



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

A 3D ball-and-stick model of a cyclodextrin molecule, showing a ring of seven glucose units. The atoms are represented by colored spheres: carbon (grey), oxygen (red), hydrogen (white), and various other atoms in cyan, yellow, and purple.

**CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT
TECHNOLÓGIÁK
A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT CSÖKKENTÉSÉRE**

NKFP-3/020/2005

MOKKA


Tanulmány az 1. szakmai beszámolóhoz

III.2a

Témafelelős: Dr. Fenyvesi Éva

Ellenőrizte: Dr. Sente Lajos

2006. szeptember 15.

	CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT CSÖKKENTÉSÉRE MOKKA NKFP-3/020/2005	Report No: CYL III.2a
		Compiled by: E. Fenyvesi
		File: CD technol.doc
		Date: 11 March 2009
		Page : 2 of 40

TARTALOM

1. BEVEZETÉS	3
2. CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK	6
2.1. A légszennyezés csökkentése	6
2.2. Szennyvíztisztítás	8
2.3. Szennyezett talajok környezeti kockázatának csökkentésére irányuló technológiák	11
2.3.1. Ciklodextrines talajmosásra épülő eljárások	11
<i>Szerves szennyezőanyaggal szennyezett talaj mosása ciklodextrinnel</i>	11
<i>Szabad fázisú szerves szennyezőanyag eltávolítása</i>	12
<i>Szerves és szervetlen szennyeződés együttes kezelése ciklodextrin-oldatos talajmosással</i>	15
2.3.2. A talajmosás során keletkezett CD-tartalmú szennyvíz ártalmatlanítási lehetőségei	17
<i>A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz biológiai kezelése</i>	18
<i>A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz aktív szenes adszorpciója</i>	19
<i>A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz tisztítása sztrippeléssel</i>	19
<i>A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz elektrokémiai kezelése Fenton oxidációval</i>	19
<i>A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz kezelése redukzív degradációval</i>	20
<i>A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz fotokatalitikus bontása</i>	20
2.3.3. Fitoremediáció	22
2.3.4. Elektrokinetikus remediáció	23
2.3.5. Ciklodextrinnel gyorsított biodegradáció	24
3. A CIKLODEXTRIN SORSA A TALAJBAN	31
4. ÖSSZEFOGLALÁS	33



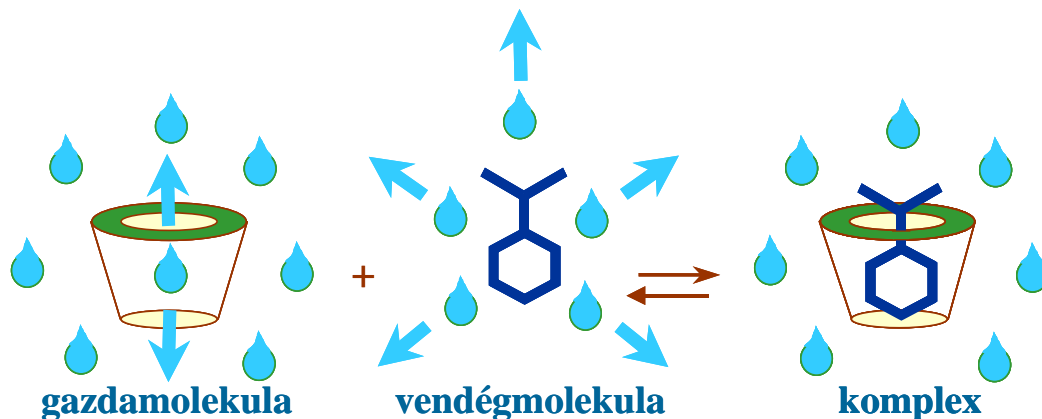
1. Bevezetés

A szennyezett területek kockázaton alapuló **környezetmenedzsmentje** magába foglalja a **környezeti kockázat felmérését**, melyre ma már elsősorban nem fizikai-kémiai módszereket hanem az érintett ökoszisztéma közvetlen vizsgálatát (pl. faji diverzitások) vagy az ökoszisztémát, annak állapotát jól reprezentáló, jól reprodukálható környezettoxikológiai tesztek, például mikrokozmosz vagy laboratóriumi biotesztek használunk és **a környezeti kockázat csökkentését** (a szennyezett környezeti elem megtisztítását megfelelő remediálási technológiával vagy megfelelő monitoring mellett a használat korlátozását). Mind a kockázatfelmérési módszerek mind a kockázat csökkentésére irányuló remediálási technológiák területén számos újdonság születik évről évre, de ezek csak lassan - ha egyáltalán - kerülnek át a mindennapi gyakorlatba. A Jedlik Ányos pályázat keretében támogatást nyert "MOKKA" (Modern mérnöki eszköztár a Környezeti Kockázatmenedzsment megAlapozásához) projekt ezeknek a hazai és külföldi módszereknek és technológiáknak az összegyűjtését, adatbázisba rendezését vállalta [1]. A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem szakmai irányításával szakértői rendszert dolgoz ki a konzorciumunk, mely megkönnyíti a tájékozódást az innovatív módszerek és technológiák között, segíti az adott terület kockázatának felmérésére szolgáló módszerek illetve kockázatának csökkentésére alkalmas technológia vagy technológiaegyüttes kiválasztását.

Az egyik ígéretes, már több mint 10 éve folyó hazai fejlesztés **ciklodextrint** alkalmaz a bioremediációs technológiák intenzitásának javítására, ciklodextrines kezeléssel kombinált eljárásokat dolgoz ki a szerves szennyezőanyagokkal szennyezett talajok kockázatának csökkentésére. Az OTKA, majd NATO támogatással indult kutató-fejlesztő munka eredményeként a Széchenyi pályázat keretében Budapesti Műszaki Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszékének kutatócsoportjával (dr. Gruiz Katalin csoportjával) együttműködve találmányi bejelentéssel védett technológia alakult ki.

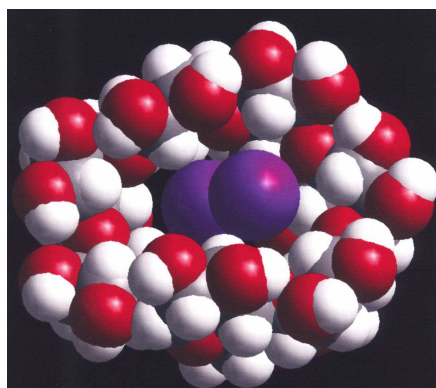
A CycloLab feladata a technológiafejlesztésen túlmenően a hazai és nemzetközi helyzet felméréséhez hozzájárulni azzal, hogy összegyűjti a ciklodextrint alkalmazó eljárásokat. Ebben a tanulmányban a ciklodextrines kezeléssel kombinált remediálási technológiák irodalmát tekintjük át és bemutatjuk a saját eredményeinket is. Az innovatív technológiákról adunk áttekintést különösen részletesen tárgyalva azokat az eljárásokat, melyek már túljutottak a laboratóriumi kipróbáláson és legalább egy szabadföldi kísérletben is bebizonyosodott hatékonyságuk.

A ciklodextrinek keményítőtőből előállított ciklikus szénhidrátok, melyek legtöbbször molekulánként 6, 7 vagy 8 glukóz egységből épülnek fel. Hidrofób belső üregükbe képesek más hidrofób molekulákat vagy más molekulák hidrofób csoportjait bezárni, azokkal ún. zárványkomplexet alkotni. A zárványkomplex képződésének hajtóereje a hidrofób kölcsönhatások kialakulása a CD üregében (1. ábra).



1. ábra A zárványkomplekképződés sémája: az „üres” CD gyűrű belsejében lévő vízmolekulák (itt cseppekkel jelöltük) helyet cserélnék a víztaszító (hidrofób) vendégmolekulával, ami energetikailag kedvezőbb állapotot jelent mind a gazda-, mind a vendégmolekula számára. A folyamat reverzibilis: a komplekképződés és –disszociáció dinamikus egyensúlyban van.

A 2. ábra példaként a jód molekula β -ciklodextrinnel alkotott zárványkomplexének molekulamodelljét mutatja.

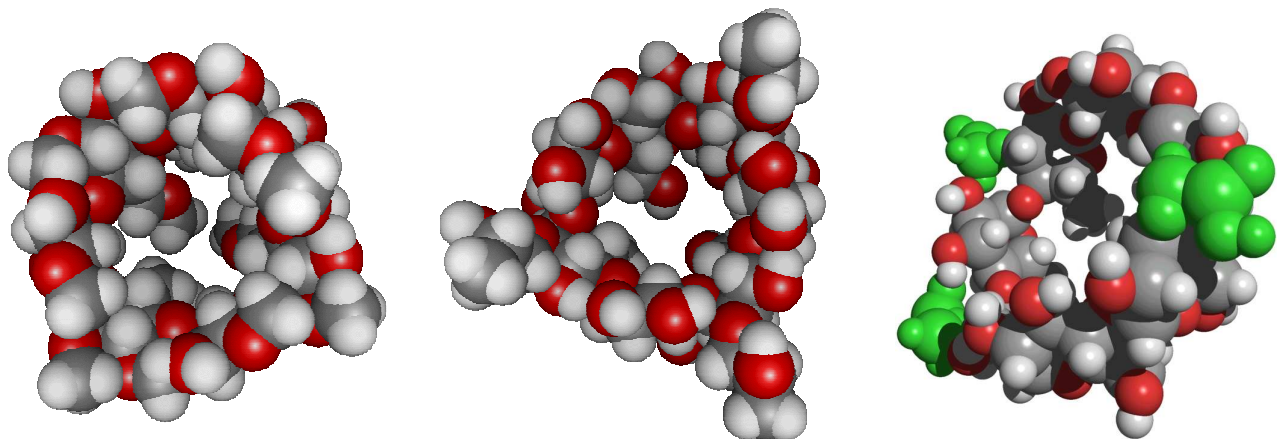


2. ábra A jód molekula β -ciklodextrinnel alkotott zárványkomplexének molekulamodellje (C szürke, O piros, H fehér, I lila)

A komplekképzés következtében a bezárt molekulát egy kívül hidrophil szénhidrátburok veszi körül, emiatt vizes oldékonysága megnő. Ez az a tulajdonság, ami a legtöbb felhasználási területen a ciklodextrinek alkalmazását indokolja.

A környezeti kockázat csökkentésére kifejlesztés alatt álló ciklodextrines kezeléssel kombinált eljárások is a zárványkomplex-képzés oldékonyságnövelő hatásán alapulnak. A szerves szennyezőanyagok jó része vízben rosszul oldódik, oktanol-víz megoszlási hányadosuk (K_{ow}) értéke nagy. Tudjuk, hogy a nagy K_{ow} értékű anyagok erősen adszorbeálódnak a talaj szerves anyagán, nagy biokoncentrációs faktorial jellemezhetők. A K_{ow} érték határozza meg, hogy mennyire jut át az adott szennyezőanyag a talajból a talajvízbe, és ezzel transzportját, szétterjedését is.

Az eddig vizsgált technológiai lehetőségeket elsősorban olyan ciklodextrinokkal próbálták ki, melyek maguk is jól oldódnak vízben. Ezek a random metilezett β -ciklodextrin (RAMEB), a hidroxipropil- β -ciklodextrin (HPBCD) és az ionos karboximetil- β -ciklodextrin (CMBCD), melyek 10-20%-os oldata is jól kezelhető. Maga a β CD rosszabbul oldódik, mindössze 1,8%-os vizes oldata állítható elő szobahőmérsékleten. Ezeknek a jól oldódó származékoknak a három dimenziós molekulamodelljét mutatja a 3. ábra. Az előbbi két származék ipari méretekben gyártott segédanyag pl. festékipari, háztartás-vegyipari felhasználásra (Wacker Chemie, München, Németország), a CMBCD kísérleti anyag, melyet kis mennyiségben a Sigma Aldrich-től, nagyobb mennyiségben a CycloLabtól lehet beszerezni.



3. ábra A vízben jól oldódó, talajtisztítási technológiákban már kipróbált CD származékok: RAMEB, HPBCD és CMBCD (a karboximetil-csoportokat zöld színnel jelöltük)

A GVOP-3.0-0257/2005 számú LOKKOCK pályázatban végzett kutatásaink egyértelműen bizonyították, hogy a ciklodextrines komplexképzés következtében megnő a bezárt szerves szennyezőanyag vizes oldékonysága, csökken a K_{ow} . Az oktanol és a vizes CD oldatok közötti megoszlási hányadost K_{oCD} -mek neveztük el. Ez az érték a CD minőségétől és koncentrációjától függ. A $\log K_{oCD}$ 10%-os RAMEB oldat alkalmazásával akár 40%-kal is kisebb lehet, mint a $\log K_{ow}$. Néhány tipikus szerves talajszennyező anyagra mért K_{ow} és K_{oCD} értéket sorolunk fel példaként az 1. táblázatban.

Amikor CD-t használunk a környezeti kockázat csökkentésére szolgáló technológiákban, gondolnunk kell arra, hogy általában többféle szennyezőanyag van jelen a remediálandó környezeti elemekben, melyek versenyezhetnek a CD gyűrűért. A versenyt a koncentrációviszonyok és a szennyezőanyagok minősége (affinitása a CD-hez) dönti el. A K_{oCD} érték azért is modellezi jobban a CD-szennyezőanyag viszonyát a talajban, és így a

CD várható hatását a remediációs technológiában, mint a vizes CD oldatokban mért oldékonyság értékek, mert a nagy feleslegben jelenlévő, a β CD-vel és származékaival jó komplexképző sajátságú oktanol jelentős versenytársként lefoglalja a CD gyűrűk egy részét csakúgy, mint a talaj szerves anyagának alkotói és a többi szennyezőanyaga.

1. táblázat Néhány tipikus szerves szennyező anyag $\log K_{ow}$ értéke vízben, és $\log K_{oCD}$ értéke 10%-os HPBCD és RAMEB oldatokban [2]

	LogK _{ow}	LogK _{oCD}	
	Vízben	10% HPBCD oldatban	10% RAMEB oldatban
p-klóranilin	1,82±0,00	1,22±0,00	1,13±0,01
metachlorphenprop (pH 2)	2,55±0,00	1,73±0,00	1,58±0,01
p-klórfehol	2,39±0,00	1,61±0,01	1,45±0,00
toluol	2,92±0,09	2,20±0,04	2,12±0,09
1,2-diklórbenzol	3,45±0,09	2,47±0,01	2,35±0,02
1-metil-naftalin	3,79±0,10	2,58±0,01	2,34±0,00
tetraklórbenzol	3,96±0,35	2,95±0,08	2,72±0,09
fenantrén	4,67±0,14	3,02±0,01	2,47±0,01
cipermetrin	4,65 ± 0,03	4,66±4,73	3,26±2,73

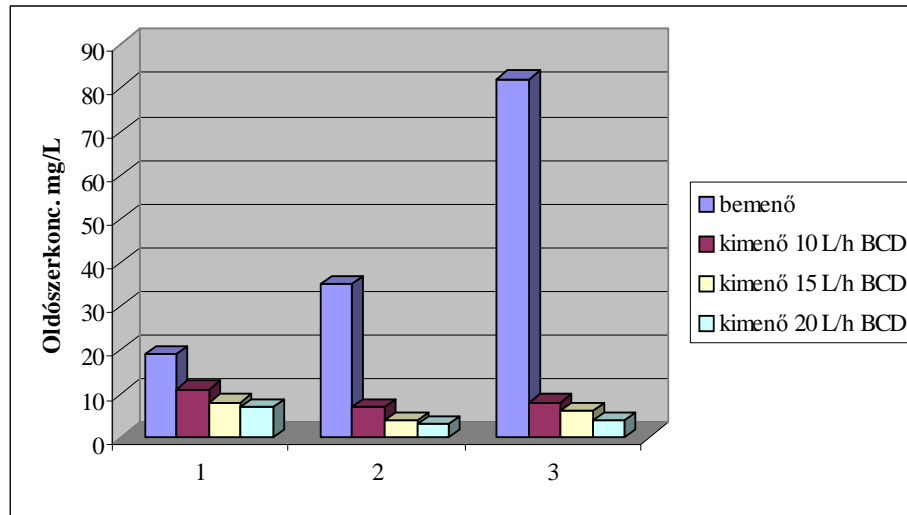
A ciklodextrines komplexképzés további hatásai, melyek befolyásolhatják alkalmazhatóságukat a környezeti kockázat csökkentésére szolgáló technológiákban [3]:

- Illékonyságcsökkentés (a légtisztításra szolgáló biofilterek hatékonyságát növeli ezáltal)
- Védelem fényhatással, kémiai és mikrobiológiai behatással szemben (a fotokatalitikus és kémiai kezelések, esetleg a biodegradáció hatásfoka is csökkenhet emiatt a stabilizáló hatás miatt)
- Hidrolitikus vagy más folyamatok katalízise, ha olyan térállásban rögzül a bezárt molekula, amely kedvező az adott reakció szempontjából (fizikai-kémiai kezelések, biodegradáció hatásfoka növekedhet emiatt)
- Toxicitáscsökkentés (a zárványkomplexebe csomagolt toxikus anyagok nem érintkeznek közvetlenül a mikrobákkal, a növényekkel vagy más organizmusokkal, így ezek életfeltételei javulnak a szennyezett környezeti elemekben, ez a biológiai eljárások hatásfokát növeli.)

