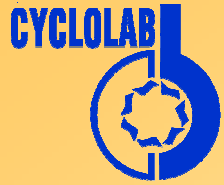




Ciklodextrinek

a környezetvédelemben



A ciklodextrinek környezetvédelmi alkalmazásai

a légszennyezés csökkentése

oldószergőzök megkötése

jódgőz megkötése

cigaretta füstszűrés

víztisztítás

PAH, PCB, fenolok, tenzidek megkötése

az eleven iszap védelme, iszap szárítása

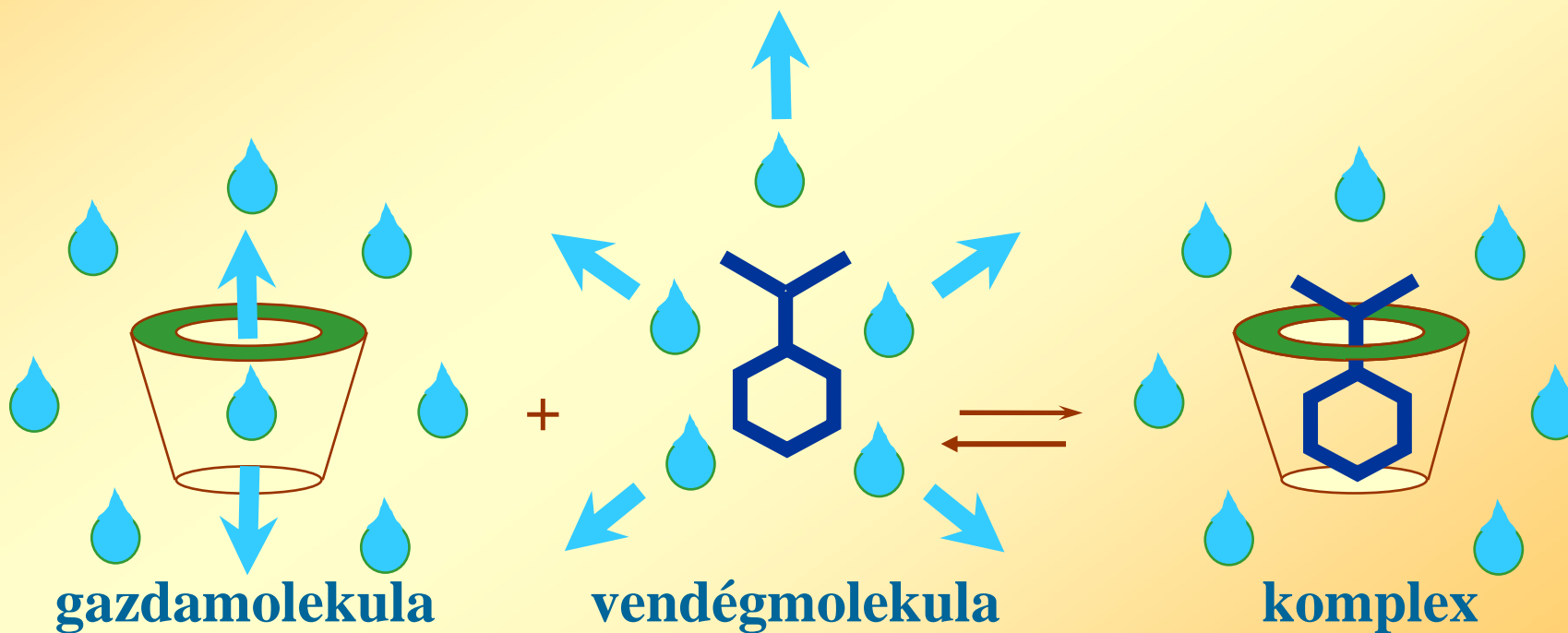
talajtisztítás

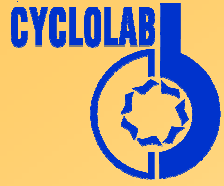
talajmosás

a biológiai tisztítás hatékonyságának növelése

Emisszió csökkentése

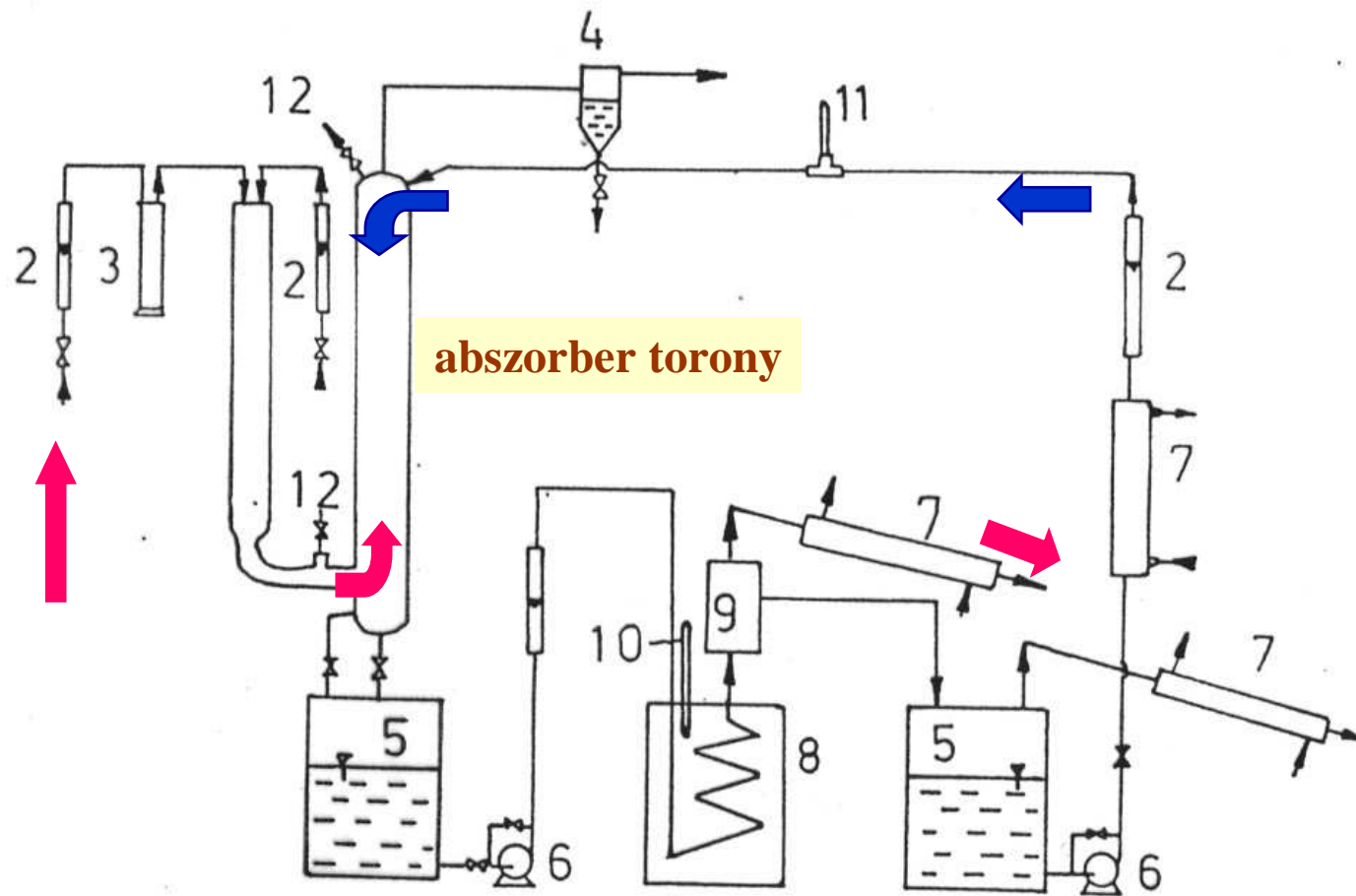
A komplexképződés sémája





szennyezőanyagok megkötése levegőben

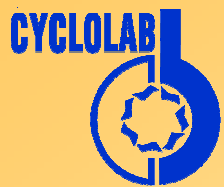
Ellenáramú oldószergőz megkötés vázlatja



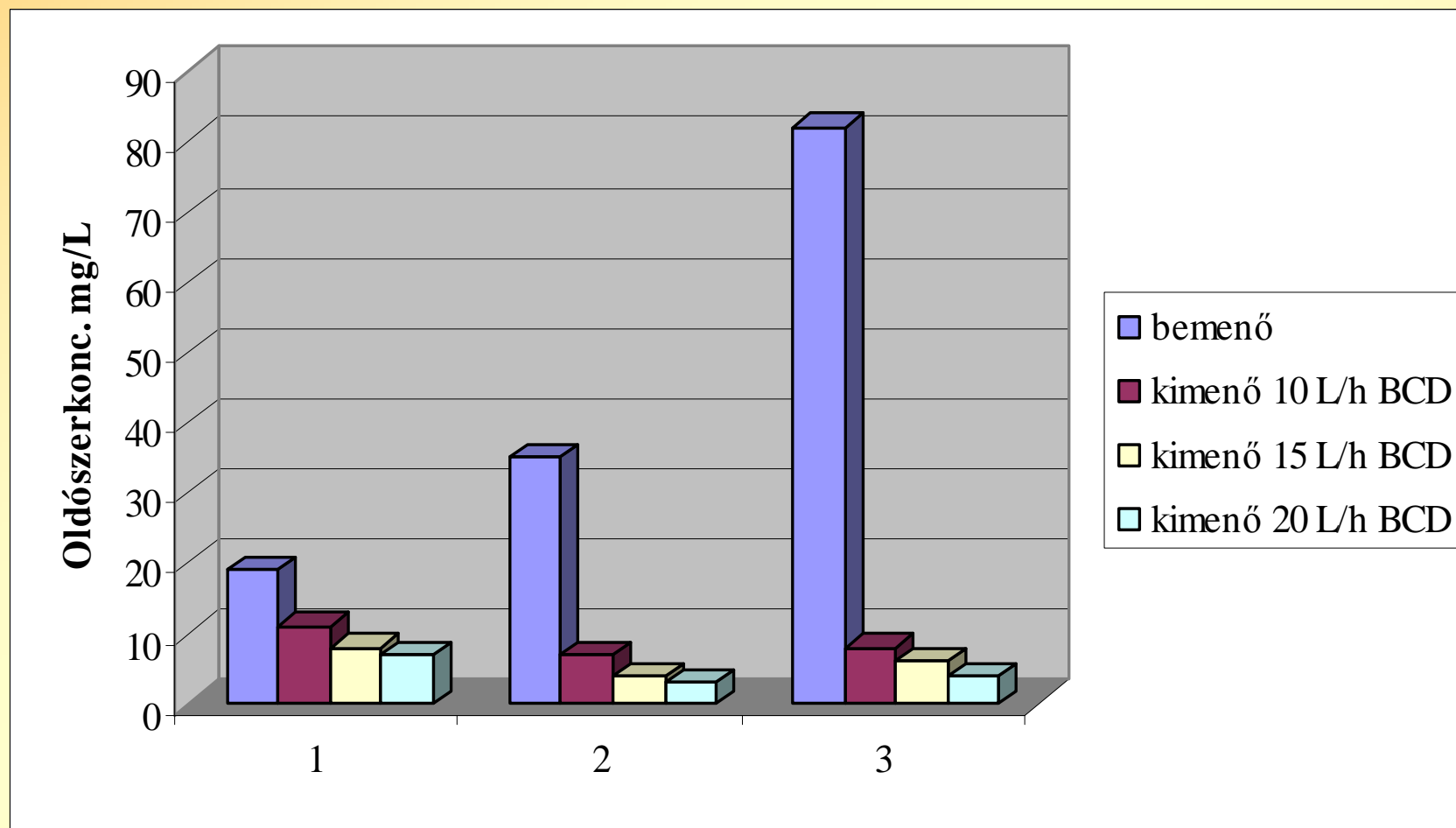
**CD komplex
oldat v. szuszpenzió**

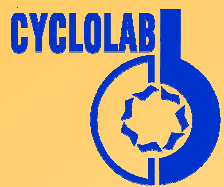
hőcserélő

CD oldat

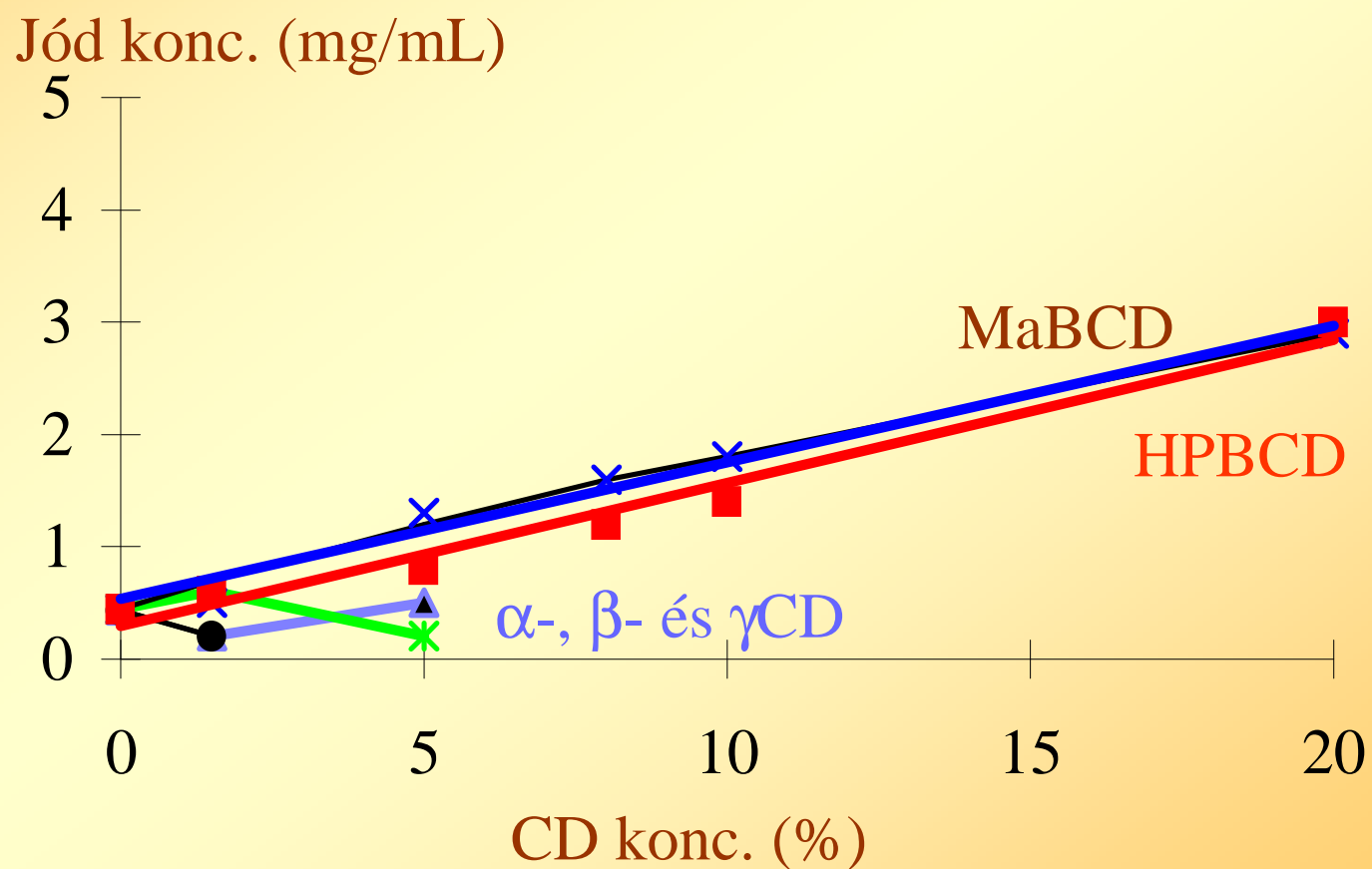


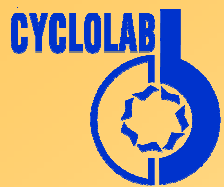
1,2-diklóretán gőzének megkötése 5%-os vizes BCD oldattal



