

Ciklodextrinokkal segített új szennyvíz-tisztítási eljárások: a kémcsőtől a szennyvíztisztító telepig

FENYVESI Éva* és SZENTE Lajos

Cycolab Ciklodextrin Kutató-Fejlesztő Laboratórium Kft, Illatos út 7, 1097 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A ciklodextrin (CDK) környezetvédelmi alkalmazásainak kutatása kb. 40 éve kezdődött. Akkor merült fel először, hogy a tipikus talajszennyező anyagok, pl. szénhidrogének, policiklikus aromás szénhidrogének (PAH), poliklórozott bifénilek (PCB), stb. komplexet képeznek a ciklodextrinokkal és ezt ki lehet használni a talajok tisztításában.¹ Kézenfekvőnek tűnt a talajmosási eljárások hatékonyságának növelése vizes ciklodextrin-oldatok alkalmazásával.² Később Gruiz Katalin csoportjával (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem) együttműködve számos talajremediációs technológiában előnyöknek találtak a ciklodextrin alkalmazását, így pl. nőtt a bioremediációs³ és az *in situ* kémiai oxidációs technológiák⁴ hatékonysága. A ciklodextrin alkalmazása a kockázatalapú környezetmenedzsmentben felőli a talajtisztítási technológiákon kívül a talaj-, víz- és levegőszennyezettség felmérési módszereinek érzékenyebbé tételét, a levegő- és víztisztítási eljárások hatásfokának javítását is.⁵

Már tudjuk, hogy a tisztított szennyvíz sem egészen mentes káros anyagoktól, tartalmazhat biológiai úton nem lebomló vegyületeket, pl. gyógyszermaradványokat. A gyógyszermaradványok forrása:

- a felhasznált gyógyszerek kiürülése az emberi, állati szervezetből (a fel nem szívódott hatóanyag és a felszívódott hatóanyagok metabolitjai);
- a fel nem használt gyógyszerek helytelen kezelése;
- gyógyszergyári szennyvizek.

További biológiailag nem lebomló szennyezőanyagok, ún. xenobiotikumok a növényvédőszer, ipari segédanyagok, mosószer, kozmetikumok és segédanyagai, melyek a talajba és talajvízbe kerülve szennyezik a felszíni és felszín alatti vizeket és néha még az ivóvízben is kimutathatók. Közük számos vegyület rákkeltő, a belső elválasztású (endokrin) hormonrendszer befolyásoló (hormonhatású), immunrendszer-károsító, reprotoxikus anyag, melyek hosszú távú hatásait ma még nem ismerjük.⁶⁻⁸

Ezeket az anyagokat, mivel rendkívül kis koncentrációban vannak jelen a vizekben, és csak a legújabb, nagyérzékenységű analitikai módszerekkel kimutathatóak, újonnan felmerült mikroszennyező anyagoknak nevezzük az angol *emerging micropollutants* fordításaként. Ezek koncentrációja folyamatosan növekszik az évek során részben a növekvő használat miatt, és mert a jelenlegi szennyvíztisztítási technológiák nem képesek eltávolításukra. Az eddig kipróbált utótisztítási eljárások: aktív szén megkötés, fordított ozmózis, esetleg a kettő kombinációja továbbá az ultraszűrés is csak részleges megoldást jelent.^{9,10}

* Tel.: +36-1-347-6075; fax: +36-1-347-6068; e-mail: fenyvesi.e@cycolab.hu

A CDK komplexképző képessége régóta ismert. Ezek a 6, 7 vagy 8 glükóz egységekből álló gyűrűk (α -, β - vagy γ CD) képesek magukba zárni a szerves molekulákat vagy azok egyes csoportjait, és így jönnek létre a zárványkomplexek. A gyógyszerek közül különösen sok a zárványkomplexképzésre alkalmas vendégmolekula. Épp ez a széles körű gyógyszeripari alkalmazás alapja, hiszen a bezárt hatóanyagok sokszor jobban oldódnak, könnyebben felszívódnak, tovább stabilak maradnak, kevésbé keserű ízűek, stb., mint más eljárással formulázva¹¹ (lásd Puskás István cikkét ebben a kiadványban).¹² Hasonló előnyöket mutattak ki a növényvédő szerek ciklodextrines komplexáláskor. A ciklodextrinbe zárt porított és gyomirtó szerek csak nedvesség hatására szabadulnak fel a komplexből, addig viszont stabilabbak, vízelvezésük jobb, mint ciklodextrines formulázás nélkül.¹³ A kozmetikai és háztartás-vegyipari alap- és segédanyagok közül is számos jó komplexképzőt találunk, melyek CD-be zárva kevésbé illékonyak és irritálók, tovább eltarthatók.

A CDK alkalmazása a szennyvíztisztításban már a nyolcvanas években szóba került ipari szennyvizek nagy koncentrációjú szerves szennyezőanyagainak megkötésére. Már akkor világos volt, hogy a CD-t rögzíteni (immobilizálni) kell ehhez az alkalmazáshoz. Vízelvezésének csökkentésére vagy cellulózsálak felületére kötötték vagy önmagában polimerizálták epoxidegyületeket (epiklóridrint és diepoxi étereket) alkalmazva kapcsolószerként.^{14,15} Ezeket a fejlesztéseket az ELTE Kémiai Technológia Tanszékén Zsados Béla kutatócsoportja végezte a Chinoim Biokémiai Laboratóriumával, a Cycolab elődjével együttműködve.