2. Ciklodextrines kezeléssel kombinált technológiák

2.1. A légszennyezés csökkentése

A 70-es években kutatócsoportunk dolgozta ki Szejtli professzor vezetésével azt az eljárást, amely ciklodextrin oldatot tartalmazó csapdákat alkalmaz ipari véggázok oldószer-tartalmának megkötésére [4, 5]. A vizes oldatokból kidesztillálhatók és újra hasznosíthatók a megkötött oldószerek, az így regenerált CD oldat pedig visszavezethető az ellenáramú elnyeletőbe. Példaként 1,2-diklóretán-gőz megkötésének hatékonyságát mutatja a 4. ábra.

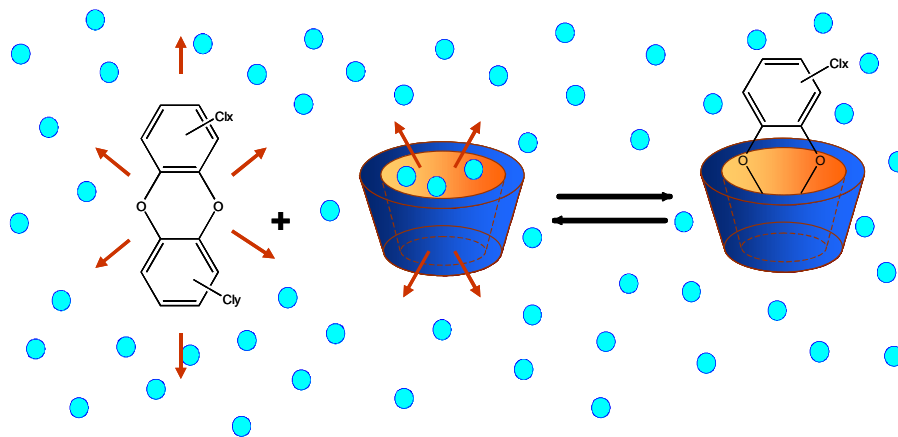


4. ábra 1,2-diklóretán-gőz megkötése ellenáramban 5%-os β -ciklodextrin oldattal különböző bemenő oldószergőz-koncentrációk és oldat-betáplálási sebességek esetén

Hasonló technológiát dolgoztak ki japán kutatók halogénezett szénhidrogének gőzeinek megkötésére vizes CD (glukozil- és maltozil β CD) vizes oldatát használva csapdaként [6,7]. Ipari füstgázokból, szemétegetők füstgázaiból szelektíven köti a vizes β CD oldat a metil-bromidot, ami az eddig alkalmazott aktív szenes technológiánál gazdaságosabb [8]. A levegőből vizes CD oldattal megkötött klórozott szénhidrogéneket katalitikus dehidroklórozással ártalmatlanítják. A CD kitűnő oldószere ezeknek az illékony oldószereknek, pl. széntetrakloridnak, emiatt sokkal hatékonyabb a technológia CD jelenlétében [9].

Míg első sorban az α CD alkalmas arra, hogy atomeróművi gáz-kibocsátásból jódot (rádioaktív jódot) kössön meg [10], addig japán kutatók kísérletei alapján a dioxinok megkötésére a γ CD ürege megfelelő méretű (5. ábra) [11].

A CD nemcsak vizes oldatként használható a toxikus gázok megkötésére, hanem a CD térhálósítása vagy immobilizálása révén kialakított polimer formájában is [10]. A jóddal telített α CD-polimer, például, a megkötött jódot hosszú ideig megtartja, még melegítés hatására sem deszorbeálódik számottevő mennyiségű jód a szorbensről, miközben hasonló körülmények között az aktív szénről elillan a megkötött jód.



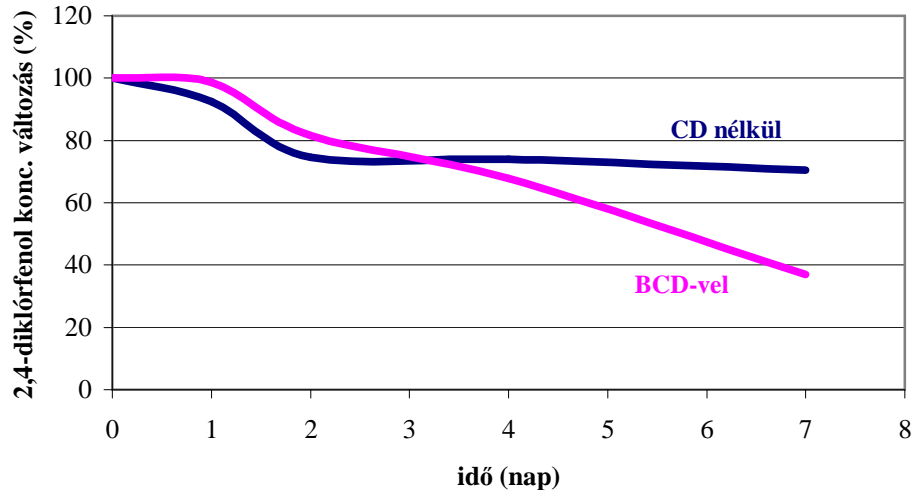
5. ábra A γ CD komplexképzése dioxinokkal [11]

Levegőtisztításra használt biofilterek hatásfoka javul, ha CD-t is tartalmaznak. Nagyobb hatékonysággal képes degradálni a toluolt a *P. putida* mikroorganizmus β CD jelenlétében egyrészt a komplexképzés következtében csökkent toxicitás miatt másrészt a megnövekedett felszívódás miatt [12]. Hasonlóképpen a p-toluolsav gátló hatása is kevésbé érvényesült. Ezt használja ki az új eljárás, melyben a biofilterek teljesítményének növelésére alkalmaznak CD-t [13]. Poliuretán-habból és polietilénből készült gyűrűkre rögzítették a térhálósított CD-t, majd ezt az anyagot adaptálódott mikrobákkal beoltották, időnként tápsó oldatot adtak hozzá. Egy éven át működött a biofilter, amely toluolt szűrt ki a levegőből. A CD jelenléte a biofilter robusztusságát javította.

2.2. Szennyvíztisztítás

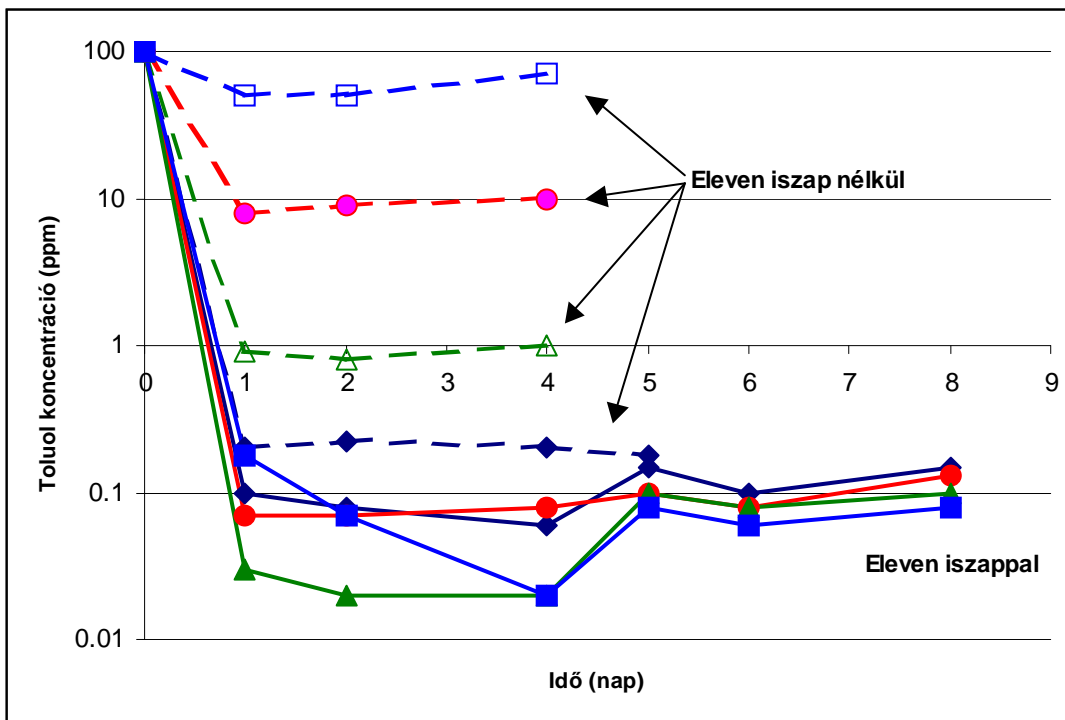
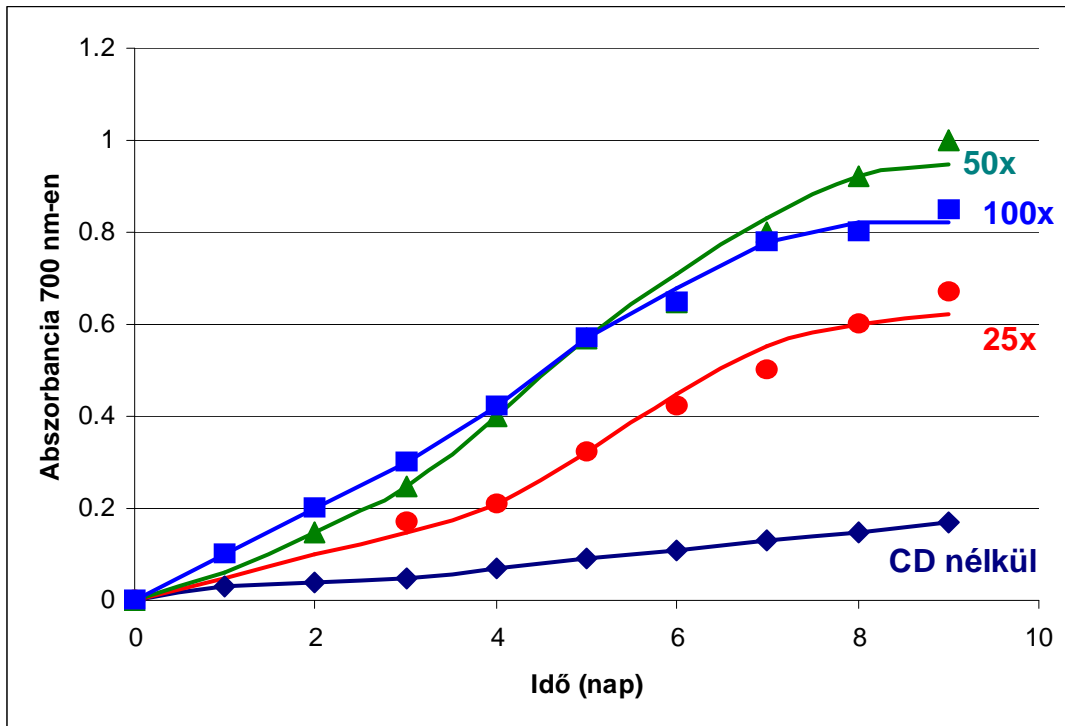
Nagyon sok közlemény és szabadalom foglalkozik különféle CD polimerek vagy hordozón rögzített (immobilizált) CD, mint szorbens előállításával, amelyek alkalmasak arra, hogy szennyvízből a legkülönbözőbb szerves szennyezőanyagokat: szénhidrogéneket, poliaromás vegyületeket (PAH), klórozott szénhidrogéneket, poliklórozott bifenileket (PCB), dioxinokat, növényvédőszerket, tenzideket, festékanyagokat, stb. megkössék. Ezek áttekintésére itt nem térünk ki.

Ipari és kommunális-ipari keverék szennyvizek tisztításának legolcsóbb és leghatékonyabb módszere a biológiai tisztítás, melynek során eleveniszapos rendszerű kevert baktérium kultúrát használnak a szennyvizek ártalmatlanítására. Ezek a baktériumok adaptálódnak a vízben oldott szennyezőanyagokhoz, képesek lebontani azokat, de csak bizonyos koncentrációig. Az adott komponensre jellemző toxikus koncentráció felett a mikroorganizmusok elpusztulnak, az eleveniszap aktivitása csökken, a biodegradáció lelassul vagy leáll. A ciklodextrines komplexképzés révén csökken a szabad szennyezőanyag-koncentráció, így védi a CD az eleven iszapot pl. a növényvédőszerket (klór-fenolok) és más toxikus szerves anyagok káros hatásától (6. ábra) [14].



6. ábra 2,4-diklórfenol koncentráció változása eleven iszappal kezelt szennyvízben CD nélkül és BCD adagolásával

Ipari szennyvizek biológiai tisztítása során RAMEB-et alkalmazva csökken az illékony szennyezőanyagok kipárolgása, és még a lebomlás hatásfoka is javul. RAMEB jelenlétében nő a szennyvizet modellező toluolos oldatban inkubált eleveniszap koncentrációja a mikrobák elszaporodása miatt (erre utal a 600 nm-en mért turbiditás érték növekedése a 7. ábrán). A toluol koncentrációja nő növekvő RAMEB koncentrációval abban az esetben, amikor nincs jelen eleven iszap, mert a komplexált toluol kevésbé párolog, de csökken eleven iszap jelenlétében a fokozott biodegradáció miatt [15].



