

Pakurával szennyezett talajok oldószeres és ciklodextrines extrakciójának összehasonlítása

Új ciklodextrin származékok szolubilizáló képességének jellemezése

1. Bevezető:

A ciklodextrinek (CD) szerepe a talajtisztításban elsősorban a szolubilizáló tulajdonságukra épül. A ciklodextrinek szennyezőanyagokkal alkotott zárványkomplexeinek az oldékonysága jelentősen jobb, mint a nem komplexált szennyezőanyagoké. A komplexképzés elősegíti a talajrészecskékhez erősen kötődő szennyezőanyagok deszorpcióját.

A ciklodextrinek tehát egy „carrier” funkciót töltenek be: a szennyezőanyagot elszállítják a talaj felszínéről és pórusaiból a lebontás helyszínére, a talaj vizes fázisába, javítják a mikroorganizmusok számára a hozzáférhetőséget, ezáltal a ciklodextrinek gyorsítják a talaj öntisztulását.

Az irodalomban számos példát találunk ciklodextrinek alkalmazására -egyenlőre csak kísérleti szinten- talajtisztítási folyamatokban. Kutatócsoportunk régóta foglalkozik a random metil- β -ciklodextrin [1] (Rameb) alkalmazásával. Tapasztalataink szerint, ha RAMEB-et adagolunk a talajhoz, elszaporodnak a speciális, az adott szennyezőanyag bontására képes mikroorganizmusok, felgyorsul a szénhidrogének mikrobiológiai degradációja. Feltételezésünk szerint a hatás a RAMEB jó oldóképességén alapul. A talajmosási technológiákban inkább a hidroxipropil- β -ciklodextrin [2] (HP β CD) hatását vizsgálták, ami ugyan kisebb oldóképességű a RAMEB-nél, de kevésbé felületaktív, nem következik be a technológiai szempontból kedvezőtlen emulzióképződés. Reid és munkatársai [3] a vizes HP β CD oldattal kiextrahált szennyezőanyagok mennyiségét a biodegradálható mennyiséggel azonosítják, azaz a mikróbák

[1] Molnár M., Fenyvesi É., Gruiz K., Leitgib L., Balog G., Murányi A. and Szejtli J.: Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 44, 1-4, 447-452

[2] Wang, J. M., Brusseau, M. L., Miller, R. M.: 209th ACS National Meeting, American Chemical Society, Anaheim, California April 2-6

[3] Reid, B. J., Stokes, J. D., Jones, K. C., Semple, K. T.: Environmental Science and Technology, (2000a) 34, 3174-3179

számára hozzáférhető mennyiséggel. Javasolják a talajminták HP β CD oldattal való extrakcióját mint rutin módszert a mikrobiológiailag bontható szennyező anyag meghatározására.

Az NKFP pályázat előző két félévében előállított új ciklodextrin-származékok szolubilizáló képességének jellemzésére végeztünk vizsgálatot. Kiválasztottunk egy széles szénhidrogéntartományban erősen szennyezett talajt, és ezt extrahálva hasonlítottuk össze a különböző ciklodextrinek szolubilizáló illetve mobilizáló hatását. A modell talaj a XVIII. kerületi pakura tavak környékén 2000. júniusban vett talajminta. Az egyik pakura tavat mutatja az alábbi fotó.



Fotó az egyik pakuratóról

A XVIII. kerület Szent László utcai pakuratároló területén a II. világháború előtt kavicsbánya működött, ezeket a kavicsgödröket a későbbiekben pakura tárolására használták a kavicsbánya megszűnését követően. A hét kavicsgödörben kb. 25-30 ezer köbméternyi pakura gyülemlt össze. Mivel a pakura, mint fűtőanyag manapság már csak kevéssé használatos, így a pakuratároló is feleslegessé vált. A pakuratároló több mint 40 éves működése során jelentős

környezeti károkat okozott. A kárelhárítás megkezdődött, a gödrökben lévő pakura egy részét fűtőanyagként hasznosítják előzetes tisztítási folyamatok után, a talajban maradt hányadékot pedig részben a talaj termikus deszorpciós égetőben való hőkezelésével távolították el (ma már nem működik a berendezés), részben adalékanyagok segítségével gyorsított biológiai lebontással.

2. Célkitűzés:

A talajban lévő alifás, aliciklusos és monoaromás szennyező komponensek kinyerésére szerves oldószeres extrakciót használunk. Ezen módszer alkalmazásával a talajban lévő szénhidrogén szennyeződés nagy része kinyerhető és gázkromatográfiásan meghatározható.

