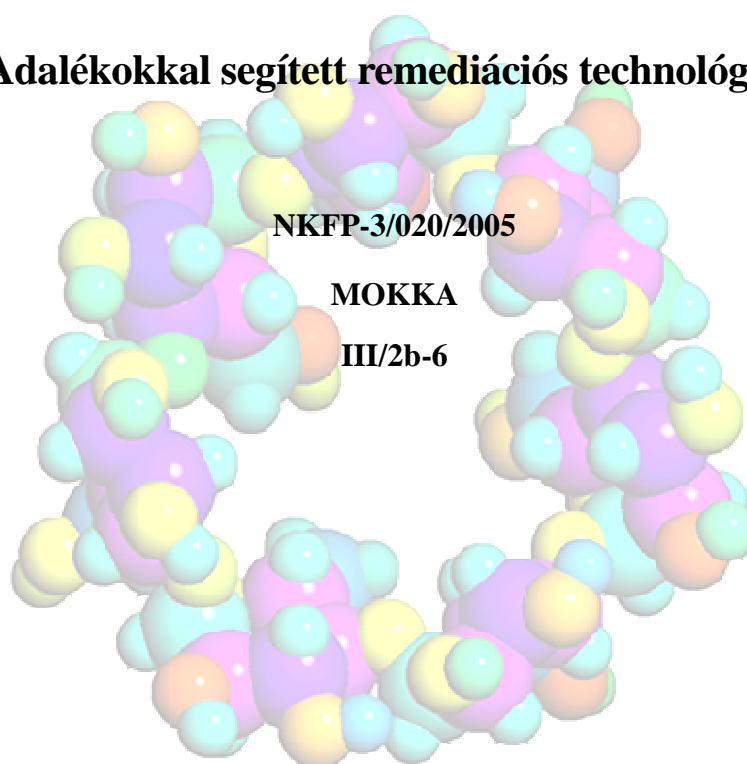




CYCLOLAB
Cyclodextrin Research & Development Laboratory Ltd.
Mail address: Budapest, P.O.Box 435, H-1525 Hungary
Location: Illatos út 7., Budapest, H-1097-Hungary
TEL: (361) 347-60-60 or -70, FAX: (361) 347-60-68
E-mail: cyclolab@cyclolab.hu
Homepage: www.cyclolab.hu




Adalékokkal segített remediációs technológiák



Készítette: Dr. Fenyvesi Éva

Ellenőrizte: Dr. Sente Lajos

2007. szeptember15.

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 2 of 24

III/2.b. feladat Remediáció elmélete és gyakorlata II.

EU és magyar innovatív technológiák összegyűjtése, osztályozása EU együttműködés: EU és magyar ciklodextrines technológiák összegyűjtése, osztályozása, jellemzése, leltár készítése

Tartalom

Rövid összefoglalás.....	2
Szolubilizáló szerek a talajmosás hatékonyságának növelésére és hatásuk a keletkező szennyvíz biológiai ártalmatlanítása	3
Biológiai szennyvíz-tisztítás szolubilizáló szerek jelenlétében	6
Ciklodextrinek a huminsavak helyett és mellett	8
Adalékok hatása a talajban lezajló természetes biodegradációra.....	10
Hozzáférhetőséget javító adalékok: tenzidek, biotenzidek, ciklodextrinek.....	10
Biodegradáció anaerob (Fe-redukáló) körülmények között.....	12
Kometabolitok.....	13
Ciklodextrin és más adalékok együttes hatása a biodegradációra.....	13
Fitoremediáció.....	14
Ciklodextrin és más adalékok együttes hatása in situ oxidációs folyamatokban.....	15
Ciklodextrin a reaktív résfalás technológiákban	16
Elektrokinetikus remediáció adalékai	18
Irodalomjegyzék.....	19

Rövid összefoglalás

A szolubilizálószer, mint a remediációs technológiák adalékai javítják a szennyezőanyagok deszorpcióját a talajról, növelik koncentrációját a talaj vizes fázisában. Ezzel növelik a remediációs technológia hatékonyságát legyen az talajmosás, aktív résfalás technológia, elektrokinetikus remediáció vagy oxidáció. A biológiai módszerek (biodegradáció és fitoextrakció) esetén is javul a szennyezőanyagok hozzáférhetősége. A tenzidek közül azonban csak néhány alkalmas a remediáció hatékonyságának növelésére, többségük toxikus a talaj mikroflóra számára. A ciklodextrinek nem toxikusak, biológiailag lebomlóak, még a legjobb oldóképességű random metilezett β -ciklodextrin is. Katalitikus hatást fejtenek ki az in situ oxidatív folyamatokban. A reaktív résfalakon viszont a tenzidekhez hasonlóan adszorbeálódnak, lefoglalva ezzel az aktív helyek egy részét. Megfelelő (kis szubsztitúciós fokú) CD-származék kiválasztásával ez a hatás visszaszorítható.

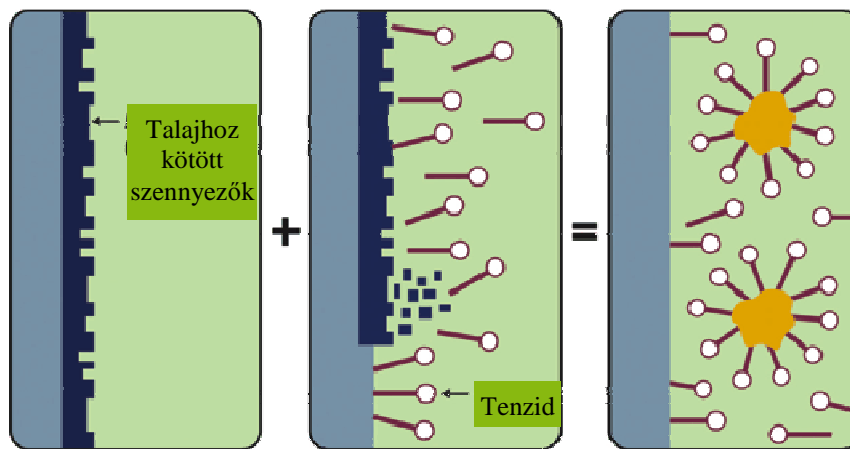
Szolubilizálják a remediáció egyéb adalékait, pl. a kometabolitokat.

Óvatosságra int az a megfigyelés, hogy ezek a szolubilizálószer nemcsak a mikroflóra és egyes növények számára teszi hozzáférhetőbbé a szennyezőanyagokat, hanem a magasabb rendű állati szervezetek, pl. giliszták számára is.

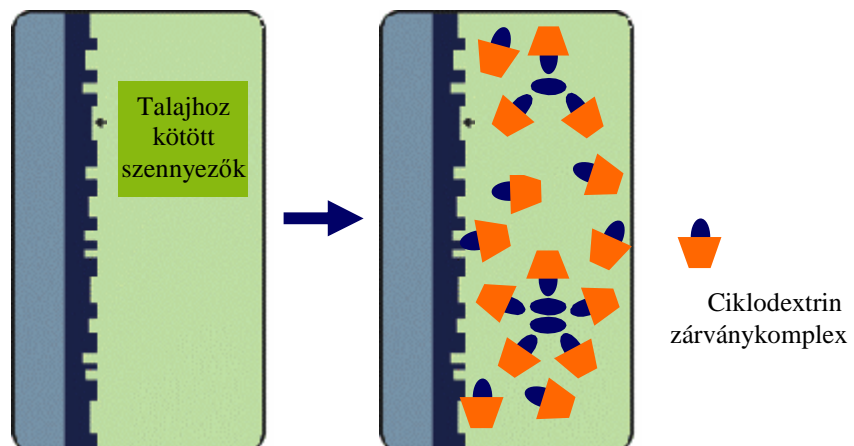
	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 3 of 24

Szolubilizáló szerek a talajmosás hatékonyságának növelésére és hatásuk a keletkező szennyvíz biológiai ártalmatlanítására

Az egyik legelterjedtebb talajremediációs technológia a talajtól szennyezett talajvíz kiszivattyúzása, megtisztítása a felszínen, majd visszavezetése a talajba (pump and treat). A hidrofób szennyezőanyagok kis oldékonyságuk miatt vízzel csak rendkívül kis hatékonysággal távolíthatók el a talajból. Felületaktív anyagok és ciklodextrinek alkalmazásával a hatékonyság jelentősen javul. Az 1. és 2. ábra mutatja, hogyan hat ez a kétféle szolubilizáló adalék.



1. ábra A tenzidok micellaképződés útján szolubilizálják a talajhoz kötött, nehezen deszorbeálódó szennyezőanyagokat [1]



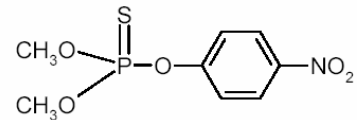
2. ábra A ciklodextrin zárványkomplex képződése révén szolubilizálja a szennyezőanyagot

Robbanószerrel (hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5- triazin, RDX) szennyezett talaj mosására használtak különböző anionos tenzidok (Na-dodecil szulfát, Na-lignoszulfonát, lignisol) és

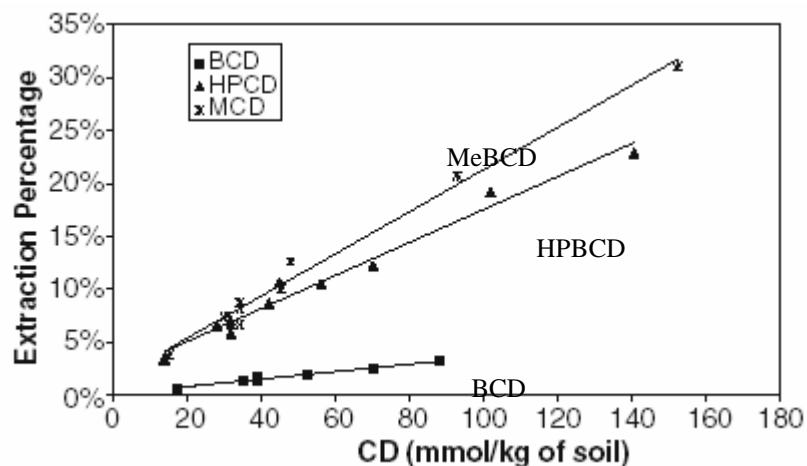
ciklodextrinek (hidroxipropil-béta-ciklodextrin, HPBCD, metil-béta-ciklodextrin, MeBCD) 1%-os oldatát. A tenzidekkel a vízhez képest 1,2-2,0-szeres mennyiségű robbanószert távolítottak el, HPBCD-vel 2,4-szerest. A ciklodextrin nem volt ugyan sokkal hatékonyabb a tenzideknél, de nem következett be hidrolízis, mint a tenzides mosás esetében [2].