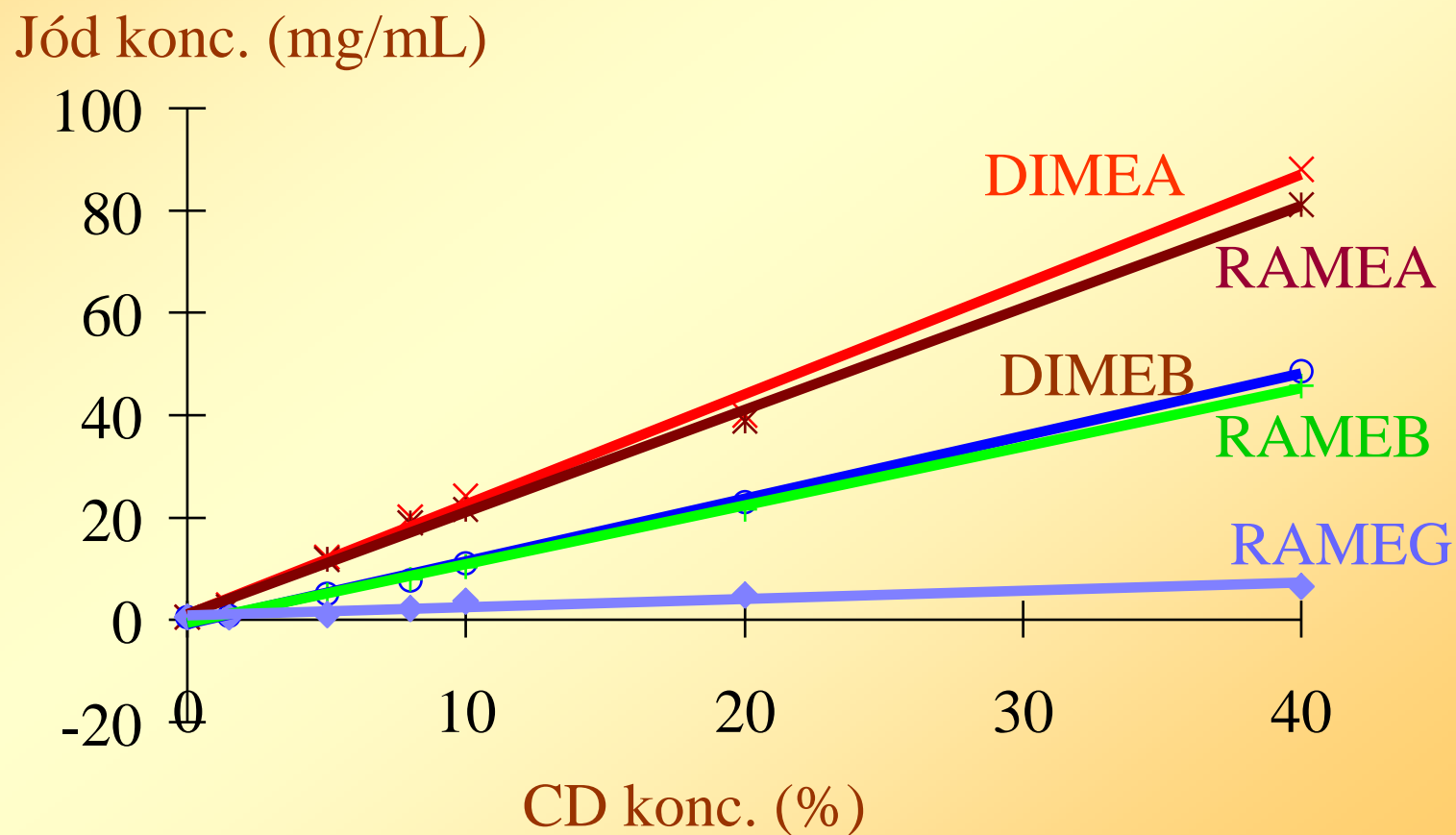


Jód szolubilizálása ciklodextrinekkel

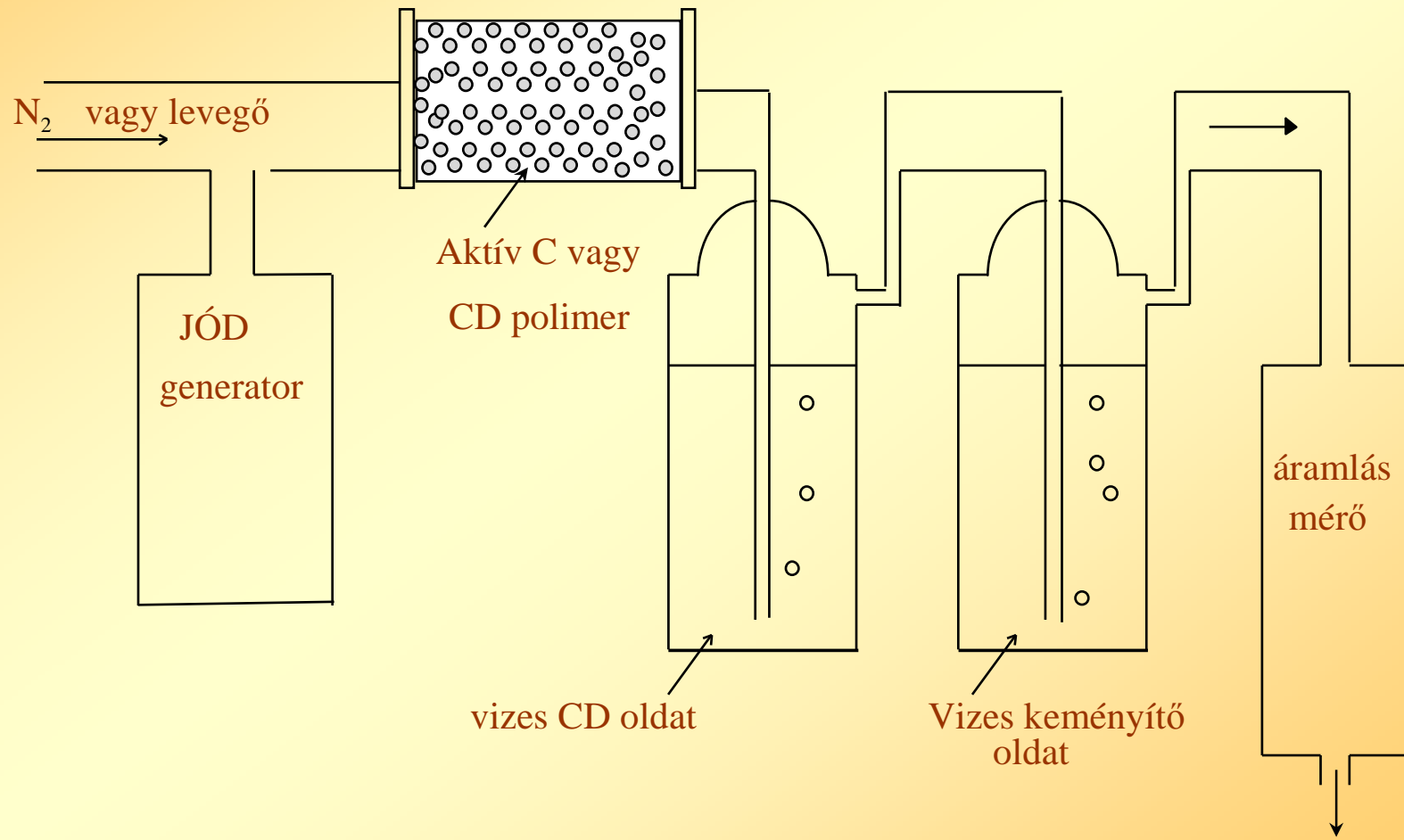


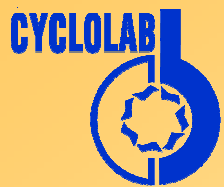


Jód szolubilizálása metil-ciklodextrinekkal



Kísérleti összeállítás jód-megkötés mérésére

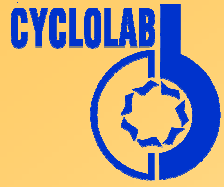




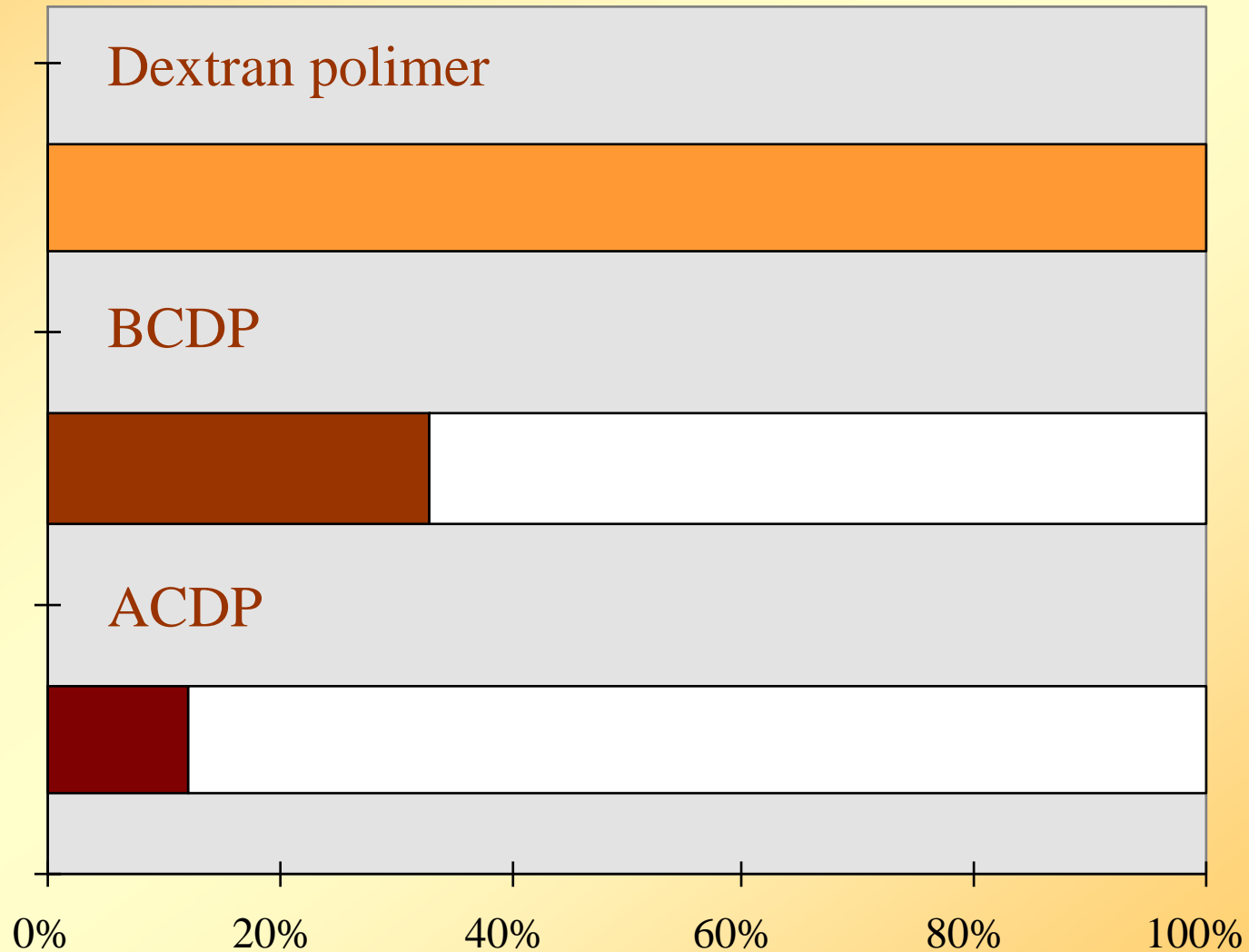
Jód megkötése gőzfázisból ciklodextrin oldatokkal

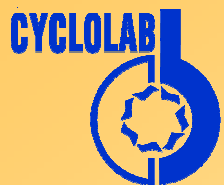
abszorber oldat	megkötött jód (mg jód per mL oldat)		
	N ₂	száraz levegő	nedves levegő (R.H. 95%)
5% RAMEA	7.4	9.2	8.4
40% RAMEA	57.2	61.0	56.8
5% RAMEB	2.8	3.5	3.0
40 % RAMEB	21.3	23.8	19.0
5 % keményítő	2.8	n.m.	n.m.
5 % KI	10.9	n.m.	n.m.

n.m. nem mértük



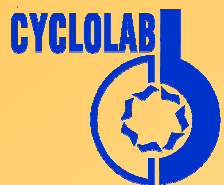
A szorbensek elszíneződése jódáramban 1 óra után





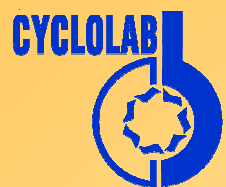
Jód megkötése ciklodextrin-polimer tölteten

	áttörési idő (h)	megkötött jód (mg/g száraz szorbens)
α CDP száraz	1	2
α CDP vízzel nedvesítve	9.5	119.1
α CDP 0.1 N KI oldattal nedvesítve	18	226.8
β CDP száraz	1	1.3
β CDP vízzel nedvesítve	3	36.8
β CDP 0.1 N KI oldattal nedvesítve	16	192.8
dextrán polimer száraz	<0.01	<1
dextrán polimer vízzel nedvesítve	0.2	4.3
dextrán polimer 0.1 N KI oldattal nedvesítve	2	25



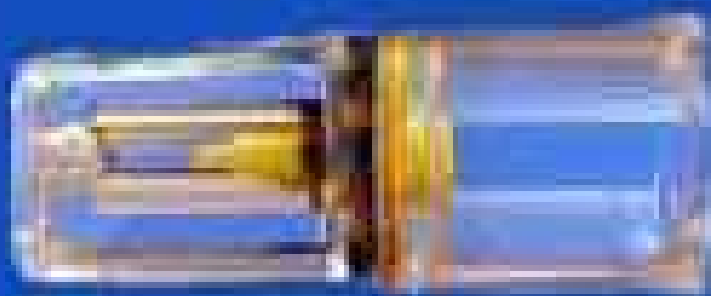
Jód-leadás a töltetek tárolása során (60°C-on nyitott edényben)

Töltet	jód-tartalom (%)				
	start	4 h	8 h	12 h	24 h
száraz α CD-polimer	100	94	91	90	90
duzzadt α CD-polimer	100	91	86	85	85
száraz β CD-polimer	100	88	88	79	71
duzzadt β CD-polimer	100	83	83	73	68
aktív szén	100	72	66	38	28



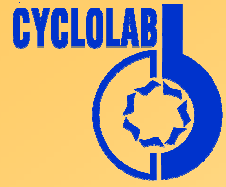
Cigaretta füstszűrő nikotin és kátránykomponensek megkötése

After One
Cigarette



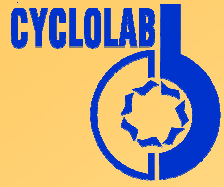
After Three
Cigarettes





Szennyvíztisztítás

SZENNYVÍZTISZTÍTÁS



Szennyvíztisztítás

CD polimer adszorbens alkalmazásával

Poliaromás szénhidrogének

Poliklórozott bifenilek

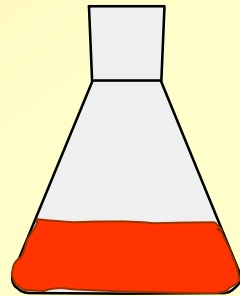
Tenzidek, szinezékek

Lágyítók (ftalátok)

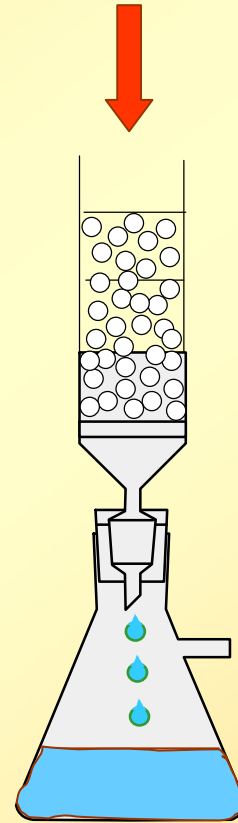
Újonnan felmerülő szennyezőanyagok:

Gyógyszer-, növényvédőszer-
maradványok

A szennyezőanyag megkötése

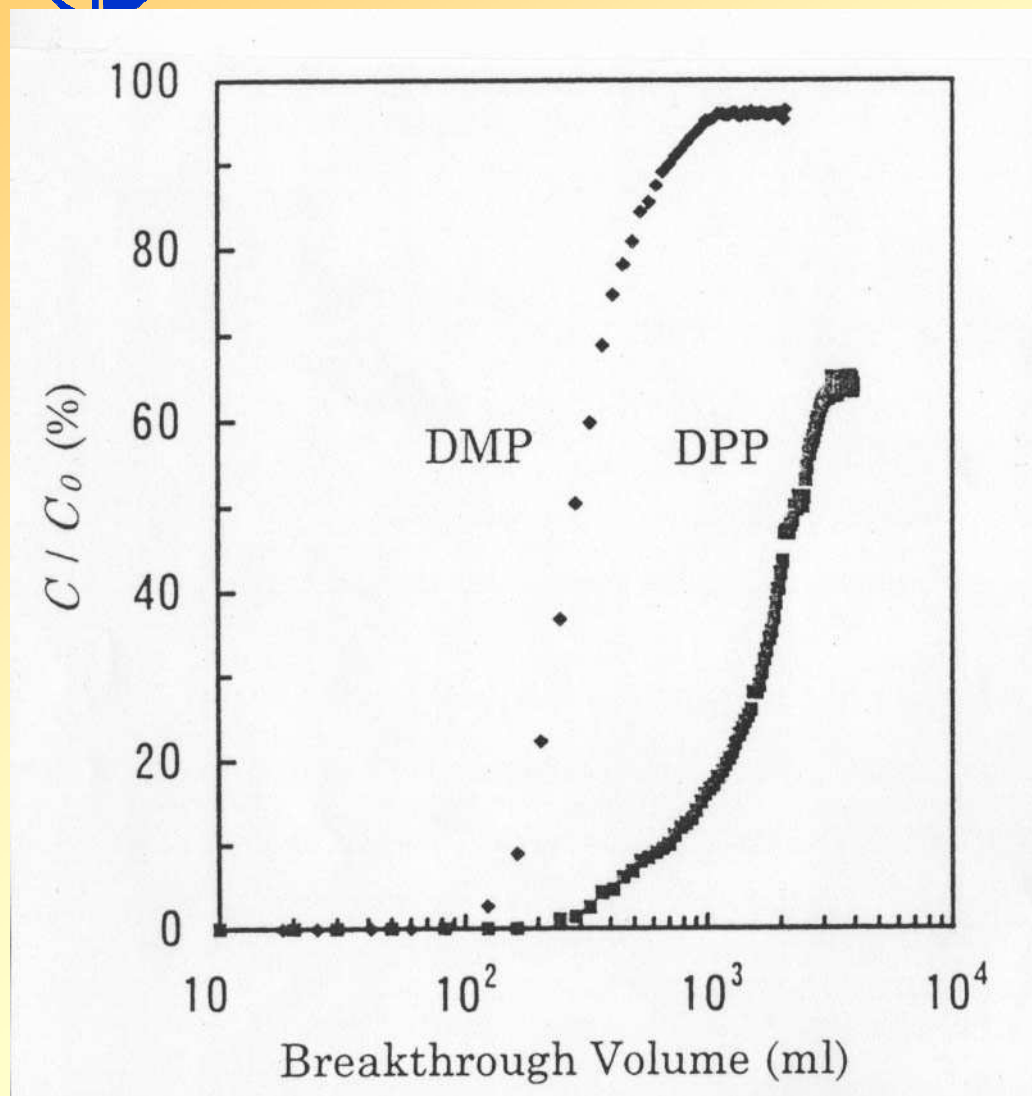


„Batch” technika



Megkötés oszlopon

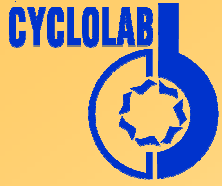
Dimetil- és dipropil-ftalát megkötése CD polimeren



A ftalátok visszanyerése metanol-víz elegyekkel

metanol : víz arány	visszanyerési %	
	DMP	DPP
10:0	71,8	68,4
9:1	83,6	79,6
8:2	92,5	91,7
7:3	88,5	85,1
6:4	84,0	77,6
5:5	76,4	68,3

ismétlések száma	adszorpció mértéke (%)
0	63.6
5	61.5
10	60.8
20	59.4



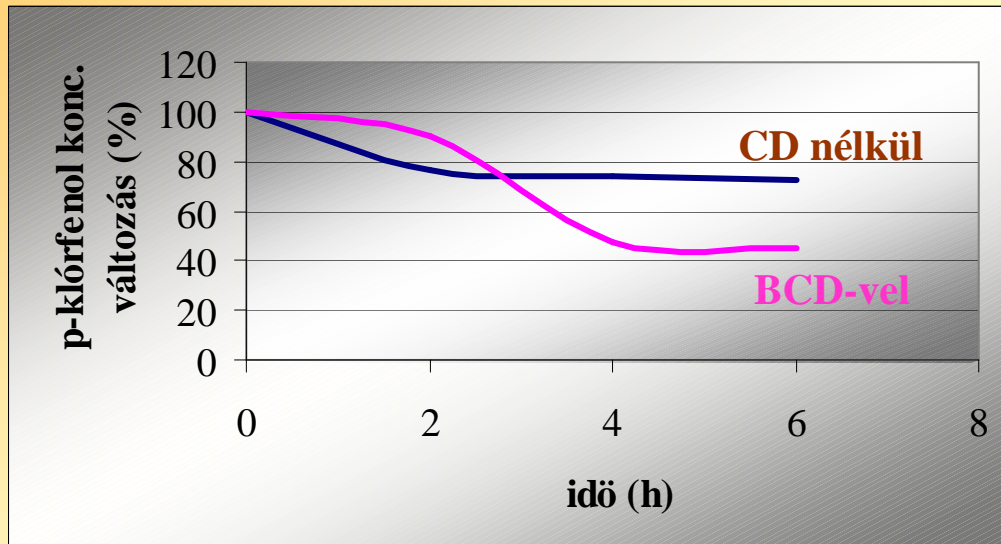
Szennyvizek biológiai tisztítása

A lebontást végző baktérium, gomba tömeg az eleven iszap.