Ezen tanulmány célja, hogy összehasonlítsuk az oldószeres és a ciklodextrines vizes extrakciót, és jellemezzük az egyes ciklodextrin-származékok szolubilizáló képességét.

3. Kísérleti rész:

3.1. Felhasznált anyagok:

- 10000 ppm transzformátorolajjal szennyezett talaj a Pakuratavak területéről (Budapest XVIII. kerület Szent László utca)
- 5 % ciklodextrin vizes oldata:

Ciklodextrin típusa	Jelzése
α -ciklodextrin (α CD)	60P093 W
γ -ciklodextrin (γ CD)	CYL-1815
hidroxipropil- β -ciklodextrin (HP β CD)	CYL-1816
Random metil- β -ciklodextrin (Rameb)	CYL-1859
karboximetil- β -ciklodextrin (CM β CD)	CYL-1994
α -ciklodextrin polimer (α CDPS)	CYL-1829
β -ciklodextrin polimer (β CDPS)	CYL-1612
γ -ciklodextrin polimer (γ CDPS)	CYL-309
α -ciklodextrin ionos polimer (α CDPSI)	CYL-311
β -ciklodextrin ionos polimer (β CDPSI)	CYL-567

γ -ciklodextrin ionos polimer (γ CDPSI)	CYL-953
--	---------

3.2. Talajextrakció szerves oldószerek alkalmazásával:

5-5 g szennyezett talajt 10 ml szerves oldószerral (hexán:aceton=2:1 arányú elegyével ill. DKM-nal) 10 percen át ultrahangfürdőben extrahálunk, majd az extrakciót ugyanígy megismételjük, és kb. 30 perc ülepedés után az esetleges nedvesség eltávolítása céljából nátrium-szulfáttal is kevertetjük, majd a letisztult oldatból mintát veszünk gázkromatográfiás elemzés céljára.

3.3. Talajextrakció ciklodextrinek alkalmazásával:

5-5 g szennyezett talajt és 100 ml 5%-os vizes ciklodextrin oldatot ultrahangfürdőben 15 percig rázatunk. 24 óra ülepedés után szűrőpapíron szűrjük, majd a szűrletet 10 ml hexán:aceton=2:1 elegyével 5 percen át extraháljuk. Az esetleges nedvesség eltávolítása céljából nátrium-szulfáttal kevertetjük, majd gázkromatográfiásan mérjük.

3.4. A ciklodextrin oldatok tisztaság vizsgálata:

100 ml 5%-os vizes ciklodextrin oldatot ultrahangfürdőben 15 percig rázatunk, majd redős szűrőpapíron szűrünk. A szűrt oldat 80 ml-ét 10 ml hexán:aceton=2:1 elegyével 5 percen át extraháljuk, majd gázkromatográfiásan mérjük.

