

Ciklodextrinek a környezetvédelemben



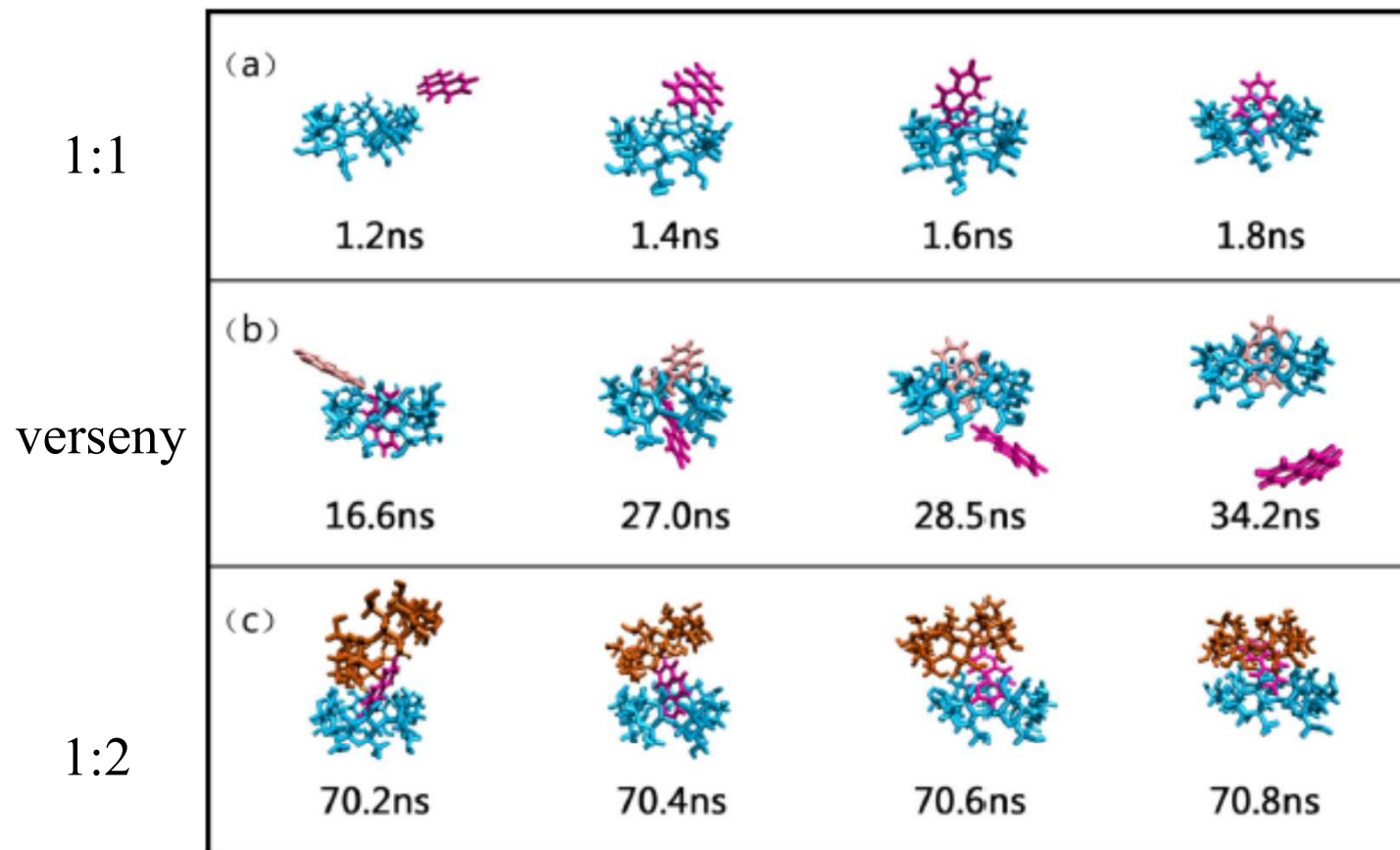
20th
International
CYCLODEXTRIN
Symposium
Giardini Naxos (ME)
Italy | June 13-17, 2022

A CD „ZÖLD” ANYAG

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



Fenantén/BCD komplexképződés szimulálása



- Légszennyezettség csökkentése



- Szennyvíztisztítás



- A biofouling (biokorrózió) gátlása

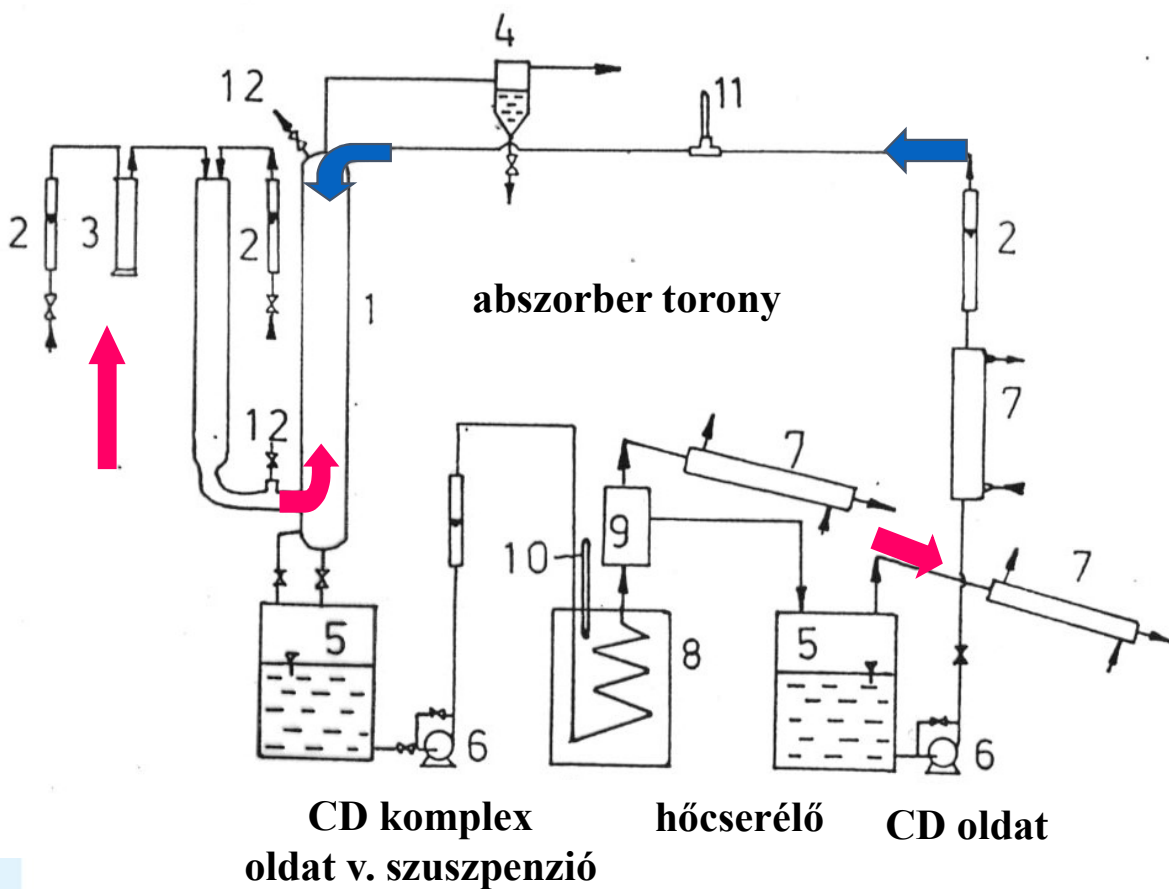


- Talaj remediáció

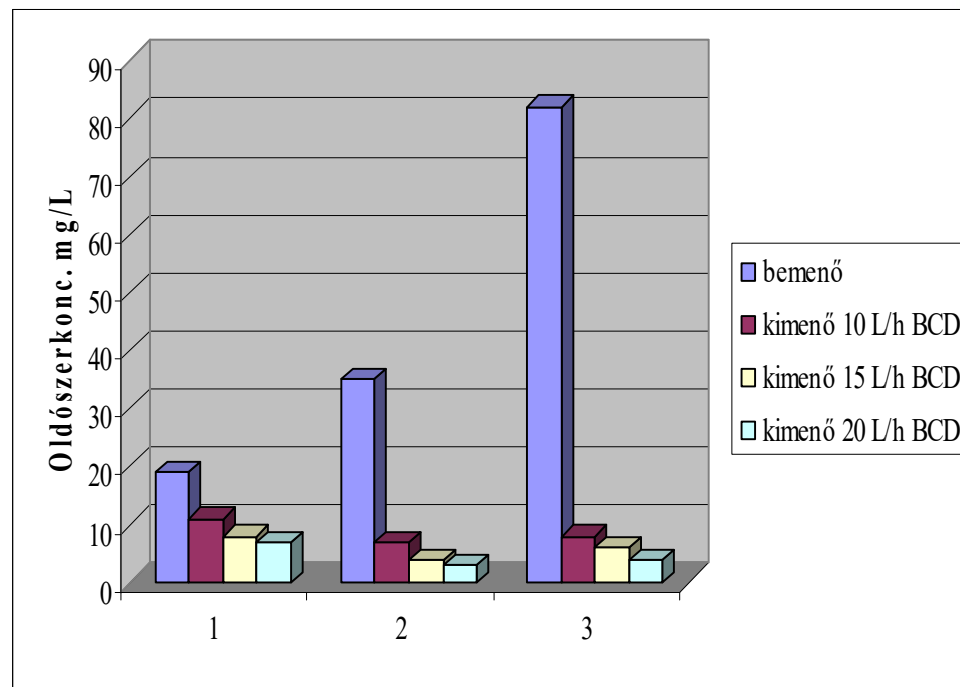


SZENNYEZŐANYAGOK MEGKÖTÉSE LEVEGŐBEN

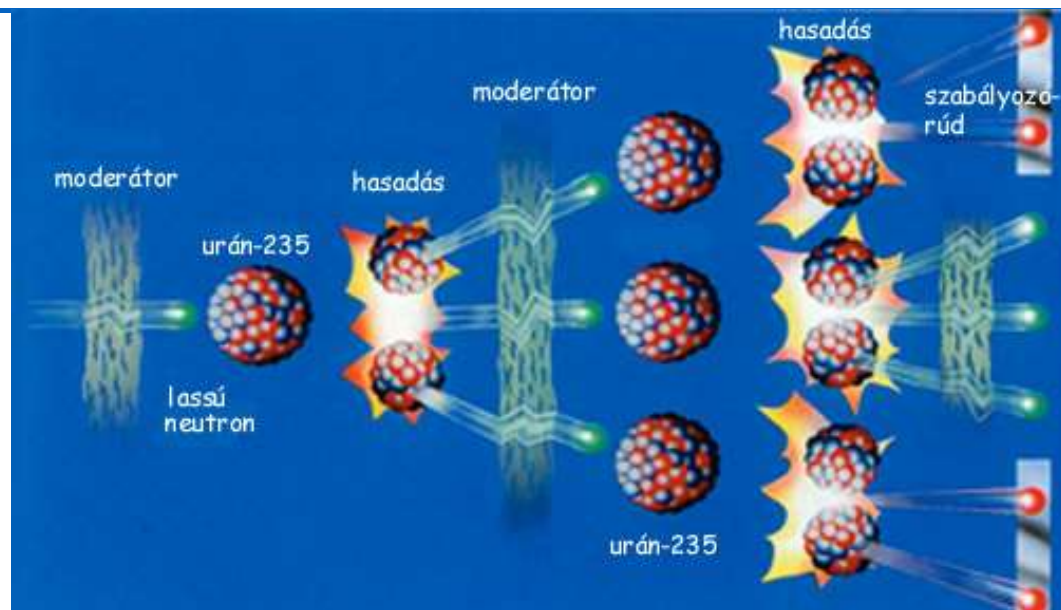
Oldószergőz megkötés ellenáramban



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



Az Urán 235 izotóp hasadási termékei



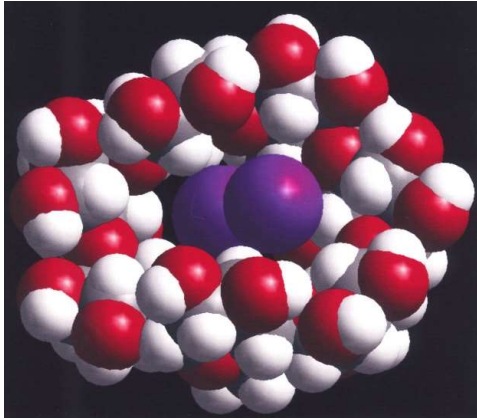
Hasadási termékek	Te^{135}	I^{135}	Xe^{135}	Cs^{135}
Felezési idő	2 perc	8 nap	9.1 óra	2,000,000 év