Anilinnel, benzollal, tiofénekkal és PAH-vegyületekkel régóta szennyezett talaj mosásakor a tenzid (Triton X-100) segítségével lehetett a legtöbb szennyezőanyagot kinyerni (660% a vízhez képest) [3]. A BCD és HPBCD oldata (ugyancsak 1%-os) 237 és 265%, a biotenzid (ramnlipid) 400%, a humin anyagok 566%-ot eredményeztek. A tenzid azonban jelentősen rontotta a talaj ökotoxikológiai tulajdonságait, és a mosólé biológiai tisztítását is erősen gátolta.


A metil-parathion növényvédőszerrel szennyezett talaj mosásakor azt figyelték meg, hogy a nem ionos tenzidek (Brij 35, Tween 80) jelentős mértékben adszorbeálódnak a talajon, és ezzel akadályozzák a metil-parathion transzportját a talajon keresztül. A HPBCD, bár valamivel kisebb szolubilizáló képességű, nem adszorbeálódik a talajon [4].



Ahogy a tenzidek között van különbség szolubilizáló képességükben, lebonthatóságukban, toxicitásukban és abban, hogy mennyire adszorbeálódnak a talajon, a különféle ciklodextrin-származékok is eltérően viselkednek a talajban. Szolubilizáló képességük sorrendje általában az, amit a fenantrén esetén a 3. ábra mutat: a metilezett β -ciklodextrin legtöbbször hidroxipropil-származéknál valamivel hatékonyabb (ez függ a metilezettség fokától, különböző gyártók különböző metilezettségű termékeket árulnak, de a hidroxipropilezett ciklodextrinek között is lehet különbség a gyártók között), és mindkettő jelentősen megelőzi a nem módosított β -ciklodextrint [5]. A ciklodextrin-származékok biodegradálhatósága éppen fordított sorrendet mutat [6].



3. ábra Fenantrén eltávolítás hatásfoka kőszénkátránnyal régóta szennyezett területről származó PAH-tartalmú talajból különböző ciklodextrin-féleségek vizes oldatát alkalmazva extrahálószerként [5]

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 5 of 24

A két származék közötti választást a teljesítmény hasonlósága miatt gyakran az ár dönti el, bár ez is gyártónként eltérő lehet. Az 1. táblázat a Wacker Chemie 2006. és 2007. évi árait mutatja összehasonlítva a Tween 80 (VWR, Ausztria) árával.

1.táblázat A ciklodextrinek és egy szintetikus tenzid árai

A szolubilizálószer neve	Rövidítés	Minősége	Kiszerezési egység	Ár/kg szolubilizálószer
Béta-ciklodextrin	BCD	techn.	200 kg	5,50 EUR
Hidroxipropil- béta-ciklodextrin	HPBCD	techn.	200 kg 40%-os lúgos oldat*	20 EUR (2006)
Random metilezett béta-ciklodextrin	RAMEB	techn.	400 kg 50%-os oldat	18 EUR (2006) 37 EUR (2007)
Polioxietilén(20)szorbitán-monooleát	Tween 80	Szint.	1 l	32 EUR

*A technikai minőségű HPBCD oldata azért lúgos, hogy a befertőződést megakadályozzák. Saját tapasztalatból tudjuk, hogy a RAMEB 50%-os oldata minden adalék nélkül önmagában eláll legalább 5 évig, ennek ellenére 14 µg/L Kathon nevű izotiazolon tartósítószerrel tesznek az oldatba.

A triklóretilén és perklóretilén oldásakor is a RAMEB bizonyult a leghatásosabbnak. Az oldóhatás sorrendje [7]:

RAMEB > HPBCD > CMBCD > SBCD.

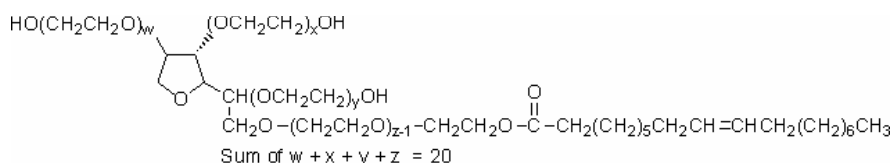
A karboximeti-BCD (CMBCD) esetén egy kisebb és egy nagyobb szubsztitúciós fokú terméket is kipróbáltak. Kiderült, ha kevesebb a szubsztituens, nagyobb az oldóhatás. A szulfatált BCD (SBCD) molekulánként 14 szulfát-csoportot tartalmaz. Ez a nagy szubsztitúciós fok már kedvezőtlen a komplexképzés szempontjából.

Amerikai kutatók üzemi kísérletben is bizonyították, hogy jó hatásfokkal távolíthatók el klórozott oldószerek (triklóretilén, tetraklóretilén) HPBCD alkalmazásával (ez az ún. „sugar flushing” technológia), ahogy erről az előző évi tanulmányunkban részletesen hírt adtunk [8]. Az egyébként jobb szolubilizáló képességű metil-βCD helyett azért választották a HPBCD-t, mert az kevésbé felületaktív, nem keletkezik emulzió [9].

Vegyes szennyeződésű (nehéz fémmel és PAH-vegyületekkel vagy klórozott szénhidrogénekkal) szennyezett talaj esetében a fémekkel sóképzéssel, a szerves szennyezőanyagokkal zárványkomplekképzéssel kölcsönhatásba lépő karboximeti-BCD (CMBCD) bizonyult hatásosnak némely kísérletben [10,11]. Nehézfémet és PCB-t egyaránt tartalmazó talajban a RAMEB és kis mennyiségű EDTA együttes alkalmazása vezetett eredményre: háromszor ismételve az ultrahanggal segített extrakciót a PCB 76%-át és a Cd, Cu, Mn, Pb közel teljes mobilis hányadát sikerült eltávolítani [12].

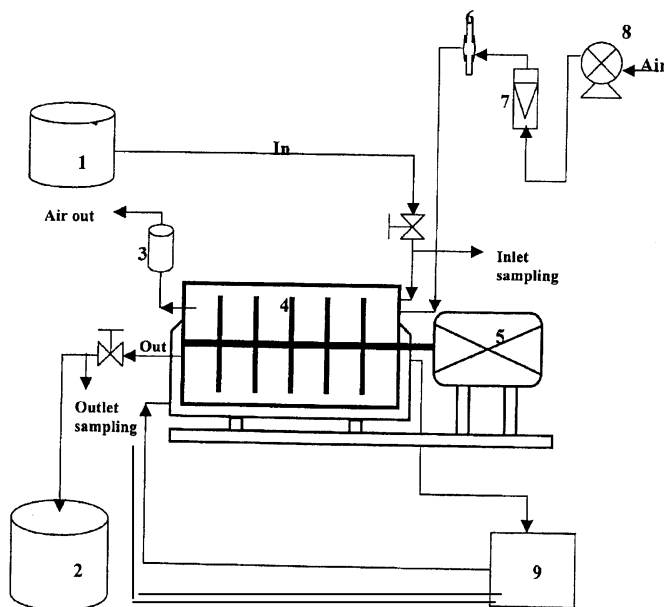
Biológiai szennyvíz-tisztítás szolubilizáló szerek jelenlétében

Tenzidek alkalmazásával poliaromás szénhidrogének (PAH) gyorsan kivonhatók a talajból [13,14], azonban a keletkező, toxikus PAH-vegyületeket és a sokszor ugyancsak toxikus tenzideket tartalmazó szennyvíz ártalmatlanítását meg kell oldani. Az ártalmatlanítás lehetséges módja a biológiai kezelés olyan esetekben, mikor a tenzid kevésbé toxikus. Ilyen pl. a Tween 80 (képlete a 4. ábrán) és polioxietilén(10)lauriléter, melyek jelenlétében 3-5-ször gyorsabban oxidálódik az antracén, pirén, benzo[a]pirén fehér rothasztó gombák hatására [15], majd az oxidált vegyületek gyorsan lebomlanak más mikrobiális folyamatok során.



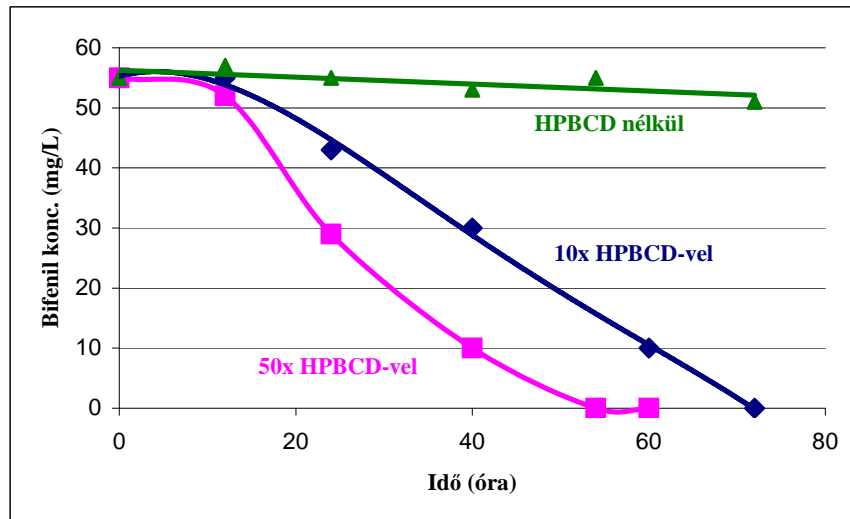
4. ábra A Tween 80 (Polyetilén glikol szorbitán monooleát) képlete

A tenzid szerepe az oldékonyság és ezzel a biológiai hozzáférhetőség növelése [16]. Egy másik kísérletben fenantrén, pirén és benzo[a]pirén 90%-át lehetett eltávolítani tenzidet és PAH vegyületeket tartalmazó vizes oldatból részben biológiai oxidációval részben adszorpcióval *Phanerochaete chrysosporium* gombatenyészet alkalmazásával [17]. Az immobilizált mikroorganizmokat és nagy felületű poliuretánhab szorbenst alkalmazó eljárás elvi sémája a 5. ábrán látható. A Tween 80 az irodalom szerint biodegradálódik, így ennek alkalmazása nem okoz súlyos környezeti ártalmat.



