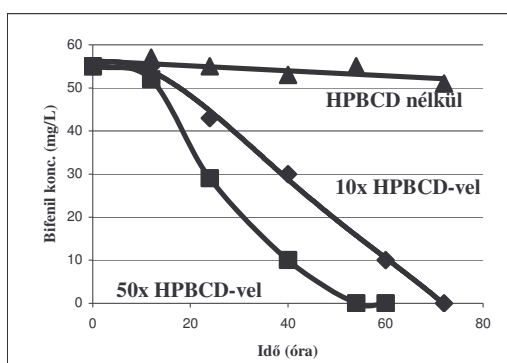
Kadmiummal és fenantrénnel mesterségesen szennyezett talajok esetében mindkét típusú modell szennyezőanyag együttes eltávolítását CMBCD 1%-os vizes oldatával végezték [16, 17].

2.3.2. A talajmosás során keletkezett CD-tartalmú szennyvíz ártalmatlanítási lehetőségei

A talajmosás során kinyert CD-tartalmú szennyvíz kezelésére számos lehetőséget adódik. Ezek többségét még csak laboratóriumi kísérletekben próbálták ki, szabadföldi demonstrációs kísérletben a klórozott szénhidrogénnel (főleg tetraklóretilénnel) szennyezett két-fázisú talaj mosása során keletkezett HPBCD-tartalmú szennyvizet sztrippeléssel kezelték. Ennek hatékonyságát nem befolyásolta a HPBCD jelenléte (11% HPBCD volt a kiszívott mosóoldatban amikor 20%-os oldatot vezettek be a szennyezett talajrétegbe, [13]). Vannak olyan technológiai lehetőségek, ahol a CD jelenléte a kezelendő szennyvízben kedvező, pl. a biológiai átalakulások intenzívebbé válnak a hozzáférhetőség javulása és a toxicitás csökkenése miatt. Katalitikus hatású lehet, ha a CD egyszerre komplexálja a kémiai reagenst és az átalakítandó szennyezőanyagot. Egyes fizikai-kémiai kezelések hatásfokát viszont stabilizáló hatása miatt ronthatja a CD jelenléte. Általában ezekben az esetekben is a CD-es technológia az előnyösebb. mert a szolubilizáló hatás miatt megnövekedett koncentrációk kompenzálják a stabilizáló hatás miatt lecsökkent átalakulást. Az alábbiakban ezeket a technológiai lehetőségeket tekintjük át.

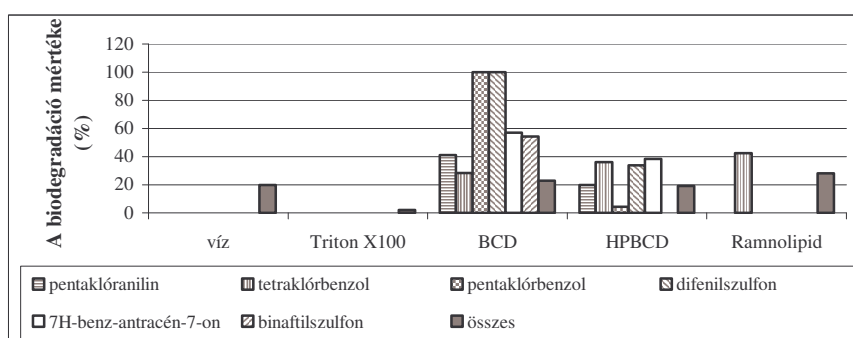
A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz biológiai kezelése

Japán kutatók dolgoztak ki olyan talajtisztítási eljárást, melynek első lépéseként CD oldattal szuszpendálják a talajt, ezt a sűrű szuszpenziót gyűrőgéppel intenzíven keverik, majd elválasztják a szennyezőanyag/CD (a közölt példában bifenil/HPBCD) komplexet tartalmazó vizes talajkivonatot, és ezt biológiai szennyvízkezelésnek vetik alá. A HPBCD nemcsak a kivonás hatékonyságát növeli kb. 3-szorosára a CD nélküli kivonathoz képest, hanem a biológiai lebontást is felgyorsítja (2. ábra) [18].