3.5. A gázkromatográfiás módszer:

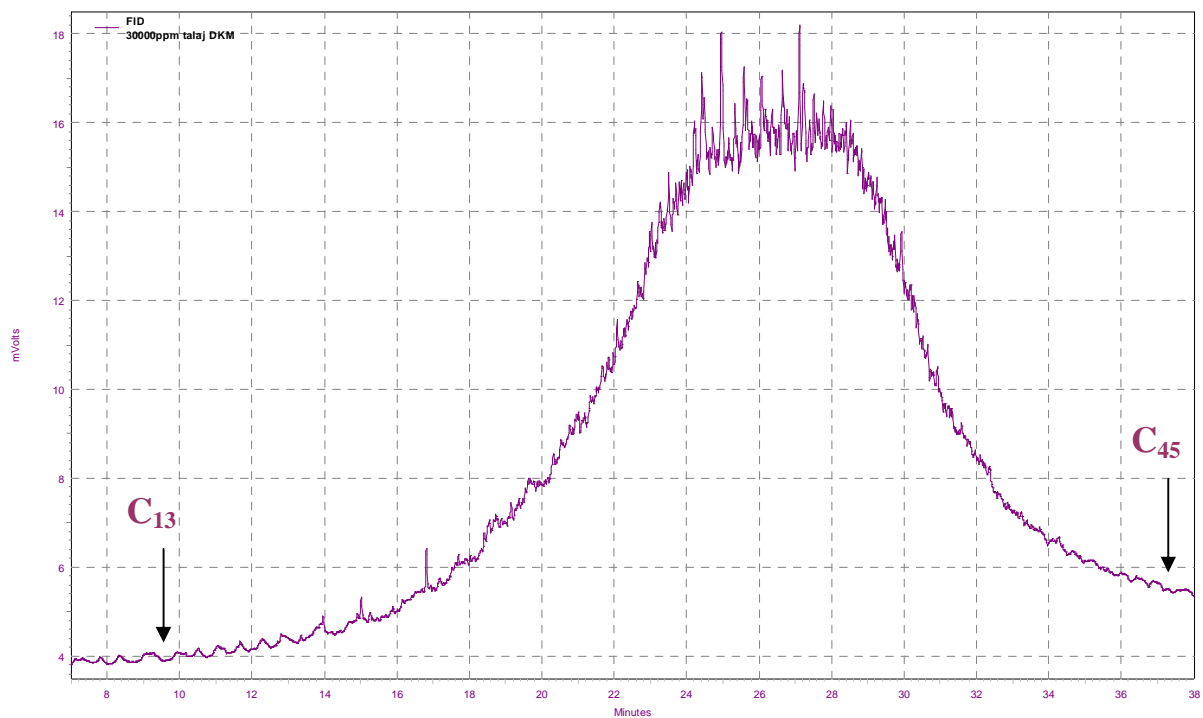
Gázkromatográf:	Shimadzu GC-17A
Állófázis:	HP-1 (13m×0,2mm×0,11µm)
Detektor:	Lángionizációs detektor (FID)
Injektor:	Shimadzu AOC-5000 automata injektor
Hőfok program:	50°C-ról indul, ahol 3 percig tartjuk, majd 10°C/perc felfűtési sebességgel 315°C-ra fűtjük és ezen a hőfokon tartjuk 10 percen át
Injektor hőmérséklete:	340°C
Detektor hőmérséklete:	340°C
Technika:	Splitless, splitless idő: 0,5 min
Lineáris áramlási sebesség:	14 cm/sec

Injektált térfogat: 2 μ l

4. Eredmények és következtetések:

4.1. Az oldószeres extrakció:

A pakurával szennyezett talaj szerves oldószeres – jelen esetben diklórmetánnal nyert – extraktumát megmérve az 1. ábrán látható kromatogramot kapjuk. Az összehasonlíthatóság kedvéért a továbbiakban is ezzel a léptékkal ábrázoljuk a kromatogramokat.



1. ábra: Pakurával szennyezett talaj oldószeres extaktumából felvett gázkromatogram

Látható, hogy a „csúcssereg” a 13 illetve 45 szénatomszám tartományba eső a talajban lévő alifás, aliciklusos és monoaromás szennyező komponenseket foglalja magába.

4.2. Alap ciklodextrinek:

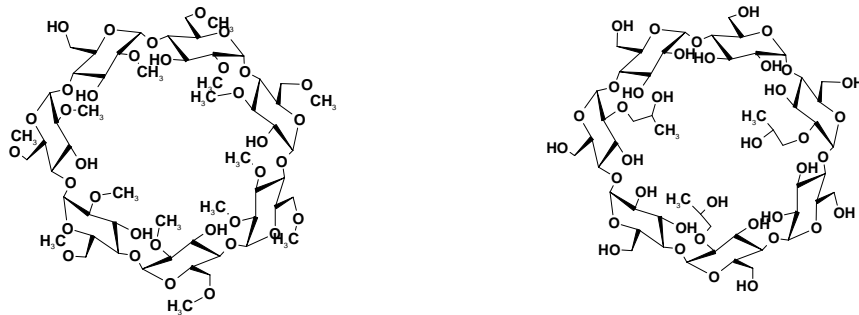
Az alap ciklodextrinek közül az α - és a γ -ciklodextrineket vizsgáltuk, mivel a β -ciklodextrinből - rossz vízoldékonysága miatt - csak 1.5%-os vizes oldat készíthető. Ezen ciklodextrinekről valószínűsíthető, hogy vízben nem, illetve rosszul oldódó komplexet képeznek a talajban lévő

szennyező komponensekkel. A komplexbe zárt, kicsapódott komponensek a vizes rázadékban nem jelennek meg, így az alap ciklodextrinek alkalmazásával gázkromatográfiásan nem látható mobilizáló hatás. Ugyan lehet, hogy leoldják a szénhidrogéneket a talaj felületéről, és emiatt akár a bioremediációt is gyorsíthatják ezek az adalékok, ahogy ezt például β - és γ -ciklodextrinre leírták az irodalomban [4, 5], de mivel szilárd csapadékot képeznek a szennyezőanyagokkal, ezzel a módszerrel nem vizsgálható a mobilizálódás.