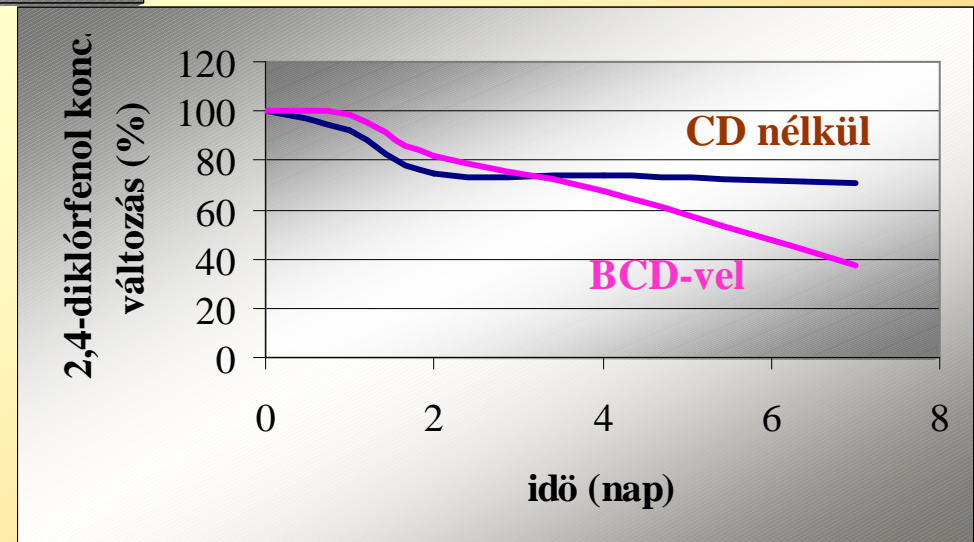


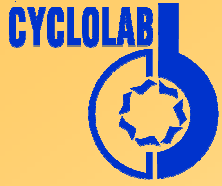
A debreceni szennyvíztisztítótelep

Az eleven iszap védelme



A komplexbe zárt
toxikus anyag
nem hat a mikrobákra



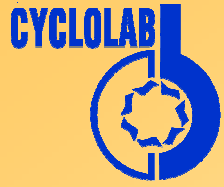


Iszap víztelenítés elősegítése

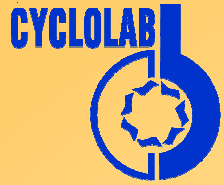
CD adalék alkalmazásával nagyobb szárazanyagtartalom,
gyorsabb száradás, jobb szűrés

Papíripari szennyvízkezelő iszap
Kommunális szennyvízkezelő iszap

Felhasználás: pl. tüzelőanyag granulátum
(fűtőértéke 8-12 MJ/kg, a barnaszénéé 8-17 MJ/kg)



Szennyezett talajok *remediálása*



Talajtisztítási eljárások

Lokalizációs eljárások

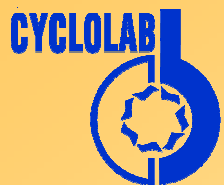
A szennyezőanyag továbbterjedésének mechanikai gátlása

Ex situ eljárások

égetés
termikus kezelés
talajmosás, extrakció
kémiai átalakítás
biológiai lebontás

In situ eljárások

fixálás
sztrippelés
termikus kezelés
talajmosás, extrakció
biológiai lebontás



Ciklodextrines kezeléssel kombinált talajkezelési technológiák

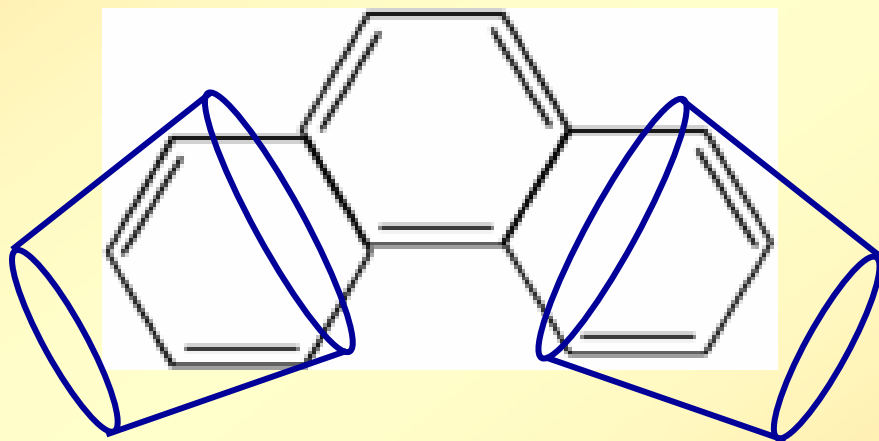
Talajmosás

– a keletkező szennyvíz kezelése fizikai-kémiai, biológiai módszerekkel

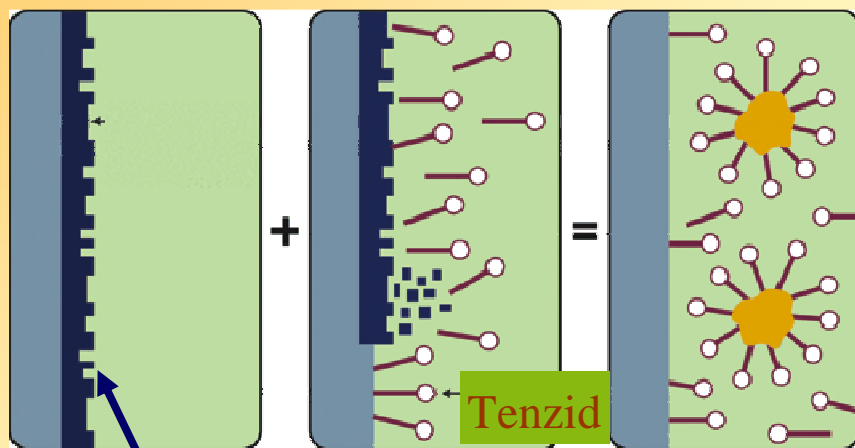
Fitoremediáció

Biodegradáció




A technológiák alapja:
oldékonyságnövekedés

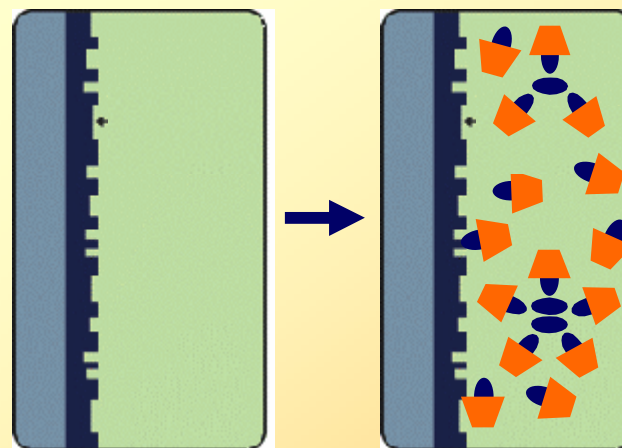


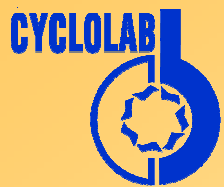
A szennyezőanyagok szolubilizálása tenziddel és ciklodextrinnel



Talajhoz
kötött
szennyezők

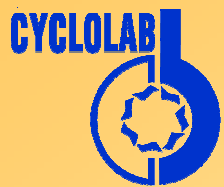
-  Zárványkomplex
-  Ciklodextrin
-  Vendégmolekula



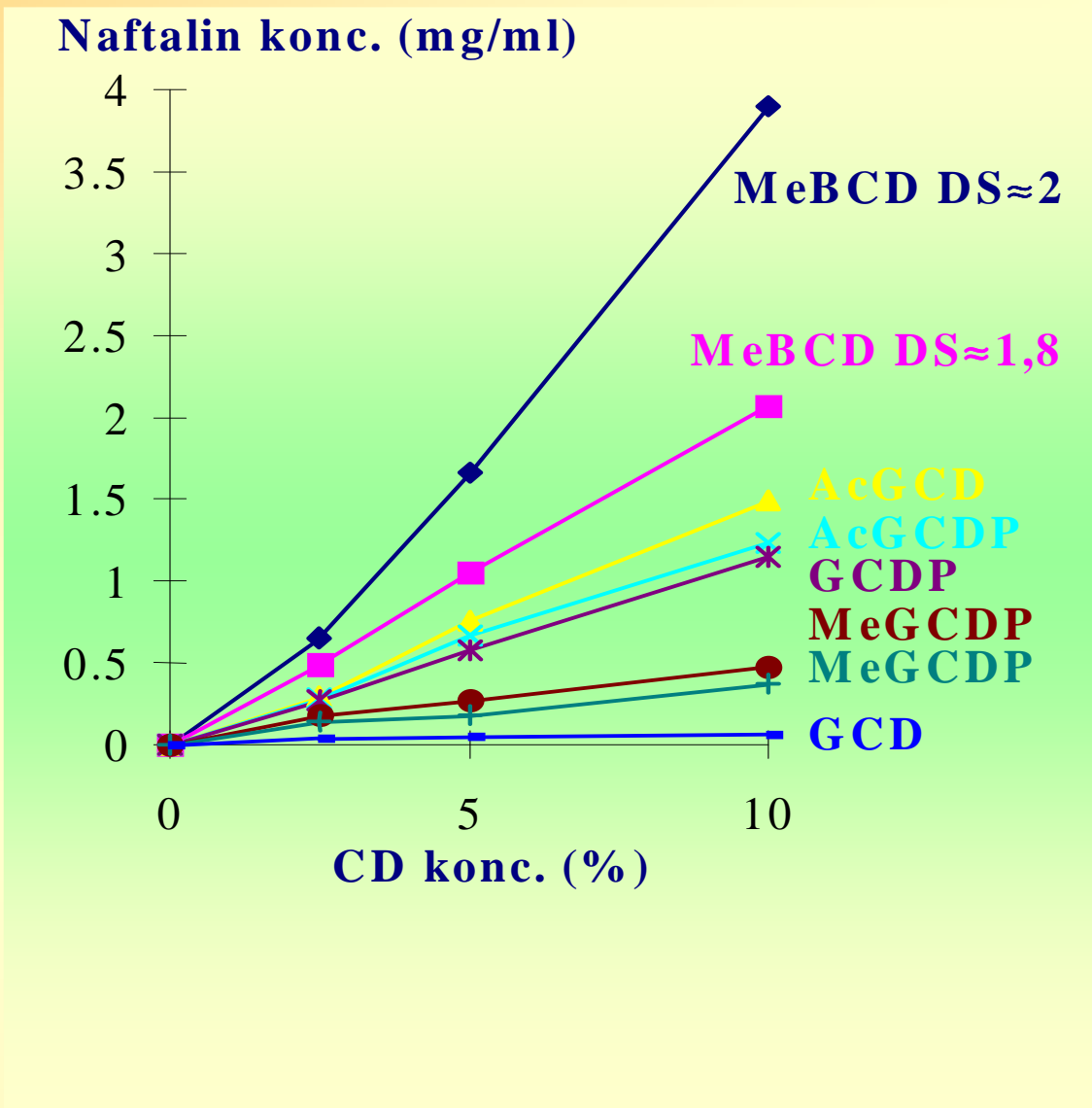


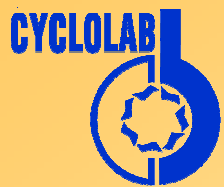
Az oktanol/víz megoszlási hányados csökken

	LogK _{ow}	LogK _{oCD}		LogK _{ow} -LogK _{oCD}	
		Vízben	10% HPBCD oldatban	10% RAMEB oldatban	HPBCD
p-klóranilin	1,82	1,22	1,13	0,60	0,69
p-klórfenol	2,39	1,61	1,45	0,78	0,94
diklórbenzol	3,45	2,47	2,35	0,98	1,10
1-metil-naftalin	3,79	2,58	2,34	1,21	1,45
tetraklórbenzol	3,96	2,95	2,72	1,01	1,24
fenantrén	4,67	3,02	2,47	1,65	2,20



Naftalin oldékonysága különböző ciklodextrinek vizes oldataiban

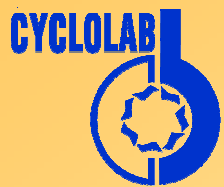




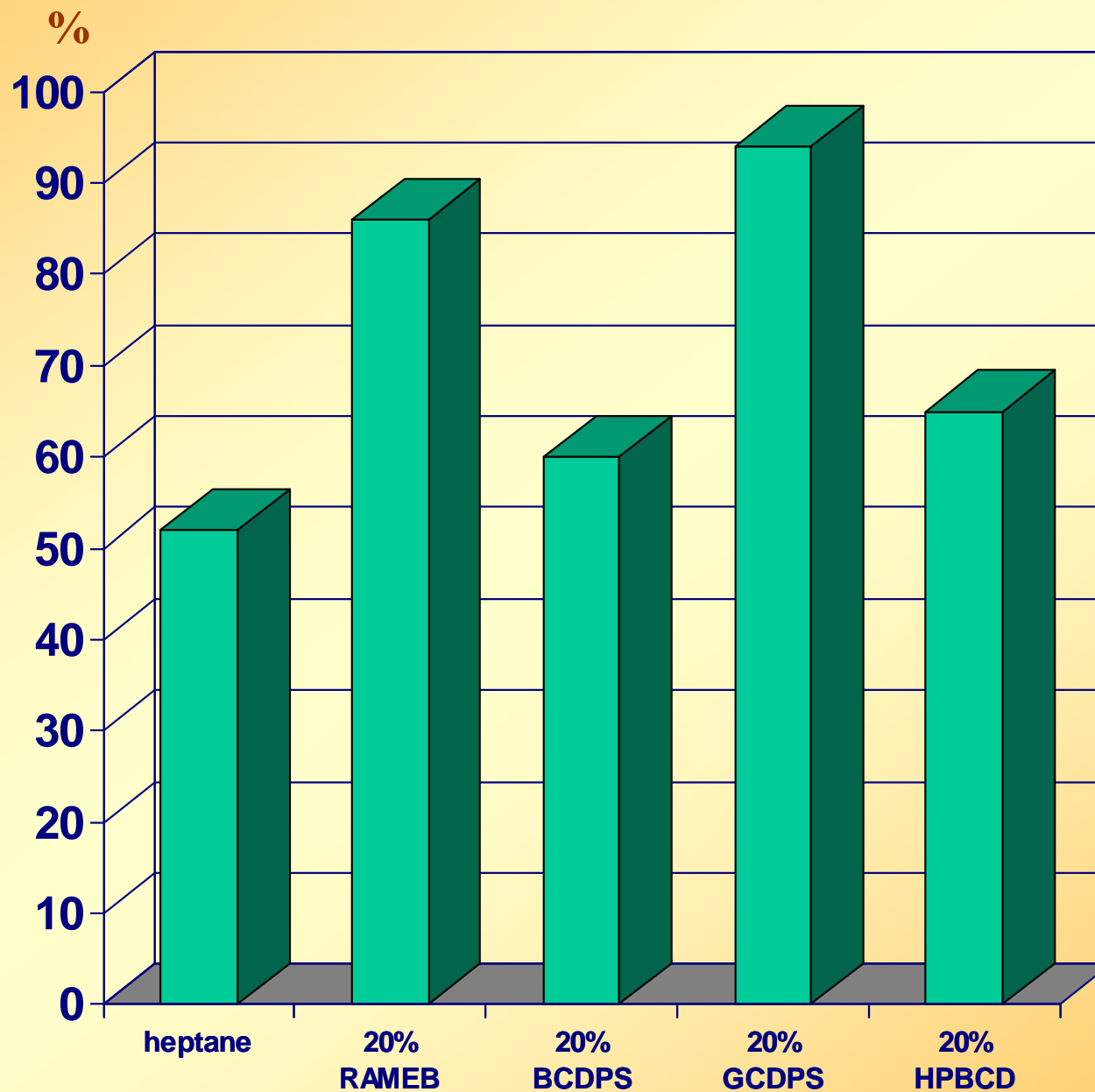
PAH vegyületek oldékonysága vizes ciklodextrin oldatokban

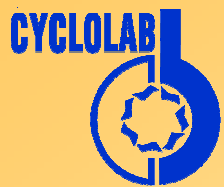
	Oldékonyság (mg/L)			S_R/S_o	S_H/S_o
	vízben (S_o) *	5% RAMEB oldatban (S_R)	5% HPBCD oldatban (S_H)		
Naftalin	32	1000	710	30	22
Antracén	0,045	65	34	1350	755
Pirén	0,14	18	3.3	110	24

* EPA Resources, Soil Screening Guidance, Supplemental Guidance of Soil Screening Levels of Superfund Sites (Peer Review Draft, March 2001)

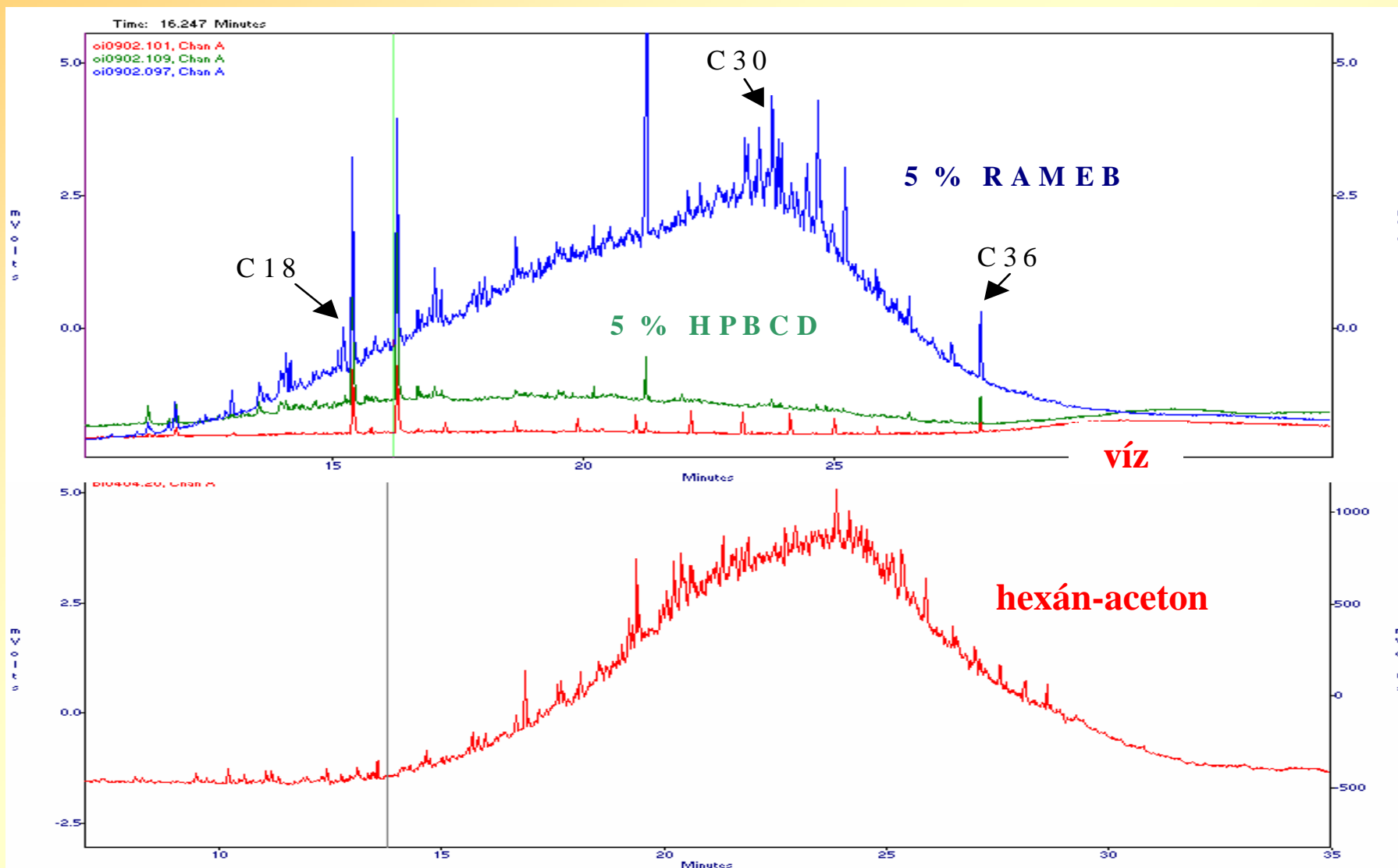


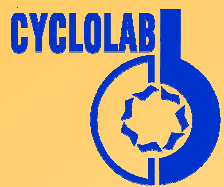
Pirén extrakciója 28 mg/g pirénnel szennyezett talajból





24000 ppm pakurával szennyezett talaj extraktumainak gázkromatogramja

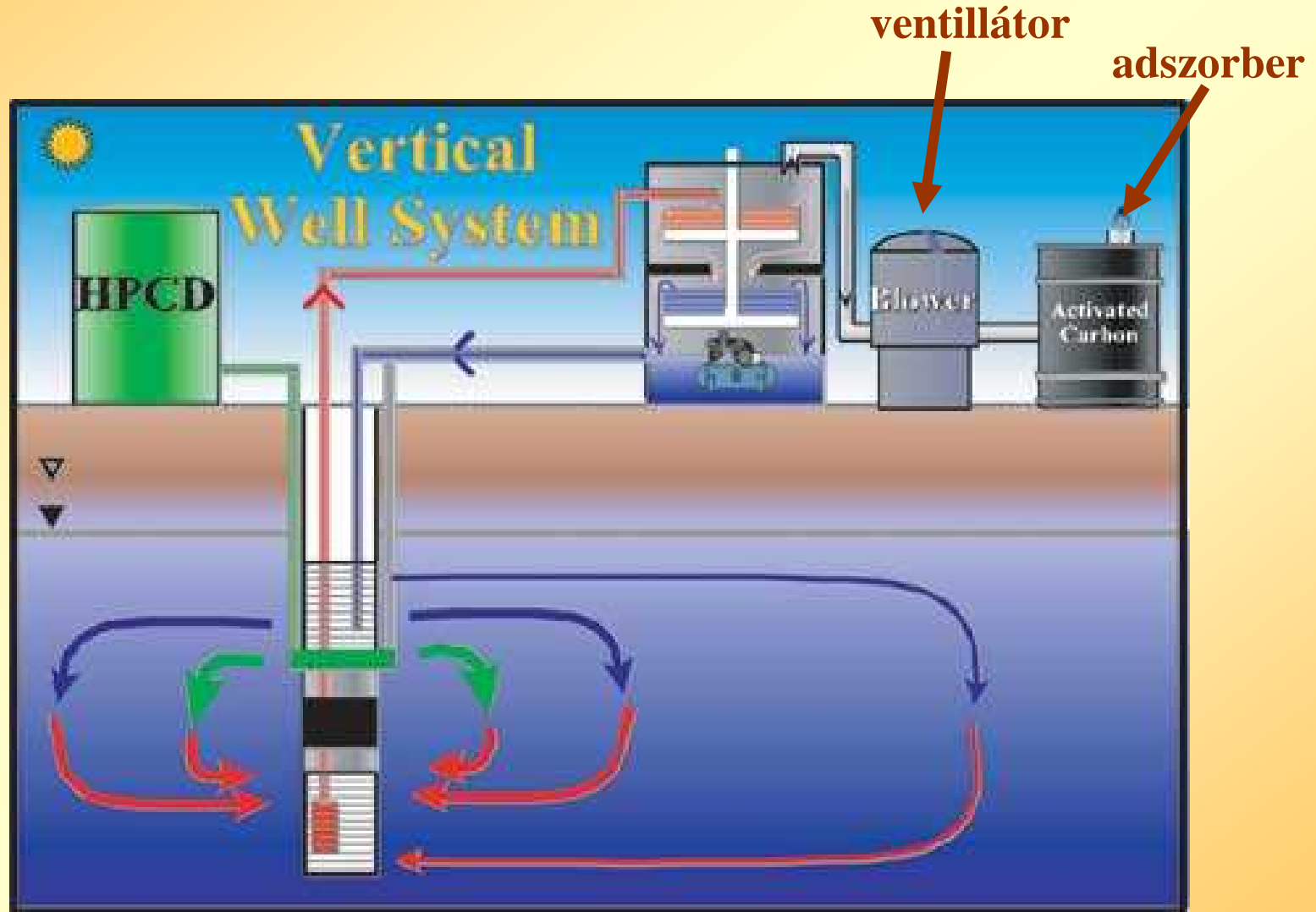




Pakurával szennyezett talaj extrakciója

Extrahálószer	Extrakció hatásfoka
diklórometán	100 %
Vizes RAMEB oldat	30%
Vizes CDPS oldat	14%
Vizes HPBCD oldat	4%