2. ábra A talajból kimosott bifenil biodegradációja eleven iszappal aerob körülmények között vizes talajmosást és HPBCD oldatos (HPBCD/bifenil mólarány 10-szeres és 50-szeres) talajmosást követően.

Ipari területről származó régóta klórozott szénhidrogénekkal szennyezett talaj mosása során keletkezett 1% tenzidet (Triton X100), ciklodextrint (BCD-t és HPBCD-t) vagy biotenzidet (Ramnolipidet) tartalmazó vizes oldatokat biodegradációnak vetették alá [4]: 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 és dimetilszulfon 100%-ban bomlik BCD oldatban. Teljes lebomlást a többi adalék esetén nem észleltek. A hidrofil HPBCD jelenlétében ugyanezen komponensek kisebb mértékben bomlottak.



3. ábra Az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatok hatása a biodegradációra egyes kiválasztott komponensekre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területről származó talaj esetén (ref 4 adatai alapján)

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz aktív szén adszorpciója

Gyakran alkalmazott eljárás. Hátránya, hogy nem szelektív, megköti a CD-t is. Azután az aktív szenet is ártalmatlanítani kell (regenerálni, vagy elégetni).

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 hasznosítható. Az amerikai talajmosási kísérletek során ezt az eljárást alkalmazták, a HPBCD oldatot visszaforgatták, és ezáltal vált gazdaságossá az eljárás [12].

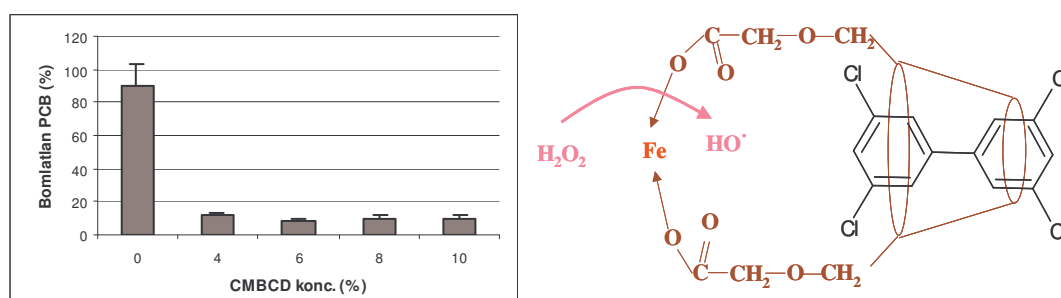
A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz elektrokémiai kezelése Fenton oxidációval

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), továbbá a CD jelenléte gyorsítja a PCP degradációját is (0,7% HPBCD oldattal 3-szoros a bomlási sebesség a talajextraktumban), ugyanakkor a CD is reagál a hidroxil-gyökökkel, ugyanúgy lebomlik az elektrolízis során [19]. A reakció valószínűleg CD/szerves szennyezőanyag/Fe terner komplexképzéssel valósul meg.

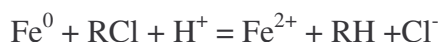
Hasonló mechanizmust sikerült igazolni PAH és PCB vegyületek degradációja esetén CMBCD jelenlétében (4. ábra) [20]. CD nélkül a humin savak gátolják a reakciót, CD jelenlétében ez a gátló hatás nem jut érvényre.



4. ábra A PCB bomlás mértéke a karboximetil-BCD-koncentráció függvényében egyszeri vas és hidrogén-peroxid adagolás után és a katalízis feltételezett mechanizmusa [20]

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz kezelése reduktív degradációval

Elemi vasat használ az az eljárás, amely a klórozott szénhidrogéneket reduktív degradációnak veti alá 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 [21]. A vizes HPBCD oldattal a talajból nagyobb mennyiségű tetraklóretilén oldható ki, így az eljárással több szennyezőanyag deklórozása ment végbe, mint ha HPBCD alkalmazása nélkül kezelték a talajvizet.

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz fotokatalitikus bontása

Egyelőre csak laboratóriumi eredményeket közöltek spanyol kutatók a pentaklórfenol (PCP) extrakciót követő fotokatalitikus bontásáról [22]. 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 válik.

