

# Ciklodextrinek a környezetvédelemben



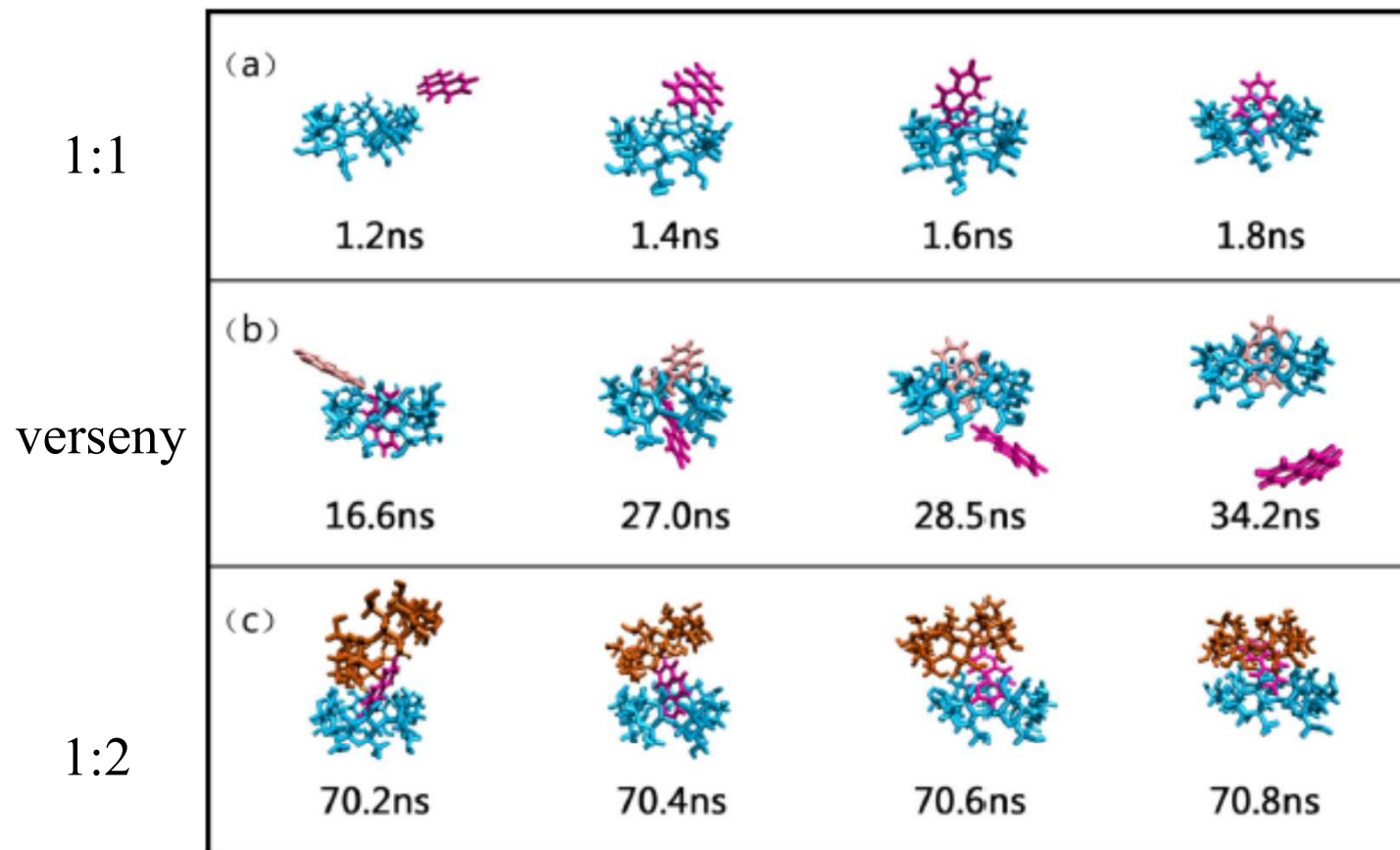
20<sup>th</sup>  
International  
CYCLODEXTRIN  
Symposium  
Giardini Naxos (ME)  
Italy | June 13-17, 2022

## A CD „ZÖLD” ANYAG

- Megújuló nyersanyagból (burgonya, kukorica) állítják elő
- Biodegradálható
- Nem toxikus



## Fenantén/BCD komplexképződés szimulálása





- Légszennyezettség csökkentése



- Szennyvíztisztítás



- A biofouling (biokorrózió) gátlása



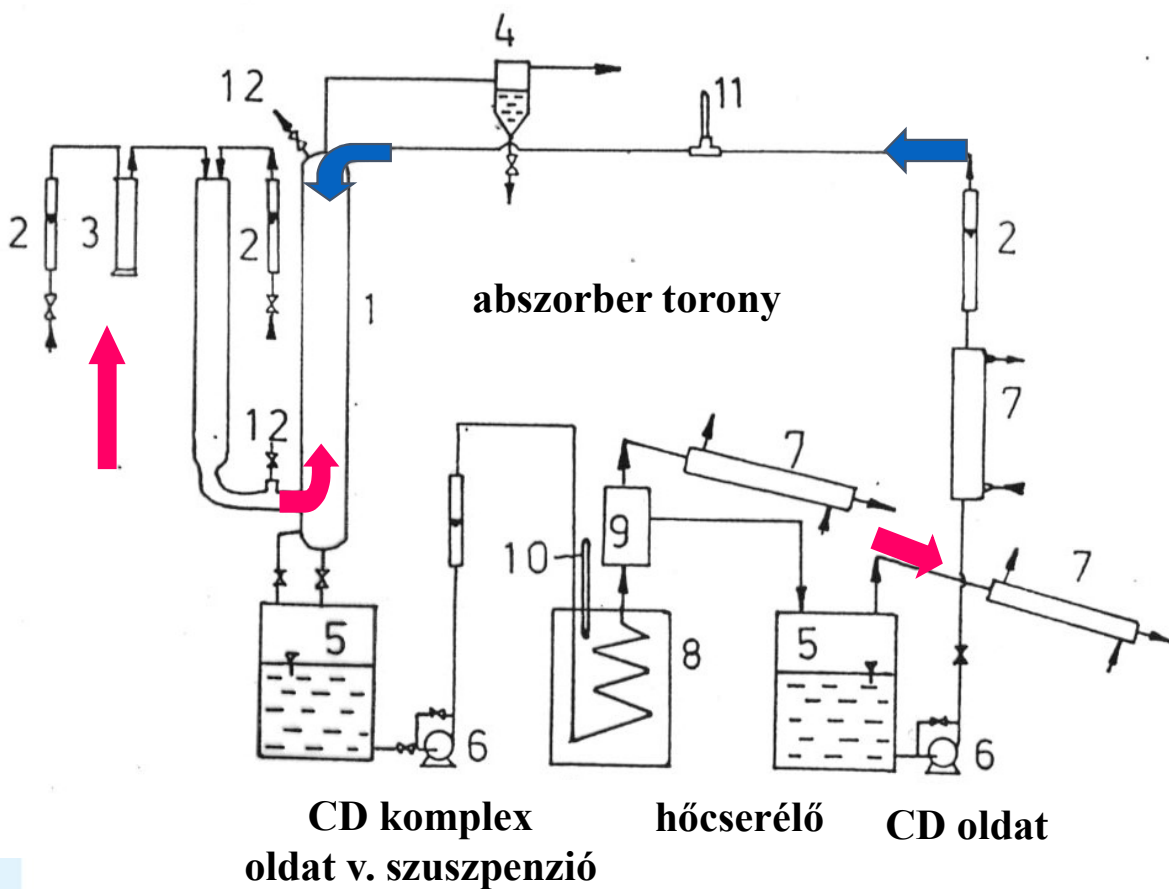
- Talaj remediáció



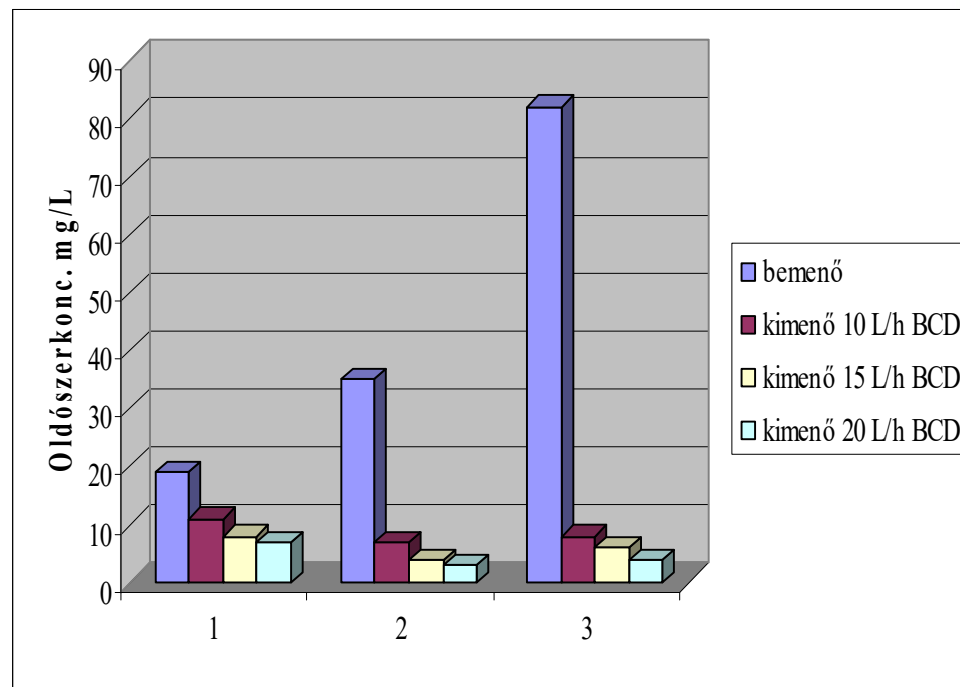


# SZENNYEZŐANYAGOK MEGKÖTÉSE LEVEGŐBEN

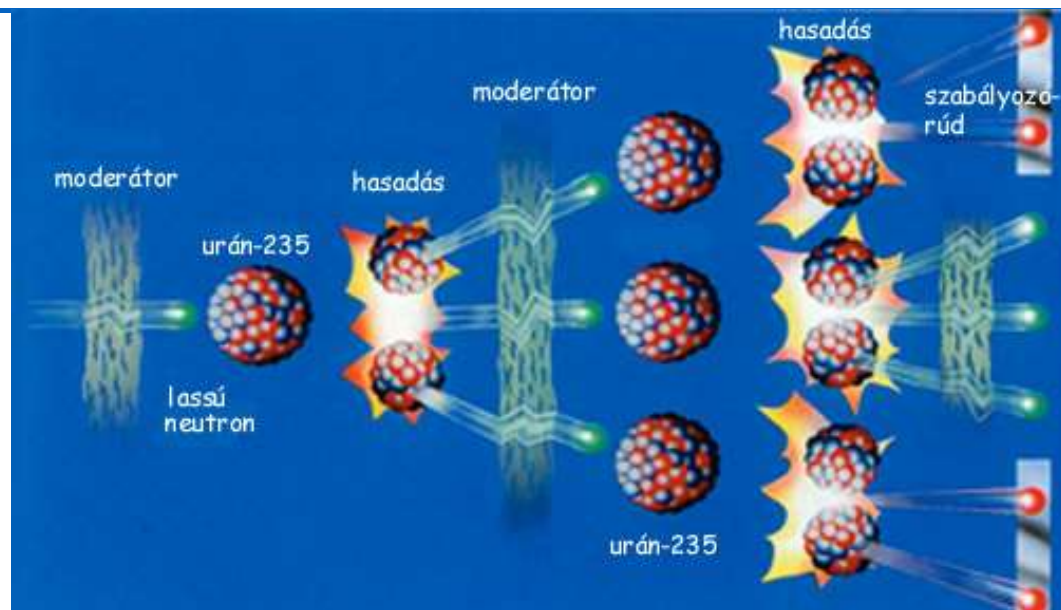
## Oldószergőz megkötés ellenáramban



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



## Az Urán 235 izotóp hasadási termékei



Hasadási termékek	$\text{Te}^{135}$	$\text{I}^{135}$	$\text{Xe}^{135}$	$\text{Cs}^{135}$
Felezési idő	2 perc	8 nap	9.1 óra	2,000,000 év