4.3. A Rameb és a HP β CD:

Ezek a ciklodextrinek azért tárgyalandók külön, mert mind a két ciklodextrinről ismeretes, hogy nagyon jó szolubilizáló képességűek. Szerkezeti képletük a 2. ábrán látható.

Különösen a Rameb oldja jól a vízben rosszul oldódó anyagokat. Ennek köszönhetően a szennyezőanyagokkal alkotott zárványkomplexeik is jól oldódnak vízben és így az extraktumból gázkromatográfiásan vizsgálhatók. A modell talajról leoldott extraktum kromatogramjait a 3. és 4. ábrán mutatjuk be.



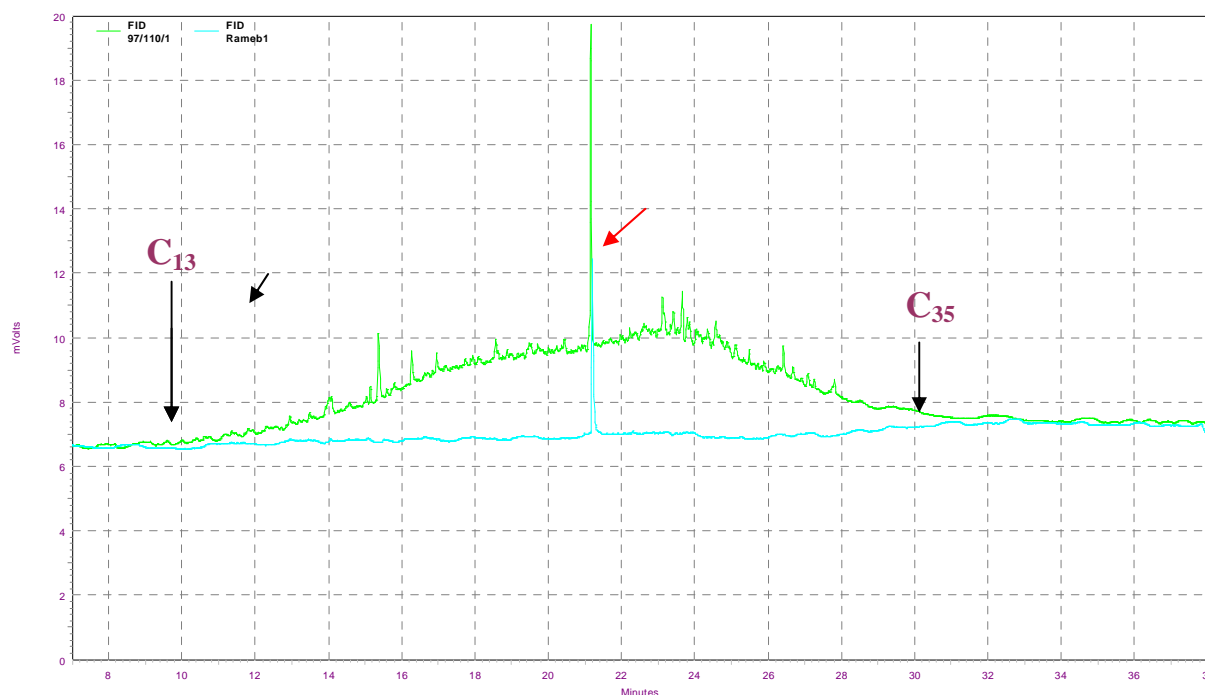
2. ábra: A Rameb és a HP β CD szerkezeti képlete

A ciklodextrinek jó komplexképző sajátosságuknak köszönhetően, a levegőben lévő anyagokkal is könnyedén képeznek komplexet, a csomagolóanyagok illékony komponenseit (pl. lágyítók) is megkötik. Vak extrakciót is végeztünk, hogy azonosítsuk, a kromatogramon látható komponensek közül melyek származnak a talajból, és melyek az adott ciklodextrin-származék szennyező komponensei. Ezen un. tisztaságvizsgálat esetén a körülmények megegyeznek a

[4] Steffan, S.; Bardi, L.; Marzona, M. *Biological Journal of Armenia. Special Issue: Cyclodextrins* **2001**, 53, 218-225.