2011. március 11. Fukushima

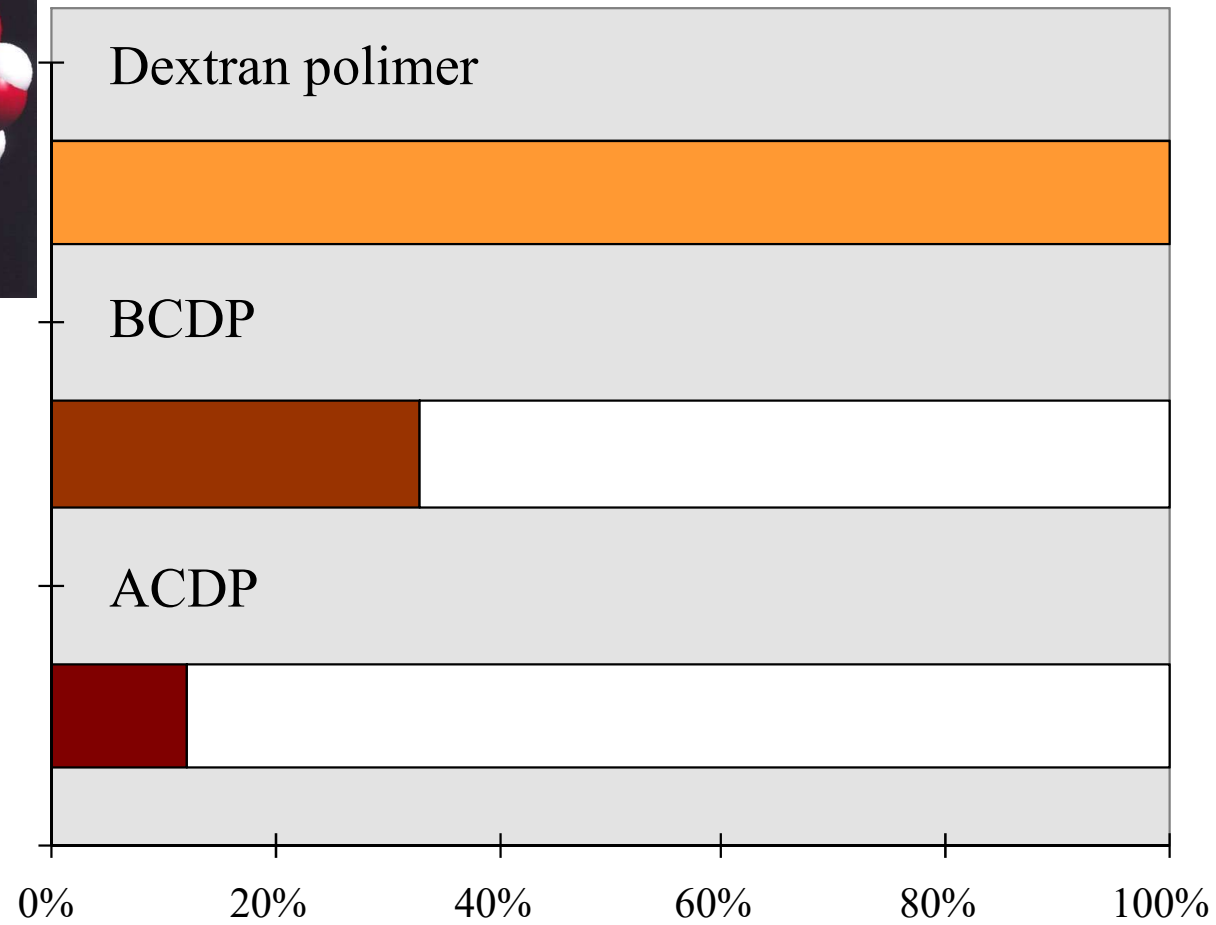


cézium-137 és ***jód-131***
jutott gőz formájában a
levegőbe

A szorbensek elszíneződése jódáramban 1 óra után



Jód/ β CD komplex



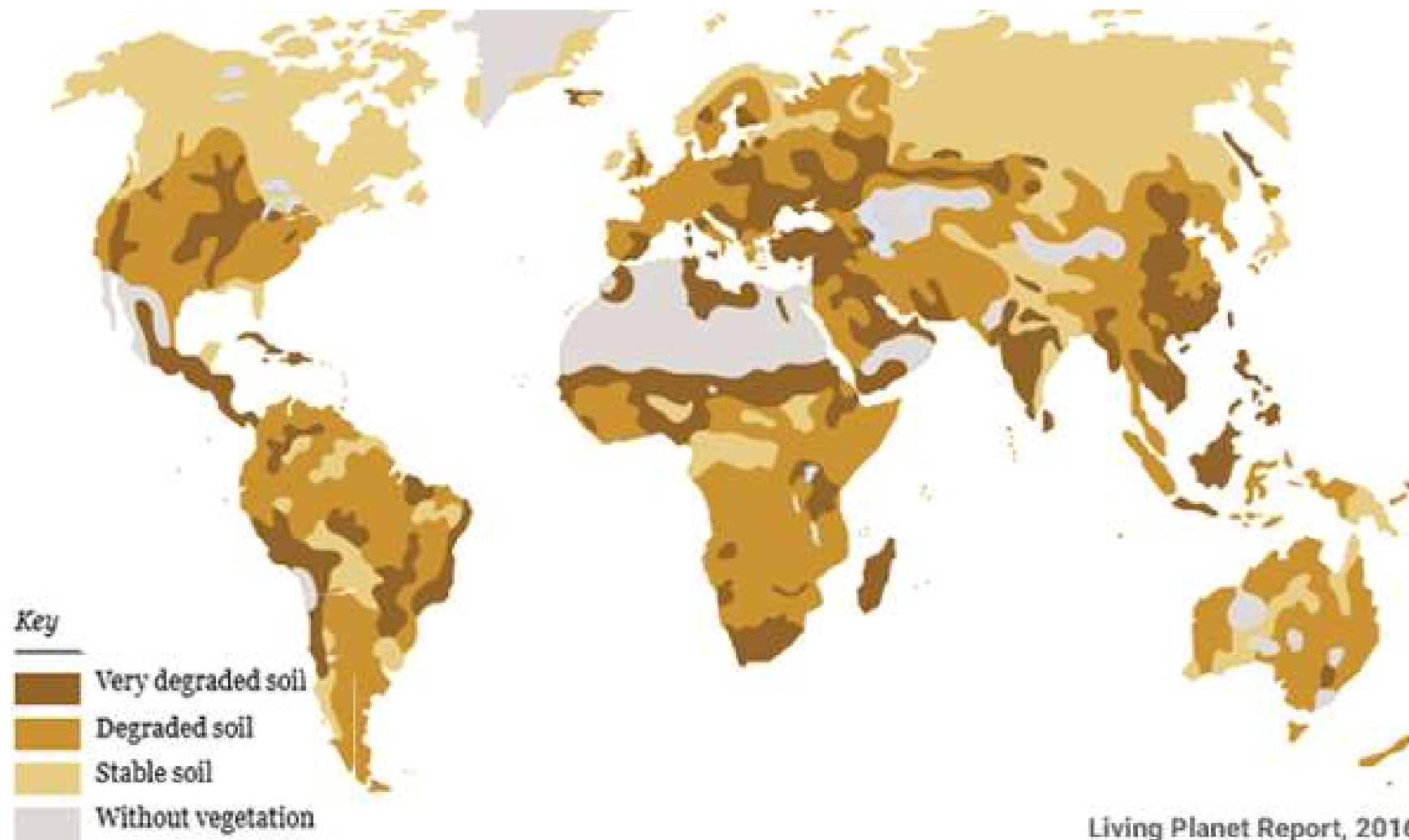
Cigaretta füstszűrő nikotin és kátránykomponensek megkötése



SZENNYEZETT TALAJOK REMEDIALÁSA

A talajszennyezés hatása az emberre

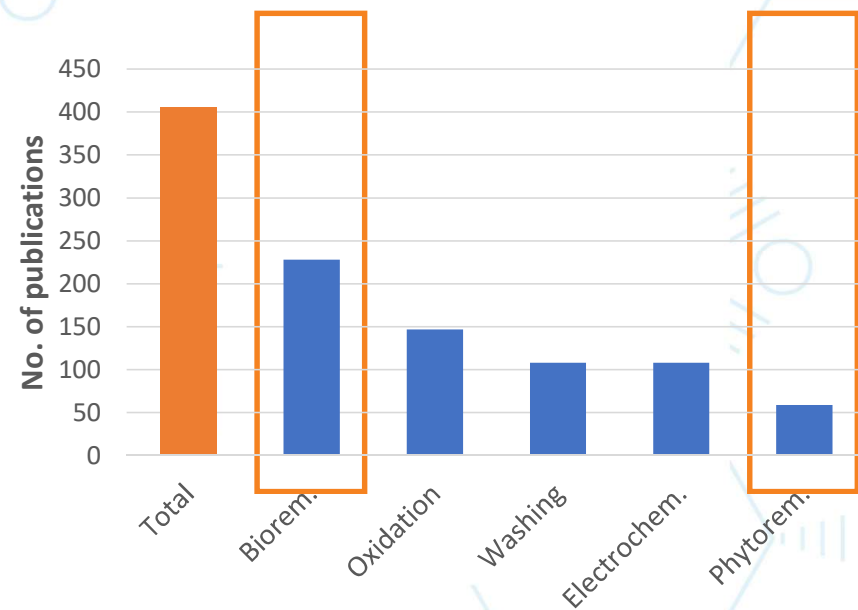
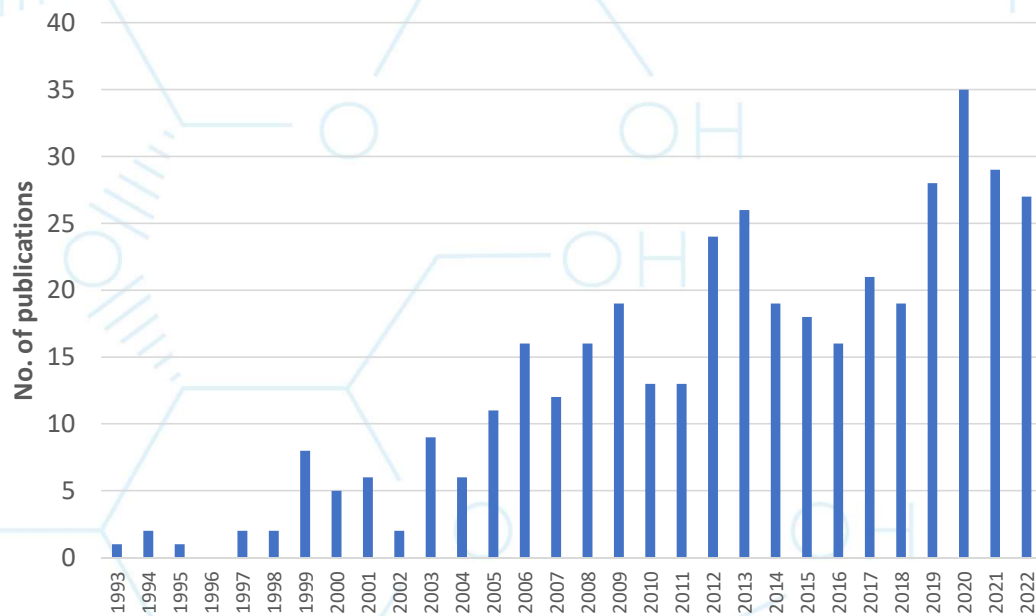




Living Planet Report, 2016

PUBLIKÁCIÓS STATISZTIKA (SCOPUS)

- CD-vel segített talajremediáció (20.05.2022)



Ciklodextrines kezeléssel kombinált talajkezelési technológiák

Talajmosás

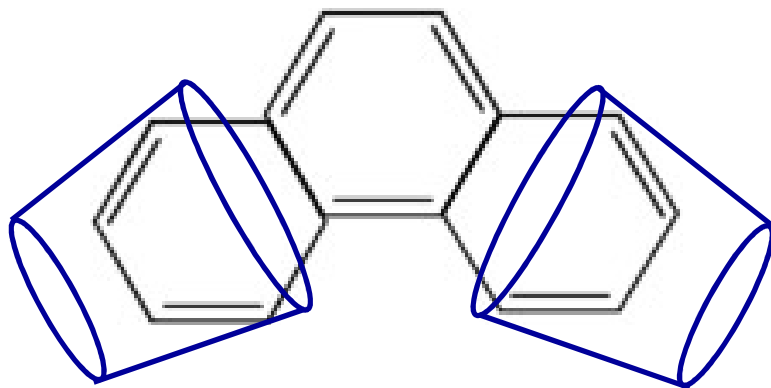
– a keletkező szennyvíz kezelése fizikai-kémiai, biológiai módszerekkel

Biodegradáció

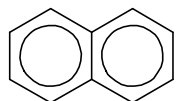
Fitoremediáció

Elektrokinetikus remediáció

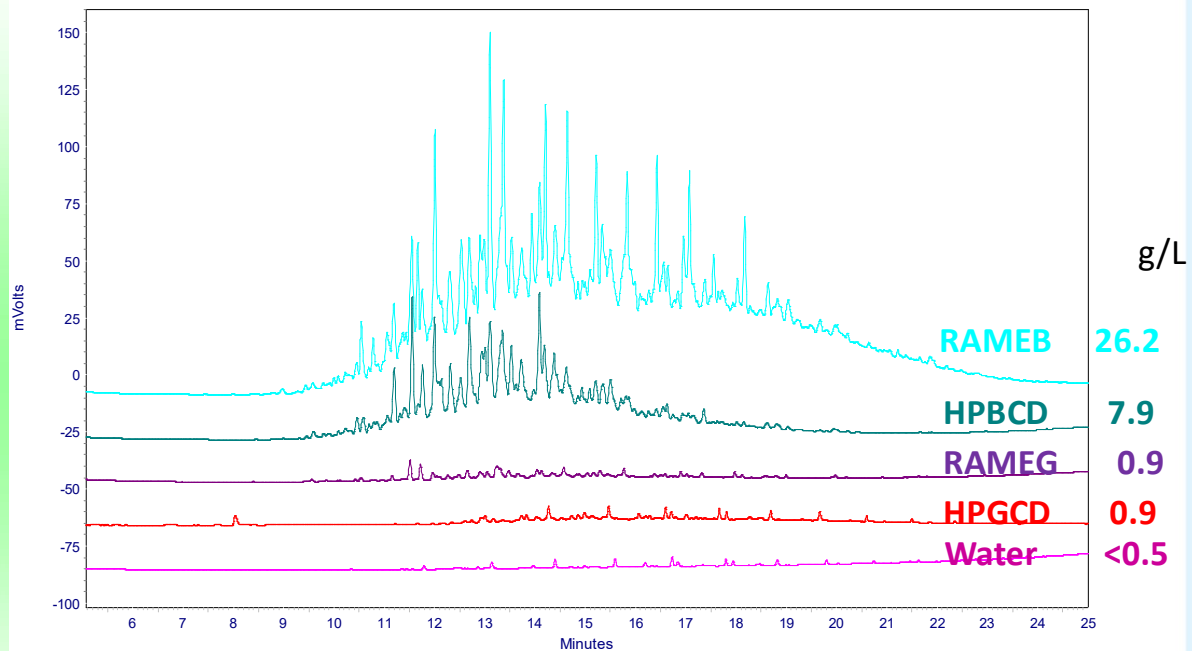
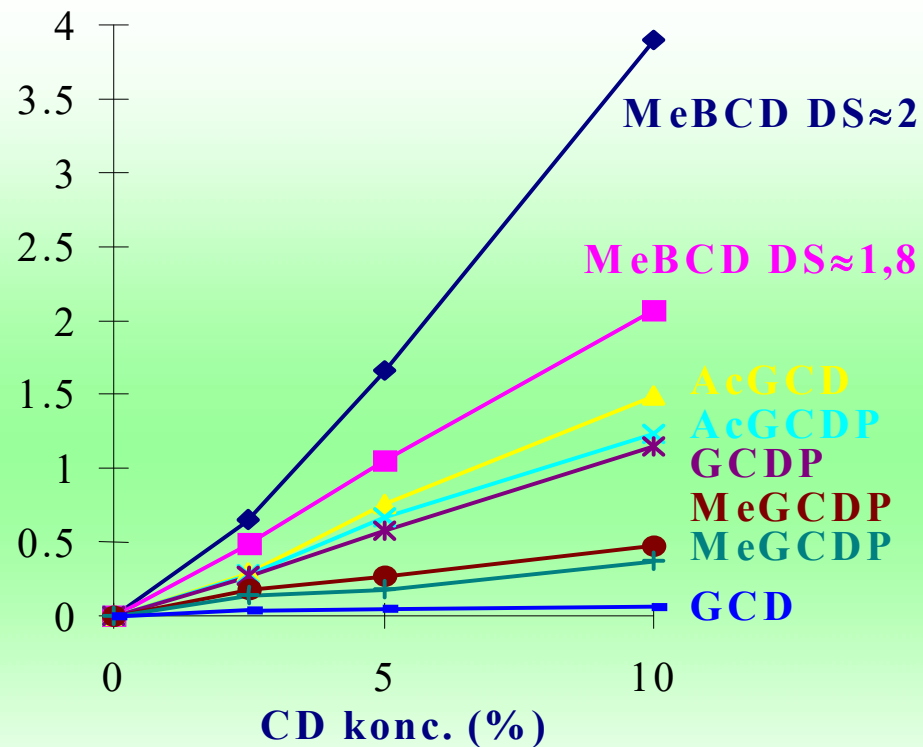
A technológiák alapja:
oldékonyságnövekedés



Naftalin és Dízel olaj oldékonysága különböző ciklodextrinek vizes oldataiban



Naftalin konc. (mg/ml)