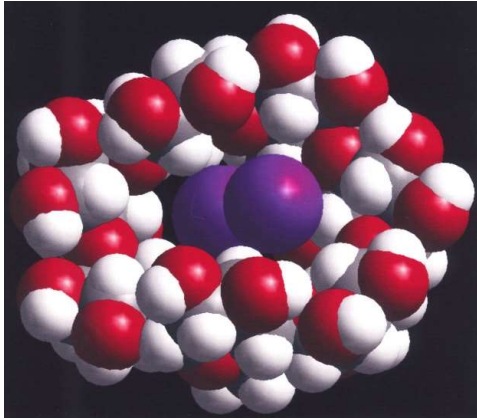


## 2011. március 11. Fukushima

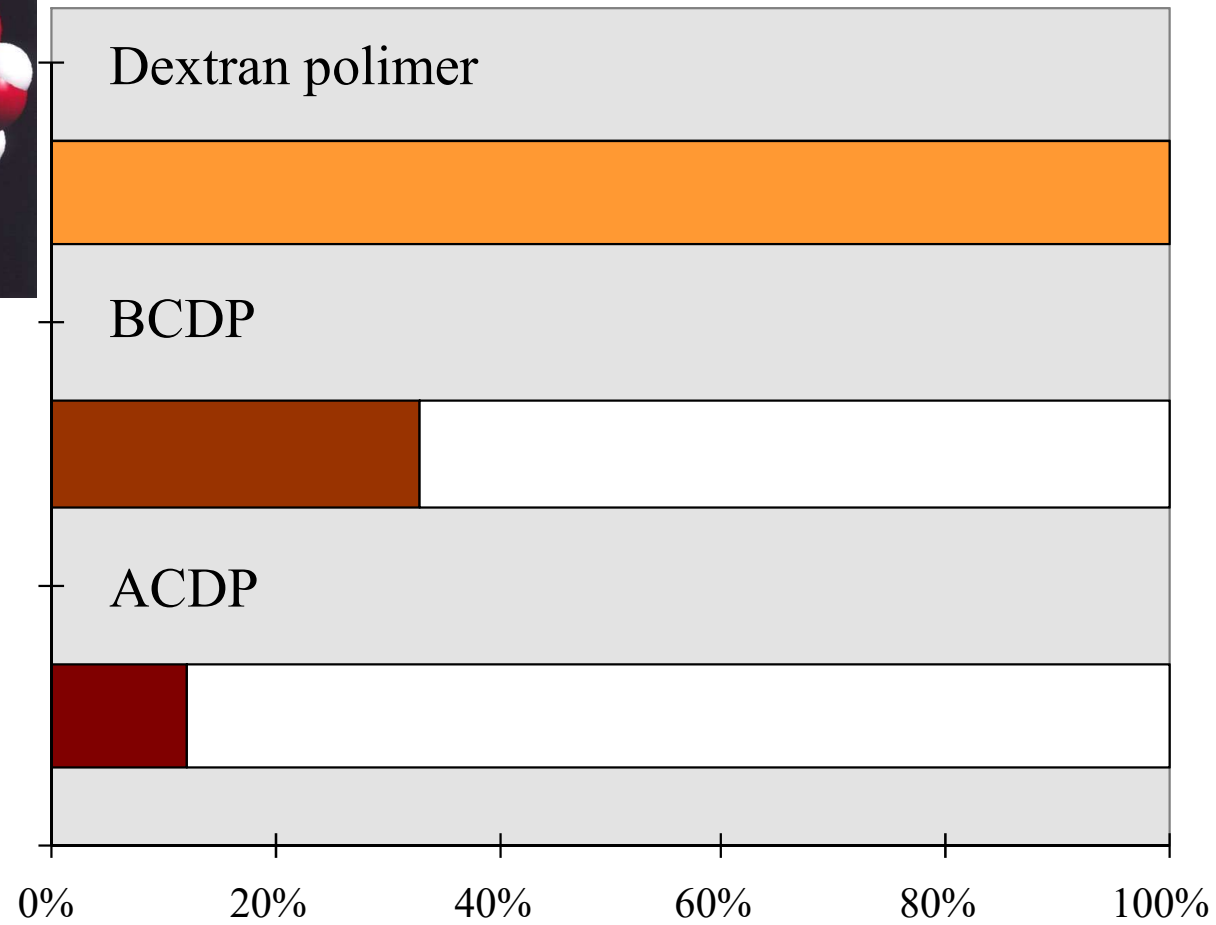


cézium-137 és ***jód-131***  
jutott gőz formájában a  
levegőbe

## A szorbensek elszíneződése jódáramban 1 óra után



Jód/ $\beta$ CD komplex



## **Cigaretta füstszűrő nikotin és kátránykomponensek megkötése**

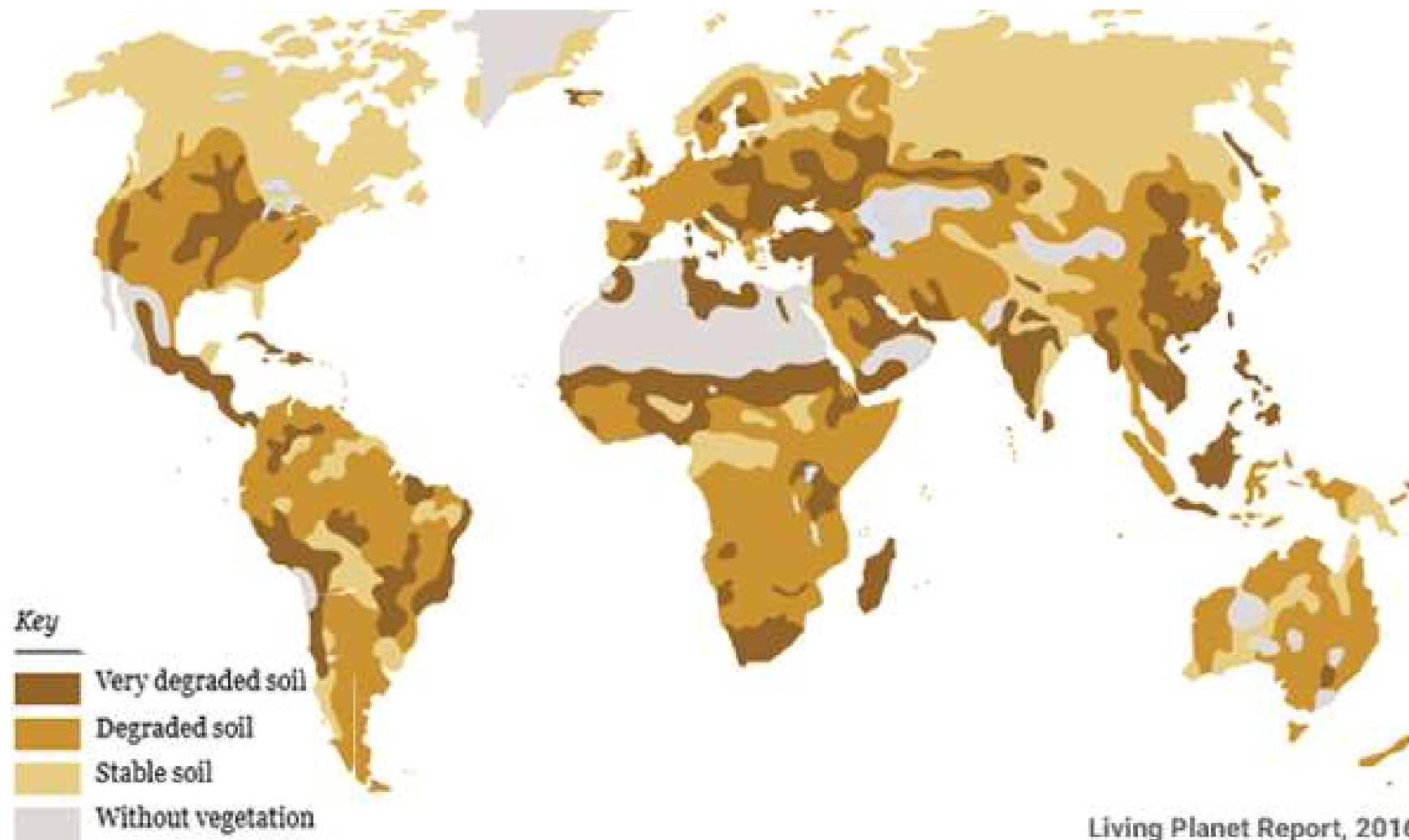




# SZENNYEZETT TALAJOK REMEDIÁLÁSA

## A talajszennyezés hatása az emberre



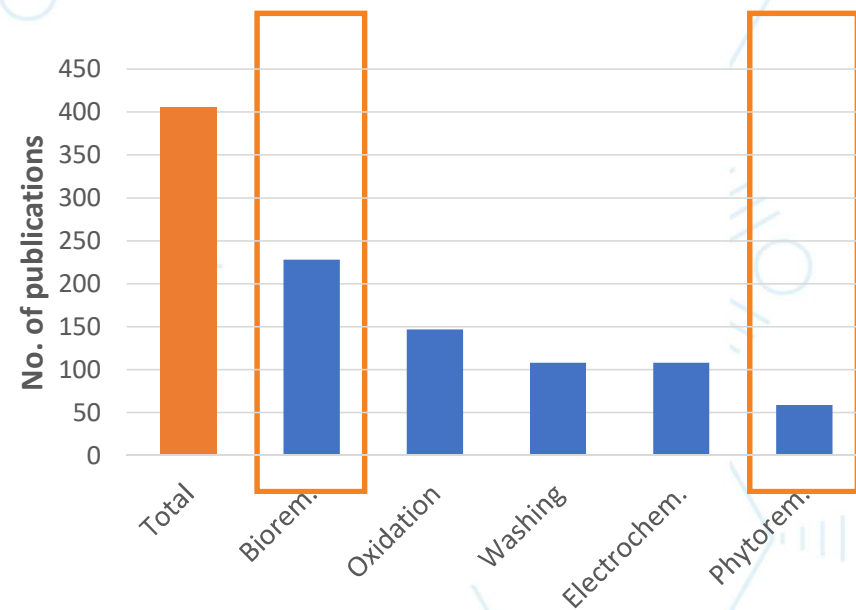
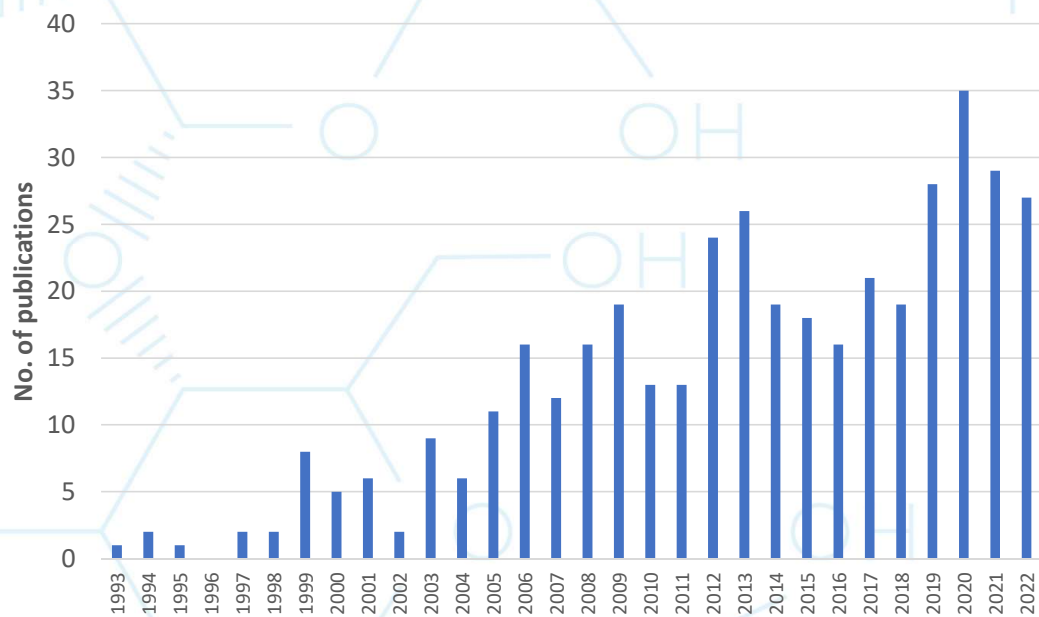


Living Planet Report, 2016



## PUBLIKÁCIÓS STATISZTIKA (SCOPUS)

- CD-vel segített talajremediáció (20.05.2022)



# Ciklodextrines kezeléssel kombinált talajkezelési technológiák

Talajmosás

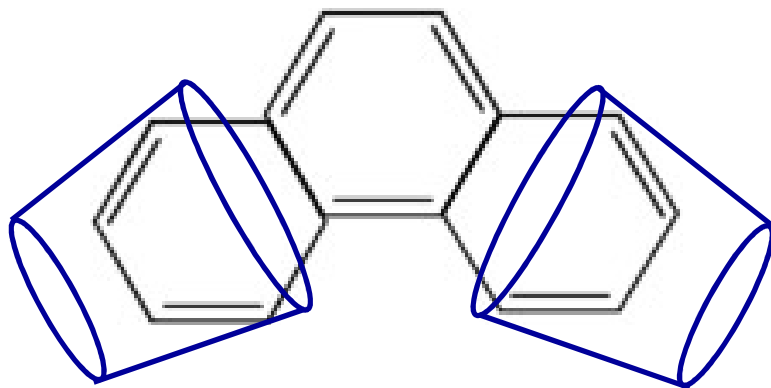
– a keletkező szennyvíz kezelése fizikai-kémiai, biológiai módszerekkel

Biodegradáció

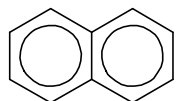
Fitoremediáció

Elektrokinetikus remediáció

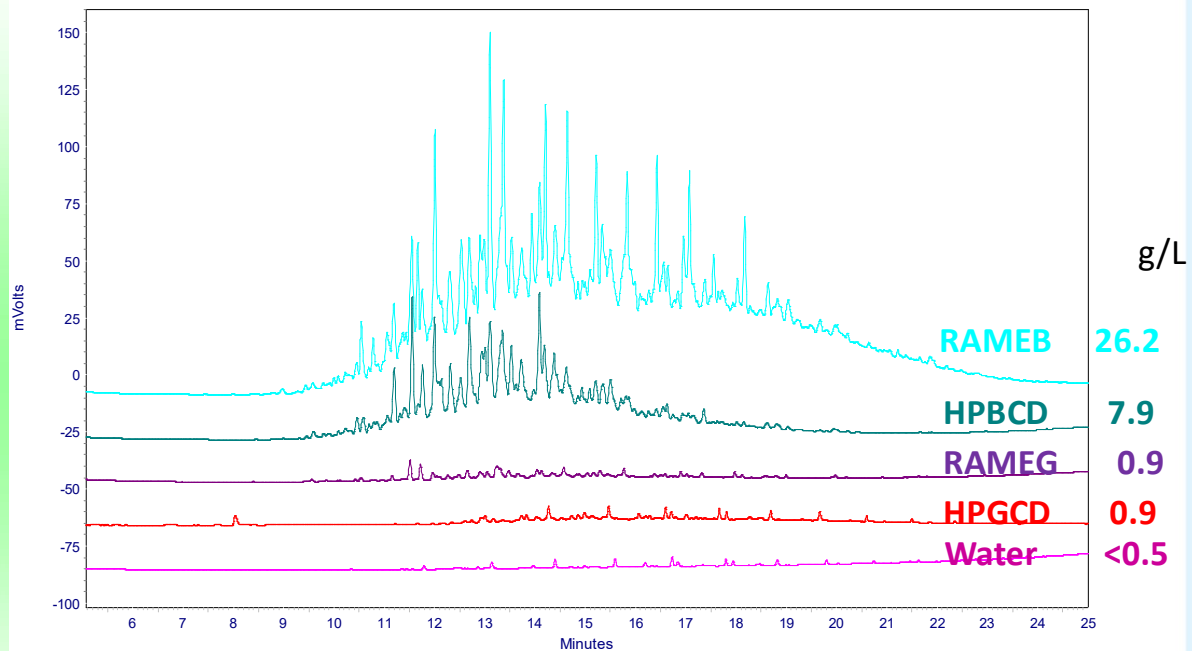
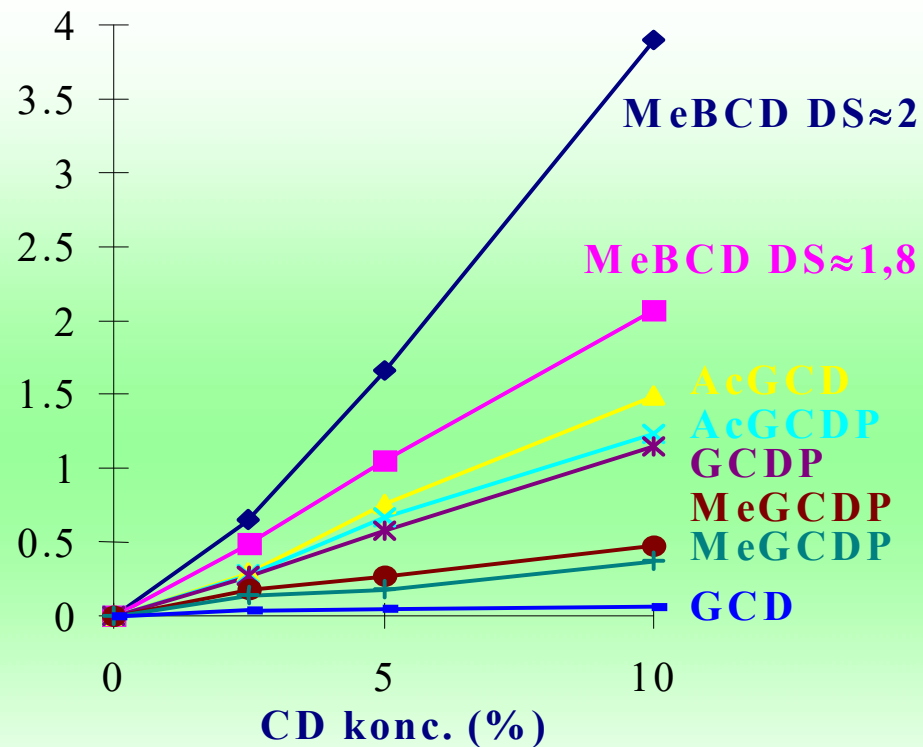
A technológiák alapja:  
oldékonyságnövekedés



# Naftalin és Dízel olaj oldékonysága különböző ciklodextrinek vizes oldataiban



Naftalin konc. (mg/ml)



## A XVIII. kerületi pakuratavak

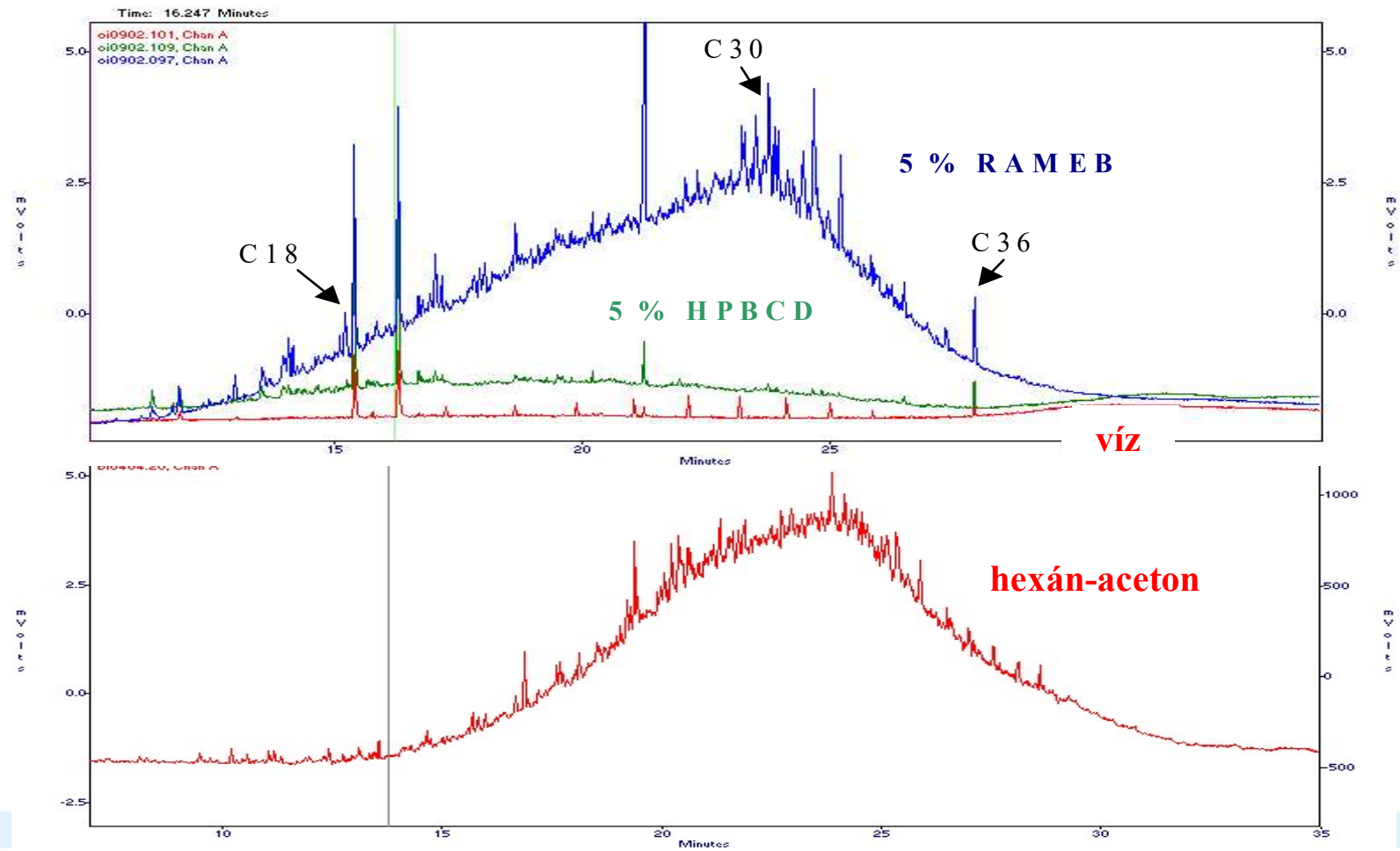


Extrahálószer	Extrakció hatásfoka
diklórmetán	100 %
Vizes RAMEB oldat	30%
Vizes CDPS oldat	14%
Vizes HPBCD oldat	4%