2.3.3. Fitoremediáció

A fitoremediáció során növényeket alkalmazunk a szennyezett talaj környezeti kockázatának csökkentésére. Fitoextrakció esetén olyan növényeket választunk, melyek képesek gyökerekkel felszívni, majd hajtásaikban, magjukban felhalmozni a szennyezőanyagokat (toxikus fémeket, PAH-vegyületeket, PCB-t). Az ily módon szennyezetté váló növényi részeket eltávolítják a talajról. Azt, hogy a növény mennyit akumulál az adott szennyezőanyagból genetikai sajátosságain kívül a koncentrációk, elsősorban a mobilis, növény által felvehető formában jelenlevő szennyezőanyag-koncentrációk határozzák meg. Szerves szennyező anyagok esetén a CD-es komplexképzés javíthatja a hozzáférhetőséget.

Mesterségesen szennyezett talajjal végzett *ex situ* fitoremediációs kísérlet szója növényekkel igazolta, hogy BCD és/vagy mikhorizák jelenléte elősegíti PAH vegyületek felvételét és transzlokációját a növényekbe [23], hiszen a learatott szójababban megnőtt a PAH-koncentráció. A PAH-vegyületeket is tartalmazó, dízelolajjal szennyezett talajhoz adott mikhorizaközösség nem javítja a PAH-vegyületek degradációját, talán az adott talajban idegen mikrobák adaptációja miatt van egy késleltetés. BCD adagolás hatására felgyorsul a PAH-vegyületek fogyása mutatva, hogy a biológiai hozzáférhetőség a limitáló tényező. A

BCD adagolás egy további előnyére is fény derült, gátolja a PAH-vegyületek szétterjedését a talajban. A BCD nélküli talajban az esőzés hatására az alsó rétegekbe vándorolt a PAH-vegyületek egy része. Ez a BCD-vel kezelt talajban jelentősen kisebb mértékű volt.

2.3.4. Elektrokinetikus remediáció

Az elektrokinetikus remediáció viszonylag új *in situ* technológia, amellyel oldódó fémek és szerves anyagok távolíthatók el a talajból. A szerves szennyezőanyagok esetén a pH kontrollálásával és kelátképzők alkalmazásával biztosítják a szükséges oldékonyságot, egyébként a fémek hidroxid-csapadékok formájában kiválhatnak. A rosszul oldódó szerves szennyezőanyagok esetén pedig a ciklodextrines komplexképzés segíthet oldatba vinni a rosszul oldódó anyagokat. A CD előnye a tenzidekhez képest, hogy kevésbé adszorbeálódik a talajon. Ni és fenantrén egyidejű kivonására alkalmasnak bizonyult a technológia [24].

2.3.5. Ciklodextrinnel gyorsított biodegradáció

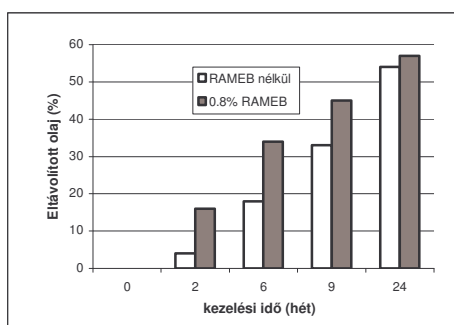
A BCD is segíti a biodegradációt annak ellenére, hogy a keletkező komplexek kis oldékonyságúak, a ciklodextrin-koncentráció növelésével csapadék formájában kiválnak. Szénhidrogénnel szennyezett talajból extrahált sejt kultúrával modell alifás és aromás szénhidrogének esetén a degradáció sebessége nagyobb volt BCD jelenlétében, mint anélkül, és nőtt a BCD-koncentráció növelésével [25]. A BCD kedvező hatással volt a biomassza növekedésére egyrészt, mert javítja a szénhidrogének, különösen az aromások (naftalin, antracén) biológiai hozzáférhetőségét, másrészt mert maga is gyorsan degradálódik, így szénforrás a mikrobák számára. Bebizonyosodott, hogy BCD jelenlétében gyorsabb a biodegradáció talajokban is [26]. Ez a hatás homokos talaj > löszös talaj > agyagos talaj sorrendben egyre kevésbé jut érvényre. Ugyanakkor a BCD adagolása nem fenyeget azzal, hogy a talajvízbe jut a szennyeződés, a talajon adszorbeálódott szénhidrogén-mennyisége alig csökkent, ha 1% BCD-tartalmú vizes oldattal mosták a talajt.