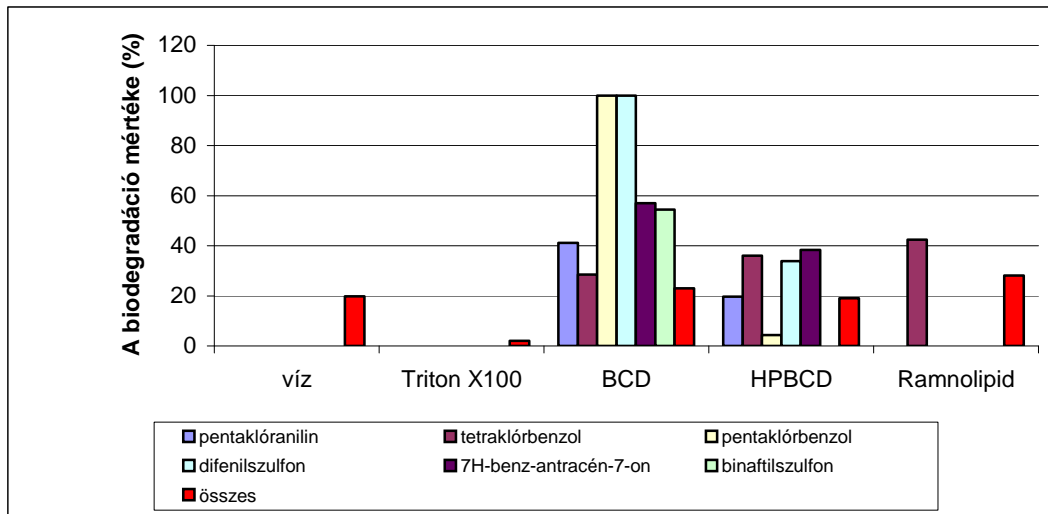
5. ábra A talajmosásból származó mosólevek ártalmatlanítására szolgáló, a biológiai oxidációt és adszorpciót kombináló eljárás sematikus rajza. 1. PAH-tartalmú mosólé, 2. Gyűjtőtartály az elfolyó szennyvíznek, 3. léghőcserélő egység, 4. forgó biológiai kontaktor nagy felületű poliuretánhab tányérokkal, 5. elektromos motor, 6. légszűrő, 7. légáramlás-mérő, 8. levegőpumpa, 9. visszaforgatott hűtővíz [18]

Japán kutatók dolgoztak ki olyan talajtisztítási eljárást, melynek első lépéseként CD oldattal szuszpendálják a talajt, ezt a sűrű szuszpenziót gyúrógéppel intenzíven keverik, majd elválasztják a szennyezőanyag/CD (a közölt példában bifetil/HPBCD) komplexet tartalmazó vizes talajkivonatot, és ezt biológiai szennyvízkezelésnek vetik alá. A HPBCD nemcsak a kivonás hatékonyságát növeli kb. 3-szorosára a CD nélküli kivonathoz képest, hanem a biológiai lebontást is felgyorsítja (6. ábra) [19].



6. ábra A talajból kimosott bifetil biodegradációja eleven iszappal aerob körülmények között vizes talajmosás és HPBCD oldatos (HPBCD/bifetil mólárány 10-szeres és 50-szeres) talajmosást követően. [19]

Ipari területről származó régóta klórozott szénhidrogénekkal szennyezett talaj mosása során keletkezett 1% tenzidet (Triton X100), ciklodextrint (BCD-t és HPBCD-t) vagy biotenzidet (Ramnolipidet) tartalmazó vizes oldatokat biodegradációnak vetették alá [3]: N és P adagolásával beállították a 100:5:1 C:N:P arányt, majd 20 °C-on inkubálták az oldatokat 63 napig. A 7. ábra mutatja a biológiai kezelés hatásosságát. A szintetikus tenzid mérgező a mikrobákra, oldatában nem történik számottevő biodegradáció. Az adalékot nem tartalmazó vizes talajextraktumba gyakorlatilag nem extrahálódtak a kiválasztott klórozott szénhidrogének és policiklikus vegyületek, ezért lebomlásuk sem volt megfigyelhető. Az extrahálódott nem klórozott és nem azonosított vegyületek lebomlásából adódik az összes szennyezőanyagra vonatkozó közel 20%-os biodegradáció. A BCD katalizálja egyes komponensek biológiai lebomlását: a pentaklórbenzol és dimetilszulfon 100%-ban lebomlik BCD oldatban. Teljes lebomlást a többi adalék esetén nem észleltek. A hidrofil HPBCD jelenlétében ugyanezen komponensek kisebb mértékben bomlottak.

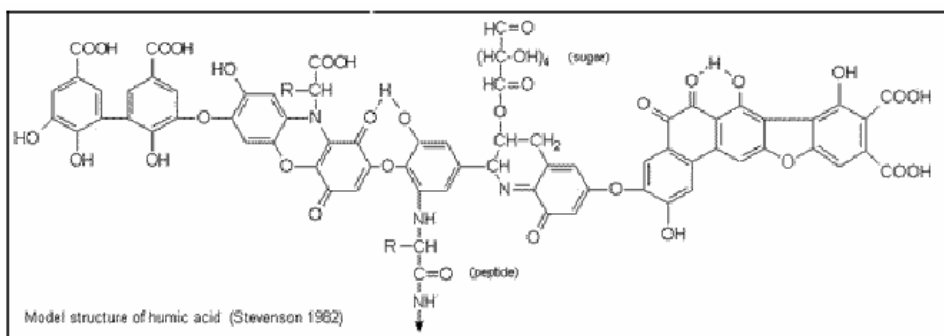


7. ábra Az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatok hatása a biodegradációra egyes kiválasztott komponensre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területről származó talaj esetén (ref 3 adatai alapján)

Nem találtunk irodalmat a ciklodextrinek és tenzidek/biotenzidek együttes alkalmazásáról. Feltehetően lerontják egymás hatását, mert a ciklodextrin a tenziddel képez komplexet a szennyezőanyag helyett.

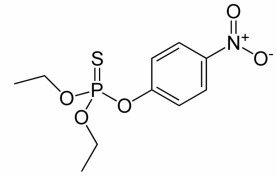
Ciklodextrinek a huminsavak helyett és mellett

A huminsavak a sejtek pusztulásakor a biomolekulák (fehérjék, lipidek, szénhidrátok) bomlásakor keletkeznek. Kelátorként és detergensként viselkednek. Karboxil-csoportjaik sőt képeznek a talaj fémionjaival, detergensként segítik a szerves szennyezőanyagok beoldódását a talaj vizes fázisába, vándorlásukat a talajban. Egy lehetséges variáció képletét mutatja a 8. ábra.

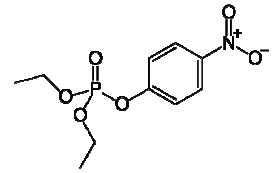


8. ábra A huminsavak szerkezeti sémája

Parathion és paraoxon peszticidek (9. ábra) hidrolízise huminsavak jelenlétében gyorsabb, β CD jelenlétében a parathion gyorsabban, a paraoxon lassabban hidrolizál, az eltérő komplexképzési hajlam miatt [20].

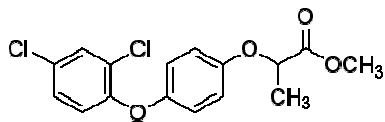


Huminsavak és ciklodextrinek együttes jelenléte lerontja egymás hatását: a cirkuláris dikroizmus vizsgálatok szerint a huminsavak megakadályozzák, hogy a ciklodextrin komplexet képezzen a peszticidekkel [21]. Feltehetően kompetíció áll fenn (a peszticid komplexálódhat a humin savakkal is és a ciklodextrinnel is illetve a peszticid és a huminsav versenyeznek a ciklodextrin gyűrűért). A ciklodextrinek pH-tól függően stabilizáló vagy katalitikus hatást fejthetnek ki [22]. Ugyanakkor fotokatalitikus hatást mutattak ki: a foszfor-tartalmú növényvédőszer fénybomlása felgyorsul ciklodextrinek jelenlétében [23].