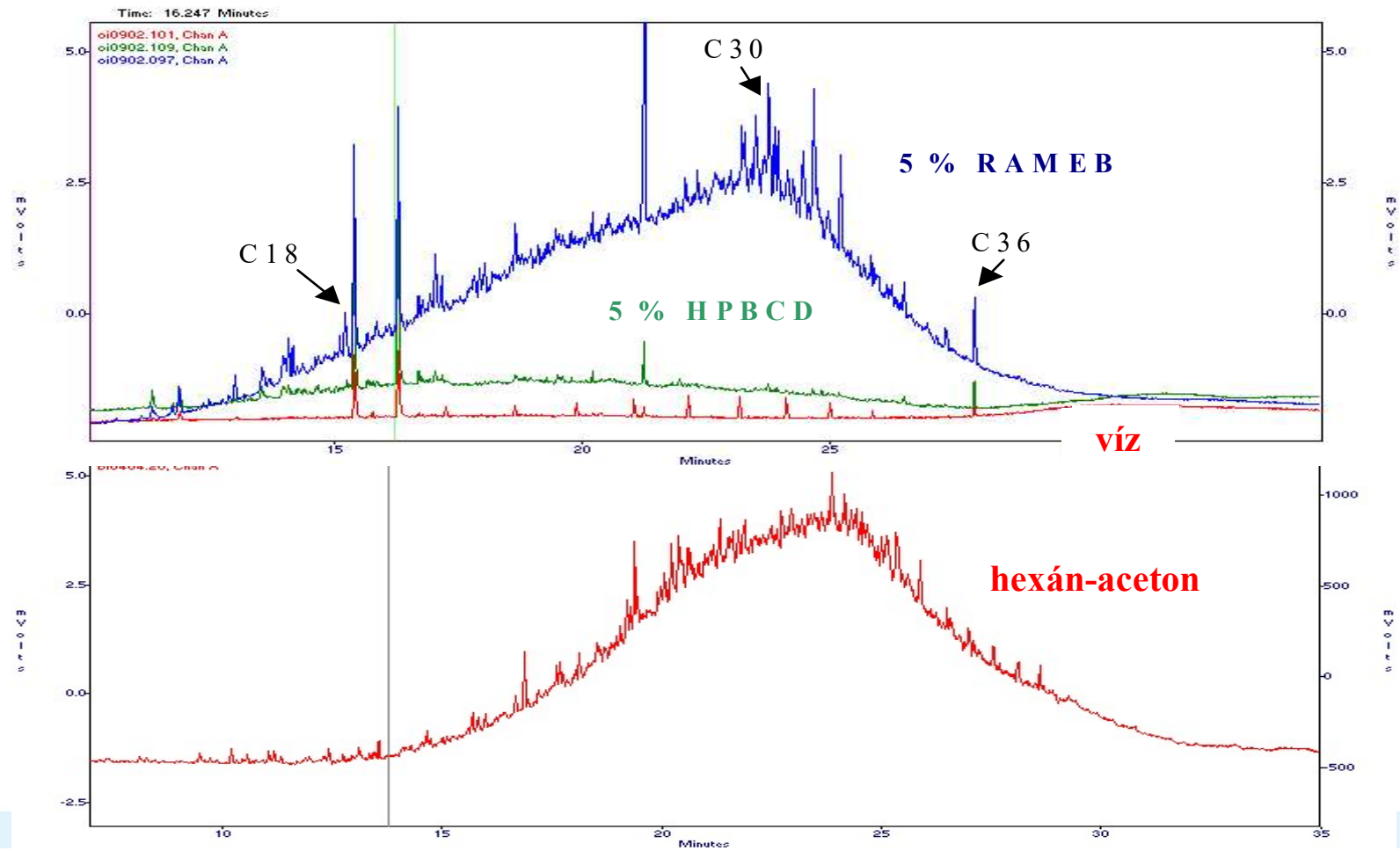
A XVIII. kerületi pakuratavak



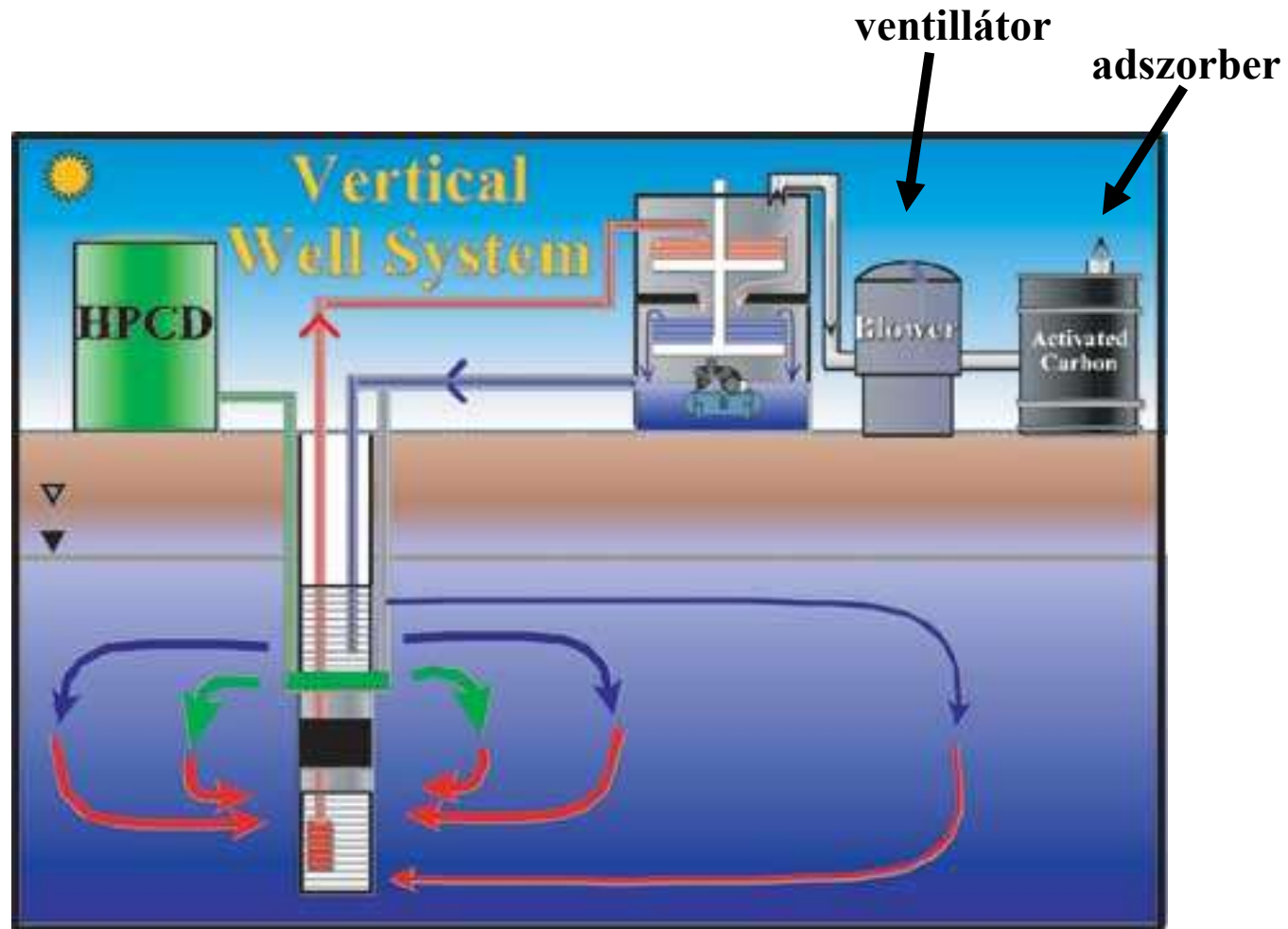
Extrahálószer	Extrakció hatásfoka
diklórmetán	100 %
Vizes RAMEB oldat	30%
Vizes CDPS oldat	14%
Vizes HPBCD oldat	4%



24000 ppm pakurával szennyezett talaj extraktumainak gázkromatogramja



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

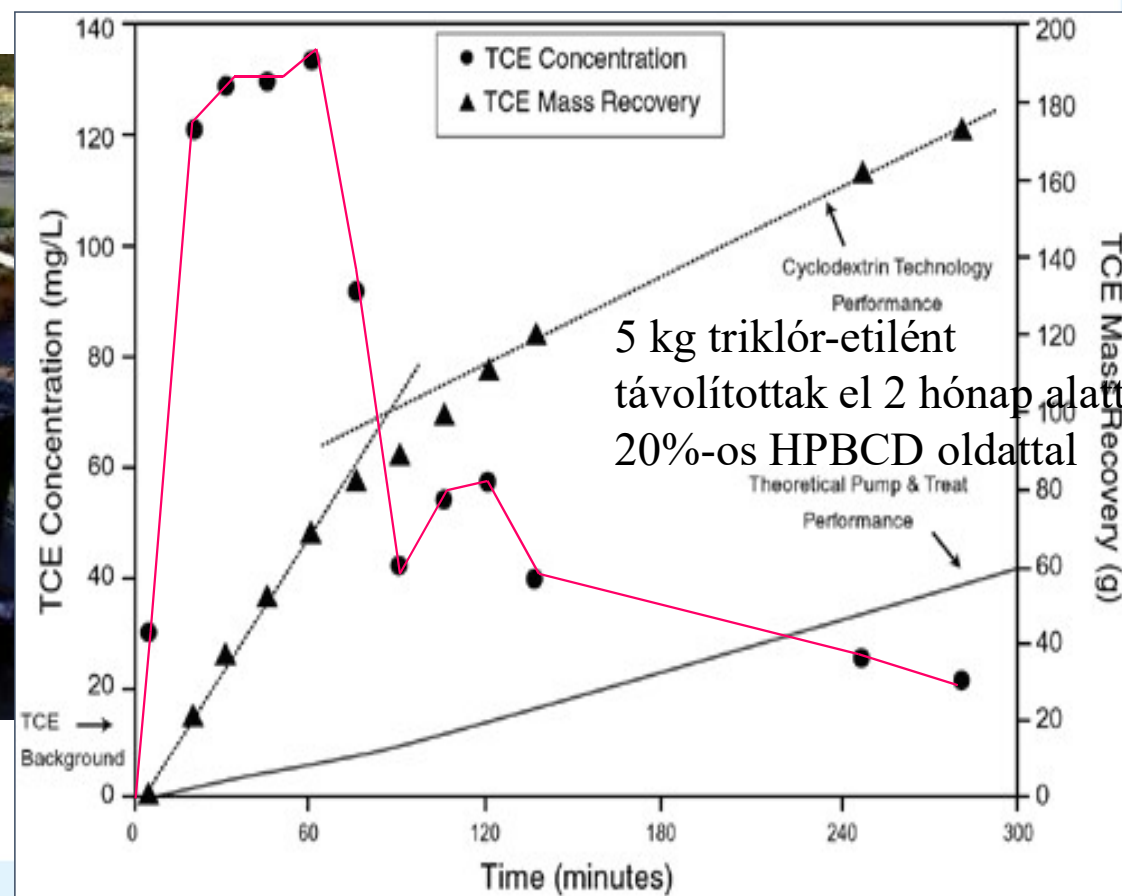


Talajmosás HPBCD oldattal (“push-pull”rendszer)

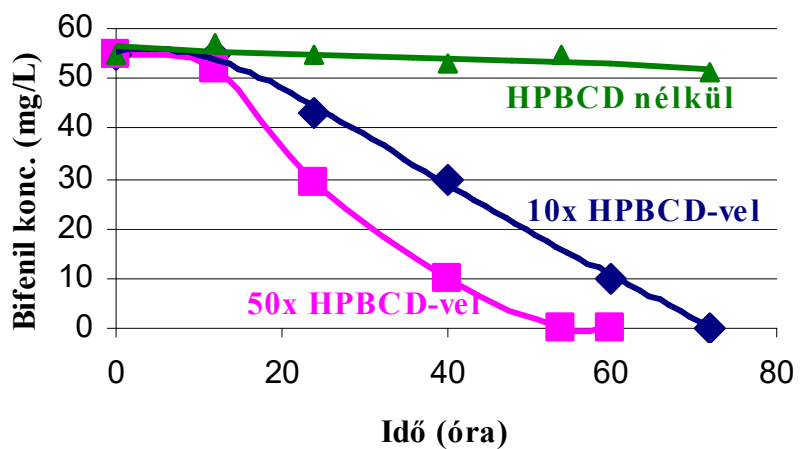
In situ terepi kísérlet egy katonai repülőtéren (Utah, USA)



Ciklodextrines talajmosás Arizónában



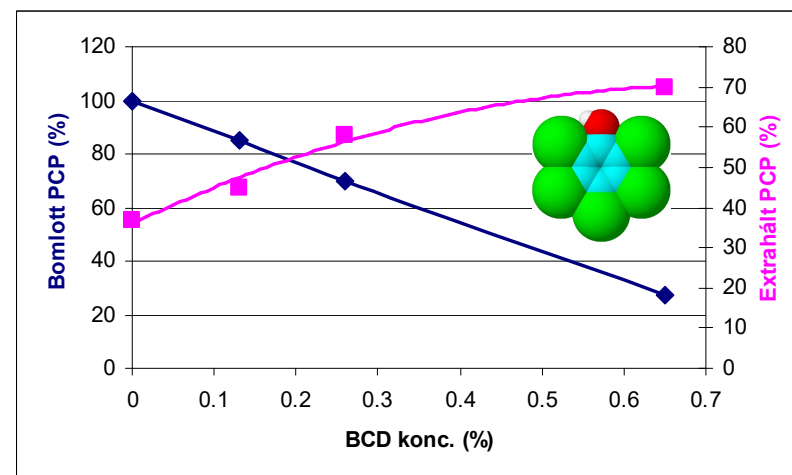
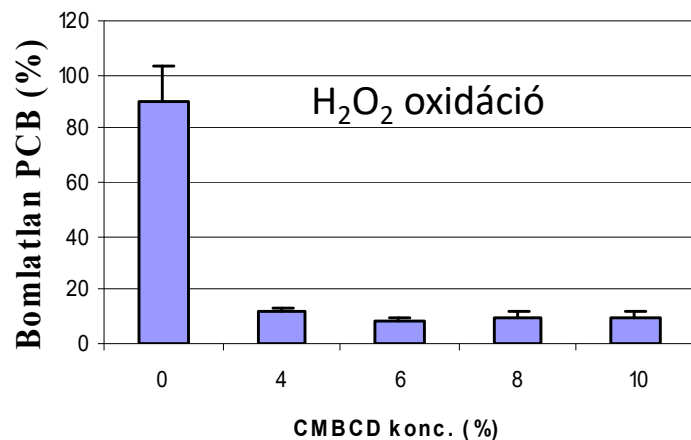
A talajmosás során keletkezett CD-tartalmú szennyvíz ártalmatlanítási lehetőségei



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)

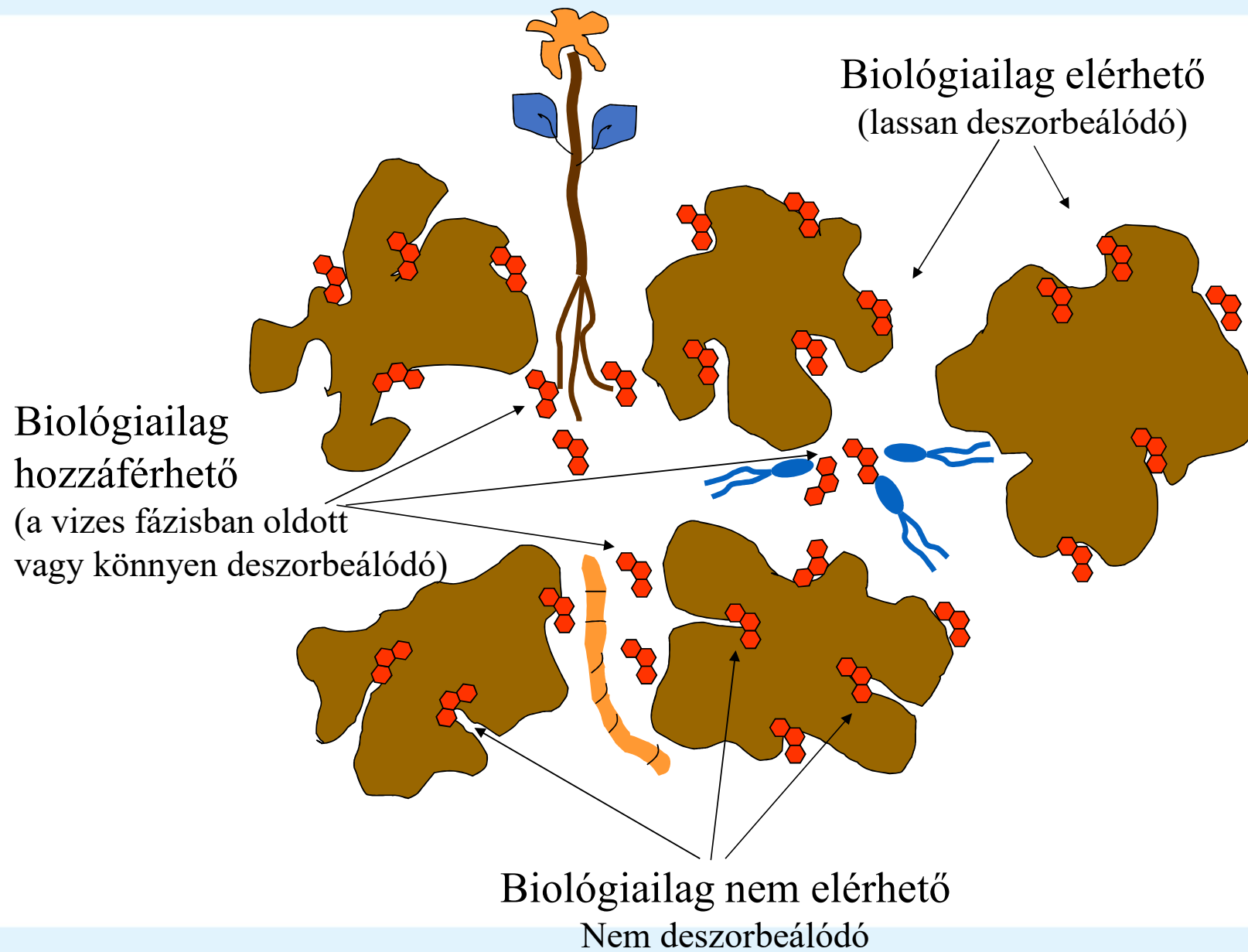
- Optimális CD koncentráció: 0.5% (dízel olaj)

0.7% (transzformátor olaj)