Később számos más immobilizálási eljárást is közöltek az irodalomban, pl. poliuretán-CD polimereket állítottak elő diizocianátokkal történő térhálósítással,¹⁶ CD-tartalmú polikarbonát nanoszivacsokat,¹⁷ akrilgyantákat¹⁸ irtak le. Polisztirol,¹⁹ polipropilén,²⁰ poliamin,²¹ poliészter²² és szilika²³ felületekhez kötötték CD-t különféle eljárásokkal. A téma fontosságát jelzi, hogy a *Nature* egyik legutóbbi számában címlapra került egy porózus CD polimer, melyet egy merev térhálósítószer, tetrafluorotereftálsav-dinitril alkalmazásával nyertek.²⁴

A CD-tartalmú szorbensek előállítását és szennyvíztisztítási alkalmazási lehetőségeit összefoglaló munkákból azonban világosan látszik, hogy a szorbensek legfeljebb néhány grammos tételben készültek és a technológiai modell-kísérletek is kis léptékűek voltak.^{25,26} Ezért határozottak el, hogy a Nemzeti Technológiai Program támogatásával kidolgozzunk egy méretnövelt technológiát ezúttal a más módszerekkel nehezen eltávolítható újonnan felmerült mikroszennyező anyagokra koncentrálvá.²⁷

A CDFILTER konzorciumot a 2009-től 2012-ig tartó periódusban a CycloLab Kft vezette.²⁸ A konzorcium tagjai: Organica Technológiák Zrt., Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Anyagtudományi és Technológiai Intézet, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék és az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar Környezettudományi Kooperációs Kutató Központ kutató-fejlesztő csoportjai. A CycloLab feladata volt a CD gyöngypolimerek előállítása és jellemzése, továbbá részvétel a gyöngypolimer és az ezeket tartalmazó szinterelt szűrőlapok tisztítási hatásfokának vizsgálatában laboratóriumi és fűtüzemi kísérletekben. Jelen közleményben ezen kísérletek eredményeit mutatjuk be.

A laboratóriumi modellkísérletekben ciklodextrinnel komplexet képező színezékeket (metilnarancs és fenoltalein) továbbá olyan gyógyszer-hatóanyagokat (karbamazepin és diklofenak) és nonilfenol-észtereket (a mosószeres alkotórésze) vizsgáltunk, melyek a hagyományos szennyvizisztítási technológiával nem távolíthatók el. A 2007-ben végzett átfogó nemzetközi Duna-vizsgálatban (JDS2) átlagosan 37 ng/L (Budapestnél 50-60 ng/L) koncentrációban mutattak ki hangulatjavító hatást (antidepresszáns) karbamazepint, mint az egyik leginkább perzisztens gyógyszer-hatóanyagot.²⁹ A 2013-ban végzett hasonló nemzetközi vizsgálatban (JDS3) a karbamazepin átlagos koncentrációja 26 ng/L volt.³⁰ Ez utóbbi vizsgálatban metabolitját, a 10,11-dihidro-10,11-dihidroxikarbamazepint is mérték átlag 53 ng/L-t detektálva. A nem-szteroid gyulladásgátló diklofenak koncentrációja 1-8 ng/L tartományban változott fokozatosan csökkenve a Duna haladási irányában 2007-ben, míg a 2013-as vizsgálatban 10 ng/L átlagos koncentrációt határoztak meg. A Duna-vizsgálat során 2007-ben néhány mintában 50 ng/L feletti koncentrációban mutattak ki nonilfenolt (a mosószeres alkotó felületaktív anyagok részleges lebomlási termékét), míg 9 ng/L volt a maximális koncentráció 2013-ban.

A fűtüzemi kísérletben 9 hatóanyag keverékét használtuk: négyféle nem-szteroid gyulladásgátlószert (ibuprofent, naproxént, ketoprofent és diklofenakot), 3 hormont (β -ösztradiolt, etinilösztradiolt és ösztriolt), egy ipari segédanyagot (biszfenol-A) és koleszterint. A lakosság körében legnagyobb aggodalmat kiváltó hormonok (ösztadiol és etinilösztadiol) szintje a detektálási határ (5 ng/L) alatt maradt a Duna mintákban a JDS3 vizsgálatban, csak ösztroint mutattak ki pl. Budapestnél 1-2 ng/L koncentrációban.³⁰ Hormonhatású anyagok a nonilfenol és a biszfenol-A is. A JDS3 során maximum 1,9 mg/L biszfenol-A volt kimutatható néhány mintában.³⁰

Olyan modell szennyezőanyagokat választott tehát a konzorcium, melyek reális kockázatot jelentenek élő vizeinkben, pl. a Dunában. Kockázatok felmérésekor nemcsak a mért koncentrációkat, hanem hatásait és a felhasználás mértékét is figyelembe vettük.³¹