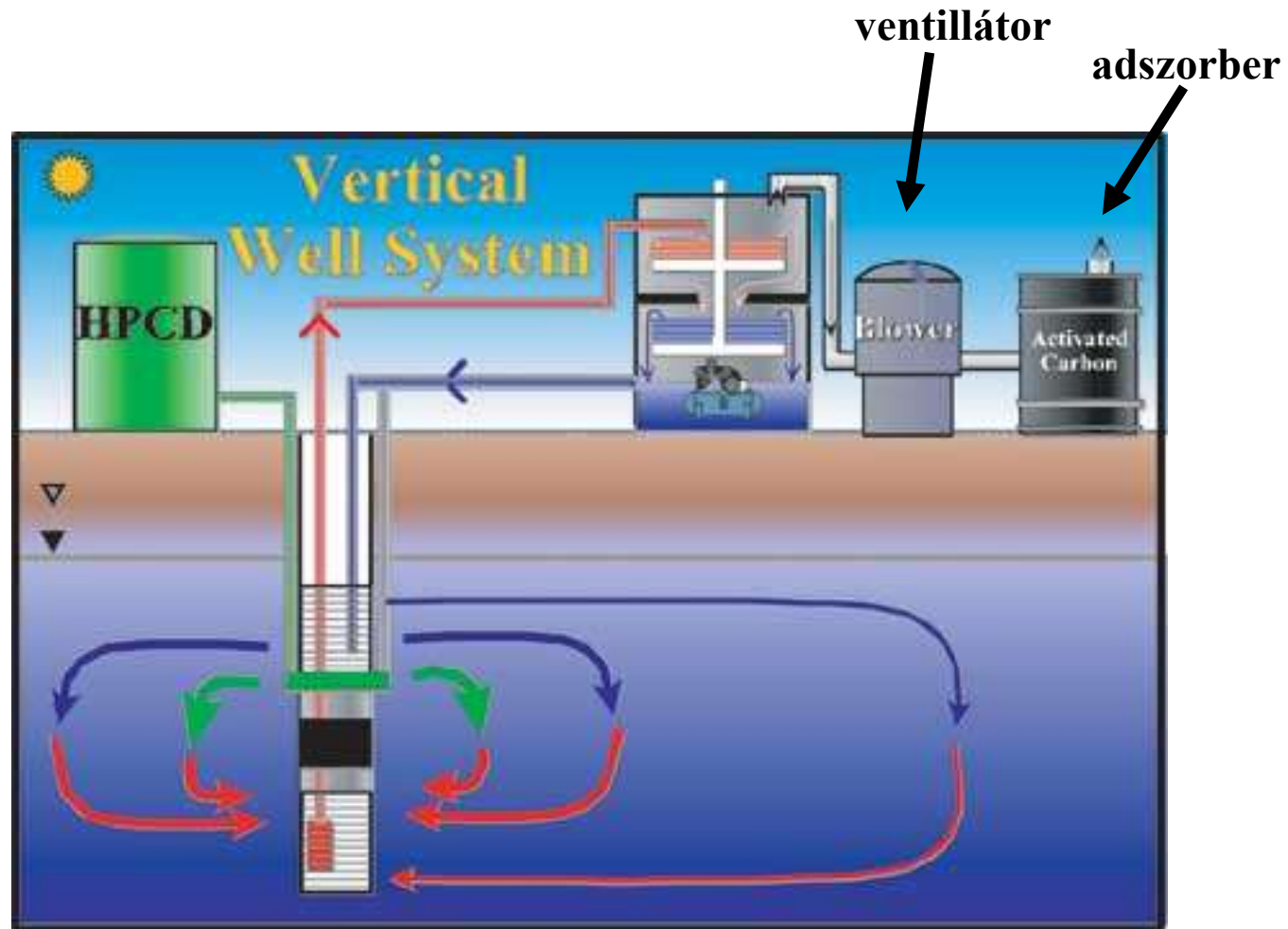




# 24000 ppm pakurával szennyezett talaj extraktumainak gázkromatogramja



## A ciklodextrines talajmosás technológiai sémája (“push-pull”rendszer)

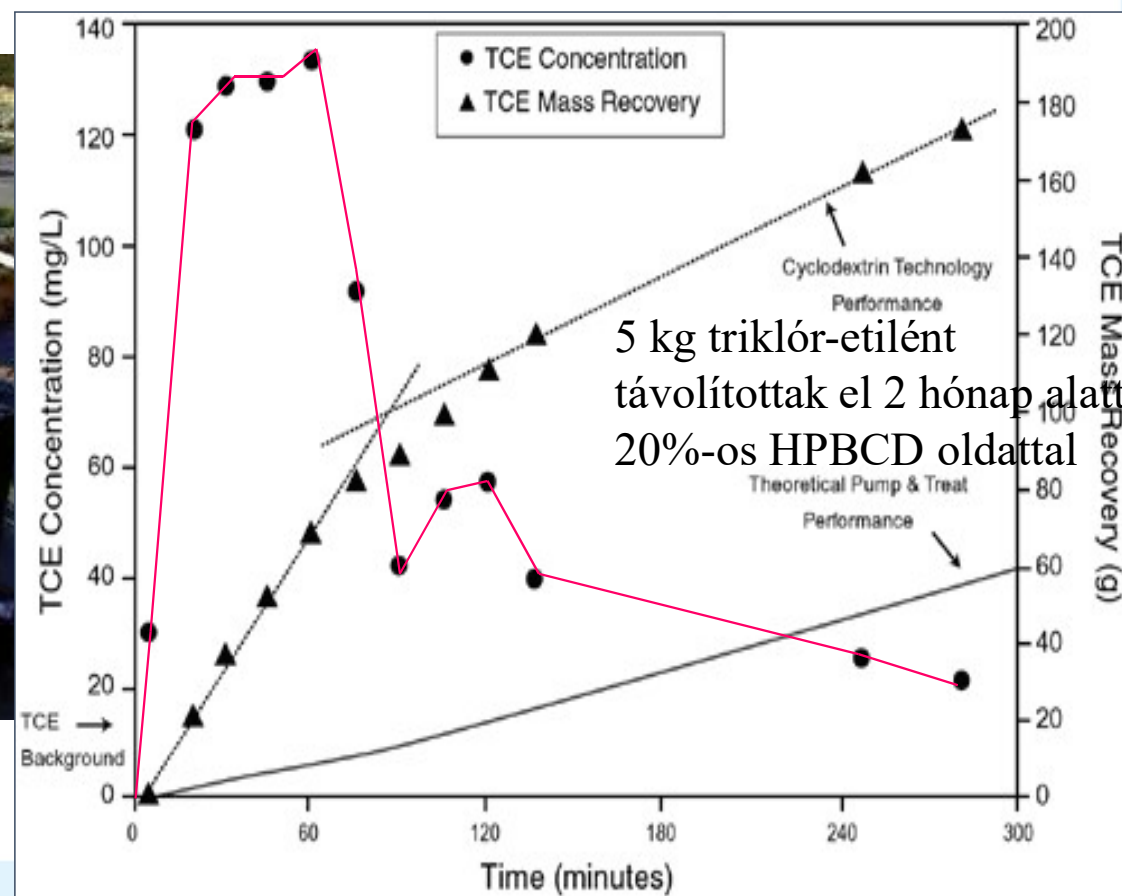


# Talajmosás HPBCD oldattal (“push-pull”rendszer)

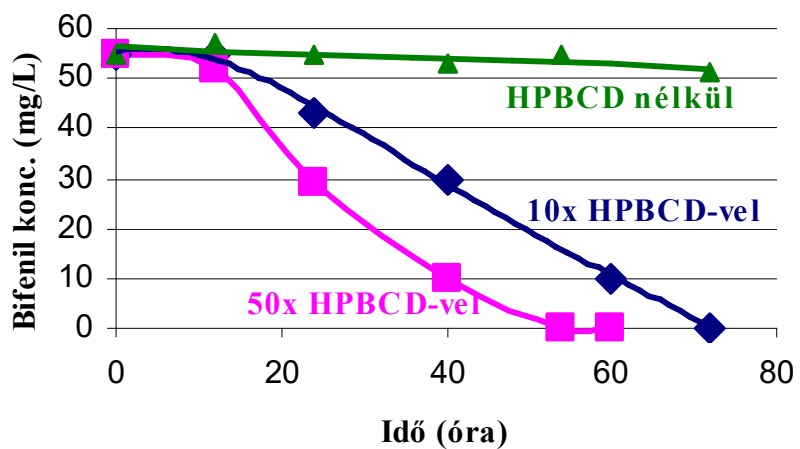
In situ terepi kísérlet egy katonai repülőtéren (Utah, USA)



Ciklodextrines talajmosás Arizónában



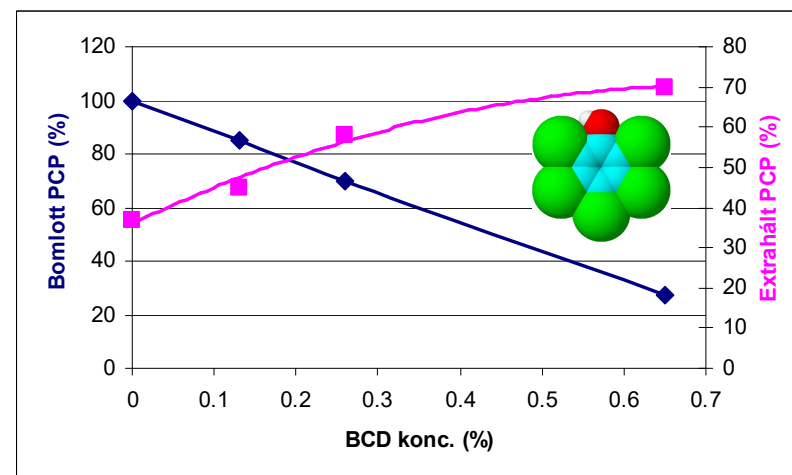
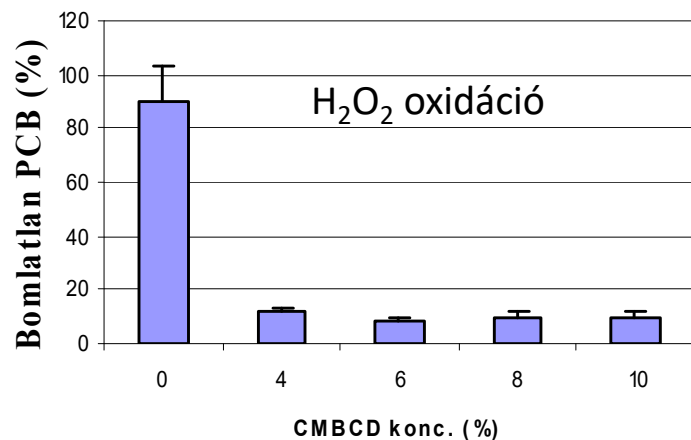
## A talajmosás során keletkezett CD-tartalmú szennyvíz ártalmatlanítási lehetőségei



Biológiai kezelés

Fizikai kezelés  
 Sztrippelés  
 Aktív szenes adszorpció  
 Fotokatalitikus bontás

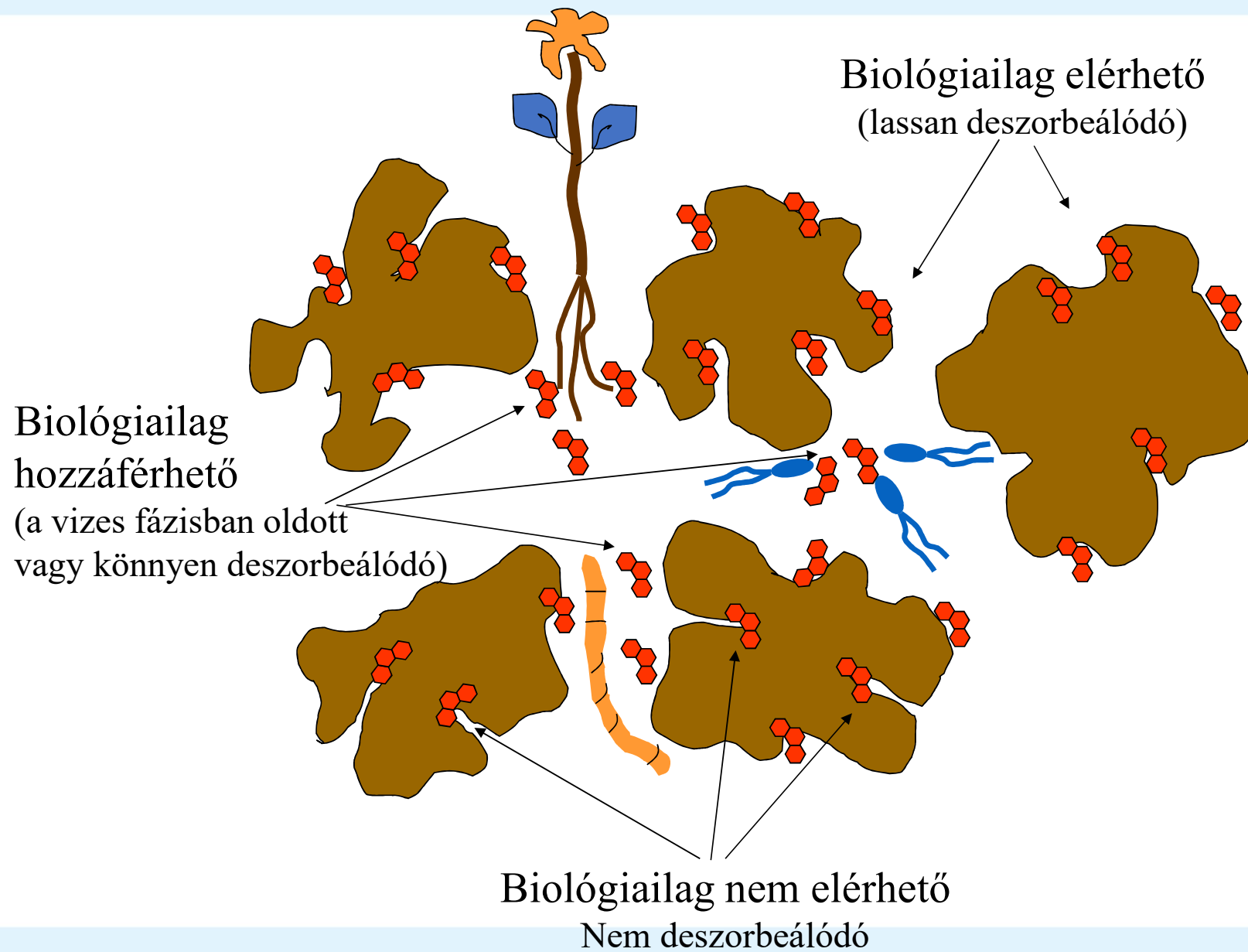
Kémiai kezelés  
 (katalitikus vagy  
 gátló hatás)



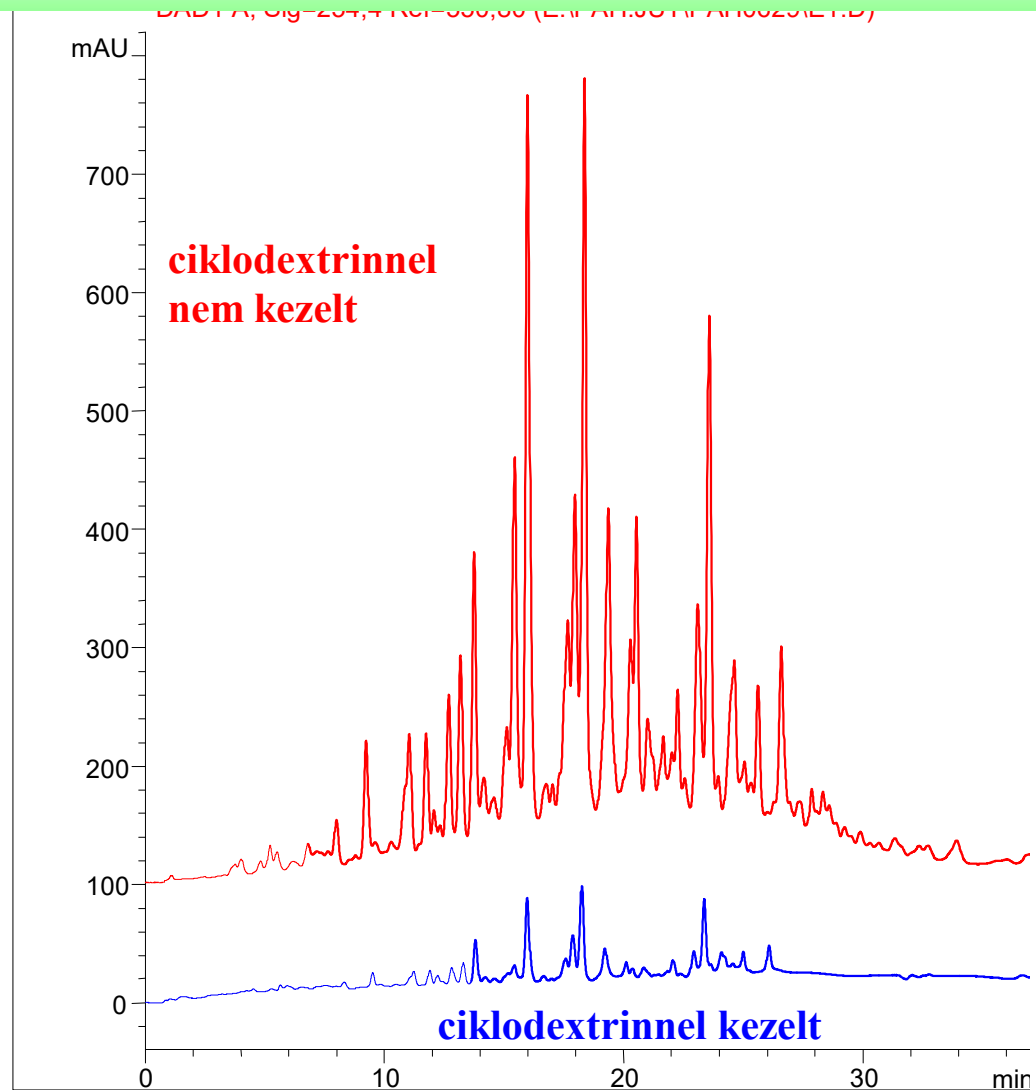


- Szennyezőanyagok: PAH vegyületek, fenolok, PCB-k és növényvédőszer  
• Multicomponens szennyezőanyagok (dízel, transzformátor olaj, pakura)
- CD: RAMEB, HPBCD (BCD, GCD)
- Optimális CD koncentráció: 0.5% (dízel olaj)  
0.7% (transzformátor olaj)  
1% (diuron peszticid)  
1-3% (PCBk)