A ciklodextrines talajmosás technológiai sémája



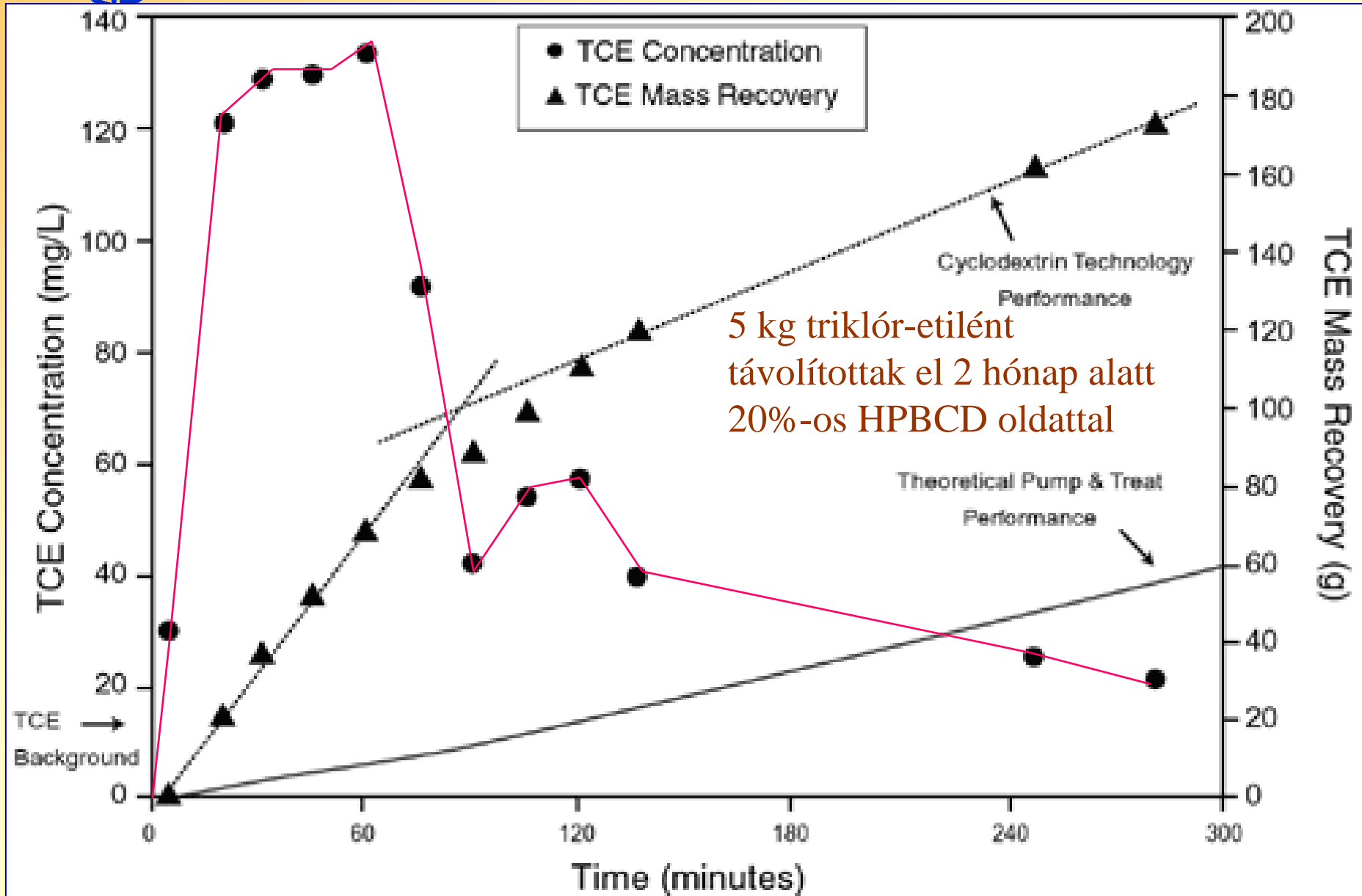


Ciklodextrines talajmosás Arizónában



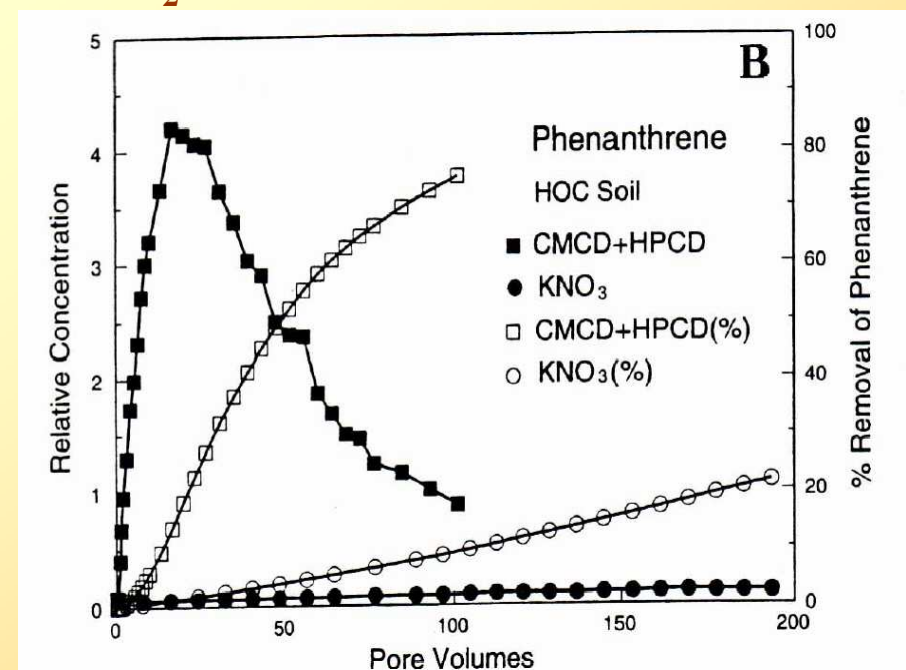
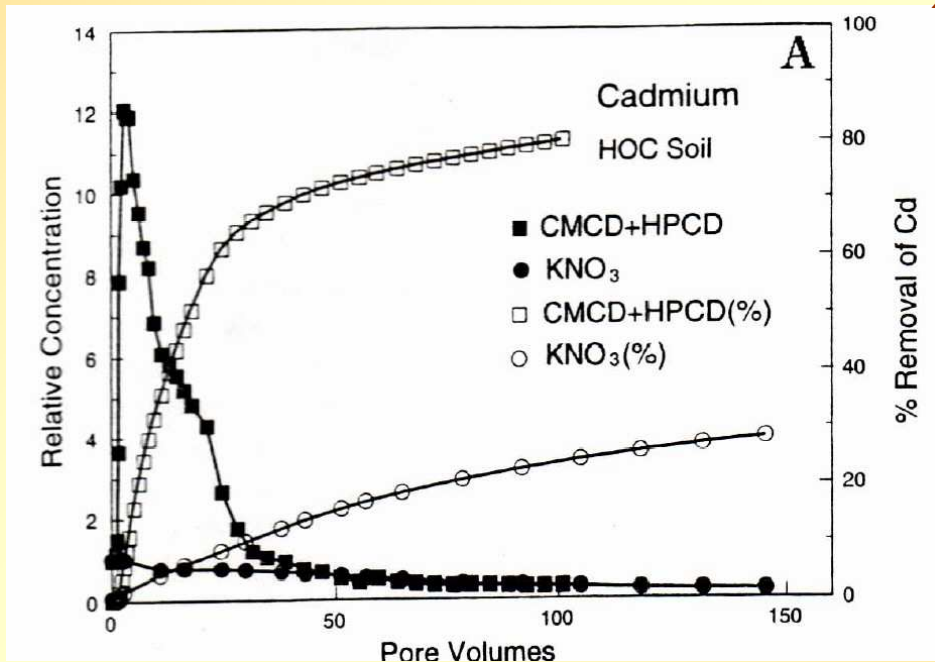
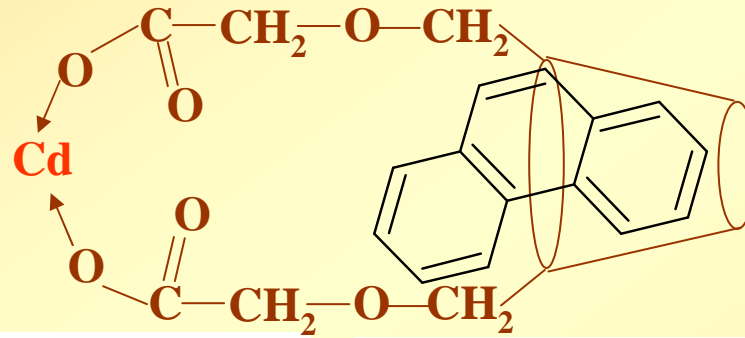
Talajmosás HPBCD oldattal (“push-pull”rendszer)

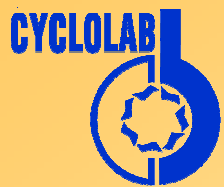
In situ terepi kísérlet egy katonai repülőtéren (Utah, USA)



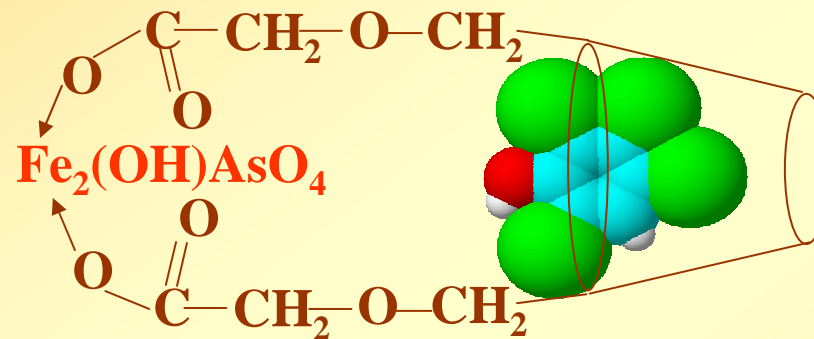
Talajmosás vegyes szennyeződés estén

A karboximetil-csoport és a Cd közötti ionos kölcsönhatás
 A CD gyűrű komplexálja a fenantrént

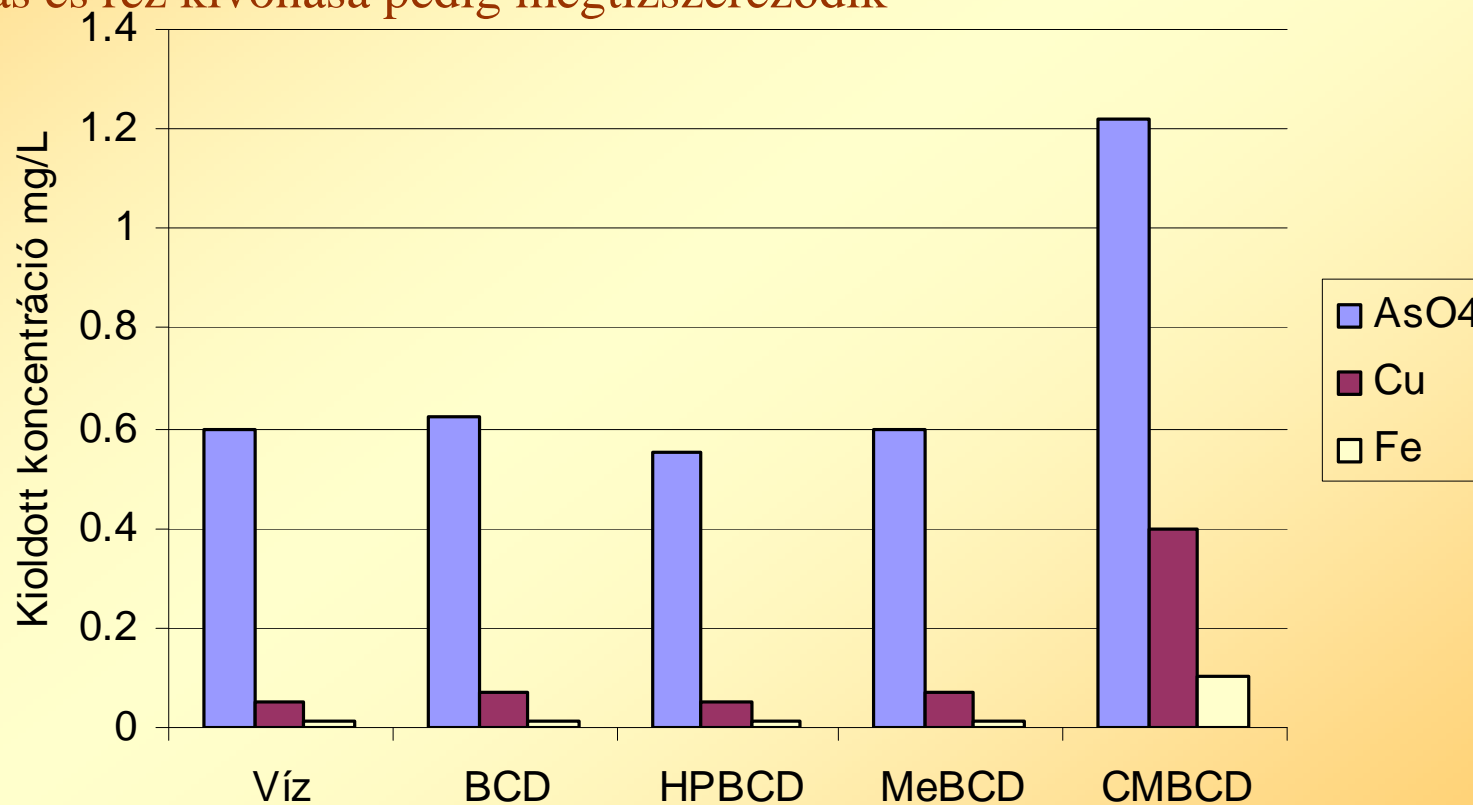




Tetraklórfenol és arzén együttes kioldása talajból karboximetil CD-vel

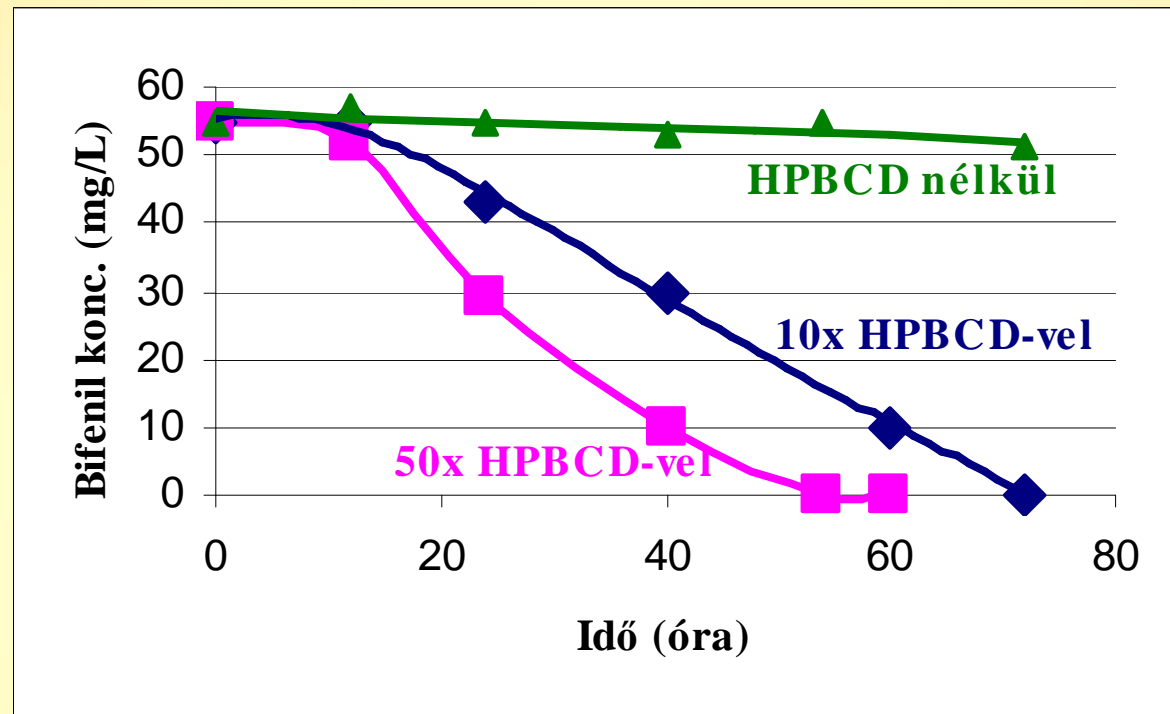


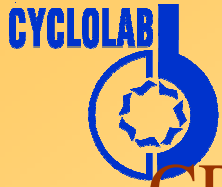
az arzén kivonás megduplázódik,
a vas és réz kivonása pedig megtízszereződik



A talajmosás során keletkezett CD-tartalmú szennyvíz ártalmatlanítási lehetőségei 1.

Bifenillel szennyezett talajból kinyert szennyvíz biológiai kezelése





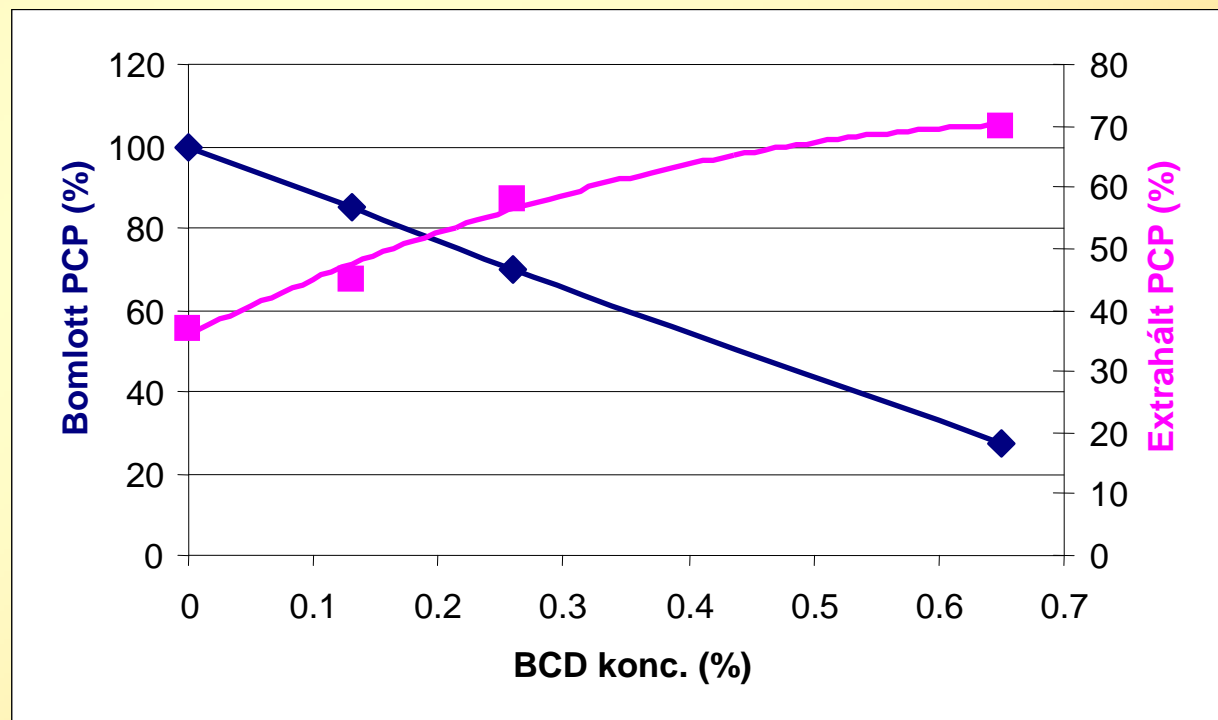
A talajmosás során keletkezett CD-tartalmú szennyvíz ártalmatlanítási lehetőségei 2.