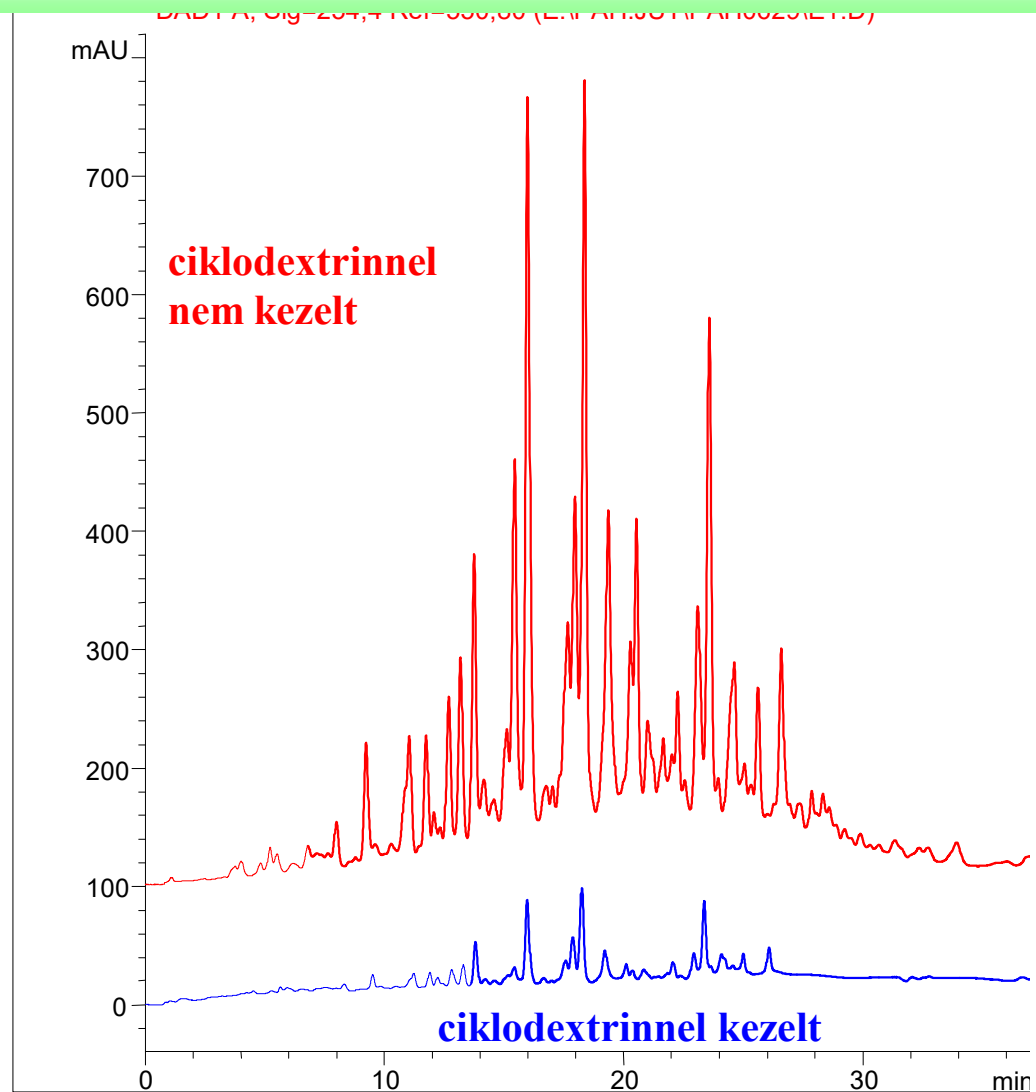
1% (diuron peszticid)

1-3% (PCBk)

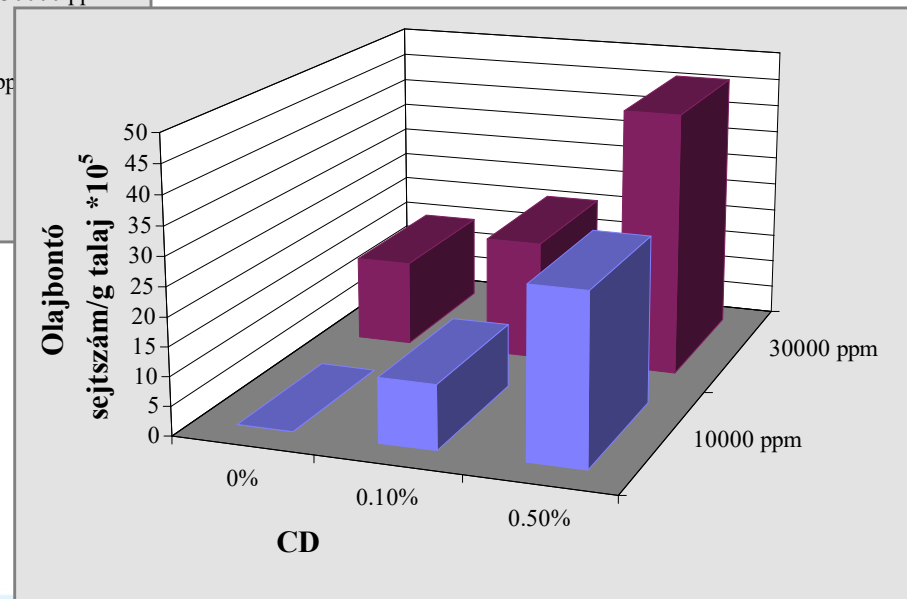
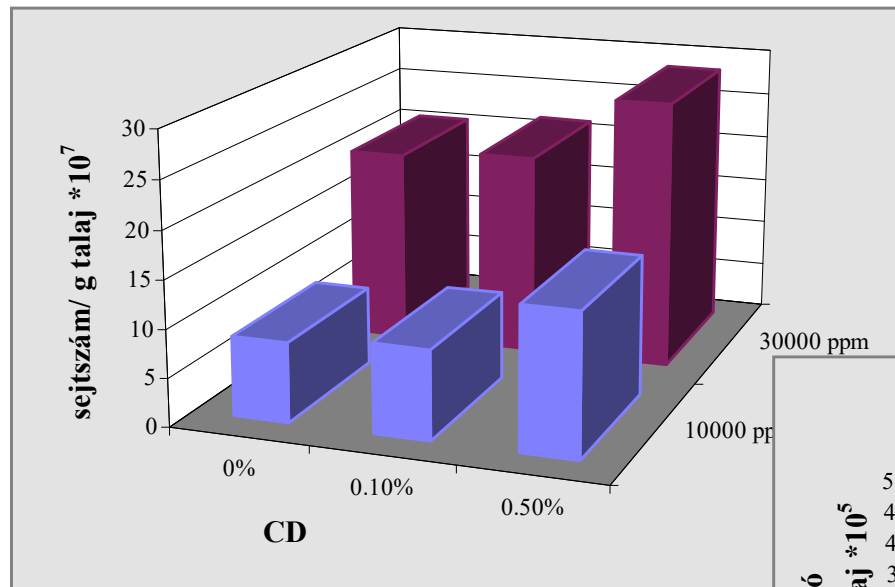
A CD szerepe:
a biológiai hozzáférhetőség
növelése



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

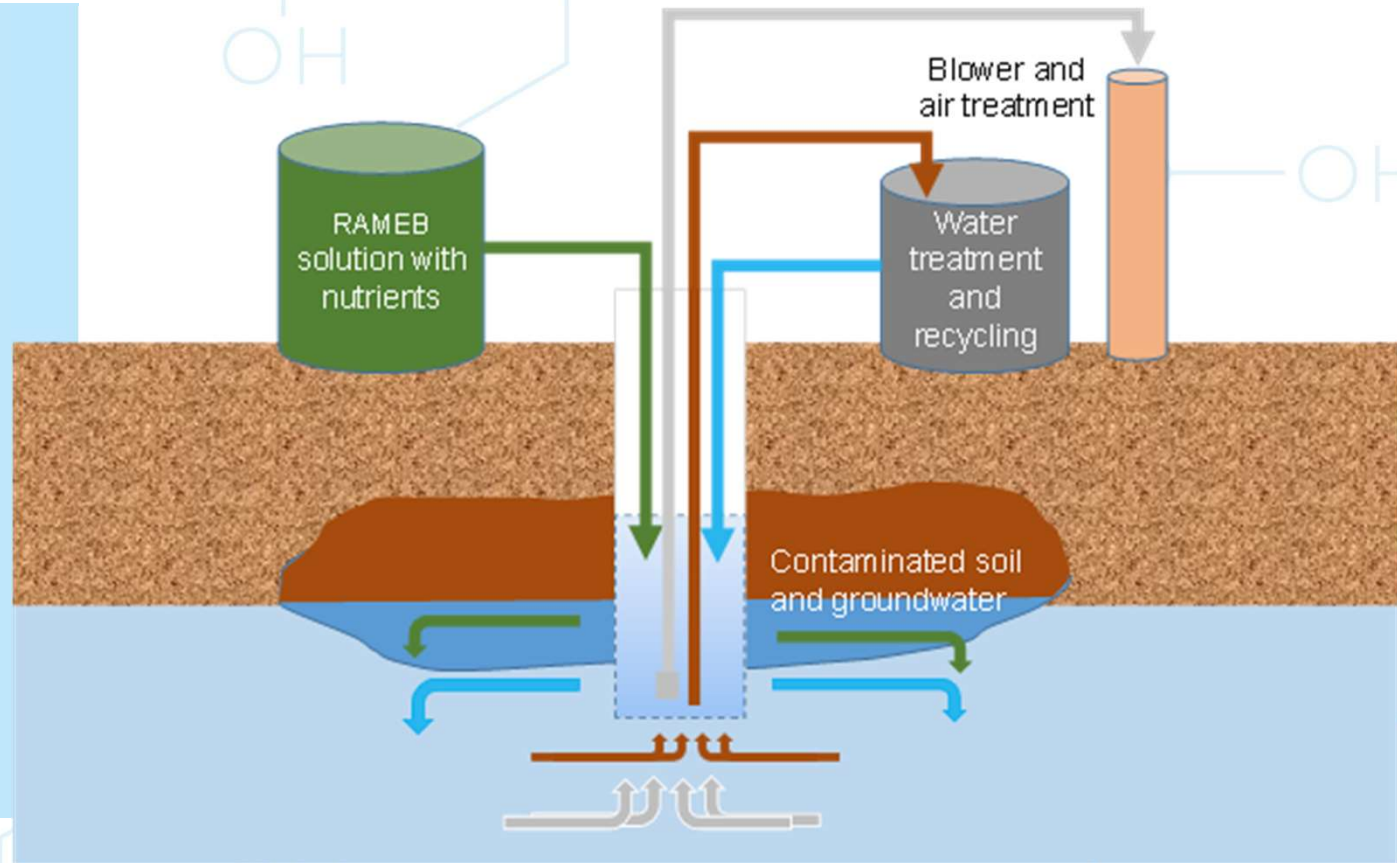


A metil-ciklodextrin kezelés hatása 3 hét után
10000 és 30000 ppm transzformátorolajjal szennyezett
talajokban élő aerob heterotróf sejtek és olajbontó sejtek számára



CD-VEL JAVÍTOTT BIOREMEDIÁCIÓS TECHNOLOGIA

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



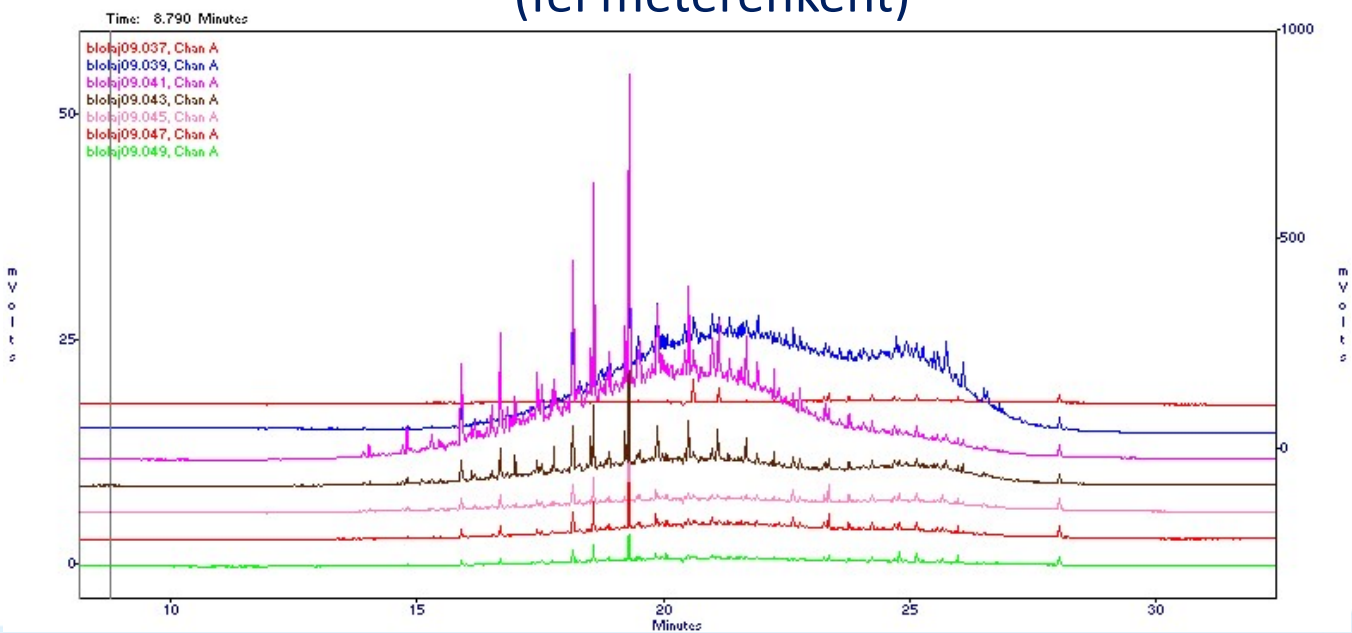
Transzformátor alatti szennyezett talaj tisztítása
kombinált technológiával:
In situ bioremediáció
(bioventilláció, tápanyag pótlás, RAMEB adalék)
A talajvíz ex situ kezelése





Nádudvar, mezőgazdasági gépállomás benzinkút

A rétegek olajtartalma gázkromatográfiával
(fél méterenként)

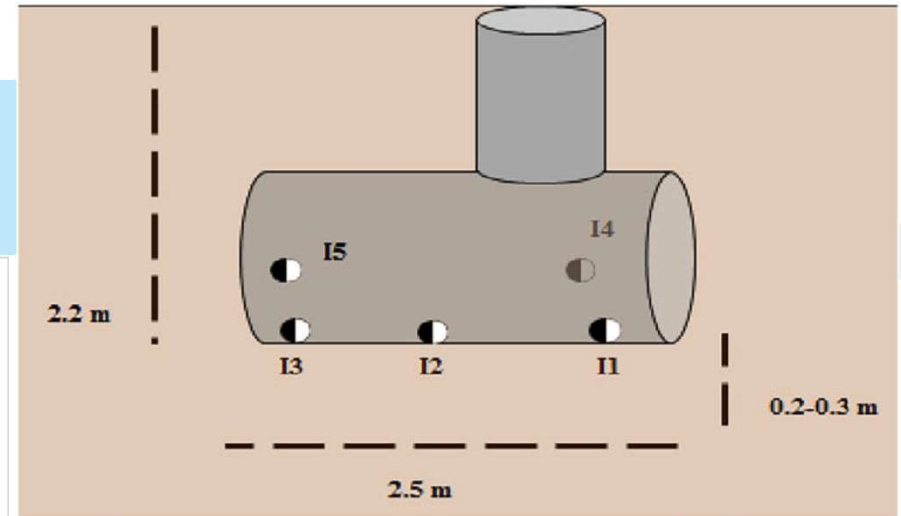
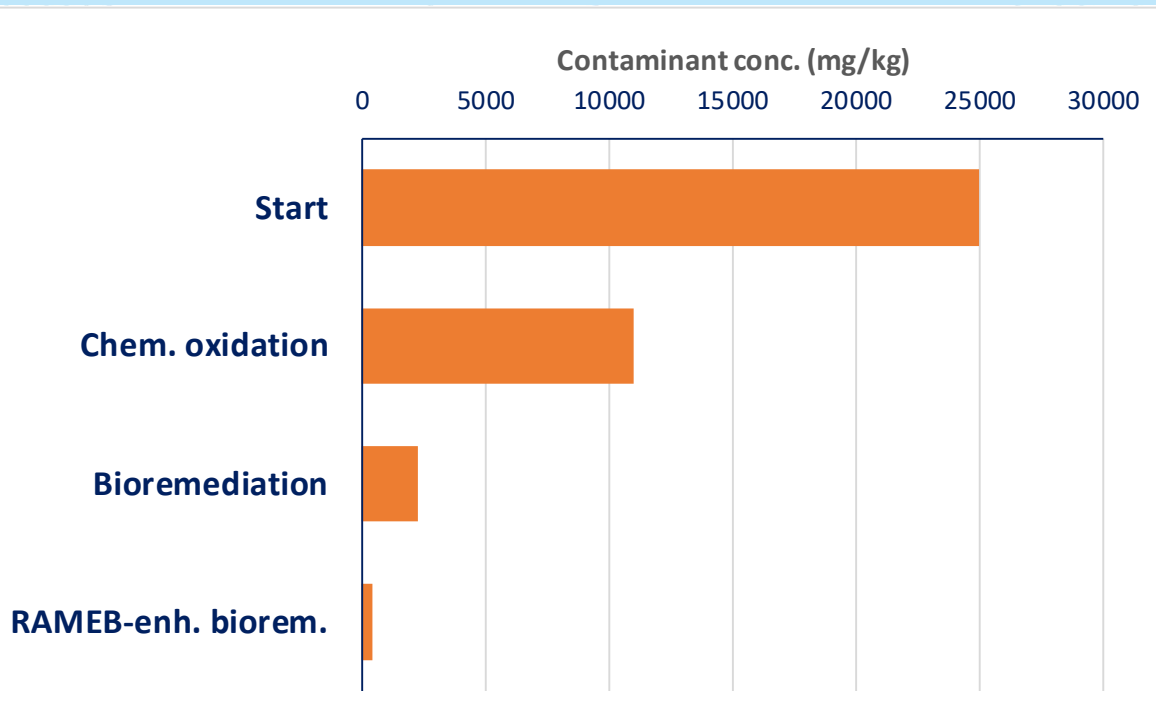