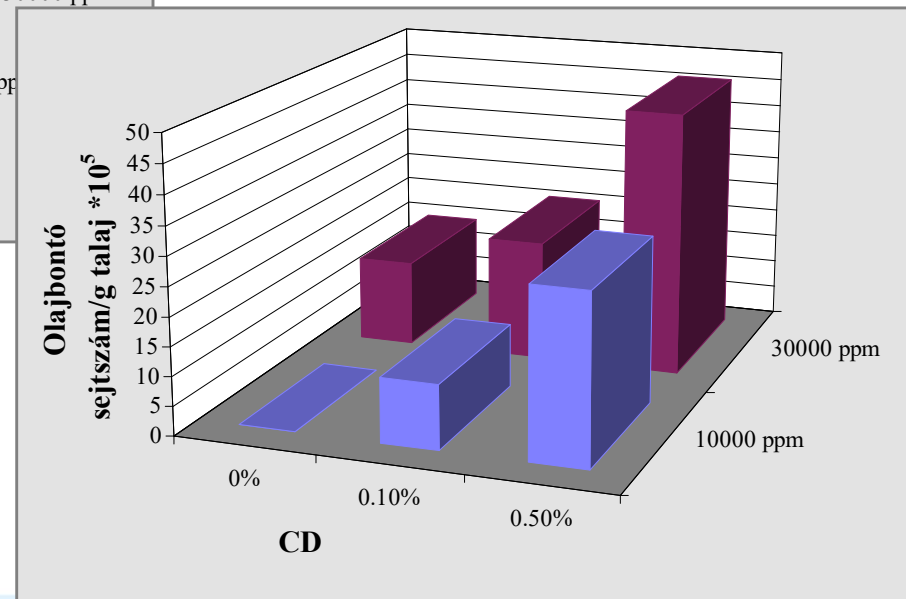
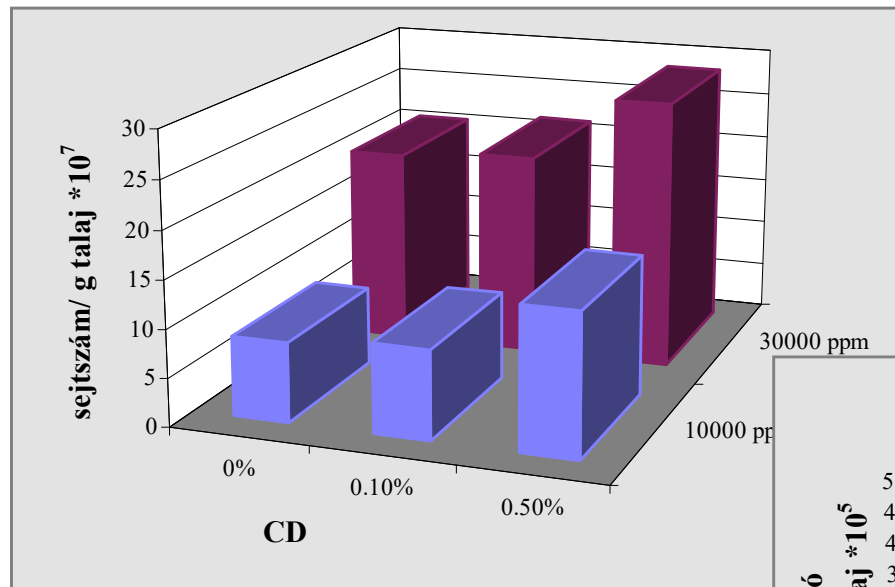
A CD szerepe:  
a biológiai hozzáférhetőség  
növelése



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



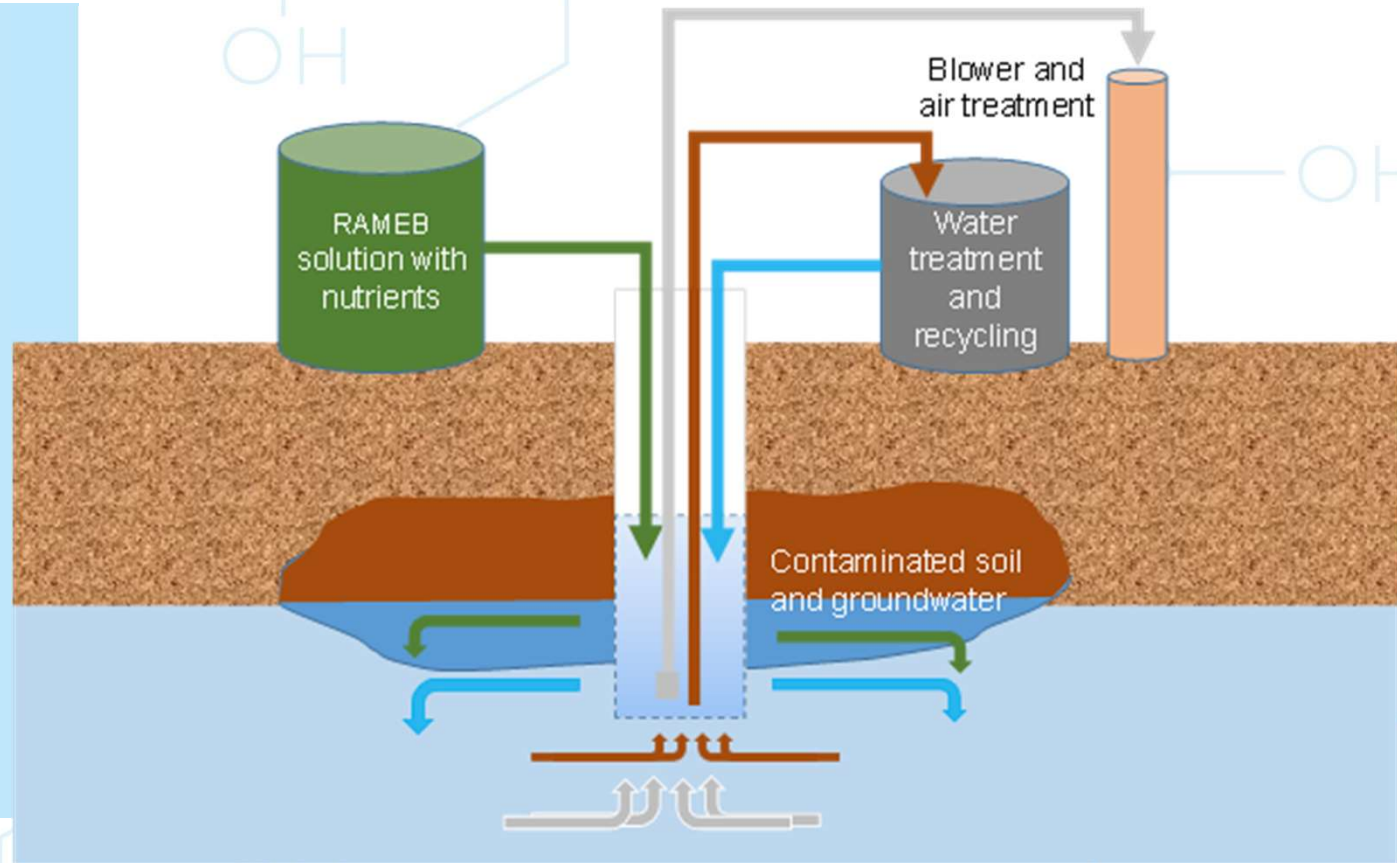
A metil-ciklodextrin kezelés hatása 3 hét után  
10000 és 30000 ppm transzformátorolajjal szennyezett  
talajokban élő aerob heterotróf sejtek és olajbontó sejtek számára





## CD-VEL JAVÍTOTT BIOREMEDIÁCIÓS TECHNOLÓGIA

- Levegőztetés
- RAMEB adalék a makrotápanyagokkal (P, N) együtt
- A talajvíz folyamatos szivattyúzása és felszíni kezelése



Transzformátor alatti szennyezett talaj tisztítása  
kombinált technológiával:  
In situ bioremediáció  
(bioventilláció, tápanyag pótlás, RAMEB adalék)  
A talajvíz ex situ kezelése

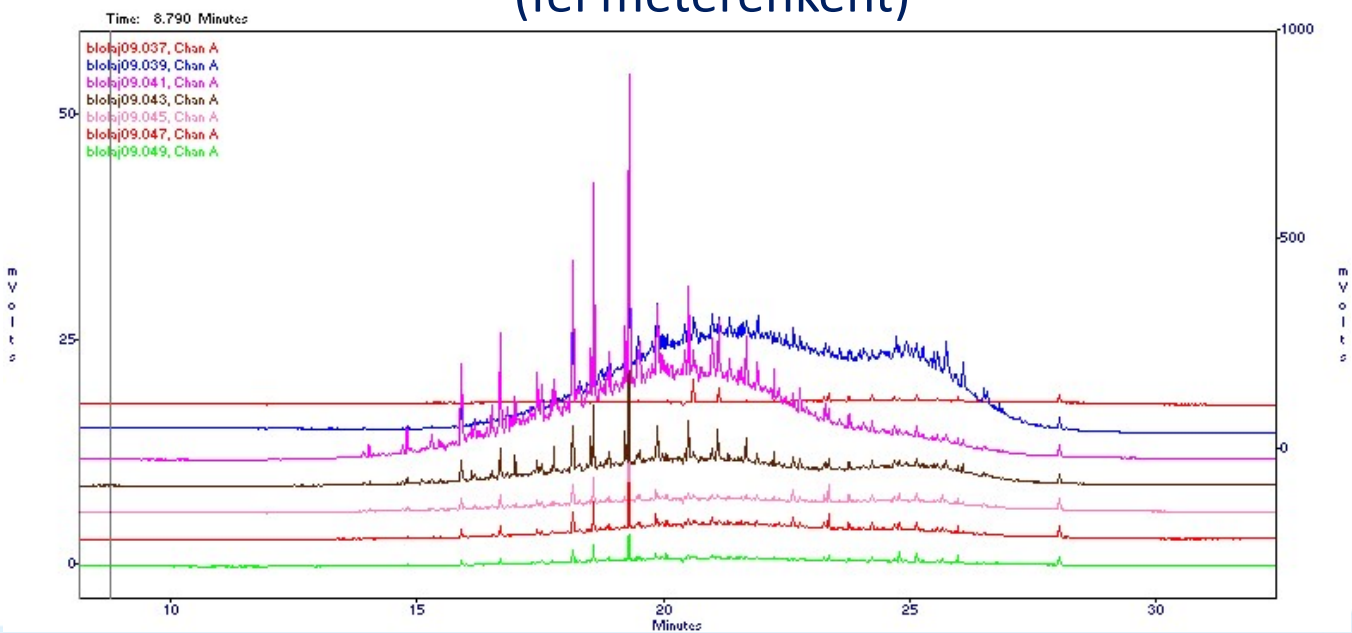






## Nádudvar, mezőgazdasági gépállomás benzinkút

A rétegek olajtartalma gázkromatográfiával  
(fél méterenként)



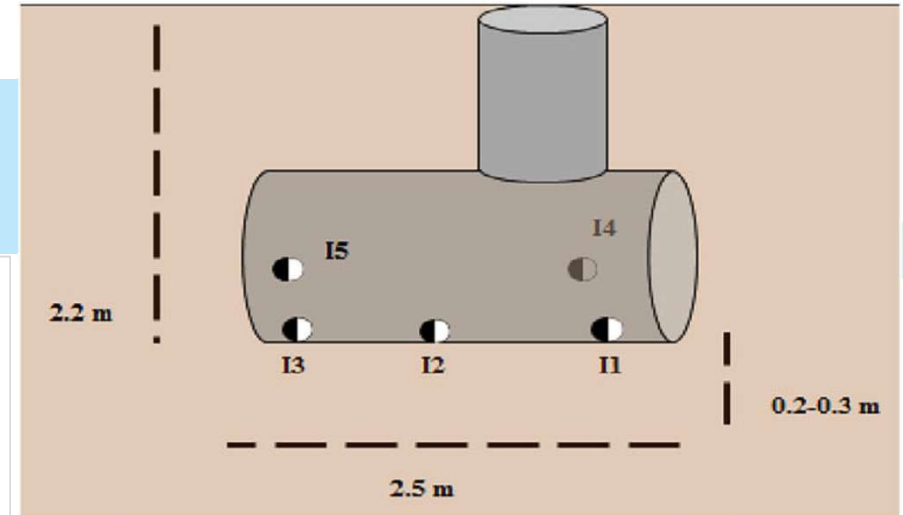
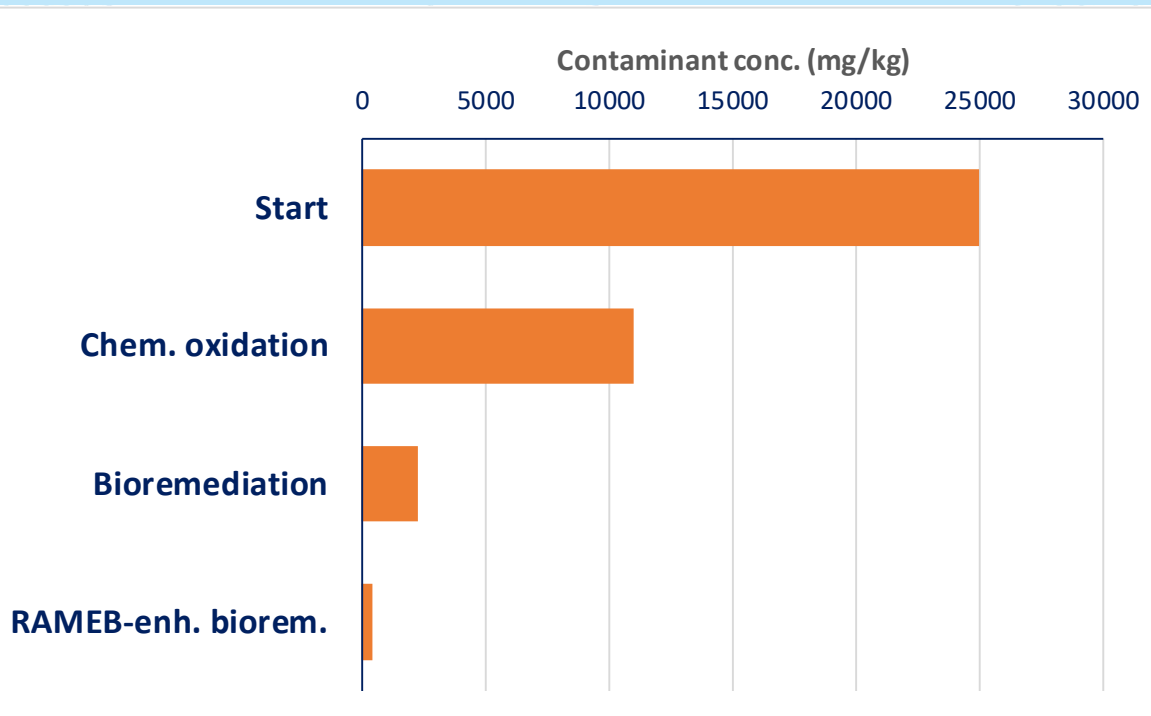
## CD-VEL SEGÍTETT BIOREMEDIÁCIÓ: IN SITU/EX SITU SZABADFÖLDI KÍSÉRLETEK

CD (konc.)	Szennyezőanyag	Start konc. (mg/kg)	Végső konc. (mg/kg)	A kezelés típusa és időtartama	A kezelt talaj mérete	Hatásfok (%)	Referencia
BCD (1 g/m <sup>2</sup> )	Szénhidrogének	310-600	5-23	<i>In situ</i> 3 mo	46 m <sup>2</sup>	90-95%	Bardi et al. 2003
RAMEB (0.7 g/kg)	Transzformátor olaj	~25,000	~240	<i>In situ</i> 9 mo	~30 m <sup>3</sup>	>98%	Molnár et al. 2019
RAMEB (2x0.1 g/kg)	Dízel és motor olaj	~30,000	~3500	<i>In situ</i> 15 mo	~20 m <sup>3</sup>	~88%	Leitgib et al. 2008
RAMEB (1% sol.)	Kátrány (PAHs)			<i>Ex situ</i> 7 mo	170 m <sup>3</sup>	66% (32-95%)	Simpanen et al. 2016
RAMEB (5% sol.)	Fűtőolaj	~2,300 (25,000)	170-440	<i>In situ</i> 12 mo	~30 m <sup>3</sup>	90% 98%	Talvanmäki et al. 2021