[5] Fava, F.; Di Gioia, D.; Marchetti, L. *Biotechnol. Bioeng.* **1998**, 58, 345-355.

talajextrakciónál alkalmazottakkal, azzal a különbséggel, hogy most talaj nélkül végezzük az extrakciót. Így kiszűrhetjük azokat a komponenseket, melyek a helytelen tárolás következtében kerülhetnek a ciklodextrinbe és így annak vizes oldatából az extraktumba. A 3. ábrán a Rameb-bel végzett talajextrakció eredményét láthatjuk összevetve az alkalmazott Rameb tisztaságvizsgálatával.

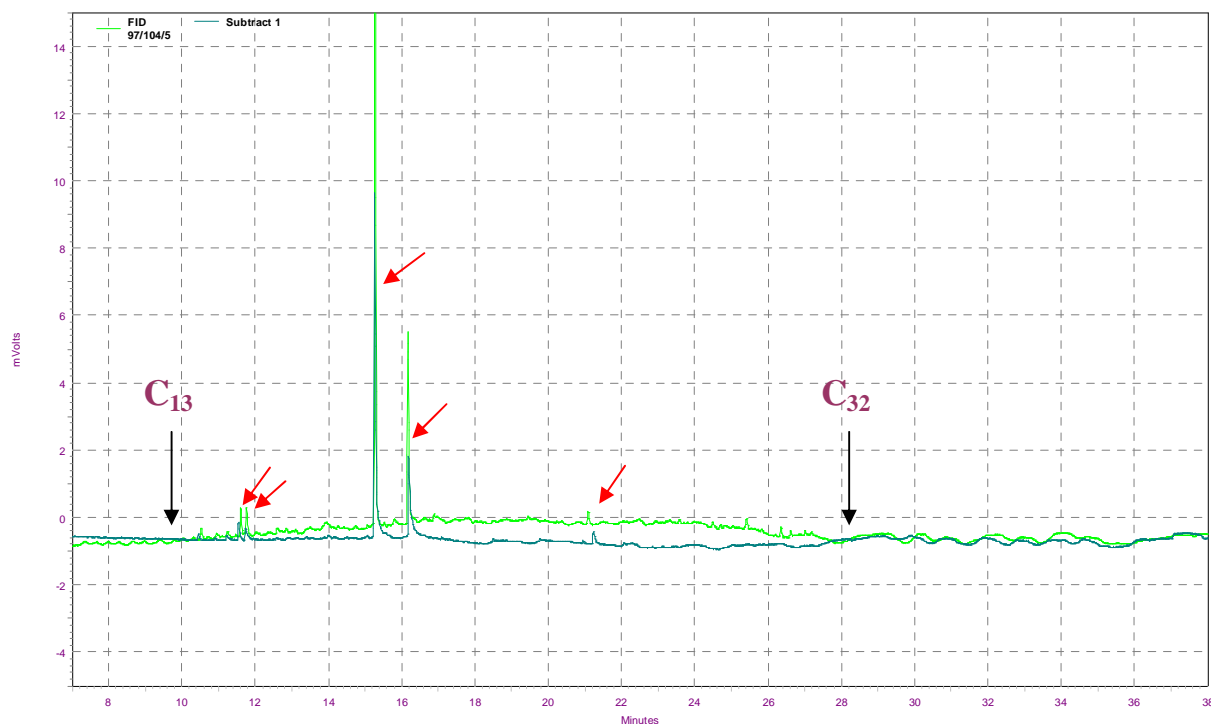


3. ábra: Rameb-bel végzett talajextraktumról készített gázkromatogram (zöld) és tisztaságvizsgálat (kék), a piros nyíllal jelölt csúcs a Rameb szennyező komponense, nem a talajból származik

Látható, hogy az alkalmazott Rameb egy szennyező komponenst tartalmaz ($t_R=21.3$ min). A talajból nagy mennyiségű szennyező anyagot felold, de az extrakció hatásfoka jóval kisebb, mint a szerves oldószeres extrakcióé (kb. 30% a diklórmétános extrakcióhoz képest). Erről a ciklodextrinről elmondható, hogy szelektíven mobilizálja a komponenseket a talajból, hiszen egy adott szénatomszám tartomány (C_{35-45}) már a nagy méretből adódóan nem fér a ciklodextrin gyűrűjébe.

A 4. ábrán a HP β CD vizes oldatával extrahált talajextraktumról felvett kromatogram és a HP β CD tisztaságvizsgálata látható. A tisztaságvizsgálat kimutat két jellemző komponenst. A piros nyíllal

jelölt komponensek jellemzően megtalálhatók szinte majdnem minden ciklodextrinben hosszabb idejű tárolás után.