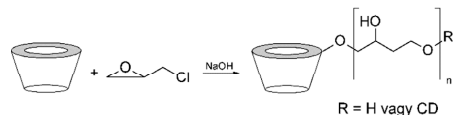
A laboratóriumi modellkísérletek során több kérdésre kerestünk a választ. Vizsgáltuk, hogy szükség van-e a CD gyűrűre, vagy elegendő egy hasonló szénhidrát-polimer. Tanulmányoztuk, hogy a három legismertebb CD fészeség (α -, β - vagy γ CD) közül melyikből készült gyöngypolimer

a leghatékonyabb. Kísérleteket végeztünk arra vonatkozóan, hogy van-e szerepe a szemcseméretnek. A fűtüzemi kísérletek tervezésekor figyelembe vettük az azóta máshol már közölt laboratóriumi technológiai kísérletek eredményeit.³²

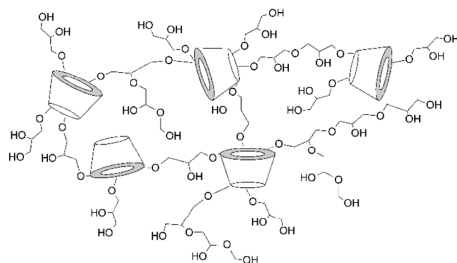
2. Ciklodextrin-alapú szorbensek

2.1. A szorbensek előállítása

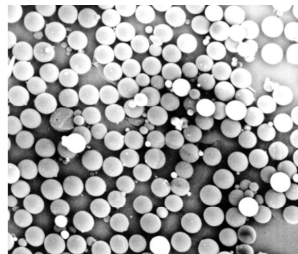
A CD polimereket a korábban leírt eljárással állítottuk elő emulziós polimerizációval lúgos közegben epiklorhidrint és etilenglikol-bisz(epoxipropil)-étert alkalmazva térfelcsökkentő szerként (1. ábra).³³ A gyöngypolimer szerkezeti vázlatát a 2. ábra mutatja, a 3. ábra pedig egy mikroszkópos kép a termékéről.



1. Ábra A CD térfelcsökkentésének reakciósémája.



2. Ábra A CD gyöngypolimer szerkezeti vázlatja.

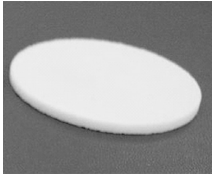


3. Ábra A BCD gyöngypolimerből készült mikroszkópos felvétel.

A gyöngypolimeret nagy sűrűségű polietilénbe ágyazva szinterelt szűrőlapok keletkeztek (4. Ábra).³⁴

3. Laboratóriumi modellkísérletek: a gyűrű, az üregméret és a szemcseméret szerepe

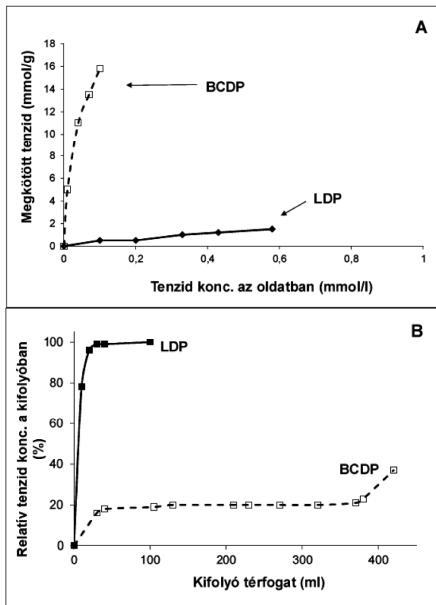
Laboratóriumi modellkísérleteket végeztünk, hogy megvizsgáljuk a CD-tartalmú szorbensek legfontosabb jellemzőinek hatását szorpciós kapacitásukra.



4. Ábra. 40% BCD gyöngypolimer tartalmazó szinterelt szűrőlap.

3.1. Tenzid megkötése

Az első kísérletsorozatban azt vizsgáltuk, van-e szerepe a ciklodextrin komplexképző képességének. Modell szennyezőanyagként egy nonilfenil-poliétilénoxidot ($C_{18}H_{35}O_5$) $C_{15}H_{31}O_4$ ($n=9$) választottunk, ami a mosószernek egyik komponense és jó komplexképző (5. Ábra).³⁵



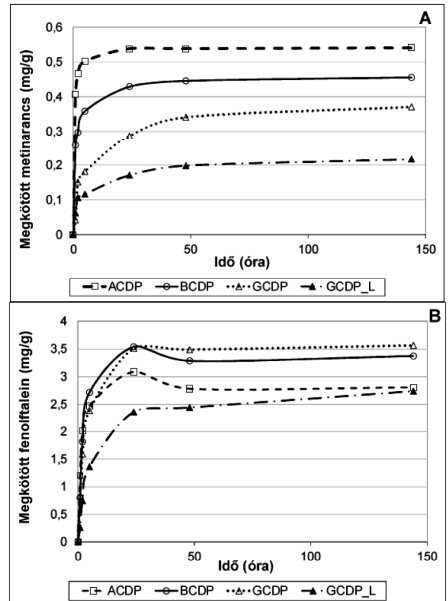
5. Ábra. Nonilfenol-etoxilát megkötése ciklodextrin polimeren (BCDP) és hasonló duzzadásfokú lineáris dextránból készült polimeren (LDP) egyensúlyi kísérletben (A) és oszlopos kísérletben (B).