CD-VEL SEGÍTETT BIOREMEDIÁCIÓ: IN SITU/EX SITU SZABADFÖLDI KÍSÉRLETEK

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 ²)	Szénhidrogének	310-600	5-23	<i>In situ</i> 3 mo	46 m ²	90-95%	Bardi et al. 2003
RAMEB (0.7 g/kg)	Transzformátor olaj	~25,000	~240	<i>In situ</i> 9 mo	~30 m ³	>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 ³	~88%	Leitgib et al. 2008
RAMEB (1% sol.)	Kátrány (PAHs)			<i>Ex situ</i> 7 mo	170 m ³	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 ³	90% 98%	Talvanmäki et al. 2021

IN SITU SZABADFÖLDI KÍSÉRLET: RAMEB-BEL SEGÍTETT TALAJ BIOREMEDIÁCIÓ

- Szivárgó háztartási fűtőolaj tároló
- Egymást követő kezelések

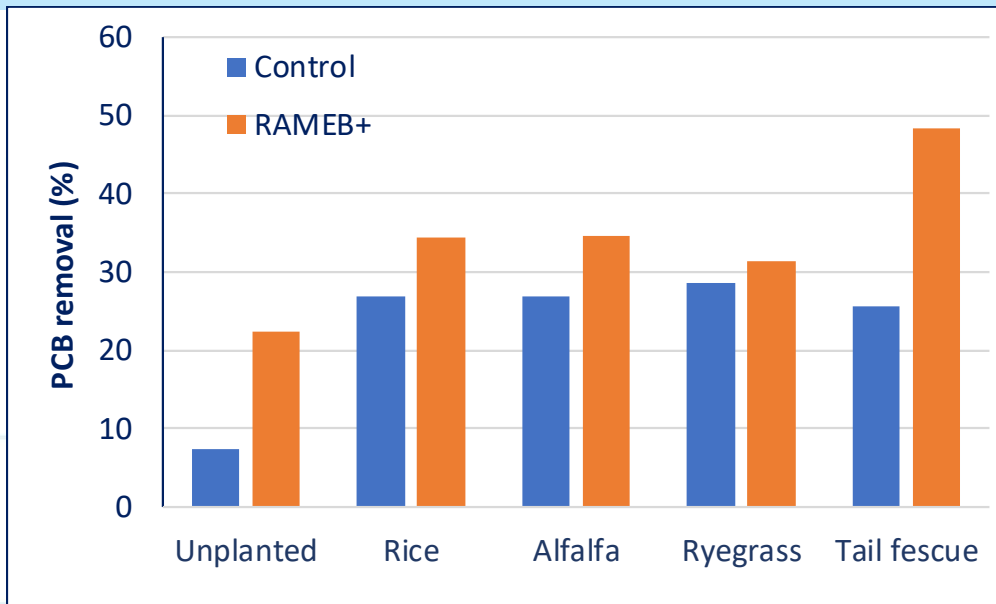


FITOREMEDIÁCIÓ (ÜVEGHÁZI KÍSÉRLET)

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



A CD szerepe:
A biológiai hozzáférhetőség
novelése



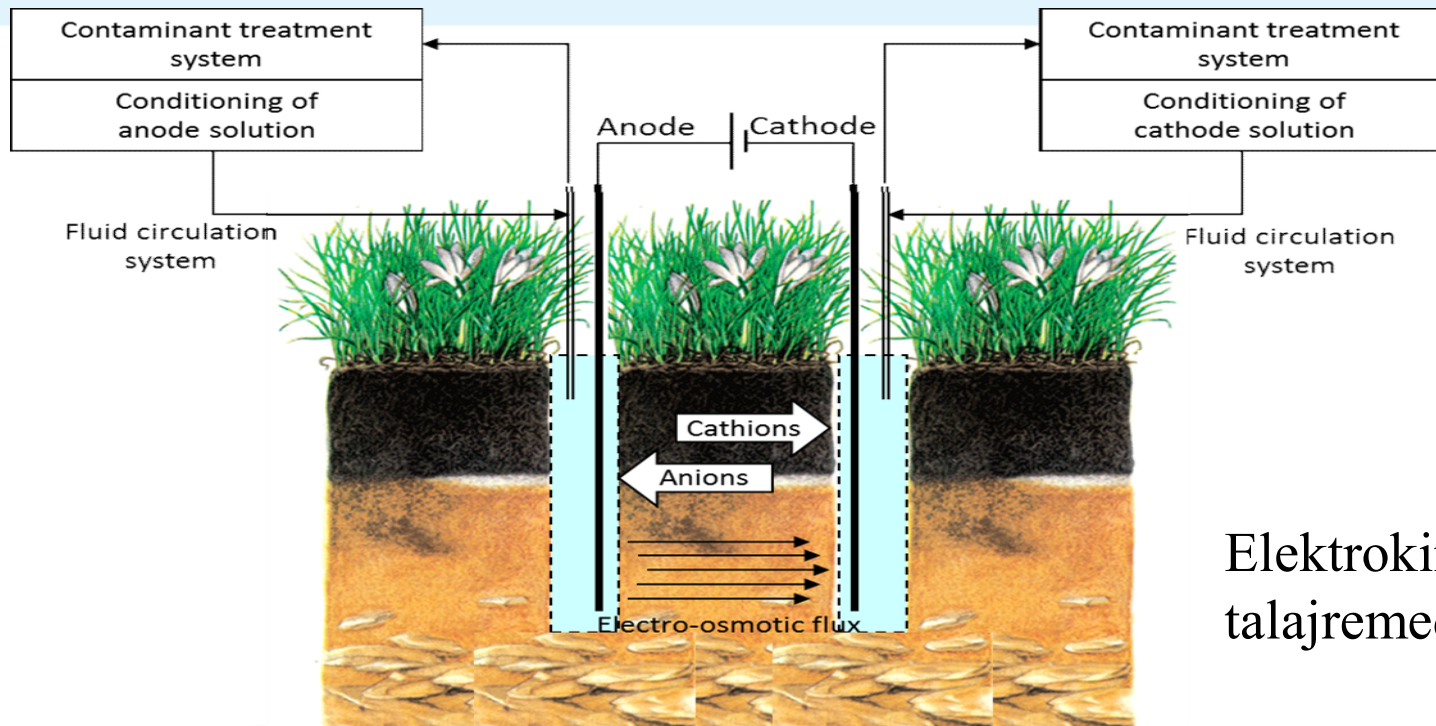
angolperje
(*Lolium*)



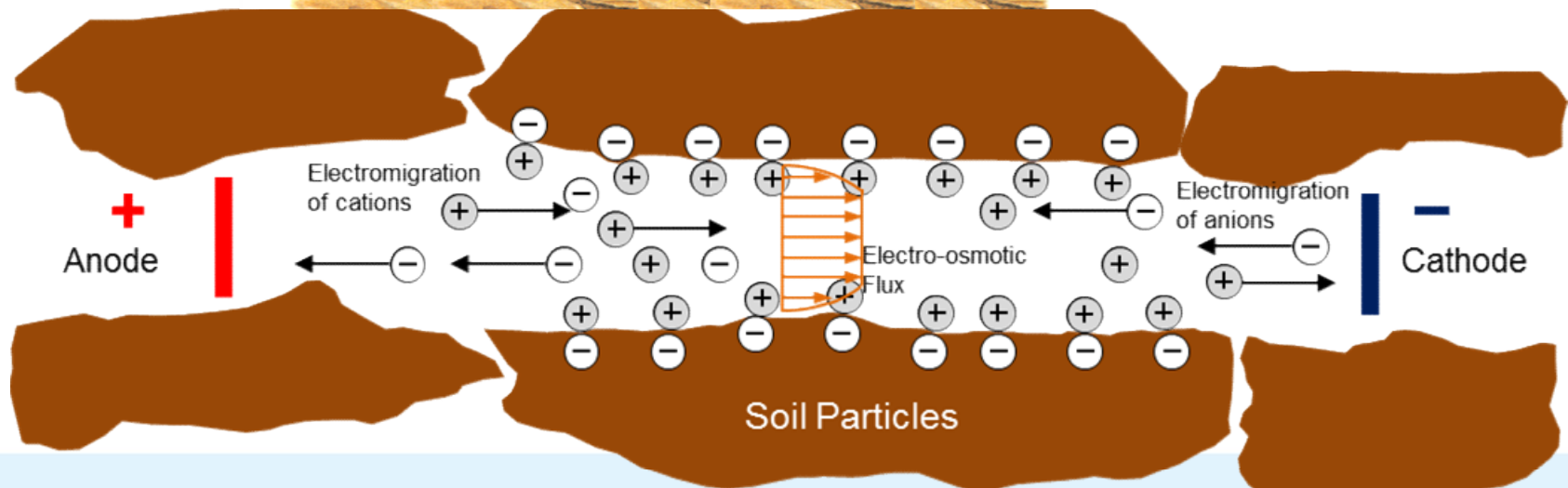
magas csenkesz
(*Festuca*)



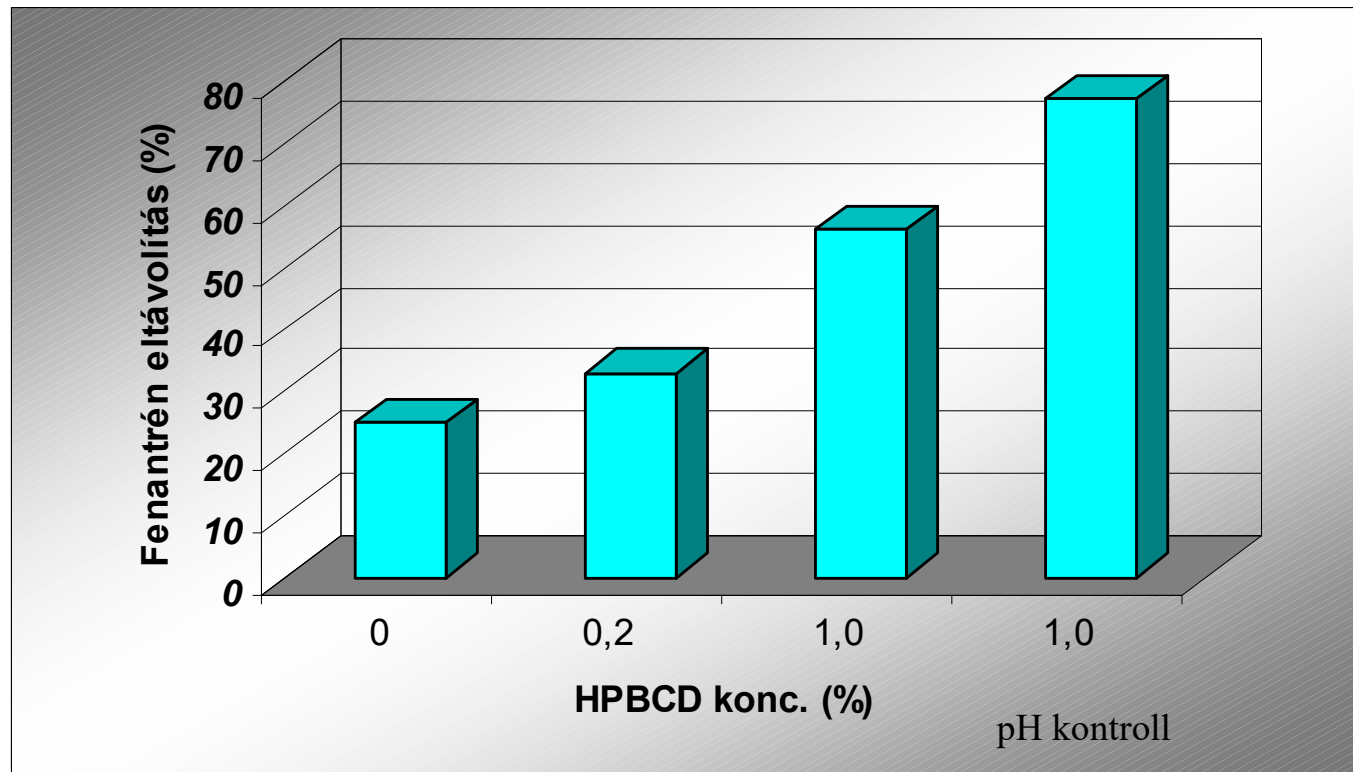
Shen et al. 2009



Elektrokinetikus talajremediáció

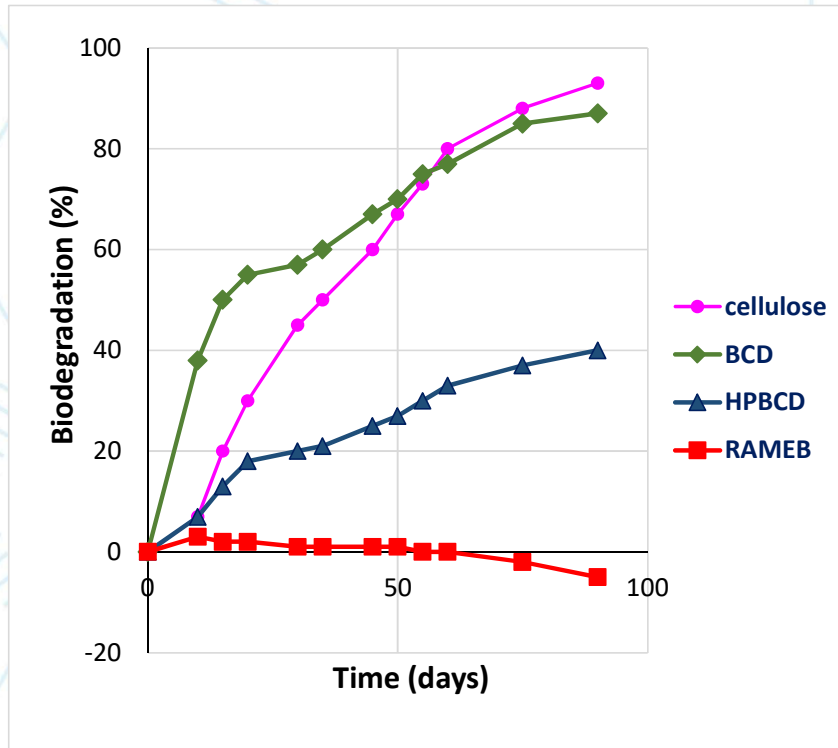


Fenantrén elektrokinetikus eltávolítása agyagos talajból

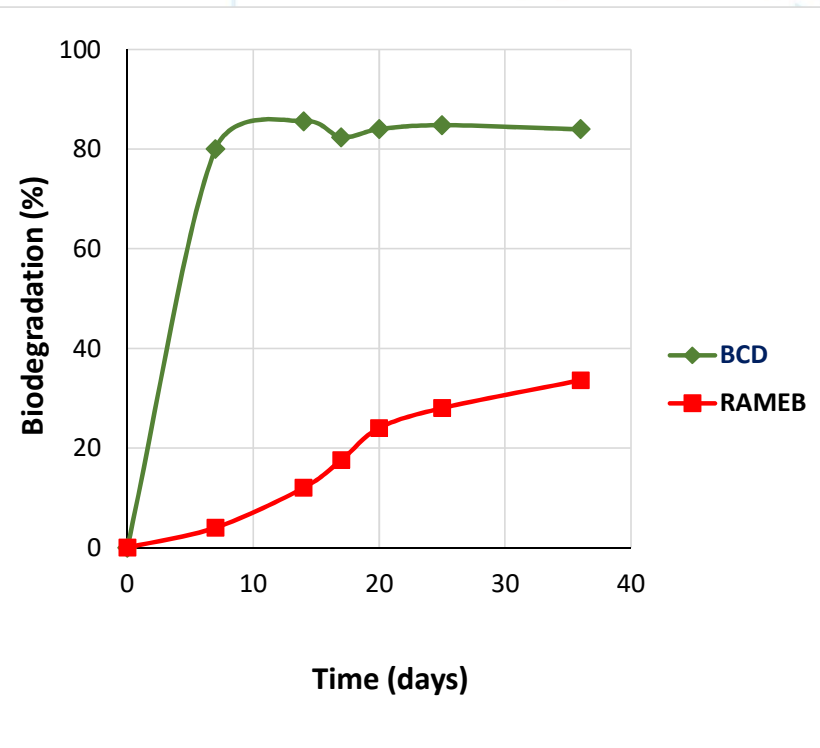


Ko, S.O., Schlautman, M.A., Carraway, E.R., Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 1535