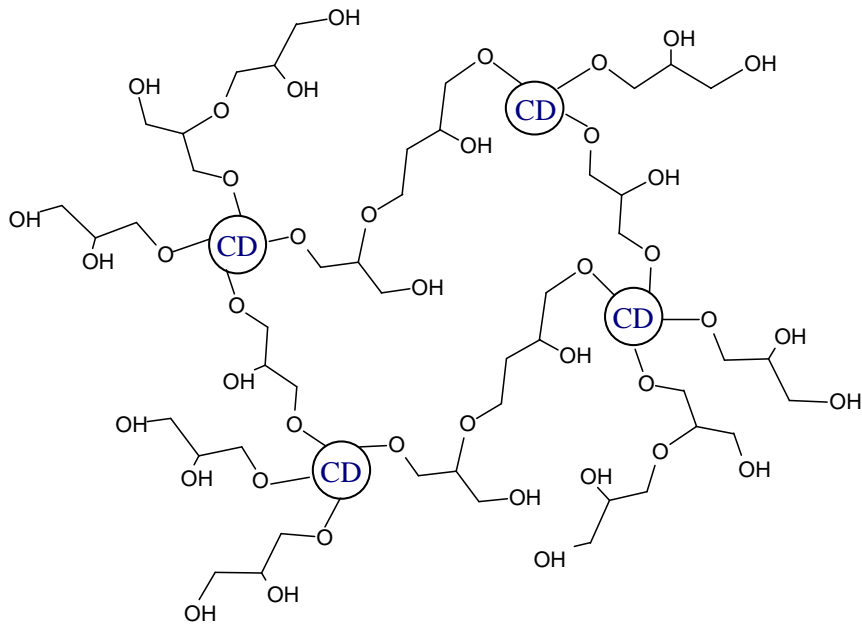
4. ábra: HP β CD-vel végzett talajextraktumról készített gázkromatogram (halvány zöld) és tisztaságvizsgálat (sötét zöld), a piros nyíllal jelölt csúcsok a HPBCD szennyező komponensei

Ez a ciklodextrin kisebb mértékben mobilizálja a szennyező szénhidrogéneket a talajról, mint a Rameb a kisebb szolubilizáló képességéből adódóan (a diklórmétános extraktumhoz képest 3,9% a szénhidrogéncsúcsok burkoló görbéje alatti terület). A szolubilizált szénhidrogén szennyezőanyagok ugyanúgy a C₁₃₋₃₅ szénatomszám tartományba esnek, mint a Rameb oldat esetén.

4.4. Ciklodextrin polimerek:

A kutatás első félévében állítottunk elő nagyobb mennyiségű vízben oldódó ciklodextrin polimereket epiklórhidrinnel összekapcsolva néhány ciklodextrin molekulát. Általános szerkezeti képletük az 5. ábrán látható. E polimerek jellemzője, hogy nagyon hidrofilek (jól is oldódnak vízben), hiszen az epiklórhidrines kapcsolási reakció során szaporodnak a hidroxil csoportok. A

ciklodextrin gyűrűket összekapcsoló gliceril hidakon is van legalább egy hidroxil-csoport, a monofunkciósan elreagált epiklórhidrinből származó oldalláncok pedig diol láncvégeket tartalmaznak.