Egy autópálya melletti szénhidrogénnel szennyezett területen (TPH 310-660) végzett *in situ* biodegradációs kísérletben is igazolódott a BCD-t alkalmazó technológia hatásossága [27]. Négyzetméterenként 1 g BCD-t adagoltak, N- és P-műtrágyával valamint a területről származó adaptálódott mikroflóra felszaporított tenyészetével együtt, miután a talajt 40 cm mélyen felszántották, majd magára hagyták. Három hónap után a szénhidrogén gyakorlatilag elbomlott (TPH < 5 – 23).

Saját technológiafejlesztéseink során a sokkal jobb oldóképességű véletlenszerűen metilezett RAMEB-et használtuk szénhidrogénnel szennyezett talajok remediálására. A RAMEB a BCD-nél és HPBCD-nél kevésbé hidrofil, emiatt nagyobb stabilitású komplexeket képez a tipikus talajszennyező szénhidrogénnel [28], és oldékonyságfokozó hatása is nagyobb [29]. Megváltoztatja a talaj pórusszerkezetét, ezzel is elősegítve a talajmikrobák működését [30]. Laboratóriumi kísérletekben RAMEB jelenlétében nőtt a különböző szénhidrogén szennyező anyagok (dízel olaj, PAH-vegyületek, transzformátorolaj, PCB) biodegradációjának határfoka és csökkent a szennyezett talajok toxicitása [31]. A RAMEB biológiai hozzáférhetőséget javító hatása inkább a kezelések kezdetén volt észrevehető, RAMEB jelenlétében előbb beindult a biodegradáció mind a dízelolajjal, mind a transzformátorolajjal szennyezett talajokban a RAMEB-koncentrációtól függő mértékben [32]. A laboratóriumi kísérletekben az agyagos talajban 0,7%, homokos és humuszos talajban 0,5% RAMEB koncentráció adott optimális hatást. Még a nehezen biodegradálható pakura esetén is 0,7% RAMEB alkalmazásakor megnőtt a specifikus lebontó mikrobák száma és 40%-kal csökkent a pakura koncentráció egy régtóta szennyezett 100.000 ppm pakura-tartalmú talajmintában 4 hetes kezelés után. RAMEB nélkül a csökkenés <10% volt.

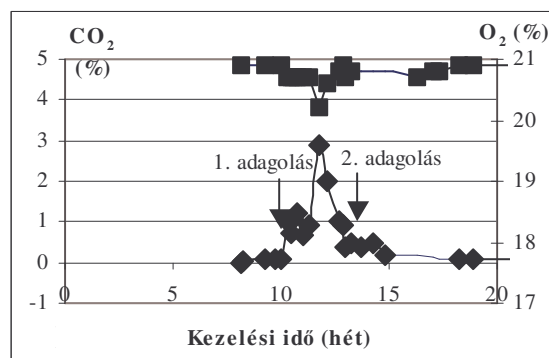
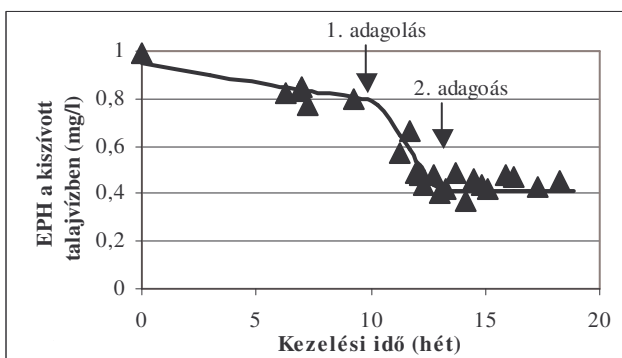
PCB-vel régóta szennyezett talaj esetén laboratóriumi kísérletben az optimális RAMEB koncentráció 1-3%, melynél szignifikánsan javult a biodegradáció, nőtt a PCB-bontó biomassa mennyisége esősorban iszapfázisú kezelés során [33]. Hatásos volt a gamma-CD és HPBCD is [34].