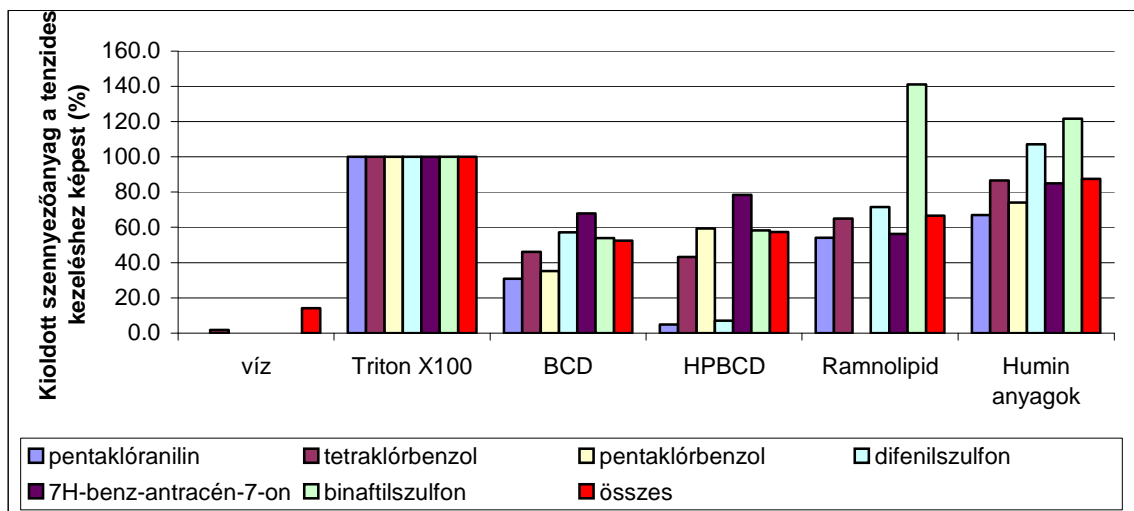


9. ábra Parathion (fent) és paraoxon (lent)


A diklofop-metil növényvédőszer hidrolízisét vizes oldatban és talajszuszpenzióban a huminsavak gátolják a ciklodextrin katalitikus vagy gátló hatást fejthet ki attól függően, milyen ciklodextrin-féleséget használunk milyen körülmények között [24]. A metil-ciklodextrinnel formulázott növényvédőszer stabilabb, gyorsabban oldódik, és kevésbé kötődik meg a talajon [25].



Fava és munkatársai a ciklodextrinek szolubilizáló képességét összehasonlították humin anyagokkal, egy tenziddel (Triton X100) és egy biotenziddel (ramnolipid) egy tipikus szennyezett talajt használva (10. ábra) [3].



10. ábra Az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatok hatékonysága a tenzid (Triton X-100) oldatéhoz képest egyes kiválasztott komponensre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területről származó talaj esetén (ref 3 adatai alapján)

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 10 of 24

A humin anyagok bizonyos komponenseket a szintetikus tenzidnél is hatékonyabban oldanak le a talajról. A ciklodextrinek kevésbé hatékonyak. Érdekes módon a szerzők nem tapasztaltak számottevő különbséget a vízben rosszul oldódó β -ciklodextrin (β CD) és a jól oldódó hidroxipropil-származéka (HPBCD) között.

Boving és Brusseau kísérletében is hatékonyabb oldószernek bizonyult a triklóretilén kioldására a huminsavak oldata a metil- és hidroxipropil- β -ciklodextrin oldatánál [26].

Maguk a huminsavak is komplexálódhatnak ciklodextrinnel, amit elektroforetikus viselkedésük megváltozása, az önaggregáció csökkenése mutat [27, 28].

Adalékok hatása a talajban lezajló természetes biodegradációra

Hozzáférhetőséget javító adalékok: tenzidek, biotenzidek, ciklodextrinek

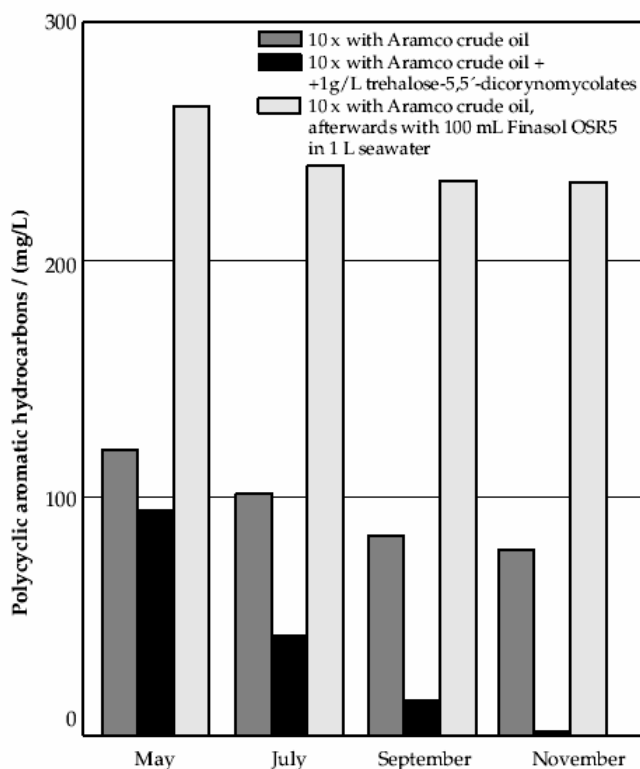
Abban az esetben, amikor a biológiai hozzáférhetőség határozza meg a természetes biodegradáció sebességét, szolubilizálószerekkel javíthatjuk azt. A szintetikus tenzideknél előnyösebb lehet a biotenzidek alkalmazása. Ezek a mikrobiológiai úton, olcsón előállított, természetes felületaktív anyagok a szintetikus tenzidekkel szemben könnyen biodegradálódnak, általában nem toxikusak. A talajremediációs technológiákban kétféleképpen alkalmazhatók: kívülről beadva vagy in situ előállítva.

A 11. ábra egy olyan példát mutat be, amikor a PAH-vegyületek 3 hónap alatt eltűntek a talajból a biotenzid adagolás hatására, viszont szintetikus tenzidet alkalmazva a kezdeti PAH-koncentráció megkétszereződött, és ez alig csökkent a kezelés 3 hónapja alatt [29]. A szintetikus tenzid tehát jobban mobilizálta a szennyeződést, de ennek a toxikus tenzid adaléknak a jelenlétében jelentősen lelassult a biodegradáció. Ennek további veszélye a remediáció sikertelenségén kívül, hogy a mobilizálódott szennyezőanyag a talajvízbe kerül, és szétterjed [30].

Egy másik kísérletben a sophorose lipidek elősegítik szénhidrogének és klórozott származékaik, így a metalochlor (2-klór-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)-acetamid), 2,4-diklórfenol, egyes PAH-vegyületek biodegradációját (12. ábra) [29].

Mind PCB, mind PAH vegyületek esetében legtöbbször a hozzáférhetőség a limitáló tényező. Tenziddel vagy ciklodextrinnel lehet javítani ezen [31, 32]. A tenzidek azonban többnyire toxikusak és általában nehezen bomlanak le a talajban [31], ezzel szemben a ciklodextrinek nem toxikusak és a szubsztituensek számától és minőségétől függő sebességgel lebomlanak [6].

Túl nagy (cmc feletti) tenzid-koncentráció viszont gátolhatja pl. a benzo[a]pirén lebomlását (toxikus a mikrobákra) [44].

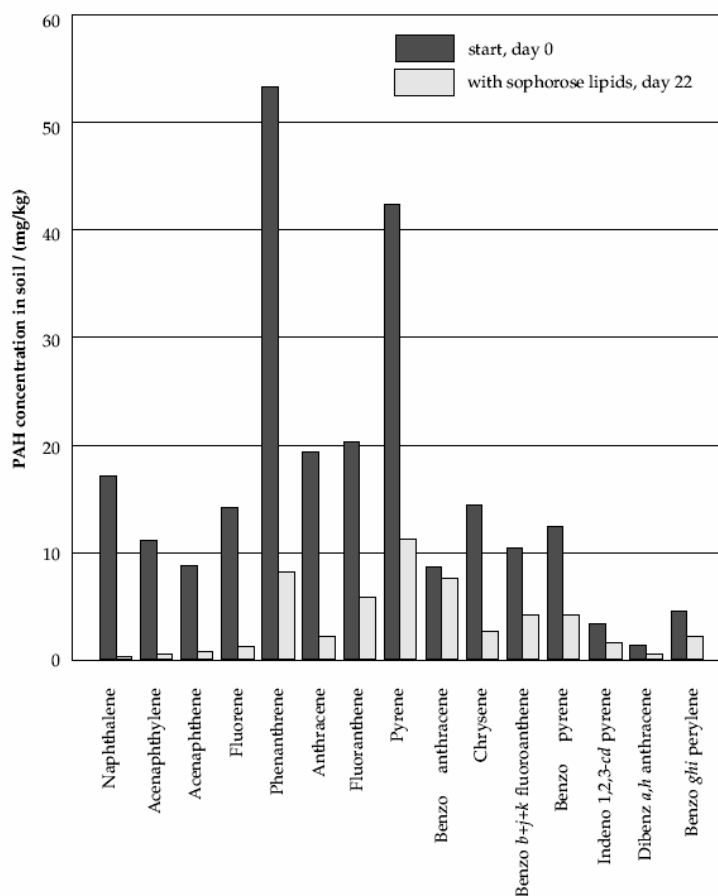


11. ábra A biotenzid (fekete) jelenlétében felgyorsul a PAH-vegyületek biodegradációja a kontroll (adalék nélküli, középszürke) kísérlethez képest, a szintetikus tenzid (halványszürke) csak mobilizálja a szennyezőanyagot [29]

A PAH vegyületek hozzáférhetőségének javítására a felületaktív hatású, szintén biodegradálható ciklodextrint is lehet alkalmazni: HPBCD jelenlétében a fenantrén nagyobb sebességgel bomlott le aerob baktérium kultúrával [32], maltozil-ciklodextrin jelenlétében pedig a fluorén biodegradációjának gyorsítását írták le különféle gombatörzsekkel, pl. *Absidia cylindrospora* törzssel beoltott iszapállagú talajban [33]. A ciklodextrin legnagyobb előnye a tenzidekhez képest, hogy nem toxikus és biodegradálható.

Laboratóriumi kísérletekben PAH-vegyületekkel és fenolokkal szennyezett területről származó talajokban a HPBCD (és esetleg tápanyagok) adása jelentősen javította a biodegradációt [34].