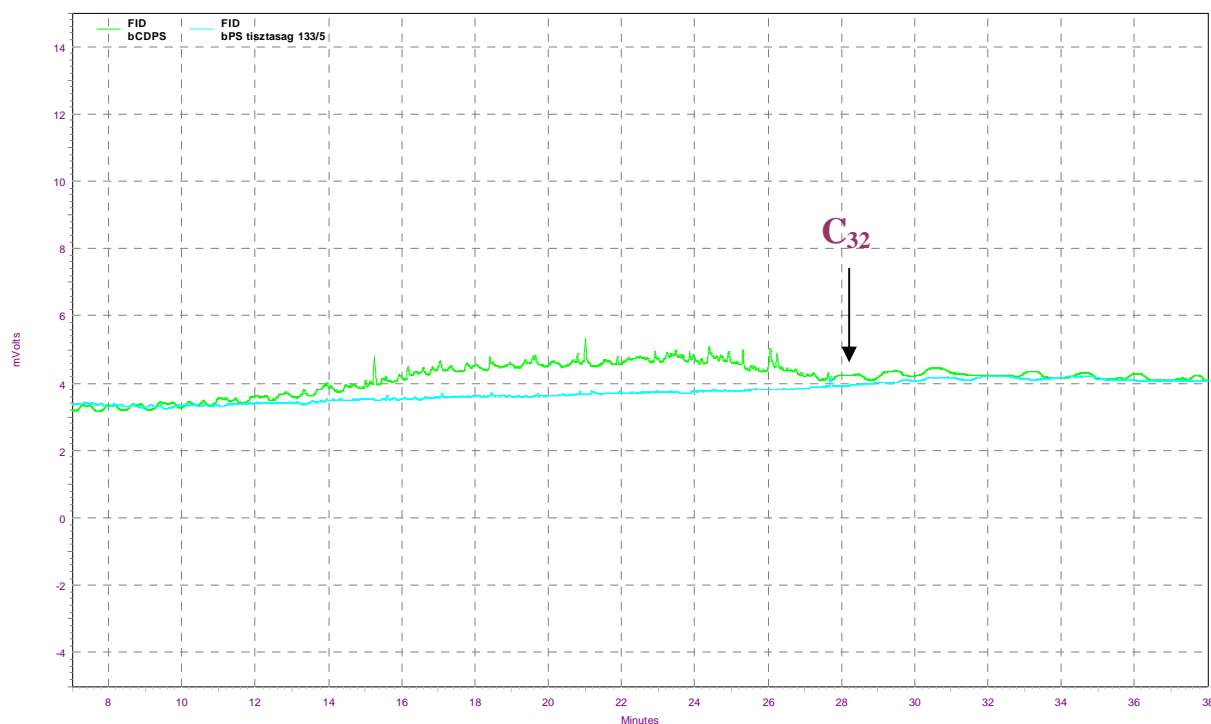


5. ábra: A ciklodextrin polimer általános szerkezeti képlete

Az alkalmazott ciklodextrin polimerek közül csak a β - és a γ -ciklodextrin polimer mutatott mobilizáló hatást.

Mivel az α CD sem mutatott mobilizáló hatást, az α CDPS-től sem vártuk ezt. Ennek a ciklodextrinnek a legkisebb a gyűrűátmérője, ezért ezek a nagy szénatomszámú vegyületek már nem férnek bele ebbe a ciklodextrinüregbe.

A β CD hidroxipropil származékáról láthattuk az előzőekben, hogy képes extrahálni a talaj szénhidrogén szennyezőanyagait, a hozzá nagyon hasonló szerkezetű di-hidroxipropil- β CD-t is tartalmazó β CDPS is hasonló szolubilizáló képességet mutat. Ennek a ciklodextrin származéknak az extraháló hatása és a tisztaságvizsgálata látható a 6. ábrán. Az extrakció hatásfoka a hexán-acetonos extrációhoz viszonyítva 14%.

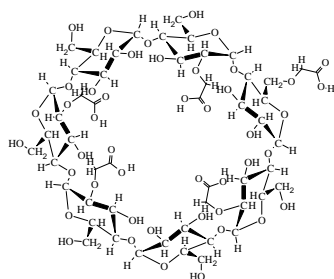


6. ábra: β CDPS-vel végzett talajextraktumról készített gázkromatogram (zöld) és tisztaságvizsgálat (kék)