A CDK BIODEGRADÁCIÓJA A TALAJBAN



Nem szennyezett standard talaj

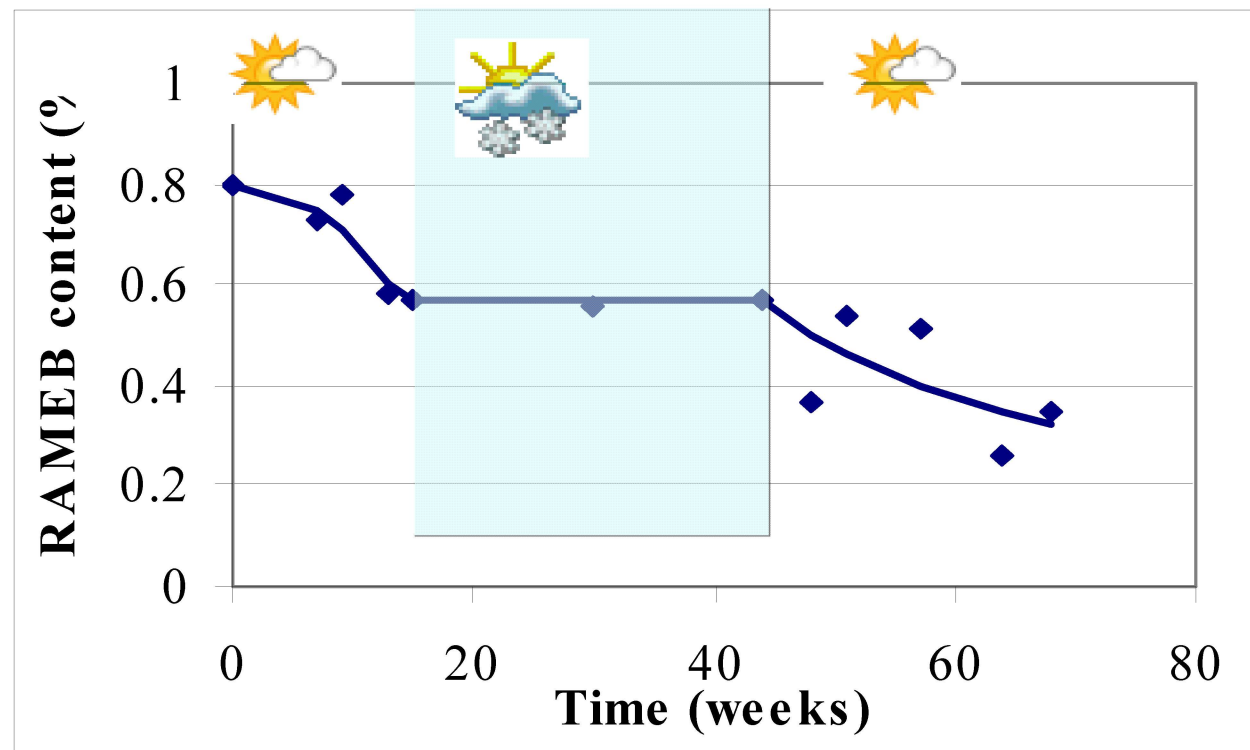


~20000 mg/kg transformátor olajjal szennyezett talaj

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



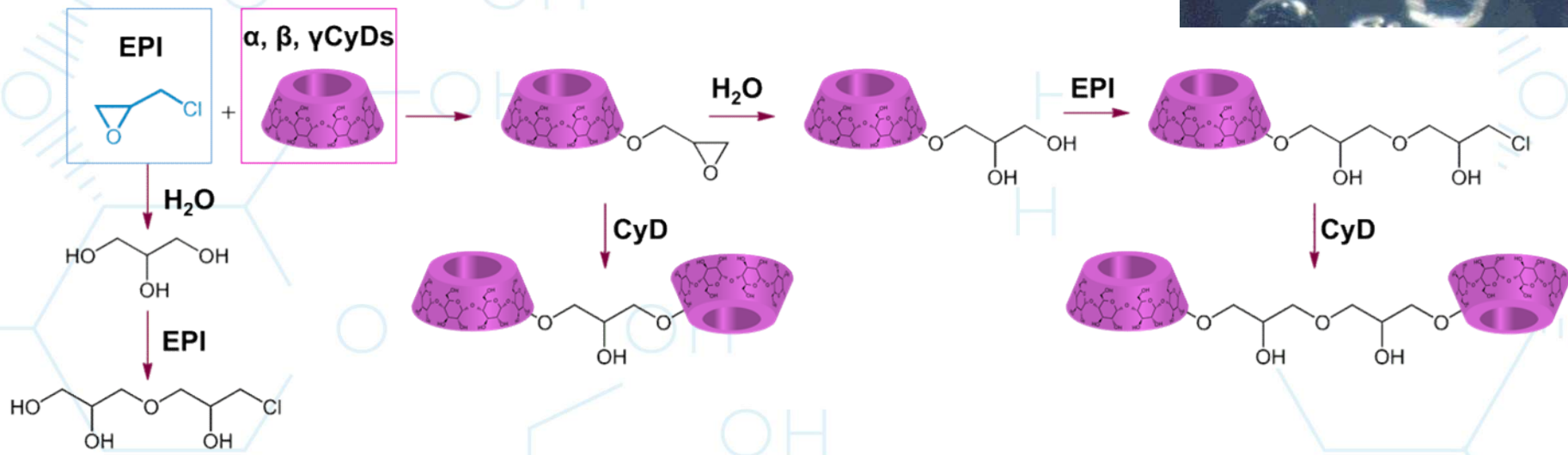
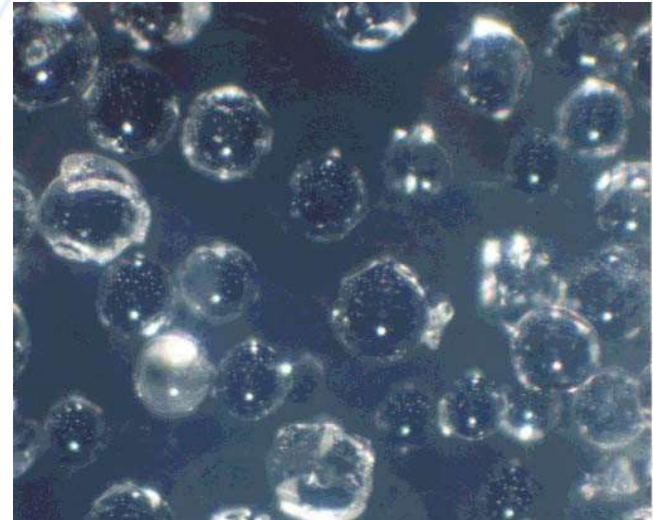


SZENNYVÍZTISZTÍTÁS



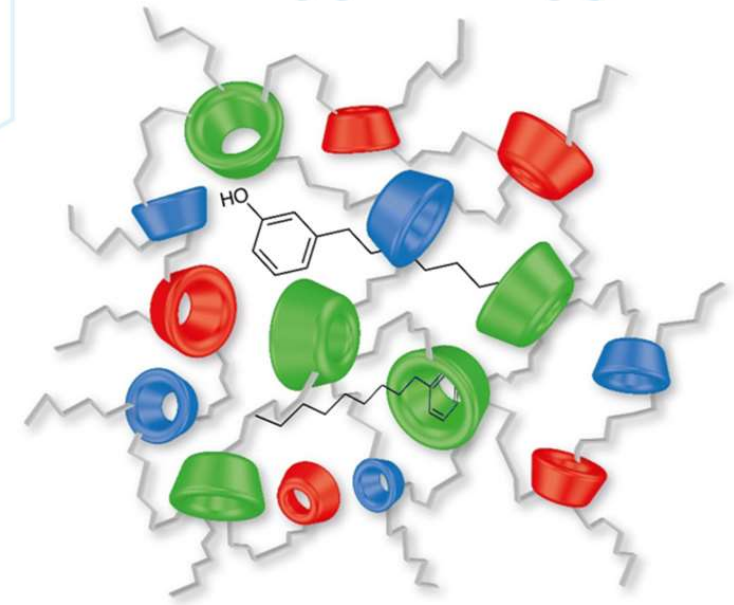
TÉRHÁLÓS CD POLIMEREK VAGY CD-VEL MÓDOSÍTOTT SZORBENSEK

- Különböző kapcsolószerek
- Vízben duzzadnak
- Biomassza hordozó
- Szorbens

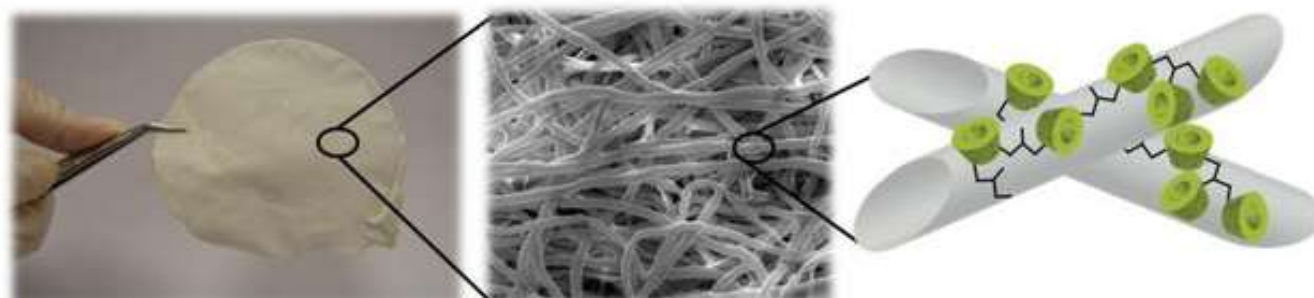


TÉRHÁLÓS CD POLIMEREK

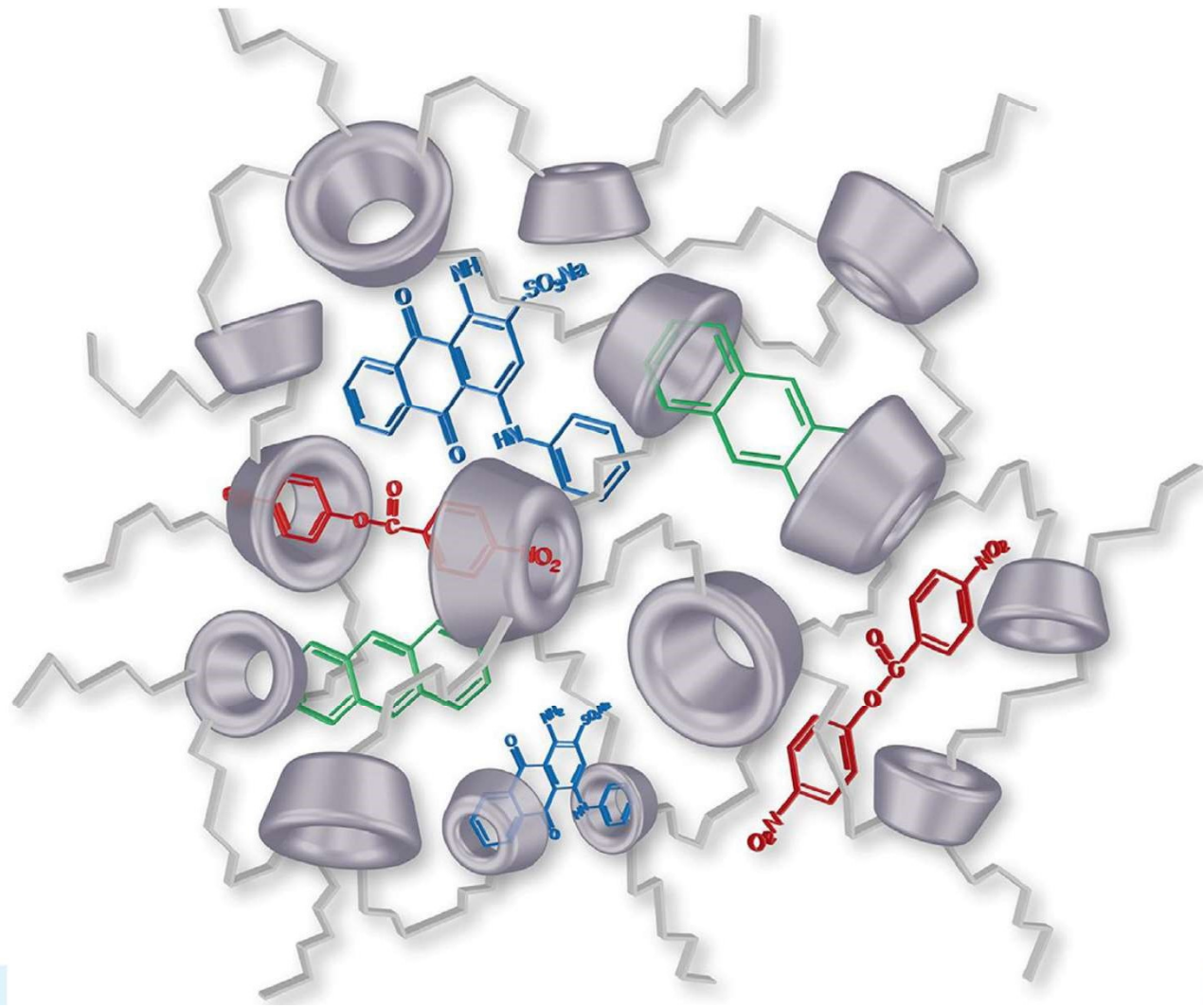
- Térhálósítók: epi, HMDI, citromsav, tetrafluorotereftalonitril, piromellitic dianhidrid, etc.
- Gélek – porózus szorbensek– szálak szűrők (electrospun fibers)
- Újonnan felismert szennyezőanyagok: (emerging pollutants) gyógyszerek, PFAS, alkil fenolok, stb.



Crini et al. 2022

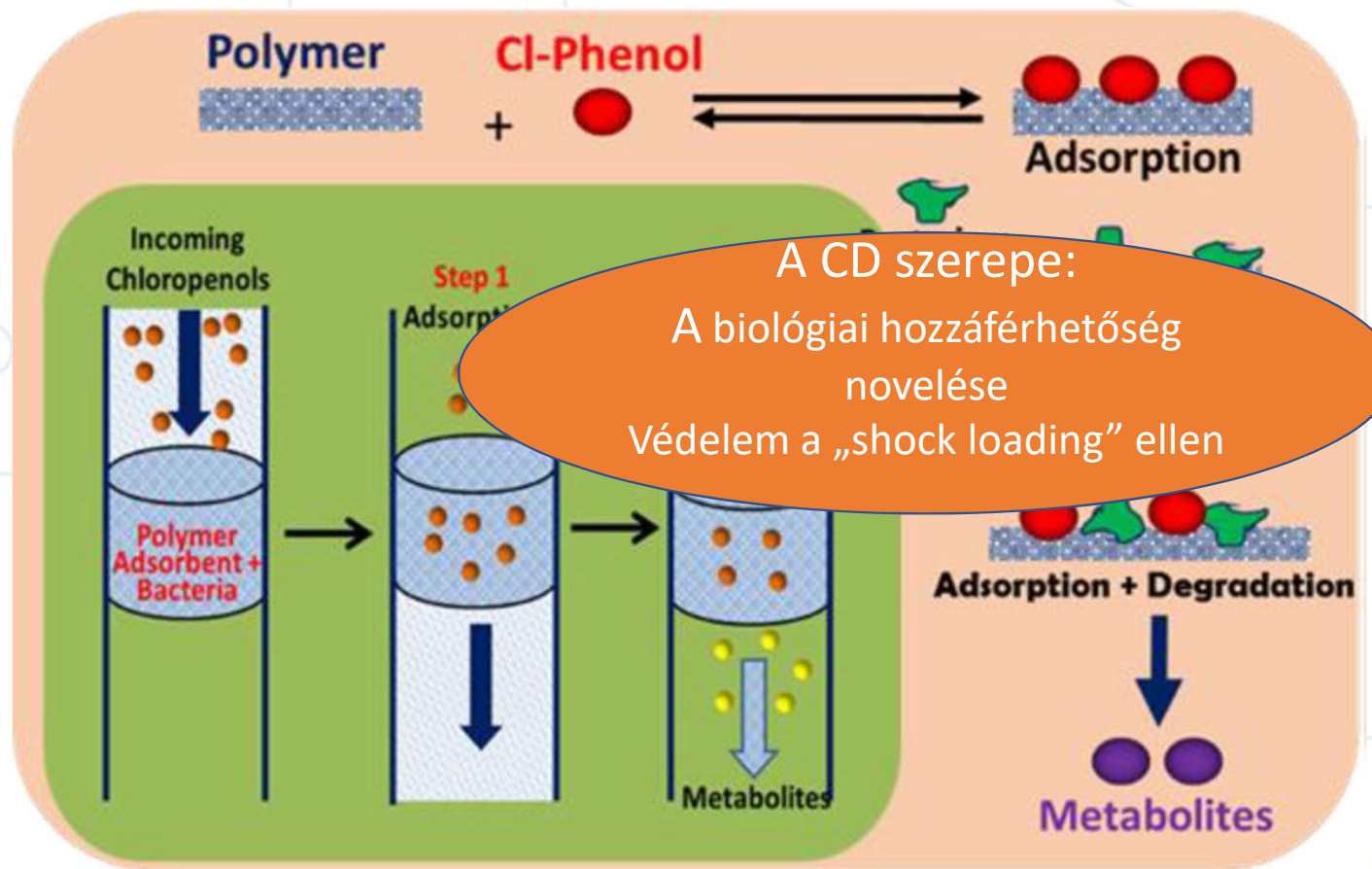


Kayaci et al. 2013



LEBONTÓ BAKTÉRIUMOK IMMOBILIZÁLÁSA CD POLIMEREN

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

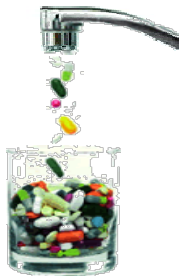


Gyógyszermaradványok az ivóvízben?