Fizikai kezelés

Sztrippelés

Aktív szenes adszorpció

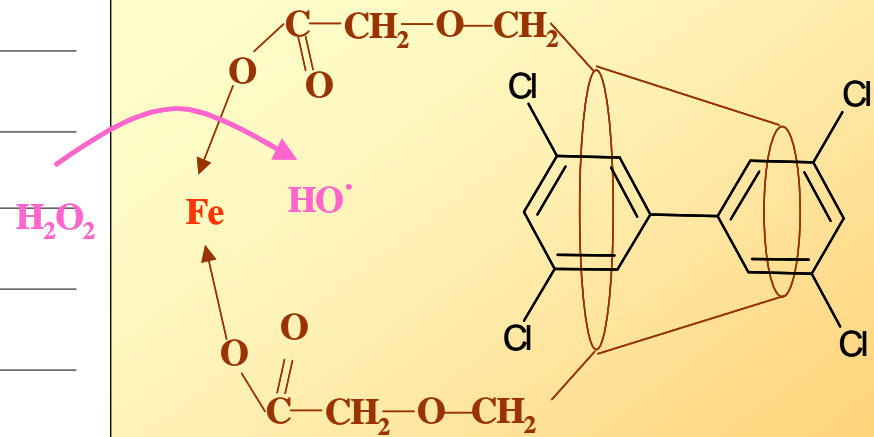
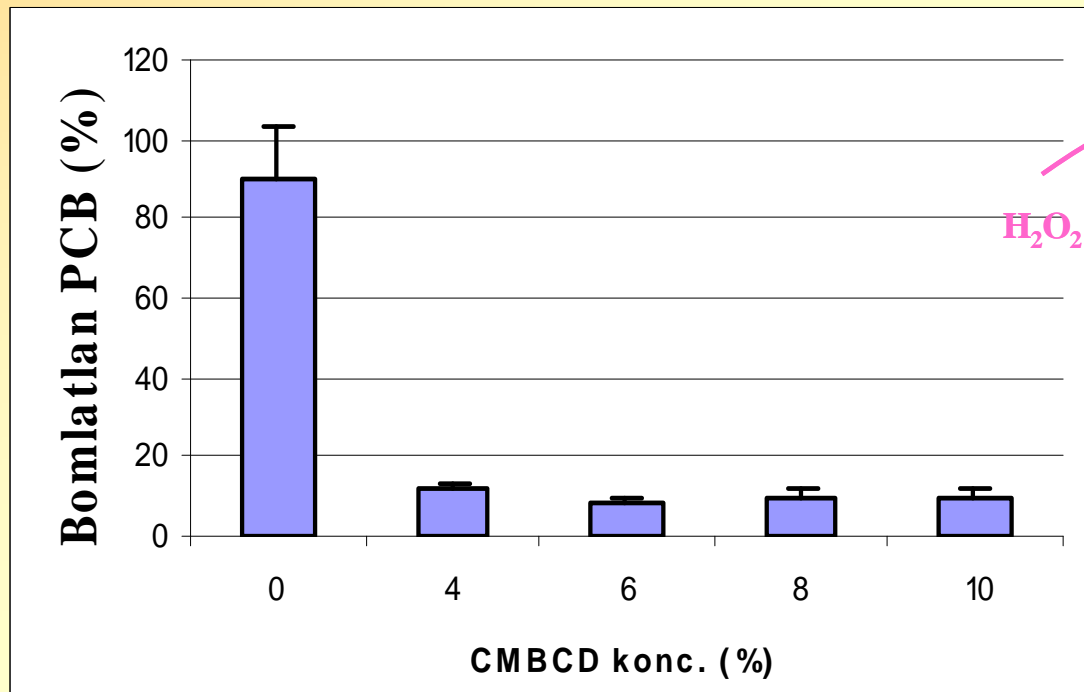
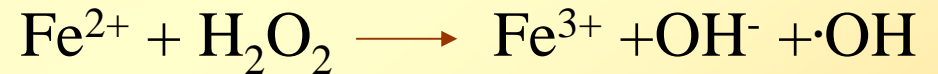
Fotokatalitikus bontás

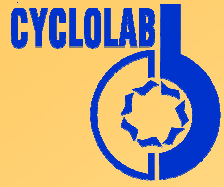


A talajmosás során keletkezett CD-tartalmú szennyvíz ártalmatlanítási lehetőségei 3.

Kémiai kezelés (katalitikus vagy gátló hatás)

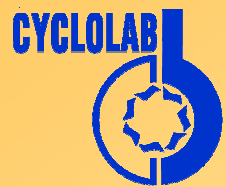
A talajvíz elektrokémiai kezelése Fenton oxidációval





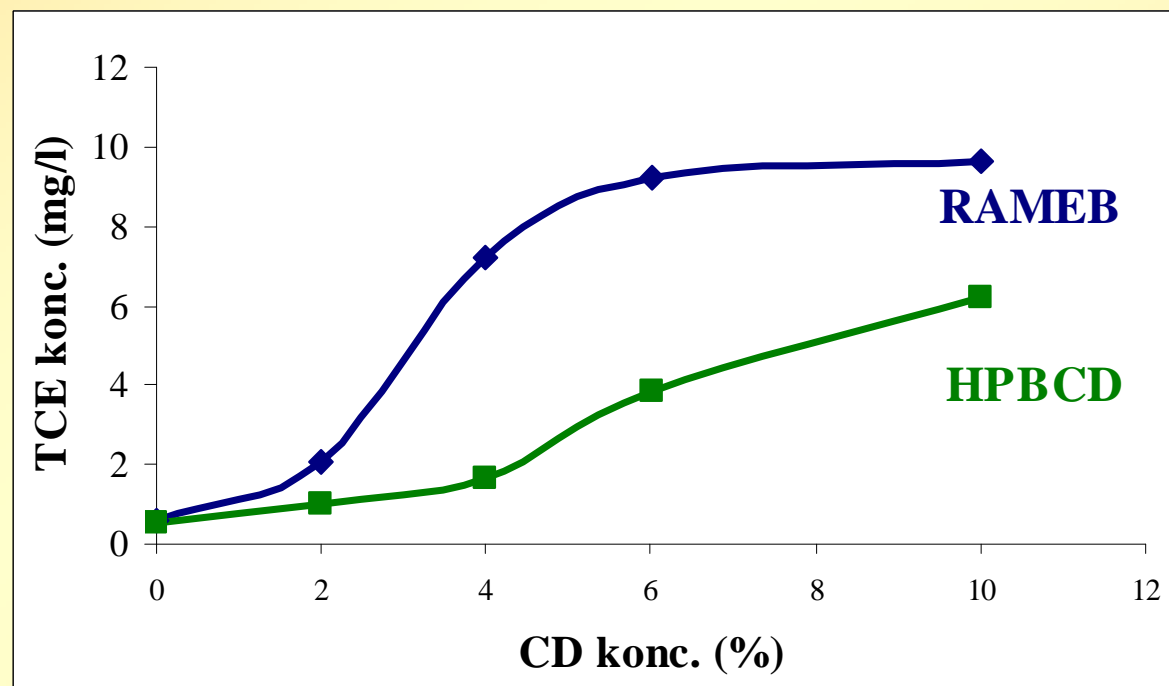
A remediáció tervezését támogató laboratóriumi kísérletek (TCE-vel szennyezett talaj és talajvíz)

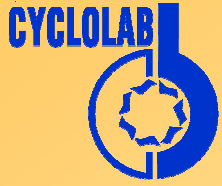
- **Ciklodextrinnel intenzívebbé tett talajmosási technológia modellezése**
- **Ciklodextrin hatása a talajmosáskor keletkező szennyvíz kezelésére sztrippeléssel**
- **Adalékokkal segített *in situ* kémiai oxidációs talajkezelési technológia modellezése**



Oldékonyságnövelés

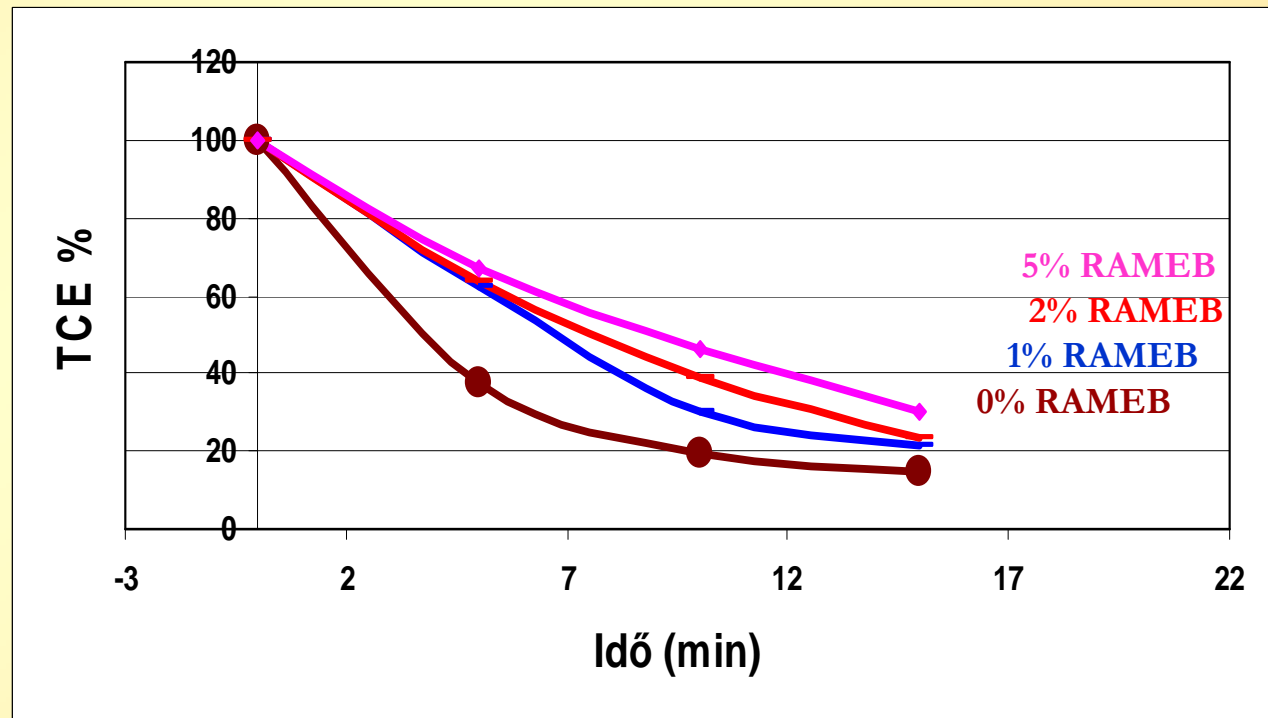
- Random metilezett béta-ciklodextrin

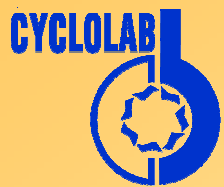




Ciklodextrin hatása a talajmosáskor keletkező szennyvíz kezelésére sztrippeléssel

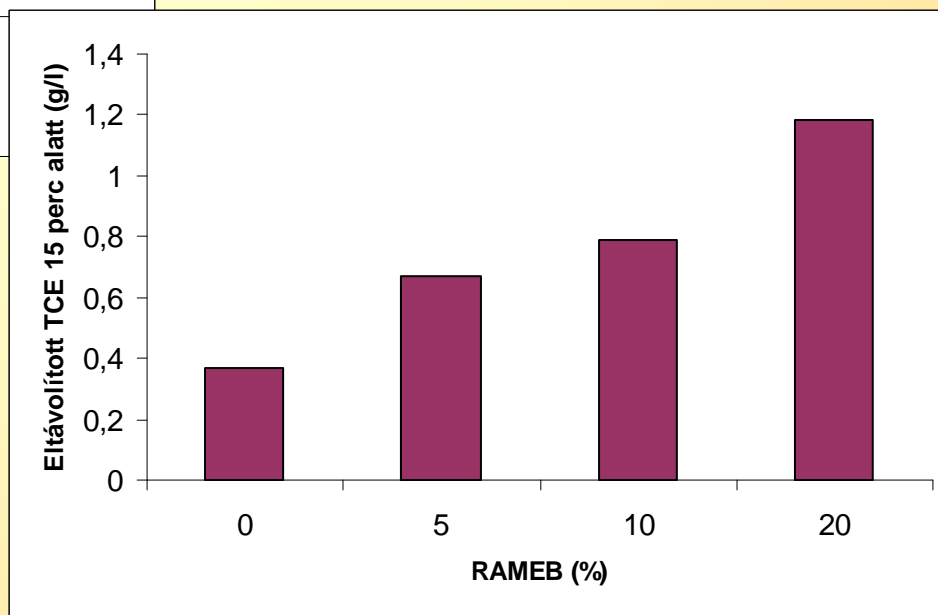
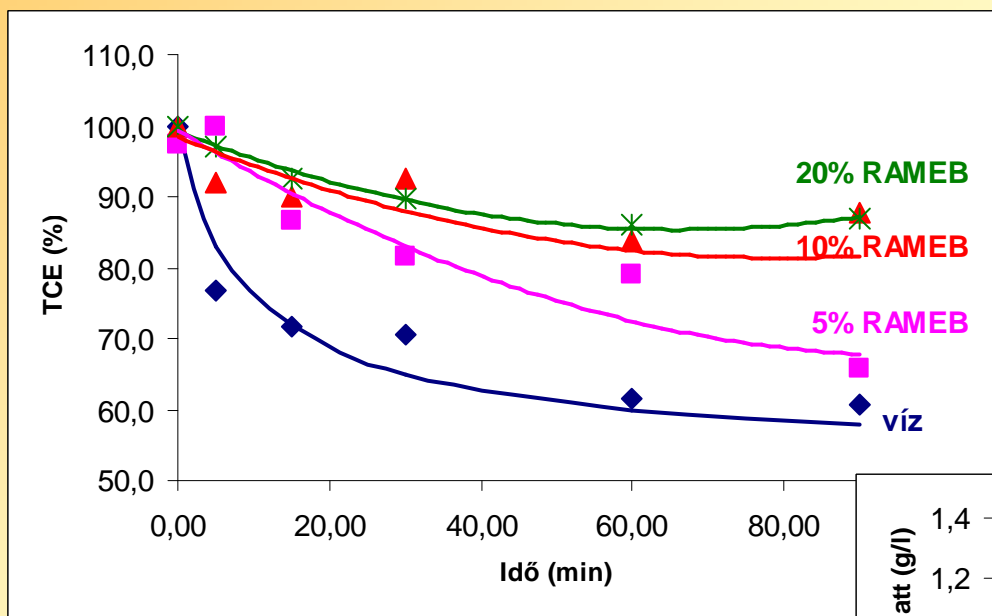
- Nagyobb tartózkodási idő a sztrippelőben (kisebb betáplálási sebesség)
- Nagyobb TCE eltávolítási hatások

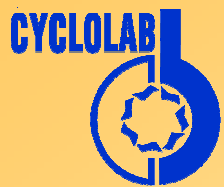




A RAMEB hatása a fotokatalitikus bontásra

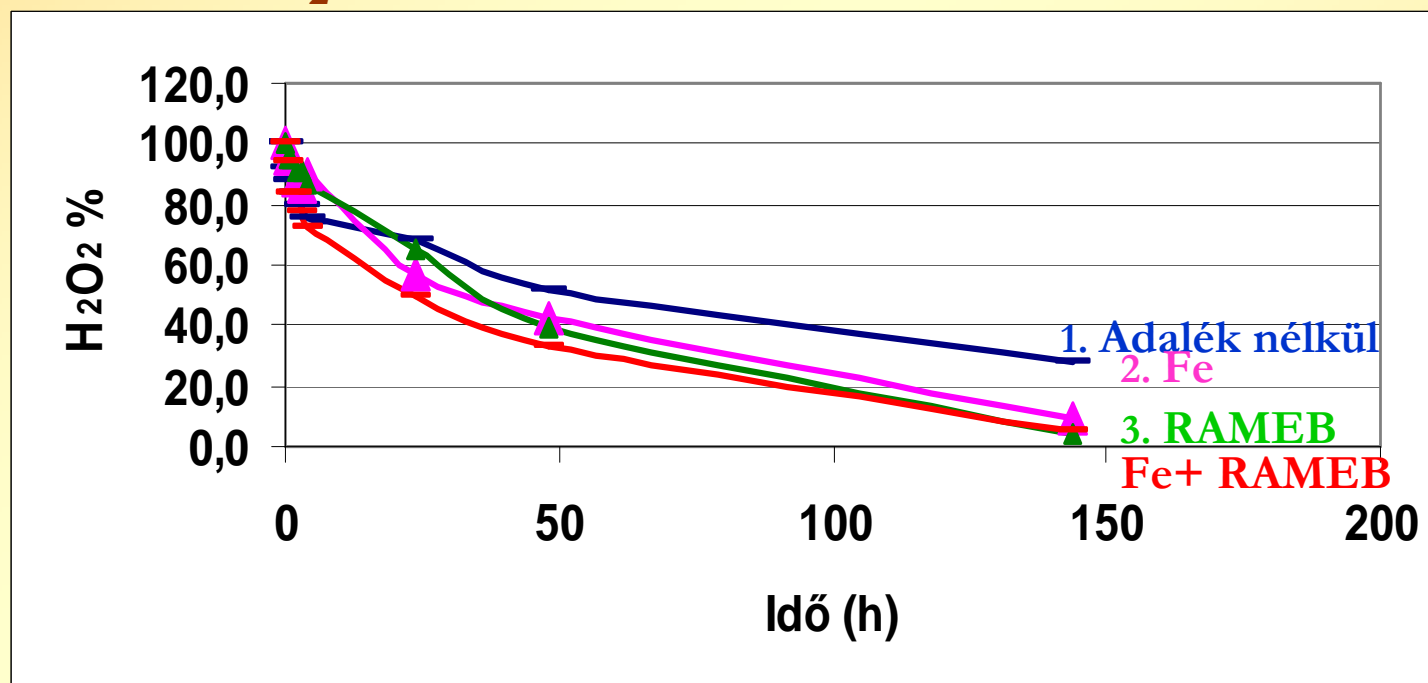
Csökkenő sebesség,
mégis javuló hatékonyság

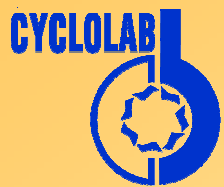




Adalékokkal segített *in situ* kémiai oxidációs talajkezelési technológia modellezése

Adalékanyagok: Fe^{2+} , RAMEB, RAMEB+ Fe^{2+}

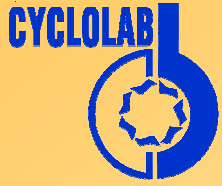




Adalékokkal segített *in situ* kémiai oxidációs talajkezelési technológia modellezése

- A H_2O_2 fogyás bármely adalék hozzáadásával közel azonos mértékben fogyott
- A keletkező Cl^- mennyisége mutatja, hogy a H_2O_2 -ből mennyi fordítódik a TCE bontására

ΔCl^- (mg)			
Adalék nélkül	Fe	RAMEB	Fe+RAMEB
125	83	211	392



Természetes remediáció (Natural Attenuation)