A BCD térhálósításával nyert gyöngypolimer (BCDP) szorpciósi képességét hasonlítottuk össze egy hasonló szemcséméretű, hasonló duzzadásfokú lineáris dextránból készült gyöngypolimerével (LDP). Az egyensúlyi izotermák alapján egyértelmű a BCDP nagyobb szorpciósi kapacitása az LDP-hez képest. Az oszlopos kísérletben az LDP állófázison változatlan koncentrációban folyik át a tenzid oldat, míg azonos áramlási sebességet és tenzid koncentrációt alkalmazva a BCDP gyöngypolimer esetén az áttérési térfogat kb. 400 mL. Mindkét kísérlet azt mutatja, hogy a felületi adszorpción kívül a CD üreggel

való kölcsönhatásnak, a zárványkomplex-képzésnek is van szerepe a megkötésben.

3.2. Színezékek és gyógyszer-hatóanyagok megkötése

A színezék-megkötési kísérletekben azt vizsgáltuk, hogy a gyűrű méretétől hogyan függ a megkötő-képesség. α -, β - és γ CD térhálósításával előállított, hasonló fizikai sajátosságú (szemcséméretű és duzzadásfokú) gyöngypolimereket (ACDP, BCDP és GCDP) hasonlítottunk össze (6. ábra).



6. Ábra. Metanaran (A) és fenoflalein (B) megkötése α -, β - és γ CD gyöngypolimerekkel (ACDP, BCDP és GCDP, szemcséméret: 0,1-0,3 mm) (GCDP_L – nagy szemcséméretű (0,3-0,8 mm) γ CD gyöngypolimer).

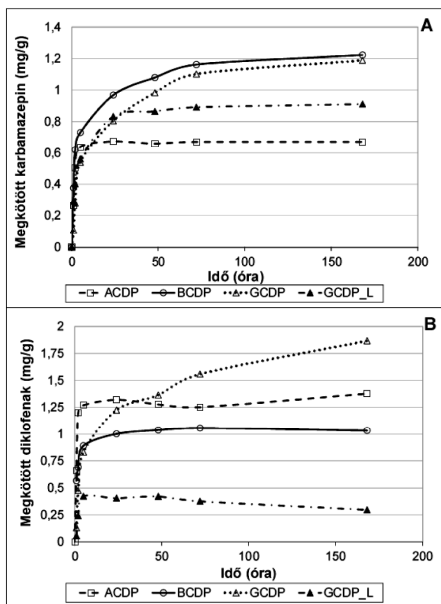
A két színezék közül a metanaran inkább az α CD-nel, míg a fenoflalein inkább a β - és γ CD-nel képez komplexet.^{36,37} Ezt tükrözik a megkötés kinetikai görbéi a 6. ábrán. A metanaran esetén a sorrend: ACDP > BCDP > GCDP, míg a fenoflalein esetén BCDP ~ GCDP > ACDP követve a komplexek stabilitását jellemző asszociációs állandók sorrendjét. A nagyobb szemcséméretű GCDP-L jelű minta mindkét esetben kisebb megkötést mutat a kisebb szemcséméretű GCDP mintához képest.

Hasonló összefüggéseket kaptunk a két gyógyszer-hatóanyag esetén (7. Ábra). A karbamazepin a β - és γ CD-nel lép kölcsönhatásba, az α CD üregébe nem illeszkedik nagy mérete miatt. Ezzel összhangban a megkötés sorrendje BCDP ~ GCDP > ACDP.

A diklofenak komplexeket sokan vizsgálták, de alig található olyan irodalom, ahol a különböző üregméretű CDk affinitását hasonlították össze. Zughul és mtsai γ CD > β CD

> α CD sorrendet találtak.³⁸ Ez nem egyezik a polimerek megkötési sorrendjével: GCDP > ACDP > BCDP. Ez arra mutat, hogy az üregméretnél kívül más paraméterek is szerepet játszhatnak.

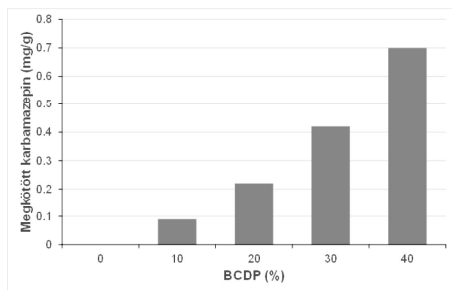
Mindkét hatóanyag megkötésekor kedvezőtlően volt a nagyobb szemcseméret.



7. Ábra. Karbamazepin (A) és diklofenak (B) megkötése α -, β - és γ CD gyöngypolimerekkel (ACDP, BCDP és GCDP) (GCDP_L – nagy szemcseméretű (0,3–0,8 mm) γ CD gyöngypolimer).

4. Megkötési kísérletek szinterelt szűrőkkel

A nagysűrűségű polietilénbe ágyazott gyöngypolimer is képes komplexképzésre. A szűrőlapok kapacitása arányos a beágyazott BCDP-tartalommal (8. Ábra).