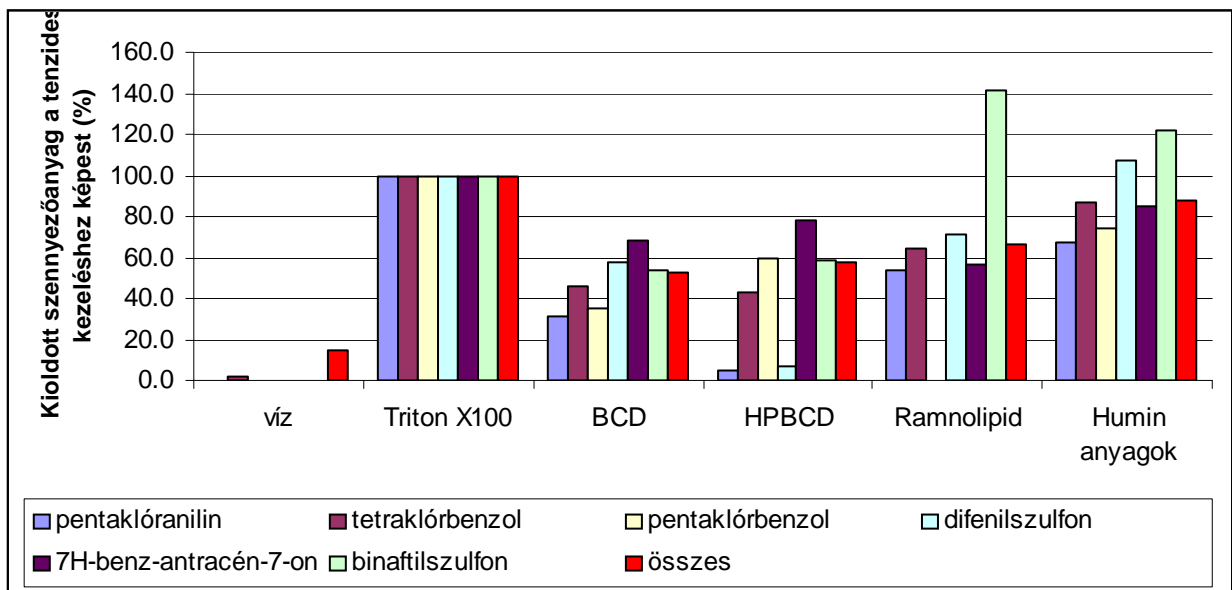
7. ábra A toluolhoz képest 0-100-szoros mólarányban alkalmazott RAMEB koncentráció hatása az eleveniszap mennyiségére (A) és a toluol koncentrációja eleven iszap hiányában és jelenlétében (B, a színek azonosak az A ábrával) [15]

2.3. Szennyezett talajok környezeti kockázatának csökkentésére irányuló technológiák

2.3.1. Ciklodextrines talajmosásra épülő eljárások

Szerves szennyezőanyaggal szennyezett talaj mosása ciklodextrinnel

Fava kutatócsoportja összehasonlító laboratóriumi kísérletben egy ipari területről származó régóta klórozott szénhidrogénnel szennyezett talaj mosására használt 1% tenzidet (Triton X100), ciklodextrint (BCD-t és HPBCD-t), biotenzidet (Ramnolipidet) és humin anyagot tartalmazó vizes oldatokat a talajt 15%-ban keverve a mosóoldatokhoz [16]. A szintetikus tenzid oldata volt a leghatékonyabb, ezt követi a kereskedelmi forgalomban kapható humin anyagok oldata, a biotenzid és csak ezután következnek a ciklodextrinek (8. ábra). A vízhez képest a szintetikus tenziddel 7,0-szeres, a humin anyagok oldatával 6,1-szeres, a biotenziddel 4,7-szeres, HPBCD-vel 4-szeres, BCD-vel 3,7-szeres mennyiségű szennyezőanyagot oldottak ki a talajból. A HPBCD viszonylag hidrofil származéka a BCD-nek, ezért ilyen kicsi a különbség.

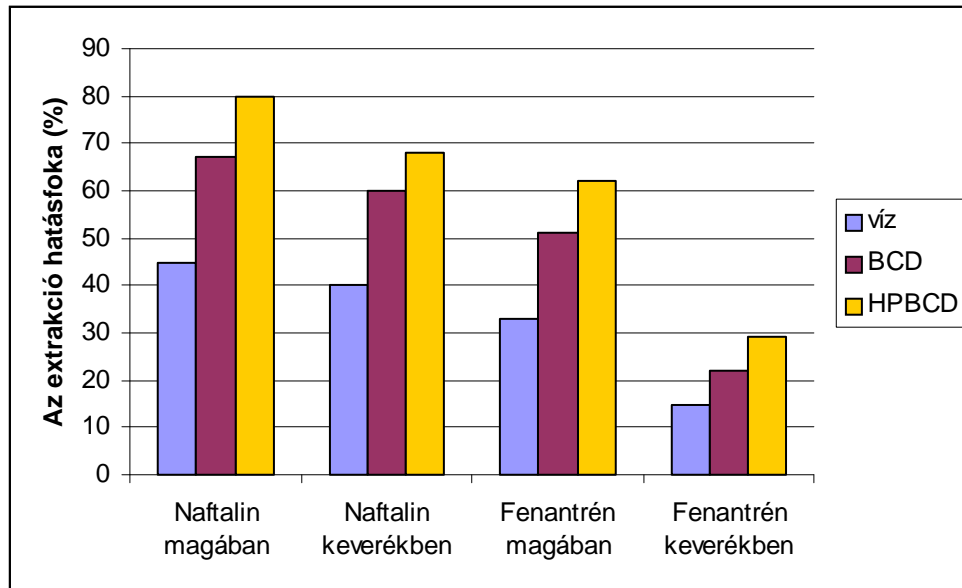


8. ábra Az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatok hatékonysága a tenzid (Triton X-100) oldatéhoz képest egyes kiválasztott komponensekre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területről származó talaj esetén (ref 16 adatai alapján)

Ko és munkatársai kimutatták, hogy csökken a modell szennyezőanyagként alkalmazott fenantrén talaj – víz megoszlási hányadosa (K_D) HPBCD alkalmazásával a koncentrációtól függő mértékben [17]. A CD abban különbözik a felületaktív anyagoktól, hogy ez utóbbiak először adszorbeálódnak a talaj felszínén, az még inkább hidrofób lesz emiatt, és így nő a megoszlási hányados, majd a tenzidkoncentráció növelésével kezd el csökkenni. A HPBCD nem adszorbeálódik számottevően a talajon, emiatt a K_D csökkenése már kis HPBCD koncentrációknál jelentős.

Keverék-szennyeződés esetén a komponensek vetélkednek a CD gyűrűért, ezért az adott komponensekre nézve kisebb az extrakció hatásfoka [18]. Például, naftalint és fenantrént külön-

külön vagy keverékben tartalmazó talajokat extrahálva a keverék esetében kisebb hatásfokkal oldódnak ki az egyes komponensek (9. ábra). A hatékonyság sorrendjét az egyes komponensekre nézve elsősorban az oldékonyság és nem a komplex asszociációs állandó határozza meg. A hatékonyság függ a talaj szerves anyagtartalmától: a nagyobb szerves anyagtartalom több poliaromás vegyületet és több CD-t is köt meg.



9. ábra A szennyező PAH komponensek extrakciója talajról (szerves anyagtartalom: 2%) vízzel, vizes BCD és HPBCD oldatokkal végzett talajmosás esetén önmagukban és keverékben

Szabad fázisú szerves szennyezőanyag eltávolítása

Boving és Brusseau homokos talaj (98% homok frakció, szerves C-tartalom 0,29%) alatti nem elegyedő szabad szerves fázis (NAPL non-aqueous phase liquid) és adszorbeálódott szennyezőanyag mosására használtak különféle adalékokat: szintetikus tenzidet (nátrium dodecil szulfátot, SDS), hidroxipropil- és metil- β -ciklodextrint (HPBCD és MeBCD) valamint huminsavakat 5 %-os koncentrációban, továbbá 50%-os etanolt [19]. A talajt oszlopokba töltve alulról felfelé áramoltatták a mosófolyadékot, és az elfolyó mosólében mérték a modell szennyezőanyagként használt triklóretilént. Azonos térfogatokat összehasonlítva a következő hatékonysági sorrend adódott:

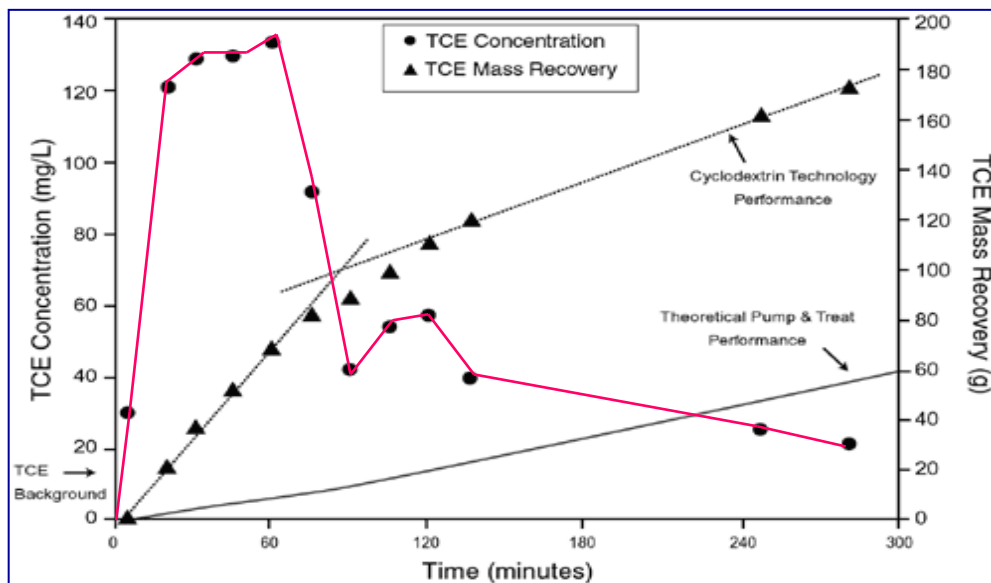
50% etanol > 5% SDS > 5% humin savak > 5% MeBCD > 5% HPBCD > víz.

A koszolvens és szintetikus tenzid toxikusak a talaj mikrobák számára, a CD alkalmazásának viszont nagy előnye, hogy kevésbé toxikus, sőt csökkenti a talajban levő toxikus szerves anyagok toxicitását [20]. Bár a MeBCD, mivel kevésbé poláris és felületaktív sokkal hatékonyabb a HPBCD-nél, de éppen felületaktív tulajdonsága miatt a szintetikus tenzidekhez hasonlóan részben emulgeálja is a szerves fázist, ami technológiai szempontból nem előnyös [21, 22]. Ezért választották a szabadföldi kísérlethez a HPBCD-t.

Több szabadföldi kísérletben is igazolták a “sugar flushing”, cukros elárasztásnak vagy “cyclodextrin enhanced flushing, CDEF”, ciklodextrinnel javított elárasztásnak nevezett technológiát, amelyben HPBCD vizes oldatával hozzák felszínre a talajvízen úszó vagy a talajvíz-réteg alatt elhelyezkedő szabad szerves fázist. A CD minden esetben jelentősen 100-25000-szeresre) növelte a szennyezőanyagok (szénhidrogének, klórozott szénhidrogének) oldékonyságát, és ezzel a talajmosás hatékonyságát. A kezelési idő lényegesen lerövidül emiatt. Egy veszélyes anyaglerakó helyen végzett szabadföldi kísérletben [23, 24] 10 napig 4,5 l/min sebességgel szivattyúzták a 10%-os HPBCD oldatot (összesen 65 m³-t) a 4 bevezető kútba, és a 3 extrakciós kútból kinyert talajvízben mérték az oldott szennyezőanyagok mennyiségét. A kísérlet bizonyította a technológia hatásosságát a csak vizes talajmosással szemben.

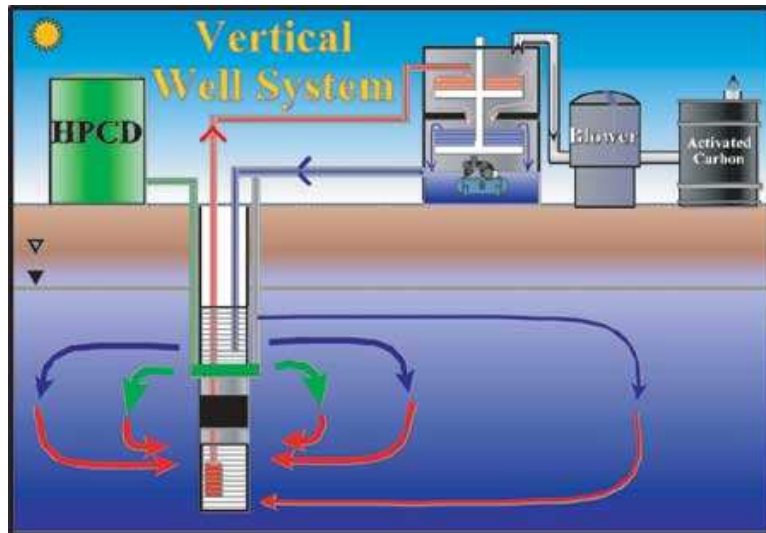
Egy másik kísérletben egy amerikai légibázis területén (Dover Air Force base, Delaware) [25] a tetraklóretilén (PCE) koncentráció 20-szoros volt a kiszivattyúzott HPBCD oldatban a vizes mosóoldathoz képest. Hét pórusterfogatnyi HPBCD oldattal 33 l PCE-t nyertek ki a talajból, míg ugyanennyi vízzel csak 2,7 l-t.

A további kísérletek is katonai területeken folytak (Naval Amphibious Base Little Creek, Virginia és Air Force Plant –44, Tucson, Arizona) [26]. A HPBCD oldatos mosással 30 l szabad fázisnak megfelelő mennyiségű szennyezőanyagot (főleg triklóretilént, TCE) távolítottak el. Az oldott TCE-t sztrippeléssel üzték ki a mosófolyadékból, melyet aztán visszavezettek a talajba. Az egyik kísérlet eredményeit mutatja a 10. ábra.

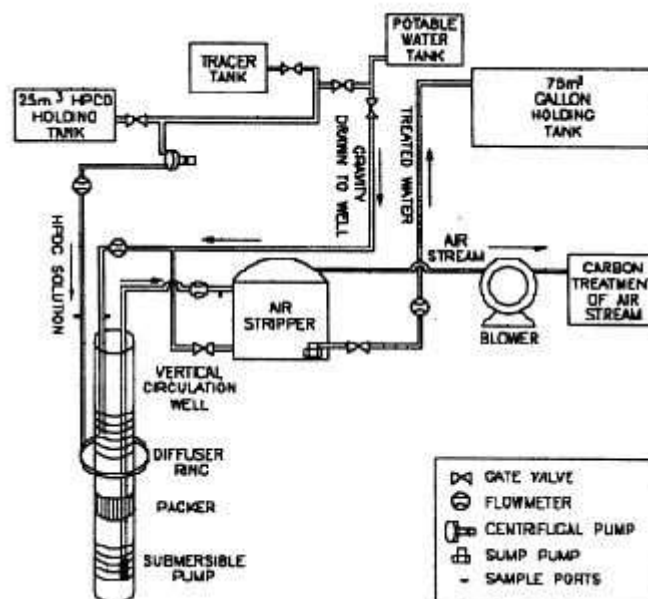


10. ábra A függőleges cirkulációs kút (vertical circulation well) alkalmazásával (push pull technológiával) végzett kísérlet eredménye: TCE koncentráció a kiszivattyúzott mosófolyadékban (mg/l) (●), a kinyert TCE mennyisége (g) (▲). A folytonos fekete vonal a hagyományos talajmosási technológiára számított teljesítménynek felel meg. Összesen 5 kg triklóretilént távolítottak el 2 hónap alatt 20%-os HPBCD oldattal [27]

Összehasonlítva azt a technológiát, amikor külön bevezető és extrakciós kutakat alkalmazunk, tehát a mosófolyadék lassan keresztül áramlik a megtisztítandó területen (line drive) azzal a technológiával, melyben a bevezető és extrakciós kút azonos (push pull), azaz a mosófolyadék bevezetése után ugyanaból a kútból szivattyúzzák vissza (11. - 13. ábra), a CD-s mosás esetén az utóbbi volt a hatékonyabb egy katonai területen folytatott kísérletben [28]. A CD visszanyerés is jobb volt ebben az esetben.



11. ábra A kombinált bevezető és szívó kút alkalmazó függőleges talajvíz áramlásra épülő HPBCD-vel segített talajmosási technológia sémája. A kiszivattyúzott talajvízből sztrippeléssel távolítják el az oldott szénhidrogéneket, melyeket aktív szénen kötnek meg [29].



12. ábra A kombinált bevezető és szívó kút alkalmazó függőleges talajvíz áramlásra épülő HPBCD-vel segített talajmosási technológiát bemutató részletes folyamatábra [26]
A CDEF technológia beruházási költsége 150%-kal több, mint az egyszerű vizes talajmosásé ("pump and treat"), de csak 33%-a a tenziddel javított remediációs technológiának

(“surfactant enhanced aquifer remediation, SEAR”) [29]. A működtetés és fenntartás költségei viszont valamivel kisebbek, mint a vizes mosásé (85%). Figyelembe véve a CDEF és SEAR technológiával elérhető időnyereséget, a három technológia költségei összemérhetők, a CDEF technológia további előnye, hogy a CD környezetbarát, maga is lebomlik a talajban, lebomlása során táplálja a mikrobákat és ezzel a mikrobiális lebontás számára is kedvező feltételeket teremt.