A gyógyszermaradványok forrása:

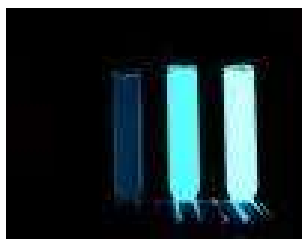
- A felhasznált gyógyszerek kiürülése az emberi, állati szervezetből
- Fel nem használt gyógyszerek helytelen kezelése
- Gyógyszergyári szennyvíz



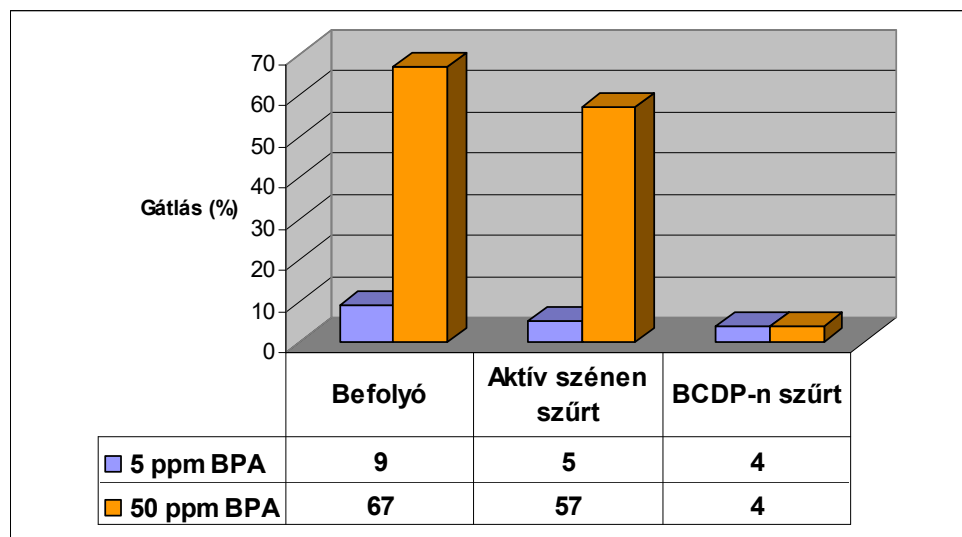
Kozmetikai
szerek

Növényvédő
szerek

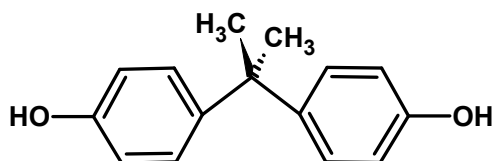
Biszfenol A megkötése



Vibrio fisheri
Biolumineszcencia-inhibíciós teszt



Jó egyezés a GC-MS eredményekkel



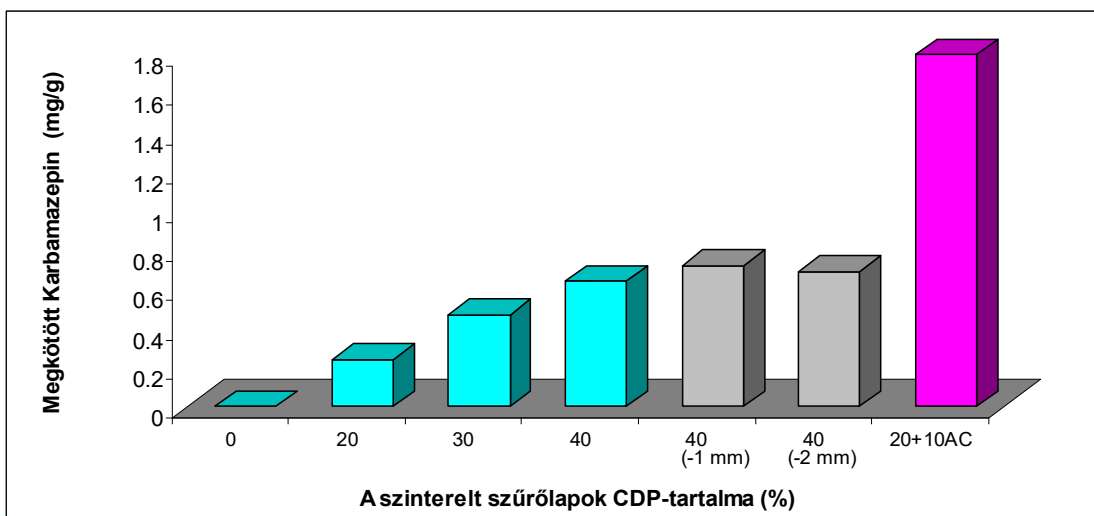
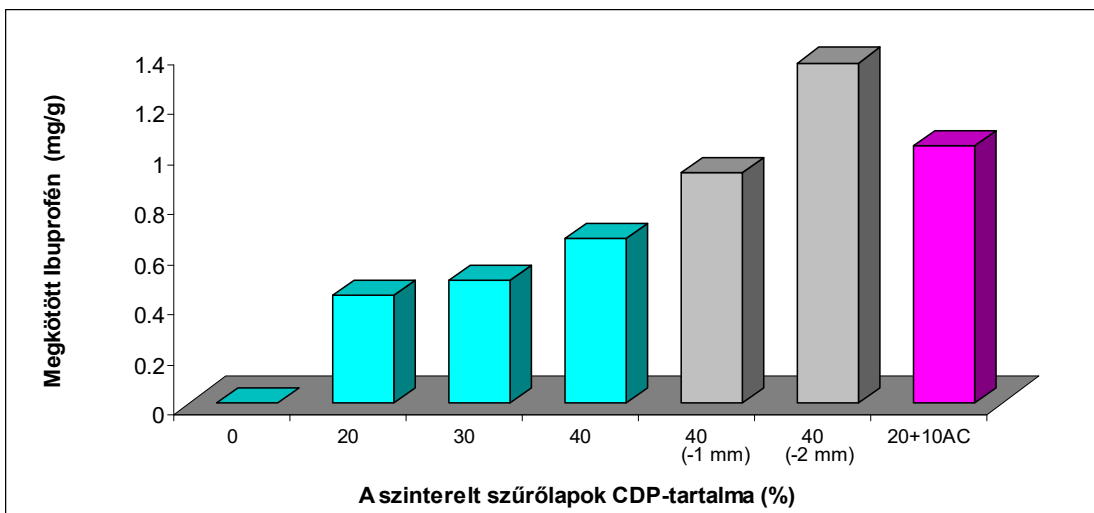
Befolyó (400 ml)	Megkötött BPA [mg/g]		Eltávolított BPA [%]	
	<i>BCDP</i>	<i>Aktív szén</i>	<i>BCDP</i>	<i>Aktív szén</i>
5 ppm BPA	2.0	0.13	100	6.5
50 ppm BPA	20.0	2.1	100	10.5

CD gyöngypolimer beágyazása PE filmbe

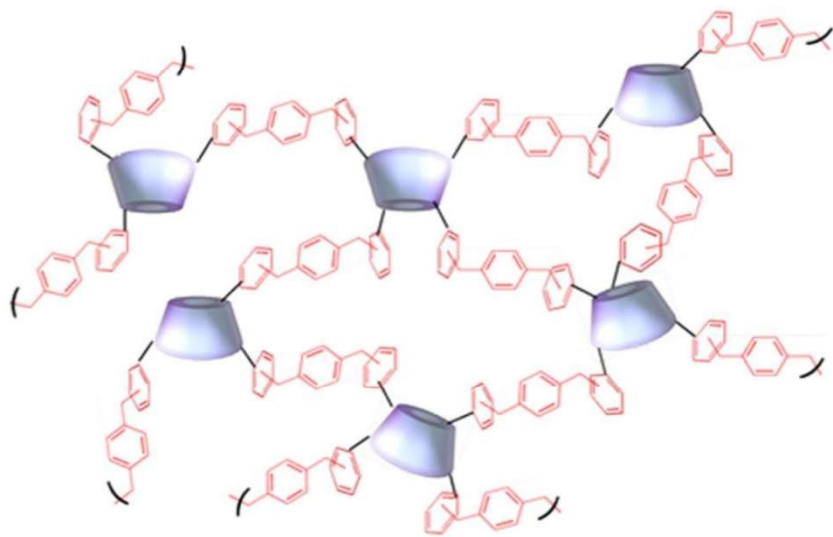


*40% BCDP-tartalmú
szinterelt szűrőlap*

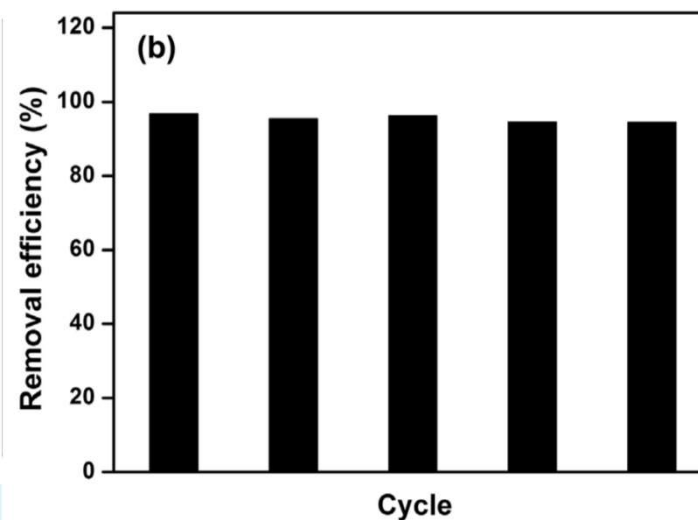
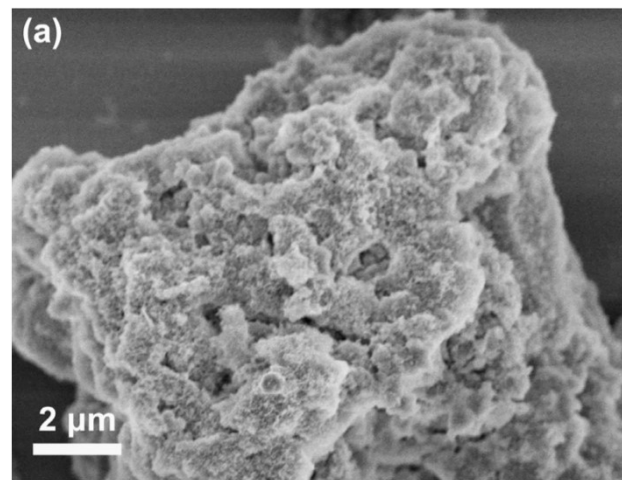
GUR 4022-6 szűk molekulatömeg-
eloszlású ultranagy
molekulatömegű polietilén por
(Ticona)



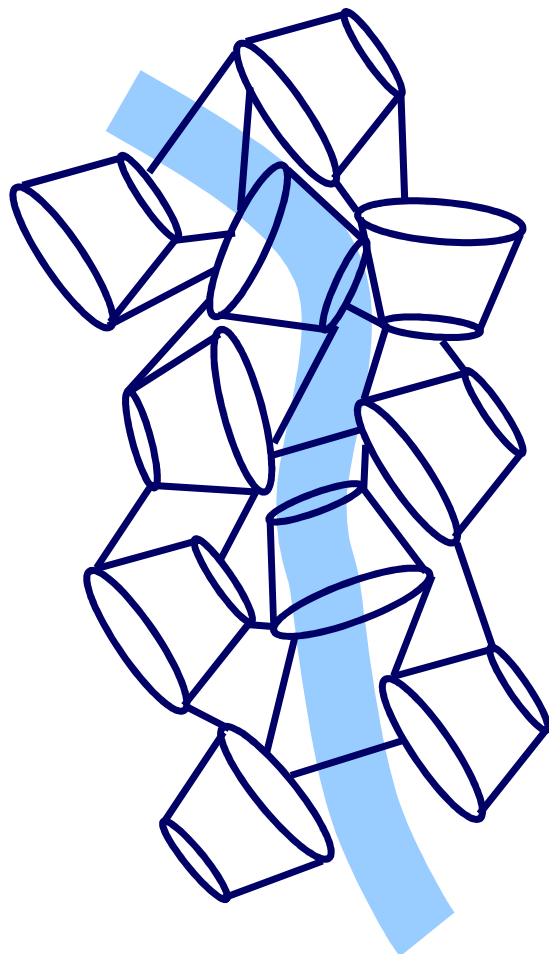
Biszfénol A megkötése hipertérhálósított CD polimeren



Benzy1-CD + diklór-xilol



CD immobilizálása szöveten

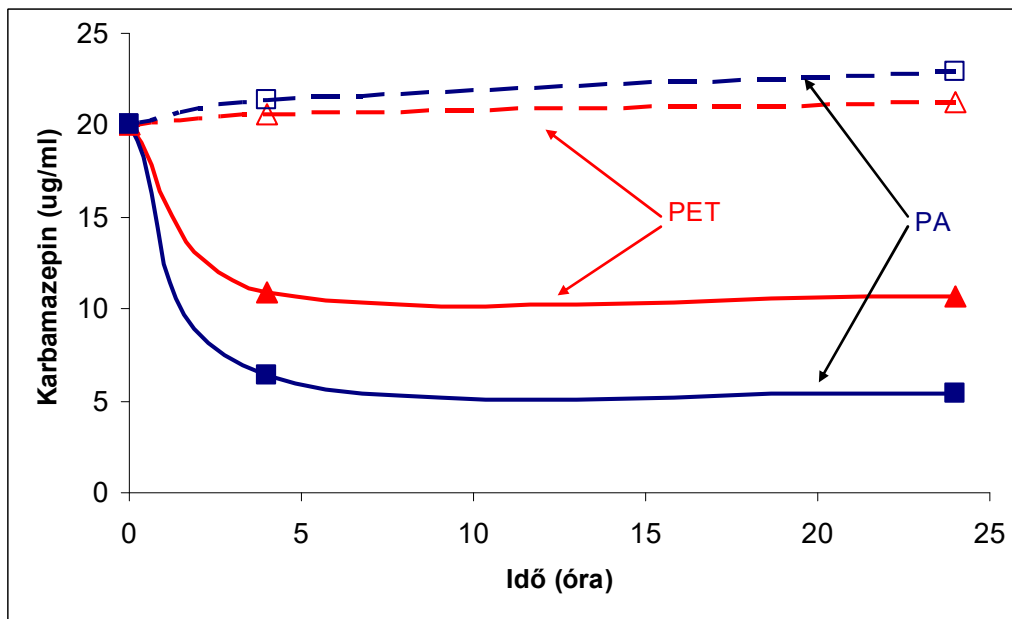


A térhálósítószer reagál a pamut hidroxil-csoportjaival.
A poliészteren nincs reaktív csoport, a CD-t a szál körül polimerizáljuk.