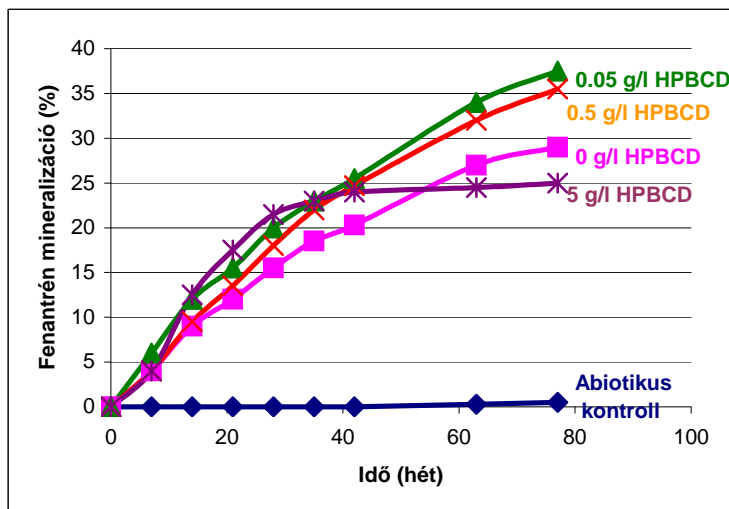
Saját kísérleteinkben a HPBCD-nél jobb oldóképeségű random metil- β -ciklodextrint (RAMEB) alkalmaztuk dízelolaj, transzformátorolaj és pakura biodegradációjának gyorsítására különböző mesterségesen szennyezett talajokban és szennyezett területekről származó talajokban [35, 36]. Szabadföldi kísérletben is demonstráltuk a RAMEB hozzáférhetőségét javító hatását [37]. Ezeket az eredményeket az előző évi jelentésünkben részletesebben összefoglaltuk [8].



12. ábra Sophorose lipidek hatása PAH-vegyületek biodegradációjára [29]

Biodegradáció anaerob (Fe-redukáló) körülmények között

A vas a leggyakoribb elektron-akceptor a talajban, fontos szerepet játszik a PAH-vegyületekkel szennyezett talajok természetes remediációs folyamataiban. A biodegradáció sebessége szempontjából mind a vas mind a PAH-vegyületek hozzáférhetősége kulcsfontosságú. Utóbbiak hozzáférhetőségét HPBCD-vel lehet növelni: növekvő HPBCD koncentráció alkalmazásával egyre jobban mineralizálódik a fenantrén (13. ábra) [38]. A gyors kezdeti lebomlás után azonban a 6. héten az 5 g/l HPBCD-koncentrációjú mikrokozmoszokban megállt a degradáció. Ezt azzal magyarázzák, hogy a túl nagy HPBCD koncentráció kényszeríti a mikrobákat, hogy a HPBCD bontásával kezdjenek foglalkozni a fenantrén helyett. Egy másik lehetséges magyarázat szerint, ha sok HPBCD van jelen, a komplexálás megvédi a bezárt molekulákat a lebomlástól, mert azok már nem láthatók a mikrobák számára, hasonlóan, mint a tenzidek esetén a cmc feletti koncentrációknál.



13. ábra A HPBCD koncentráció hatása a fenantren mineralizációjára anaerob mikrokozmoszban [38]

Kometabolitok

Bifenil adalék hatására megnő a poliklórozott bifenilek (PCB) biodegradációja talajban [39]. A bifenil feltehetően a PCB-degradáló enzimek szintézisét és a bontó baktériumok növekedését segíti [40], mégsem ideális segédanyag az in situ remediációs technológiában, mert toxikus és drága [41].


Sok más vegyületet is teszteltek. Donelly szerint, például a naringin és a kumarin segítik nemcsak a speciális bontóbaktériumok növekedését, de a PCB-metabolizmust is [40]. Más kutatók a borsmenta-extraktumot találták hatásosnak az Aroclor 1242 bontásában [42], melyben feltehetően a kometabolizmust indukáló karvon az aktív komponens. Narancshéjjal, eukaliptuszlevéllel, fenyőtűvel és borostyánlevéllel elkevert talajokban 6 hónap alatt teljesen lebomlott az Aroclor 1242 szennyeződés [43]. A hatóanyagokat nem azonosították, de azt feltételezték, hogy a növények másodlagos metabolitjai (pl. naringin, kumarin, limonén, karvon) stimulálják a PCB-degradáló enzimeket. Ezek az adalékok sokkal inkább környezetbarátnak tekinthetők, mint a bifenil.

Érdekes, hogy a benzo[a]pirén lebomlása lelassul, ha a kísérő szennyezőanyagok (fenantren, fluorantén, antracén, pirén) elfogynak, ezeknek a mikrobák számára szénforrást jelentő anyagoknak a pótlása után újra felgyorsul a biodegradáció [44].

Ciklodextrin és más adalékok együttes hatása a biodegradációra

Fava és munkatársai szerint bifenilt és különféle ciklodextrineket, pl. HPBCD-t és γ CD-t [45], valamint RAMEB-et [46] együtt alkalmazva a rendkívül nehezen bomló PCB-k biodegradációját kis mértékben javítani lehetett.

Csak HPBCD adalékot alkalmazva nagy mértékben nőtt a magasabban klórozott bifenilek lebomlása főleg a kisebb szerves anyag-tartalmú talajban végzett laboratóriumi mikrokozmosz kísérletekben, bifenillel együtt alkalmazva ez a hatás nem jutott érvényre,

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 14 of 24

viszont csökkent az alacsonyabban klórozott bifenilek biodegradációja a csak bifenil jelenlétében kapott eredményekhez képest [47]. A hatást az amúgy könnyebben hozzáférhető alacsonyabban klórozott bifenilek esetén azzal magyarázzák, hogy a HPBCD, mint C-forrás elvonja a baktériumokat a PCB bontástól, visszaszorítva a PCB-bontó enzimek működését, míg a nehezen hozzáférhető magasabban klórozott komponensek esetén a HPBCD- okozta hozzáférhetőség-növekedés a fontosabb hatás. Ennél lényegesebb ok lehet, hogy a HPBCD komplexet képez a bifenil adalékkal, elvonva ezzel mind a két adalékot attól, hogy a magában megfigyelt hatását kifejthesse (a bifenil bezárva kevésbé hatásos, betöltve a CD üreget, az sem tudja mobilizálni a PCB komponenseket).


Ugyanebben a kísérletsorozatban HPBCD és növényi eredetű adalékok (naringin, kumarin, limonén, izoprén és karvon) együttes hatását is vizsgálták. Miközben ezek az adalékok csak önmagukban nem mutattak jelentős hatást, HPBCD-vel együtt szinergizmus lépett fel. A kisebb szervesanyag-tartalmú talajban 55-85%-kal növekedett a PCB lebontás karvon és HPBCD együtt alkalmazásakor ahhoz képest, mint amikor csak karvon volt jelen azonos koncentrációban [47]. Ezek a növényi adalékok is komplexet képeznek a ciklodextrinnel, ezek a komplexek azonban kisebb stabilitásúak, mint a bifenil komplexe [48], így a komplexálás nem blokkolja az adalék hatását, hanem oldékonyságának (hozzáférhetőségének) javításával éppen segíti. A kisebb stabilitás miatt a ciklodextrinüreg is csak átmenetileg foglalt, így kifejtheti hozzáférhetőségnövelő hatását a PCB komponensekre is.

Érdekes további megfigyelés, hogy HPBCD hatására megváltozott a baktériumflóra összetétele is, amit PLFA (phospholipid fatty acids) analízissel követték. A Gram-negatív baktériumokban nőtt a 18:1 ω 7c, és a Gram-pozitív baktériumokban csökkent a 10me16 és 10me17 lipidek koncentrációja, ugyanakkor a PCB biodegradációját közismerten jelentősen javító bifenil esetében nem mutattak ki változást a mikroflóra összetételében [47].

Fitoremediáció

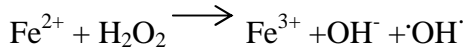
Diklór-difeniltriklóretán (DDT) és ennek kevésbé klórozott metabolitja: diklór-difenildiklóretilén az egész bolygón elterjedt perzisztens növényvédőszer, nagyon nagy a K_{ow} értékük, erősen adszorbeálódnak a talajon. A fitoremediáció egy egyszerű, viszonylag olcsó megoldás lehet az ilyen talajok remediálására. Az ilyen nagy K_{ow} értékű anyagokat általában nem veszik fel a növények, de egyes cukkini fajok akkumulálják (a biokoncentrációs faktor 5-30 is lehet). Tenzideket (Triton X-100, Tween 80), egy biotenzidet (ramnolipid) és BCD-t adtak vizes oldat formájában a talajhoz ültetés előtt [49]. Az egyes szolubilizálószer hatása cukkini-fajtánként különböző volt, pl. a BCD kb. felére csökkentette kétfajta cukkini esetén a fitoextrakciót, míg egy harmadik fajtánál (Raven) megháromszorozta. A vizsgálat arra is felhívta a figyelmet, hogy ugyanezek a szolubilizálószer megnövelték a DDT/DDE koncentrációt a gilisztákban (*E.fetida* és *L. terrestris*). Ez az eredmény a fitoextrakció veszélyeire figyelmeztet.

PAH vegyületek fitoextrakcióját segítette elő a talaj kezelése BCD-nel, a szójanövényben megnőtt a PAH-koncentráció (ugyanakkor a talajban a biodegradáció is felgyorsult) [50].

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 15 of 24

Ciklodextrin és más adalékok együttes hatása *in situ* oxidációs folyamatokban

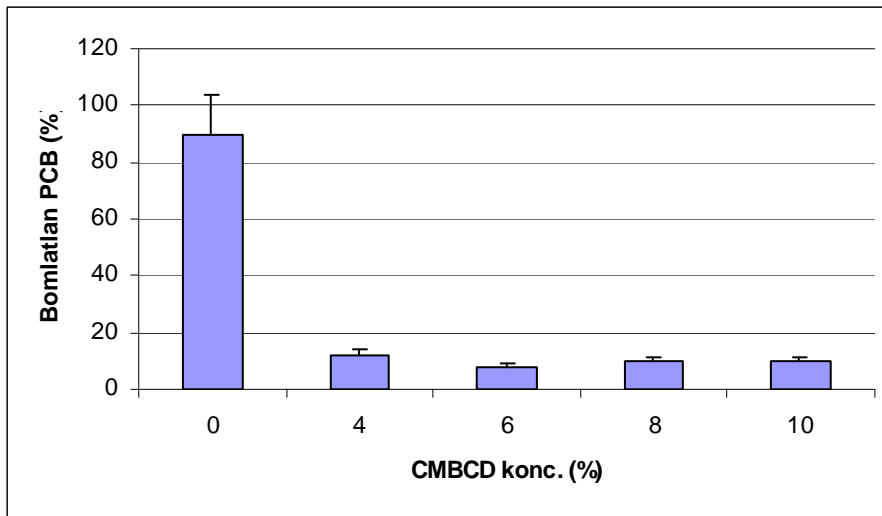
A talajból kimosott pentaklórfenol (PCP) ártalmatlanításának egyik lehetséges módszere az oxidáció elektrokémiai úton *in situ* generált hidroxil-gyökök segítségével. A hidroxil-gyökök az alábbi egyenlet szerinti folyamatban keletkeznek vas(II) ionok és hidrogénperoxid reakciójával:



A Fenton reakcióban keletkező hidroxil-gyökök a PCP-t kis molekulájú savakká, elsősorban oxálsavvá alakítják, a gyors deklórozási folyamatban szervesetlen Cl^- keletkezik.