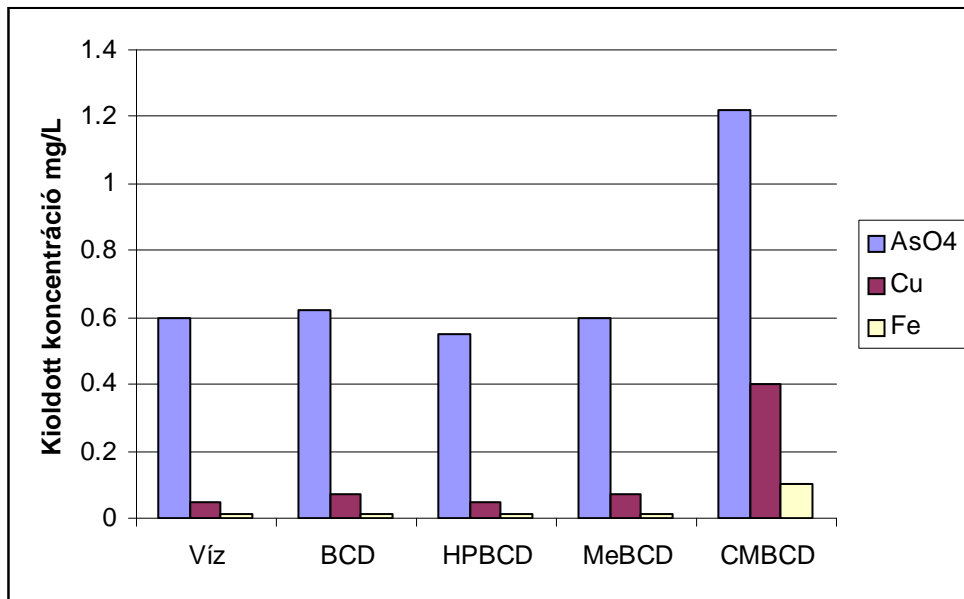


13. ábra HPBCD-vel segített talajmosás. Demonstrációs kísérlet [30]

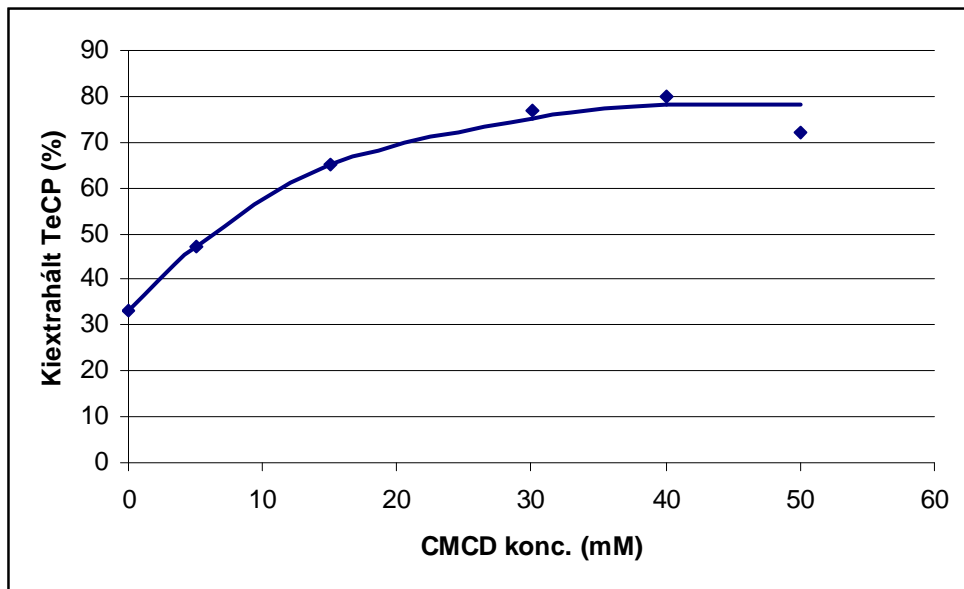
Szerves és szervesetlen szennyeződés együttes kezelése ciklodextrin-oldatos talajmosással

A szennyeződések gyakran nem tisztán szerves vagy szervesetlen szennyezőanyagokból állnak. Gyakran fordul elő szénhidrogén vagy klórozott szénhidrogén szennyeződés nehézfémekkel együtt. Például a fatelepeken pentaklórfenollal, tetraklórfenollal, rézzel, krómmal és arzénnal egyaránt szennyezett a talaj.

A ciklodextrinek közül csak a negatív töltésű karboximetil-BCD (CMBCD) képes a toxikus fémeket és az arzént is kivonni a talajból (14. ábra) [31]. A vízhez és a nem ionos CD származékok vizes oldataikhoz képest az arzén kivonás megduplázódik, a vas és réz kivonása pedig megtízszereződik CMBCD oldat alkalmazásával. Ugyanakkor ez az ionos származék is képez oldható komplexet a tetraklórfenollal, képes azt kivonni a talajból (15. ábra), így elképzelhető, hogy a vegyes szennyeződésű talajokból egyidejűleg képes kioldani mind a szerves mind a szervesetlen szennyezőanyagokat, ezt azonban nem próbálták ki (nem közölték). A megkötés sémáját mutatja a 16. ábra.



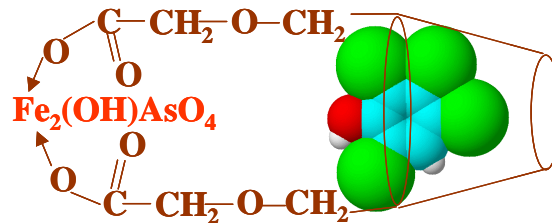
14. ábra Arzén, vas és réz kioldása régóta szennyezett bányászati eredetű talajból különféle ciklodextrinekkal



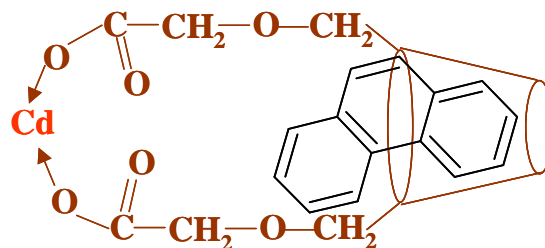
15. ábra Tetraklórfenol extrakciója mesterségesen szennyezett mezőgazdasági talajból (szerves anyagtartalom: 6,5%) a karboximetil BCD koncentráció függvényében

Brusseau és Wang írták le kadmiummal és fenantrénnel mesterségesen szennyezett talajok esetében mindkét típusú modell szennyezőanyag együttes eltávolítását karboximetil- β CD 1%-os vizes oldatával (17. ábra) [32]. A kétféle szennyezőanyag együttes jelenléte csak kis mértékben (< 5%) rontotta a szennyezőanyagok lemosásának hatásfokát ahhoz képest, amikor külön-külön voltak jelen a talajokban. Ez a CD származék sóit képez a toxikus fémek ionjaival miközben zárványkomplex keletkezik a szerves szennyezőanyaggal. Sem a

talajoldatban jelenlevő nagy ion-koncentráció, sem a pH nem befolyásolja jelentős mértékben a CMBCD-nek ezt a kettős funkcióját [33]



16. ábra A tetraklórfenol, a vas és az arsenát együttes megkötése karboximetil- β -ciklodextrinnel



17. ábra A kadmium és fenantrén együttes megkötése karboximetil- β -ciklodextrinnel

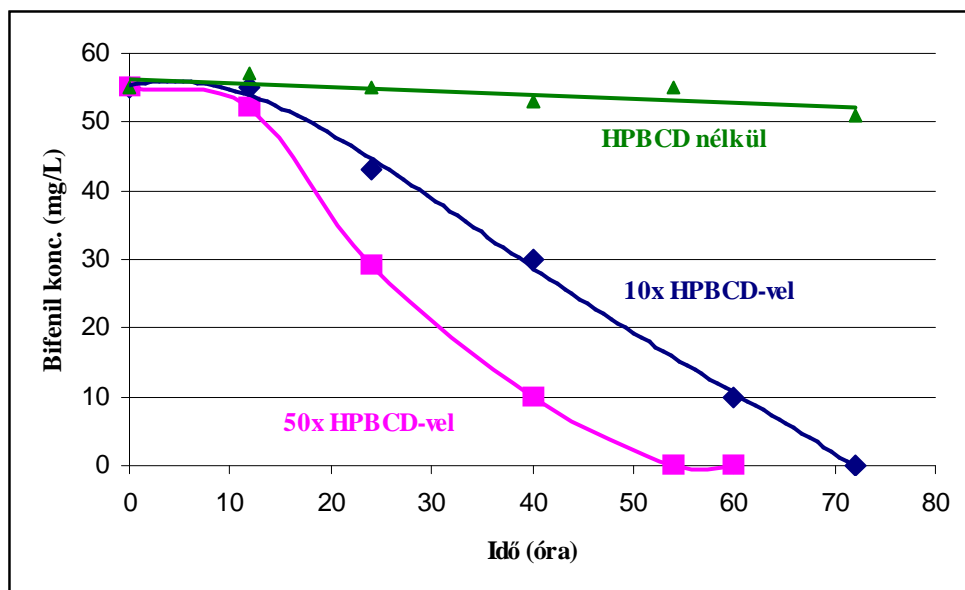
Ólom szennyeződés kimosásában hatékonynak bizonyult a karboximetil BCD, különösen ha az ólom nem oxid, hanem karbonát formájában volt a talajban [34]. Higanyt távolítottak el homokos talajból karboximetil BCD vizes oldatával [35]. A mosás hatékonysága javult, ha a 2 mM-os CMBCD oldat 50mM kalcium-kloridot is tartalmazott.

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

A talajmosás során kinyert CD-tartalmú szennyvíz kezelésére számos lehetőséget adódik. Ezek többségét még csak laboratóriumi kísérletekben próbálták ki, szabadföldi demonstrációs kísérletben a klórozott szénhidrogénekkal (főleg tetraklóretilénnel) szennyezett két-fázisú talaj mosása során keletkezett HPBCD-tartalmú szennyvizet sztrippeléssel kezelték. Ennek hatékonyságát nem befolyásolta a HPBCD jelenléte (11% HPBCD a kiszívott mosóoldatban amikor 20%-os oldatot vezettek be a szennyezett talajrétegbe [28]). Vannak olyan technológiai lehetőségek, ahol a CD jelenléte a kezelendő szennyvízben kedvező, pl. a biológiai átalakulások intenzívebbé válnak a hozzáférhetőség javulása és a toxicitás csökkenése miatt. Katalitikus hatású lehet, ha egyszerre komplexálja a kémiai reagenst és az átalakítandó szennyezőanyagot. Egyes fizikai-kémiai kezelések hatásfokát viszont stabilizáló hatása miatt ronthatja a CD. Általában a szolubilizáló hatás miatt megnövekedett koncentrációk kompenzálják ezekben az esetekben is a stabilizáló hatás miatt lecsökkent átalakulást, és a két folyamat eredőjeként mégiscsak a CD-es technológia az előnyösebb. Az alábbiakban ezeket a technológiai lehetőségeket tekintjük át.

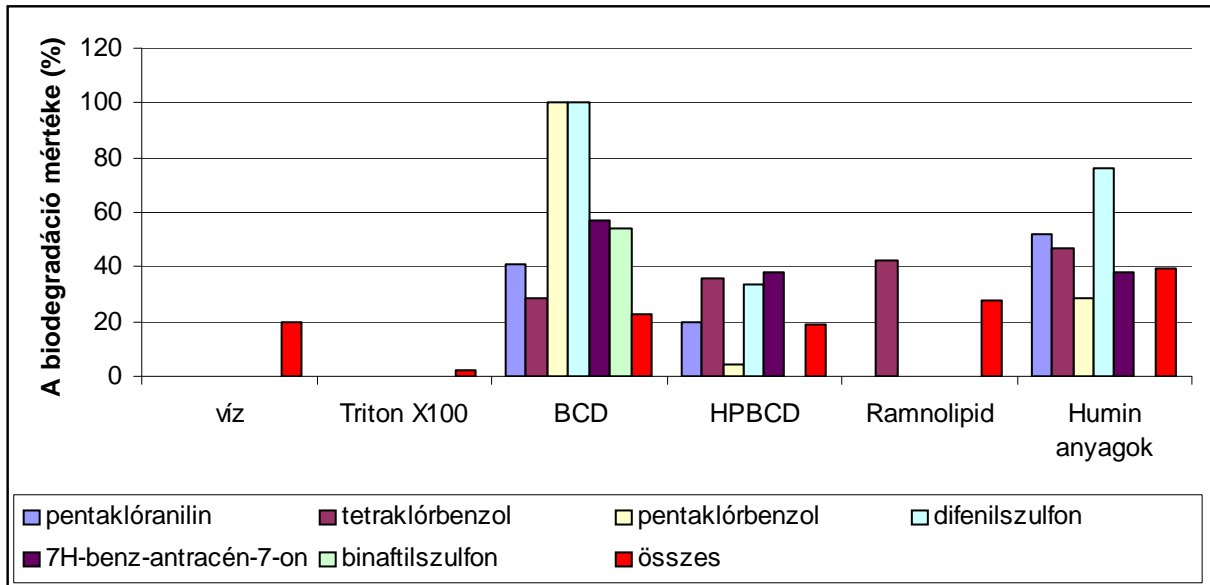
A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz biológiai kezelése

Japán kutatók dolgoztak ki olyan ciklodextrines kezeléssel kombinált 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 [36]. A HPBCD nemcsak a kivonás hatékonyságát növeli 3-szorosára a CD nélküli kivonathoz képest, hanem a biológiai lebontást is felgyorsítja (18. ábra) [37].



18. ábra A talajból kimosott bifetil biodegradációja eleven iszappal aerob körülmények között vizes talajmosás és HPBCD oldatos (HPBCD/bifetil molarány 10-szeres és 50-szeres) talajmosást követően.

Ipari területről származó klórozott szénhidrogénekkal régóta szennyezett talaj mosása során keletkezett 1% tenzidet (Triton X100), ciklodextrint (BCD-t és HPBCD-t), biotenzidet (Ramnolipidet) és humin anyagot tartalmazó vizes oldatokat biológiai kezelésnek vetették alá [16]. N és P adagolásával beállították a 100:5:1 C:N:P arányt, majd 20 °C-on inkubálták az oldatokat 63 napig. A 19. ábra mutatja a 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. Az összes szennyező anyagra vonatkozóan a humin anyagok segítik elő leginkább a biodegradációt (oldatukban a vízhez képest kb. 2-szeres a lebomlás). A BCD katalizálja egyes komponensek biológiai lebomlását, pl. a pentaklórbenzol és dimetilszulfon 100%-ban lebomlik BCD oldatban. Teljes lebomlást a többi adalék esetén nem észleltek. A hidrofíl HPBCD jelenlétében ugyanezen komponensek sokkal kisebb mértékben bomlottak.



19. ábra Az adalékokat 1%-ban tartalmazó mosóoldatok hatása a biodegradációra egyes kiválasztott komponensekre és az összes gázkromatográfiával mérhető szennyezőanyagra nézve régóta szennyezett ipari területől származó talaj esetén (ref [16] adatai alapján)

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz aktív szén adszorpciója

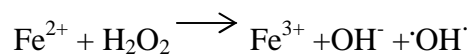
Gyakran alkalmazott eljárás. Hátránya, hogy nem szelektív, megköti a CD-t is. Azután az aktív szenet is ártalmatlanítani kell (regenerálni, vagy elégetni).

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz tisztítása sztrippeléssel

A módszer előnye, hogy a sztrippelés sem a kinyert szennyezőanyagot, sem a CD-t nem ronsolja, mindkettő újra hasznosítható. Az amerikai talajmosási kísérletek során ezt az eljárást alkalmazták, a HPBCD oldatot visszaforgatták, és ezáltal vált gazdaságossá az eljárás [30].