Fizikai folyamatok

Szorpció, párolgás, higulás

Kémiai folyamatok

Redox reakciók, polimerizáció,
degradáció

Biológiai
folyamatok

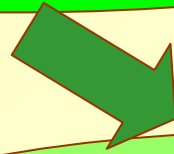
Biodegradáció, biotranszformáció



Természetes remediáció



Monitorozott természetes remediáció

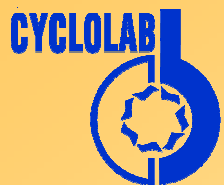


Gyorsított természetes remediáció

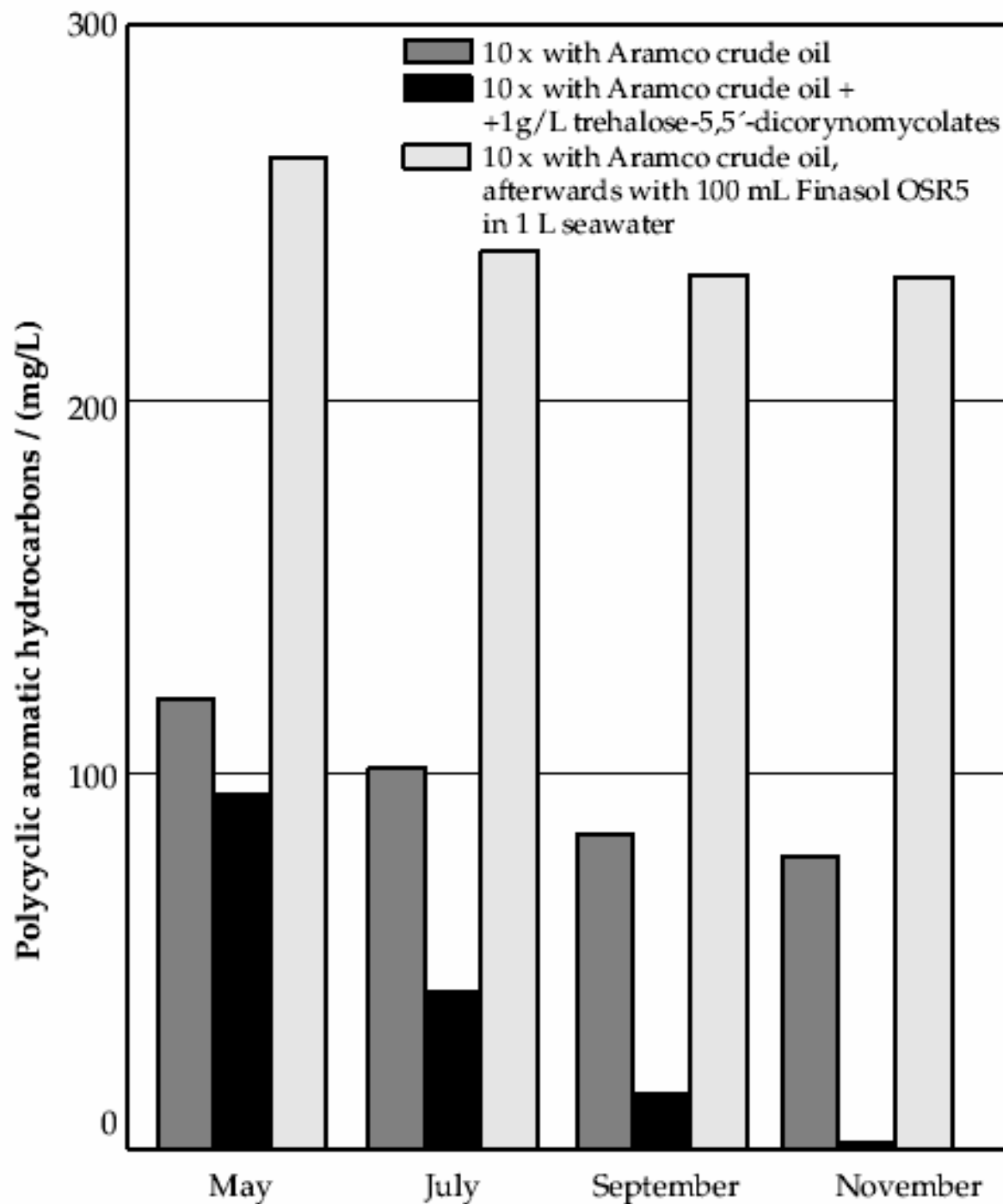


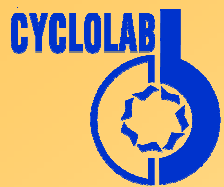
Bioremediáció



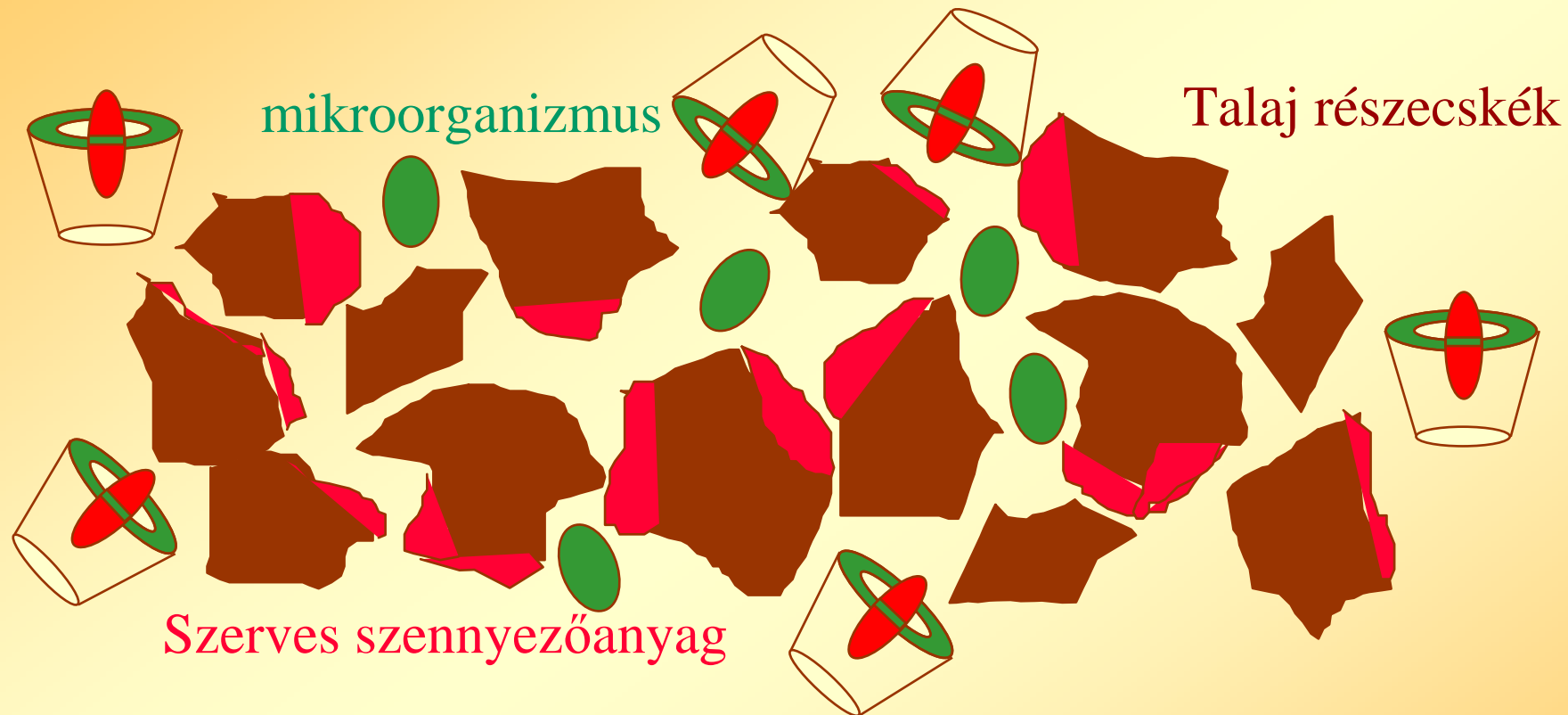


A biotenzid (fekete) jelenlétében felgyorsul a PAH-vegyületek biodegradációja a kontroll (adalék nélküli, középszürke) kísérlethez képest, a szintetikus tenzid (halványszürke) csak mobilizálja a szennyezőanyagot





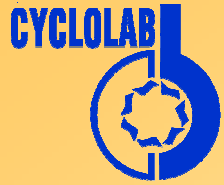
A ciklodextrin hatásmechanizmusa a biológiai talajtisztításban



A szennyezőanyag a talajszemcséken adszorbeálódott

A mikroorganizmusok a talaj vizes fázisában élnek

Oldékonyság és biológiai hozzáférhetőség javítása ciklodextrinekkel



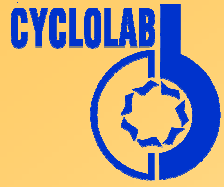
Ciklodextrinek a bioremediáció gyorsítására

Jellemző szennyezőanyagok

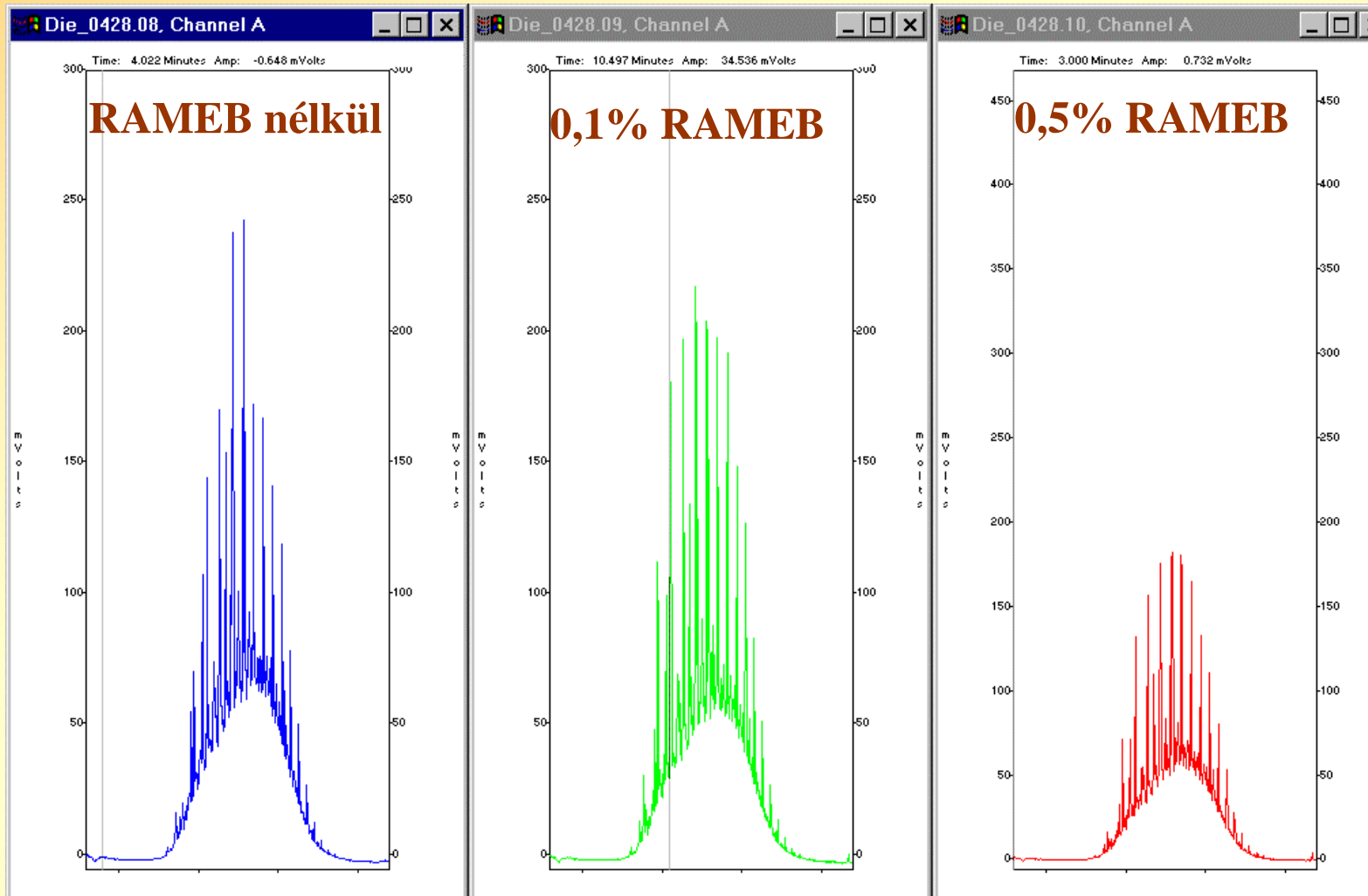
- ▶▶ szénhidrogének
(dízel olaj, transzformátorolaj, pakura, PAH)
- ▶▶ poliklórozott bifenilek (PCB)
- ▶▶ robbanóanyagok (pl. TNT)

Jellemző ciklodextrin

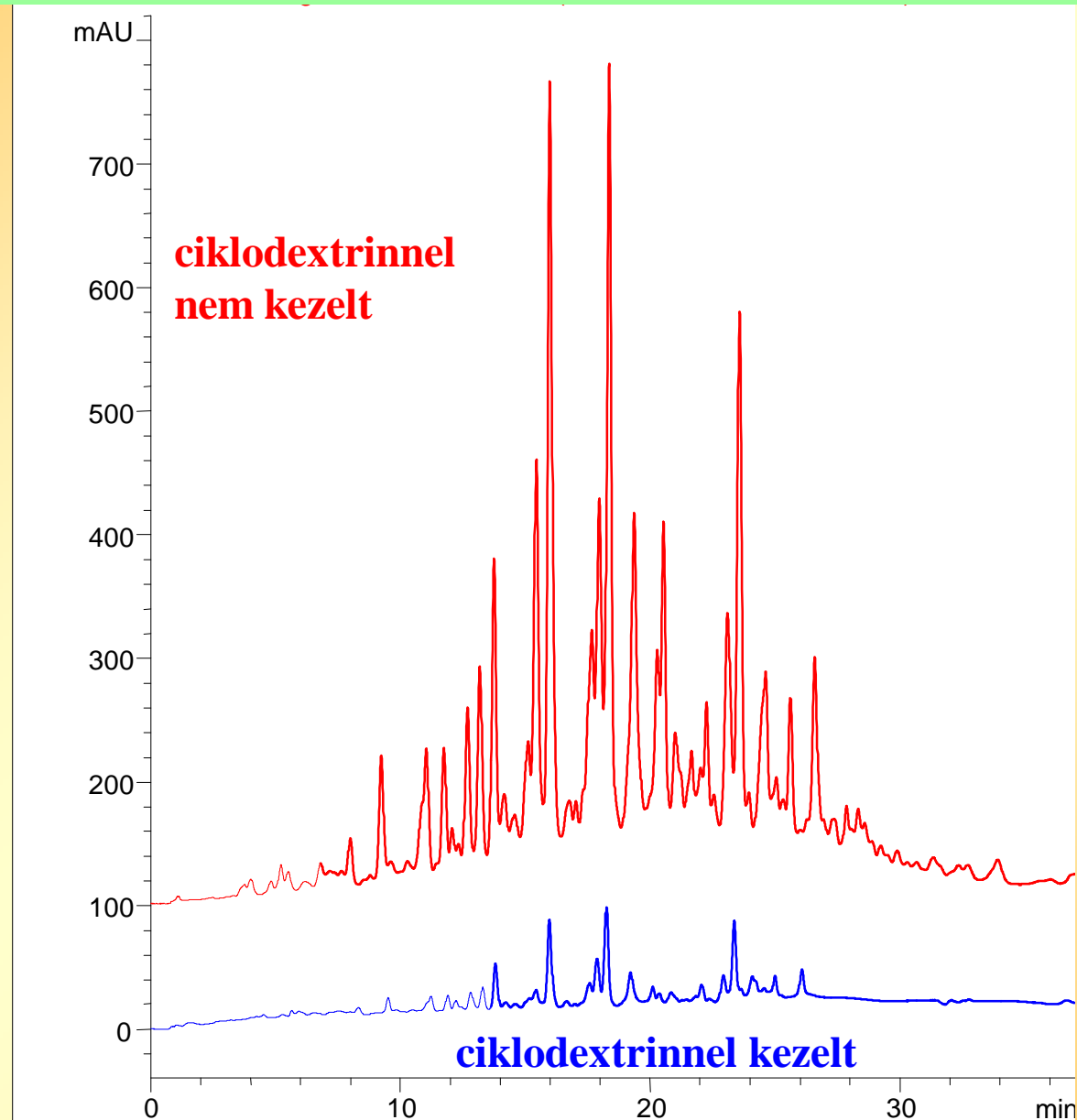
- ▶▶ RAMEB
- ▶▶ HPBCD
- ▶▶ BCD
- ▶▶ GCD

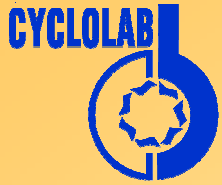


30.000 ppm dízel olajjal szennyezett talaj extraktum gázkromatogramja 2 hét biodegradáció után

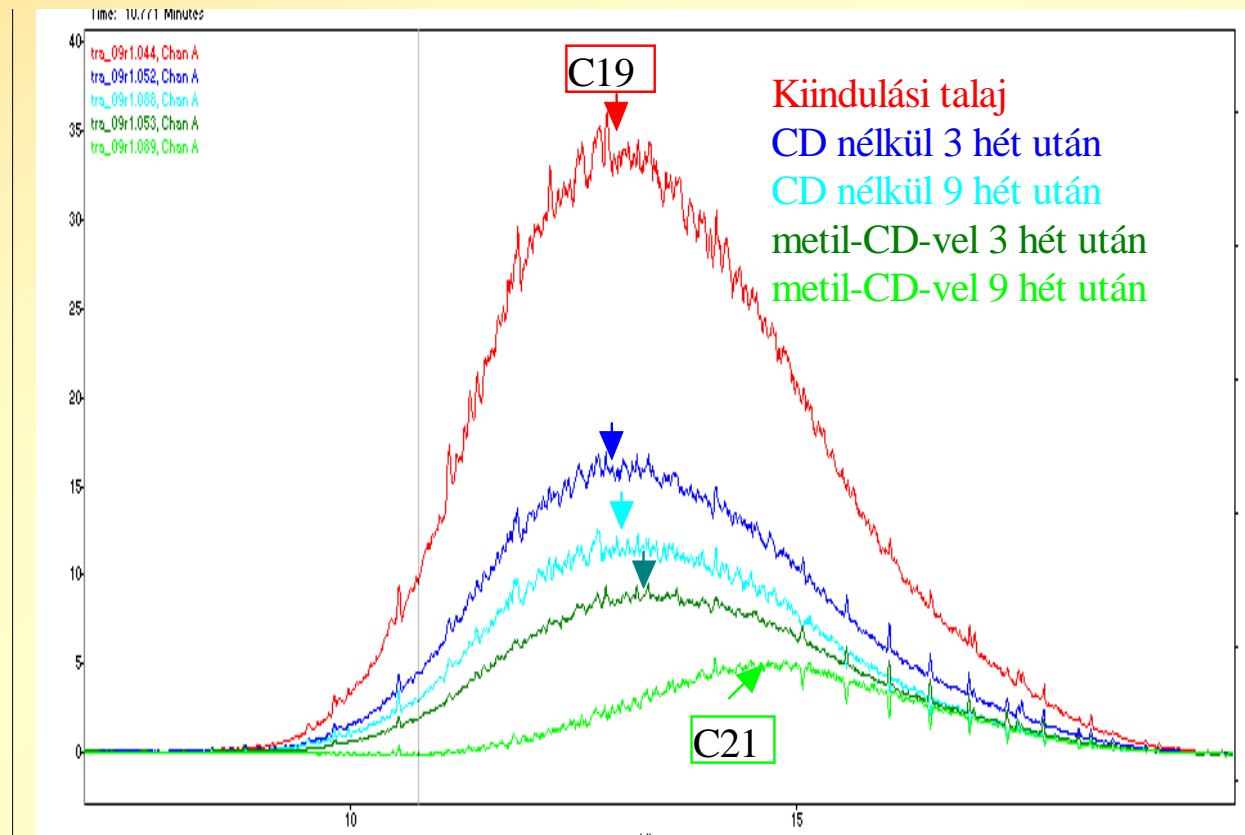


Az EXPO területéről származó talajminta HPLC-vel mért PAH tartalma
3 hónapos intenzív bioremediáció után 1% RAMEB jelenlétében és anélkül