Szövetek megkötőképessége

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



Kapacitás

µg/g

µg/cm²

0

0

0

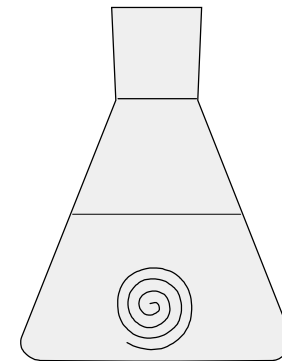
0

480

3,5

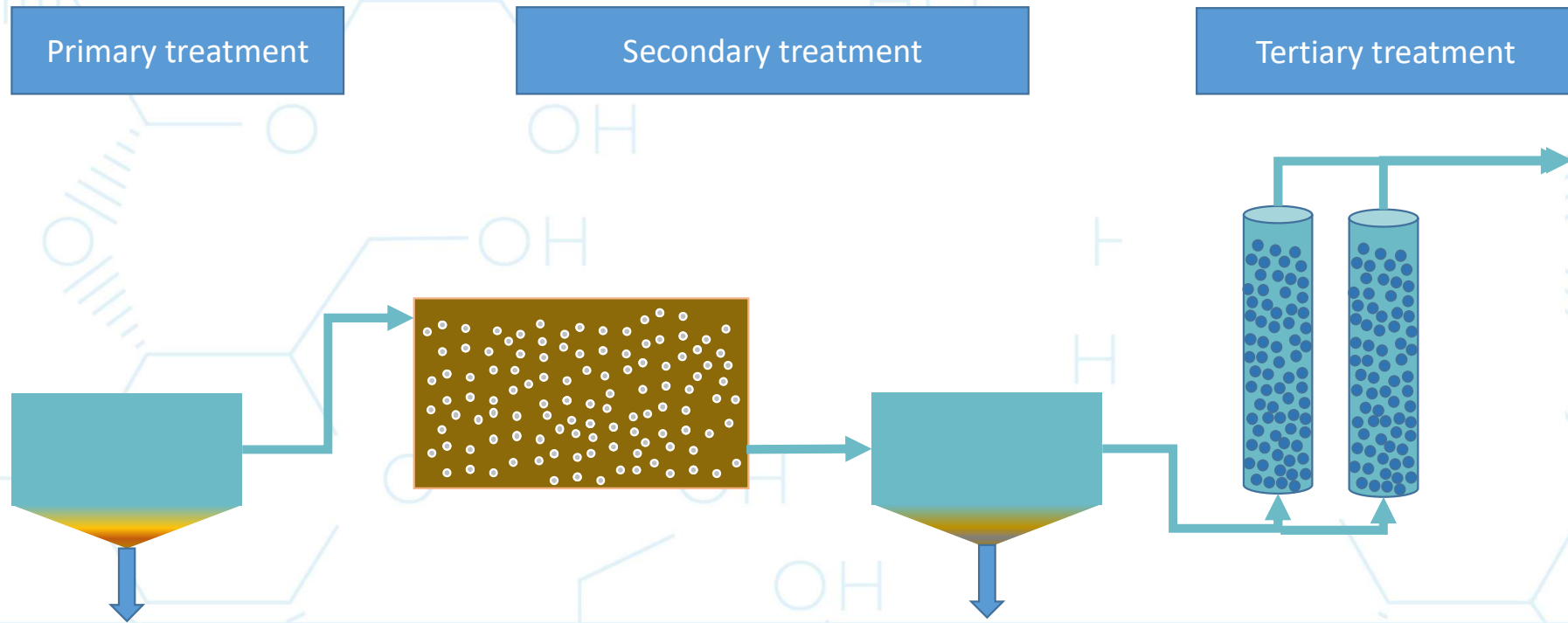
260

5,9



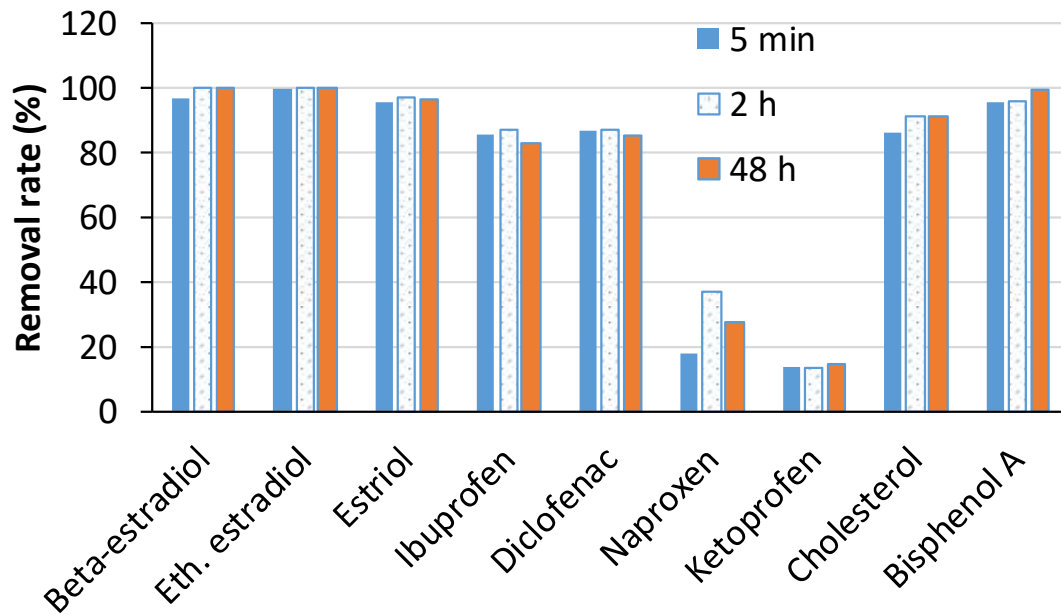
FÉLÜZEMI KÍSÉRLET

- Adszorpció CD polimeren
- Fluidizációs technológia



FÉLÜZEMI KÍSÉRLET

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



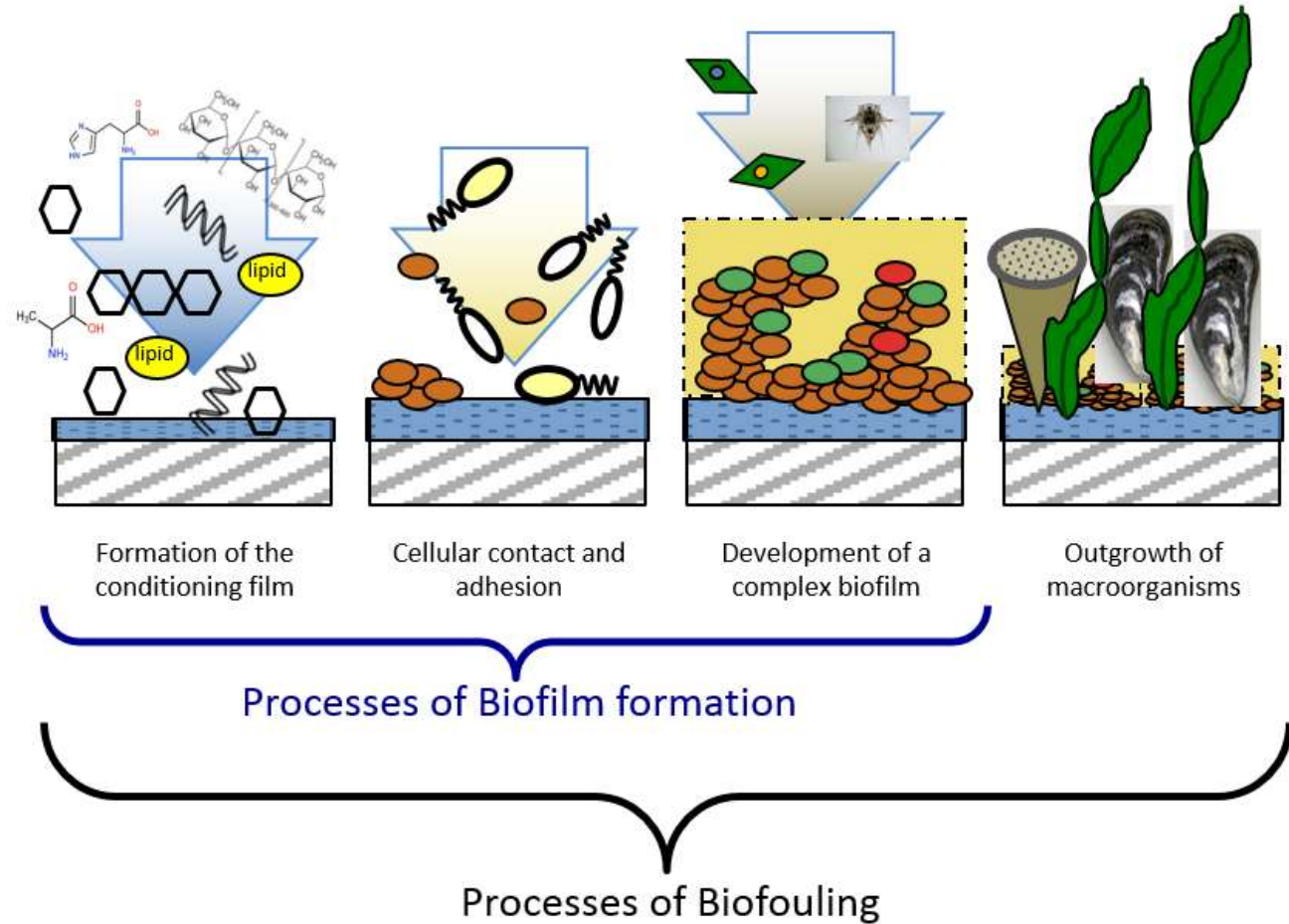


A BIOFILM-KÉPZŐDÉS GÁTLÁSA

BIOFOULING

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

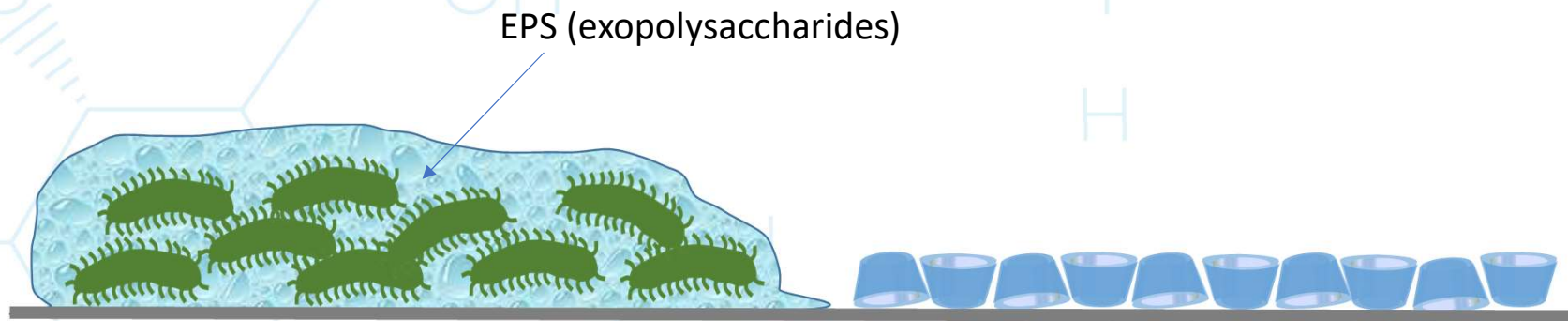
Fouling Process



A CD-VEL MÓDOSÍTOTT FELSZÍNEEN GÁTOLT A BIOFILM KÉPZŐDÉS

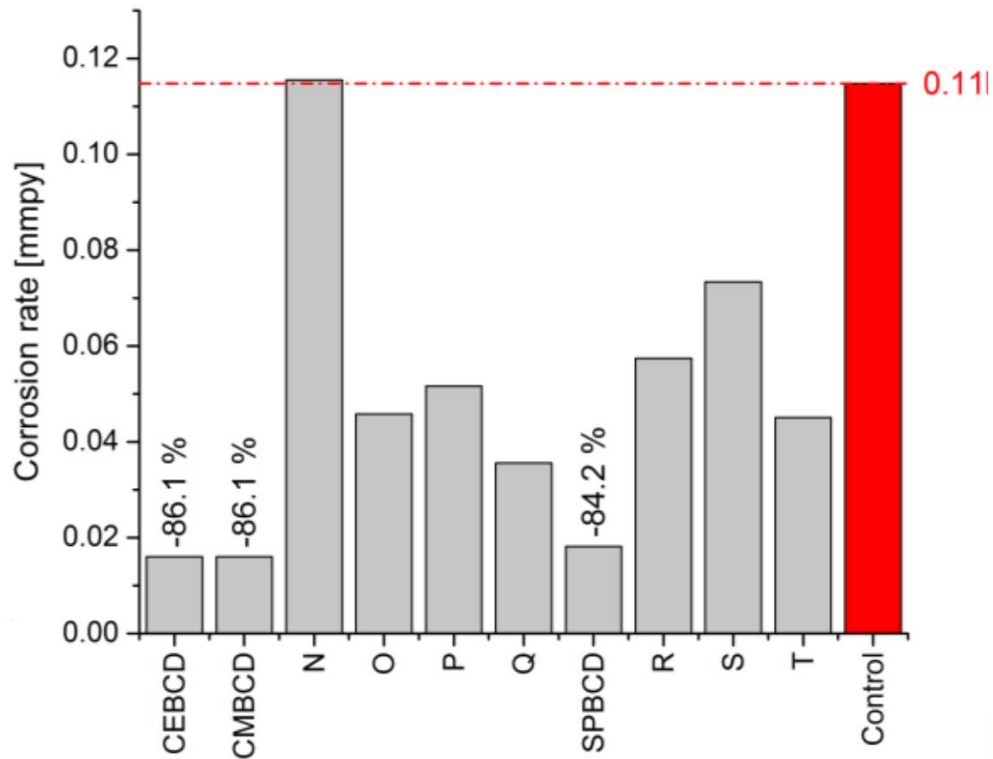
Gátolt adhézió

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



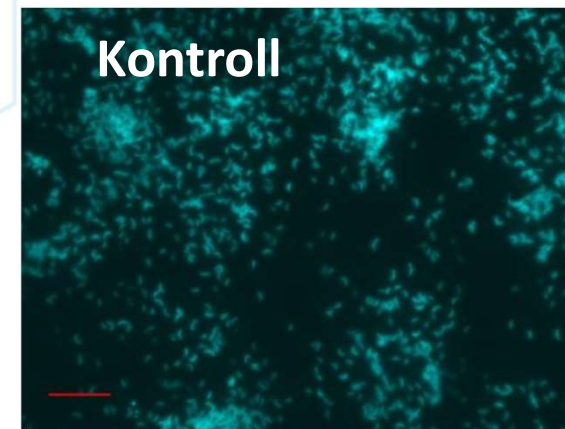
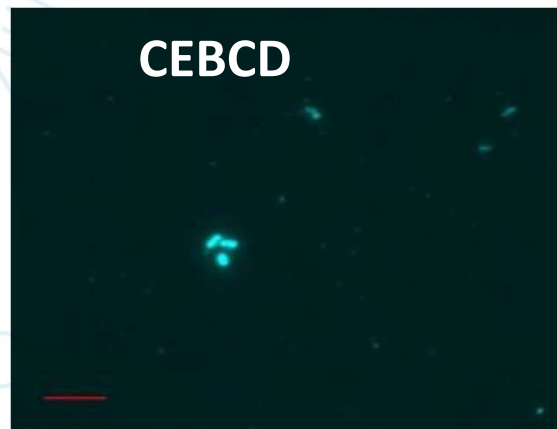
CD-NEL BEVONT ACÉL ÖTVÖZET BIKORRÓZIÓJA

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



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

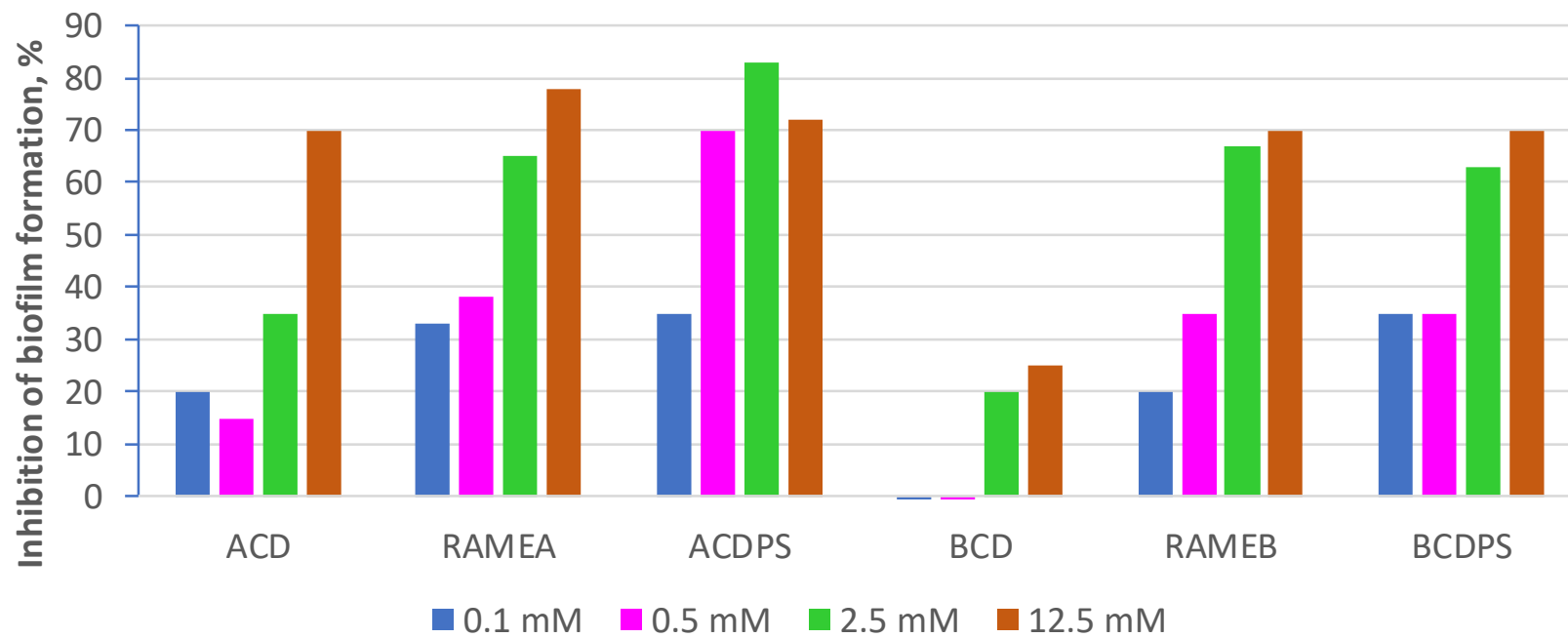
BIOKORRÓZIÓ CD-NEL BEVONT ACÉL ÖTVÖZET FELÜLETEN



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



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