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz elektrokémiai kezelése Fenton oxidációval

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:

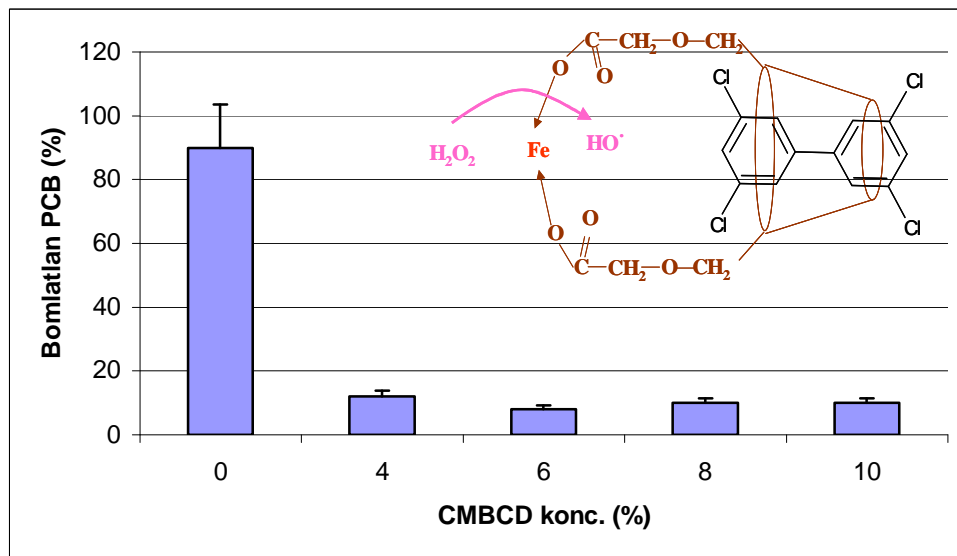


A keletkező hidroxil-gyökök a PCP-t kis molekulájú savakká, elsősorban oxálsavvá alakítják, a gyors deklórozási folyamatban szervesetlen Cl⁻ keletkezik.

A kimosás határfoka 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 [38]. A reakció valószínűleg CD/szerves szennyezőanyag/Fe terner komplexképzéssel valósul meg.

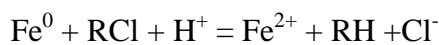
Hasonló mechanizmust sikerült igazolni PAH és PCB vegyületek degradációja esetén CMBCD jelenlétében (20. ábra) [39, 40]. CD nélkül a humin savak gátolják a reakciót, CD jelenlétében ez a gátló hatás nem jut érvényre.



20. ábra A PCB bomlás mértéke a karboximetil-BCD-koncentráció függvényében egyszeri vas és hidrogén-peroxid adagolás után és a katalízis feltételezett mechanizmusa [39]

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz kezelése redukzív degradációval

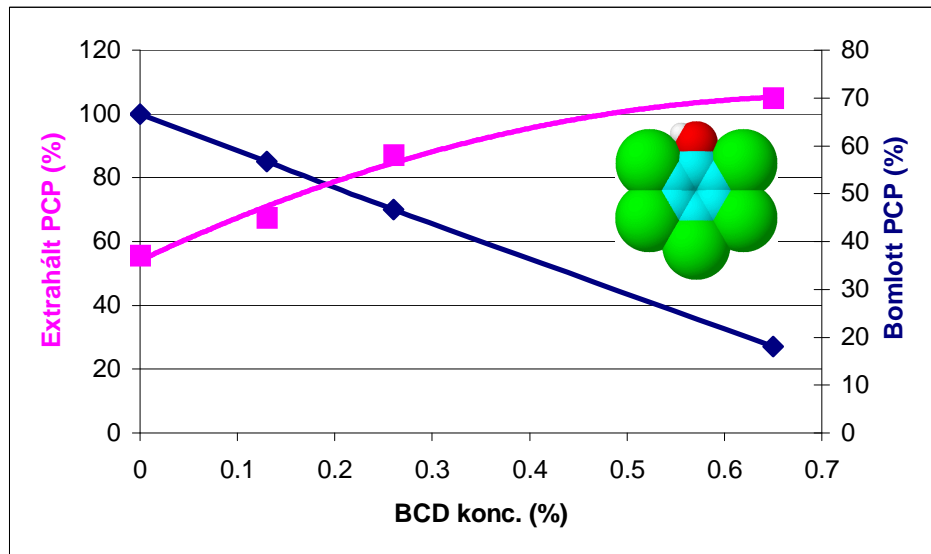
Elemi vasat használ az az eljárás, amely a klórozott szénhidrogéneket elemi vassal kezelve redukzív degradációnak veti alá a következő reakcióegyenlet szerint:



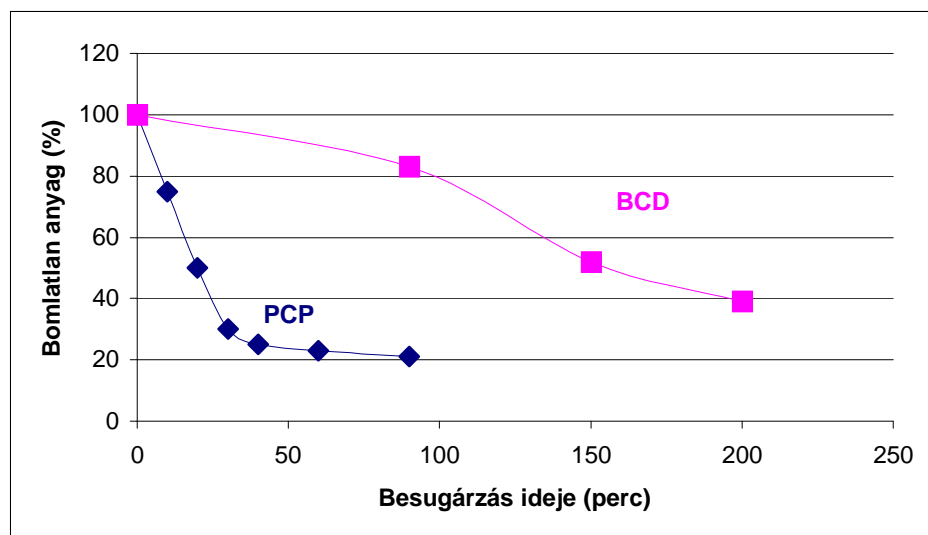
Az egyébként rosszul oldódó klórozott szénhidrogének oldékonyságát ciklodextrinnel növelve az eljárás lényegesen hatékonyabbá válik annak ellenére, hogy a komplexálás bizonyos mértékig lassítja a folyamatot [41]. Vizes HPBCD oldattal a talajból nagyobb mennyiségű tetraklóretilén oldható ki, így az eljárással több szennyezőanyag deklórozása ment végbe, mint ha HPBCD alkalmazása nélkül kezelték a talajvizet.

A talajmosás során kinyert ciklodextrines talajvíz, fotokatalitikus bontása

Egyelőre csak laboratóriumi eredményeket közöltek spanyol kutatók a pentaklórfenol (PCP) extrakciót követő fotokatalitikus bontásáról [42]. A CD segíti a PCP kioldását a talajból, viszont stabilizáló hatása révén gátolja fotokatalitikus bomlását (21. ábra). A körülmények helyes megválasztásával pl. a besugárzási idő növelésével a folyamatok úgy irányíthatók, hogy a PCP eltávolítás mérlege pozitív legyen, bár akkor a BCD bomlása is jelentőssé válik (22. ábra).



21. ábra A pentaklórfenol extrakciója talajból a kiindulási PCP-tartalom %-ban és az extraktum fotobomlása a CD koncentráció függvényében a CD nélküli kontrollhoz képest [42]

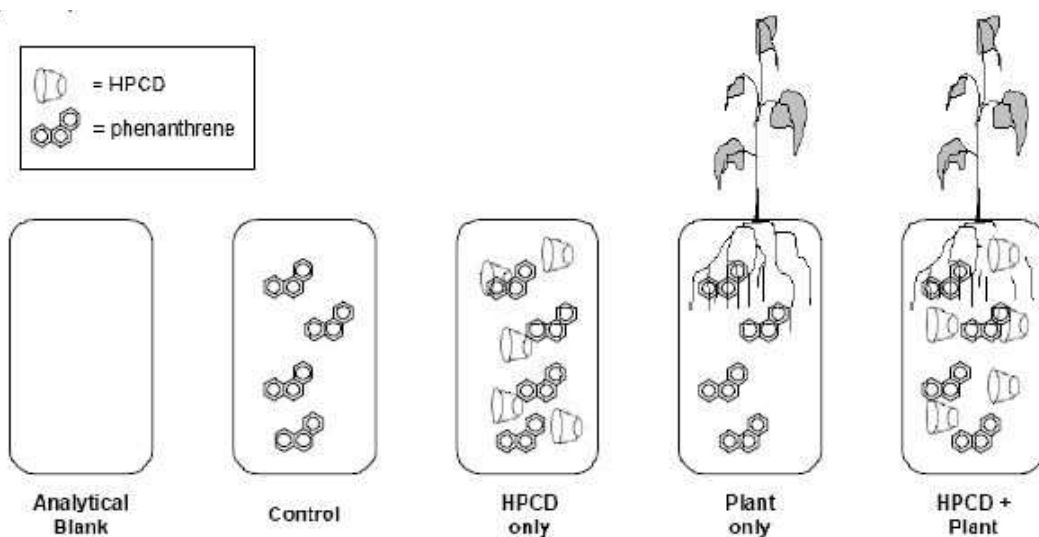


22. ábra A BCD és a PCP bomlása önmagában vizes oldatban a besugárzási idő függvényében [42]

2.3.3. Fitoremediáció

A fitoremediáció során növényeket alkalmazunk a szennyezett talaj környezeti kockázatának csökkentésére. Fitoextrakció esetén olyan növényeket választunk, melyek képesek gyökerekkel felszívni, majd hajtásaikban, magjukban felhalmozni a szennyezőanyagokat (toxikus fémeket, PAH-vegyületeket, PCB-t). Az ily módon szennyezetté váló növényi részeket eltávolítják a talajról. Azt, hogy a növény mennyit akumulál az adott szennyezőanyagból genetikai sajátosságain kívül a koncentrációk, elsősorban a mobilis, növény által felvehető formában jelenlevő szennyezőanyag-koncentrációk határozzák meg. Szerves szennyező anyagok esetén a CD-es komplexképzés javíthatja a hozzáférhetőséget a növények számára.

A kísérleti körülmények helytelen megválasztása lehetett az oka annak, hogy fenantrénnel mesterségesen szennyezett talajjal végzett laboratóriumi kísérletben nem észleltek jellemző különbséget a kontroll, a csak ciklodextrinnel kezelt, csak növény (napraforgó) beültetésével kezelt, és a ciklodextrinnel és növény beültetésével egyaránt kezelt talajok fenantrén-tartalmában (23. ábra) [43].



23. ábra Kísérleti terv a ciklodextrinnel segített fitoextrakció vizsgálatára [43]

Mesterségesen szennyezett talajjal végzett *ex situ* fitoremediációs kísérlet szója növényekkel igazolta, hogy BCD és/vagy mikhorrizák jelenléte elősegíti PAH vegyületek felvételét és transzlokációját a növényekbe [44], hiszen a learatott szójababban megnőtt a PAH-koncentráció. A dízelolajjal szennyezett talajhoz adott mikrobaközösség nem javítja a PAH-vegyületek degradációját a talajban, talán az adott talajban idegen mikrobák adaptációja miatt van egy késleltetés. BCD-adagolás hatására viszont felgyorsul a PAH vegyületek fogyása mutatva, hogy a biológiai hozzáférhetőség a limitáló tényező. Ez a technológia tehát a mikrobiológiai degradáció és fitoextrakció kombinációja, melyben mindkét folyamat hatékonyságát növeljük BCD adagolással. A BCD adagolás egy további előnyére is fény derült, gátolja a PAH-vegyületek szétterjedését a talajban. A BCD nélküli talajban az esőzés

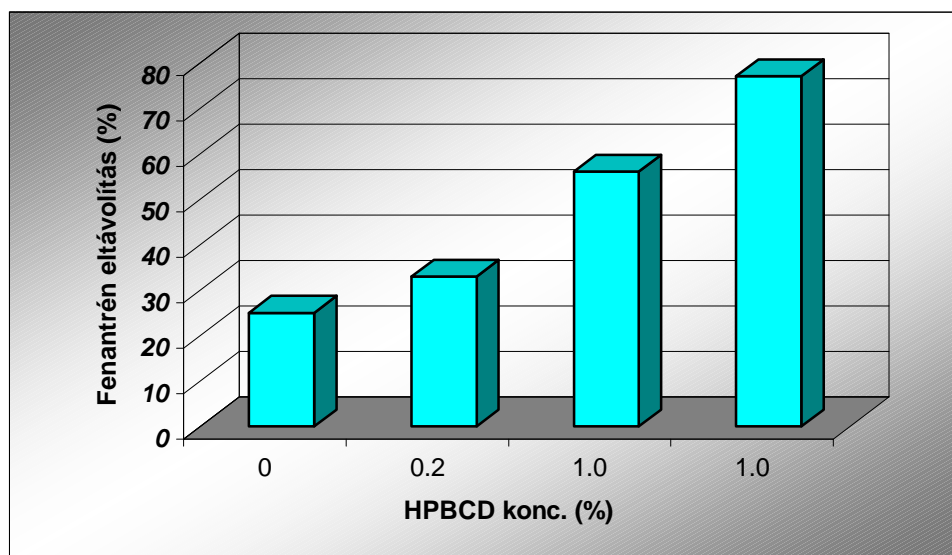
hatására az alsó rétegekbe vándorolt a PAH-vegyületek egy része. Ez a szétterjedés BCD-vel kezelt talajban jelentősen kisebb mértékű volt.

2.3.4. Elektrokinetikus remediáció


Az elektrokinetikus remediáció viszonylag új *in situ* technológia, amellyel oldódó fémek és szerves anyagok távolíthatók el a talajból (24. ábra). A szerves szennyezőanyagok esetén a pH kontrollálásával és kelátképzők alkalmazásával biztosítják a szükséges oldékonyságát, egyébként a fémek hidroxid-csapadékok formájában kiválhatnak, a rosszul oldódó szerves szennyezőanyagok esetén pedig a ciklodextrines komplexképzés segíthet oldatba vinni a rosszul oldódó anyagokat. A CD előnye a tenzidekhez képest, hogy kevésbé adszorbeálódik a talajon. Fenantrénnel mesterségesen szennyezett talajon laboratóriumi kísérletben igazolódott a HPBCD kedvező hatása, ahogy ezt a 25. ábra mutatja [45].

24. ábra A laboratóriumi elektrokinetikus talajremediáló berendezés fényképe és működési elve

Laboratóriumi kísérletben Ni és fenantrén egyidejű kivonására elektrokinetikus módszert alkalmaztak [46]. A Ni eltávolítását nem befolyásolta a jelenlevő HPBCD, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formájában kivált a katód környezetében. Fenantrén esetében 1% HPBCD még hatástalan volt, de 10% HPBCD jelentősen növelte a mozgékony fenantrén-koncentrációt és ezzel a fenantrén eltávolítás hatékonyságát.