Transzformátorolajjal szennyezett talaj remediálására mind *ex situ* mind *in situ* szabadföldi kísérletet végeztünk [35]. A kezelések hatását a Talaj Tesztelő Triádnak (3T, [36]) nevezett, fizikai-kémiai, biológiai és ökotoxikológiai tesztekkel is magába foglaló technológia-monitoringgal követtük. Az *ex situ* kísérletben 0,8% RAMEB-et adtunk a talajhoz. A RAMEB hatása a kezelés elején volt számottevő: a biológiai hozzáférhetőség javulása miatt lecsökkent az a kezdeti késleltetési fázis, ami alatt a mikrobák alkalmazkodtak a kezelés körülményeihez (5. ábra).



5. ábra Az *ex situ* bioremediációs kezelés (nedvesség-tartalom, N-, P-utánpótlás, levegőztetés) következtében csökkent olajtartalom transzformátorolajjal szennyezett talajban RAMEB jelenlétében és anélkül

Az *in situ* demonstrációs kísérletben kombinált technológiát alkalmaztunk [35]: a bioventillációs kezelés során (állandó levegőztetés, a talajvíz folyamatos elszívása és visszavezetése aktív szén tisztítás után, N- és P-pótlás) elárasztottuk RAMEB oldattal a kezelendő területet a bevezető kutak felőli oldalról (Budapest Népligeti Transzformátorállomás), majd pár nap múlva megkezdtük a talajvíz elszívását a másik oldalon létesített szívó kutakból [35]. Ezzel a folyamatos depresszióval megakadályoztuk, hogy a RAMEB oldatba beoldódott szennyezőanyag tovább terjedjen a talajvízzel. A pár nap várakozás elég volt arra, hogy a RAMEB egy része adszorbeálódjon a talaj szemcsék felületén és ott egy időben elhúzódó pozitív hatást fejtsen ki a biodegradáció sebességére, ami a talajvíz extrahálható szénhidrogén- (EPH)-tartalmának rohamos csökkenésében nyilvánult meg (6A ábra). A RAMEB-adagolásokat követően ugrásszerűen nőtt a kiszívott levegő CO₂-tartalma, ami a felélénkült mikrobiológiai élet jele (6B ábra). A kezelés végére a talaj olajtartalma és toxicitása is lecsökkent: az előbbi 25000 ppm-ről <300 ppm-re, a toxicitás pedig növényi (*Sinapis alba*), állati (*Folsomia candida*) és mikrobiális (*Vibrio fisheri*) tesztorganizmusokat alkalmazva is a toxikus szintről a nem toxikus szintre csökkent.



A talajvíz extrahálható szénhidrogén- (EPH)-tartalmának változása (A) és a kiszívott talajlevegő CO₂- és O₂-tartalma (B) transzformátorolajjal szennyezett talaj *in situ* bioventillációs kezelése során kétszeri RAMEB-adagolást alkalmazva

Hasonló kombinált technológiát alkalmaztunk Kaba Kutricamajorban, egy volt mezőgazdasági töltőállomás dízelolajjal szennyezett területén, de itt a transzformátorállomásnál alkalmazott angol nevén „drive through” talajmosással szemben (ahol a bevető kút és a szívó kutak a kezelendő terület két oldalán helyezkednek el) a „push pull” technikát alkalmaztuk (ahol ugyanaz a kút szolgál felváltva bevezető és szívó kútként). Az alkalmazott technológia elemei tehát: a.) a spontán megindult biológiai szennyezőanyag-bontás intenzifikálása *in situ* bioventillációval, tápanyagpótlással és ciklodextrinnel, mint biológiai hozzáférhetőséget javító adalékkal, b.) *ex situ* fizikai-kémiai talajvízkezelés, c.) a háromfázisú talaj időszakos elárasztása RAMEB-es mosóvízzel.