8. Ábra. Szinterelt szűrőlapok karbamazepin-megkötése a beágyazott BCDP-tartalom függvényében.

Hasonló összefüggéseket tapasztaltak partnereink ibuprofen megkötésekor.³⁹ Kimutatták, hogy bár a gyöngypolimer megkötési kapacitása jelentősen csökken a szintereléssel, van mód ennek javítására. Például, kimosható szeretlen adalékok alkalmazásával porózus szerkezetű szűrőlapok jönnek létre, melyekben a CD gyűrűk jobban hozzáférhetőek a megkötésre váró szerves mikroszennyező anyagok számára. A szennyezőanyaggal feltöltődött szűrőlapok etanollal regenerálhatók, és ezáltal nem csökken, hanem nő a megkötési kapacitás. Valószínűleg a gyártás folyamán belekerült szerves anyagokat mossuk ki etanollal, így aktíváljuk a szűrőlapokat.

5. Félüzemi kísérlet

A CycloLab Kft itt bemutatott laboratóriumi modellkísérleteinek, továbbá a konzorciumi partnerek máshol már közölt kisléptékű kísérleteinek^{32,34,39} eredményei alapján tervezte meg a konzorcium a félüzemi kísérletet, melyre az Organica Környezetvédelmi Technológiák Zrt. Telephelyén, Telkiben került sor. A kísérletet az Organica szakemberei végezték a CycloLabtól származó BCDP gyöngypolimerrel. A mintákat az ELTE kutatói elemezték gázkromatográfhoz kapcsolt tömegspektrometriával.⁴⁰

Mivel a telki tisztított szennyvíz a szerves mikroszennyező anyagok tekintetében időben igen változó összetételű, a félüzemi utótisztítást célzó kísérletekhez néhány kiválasztott vegyület törzsolatának adagolásával biztosítottuk, hogy e vegyületek az átlagosan tapasztaltaknak megfelelő koncentrációban jelen legyenek a vízben a félüzemi kísérletek idején is. Ezért kilencféle szerves mikroszennyező anyaggal ~5 μ g/L koncentrációban szennyezett, előzetesen biológiailag tisztított kommunális szennyvízzel folytattak az utószűrő kísérletek. A 300 L tisztított, adalékolt szennyvízhez 1 kg BCDP gyöngypolimeret kevertünk, majd időnkénti mintavétellel ellenőriztük a víz összetételét.

1. Táblázat. Szerves mikroszennyező anyagok eltávolítása adalékolt, tisztított szennyvízből BCDP segítségével félüzemi méretben

Összetevő	Kiindulási konc. (µg/L)	eltávolítás (%)	
		5 perc után	48 óra után
Ibuprofen	5,18	85,5	83,1
Naproxen	4,98	18,1	27,7
Ketoprofen	5,10	19,6	14,7
Biszfenol-A	5,38	95,7	99,4
Diklofenak	9,09	86,9	85,6
β -Ósztradiol	5,22	96,8	>99,9
Etilil-ósztradiol	5,15	>99,9	>99,9
Ósztriol	5,38	95,9	96,1
Koleszterin	6,09	86,1	91,4

A polimer nagyon hatékony szorbensnek bizonyult, már 5 perc kontaktidő alatt közel 90% ill. e feletti eltávolítást regisztráltunk a legtöbb adalékolt mikroszennyező anyag (ibuprofen, biszfenol-A, diklofenak, β -ósztradiol, etilil-ósztradiol, ósztriol, koleszterin) esetén (1. Táblázat). A magas eltávolítási hatások értékek alig változtak a megfigyeltés további időtartamában egészen 48 óráig.

A Ketoprolin esetében tapasztalt az 5 perc után mérhető képest kisebb eltávolítási hatásfok 48 óra után részben a meghatározás pontatlanságával magyarázható ezen az alacsony koncentrációsinten, részben pedig azzal, hogy a különböző hatóanyagok versengenek a kötőhelyekért. Egyik leszoríthatja a másikat, amíg az egyensúly kialakul.

6. Összefoglalás

A több lépésben végrehajtott méretnövelés sikeresen bizonyította a CD-gyöngypolimer alkalmazhatóságát tisztított szennyvizekben maradó mikroszennyező anyagok eltávolítására. Biológiai nem lebomló gyógyszer-hatóanyagok, hormonok, hormon-hatású ipari segédanyagok gyorsan és nagy kapacitással megkötődnek a CD-alapú szorbensen. Ma még talán nem gazdaságos ilyen drága szorbensek alkalmazása, de a növekvő ivóvíz-hiány és a természetes vizek fokozódó elszennyeződése előbb-utóbb szükségessé teszi ilyen és ehhez hasonló megoldások kifejlesztését.