25. ábra A fenantrén eltávolítás hatásfoka HPBCD nélkül és HPBCD-vel. Az utolsó oszlop a pH-beállítás kedvező hatását mutatja, ami az elektroosmotikus folyást befolyásolja (nagyobb térfogat képes áthaladni a talajon)

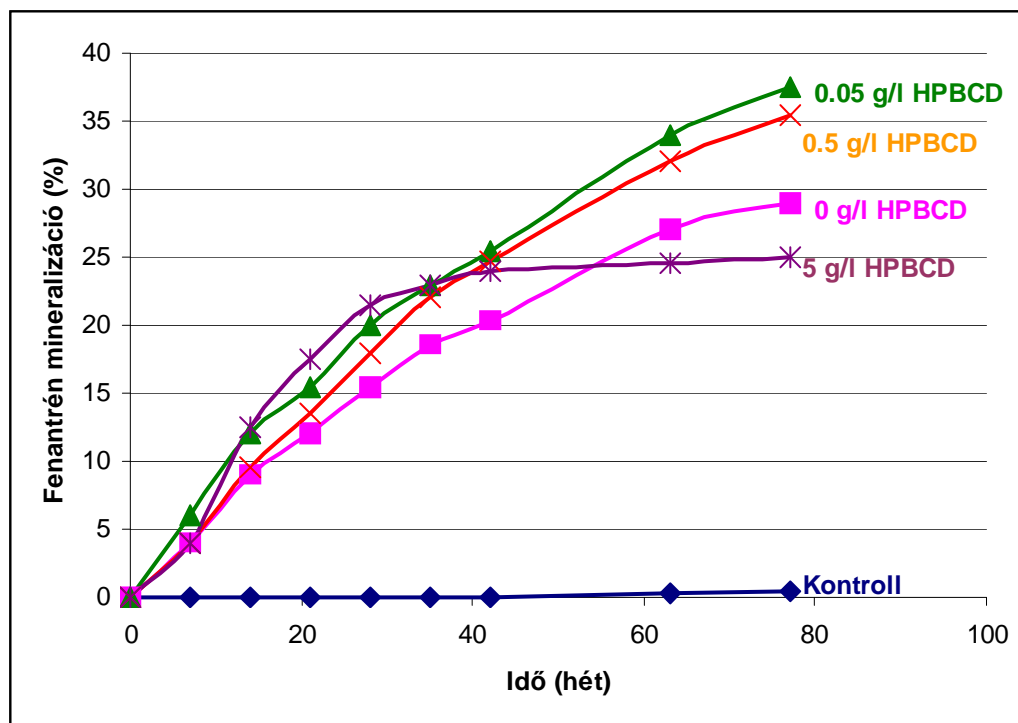
	<p align="center"> CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT CSÖKKENTÉSÉRE MOKKA NKFP-3/020/2005 </p>	Report No: CYL III.2a
		Compiled by: E. Fenyvesi
		File: CD technol.doc
		Date: 11 March 2009
		Page : 24 of 40

2.3.5. Ciklodextrinnel gyorsított biodegradáció

A BCD is segíti a biodegradációt annak ellenére, hogy a keletkező komplexek kis oldékonyságúak, a ciklodextrin-koncentráció növelésével csapadék formájában kiválnak. Szénhidrogénnel szennyezett talajból extrahált sejt kultúrával modell alifás és aromás szénhidrogének esetén a degradáció sebessége nagyobb volt BCD jelenlétében, mint anélkül [47], és nőtt a BCD-koncentráció növelésével [48]. A BCD kedvezően hatott a biomassza növekedésére egyrészt, mert javítja a szénhidrogének, különösen az aromások (naftalin, antracén) biológiai hozzáférhetőségét, másrészt mert maga is gyorsan degradálódik, így szénforrás a mikrobák számára. A BCD gyors lebomlására utal az, hogy a gyorsító hatást a degradáció kezdeti szakaszában figyelték meg. Bebizonyosodott, hogy BCD jelenlétében gyorsabb a biodegradáció talajokban is [49]. Ez a hatás homokos talaj > löszös talaj > agyagos talaj sorrendben egyre kevésbé jut érvényre. Ugyanakkor a BCD adagolása nem fenyeget azzal, hogy a talajvízbe jut a szennyeződés, a talajon adszorbeálódott szénhidrogén-mennyisége alig csökkent, ha 1% BCD-tartalmú vizes oldattal mosták a talajt.


Egy autópálya melletti szénhidrogénnel szennyezett területen (TPH 310-660) végzett *in situ* biodegradációs kísérletben is igazolódott a BCD-t alkalmazó technológia hatásossága [50]. Négyzetméterenként 1 g BCD-t adagoltak, N- és P-műtrágyával valamint a területéről származó adaptálódott mikroflóra felszaporított tenyészetével együtt, miután a talajt 40 cm mélyen felszántották, majd magára hagyták. Három hónap után a szénhidrogén gyakorlatilag elbomlott (TPH < 5 – 23).

Fenantrén aerób biodegradációját segítette HPBCD jelenléte sejt kultúrában, ami 2 nagyságrenddel növelte ennek a szennyezőanyag az oldékonyságát és ezzel javította biológiai hozzáférhetőségét [51]. Anaerób körülmények között Fe(III) elektronakceptor alkalmazásával HPBCD koncentrációtól függően a fenantrén biodegradációjának serkentését és gátlását is megfigyelték (26. ábra)[52]. Míg 0,05-0,5 g/l koncentrációban 20-25%-os hatékonyságnövekedést tapasztaltak, a nagyobb koncentráció egy idő után gátolta a további mineralizációt. A nagy CD felesleg eltolja a komplex asszociáció-disszociáció egyensúlyát a komplexképződés irányába, emiatt a fenantrén egy része már nem hozzáférhető a baktériumok számára.



26. ábra A HPBCD-koncentráció hatása $[C^{14}]$ fenantrén mineralizációjára abiotikus mikrokozmoszban.

Négyféle CD-származékot hasonlítottak össze laboratóriumi kísérletben fluorene biodegradációjának elősegítésére kétféle gombatörzset alkalmazva [53]. A fluorén fogyasztásának mértékét mutatja a 2.táblázat. A BCD gátolta, míg a származékok, különösen a maltozil BCD serkentette a fluorén lebontását. Az a metil BCD, amit ebben a kísérletben alkalmaztak molekulánként 3-4 metil-csoportot tartalmaz, míg a mi kísérleteinkben alkalmazott véletlenszerűen metilezett BCD (RAMEB) molekulánként 13-at.

	CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT CSÖKKENTÉSÉRE MOKKA NKFP-3/020/2005	Report No: CYL III.2a
		Compiled by: E. Fenyvesi
		File: CD technol.doc
		Date: 11 March 2009
		Page : 26 of 40

2. táblázat Fluorén biodegradációja gombatörzseket tartalmazó sejt kultúrában különféle CD származékok jelenlétében

	A fluorén koncentráció csökkenése a kiindulási koncentráció (0,005 g/l) százalékában	
	<i>Penicillium Italicum</i>	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
CD nélkül	28 ± 3	41 ± 5
BCD	11 ± 1	19 ± 1
HPBCD	46 ± 1	50 ± 3
Maltozil BCD	47 ± 1	57 ± 7
Részlegesen metilezett BCD (Roquette)	46 ± 1	39 ± 8
Szulfobutiléter BCD	41 ± 1	44 ± 9

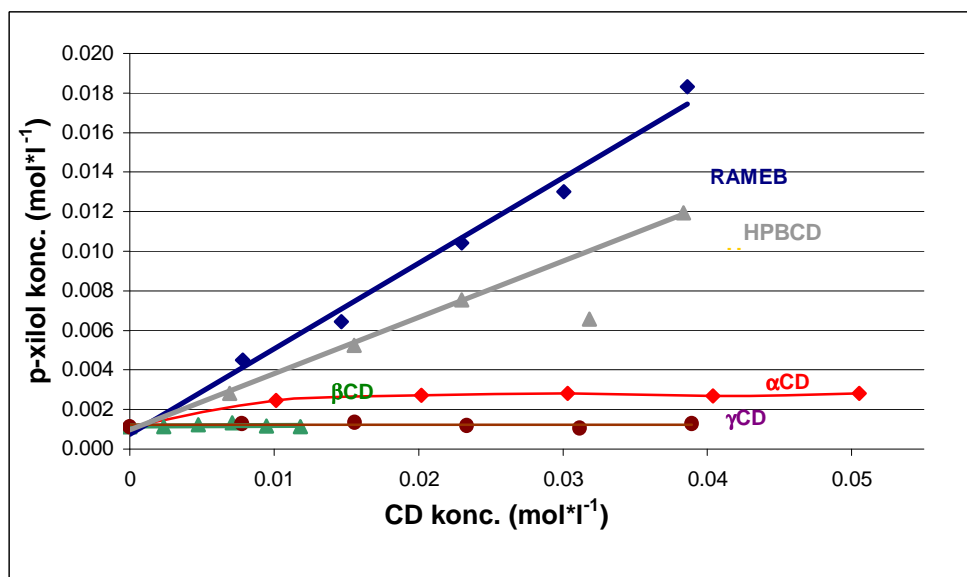
Saját technológiafejlesztéseink során a sokkal jobb oldóképességű véletlenszerűen metilezett BCD-t: RAMEB-et használtuk szénhidrogénnel szennyezett talajok remediálására. A RAMEB a HPBCD-nél kevésbé hidrofíli, emiatt nagyobb stabilitású komplexeket képez a tipikus talajszennyező lineáris és aromás szénhidrogénekkal (3. és 4. táblázat) [54], és oldékonyságfokozó hatása is nagyobb (27. ábra) [55]. Csökkenti a szennyezőanyag látszólagos hidrofób jellegét vagyis a K_{ow} értékeket (1. táblázat, 6. oldal), és megváltoztatja a talaj pórusszerkezetét, ezzel is elősegítve a talajmikrobák működését [56].

3. táblázat Lineáris szénhidrogének komplexek asszociációs állandói [54]

Modell szennyezőanyagok	β CD	RAMEB	HPBCD
n-Hexán	9.7±3	12±5	9.9±4.7
n-Heptán	51±15	111±25	43±16
n-Octán	48±5	80±7	50±6
n-Nonán	73±6	125±5	75±5
n-Dekán	90±16	157±10	87±7
n-Undekán	265±80	133±18	63±15
n-Dodekán	242±58	66±12	33±9

4. táblázat Aromás szénhidrogének komplexek asszociációs állandói [54]

<i>Modell szennyezőanyagok</i>	β CD	RAMEB	HPBCD
Benzene	111±7	110±5	99±5
Toluene	172±4	144±5	170±13
o-Xylene	184±18	225±4	187±5
m-Xylene	100±6	216±15	167±13
p-Xylene	218±66	300±50	236±16
Et-Benzene	289±172	320±90	248±38
1,3,5-TMB	42±12	74±3	50±13
1,2,3-TMB	235±29	224±28	194±29
1,2,4-TMB	233±27	216±59	216±14



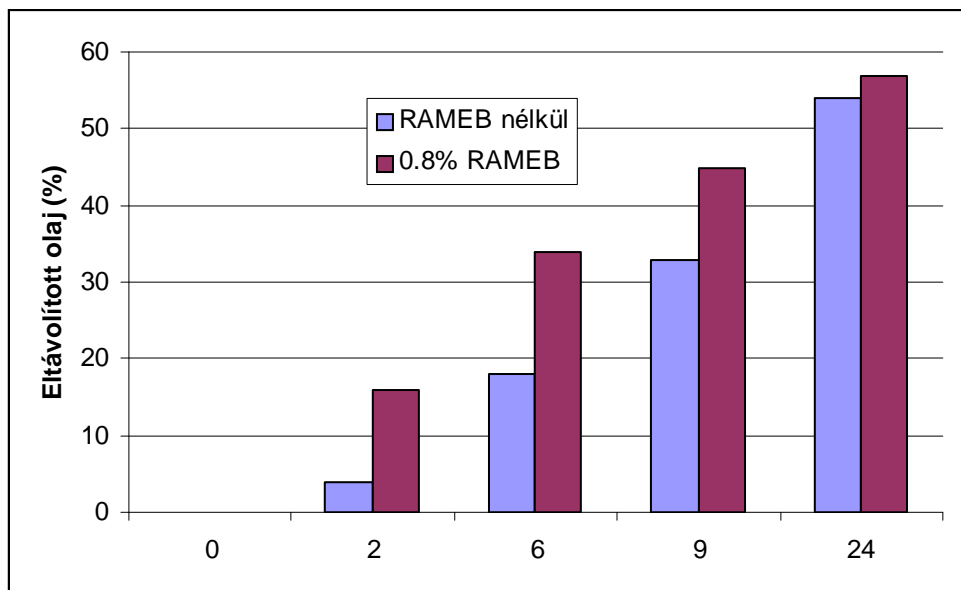
27. ábra A p-xilol oldékonysági izotermái vizes CD oldatokban [55]

Laboratóriumi kísérletekben igazoltuk, hogy RAMEB jelenlétében nőtt a különböző szénhidrogén szennyező anyagok (dízel olaj, PAH-vegyületek, transzformátorolaj, PCB) biodegradációjának hatásfoka és csökkent a szennyezett talajok toxicitása [57]. A RAMEB biológiai hozzáférhetőséget javító hatása inkább a kezelések kezdetén volt észrevehető, RAMEB jelenlétében előbb beindult a biodegradáció mind a dízelolajjal, mind a transzformátorolajjal mesterségesen szennyezett talajokban a RAMEB-koncentrációtól függő mértékben [58]. A laboratóriumi kísérletekben az agyagos talajban 0,7%, homokos és humuszos talajban 0,5% RAMEB koncentráció adott optimális hatást. Még a nem biodegradálhatónak hitt pakura esetén is beindult a biodegradáció RAMEB jelenlétében. 0,7% RAMEB alkalmazásakor megnőtt a specifikus lebontó mikrobák száma és 40%-kal

csökkent a pakura koncentráció egy régóta szennyezett 100.000 ppm pakura-tartalmú talajmintában 4 hetes kezelés után. RAMEB nélkül a csökkenés <10% volt [61].

PCB-vel régóta szennyezett talaj esetén laboratóriumi kísérletben az optimális RAMEB koncentráció 1-3%, melynél szignifikánsan javult a biodegradáció, nőtt a PCB-bontó biomassa mennyisége esősorban iszapfázisú kezelés során [59]. Hatásos volt a γ CD és HPBCD is [60].

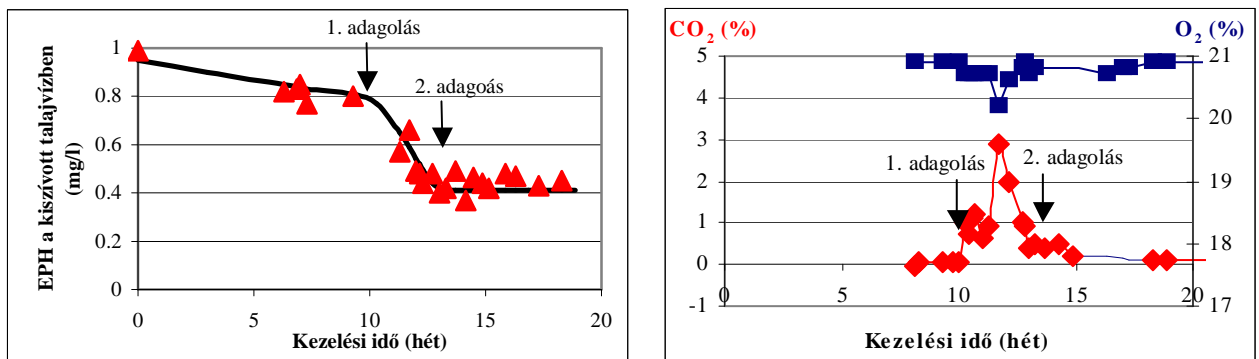
Transzformátorolajjal szennyezett talaj remediálására mind *ex situ* mind *in situ* demonstrációs kísérletet is végeztünk [61]. A kezelések hatását a Talaj Tesztelő Triádnak (3T, [62]) nevezett, fizikai-kémiai, biológiai és ökotoxikológiai tesztek is magába foglaló technológia-monitoringgal követtük. Az *ex situ* kísérletben 0,8% RAMEB-et adtunk a talajhoz. A RAMEB hatása a kezelés elején volt számottevő: a biológiai hozzáférhetőség javulása miatt lecsökkent az a kezdeti késleltetési fázis, ami alatt a mikrobák alkalmazkodtak a kezelés körülményeihez. Az eltávolított olajtartalomban mutatkozó nagy különbség a kezelés 24. hetére lecsökkent (28. ábra).