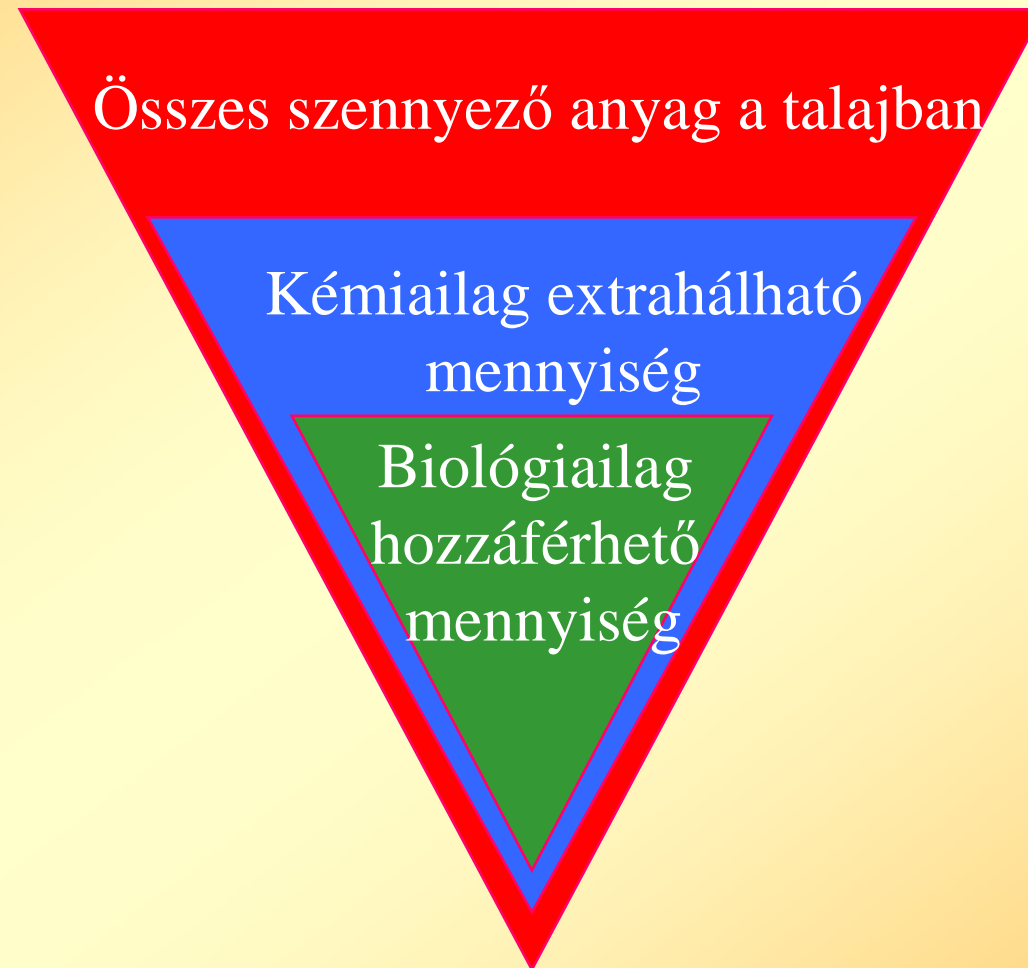


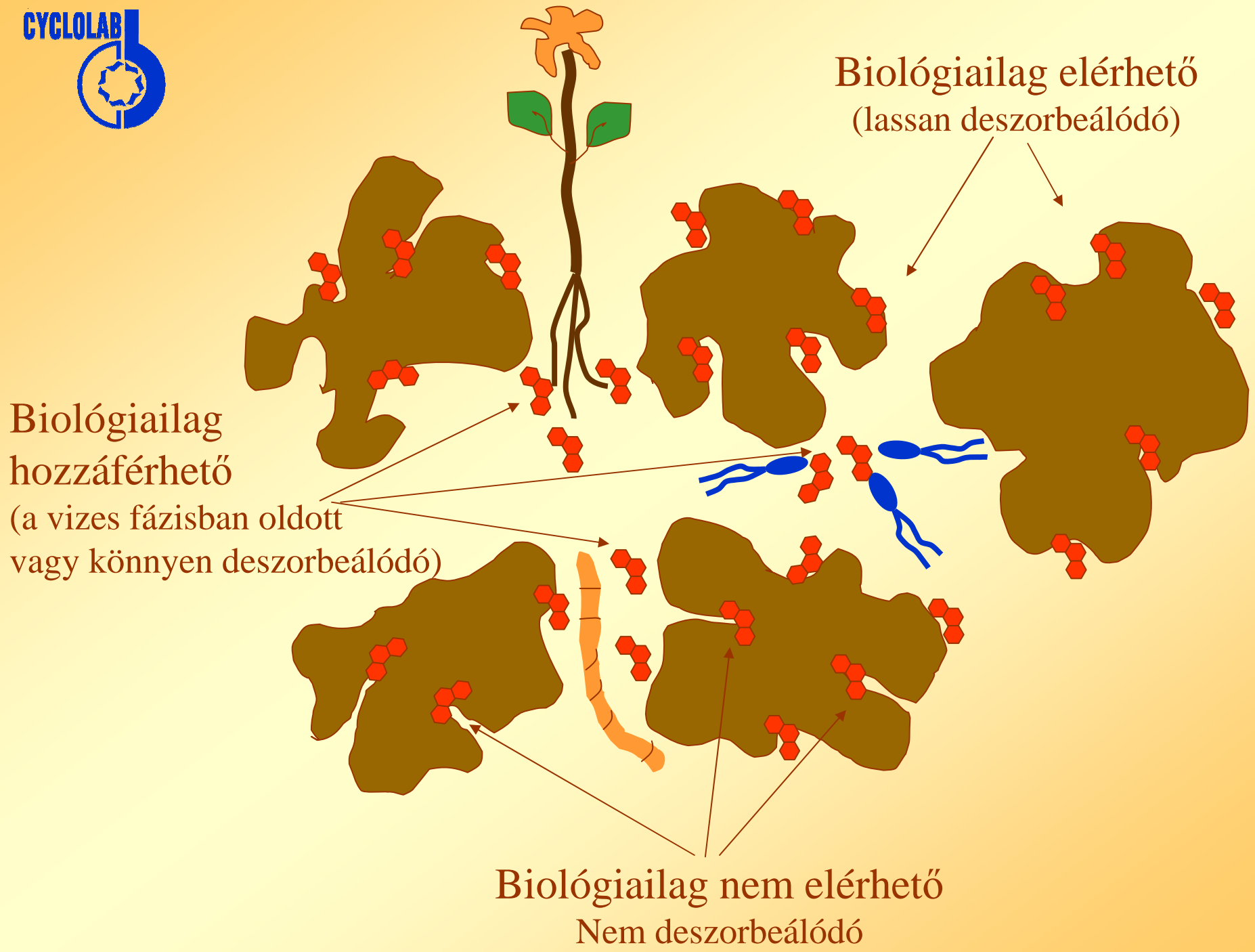


Az olajtartalom változása 10000 ppm transzformátorolajjal mesterségesen szennyezett talaj bioremediációja során 0,2 % metil-ciklodextrin jelenlétében és anélkül (GC)



A szennyező anyagok hozzáférhetősége





Biológiailag elérhető
(lassan deszorbeálódó)

Biológiailag hozzáférhető
(a vizes fázisban oldott
vagy könnyen deszorbeálódó)

Biológiailag nem elérhető
Nem deszorbeálódó

Fitoremediáció



Begyűjtés vagy
vissza a talajba

metabolizmus

Transzlokáció

metabolizmus

Degradáció a
gyökérzónában

Beépülés a humuszba

Mikrobiológiai
degradáció

A szennyezőanyag
deszorpciója a talajról

Felszívódás
a gyökerekbe

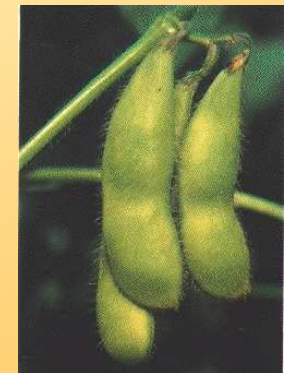
Fitoremediáció



BCD hatására felgyorsult
mikrobiológiai degradáció

BCD jelenléte elősegíti PAH vegyületek
felvételét és transzlokációját a növényekben

Megnövekedett PAH-tartalom
a szójababban



Elektrokinetikus talajremediáció

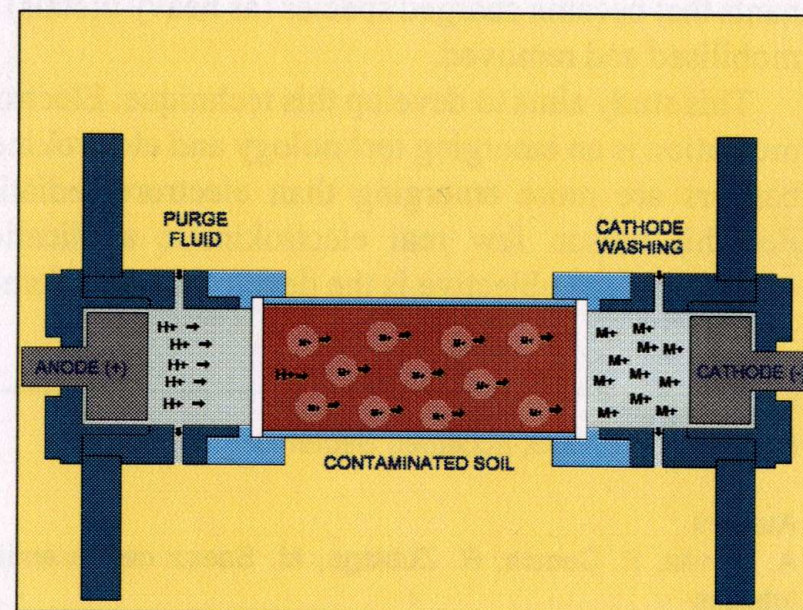
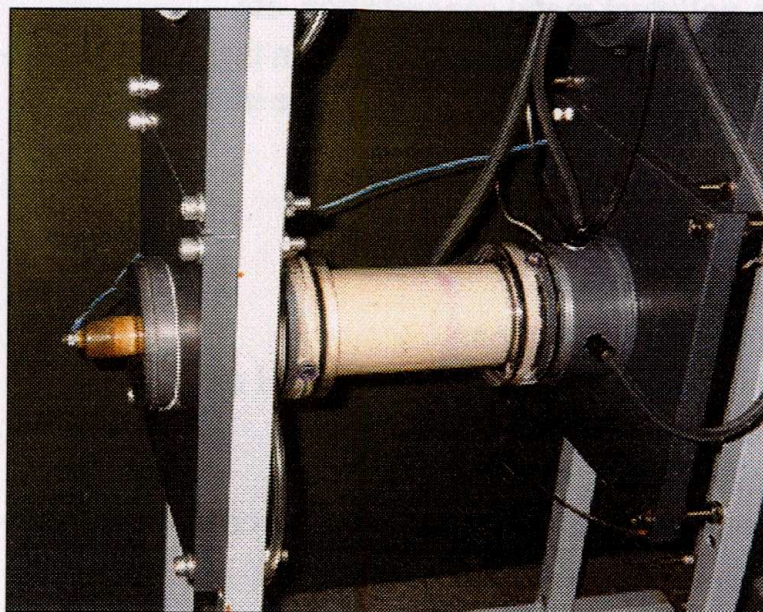
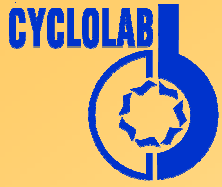
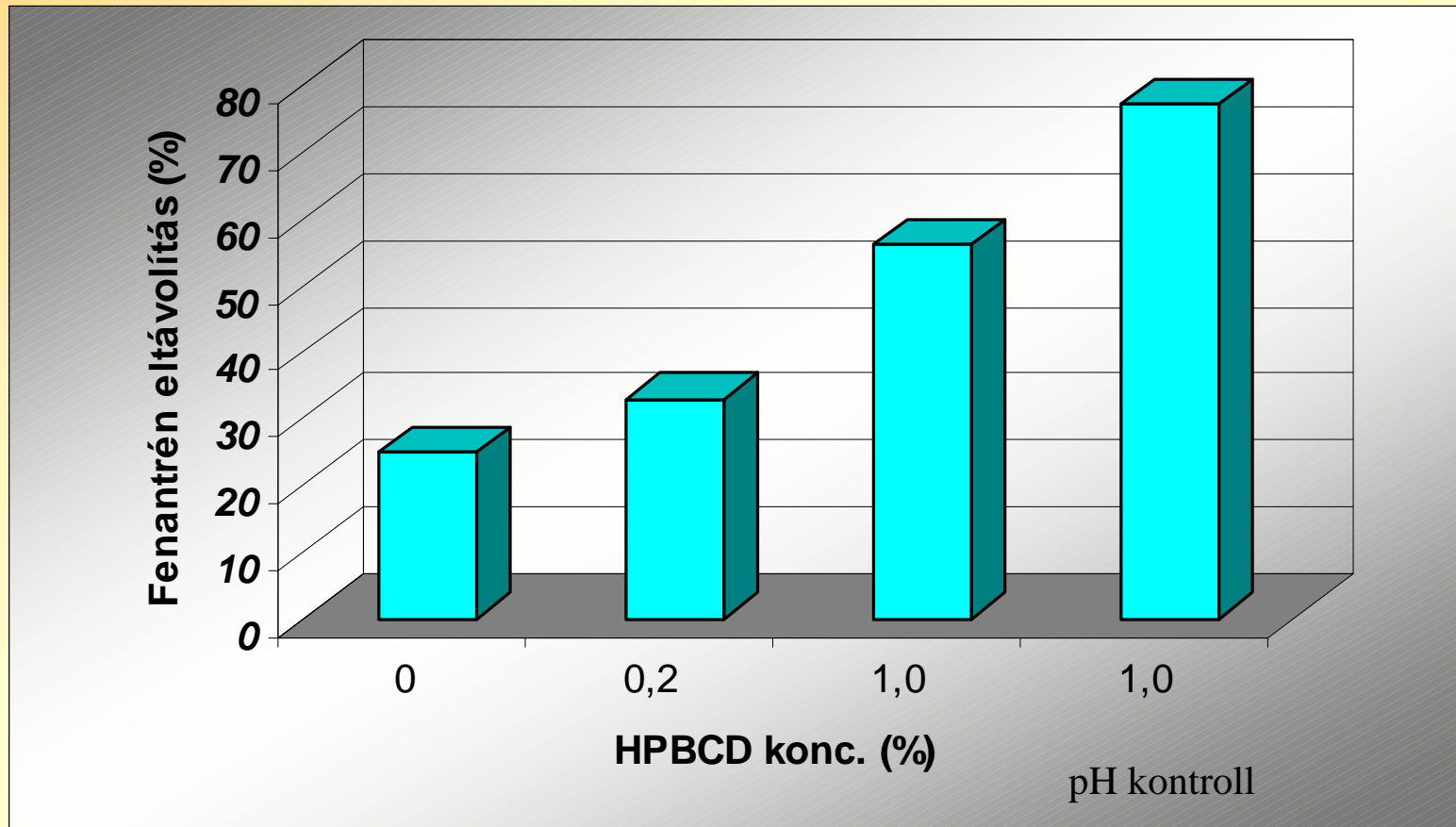
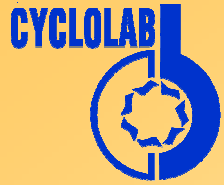


Figure 1. The device used in the laboratory experiments

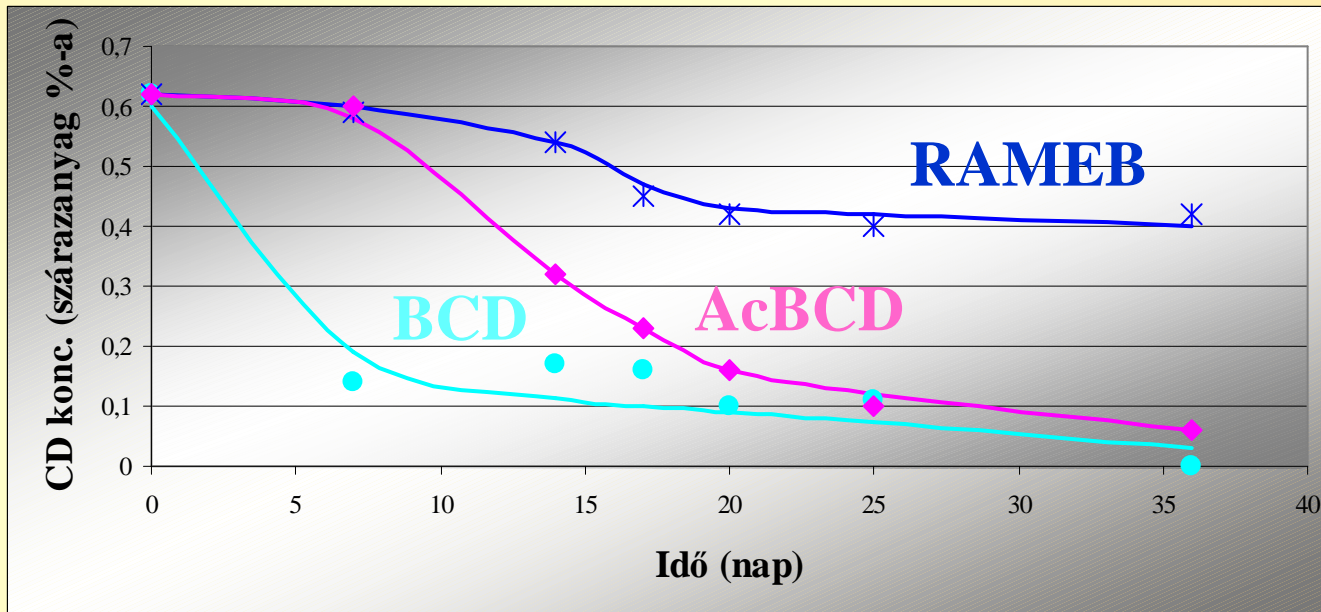
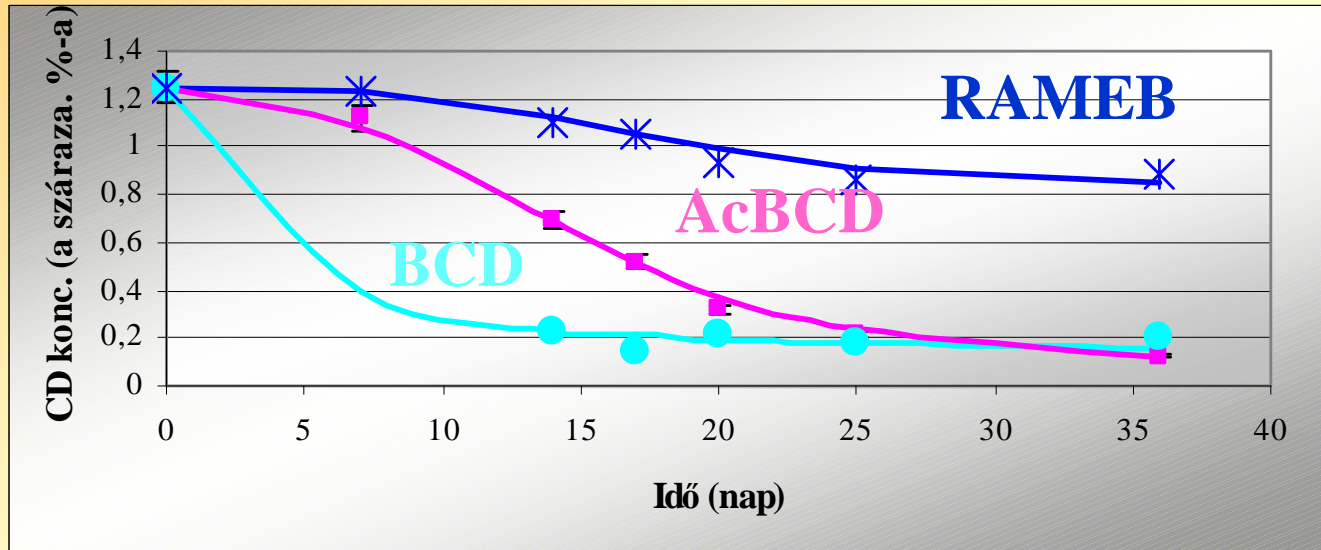