A technológia hatékonynak bizonyult a terület kockázatának csökkentésére. A talaj és a talajvíz szennyezőanyag-tartalma jelentősen csökkent, a kétéves kezelés során elérte az általunk kitűzött célértéket és a rendeletek követelményeit. Az induló 30.000 mg/kg extrahálható, gázkromatografálható szénhidrogén-tartalom (EPH) 5000 mg/kg körüli értékre vagy ez alá csökkent a talajban. A talajvíz kezdetben 1000 mg/l feletti szénhidrogén-tartalma pedig tartósan lecsökkent 200 mg/l alatti értékre a második év végére. A beavatkozások (levegőztetés, tápanyag és ciklodextrin-adagolás) kedvező hatásait a technológiamonitring segítségével egyértelműen kimutattuk, ami igazolta a monitoringra kifejlesztett módszeregyüttes alkalmazhatóságát is. Például, a ciklodextrin-adagolás hatására jelentősen (10-40-szeresére) nőtt a talajvízben oldott szénhidrogén-koncentráció és ezzel együtt az olajbontó sejtek koncentrációja (2-10-szeres). Az eljárás újdonsága az, hogy az *in situ* talajmosást és a bioremediációt kombinálja, és mindkét technológiai lépés hatékonyságának növeléséhez ugyanazt az adalékot (ciklodextrint) alkalmazza, miközben a talajvízszintet injektálással és talajvízszint-süllyesztéssel szabályozza.

3. A ciklodextrin sorsa a talajban

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. A ciklodextrin-származékok bomlása annál lassúbb, minél több és minél kevésbé hidrofil szubsztituenszt tartalmaznak. Eredményeink szerint a szennyezett talajok kockázatának csökkentésére eddig kipróbált adalékok közül még a legkevésbé bontható RAMEB is lassan elbomlik a talajban, felezési ideje kb. 1 év [37].

4. Összefoglalás

A szennyezett talajok környezeti kockázatának csökkentésére alkalmas ciklodextrines kezeléssel kombinált technológiák nagyobbik része még nem jutott túl a laboratóriumi kipróbáláson. Számos szabadföldi kísérletben igazolták amerikai szerzők az *in situ* HPBCD-s talajmosás és azt követő *ex situ* sztrippeléses talajvízkezelés hatásosságát és gazdaságosságát. Két demonstrációs kísérletre került eddig sor az általunk kidolgozott *in situ* RAMEB-bel segített talajmosást és biodegradációt *ex situ* aktív szenes megkötéssel kombinált eljárás hatékonyságának bizonyítására. Egy szabadföldi kísérletet publikáltak BCD-nel gyorsított biodegradáció és egy másikat BCD-nel hatékonyabbá tett firoremediáció demonstrálására.

Ezek, a már szabadföldi kísérletben bizonyítottan működő technológiák megfelelő verifikálás után bekerülnek a MOKKA adatbázisba, és részét képezik az ott felhalmozott innovatív technológiaválasztéknak, mely terveink szerint segíti a szennyezett területek tulajdonosait, kivitelezőket, jogalkotókat, hatósági embereket a megfelelő technológia kiválasztásában.

Köszönettel tartozunk a Nemzeti Kutatás-fejlesztési Program (NKFP-3/020/2005) és a Gazdasági Versenyképesség Operatív Programja (GVOP-3.0-0257/2005) támogatásáért.