28. ábra Az *ex situ* bioremediációs kezelés (nedvesség-tartalom, N-, P-utánpótlás, levegőztetés) következtében csökkent olajtartalom transzformátorolajjal szennyezett talajban RAMEB jelenlétében és anélkül

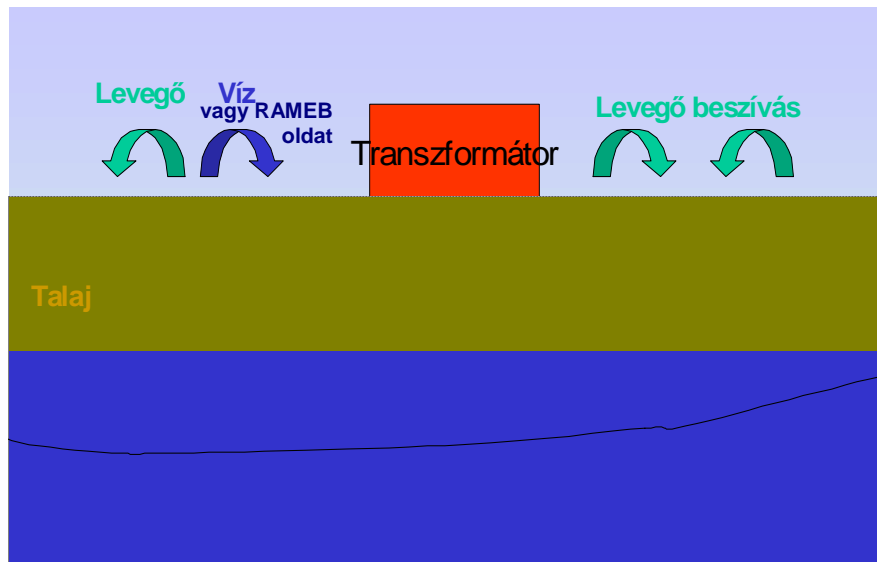
Az *in situ* demonstrációs kísérletben kombinált technológiát alkalmaztunk: a bioventillációs kezelés során (állandó levegőztetés, a talajvíz folyamatos elszívása és visszavezetése aktív szenes tisztítás után, N- és P-pótlás) elárasztottuk RAMEB oldattal a kezelendő területet a bevezető kutak felüli oldalról (Budapest Népligeti Transzformátorállomás), majd pár nap múlva megkezdtük a talajvíz elszívását [61]. Ezzel a folyamatos depresszióval megakadályoztuk, hogy a RAMEB oldatba beoldódott szennyezőanyag tovább terjedjen a talajvízzel. A pár nap várakozás elég volt arra, hogy a RAMEB egy része adszorbeálódjon a talaj szemcsék felületén és ott egy időben elhúzódó pozitív hatást fejtsen ki a biodegradáció sebességére, ami a talajvíz extrahálható

szénhidrogén- (EPH)-tartalmának rohamos csökkenésében nyilvánult meg (29.A ábra). A RAMEB-adagolásokat követően ugrásszerűen nőtt a kiszívott levegő CO₂-tartalma, ami a felélénkült mikrobiológiai élet jele (29.B ábra). Emiatt az olaj-tartalom csökkenését a felgyorsult mikrobiális lebontásnak tudhatjuk be. A kezelés végére a talaj olajtartalma és toxicitása is lecsökkent: az előbbi 25000 ppm-ről <300 ppm-re, a toxicitás pedig növényi (*Sinapis alba*), állati (*Folsomia candida*) és mikrobiális (*Vibrio fisheri*) testorganizmusokat alkalmazva is a toxikus szintről a nem toxikus szintre csökkent.




29. ábra A talajvíz extrahálható szénhidrogén- (EPH)-tartalmának változása (A) és a kiszívott talajlevegő CO₂- és O₂-tartalma transzformátorolajjal szennyezett talaj *in situ* bioventillációs kezelése során kétszeri RAMEB-adagolást alkalmazva

A technológia sémáját a 30. ábra mutatja.



30. ábra A transzformátorolajjal szennyezett talaj kezelésére alkalmazott technológia sémája

A 31. ábrán látható fotó a kísérlet helyszínén készült. Középen a sérült trafo, amelyből kifolyt olaj szennyezte be alatta a talajt, mellette a kezelés műtárgyai, ülepítő, aktív szenes adszorber, tisztított víz tározó.

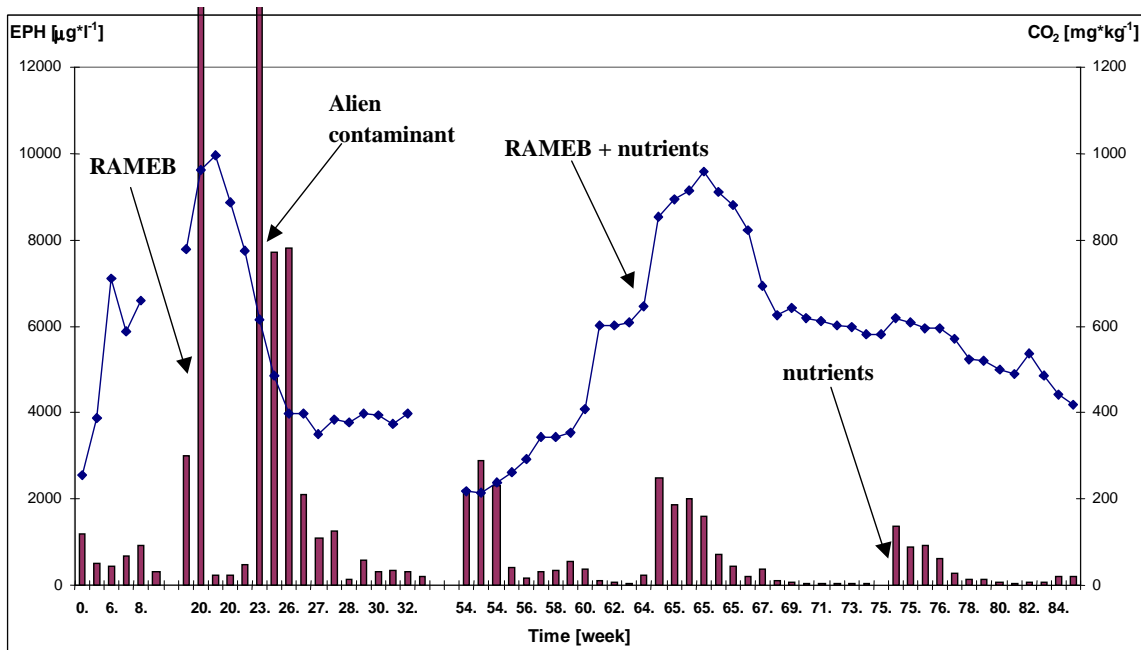
	CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT CSÖKKENTÉSÉRE MOKKA NKFP-3/020/2005	Report No: CYL III.2a
		Compiled by: E. Fenyvesi
		File: CD technol.doc
		Date: 11 March 2009
		Page : 30 of 40

31. ábra Fotó a Budapest Népliget transzformátorállomáson folytatott szabadföldi *in situ* demonstrációs kísérletről

Hasonló kombinált technológiát alkalmaztunk Kaba Kutricamajorban, egy volt mezőgazdasági töltőállomás dízelolajjal szennyezett területén, de itt a transzformátorállomásnál alkalmazott angol nevén drive through talajmosással szemben (ahol a bevető kút és a szívó kutak a kezelendő terület két oldalán helyezkednek el) a push pull technikát alkalmaztuk (ahol ugyanaz a kút szolgál felváltva bevezető és szívó kútként). Valójában az adalékok felét a kombinált bevezető és szívó kúton, a másik felét a csak bevezető kutakon keresztül adagoltuk, tehát a drive line és push pull technológiák kombinációját alkalmaztuk. A technológia elemei tehát:

- a.) A spontán megindult biológiai szennyezőanyag-bontás intenzifikálása *in situ* bioventillációval, tápanyagpótlással és ciklodextrinnel, mint biológiai hozzáférhetőséget javító adalékkal,
- b.) *ex situ* fizikai-kémiai talajvízkezelés,
- c.) a háromfázisú talaj időszakos elárasztása RAMEB-es mosóvízzel.

A Kaba Kutricamajorban alkalmazott komplex talajremediációs technológia hatékonynak bizonyult a terület kockázatának csökkentésére. A talaj és a talajvíz szennyezőanyag-tartalma jelentősen csökkent, a kétéves kezelés során elérte az általunk kitűzött célértéket és a rendeletek követelményeit. Az induló 30 000 mg/kg extrahálható, gázkromatografálható szénhidrogén-tartalom (EPH) 5000 mg/kg körüli értékre vagy ez alá csökkent a talajban. A talajvíz kezdetben 1000 mg/l feletti szénhidrogén-tartalma pedig tartósan lecsökkent 200 mg/l alatti értékre a második év végére (32. ábra). A beavatkozások (levegőztetés, tápanyag és ciklodextrin-adagolás) kedvező hatásait a technológiamonitöring segítségével egyértelműen kimutattuk, ami igazolta a monitoringra kifejlesztett módszeregyüttes alkalmazhatóságát is. Például, a ciklodextrin-adagolás hatására jelentősen (10-40-szeresére) nőtt a talajvízben oldott szénhidrogén-koncentráció és ezzel együtt az olajbontó sejtek koncentrációja (2-10-szeres). Az eljárás újdonsága az, hogy az *in situ* talajmosást és a bioremediációt kombinálja, és mindkét technológiai lépés hatékonyságának növeléséhez ugyanazt az adalékot (ciklodextrint) alkalmazza, miközben a talajvízszintet injektálással és talajvízszint-süllyesztéssel szabályozza.



32. ábra A talajvíz extrahálható petróleum-szénhidrogén (EPH)-tartalma (oszlopok) és a talajlevegő CO₂-tartalma (pontok) dízel- és motorolaj keverékkel régóta szennyezett talaj kezelése során. A RAMEB és tápsó adagolás alkalmazása, valamint egy nem azonosított idegen szennyezőanyag megjelenése jelölve vannak. [63]

3. A ciklodextrin sorsa a talajban

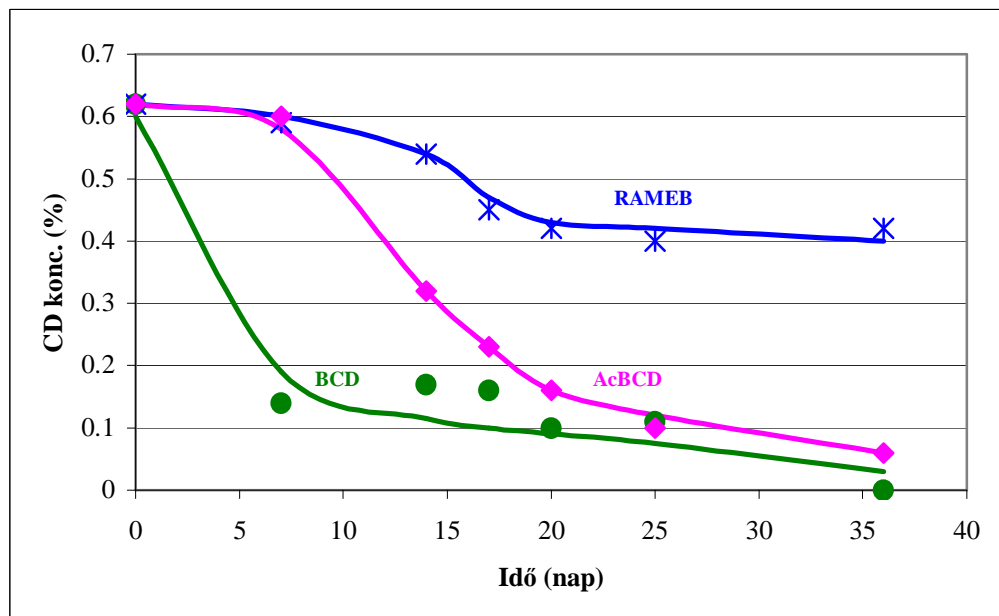
A környezeti kockázat csökkentésére alkalmazott technológiákban csak olyan adalékokat használhatunk, melyek nem károsítják a környezetet. A ciklodextrinek ilyen környezetbarát adalékok, hiszen a keményítőhöz hasonlóan maguk is elbomlanak. A ciklodextrin-származékok bomlása annál lassúbb, minél több és minél kevésbé hidrofil szubsztituenst tartalmaznak.

Az ISO 17556 biodegradabilitási tesztben [64] kapott felezési időket az 5. táblázat mutatja [65].


5. táblázat A CDk és származékaik felezési ideje talajban ISO 17556 biodegradabilitási teszttel mérve

	Felezési idő ($t_{1/2}$) (nap)
Cellulóz	35
α CD	17.5
β CD	17.5
γ CD	20
Részlegesen acetilezett β CD (DS 7)	17.5
peracetil α CD (DS 18)	62
peracetil β CD (DS 21)	65
HP β CD (DS 4)	122
RAMEB (DS 13)	-

A 33. ábrán látjuk egy laboratóriumi kísérletben transzformátorlajjal szennyezett homokos talaj esetén kapott CD lebomlási görbéket. Eredményeink szerint a szennyezett talajok kockázatának csökkentésére eddig kipróbált adalékok közül még a legkevésbé bontható RAMEB is lassan elbomlik a talajban. Motorolajjal és transzformátorlajjal szennyezett talajok ex situ remediálására végzett demonstrációs kísérletben felezési ideje kb. 1 évnek adódott [65].



33. ábra A CD koncentráció változása transzformátorlajjal szennyezett homokos talajban ex situ bioventillációs laboratóriumi technológiai kísérletben

	<p align="center"> CIKLODEXTRINES KEZELÉssel KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT CSÖKKENTÉSÉRE MOKKA NKFP-3/020/2005 </p>	Report No: CYL III.2a
		Compiled by: E. Fenyvesi
		File: CD technol.doc
		Date: 11 March 2009
		Page : 33 of 40

4. Összefoglalás

A szennyezett talajok környezeti kockázatának csökkentésére alkalmas ciklodextrines kezeléssel kombinált technológiák nagyobbik része még nem jutott túl a laboratóriumi kipróbáláson. Számos szabadföldi kísérletben igazolták amerikai szerzők az *in situ* HPBCD-s talajmosás és azt követő *ex situ* sztrippeléses talajvíz-kezelés hatásosságát és gazdaságosságát. Két demonstrációs kísérletre került eddig sor az általunk kidolgozott *in situ* RAMEB-bel segített talajmosást és biodegradációt *ex situ* aktív szenes megkötéssel kombinált eljárás hatékonyságának bizonyítására. Egy szabadföldi kísérletet publikáltak BCD-nel gyorsított biodegradáció és egy másikat BCD-nel hatékonyabbá tett firoremediáció demonstrálására. Az egyes technológiák eltérnek az alkalmazott CD mennyiségében és minőségében, a kezelt talaj típusában, szennyezettségében, a demonstrációs kísérletbe bevont terület nagyságában. Ezeket a technológiai kísérleteket hasonlítjuk össze a 6. táblázatban.

Ezek a már szabadföldi kísérletben bizonyítottan működő technológiák megfelelő verifikálás után bekerülnek a MOKKA adatbázisba, és részét képezik az ott felhalmozott innovatív technológiaválasztéknak, mely terveink szerint segíti a szennyezett területek tulajdonosait, kivitelezőket, jogalkotókat, hatósági embereket a megfelelő technológia kiválasztásában.