A kimosás hatásfoka jelentősen javul CD alkalmazásával (pl. 0,7% HPBCD oldattal 3,5-szeresére a vízhez képest), és a CD jelenléte gyorsítja a PCP degradációját is (0,7% HPBCD oldattal 3-szoros bomlási sebesség a talajextraktumban), ugyanakkor a CD is reagál a hidroxil-gyökökkel, ugyanúgy lebomlik az elektrolízis során [51]. A reakció valószínűleg CD/szerves szennyezőanyag/Fe terner komplexképzéssel valósul meg.

Hasonló mechanizmust sikerült igazolni PAH és PCB vegyületek degradációja esetén CMBCD jelenlétében (14. ábra) [52, 53] és trinitrotoluol esetén RAMEB jelenlétében [54].



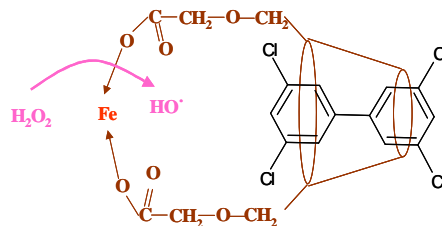
14. ábra A PCB bomlás mértéke a karboximetil-BCD-koncentráció függvényében egyszeri vas és hidrogén-peroxid adagolás után [52]

A Fenton reakció alkalmazásakor BCD és karboximetil-BCD egyaránt segíti a szennyezőanyag oxidációját, mert komplexálás révén fizikai közelségbe hozza a Fe-H₂O₂-szennyezőanyag együttest (15 ábra).

Huminsavak jelenlétében lassabban megy végbe a reakció, de a ciklodextrinek kivédik a huminsavak gátló hatását.

Hidrogén-peroxid helyett perszulfátot alkalmazva a Fe²⁺ ionok hatására reaktív SO₄·⁻ gyökök keletkeznek, melyek a vízben oldott klórozott szénhidrogéneket pl. TCE-t, PCE-t oxidálják. A reakciót gyorsítani lehet HPBCD adagolásával, mely szolubilizálja ezeket a szennyezőanyagokat [55].

Vas(III)-porfirin komplexek katalizálják a klórfenolok oxidációját ezzel modellezve a peroxidáz és lignáz enzimek oxidatív hatását. E hatásuk miatt alkalmazhatóak remediációs technológiák során. Megfigyelték, hogy ezek az oxidációs folyamatok felgyorsulnak huminsavak jelenlétében. A huminsavak hidrofób kölcsönhatások révén szupramolekuláris rendszereket alkotnak, melyekben speciális hidrofób kötőhelyek alakulnak ki, ahova mind a vas-porfirin mind a pentaklórfenol (PCP) kötődni képes. Ennek a geometriai közelségnek a következménye a katalitikus hatás [56]. Más részről ismert az, hogy a ciklodextrinek képesek komplexálni a fenil-porfirineket [57] is és a PCP-t [58] is. Mivel a huminsavak is sok poliszacharidot tartalmaznak, a ciklodextrinek jól alkalmazhatóak az egyébként nehezen vizsgálható, talajonként különböző huminsavak modellezésére. A hidroxipropil-béta-ciklodextrin (HPBCD) koncentrációjának növelésével vas-(p-fenil-szulfonáto)porfirin jelenlétében nő a PCP konverziója, mutatva, hogy a CD valóban modellezi a huminsavak hatását [59]. Különböző ciklodextrin-féleségeket összehasonlítva a huminsavakhoz hasonlóan hatékony katalizátornak bizonyult a hidroxipropil-gamma-ciklodextrin (HPGCD), ennél is hatékonyabb volt a HPBCD [60]. A magyarázat nem is elsősorban a PCP megkötésében, hanem a vas-porfirin önaggregációjának gátlásában nyilvánul meg. Ez az aggregációs folyamat intermolekuláris önoxidációhoz vezet olyan terméket eredményezve, amely már nem katalizálja a PCP oxidációját. UV fotometriás mérések igazolják, hogy mind a huminsavak, mind a ciklodextrin (elsősorban a HPBCD) komplexálják a vas-porfirint, és ezzel megakadályozzák ezt az önoxidációt.




15.ábra A karboximetil-BCD-vel katalizált PCB bomlás mechanizmusa vas és hidrogén-peroxid adagolással

Ciklodextrin a reaktív résfalás technológiákban

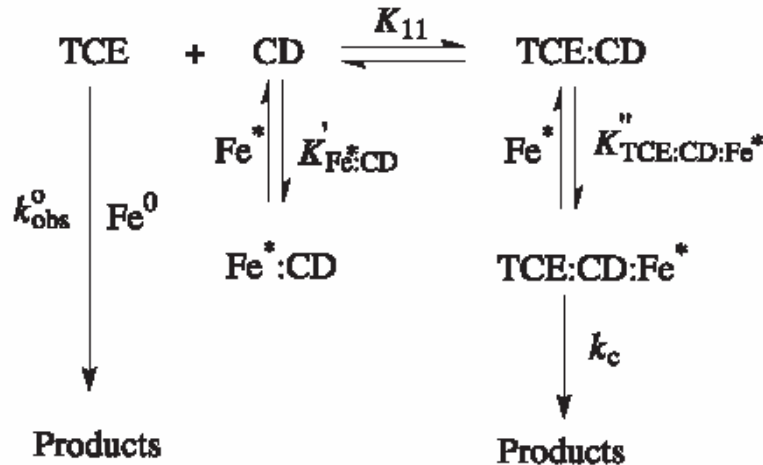
Finoman elosztott 0-vegyértékű vasat tartalmazó reaktív résfalat helyeznek el a talajvíz áramlásának irányában oly módon, hogy a szennyezőanyag reagáljon a vassal. A kezelési zónában a talajvízben levő szerves szennyezőanyag degradálódik, pl. a triklóretilén (TCE) dehalogéneződik a vasfal felszínén. A reaktív résfalak hatékonyságát limitálja a klórozott vegyületek kis oldékonysága. Évtizedekig tarthat egy terület megtisztítása, mert túl lassú az anyagtranszport a kezelési zónába.

Az egyébként rosszul oldódó klórozott szénhidrogének oldékonyságát ciklodextrinnel növelve az eljárás lényegesen hatékonyabbá válik annak ellenére, hogy a komplexálás

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 17 of 24


bizonyos mértékig lassítja a folyamatot [61]. Vizes HPBCD oldattal a talajból nagyobb mennyiségű tetraklóretilén oldható ki, így az eljárással több szennyezőanyag deklórozása ment végbe, mint ha HPBCD alkalmazása nélkül kezelték a talajvizet.

Azt, hogy szolubilizálószer, így ciklodextrinek lelassítják a reakciót, a szolubilizálószer adszorpciójával magyarázzák [62]. A TCE deklórozását vizsgálva a 16. ábrán látható modellt állították fel.



16. ábra A TCE deklórozásának modellje reaktív vas-résfalon [62]

A komplexált TCE lassabban reagál a fémvassal, mint a szabad TCE. A CD-koncentráció növelésével csökken a reakció sebessége a CD minőségétől (szubsztituensek minőségétől és számától) függően. Ugyanakkor a ciklodextrin meg is kötődhet a vas felületén, minél több szabad hidroxil-csoport van a molekulán, annál nagyobb mértékben. Így a molekulánként 18 hidroxil-csoportot tartalmazó karboximetil-BCD (CMBCD, DS 3) a leginkább reagál a vassal és ezzel blokkolja a felületet, a 7 hidroxil-csoportot tartalmazó szulfatált BCD (SBCD, DS 14) a legkevésbé (2. táblázat). A legstabilabb komplex a metil-BCD-vel (MBCD) keletkezik, és a komplexálás meg is védi a bezárt TCE molekulákat az átalakulástól. A legnagyobb mérvű átalakulást a fém vassal is és a TCE-vel is legkevésbé reagáló szulfatált BCD (SBCD) jelenlétében észlelték.