## IN SITU SZABADFÖLDI KÍSÉRLET: RAMEB-BEL SEGÍTETT TALAJ BIOREMEDIÁCIÓ

- Szivárgó háztartási fűtőolaj tároló
- Egymást követő kezelések

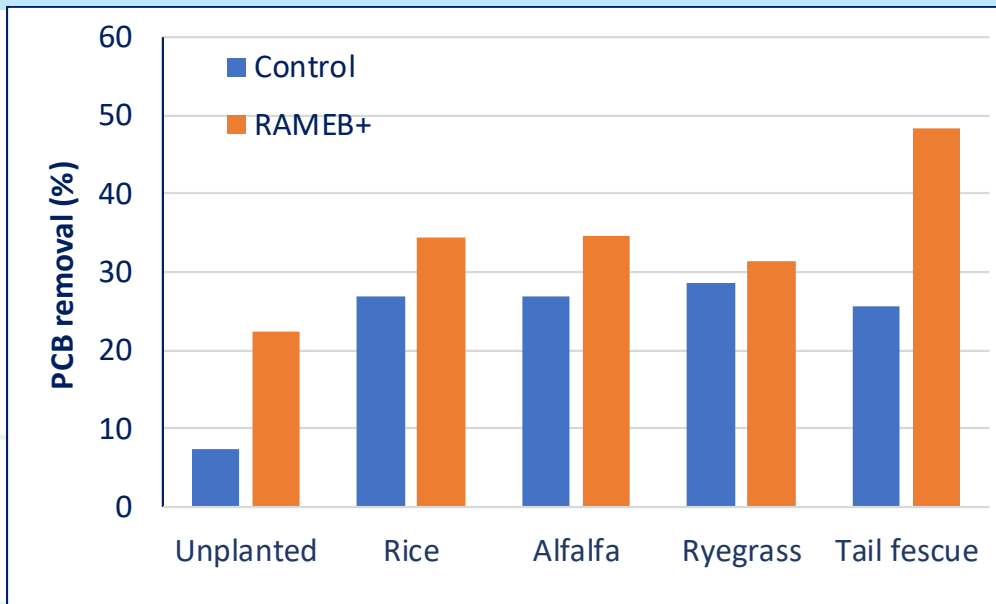


## FITOREMEDIÁCIÓ (ÜVEGHÁZI KÍSÉRLET)

- RAMEB (3%)
- Serkentett gyökér- és szárnövekedés
- Megnövekedett baktérium- és gombakonc. a gyökérszónában
- Csökkent PCB konc. A talajban



A CD szerepe:  
A biológiai hozzáférhetőség  
novelése



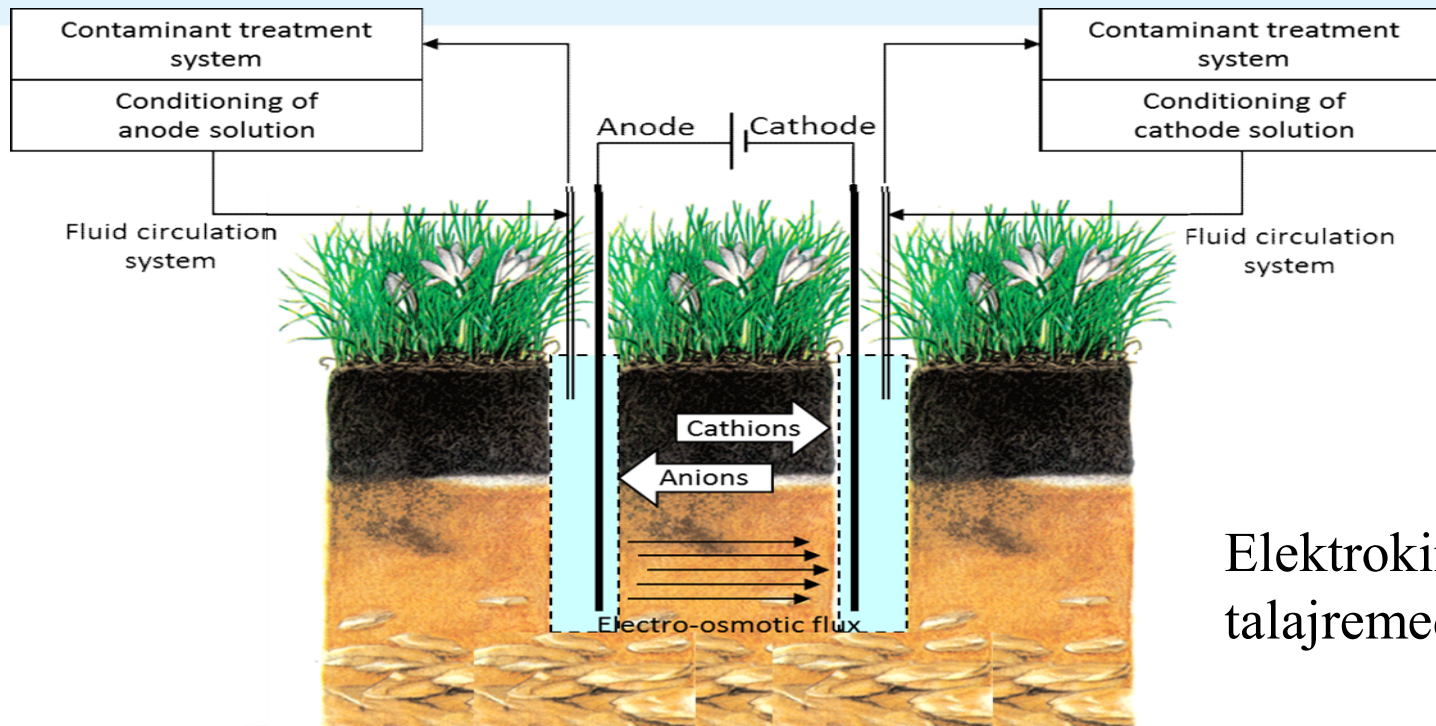
angolperje  
(*Lolium*)



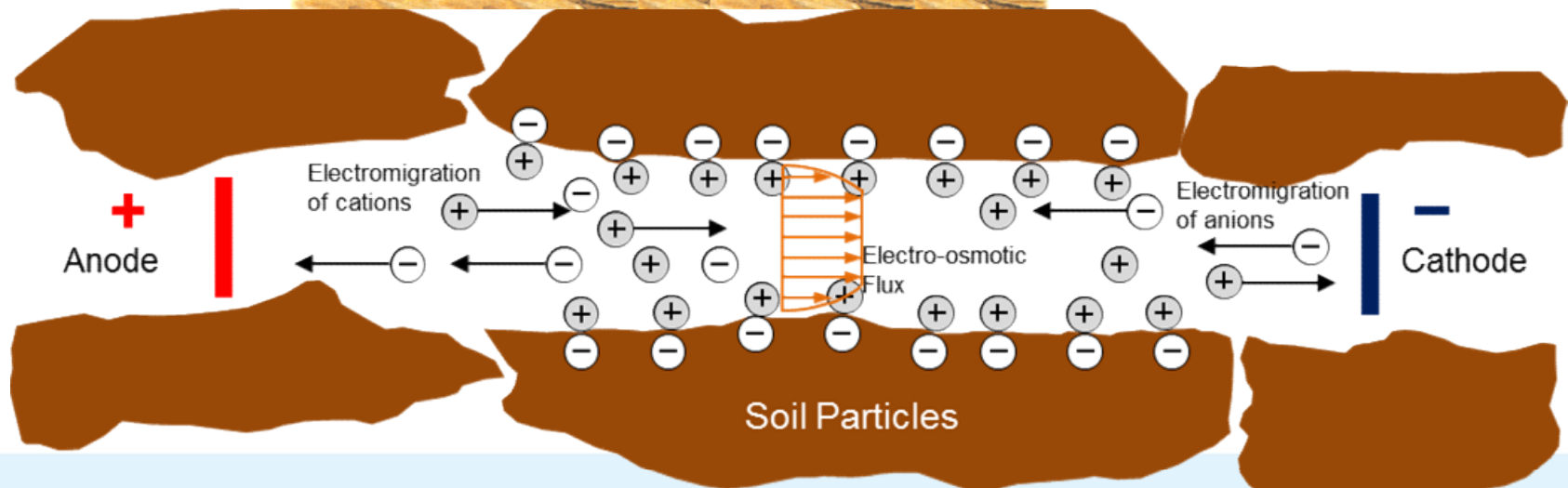
magas csenkesz  
(*Festuca*)



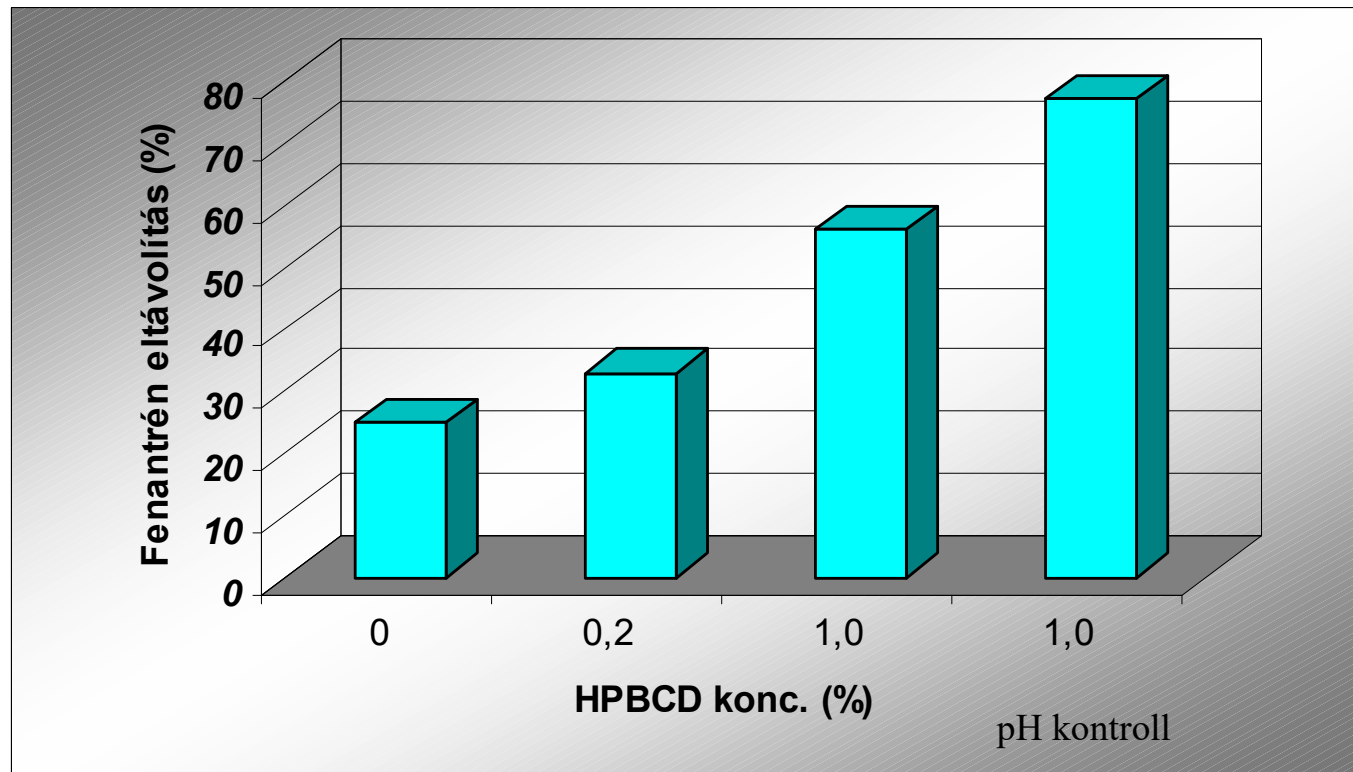
Shen et al. 2009



## Elektrokinetikus talajremediáció

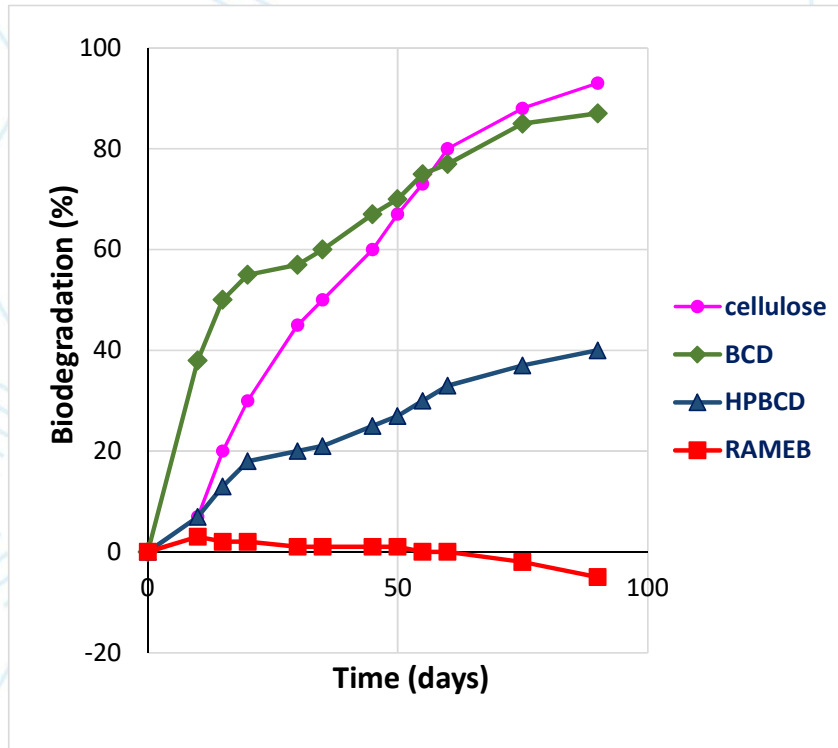


## Fenantrén elektrokinetikus eltávolítása agyagos talajból

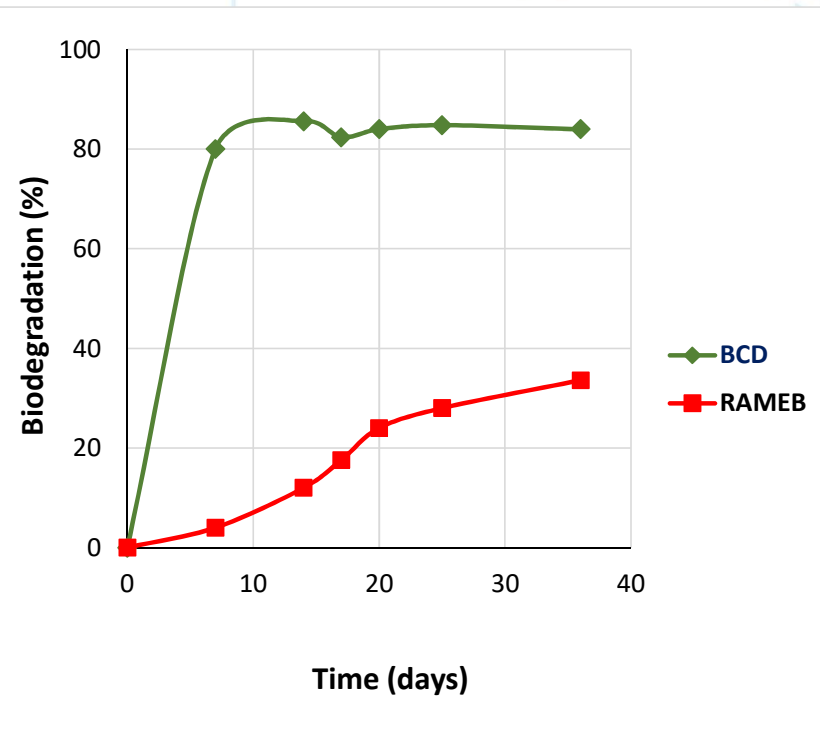


Ko, S.O., Schlautman, M.A., Carraway, E.R., Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 1535