6. táblázat Szabadföldi demonstrációs kísérletekben kipróbált ciklodextrines kezeléssel kombinált talajremediációs technológiák

A technológia neve	CD-vel javított talajmosás (Cyclodextrin enhanced flushing)	CD-nel gyorsított, talajmosással kombinált biodegradáció	<i>In situ</i> bioremediáció BCD adalék alkalmazásával	CD-vel gyorsított kombinált bioremediáció (fitoextrakció és biodegradáció)
Rövid neve	CDEF	CDT		
A demonstrációs kísérletek száma	4	2	1	1
A technológia rövid leírása	Több kutas váltott üzemű bevezető és szívó kutas (multiple-well push pull) technológia: 3 kútba vezetik be a 20%-os CD oldatot, majd kiszivattyúzzák, a kihozott szerves szennyezőanyagokat sztrippeléssel és aktív szenes kezeléssel távolítják el a kinyert 11%-os CD oldatból, aminek a koncentrációját 40%-os CD oldattal állítják be újra 20%-ra, majd visszavezetik.	A spontán megindult biológiai szennyezőanyag- bontást <i>in situ</i> bioventillációval, tápanyagpótlással és ciklodextrinnel, mint biológiai hozzáférhetőséget javító adalékkal intenzifikáltuk, a talajvizet <i>ex situ</i> kezeltük aktív szenes adszorpcióval, a háromfázisú talajt időszakosan elárasztottuk ciklodextrines mosóvízzel (váltott üzemű bevezető és szívó kúton keresztül)	A szennyezett területről származó mikroorganizmusokat felszaporították és visszajuttatták a talajba CD egyidejű adagolásával	A mikhorizával bekevert mesterségesen szennyezett területre szóját vetettek, majd 42 nap múlva CD-t adagoltak, a kontroll területre csak szóját vetettek



**CIKLODEXTRINES KEZELÉSSEL
KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK
A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT
CSÖKKENTÉSÉRE
MOKKA NKFP-3/020/2005**

Report No: CYL III.2a
Compiled by: E. Fenyvesi
File: CD technol.doc
Date: 11 March 2009
Page : 35 of 40

Az alkalmazott CD típusa	HPBCD	RAMEB	BCD	BCD
Az alkalmazott CD koncentrációja	20 % a mosóoldatban (összesen 936 kg)	150 +75 g/m ² (összesen 45 kg)	1 g/m ² (összesen 50 kg)	170 g/ m ² (összesen 10 kg)
Egyéb adalékok	-	N, P	N, P, a felszaporított mikroflora (összesen 30000 l, 2,7x10 ⁸ sejt/ml))	N (karbamid 250 g/m ² , mikhorriza inokulum
A demonstrációs kísérlet helyszíne	Naval Amphibious Little Creek, Virginia Beach, VA, USA	Kaba Kutricamajor	Doria Riparia folyópart, autóút melletti rész, Olaszország	Azienda Agricola Sperimentale Merlino, Caramagna Piemonte, Torino, Olaszország
A terület nagysága	A felszíntől 7 m mélyen homokos víztáblában kb. 9000 l víz	200 m ² (3 m mélyen)	46.174 m ² (1,7 m mélyen)	60 m ² (0,8 m mélyen)
Jellemző szennyezőanyagok	15 mg/l triklóretilén (TCE), és a víz 0,5-1%-a a víznél sűrűbb vízzel nem elegyedő szerves fázis	TPH a talajban: 3 000 mg/kg – 28 800 mg/kg TPH a talajvízben: 0,1 mg/l – 145 mg/l (dízololaj +motorolaj)	TPH 310-660, alifások: 50-70% alifás elágazóak: 20-30% PAH: < 1%	PAH: 300 ppm
A talaj jellemzői	Homokos víztábla	Réteges: Homokos, salakos feltöltés alatt agyagos	Kavicsos üledékes, homokos-humuszos lencsékkel	Homokos, pH 7-7,5
Eredmény	2 hónap alatt 3 CD-es nyomó-szívó ciklus alatt 5	A kezelés végére a TPH a talajban: 200 mg/kg –	3 hónap alatt közel teljes degradáció	A mikhorriza önmagában nem volt hatásos, a BCD



**CIKLODEXTRINES KEZELÉSSEL
KOMBINÁLT TECHNOLÓGIÁK
A KÖRNYEZETI KOCKÁZAT
CSÖKKENTÉSÉRE
MOKKA NKFP-3/020/2005**

Report No: CYL III.2a
Compiled by: E. Fenyvesi
File: CD technol.doc
Date: 11 March 2009
Page : 36 of 40

	kg TCE-t távolítottak el. A technológia 9-12-szer hatékonyabb a vizes mosásnál, és kb 30%-kal a külön bevezető és szívó kutakat alkalmazó CD-es mosásnál (line drive rendszer)	1000 mg/kg, TPH a talajvízben: 0,01 mg/l – 0,1 mg/l értékre csökkent RAMEB adagolás után megnövekedett TPH-tartalom a talajvízben mutatja az elárasztásos talajmosás hatékonyságát, a megnövekedett CO ₂ -tartalom a talajlevegőben pedig a felélénkült mikroflóra megnövekedett degradációs képességét	TPH < 20 ppm	jelenlétében kb. felére csökkent a PAH-tartalom a BCD-vel nem kezelt talajhoz képest, a szőjababban BCD adagolásakor több PAH halmozódott fel, BCD jelenlétében nem terjedt szét a szennyeződés
A technológia kifejlesztői	Mark Brousseau, Thomas Boving Marc McCray William Blanford	Gruiz Katalin Fenyvesi Éva Murányi Attila Szabó Péter	Laura Bardi Roberto Ricci Mario Marzona	Laura Bardi Mario Marzona
A technológiafejlesztést támogató projektek	Environmental Security Technology Certification Program	NATO Tudomány a Békéért NKFP		



Irodalomjegyzék

- 1 A project honlapja: www.mokka.agt.bme.hu
- 2 Oktanol-víz megoszlási hányados meghatározása. A ciklodextrin hatása a megoszlásra. GVOP-3.1.1 - 2004 - 05 - 0257 /3.0 számú kutatási pályázat. Tanulmány a 4. részjelentéshez (2006)
- 3 Fenyvesi, E., Molnár, M., Gruiz, K., Murányi, A., Szaniszló, N., Csabai, K., Szejtli, J.: *Effect of randomly methylated cyclodextrins on hydrocarbon contaminants in soils*. Proceedings of the 8th Intern. FZK/TNO Conf. on Contam. Soil, pp. 2296-2304, 2003
- 4 Budai, Zs., Szejtli, J.: *Absorption of vapors by cyclodextrin solution*. Magy. Kem. Lapja, 36(4-5), 248-54, 1981
- 5 Szokonya, L., Dallas, P. S., Budai, Z., Dencs, J., Ferencz, B., Marton, G.: *Removal of solvent vapors from air by absorption in an aqueous solution of beta- cyclodextrin* Hung. J. Ind. Chem., 12(2), 173-83, 1984
- 6 Uemasu, I., Kushiyama, S.: *Inclusion complexation of volatile chlorinated hydrocarbons in aqueous solutions of branched cyclodextrins*, J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 17(2), 177-85, 1994
- 7 Uemasu, I., Kushiyama, S., Aizawa, R.: *Capture of volatile chlorinated hydrocarbons by aqueous solutions of branched cyclodextrins* J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 25(1-3), 221-224, 1996 (126:134921)
- 8 Kon, M., Tanaka, A.: *Treatment of methyl bromide-containing waste gases from fumigation* Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 08010568, 1996 (124:210547)
- 9 Cassez, A., Ponchel, A., Fourmentin, S., Lecrenier, B., Pauwels, J-F., Monflier, E.: „*Catalytic hydrodechlorination of CCl₄ in aqueous solution containing ligandless heterogeneous palladium catalyst and cyclodextrin*” 13th. International Cyclodextrin Symposium, Torino – Italy, May 14-17 2006, 4-P26
- 10 Sente, L., Fenyvesi, E., Szejtli, J.: *Entrapment of iodine with cyclodextrins: potential application of cyclodextrins in nuclear waste management*. Environ. Sci. Technol. 33(24), 4495-4498, 1999
- 11 Terao, K., Toda, S.: *Removal of dioxins from incinerator ashes using cyclodextrin for making ashes usable as aggregate*. Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 2002210432 A2, 30 Jul 2002
- 12 Schwartz, A., Bar, R.: *Cyclodextrin-enhanced degradation of toluene and p-toluic acid by Pseudomonas putida*. Appl. Environ. Microbiol. 61(7), 2727-31, 1995
- 13 Peñas, F. J., Isasi, J. R., Vázquez, A.: „*Cyclodextrin-based polymers as support for the biofiltration of air polluted with toluene*” (13th. International Cyclodextrin Symposium, Torino – Italy, May 14-17 2006, 4-O6)
- 14 Olah, J., Cserhati, T., Szejtli, J.: *Beta-cyclodextrin enhanced biological detoxification of industrial wastewaters*, Water Res. 22, 1345, 1988
- 15 Furuta, T., Ikefuji, S., Tokunaga, K., Neoh, T. L., Yoshii, H.: „*Enhanced effect of RM-β-cyclodextrin for decomposition of toluene in waste water by activated sludge*” 13th. International Cyclodextrin Symposium, Torino – Italy, May 14-17 2006, 4-O10
- 16 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, 88(1), 111-120, 2004



- 17 Ko, S.-O., Yoo, H.-Ch.: *Enhanced desorption of phenanthrene from soils using hydroxypropyl- beta-cyclodextrin: experimental results and model predictions*. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, B38(6), 829-841, 2003
- 18 Badr, T., Hanna, K., de Brauer, C.: *Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils*. Journal of Hazardous Materials, 112(3), 215-223, 2004
- 19 Boving, T. B., Brusseau, M. L.: *Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents*. J. Contam. Hydrol. 42(1), 51-67, 2000
- 20 Gruiz, K., Fenyvesi, E., Kriston, E., Molnar, M., Horvath, B.: *Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation*. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 25(1-3), 233-236, 1996
- 21 Boving, T. B., Wang, X., Brusseau, M. L.: *Cyclodextrin-enhanced solubilization and removal of residual-phase chlorinated solvents from porous media*. Environ. Sci. Technol. 33(5), 764-770, 1999
- 22 Boving, T. B., Mccray, J. E.: *Cyclodextrin-enhanced remediation of organic and metal contaminants in porous media and groundwater*, Remediation, 59-83, 2000
- 23 McCray, John E., Brusseau, Mark L.: *Enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale using cyclodextrin: mass removal effectiveness*. Environ. Sci. Technol. 32(9), 1285-1293, 1998
- 24 McCray, J. E., Brusseau, M. L.: *Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale: analysis of dissolution behavior*. Environ. Sci. Technol. 33(1), 89-95, 1999
- 25 Tick, G. R., Lourenso, F., Wood, A. L., Brusseau, M. L.: *Pilot-scale demonstration of cyclodextrin as a solubility- enhancement agent for remediation of a tetrachloroethene-contaminated aquifer*. Environmental Science and Technology, 37(24), 5829-5834, 2003
- 26 Blanford W. J., Barackman, M., Boving, T. B., Klingel, E., Brusseau, M., *Cyclodextrin-enhanced vertical flushing of a trichloroethene contaminated aquifer*. Ground Water Monitoring and Remediation. pp. 58-66, 2000.
- 27 Boving, T.: *Complexing sugar removes DNAPL from aquifer*. EPA Technology News and Trends 1-2, 2003
- 28 Boving, T. B., Mccray, J. E., Blanford, W.: *Comparison of two cyclodextrin remediation approaches: line-drive versus push-pull*. Seattle Annual Meeting of The Geological Society of America, November 2-5, 2003 Paper No. 142-3, Abstracts with Programs 35, p.371, 2003
- 29 Blanford, W., Boving, T., Wade, R.: *aquifer monitoring shows complex-sugar flushing increases potential for enhanced biodegradation*. Technology News and Trends, EPA, Issue No. 25, July 2006
- 30 McGinley, S.: *Remediating Soil and Groundwater Contamination Tools and strategies that are making a difference* Arizona Agricultural Experiment Station Research Report, http://cals.arizona.edu/pubs/general/resrpt2003/article2_2003.html
- 31 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
- 32 Brusseau, M. L., Wang, X., Wang, W.-Z.: *Simultaneous elution of heavy metals and organic compounds from soil by cyclodextrin*. Environ. Sci. Technol. 31(4), 1087-1092, 1997
- 33 Wang, X., Brusseau, M. L.: *Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by a modified cyclodextrin*. Environ. Sci. Technol. 29(10), 2632-5, 1995



- 34 Neilson, J. W.; Artiola, J. F.; Maier, R. M.: *Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents*. Journal of Environmental Quality, 32(3), 899-908, 2003
- 35 Wang, X., Yolcubal, I., Wang, W., Artiola, J., Maier, R., Brusseau, M.: *Use of cyclodextrin and calcium chloride for enhanced removal of mercury from soil*. Environmental Toxicology and Chemistry, 23(8), 1888-1892, 2004
- 36 Furuta, T., Yoshii, H., Shimizu, J., Kugimoto, Y., Nakayasu, S., Linko, P.: *Application of cyclodextrins for removal and biodegradation of contaminated compounds in soil*. Cyclodextrin: Basic Res. Mark., Int. Cyclodextrin Symp., 10th, 33- 39. Wacker Biochem Corp.: Adrian, Mich., 2000
- 37 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*. Biological Journal of Armenia, Volume LIII, Special Issue: Cyclodextrins, pp 226-236, 2001
- 38 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
- 39 Lindsey, M. E., Xu, G., Lu, J., Tarr, M. A.: *Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins*. Science of the Total Environment, 307(1-3), 215-229, 2003
- 40 Zheng, W., Tarr, M. A.: *Evidence for the existence of ternary complexes of iron, cyclodextrin, and hydrophobic guests in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry B, 108(28), 10172-10176, 2004
- 41 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
- 42 Hanna, K., de Brauer, Ch., Germain, P., Chovelon, J. M., Ferronato, C.: *Degradation of pentachlorophenol in cyclodextrin extraction effluent using a photocatalytic process*. Science of the Total Environment, 332(1-3), 51-60, 2004
- 43 Reid, B. J., Watts, A. J., Collins, P. J., Swindell, A. L.: *Degradation of soil-associated phenanthrene using sunflowers in combination with cyclodextrin complexing agents*. Proceedings of the 8th Intern. FZK/TNO Conf. on Contam. Soil, pp. 2513-2519, 2003
- 44 Bardi, L., Martini, C., Opsi, F., Bertolone, E., Belviso, S., Masoero, G., Marzona, M., Ajmone M. F.: *Cyclodextrin-enhanced in situ bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake*. J. Incl. Phenom. Közlés alatt
- 45 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
- 46 Maturi, K., Reddy, K.R.: *Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin*. Chemosphere, 63, 1022-1031, 2006
- 47 Bardi, L., Mattei, A., Steffan, S., Marzona, M.: *Hydrocarbon degradation by a soil microbial population with β - cyclodextrin as surfactant to enhance bioavailability*. Enzyme Microb. Technol. 27(9), 709-713, 2000
- 48 Steffan, S., Tantucci, P., Bardi, L., Marzona, M.: *Effects of cyclodextrins on dodecane biodegradation*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 44(1-4), 407-411, 2003
- 49 Steffan, S., Bardi, L., Marzona, M.: *Biodegradation of hydrocarbon in polluted soils using beta-cyclodextrin as a coadjuvant*. Biological Journal of Armenia, Volume LIII, Special Issue: Cyclodextrins, pp 218-225, 2001



- 50 Bardi, L., Ricci, R., Marzona, M.: *In situ bioremediation of a hydrocarbon polluted site with cyclodextrin as a coadjuvant to increase bioavailability*. Water, Air, & Soil Pollution: Focus, 3(3), 15-23, 2003
- 51 Wang, J.-M., Marlowe, E. M., Miller-Maier, R. M., Brusseau, M. L.: *Cyclodextrin-enhanced biodegradation of phenanthrene*. Environ. Sci. Technol. 32(13), 1907-1912, 1998
- 52 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, 61(5), 733-740, 2005
- 53 Garon, D., Sage, L., Seigle-Murandi, F.: *Effects of fungal bioaugmentation and cyclodextrin amendment on fluorene degradation in soil slurry*. Biodegradation, 15(1), 1-8, 2004
- 54 Szaniszló, N. Fenyvesi, E. Balla, J.: *Structure-stability study of cyclodextrin complexes with selected volatile hydrocarbon contaminants of soils*. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 53(3), 241-248, 2005
- 55 Balogh, K., Szaniszló, N., Otta, K., Fenyvesi, E.: *Can CDs really improve the selectivity of extraction of btx compounds?* J. Inclusion Phenomena Macrocycl. Chem., submitted for publication
- 56 Jozefaciuk, G., Muranyi, A., Fenyvesi, E.: *Effect of randomly methylated beta-cyclodextrin on physical properties of soils*. Environmental Science and Technology, 37(13), 3012-3017, 2003
- 57 Gruiz, K., Fenyvesi, E., Kriston, E., Molnar, M., Horvath, B.: *Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation*. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 25(1-3), 233-236, 1996
- 58 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*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 44(1-4), 447-452, 2003
- 59 Fava, F., Di Gioia, D., Marchetti, L., Fenyvesi, E., Szejtli, J.: *Randomly methylated beta-cyclodextrins (RAMEB) enhance the aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyl in aged-contaminated soils*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 44(1-4), 417-421, 2003
- 60 Fava, F., Di Gioia, D., Marchetti, L.: *Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil*. Biotechnol. Bioeng. 58(4), 345-355, 1998
- 61 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
- 62 *Integrált módszeregyüttes talajremediációs technológiák követésére, pályázati zárójelentés (BIO-00066/2000)*
- 63 Leitgib, L., Gruiz, K., Fenyvesi, E., Balogh, G., Muranyi, A.: *Development of an innovative soil remediation: "Cyclodextrin-enhanced combined technology"*. előkészületben
- 64 ISO 17556. *Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved*. 2003
- 65 Fenyvesi, E., Gruiz, K., Verstichel, S., De Wilde, B., Leitgib, L., Csabai, K., Szaniszló, N.: *Biodegradation of cyclodextrins in soil*. Chemosphere, 60(8), 1001-1008, 2005