Fenantrén elektrokinetikus eltávolítása agyagos talajból

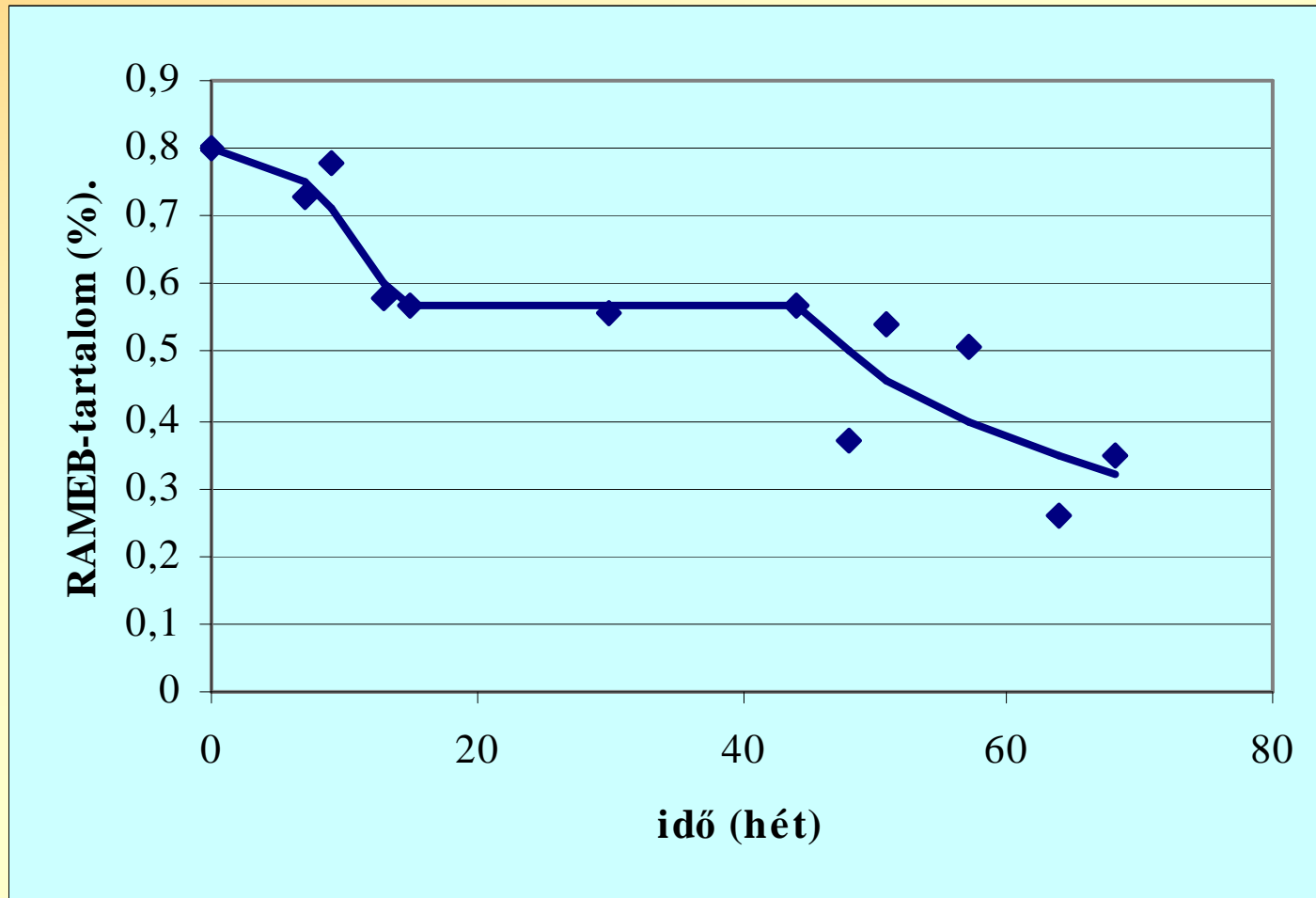


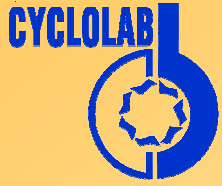


A ciklodextrinek biológiai bonthatósága 20000 ppm transzformátorolajjal szennyezett talajban (labor kísérlet)



A talajban mért RAMEB koncentráció alakulása a kísérlet során





Emisszió csökkentés

ciklodextrinekkel

Oldószergőz megkötése

Jód megkötése

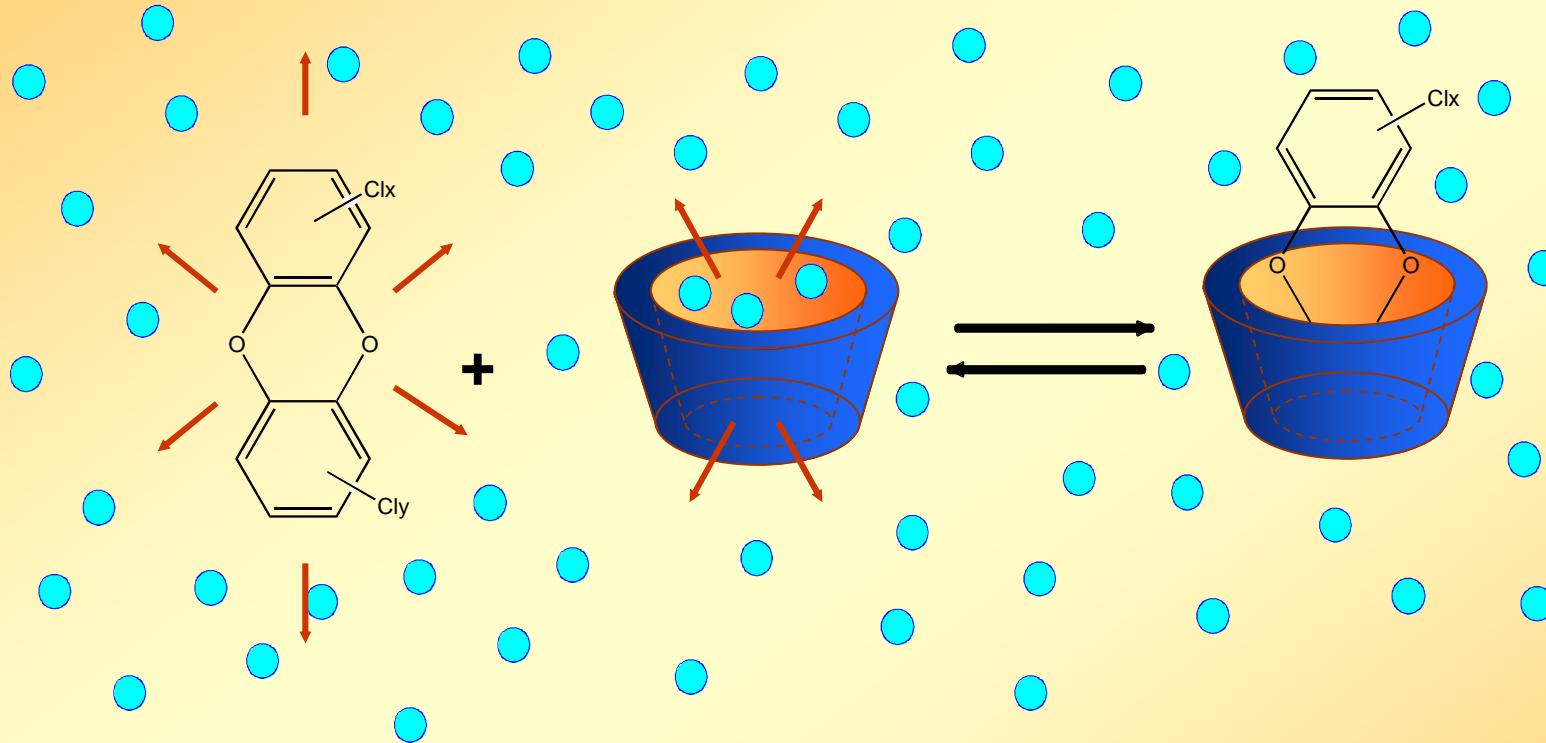
Dioxin megkötése füstgázokból

PAH-ok és kéntartalmú vegyületek szelektív extrakciója
motorhajtóanyagokból

Biodegradábilis polimerek

A dioxinok kivonása hamuból

Komplexbépzés ciklodextrinekkal

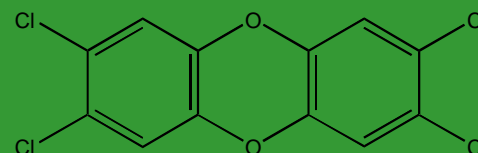


A dioxinok kivonásának lépései

1. A hamu diszpergálása vizes CD oldatban
2. Egy napos keverés után szűrés
3. A kezelt hamu dioxin-tartalmának összevetése a kezeletlen hamuéval

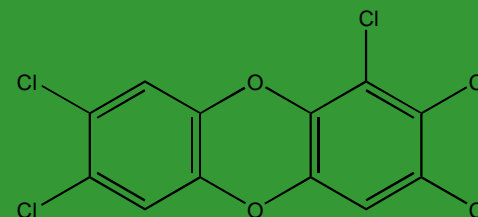
A legtoxikusabb dioxin vegyületek

2,3,7,8-tetraklór dioxin
(2,3,7,8-T4CDD)



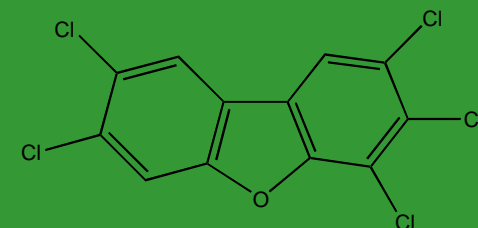
T4CDD

1,2,3,7,8-pentaklór dioxin
(1,2,3,7,8-P5CDD)



P5CDD

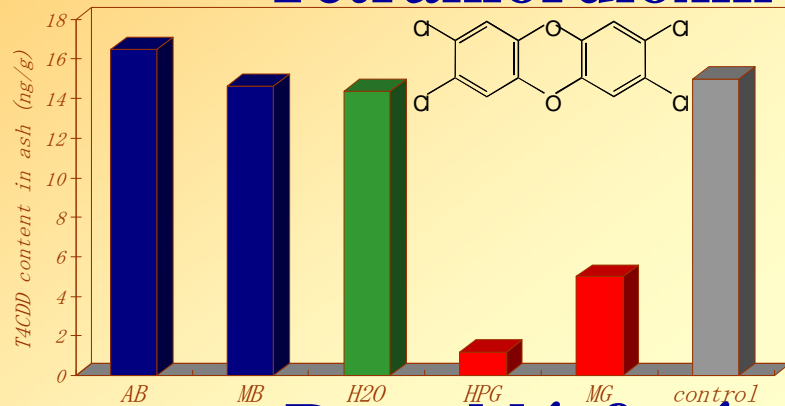
2,3,4,7,8-pentaklór furán
(2,3,4,7,8-P5CDF)



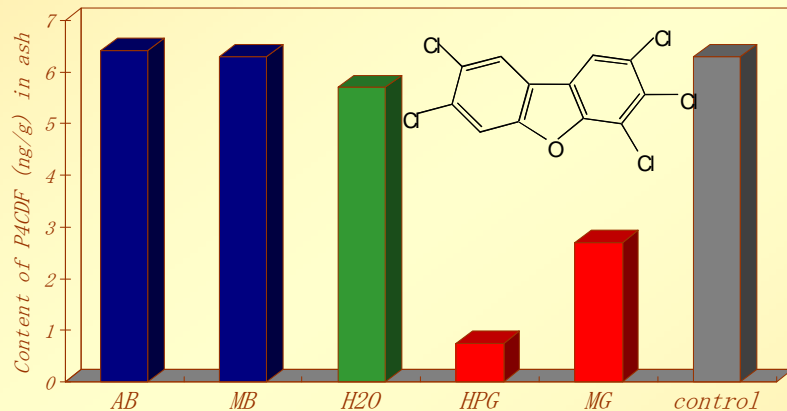
P5CDF

Dioxin-tartalom a hamuban CD-es kezelés után

Tetraklórdioxidin

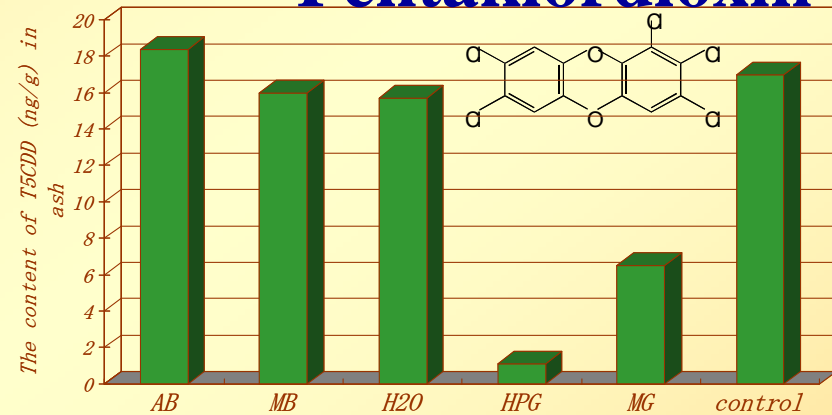


Pentaklórfurán

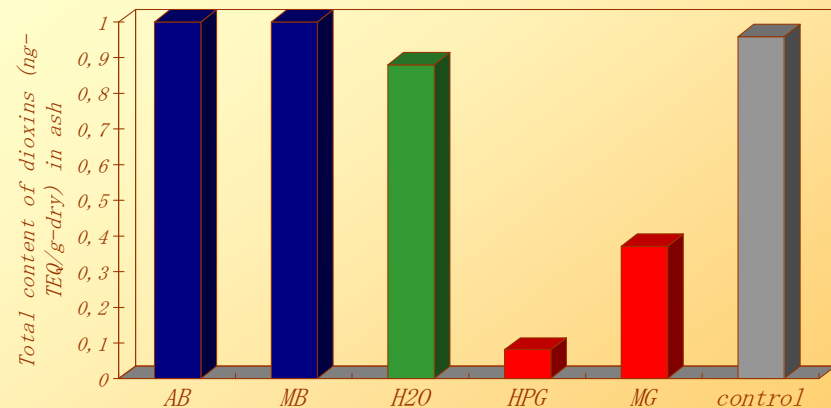


AB: acetyl BCD
 MB: methyl BCD
 H2O: CD nélkül

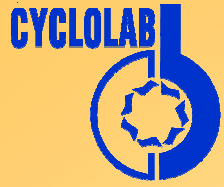
Pentaklórdioxidin



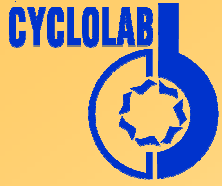
Az összes dioxin



HPG: Hidroxipropil GCD
 MG: Metil GCD
 Control: nem kezelt hamu

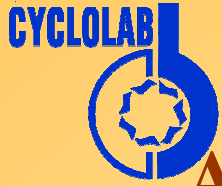


***A ciklodextrinek
szerepe a
környezetkimélő
növényvédelemben***



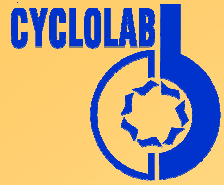
A jelenlegi növényvédőszer kutatás-fejlesztés jellegzetességei:

- Kevés, vagy nincs új hatóanyag**
- Csekély szelektivitás (kivéve herbicideket pl. glifozát)**
- Olcsó, nagy tömegű hatóanyag gyártás**
- Alig van hatóanyag szállító- és célbajuttató rendszer**
- Ellenőrzött hatóanyag-leadású peszticidek drágák, és ritkák**
- Tendenciák a humán hatóanyagok bevezetésére az agrokémiába (ez még a jövő)**
- Környezetkimélő rendszerek fejlesztése egyre fontosabbá válik (hatósági szigorítások)**

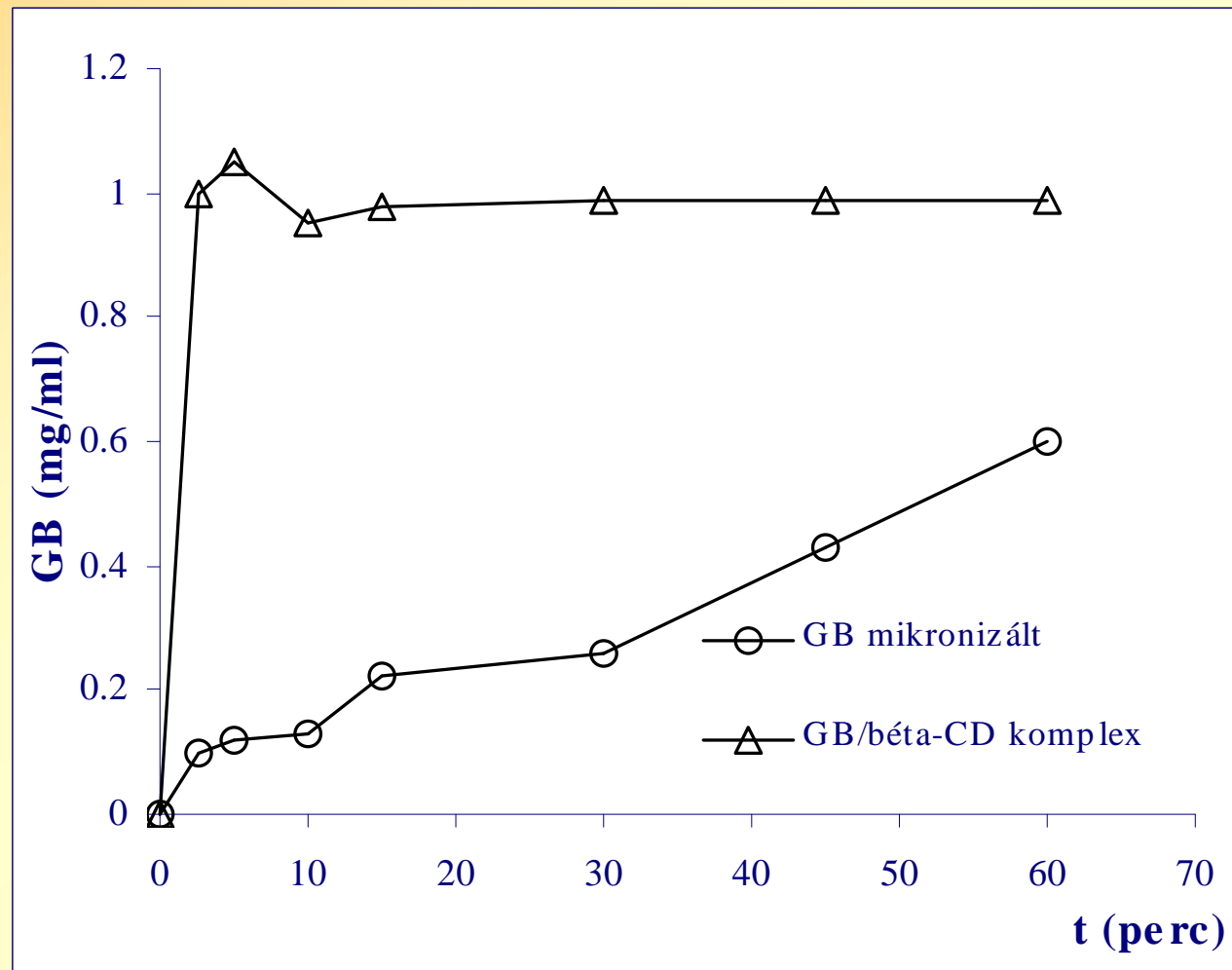


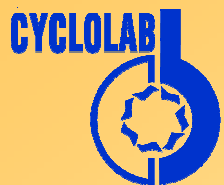
A ciklodextrin/pesticid biner zárványkomplexek agrokémiai alkalmazása

- molekuláris szintű diszperzitás
- nedvesedés- és oldódás fokozás normál körülmények között
- molekuláris csomagolás stabilizáló hatása (shelf-life)
- a hatóanyag/ciklodextrin komplex nem új kémiai egyed (engedélyezés)
- fokozott biohossziférhetőség, a kiszórt dózisok csökkentésének lehetősége
- környezetterhelés kisebb lesz, hasonlóan a gyógyszeripari alkalmazáshoz
- élelciklus-hosszabitás lehetősége (iparjogi előnyök)
- Kontrollált hatóanyag felszabadulás (vizre aktiválódó szerek!)



Növényi hormon a Gibberellinsav oldékonyságának fokozása ciklodextrinnel





Hagyományos és ciklodextrines inszekticidek hőstabilitási vizsgálata 60°C-on

Test sample	Pesticide content in % (referred to the original pesticide load of samples)					
	time zero	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks	6 weeks
Malath starch	100	78	70	67	66	63
Malath bCD	100	100	103	97	96	98
Sumith starch	100	86	72	75	66	68
Sumith bCD	100	96	92	93	92	88
DDVP starch	100	76	70	65	55	52
DDVP bCD	100	94	92	95	90	92

A β CD termelése és ára 1970 óta