## A CDK BIODEGRADÁCIÓJA A TALAJBAN



Nem szennyezett standard talaj

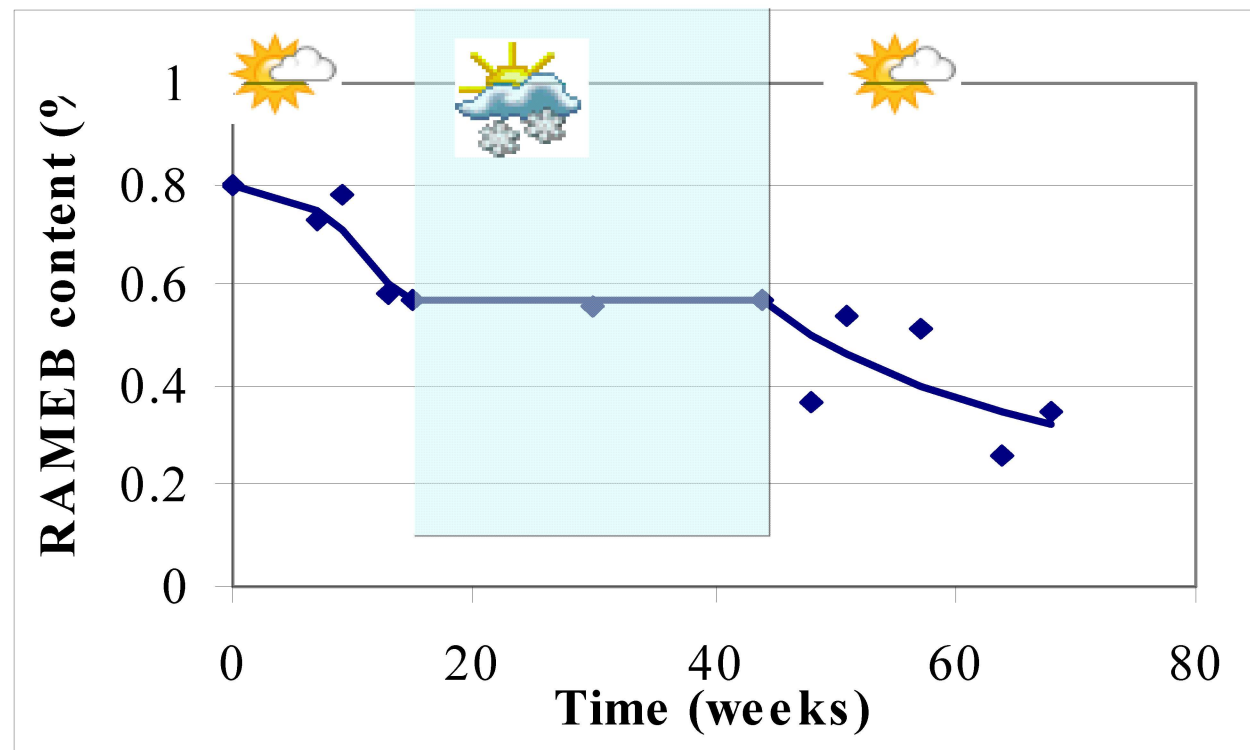


~20000 mg/kg transformátor olajjal szennyezett talaj

Verstichel et al. *J. Polym. Environ.* 2004, 12, 47  
Fenyvesi et al. *Biodegradation*, 2005, 60, 1001



## A talajban mért RAMEB koncentráció alakulása a kísérlet során



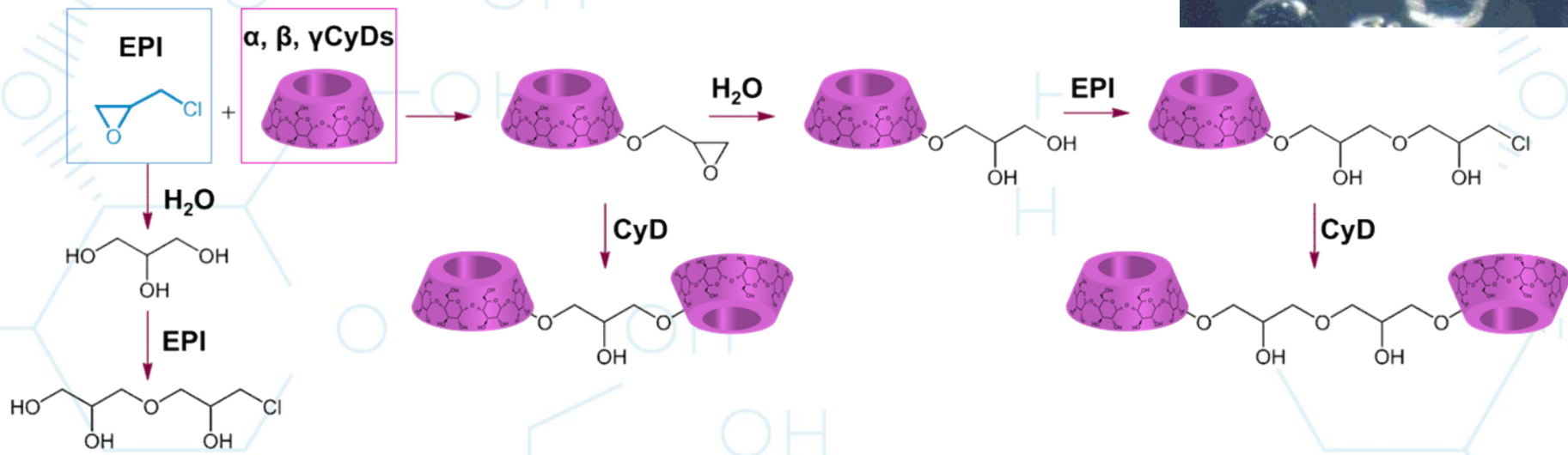
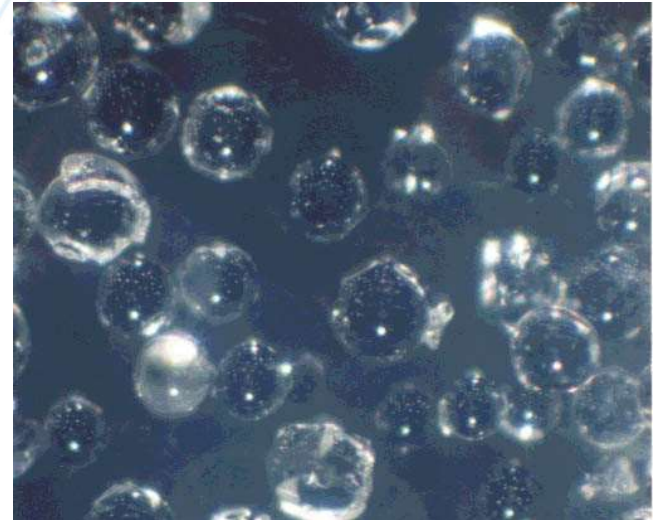


# SZENNYVÍZTISZTÍTÁS



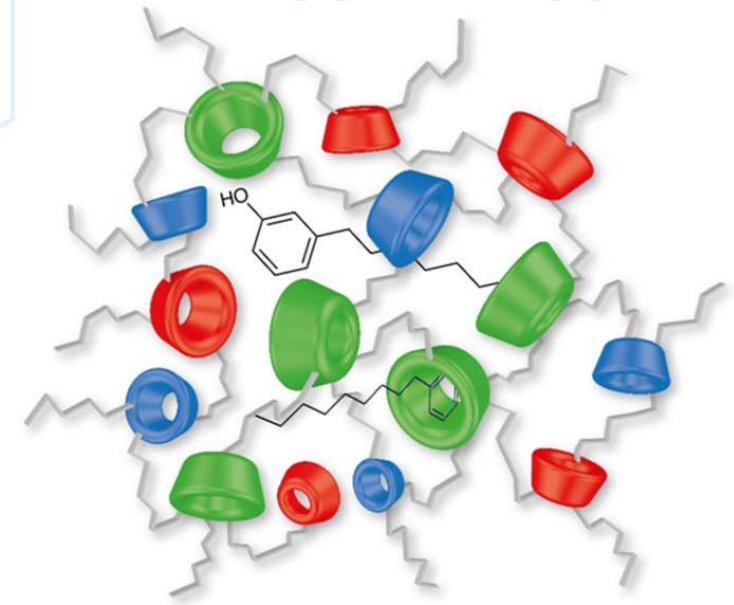
## TÉRHÁLÓS CD POLIMEREK VAGY CD-VEL MÓDOSÍTOTT SZORBENSEK

- Különböző kapcsolószerek
- Vízben duzzadnak
- Biomassza hordozó
- Szorbens

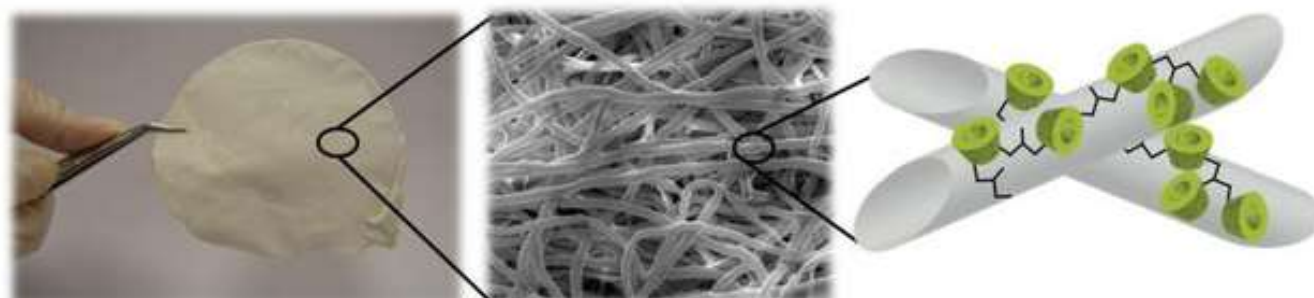


## TÉRHÁLÓS CD POLIMEREK

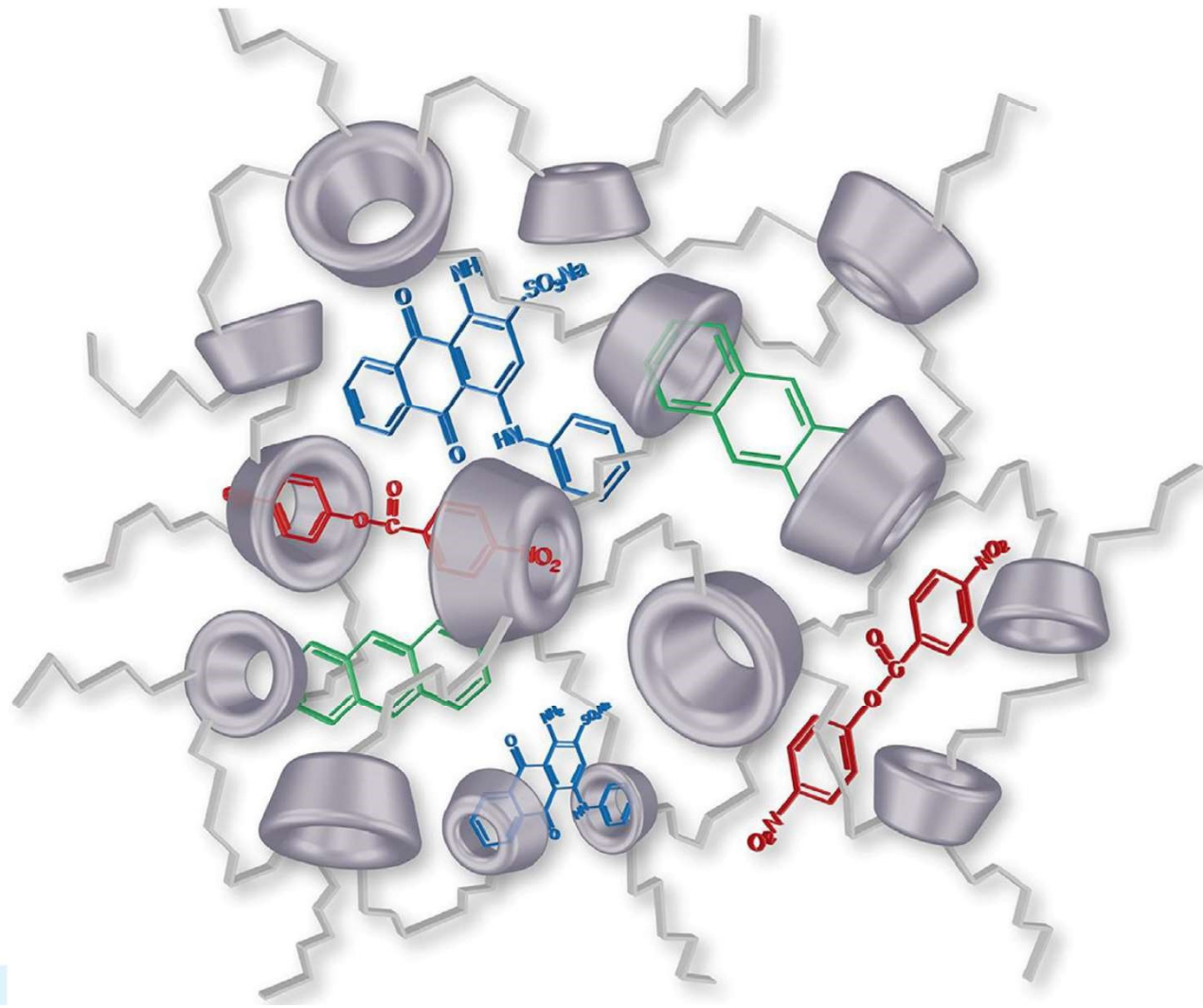
- Térhálósítók: epi, HMDI, citromsav, tetrafluorotereftalonitril, piromellitic dianhidrid, etc.
- Gélek – porózus szorbensek– szálak szűrők (electrospun fibers)
- Újonnan felismert szennyezőanyagok: (emerging pollutants) gyógyszerek, PFAS, alkil fenolok, stb.



Crini et al. 2022



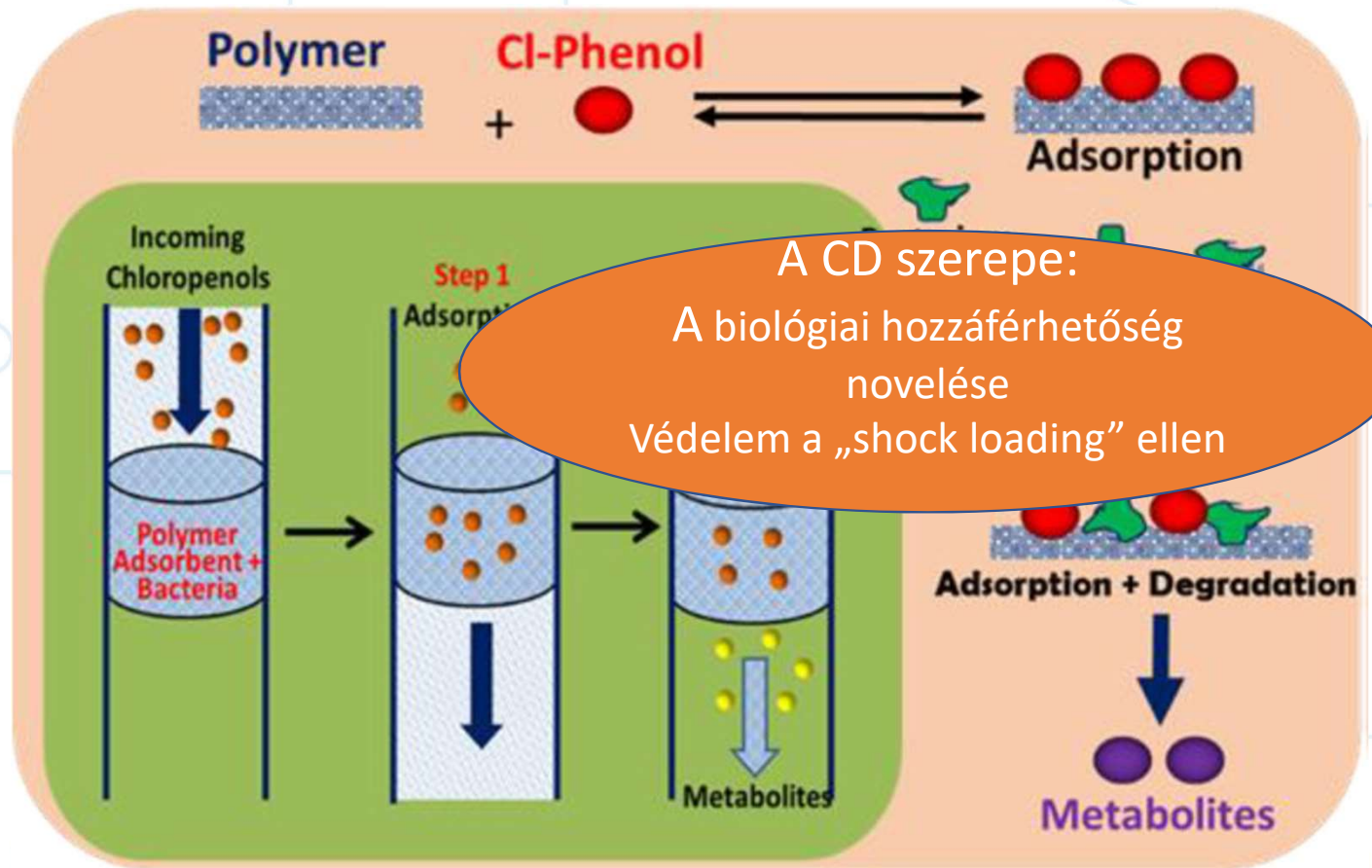
Kayaci et al. 2013





## LEBONTÓ BAKTÉRIUMOK IMMOBILIZÁLÁSA CD POLIMEREN

- HMDI-vel térhálósított CD polimer
- Fenol-lebontó baktériumok rögzítése
- A PCP adszorpciója és *in situ* biodegradációja



Karoyo et al. 2018

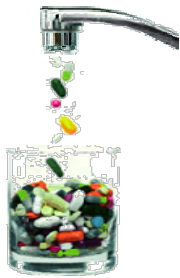
A CD szerepe:  
A biológiai hozzáférhetőség  
novelése  
Védelem a „shock loading” ellen

# Gyógyszermaradványok az ivóvízben?



## A gyógyszermaradványok forrása:

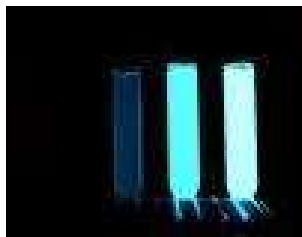
- A felhasznált gyógyszerek kiürülése az emberi, állati szervezetből
- Fel nem használt gyógyszerek helytelen kezelése
- Gyógyszergyári szennyvíz