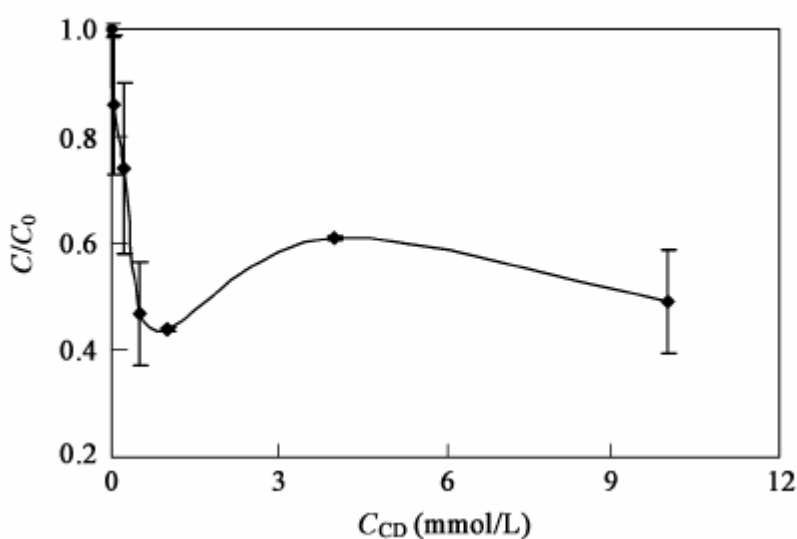
	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 18 of 24

2. táblázat A ciklodextrinek reakciója a vassal ($K_{Fe^*:CD}$), a komplexált TCE átalakulásának reakciósebessége (k_c), és a TCE komplexképződésének asszociációs állandója (K_{11}) [62]


CD (átlag D.S.) <i>a</i>	$K_{Fe^*:CD}$ (L mol ⁻¹)	$10^4 \times k_c$ (h ⁻¹)	K_{11} (L mol ⁻¹)
HPBCD (5.5)	1240±590	1,60±0,20	60,0
MBCD (12)	630±370	2,10±0,03	120,0
CMBCD1 (3.0)	1950±180	4,30±0,02	31,0
CMBCD2 (7.0)	1050±550	12,0±0,2	20,0
SBCD (14)	310±40	58,0±3,1	3,00

Elektrokinetikai remediáció adalékai

β -ciklodextrinnel végeztek kísérleteket klórbenzolok elektrokinetikai eltávolítására: míg hexaklórbenzol esetén a BCD pozitív (a Tween 80-énál nagyobb) hatását regisztrálták [63], a tri- és tetraklórbenzolok esetében kiderült, hogy mivel a BCD-vel képezett komplexek oldhatósága kisebb, mint a klórbenzoloké (17. ábra), az elektrokémiai eltávolítás hatékonysága is csökken [64]. A hatékonyság egyértelműen az oldékonysággal van összefüggésben. Vízen oldódó ciklodextrin-származékok komplexei is jól oldódnak (általában sokkal jobban, mint a komplexálás nélküli anyag), ezek javítják az elektrokinetikai remediáció hatásfokát. Például, fenantrén eltávolítása 1,0% HPBCD jelenlétében 3-szorosára nőtt pusztán az oldékonyság növekedése miatt [65]. Agyagos talajban jelentősen segítette a fenantrén elmozdulását a katód irányába 10% HPBCD hozzáadása [66]. Ha töltött ciklodextrint (pl. karboximetil-ciklodextrint, CMBCD-t) alkalmazunk még jobban elősegíthetjük a szennyezőanyagok transzportját [67]. Naftalin és 2,4-dinitrotoulol eltávolítása, például, kb. 2-szeres hatékonyságú a CMBCD jó oldóképessége miatt (3. táblázat). A táblázat adatai azt mutatják, hogy a CMBCD és az elektrokinetikai potenciál együttes alkalmazása szinergikus hatású.



17. ábra Tetraklórbenzol oldékonysága a BCD koncentráció függvényében [64].

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 19 of 24

3. táblázat Naftalin és 2,4-dinitrotoluol mosása szolubilizálószer és elektrokinetikus potenciál alkalmazásával külön-külön és együtt [67]

Mosás	naftalin	2,4-dinitrotoluol
0,01 N NaNO ₃	32 ± 2	40 ± 3
0,2% CMBCD	70 ± 3	73 ± 3
0,01 N NaNO ₃ + EK*	36 ± 2	43 ± 3
0,2% CMBCD + EK*	82 ± 3	89 ± 3

* AQ naftalin esetében 30 V, a 2,4-DNT esetében 40 V elektrokinetikus potenciált alkalmaztak.

Egy másik kísérletben 2,4-dinitrotoluollal mesterségesen szennyezett talajok elektrokinetikus remediációjához használtak 1 és 2%-os HPBCD oldatot. A nagyobb szerves anyag-tartalmú talajból csak a szennyezőanyag 20%-át, az agyagos talajból több, mint 94%-át el lehetett távolítani [68].

Egy vegyes (PAH és nehéz fém) szennyeződésű üledék esetében azonban a 10% HPBCD hatástalannak bizonyult a nem ionos Tween 80 3%-os oldatával együtt az elektrokinetikus remediációs kísérletben. A PAH vegyületeket kis mértékben szolubilizálta 20% n-butilamin és 5% Igepal, de a nehéz fémekre egyik szolubilizálószer sem volt hatással, feltehetően az üledék nagy pufferkapacitása és szerves anyagtartalma akadályozta a szennyezőanyagok deszorpcióját [69]. Hasonló eredményeket kaptak egy vegyes (PAH és nehéz fém) szennyeződésű gázgyári talaj esetén [70]. A HPBCD más kísérletben sem volt jótékony hatású az elektrokinetikus fémeltávolításra [71].

Irodalomjegyzék


1 <http://www.esemag.com/0905/pah.html>

2 Hawari J., Paquet L., Zhou E., Halasz A., Zilber B.: Enhanced recovery of the explosive hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) from soil: cyclodextrin versus anionic surfactants. *Chemosphere* 1996, 32(10), 1929-1936


3 Berselli, S., Milone, G., Canepa, P., di Gioia, D., Fava, F.: Effects of cyclodextrins, humic substances, and rhamnolipids on the washing of a historically contaminated soil and on the aerobic bioremediation of the resulting effluents. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 88(1), 111-120,

4 Zeng, Q.R., Tang, H.X., Liao, B.H., Zhong, T.F., Tang, C.: Solubilization and desorption of methyl-parathion from porous media: A comparison of hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and two nonionic surfactants. *Water Res.* 2006, 40(7), 1351-1358


5 Viglianti, Ch., Hanna, K., Brauer, Ch., Germain, P.: Use of Cyclodextrins as An Environmentally Friendly Extracting Agent in Organic Aged-contaminated Soil Remediation. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2006, 56(1-2), 275-280

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 20 of 24


- 6 Fenyvesi, E., Gruiz, K., Verstichel, S., De Wilde, B., Leitgib, L., Csabai, K., Szaniszló, N.: Biodegradation of cyclodextrins in soil. *Chemosphere*, 2005, 60(8), 1001-1008
- 7 Shirin, S., Buncel, E., vanLoon, G. W.: The use of β -cyclodextrins to enhance the aqueous solubility of trichloroethylene and perchloroethylene and their removal from soil organic matter: Effect of substituents. *Can. J. Chem.* 2003, 81(1): 45-52
- 8 Fenyvesi É.: Ciklodextrines kezeléssel kombinált technológiák a környezeti kockázat csökkentésére MOKKA, CycloLab III.2a, 2006
- 9 Boving, T. B., Brusseau, M. L.: Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents. *J. Contam. Hydrol.* 2000, 42, 51-67
- 10 Brusseau, M. L., Wang, X., Wang, W.-Z.: Simultaneous elution of heavy metals and organic compounds from soil by cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31(4), 1087-1092
- 11 Chatain, V., Hanna, K., de Brauer, C., Bayard, R., Germain, P.: Enhanced solubilization of arsenic and 2,3,4,6-tetrachlorophenol from soils by a cyclodextrin derivative. *Chemosphere*, 57(3), 197-206, 2004
- 12 Ehsan, S., Prasher, S. O., Marshall, W. D.: Simultaneous mobilization of heavy metals and polychlorinated biphenyl (PCB) compounds from soil with cyclodextrin and EDTA in admixture. *Chemosphere*, 2007, 68(1), 150-158
- 13 Edwards, D.A., Liu, Z., Lurthy, R.G.: Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems, *J. Environ. Eng.* 1994, 120, 5-22
- 14 Yeom, I.T., Ghosh, M.M., Cox, C.D., Robinson, K.G.: Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 3015-3021
- 15 Kotterman, M. J. J., Vis, E. H., Field, J. A.: Polycyclic aromatic hydrocarbon oxidation by white-rot fungus *Bjerkandera sp.* strain BOS55 in the presence of non-ionic surfactants. *Biotechnol. Bioeng.* 1997, 57, 220-227
- 16 Zheng, Z., Obbard, J. P.: Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil using surfactant and the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2000, 75, 1183-1189
- 17 Zheng, Z., Obbard, J. P.: Effect of non-ionic surfactants on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil by *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001, 76, 423-429
- 18 Zheng, Z., Obbard, J. P.: Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from soil by surfactant solubilization and *Phanerochaete chrysosporium* oxidation. *J. Environ. Qual.* 2002, 31, 1842-1847
- 19 Yoshii, H., Furuta, T., Shimizu, J., Kugimoto, Y., Nakayasu, S., Arai, T., Linko, P.: Innovative approach for removal and biodegradation of contaminated compounds in soil by cyclodextrins. *Biol. J. Armenia*, 2001, 53, Special Issue: Cyclodextrins, pp 226-236,