7. Kísérleti rész

7.1. Anyagok

A CD gyöngypolimer a CycloLab kísérleti terméke. Szemcseméretük 0,1-0,3 mm, kivéve a GCDP-L jelűt, melynek szemcsemérete 0,3-0,8 mm. Duzzadási térfogatuk: 4-5 ml/g. A szinterelt szűrőket a Bay Zoltán Közalapítvány kutatócsoportja állította elő nagysűrűségű polietilénbe ágyazva a CD gyöngypolimerrel.³⁴ A lineáris dextrinből készült gyöngypolimer Sephadex G-25 a svéd Pharmacia cég terméke. Szemcsemérete 0,1-0,2 mm, duzzadási térfogata 5 mL/g. A megkötési kísérletekben használt modellanyagokat a Sigma-Aldrich-tól szereztük be.

7.2. Módszerek

7.2.1. Tenzid megkötése egyensúlyi szorpciós kísérletben

Szorpciósizotermátvettünk fel úgy, hogy 0,4 g gyöngypolimer 4 mL 0,01-5% nonilfenil-polietilén-oxidot (n=9) tartalmazó desztillált vizes oldatban duzzasztottunk kémsövekben, majd ráztattuk 5 órán keresztül. Elő kísérleteink szerint ez az idő elegendő volt az egyensúly eléréséhez. Egy éjszakai állás után a felüliszót leöntöttük és UV spektrofotometriás méréssel meghatároztuk az oldott tenzid koncentrációját. A kezdeti és egyensúlyi koncentrációk különbségéből számítottuk a megkötött tenzid koncentrációját.

7.2.2. Tenzid megkötése átfolyós oszlopos kísérletben

A vízben duzzasztott gyöngypolimeret (száraz tömeg: 0,4 g) üvegoszlopba töltöttük (átmérő 0,4 cm, magasság 13-14 cm), majd a kapott gélagyon keresztül 15 mg/l koncentrációjú nonilfenil-polietilén-oxidot (n=9) oldatot folytattunk át és 5 mL-es frakciókban mértük a tenzid koncentrációt UV spektrofotométerrel.

7.2.3. Színezékek és gyógyszer-hatóanyagok megkötése

Kémsövekbe mértünk 50 mg gyöngypolimer vagy ezt tartalmazó szinterelt szűrő darabkát és a modell vegyület vizes oldatát (5 mL), majd állni hagytuk és időközönként mintát vettünk, melynek koncentrációját UV-fotométerrel határoztuk meg. A megkötött mennyiséget a száraz polimer tömegére vonatkoztatva a kontroll oldat koncentrációjához viszonyított koncentráció-különbség alapján számítottuk.

7.2.4. Félüzemi kísérlet

A Telki szennyvíz-tisztító telep tisztított, szűrt szennyvizét használtuk a kísérlethez. 300 L ilyen vizet adalékoltunk a kiválasztott kilencféle szerves mikroszennyező anyaggal (ld. 1. Táblázat) úgy, hogy végső koncentrációjuk ~ 5 mg/L legyen. A 300 L vízhez 1 kg BCDP gyöngypolimer került. Az első mintavételre a bekeverés után 5 perccel került sor.

A mintákban maradt szerves mikroszennyező anyag koncentrációkat az ELTE gázkromatográfiás-tömegspektrometriás módszerével határozták meg.³⁹

Közönetnyilvánítás

A munkát a CDFILTER (TECH_08-A4/2-2008-0161) projekt keretében végeztük a Nemzeti Technológiai Program támogatásával. Közönetet mondunk név szerint a következő kutatóknak, fejlesztőknek: Tóth Imre, Kovács Róbert, Kenyeres István (ORGANICA Környezetvédelmi Technológiák Zrt.), Andersen Endre, Bánhegyi György, Rácz Ilona (Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Anyagtudományi és Technológiai Intézet), Gruiz Katalin, Molnár Mónika (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék), Záray Gyula, Barkács Katalin és Perlé Molnár Ibolya (Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar Környezettudományi Kooperációs Kutató Központ kutató-fejlesztő csoportjai).

Hivatkozások

- Szejtli, J. *In Minutes Int. Symp. Cyclodextrins*; 6th, Hedges, A. R., Ed.; Edition de Sante: Paris, 1992; pp. 380-389.
- Fenyvesi, E.; Szeman, J.; Szejtli, J. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *25*(1-3), 229-232.
- Gruiz, K.; Fenyvesi, E.; Kriston, E.; Molnar, M.; Horvath, B. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *25*(1-3), 233-236.
- Fenyvesi, E.; Balogh, K.; Oláh, E.; Báta, B.; Varga, E.; Molnár, M.; Gruiz, K. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2011**, *70*, 291-297.
- Gruiz, K.; Molnar, M.; Fenyvesi, E.; Hajdu, Cs.; Atkari, A.; Barkacs, K. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2011**, *70*(3-4), 299-306.
- Kumar, A.; Xarorarak, I. *Sci. Total Environ.* **2010**, *508*, 5972-5989.
- Boxall, A. B. A.; Rudd, M. A.; Brooks, B. W.; Caldwell, D. J.; Choi, K.; Hickman, S. és mtsai *Environ. Health Perspect.* **2012**, *120*, 1221-1229.