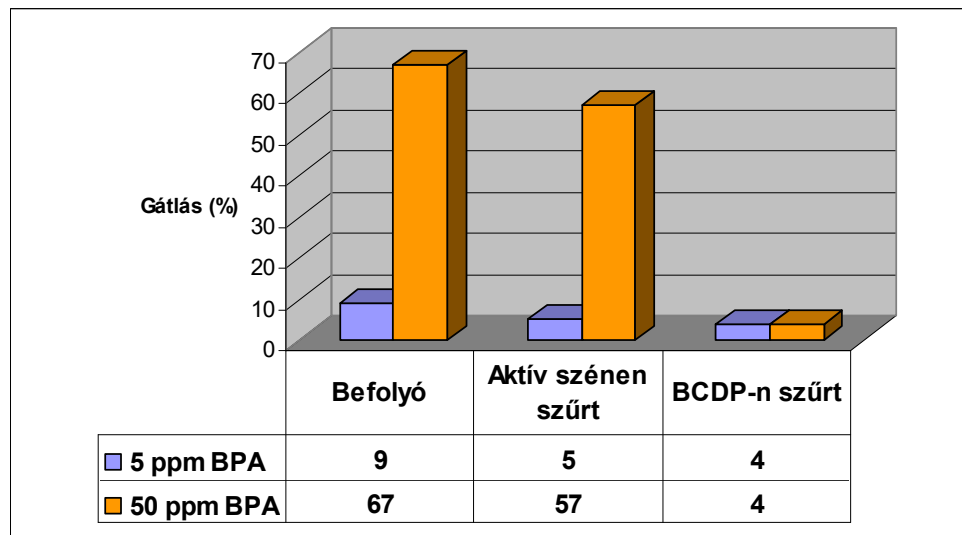
Kozmetikai  
szerek

Növényvédő  
szerek

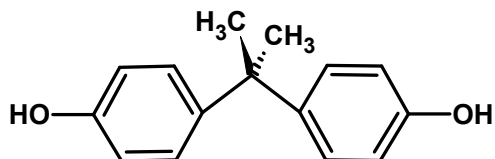
# Biszfenol A megkötése



Vibrio fisheri  
Biolumineszcencia-inhibíciós teszt



Jó egyezés a GC-MS eredményekkel



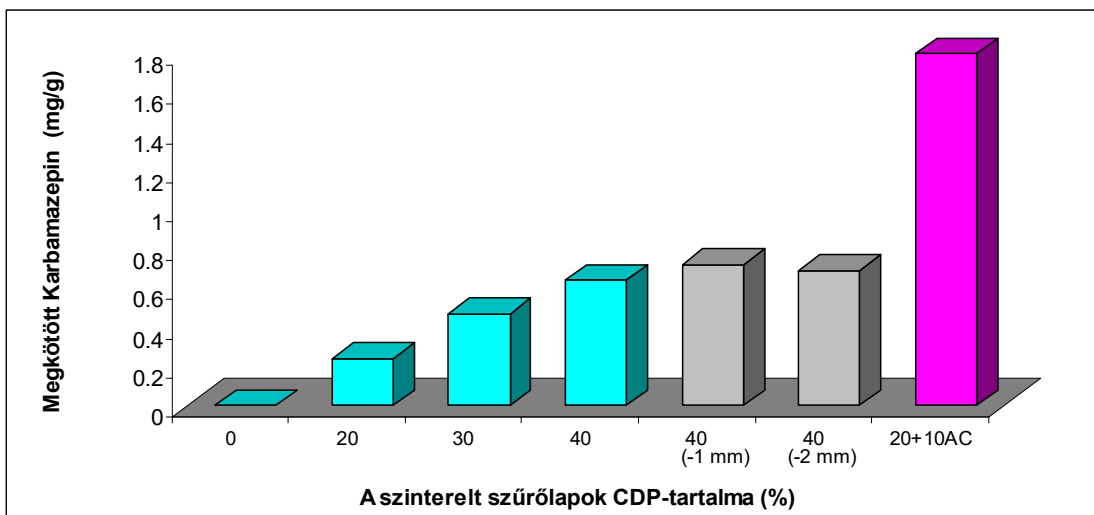
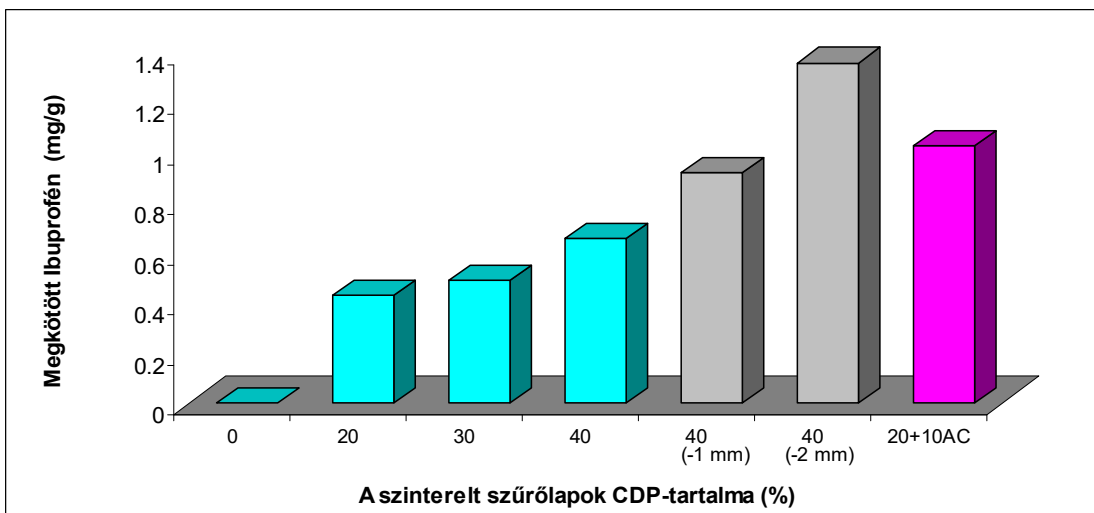
Befolyó (400 ml)	Megkötött BPA [mg/g]		Eltávolított BPA [%]	
	<i>BCDP</i>	<i>Aktív szén</i>	<i>BCDP</i>	<i>Aktív szén</i>
<b>5 ppm BPA</b>	<b>2.0</b>	<b>0.13</b>	<b>100</b>	<b>6.5</b>
<b>50 ppm BPA</b>	<b>20.0</b>	<b>2.1</b>	<b>100</b>	<b>10.5</b>

## CD gyöngypolimer beágyazása PE filmbe

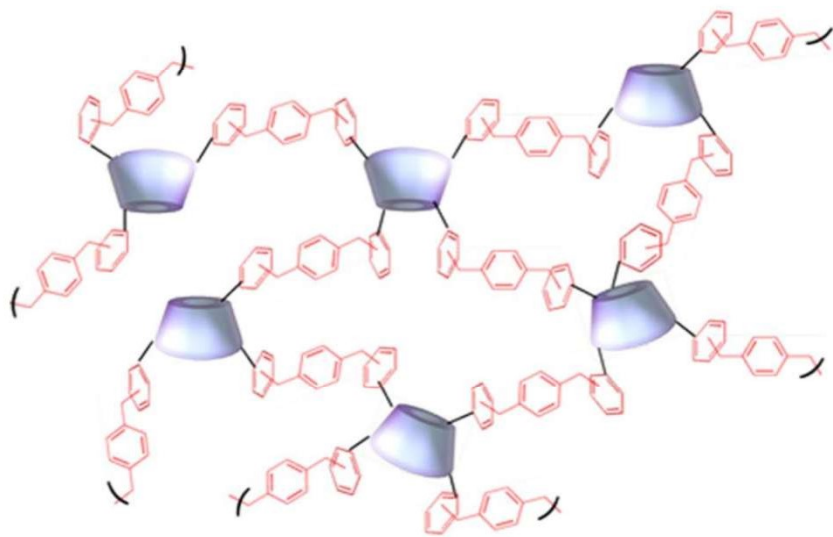


*40% BCDP-tartalmú  
szinterelt szűrőlap*

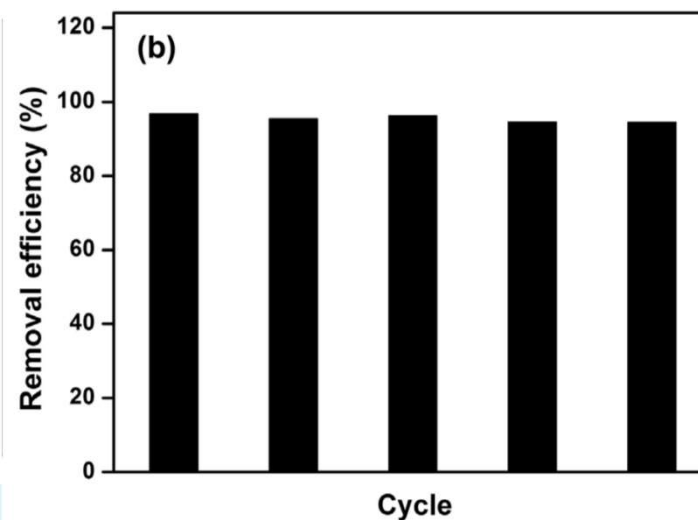
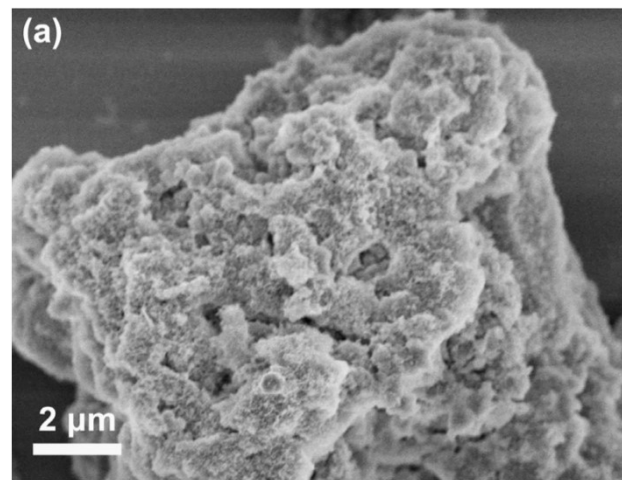
GUR 4022-6 szűk molekulatömeg-  
eloszlású ultranagy  
molekulatömegű polietilén por  
(Ticona)



## Biszfénol A megkötése hipertérhálósított CD polimeren

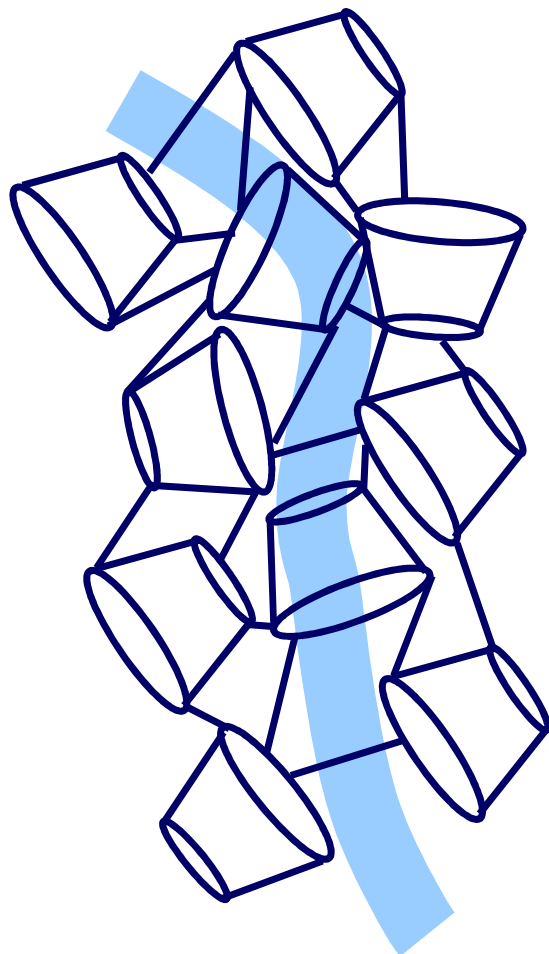


Benzy1-CD + diklór-xilol





## CD immobilizálása szöveten

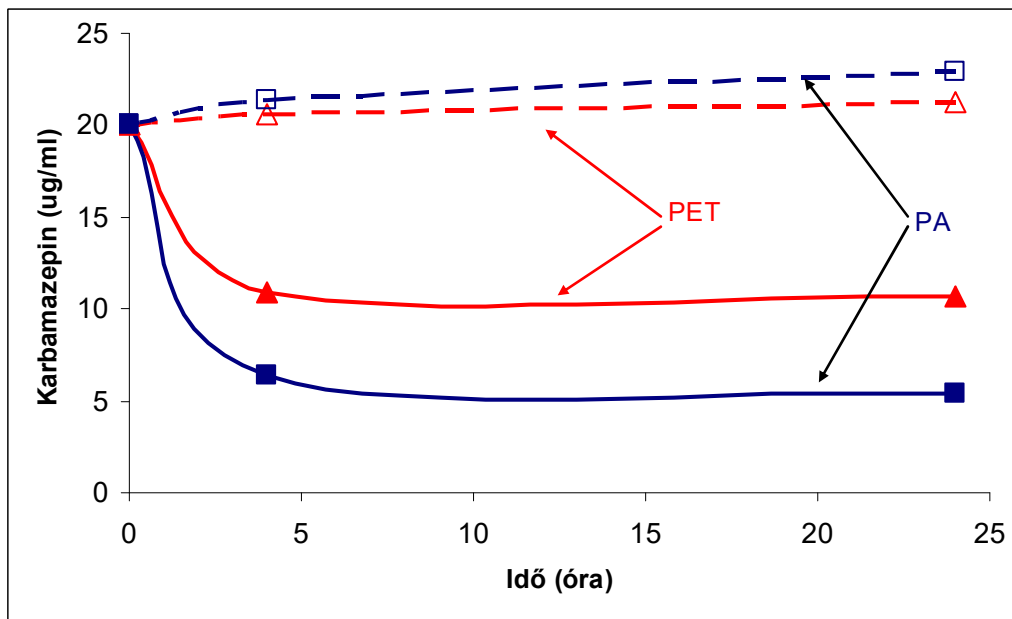


A térhálósítószer reagál a pamut hidroxil-csoportjaival.  
A poliészteren nincs reaktív csoport, a CD-t a szál körül polimerizáljuk.