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 21 of 24


- 20 Kamiya, M., Mitsuhashi, S., Makino, M.: Catalytic properties of cyclodextrins on the hydrolysis of parathion and paraoxon in aquatic medium containing humic acids. *Chemosphere* 1992, 25(12), 1783-96
- 21 Ishiwata, S., Kamiya, M.: Effects of humic acids on the inclusion complexation of cyclodextrins with organophosphorus pesticides. *Chemosphere* 1999, 38(10), 2219-2226
- 22 Ishiwata, S., Kamiya, M.: Cyclodextrin inclusion: catalytic effects on the degradation of organophosphorus pesticides in neutral aqueous solution. *Chemosphere* 1999, 39(10), 1595-1600
- 23 Kamiya, M., Kameyama, K., Ishiwata, S.: Effects of cyclodextrins on photodegradation of organophosphorus pesticides in humic water. *Chemosphere* (2000), 2001, 42(3), 251-255
- 24 Cai, X., Wen, Y., Zhong, T., Liu, W.: Effects of methyl-CD and humic acid on hydrolytic degradation of the herbicide diclofop-methyl. *J. Environ. Sci. (Beijing, China)* 2005, 17(1), 67-71
- 25 Cai, X., Liu, W., Chen, S.: Environmental effects of inclusion complexation between methylated beta-cyclodextrin and diclofop-methyl. *J. Agricult. Food Chem.* 2005, 53(17), 6744-6749
- 26 Boving, T. B., Brusseau, M. L.: Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents. *J. Contam. Hydrol.* 2000, 42(1), 51-67
- 27 Ubner, M., Lepane, V., Lopp, M., Kaljurand, M.I: Electrophoretic aggregation of humic acid. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1045(1-2), 253-258
- 28 Praus, P., Klika, Z., Kurkova, M., de Lourdes Pacheco, M.: Humic acids from oxidized coals: capillary zone electrophoresis and mass-spectrometry study. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2004, 1(4), 7-16
- 29 Kosaric, N.: Biosurfactants and their application for soil bioremediation. *Food Technol. Biotechnol.* 2001, 39, 295-304.
- 30 Selberga, A., Budashovaa, J., Tennoa, T.: Column study of the leaching and degradation of anionic surfactants in oil-polluted soil. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2007, 56, 2, 87-97
- 31 Fava, F., Gioia, D.D.: Effects of triton X-100 and quillaya saponin on the ex situ bioremediation of a chronically polychlorinated biphenyl-contaminated soil. *Biotechnology and Bioengineering* 1998, 50, 623-630
- 32 Wang, J.-M., Marlowe, E. M., Miller-Maier, R. M., Brusseau, M. L.: Cyclodextrin-Enhanced Biodegradation of Phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* (1998), 32(13), 1907-1912
- 33 Garon, D., Sage, L., Wouessidjewe, D., Seigle-Murandi, F.: Enhanced degradation of fluorene in soil slurry by *Absidia cylindrospora* and maltosyl-cyclodextrin. *Chemosphere*, 2004, 56, 159-166

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 22 of 24

- 34 Allan, I. J., Semple, K. T., Hare, R., Reid, B. J.: Cyclodextrin Enhanced Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phenols in Contaminated Soil Slurries. *Environ. Sci. Techn.* 2007, 41(15), 5498-5504
- 35 Gruiz, K., Fenyvesi, E., Kriston, E., Molnar, M., Horvath, B.: Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1996, 25(1-3), 233-236
- 36 Molnar, M., Fenyvesi, E., Gruiz, K., Leitgib, L., Balogh, G., Muranyi, A., Szejtli, J.: Effects of RAMEB on bioremediation of different soils contaminated with hydrocarbons. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 44(1-4), 447-452, 2003
- 37 Molnar, M., Leitgib, L., Gruiz, K., Fenyvesi, E., Szaniszló, N., Szejtli, J., Fava, F.: Enhanced biodegradation of transformer oil in soils with cyclodextrin - from the laboratory to the field. *Biodegradation*, 16(2), 159-168, 2005
- 38 Ramsay, J. A., Robertson, K., van Loon, G., Acay, N., Ramsay, B. A.: Enhancement of PAH biomineralization rates by cyclodextrins under Fe(III)-reducing conditions. *Chemosphere*, 2005, 61(5), 733-740
- 39 Fava, F., Bertin, L.: Use of exogeneous specialized bacteria in the biological detoxication of a dump site-polychlorinated biphenyl-contaminated soil in slurry phase conditions. *Biotechnol. Bioeng* 1999, 64, 240-249
- 40 Donnelly, P. K., Hegde, R., Fletcher, J. S., Growth of PCB-degrading bacteria on compounds from photosynthetic plants. *Chemosphere* 1994, 28, 981-988
- 41 Park, Y. I., So, J. S., Koh, S. C.: Induction by carvone of the polychlorinated biphenyl (PCB)-degradative pathway in *Alcaligenes eutrophus* H850 and its molecular monitoring. *J. Microbiol. Biotechn.* 1999, 9, 804-810
- 42 Gilbert, E. S., Crowley, D. E.: Plant compounds that induce polychlorinated biphenyl biodegradation by *Arthrobacter* spp. strain BIB. *Appl. Environ. Microbiol.* 1997, 63, 1933-1938
- 43 Hernandez, B. S., Koh, S. C., Chial, M., Focht, D. D.: Terpene-utilizing isolates and their relevance to enhanced biotransformation of polychlorinated biphenyl in soil. *Biodegradation* 1997, 8, 153-158
- 44 Schwiening, S., Schuphan, I.: Degradation of 14 C labelled Benzo[a]pyrene by a PAH-adapted Mixed Bacterial Culture in the Presence of an Alkylpolyglycoside-surfactant. *Umweltschaften und Schadstoff-Forschung*, 1999, 11, 321-328
- 45 Fava, F., Di Gioia, D., Marchetti, L.: Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil. *Biotechnol. Bioeng.* 1998, 58(4), 345-355
- 46 Fava, F., Di Gioia, D., Marchetti, L., Fenyvesi, E., Szejtli, J.: Randomly methylated beta-cyclodextrins (RAMEB) enhance the aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyl in *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 2003, 44(1-4), 417-421

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 23 of 24

- 47 Luo, W., D'Angelo, E. M., Coyne, M. S.: Plant secondary metabolites, biphenyl, and hydroxypropyl-beta- cyclodextrin effects on aerobic polychlorinated biphenyl removal and microbial community structure in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(3), 735-743
- 48 Tanemura, I., Saito, Y., Ueda, H., Sato, T.: Solubility method using static head-space gas chromatography for determination of the stability constants of fragrance materials with 2-hydroxypropyl-.beta.-cyclodextrin. *Chem. Pharm. Bull.* 1998, 46(3), 540-541
- 49 White, J. C., Peters, R., Kelsey, J. W.: Surfactants Differentially Impact p,p'-DDE Accumulation by Plant and Earthworm Species. *Environ. Sci. Techn.* 2007, 41(8), 2922-2929
- 50 Bardi, L., Martini, C., Opsi, F., Bertolone, E., Belviso, S., Masoero, G., Marzona, M., Marsan, F.: Cyclodextrin-enhanced in situ bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 2007, 57(1-4), 439-444
- 51 Hanna, K., Chiron, S., Oturan, M. A.: Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Research*, 39(12), 2763-2773, 2005
- 52 Lindsey, M. E., Xu, G., Lu, J., Tarr, M. A.: Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins. *Sci. Total Environ.* 307(1-3), 215-229, 2003
- 53 Zheng, W., Tarr, M. A.: Evidence for the existence of ternary complexes of iron, cyclodextrin, and hydrophobic guests in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 108(28), 10172-10176, 2004
- 54 Yardin, G., Chiron, S.: Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin. *Chemosphere*, 2006, 62(9), 1395-1402
- 55 Liang, C.J., Huang, C.F., Mohanty, N., Lu, C.J., Kurakalva, R.M.: Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin-mediated iron-activated persulfate oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46(20), 6466-6479
- 56 Piccolo, A.: The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* 2002, 75, 57-134
- 57 Hirai, H., Toshima, N., Hayashi, S., Fujii, Y.: Complex formation of water-soluble porphyrin with cyclodextrin. *Chem. Lett.*, 1983, (5), 643-6
- 58 Hanna, K., de Brauer, C., Germain, P.: Cyclodextrin-enhanced solubilization of pentachlorophenol in water. *J. Hazard Mater.* 2003, B100, 109
- 59 Rismayani, Sinta, Fukushima, Masami, Sawada, Akira, Ichikawa, Hiroyasu, Tatsumi, Kenji: Effects of peat humic acids on the catalytic oxidation of pentachlorophenol using metalloporphyrins and metallophthalocyanines. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, 217(1-2), 13-19

	Adalékokkal segített remediációs technológiák	Report No: CYL III.2b.6
		Compiled by: E.Fenyvesi
		File: CYLIII2b6
		Date: 2007.08.22.
		Page : 24 of 24

- 60 Fukushima, M., Tatsumi, K.: Complex formation of water-soluble iron(III)-porphyrin with humic acids and their effects on the catalytic oxidation of pentachlorophenol. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, 245(1-2), 178-184
- 61 Bizzigotti, G. O., Reynolds, D. A., Kueper, B. H.: Enhanced solubilization and destruction of tetrachloroethylene by hydroxypropyl- β -cyclodextrin and iron. *Environ. Sci. Technol.* 31(2), 472-478, 1997
- 62 Shirin, S., Buncel, E., vanLoon, G. W.: Effect of cyclodextrins on iron-mediated dechlorination of trichloroethylene - a proposed new mechanism. *Can. J. Chem.* 2004, 82(12), 1674-1685
- 63 Yuan, S., Tian, M., Lu, X.: Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in clayed soils enhanced by Tween 80 and beta-cyclodextrin. *J. Hazard. Mater.* 2006, 137(2), 1218-1225
- 64 Yuan, S. H. Wan, J. Z. Lu, X. H.: Electrokinetic movement of multiple chlorobenzenes in contaminated soils in the presence of beta-cyclodextrin. *J. Environ. Sci.* 2007, 19(8), 968-976
- 65 Ko, S.-O., Schlautman, M. A., Carraway, E. R.: Cyclodextrin-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from a model clay soil. *Environ. Sci. Technol.* 34(8), 1535-1541, 2000
- 66 Maturi, K., Reddy, K. R.: Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 2006, 63(6), 1022-1031
- 67 Jiradecha, C, Urgun-Demirtas, M, Pagilla, K: Enhanced electrokinetic dissolution of naphthalene and 2,4-DNT from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 2006, 136(1), 61-67
- 68 Khodadoust, A. P., Reddy, K. R., Narla, O.: Cyclodextrin-Enhanced Electrokinetic Remediation of Soils Contaminated with 2,4-Dinitrotoluene. *J. Environ. Eng. -ASCE* (Reston, VA, United States), 2006, 132(9), 1043-1050
- 69 Reddy, K. R., Ala, P. R.: Electrokinetic remediation of contaminated dredged sediment. *J. ASTM Intern.* 2006, 3, 1-14
- 70 Reddy, K.R., Ala, P.R., Sharma, S., Kumar, S.N.: Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. *Eng. Geol.* 2006, 85(1-2), Sp. Iss. SI 132-146
- 71 Reddy, K. R., Ala, Prasanth R.: Electrokinetic remediation of metal-contaminated field soil. *Separ. Sci. Technol.* 2005, 40(8), 1701-1720