8. Schwarzenbach, R. P.; Escher, B. I.; Fenner, K.; Hofstetter, T. B.; Johnson, C. A.; von Gunten, U., és mtsai *Science* **2006**, *313*, 1072–1077.
9. Długolecka, M.; Dahlberg, A. G.; Plaza, E. *Vatten* **2006**, *62*, 139–148.
10. Xu, P.; Drewes, J. E.; Bellona, C.; Amy, G.; Kim, T. U.; Adam, M., és mtsai *Water Environ. Res.* **2005**, *77*, 40–48.
11. Szejtli, J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*(5), 1743–1753.
12. Puskás, I.; Szenté, L. *Magy. Kém. Foly.* **2016**.
13. Szenté, L. *J. Therm. Anal.* **1998**, *51*, 957–963.
14. Otta, K.; Fenyvesi, É.; Zsádon, B.; Szejtli, J.; Tüdös, F. *In Proc. Int. Symp. Cyclodextrins, 1st*, Szejtli, J., Ed.; Reidel: Dordrecht, Neth. **1981**; pp. 357–362.
15. Szejtli, J.; Fenyvesi, É.; Zsádon, B. *Stærke* **1978**, *30*(4), 127–131.
16. Ronio, A.; Penas, F. J.; Isasi, J. R.; Garcia-Zubiri, H. X.; Gonzalez-Gaitano, G. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*(1), 406–413.
17. Trotta, F.; Ferrari, R. P.; Laurenti, E.; Moraglio, G.; Trossi, A. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *25*(1–3), 225–228.
18. Janus, L.; Crini, G.; El-Rezzi, V.; Morcellet, M.; Cambiaggi, A.; Torri, G.; Naggi, A.; Vecchi, C. *React. Funct. Polym.* **1999**, *42*(3), 173–180.
19. Tabuse, I.; Shimizu, N.; Yamamura, K. *Japan Patent* 54060761, **1979**; *Chem. Abstr.* **1979**, *91*, 162667.
20. Le Thuaut, P.; Morcellet, M.; Martel, B. *Info Chim. Mag.* **1999**, *411*, 122–123.
21. Crini, G.; Janus, L.; Morcellet, M.; Torri, G.; Morin, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*(14), 2903–2910.
22. Martel, B.; Morcellet, M.; Ruffin, D.; Ducoroy, L.; Weltrowski, M. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2002**, *44*(1–4), 443–446.
23. Sawicki, R.; Mercier, L. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*(6), 1978–1983.
24. Alsbaiee, A.; Smith, B. J.; Xiao, X.; Ling, Y.; Helbling, D. E.; Dichtel, W. R. *Nature* **2016**, *529*, 190–194.
25. Crini, G.; Morcellet, M. *J. Sep. Sci.* **2002**, *25*(13), 789–813.
26. Crini, G. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*(1), 38–70.
27. Nemzeti Technológia program 2008 Online elérhető: <http://nkfia.kormany.hu/nemzeti-technologia-program-2008-tech-08>
28. TECH_08-A4/2-2008-0161 Online elérhető: <http://enfo.agt.bme.hu/drupal/node/12041>
29. Joint Danube Survey 2. Final Scientific report. **2007**; https://www.icpdr.org/jds/files/ICPDR_Technical_Report_for_web_low_corrected.pdf
30. Joint Danube Survey 3. Final Scientific report. **2013**; https://www.icpdr.org/main/sites/.../jds3_final_scientific_report_2.pdf
31. Környő adatbázis. Újannon felismert veszélyes vegyi anyagok. <http://enfo.agt.bme.hu/drupal/keptar/1640>
32. Nagy, Zs. M.; Molnár, M.; Fekete-Kertész, I.; Molnár-Perl, I.; Fenyvesi, É.; Gruiz, K. *Sci. Total Environ.* **2014**, *485*–486, 711–719.
33. Fenyvesi, É.; Zsádon, B.; Szejtli, J.; Tüdös, F. *Ann. Univ. Sci. Budap. Rolando Eotvos Nominatae, Sect. Chim.*, **1977**, *15*, 13–22.
34. Andersen, E.; Rácz, I.; Erős, A.; Bánhegyi, Gy.; Fenyvesi, É.; Takács, E. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **2013**, *47*, 012038.
35. Cserhati, T.; Szejtli, J. *Carbohydr. Res.*, **1992**, *224*, 165–173.
36. Buvári, A.; Barcza, L. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1989**, *7*(3), 313–320.
37. Buvári-Barcza, A.; Kajtar, J.; Barcza, L. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *24*(3), 211–217.
38. Abdoh, A. A.; Zughul, M. B.; Davies, J. E. D.; Badwan, A. A. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2007**, *57*(1–4), 503–510.
39. Jurecska, L.; Dobosy, P.; Barkács, K.; Fenyvesi, É.; Záray, Gy. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2014**, *98*, 90–93.
40. Perlne Molnár, I.; Vasanits, Zs. A.; Sebök, A.; Helenkár, A.; Andrási, N.; Faludi, T.; Molnár, B.; Záray, Gy. *Magy. Kém. Foly.* – *Kém. Köz.* **2012**, *118*(2–4), 55–64.