# Szövetek megkötőképessége

Modell szennyvíz-oldat: 20 µg/ml Karbamazepin 10 ml csapvízben  
10\*3 cm szövet



Kapacitás

µg/g

0

0

480

260

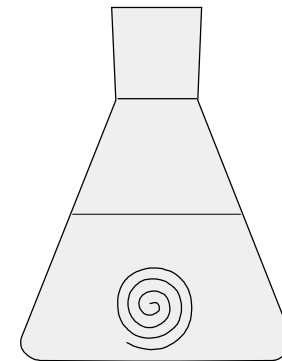
µg/cm<sup>2</sup>

0

0

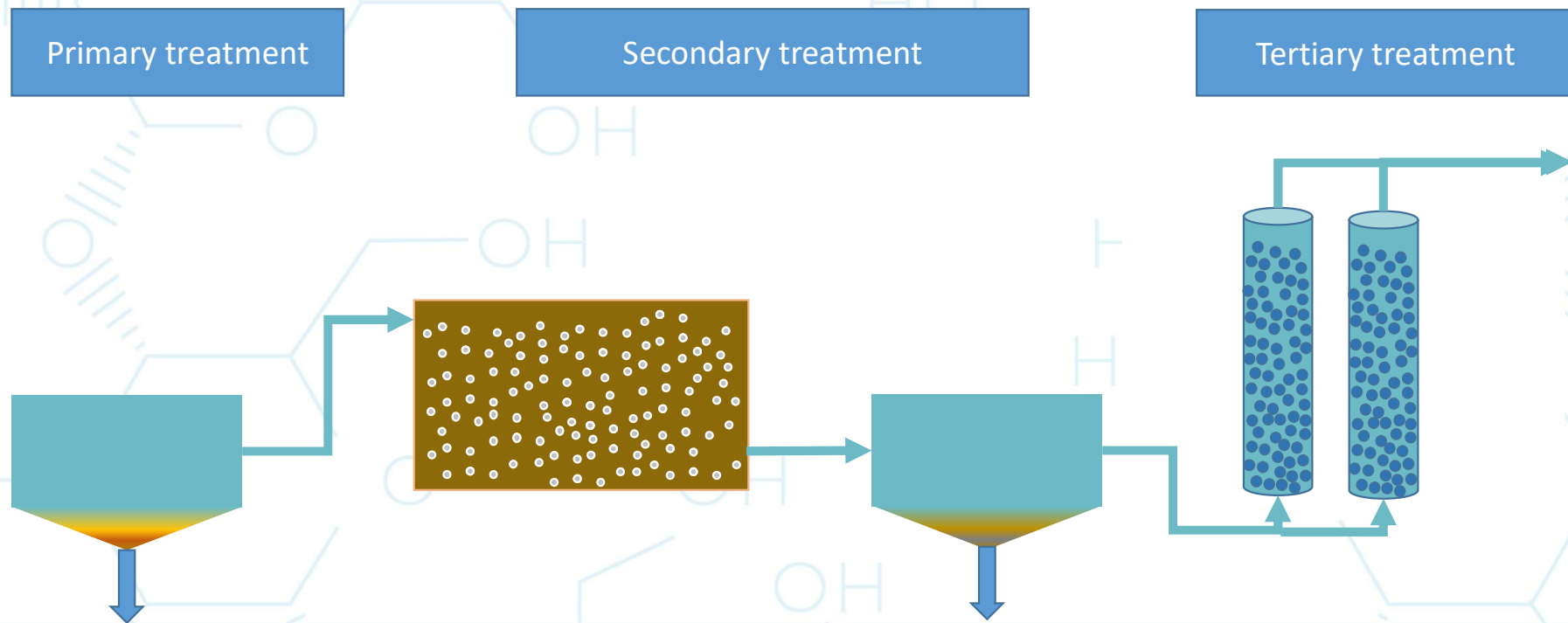
3,5

5,9



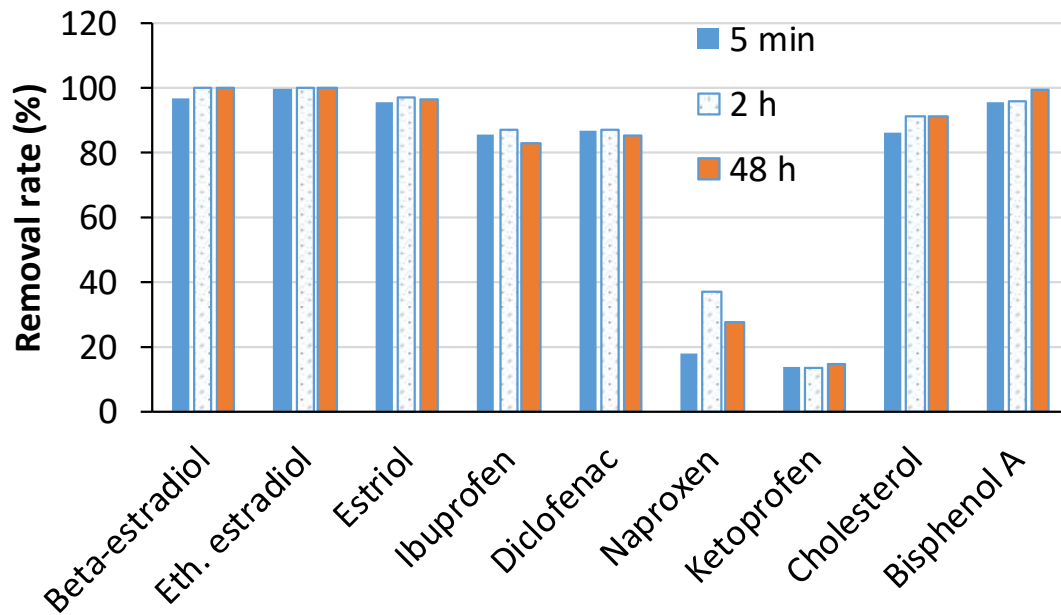
## FÉLÜZEMI KÍSÉRLET

- Adszorpció CD polimeren
- Fluidizációs technológia



## FÉLÜZEMI KÍSÉRLET

- 300 L tisztított szennyvíz 5 ppb szinten szennyezett
- 1 kg BCD gyöngypolimer





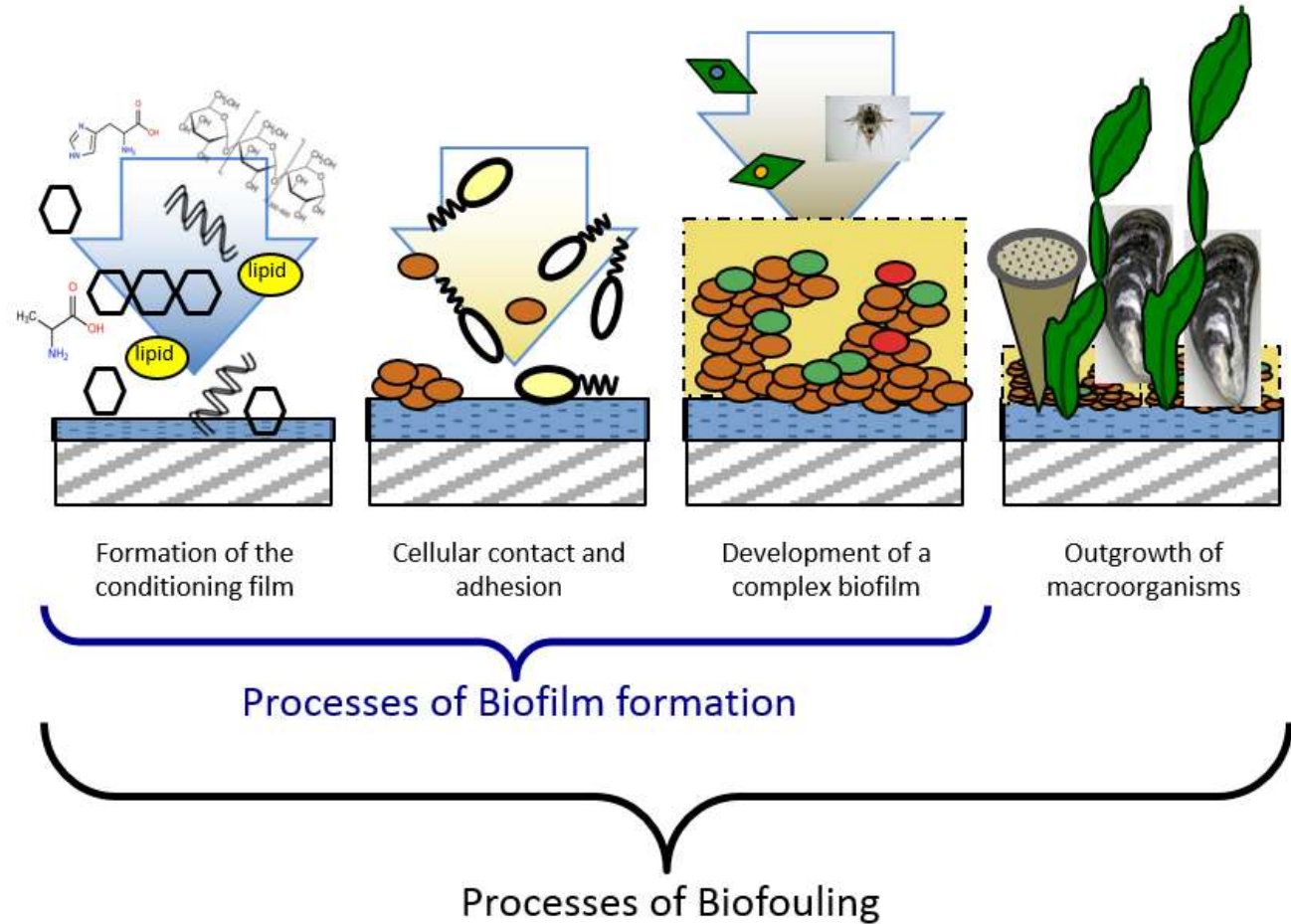
## A BIOFILM-KÉPZŐDÉS GÁTLÁSA



## BIOFOULING

- Mikroorganizmusok, algák, növények és állatok megtelepedése tárgyak felszínén (pl. hajókon, vezetékeken, tartályokon)
- Biokorrózió pl. szulfát-redukáló és szulfid-oxidáló baktériumok

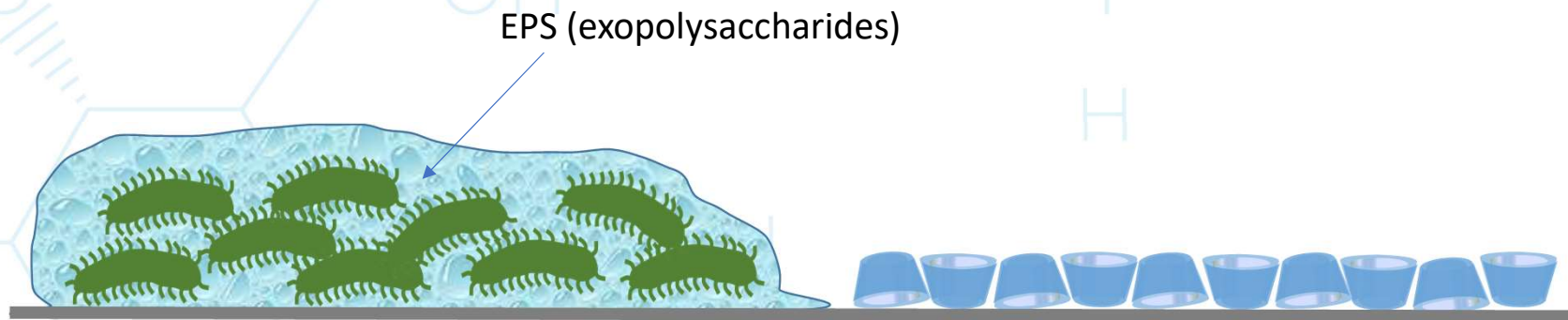
## Fouling Process



## A CD-VEL MÓDOSÍTOTT FELSZÍNEEN GÁTOLT A BIOFILM KÉPZŐDÉS

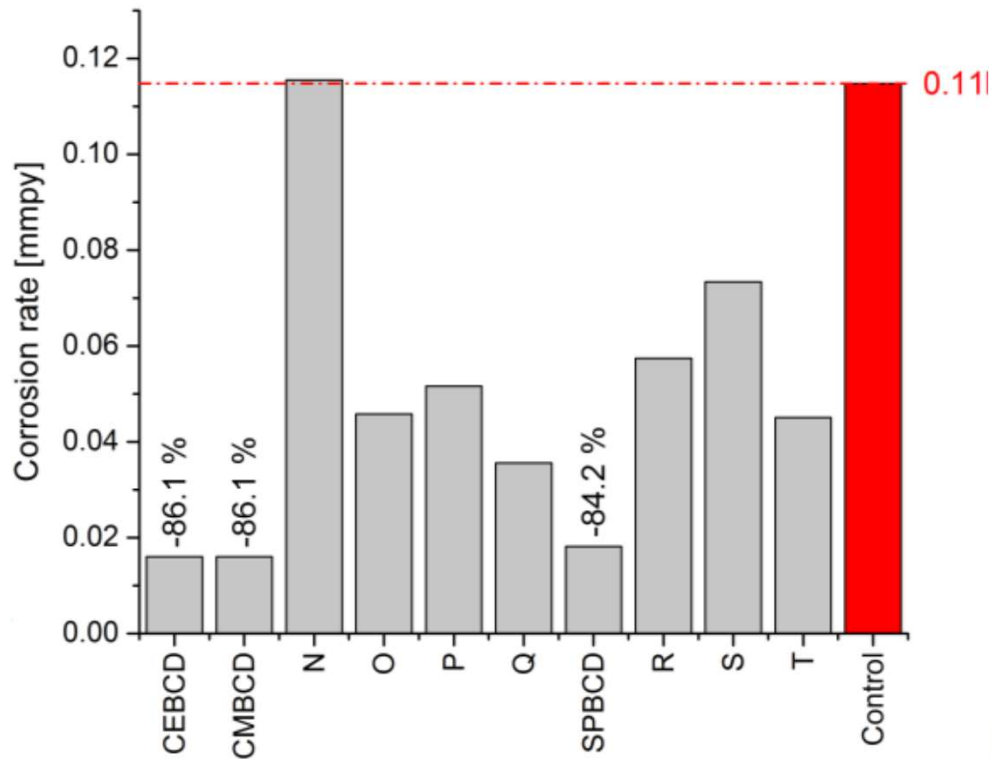
### Gátolt adhézió

- Hidrofil felszín
- Hasonlíthat az extracelluláris polymer anyagok (EPS: polysaccharidok, lipidek és fehérjék) képezte bevonathoz
- Barrier funkció



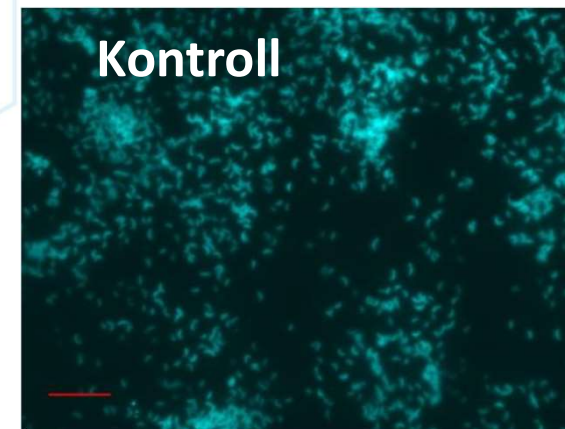
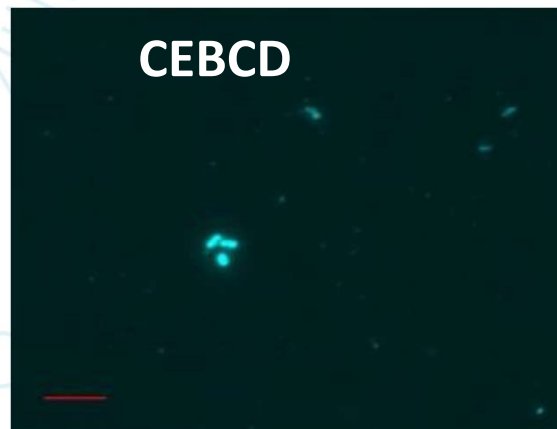
## CD-NEL BEVONT ACÉL ÖTVÖZET BIKORRÓZIÓJA

- *Desulfovibrio vulgaris* biofilm képzése CD-nel bevont acélötvözet lapokon



- 25 CD származék
- Karboxy(m)etil szubsztitúció
- Az üregméretet nem számít
- A CD film rögzítése térhálósítással

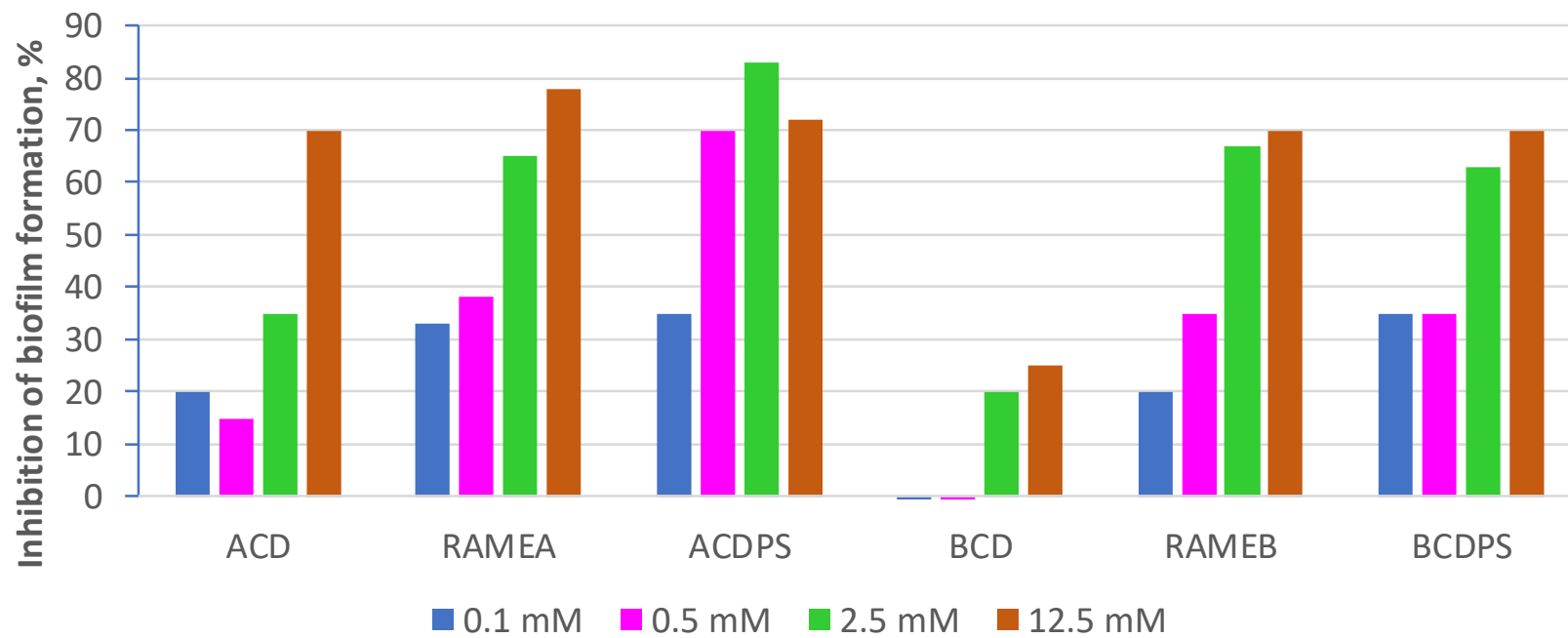
## BIOKORRÓZIÓ CD-NEL BEVONT ACÉL ÖTVÖZET FELÜLETEN



Biofilm képződés (*Desulfovibrio vulgaris*) karboxietil-CD filmmel bevont acél ötvözet felszínén (zöld fluoreszcencia mutatja a baktérium telepeket)

## A CDK ÖNMAGUKBAN IS GÁTOLJÁK A BIOFILM KÉPZŐDÉST

- *Pseudomonas aeruginosa* biofilm képzése tápoldatban
- Quorum sensing gátlása



22 °C, 24 h



- Talaj (bio-, fito-)remediációja
- CD polymerek vagy CD-nel módosított szorbensek a szennyvíztisztításban
  - Lebontó sejtek immobilizálása
  - A nem biodegradálódó „emerging contaminants” megkötése
- A biofilm képződés gátlása
  - Barrier funkció
  - Quorum sensing gátlás