Irodalomjegyzék

- 1 A project honlapja: www.mokka.agt.bme.hu
- 2 Oktanol-víz megoszlási hányados meghatározása. A ciklodextrin hatása a megoszlásra. GVOP-3.1.1 - 2004 - 05 - 0257 /3.0 számú kutatási pályázat. Tanulmány a 4. részjelentéshez (2006)
- 3 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*
- 4 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
- 5 Badr, T.; Hanna, K.; de Brauer, C.: Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils. *J. Hazardous Materials*, 112, 215-223, 2004
- 6 Boving, T. B.; Brusseau, M. L.: Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents. *J. Contam. Hydrol.*, 42, 51-67, 2000
- 7 Gruiz, K.; Fenyvesi, E.; Kriston, E.; Molnar, M.; Horvath, B.: Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 25, 233-236, 1996
- 8 Boving, T. B.; Wang, X.; Brusseau, M. L.: Cyclodextrin-Enhanced Solubilization and Removal of Residual-Phase Chlorinated Solvents from Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 33, 764-770, 1999
- 9 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
- 10 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
- 11 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
- 12 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
- 13 Boving, T. B.; Mccray, J. E.; Blanford, W.: Comparison of two cyclodextrin remediation approaches: line-drive versus push-pull. *Seattle Annual Meeting of The Geological Society of America*, November 2-5, 2003 Paper No. 142-3, Abstracts with Programs 35, p.371, 2003
- 14 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
- 15 Chatain, V.; Hanna, K.; de Brauer, C.; Bayard, R.; Germain, P.: Enhanced solubilization of arsenic and 2,3,4,6-tetrachlorophenol from soils by a cyclodextrin derivative. *Chemosphere*, 57, 197-206, 2004
- 16 Brusseau, M. L.; Wang, X.; Wang, W.-Z.: Simultaneous Elution of Heavy Metals and Organic Compounds from Soil by Cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1087-1092, 1997
- 17 Wang, X.; Brusseau, M. L.: Simultaneous Complexation of Organic Compounds and Heavy Metals by a Modified Cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2632-5, 1995
- 18 Yoshii, H.; Furuta, T.; Shimizu, J.; Kugimoto, Y.; Nakayasu, S.; Arai, T.; Linko, P. Innovative approach for removal and biodegradation of contaminated compounds in soil by cyclodextrins. *Biol. J. Armenia*, Volume LIII; Special Issue: Cyclodextrins, pp 226-236, 2001

- 19 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
- 20 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
- 21 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
- 22 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
- 23 Bardi L., Martini C., Opsi F., Bertolone E., Belviso S., Masoero G., Marzona M., Ajmone Marsan F.: Cyclodextrin-enhanced *in situ* bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake. *J. Incl. Phenom. Közlés alatt*
- 24 Maturi, K., Reddy, K.R.: Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 63, 1022-1031, 2006
- 25 Steffan, S.; Tantucci, P.; Bardi, L.; Marzona, M.: Effects of cyclodextrins on dodecane biodegradation. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 44, 407-411, 2003
- 26 Steffan, S.; Bardi, L.; Marzona, M.: Biodegradation of hydrocarbon in polluted soils using beta-cyclodextrin as a coadjuvant. *Biol. J. Armenia, Volume LIII; Special Issue: Cyclodextrins*, pp 218-225, 2001
- 27 Bardi, L.; Ricci, R.; Marzona, M.: In situ bioremediation of a hydrocarbon polluted site with cyclodextrin as a coadjuvant to increase bioavailability. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 3, 15-23, 2003
- 28 Szaniszló, N.; Fenyvesi, E.; Balla, J.: Structure-stability study of cyclodextrin complexes with selected volatile hydrocarbon contaminants of soils. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 53, 241-248, 2005
- 29 Balogh, K.; Szaniszló, N.; Otta, K.; Fenyvesi, E.: Can CDs Really Improve the Selectivity of Extraction of BTEX Compounds? *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., Közlés alatt*
- 30 Jozefaciuk, G.; Muranyi, A.; Fenyvesi, E.: Effect of Randomly Methylated beta-Cyclodextrin on Physical Properties of Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3012-3017, 2003
- 31 Gruiz, K.; Fenyvesi, E.; Kriston, E.; Molnar, M.; Horvath, B.: Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 25, 233-236, 1996
- 32 Molnar, M.; Fenyvesi, E.; Gruiz, K.; Leitgib, L.; Balogh, G.; Muranyi, A.; Szejtli, J.: Effects of RAMEB on bioremediation of different soils contaminated with hydrocarbons. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 44, 447-452, 2003
- 33 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
- 34 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
- 35 Molnar, M.; Leitgib, L.; Gruiz, K.; Fenyvesi, E.; Szaniszló, N.; Szejtli, J.; Fava, F.: Enhanced biodegradation of transformer oil in soils with cyclodextrin - from the laboratory to the field. *Biodegradation*, 16, 159-168, 2005
- 36 Integrált módszeregyüttes talajremediációs technológiák követésére, pályázati zárójelentés (BIO-00066/2000)
- 37 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