Cyclodextrin-enabled novel waste water treatment technologies: from the test tube to the waste water treatment plant

The environmental application of cyclodextrins (CDs) started about 40 years ago. At that time they were used in soil remediation technologies for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), etc.¹ As these contaminants form inclusion complexes with CDs using aqueous CD solutions enhanced the efficiency of the soil washing.² Later on further soil remediation technologies were developed in cooperation with the team of Prof. Katalin Gruiz at the Budapest University of Technology and Economics. The efficiency of bioremediation³, and in situ oxidation technologies⁴ was improved by CD application.

Recently, the inclusion complex forming ability of CDs has been utilized for the removal of residual pharmaceuticals and other micropollutants from purified waste water. Such persistent contaminants as the drug residues, cosmetic excipients, detergents and pesticides cannot be removed from the waste water by the traditional technologies. They get to the soil and groundwater polluting also the surface waters and sometimes they can be detected even in drinking water.^{6,8}

As these xenobiotics (emerging micropollutants) are found in waters at extremely low concentration only the recently developed sophisticated analytical techniques can be used for their detection. Their concentration, however, is continuously increased and poses an increasing threat to the whole mankind and the environment.

CDs are cyclic oligosaccharides consisting of 6, 7 or 8 glucopyranose units. Their inclusion complex forming ability has been known for long. They are able to include a large variety of drugs and this is the reason of the wide applications in the pharmaceutical industry (see the details in the paper of Dr. István Puskás in this issue).¹² The inclusion complexes of pesticides ensure enhanced solubility, bioavailability, stability, wetting, etc. to the included pesticide molecule.¹³ Numerous excipients of the cosmetic and household formulations form also complexes with CDs resulting in reduced volatility, irritancy and longer durability.¹⁴ All these compounds are proper candidates for sorption on a CD-based filter as a tertiary treatment in the waste water treatment technology.

The experiments for application of CDs in the waste water treatment started in Hungary about 40 years ago by the team of Prof. Béla Zsádon at Eötvös University in collaboration with the Biochemistry group of Chinoin Pharm. Chem. Works, the predecessor of CycloLab Ltd. At that time CDs were immobilized on the surface of cellulose fibers using epoxy compounds such as epichlorohydrin and diepoxy ethers as coupling agents.^{15–16}

Later on several sorbents were published obtained by immobilizing CDs on various macromolecular surfaces or by crosslinking various CD derivatives. Recently, the cover paper of *Nature* showed a novel porous CD polymer obtained by crosslinking with tetrafluoroterephthalic acid-dinitrile showing the importance of this research field.²⁴

An overview of the literature shows clearly that the sorbents published so far were prepared in a few grams only and the

technological experiments remained at the lab scale. Therefore we decided to develop an up-scaled technology for the removal of the otherwise hardly removable emerging pollutants. We organized a consortium (CDFILTER)²⁸ headed by CycloLab with the participation of Organica Environmental Technologies Ltd (responsible for the pilot scale experiments), Bay Zoltan Applied Research Foundation, Institute of Material Science and Technology (responsible for the preparation of filter sheets), Budapest University of Technology and Economics (responsible for the lab scale technology experiments and ecotoxicological studies) and the Environmental Cooperation research Center of Eötvös University (responsible for the chemical analysis). In this work we used CD immobilized in the form of bead polymer for the sorption of non-biodegradable model compounds (dyes, drugs and surfactants both in laboratory and in pilot scale experiments).

CD polymer was compared with a carbohydrate polymer of similar properties (dextran crosslinked) to see the effect of inclusion complex formation in the mechanism of sorption. The superiority of the CD polymer proved the role of the cavities of definite size.

The sorption capacity of α -, β - and γ CD bead polymers (ACDP, BCDP and GCDP) of similar and different size was compared using dyes (methyl orange and phenolphthalein) and model drugs (carbamazepine and diclofenac). Both carbamazepine and diclofenac are typical contaminants in surface waters, also in Danube. As α CD forms complex of the highest stability with methyl orange the order of ACDP > BCDP > GCDP was found, while in the case of phenolphthalein BCDP ~ GCDP > ACDP

was obtained following the order of the association constants of inclusion complexes.

Similar relationships were obtained for the model drugs. Carbamazepine forms complexes with β - and γ CD, while it is too large to be included into the cavity of α CD. The order of the sorption capacity follows this trend: BCDP ~ GCDP > ACDP. The association constants of diclofenac CD complexes would predict the order of γ CD > β CD > α CD but we obtained the trend of GCDP > ACDP > BCDP suggesting that in the case of diclofenac some other parameters (different from those in connection with inclusion complexes) might play a role.

Our experiments unambiguously showed that the polymer beads of enhanced size are less effective sorbents showing the importance of the specific surface area.

Filter sheets made by sintering the CD polymer beads into ultrahigh density polyethylene were also effective sorbents. Their sorption capacity increased proportionally with the embedded CDP content.

In the pilot plant scale experiment 1 kg CD bead polymer was mixed to 300 L purified waste water spiked with 9 typical micropollutants (non-steroidal anti-inflammatory drugs, hormones and hormone-like chemicals) at ~5 ppb level (environmentally relevant concentration). The GC-MS analysis of the water samples showed that most of the pollutants were removed from the water in 5 min with >90% efficiency demonstrating the high potential of the CD-based sorbents in the tertiary waste water purifying step.