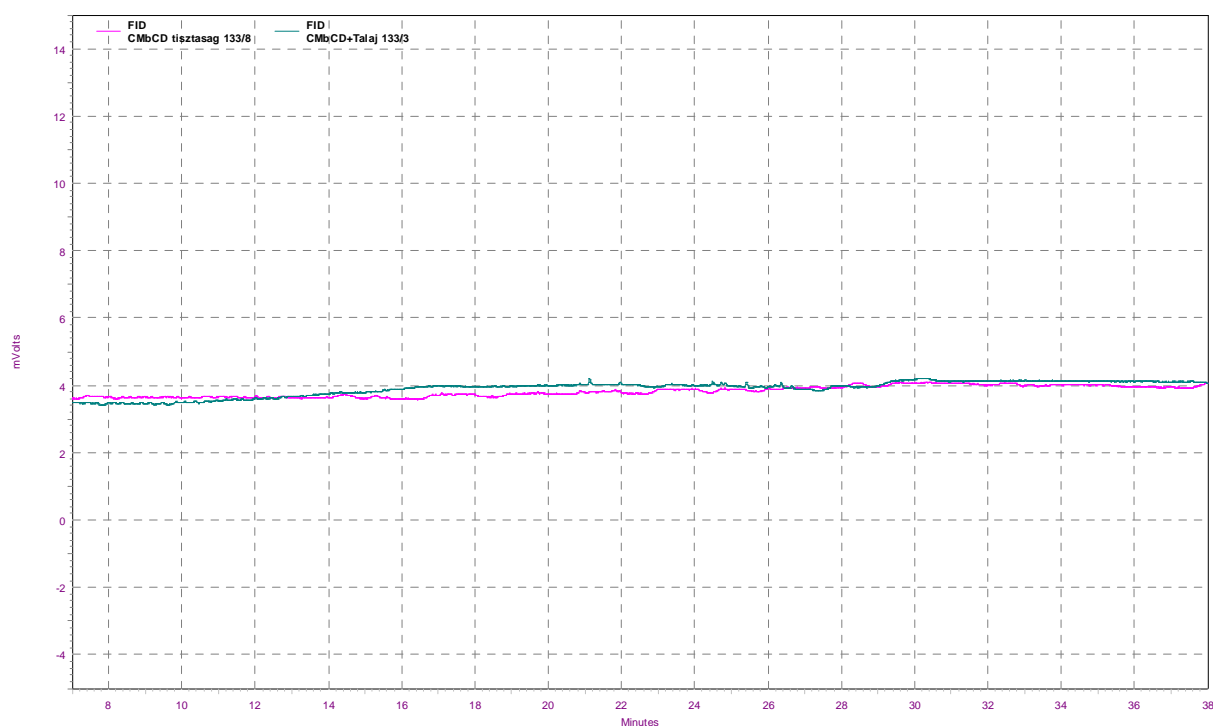
A γ CDPS-nek még nagyobb az üregátmérője, így azt vártuk, hogy a nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket is mobilizálni tudja, de ez a hatás nem érvényesült. Nagyon kis mértékben extrahálja ugyan a szennyeződést a talajszemcsékről, de ez a hatás nem terjed ki jellemzően a magasabb szénláncú tartományra.

4.5. Karboximetil ciklodextrinek és ezek polimerjei:

Az ionos (karboximetil) ciklodextrin polimerektől azt várjuk, hogy szelektíven mobilizálják a talajban lévő ionos komponenseket, ha vannak ilyenek. Mindegyik alkalmazott ionos polimerről elmondható, hogy nem tapasztaltunk szelektív extraháló hatást, ami nem jelenti azt, hogy bizonyos ionos vegyületek esetén nem lenne hatásos az alkalmazásuk, hanem azt mondhatjuk, hogy a pakurával szennyezett talajban nem található olyan ionos komponensek, amelyeket ezek a ciklodextrinek szelektíven extrahálni tudnának. A CM β CD - melynek szerkezeti képlete a 7. ábrán látható - példáján (8. ábra) mutatjuk be, hogy nem tapasztalható mobilizáló hatás.



7. ábra: A CMβCD szerkezeti képlete



8. ábra: CMβCD-vel végzett talajextraktumról készített gázkromatogram (zöld) és tisztaságvizsgálat (piros)

5. Eredmények összefoglalása:

Bizonyos ciklodextrinek vizes oldataival extrahálva a talajt a szerves oldószeres extraktuméhoz hasonló kromatogramot kaphatunk, bár azt is megfigyelhetjük, hogy a ciklodextrinek segítségével sokkal kisebb mennyiségű és szűkebb szénatomszám-tartományba eső szénhidrogént tudunk leoldani a talajszemcsékről. A ciklodextrineknek azonban, nem is az a feladatuk, hogy az összes szénhidrogén szennyeződést eltávolítsák a talajszemcsék felületéről, hanem a

szennyezőanyagok *folymatos* szállítása a mikroorganizmusok működési helyére, a talaj vizes fázisába. Az eredményeket összefoglalva a következő megállapításokat tehetjük:

- A kísérletben alkalmazott alap ciklodextrinek közül (α -, γ -) egyik sem szolubilizálja a talajban lévő szennyező szénhidrogéneket, de mobilizáló hatásuk lehet.
- A Rameb nagy mértékben és széles szénatomszám tartományban mobilizálja a szennyeződést a talajban.
- A HP β CD kisebb mértékben mobilizálja a szénhidrogéneket.
- A ciklodextrin polimerek közül csak a β CDPS esetében tapasztaltunk a HP β CD-hez hasonló mértékű extraháló hatást.
- A ciklodextrin ionos polimerjei közül egyik sem mutatott szelektív mobilizáló hatást.