



Wstępna ocena możliwości zastosowania β -cyklodekstryny jako czynnika wpływającego na skuteczność oczyszczania gazów metodą biofiltracji

Izabela Sówka, Urszula Miller, Waldemar Adamiak
Politechnika Wroclawska

1. Wprowadzenie

Rozwój technologii i metod ograniczania emisji zanieczyszczeń determinowany jest wzrostem zanieczyszczenia środowiska substancjami, które charakteryzują się dużą trwałością w środowisku i tendencją do akumulowania się w nim, a także toksycznością względem organizmów żywych. Poszukuje się nowych rozwiązań, które nie tylko byłyby skuteczne w usuwaniu ksenobiotyków, ale także nie powodowały wtórnego zanieczyszczenia środowiska, przez powstawanie szkodliwych, czy też niezdatnych do wykorzystania produktów ubocznych procesów oczyszczania, ale także równoważyłyby korzyści ekologiczne z kosztami ekonomicznymi. Z tego względu coraz popularniejsze staje się wykorzystywanie naturalnych procesów biodegradacji zachodzących w środowisku. Mikroorganizmy mają zdolność do degradacji lub przekształcania zanieczyszczeń w formy mniej toksyczne, która stanowi podstawę technologii związanych z bioremediacją. Dla procesów biologicznych jednak niezwykle istotnym czynnikiem jest podatność zanieczyszczeń na biologiczny rozkład i ich biodostępność. Do czynników wpływających na biodostępność substancji w środowisku należą zarówno właściwości ksenobiotyków (budowa cząsteczkowa, rozpuszczalność w wodzie, lotność), rodzaj obecnych mikroorganizmów, a także warunki środowiskowe (woda/gleba/powietrze, pH, obecność innych zanieczyszczeń, warunki klimatyczne) i czas przetrzymania (Smreczak i in. 2013). Jednak za czynnik

wpływający na dużą trwałość niektórych substancji w środowisku uważa się przede wszystkim ich silne właściwości hydrofobowe, które ograniczają biodostępność dla mikroorganizmów decydujących o ich degradacji. Z tego względu ważnym zagadnieniem w bioinżynierii środowiska jest zjawisko tworzenia się kompleksów cząsteczkowych, które może być użyteczne w procesach selektywnego rozdzielania i rozpuszczania różnych substancji chemicznych. Na świecie prowadzone są badania nad zastosowaniem związków powierzchniowo czynnych w rekultywacji gleb, a także oczyszczaniu wody i gazów odlotowych. Surfaktanty, zmieniając swobodną energię międzyfazową w układach ciecz-gaz lub ciecz-ciecz, zmniejszają napięcie powierzchniowe cieczy, a tym samym poprawiają rozpuszczalność zanieczyszczeń w wodzie, zwiększają ich biodostępność i ułatwiają wymywanie (Mao i in. 2015, Piekutin i in. 2015). Można wyróżnić dwa mechanizmy działania: solubilizację micelną i hydrotropową. Związki powierzchniowo czynne mają charakter amfifilowy i zdolność agregowania w micelle, umożliwiają tworzenie emulsji, a także powodują solubilizację organicznych związków chemicznych. Solubilizacja hydrotropowa polega natomiast na łączeniu się solubilizatorów z cząsteczkami słabo rozpuszczalnej substancji i tworzeniu z nimi rozpuszczalnych w wodzie asocjatów (Wojnowska-Baryła 2011). Takie działanie wykazują cyklodekstryny.

2. Zastosowanie β -cyklodekstryny w bioremediacji

Cyklodekstryny są węglowodanami zbudowanymi z sześciu lub więcej merów D-glukozowych, połączonych wiązaniami α -1,4-acetalowymi, tworzących strukturę cykliczną. Produkowane są ze skrobi w procesie fermentacji enzymatycznej z użyciem cykloglukotransferazy (CGTazy) wytwarzanej przez mikroorganizmy *Bacillus macerans* (Del Valle 2004). Cyklodekstryny są łatwo rozpuszczalne w wodzie i przyjmują kształt toroidu o hydrofobowym wnętrzu. Dzięki temu mogą tworzyć kompleksy inkluzyjne ze związkami hydrofobowymi (Loftson i in. 2004). Ze względu na budowę cząsteczki, cyklodekstryny są powszechnie wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu oraz w metodach analitycznych. Służą jako nośniki w produkcji farmaceutyków, stosowane są w przemyśle spożywczym, chemicznym, kosmetycznym, włókienniczym, produkcji opakowań. Cyklodekstryny znalazły również swoje

zastosowanie w ochronie środowiska. Poprzez ich działanie na zmianę rozpuszczalności związków organicznych mogą odgrywać ważną rolę w usuwaniu zanieczyszczeń z wody, gleby i powietrza (Singh i in. 2002).

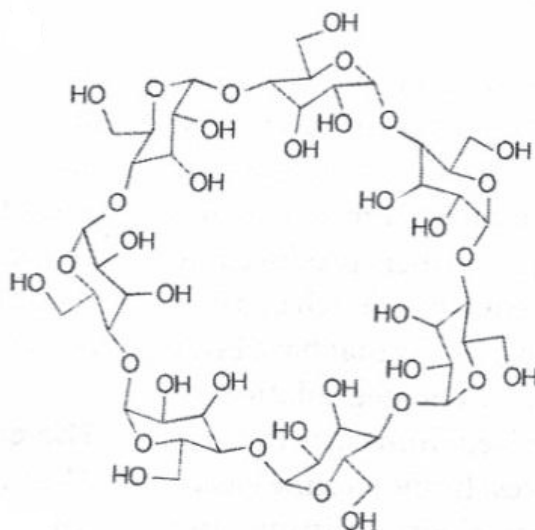
W remediacji gruntów cyklodekstryny mogą być wykorzystywane na dwa sposoby: jako czynnik ułatwiający wymywanie zanieczyszczeń z gleby (poprzez wchodzenie w kompleksy inkluzyjne z cyklodekstryną związki hydrofobowe są łatwo wypłukiwane z gruntu) lub jako środek wpływający na biodostępność zanieczyszczeń (poprawiają rozpuszczalność związków, które w fazie wodnej mogą dalej ulec degradacji przez mikroorganizmy).

Bardi i in. (2000) przeprowadzili badania dotyczące aktywności hodowanych *in vitro* mikroorganizmów wyizolowanych z gleby zanieczyszczonej ropą naftową. Zbadano wpływ β -cyklodekstryny na biodegradację następujących węglowodorów: dodekanu, tetradekanu, antracenu i naftalenu. Dodatek β -cyklodekstryny wpływał pozytywnie na kinetykę wzrostu mikroorganizmów i na szybkość degradacji wszystkich czterech węglowodorów (w szczególności naftalenu). Wyniki badań stanowiły podstawę do zastosowania cyklodekstryny w bioremediacji *in situ*. Bardi i in. (2007) przeprowadzili badania nad usuwaniem oleju napędowego z gleby z zastosowaniem β -cyklodekstryny, jako czynnika mogącego pozytywnie wpływać na szybkość bioremediacji. Autorzy wykazali, że największy wpływ na poprawę degradacji ma nie zwiększenie stężenia mikroorganizmów, lecz głównym czynnikiem ograniczającym jest biodostępność zanieczyszczeń. Ponadto β -cyklodekstryna może zapobiegać ługowaniu zanieczyszczeń w głębsze warstwy gleby i, podobnie jak kwasy huminowe, utrzymywać węglowodory w powierzchniowych warstwach gleby, co ułatwia ich usuwanie. Zarówno Villaverde (2007), jak i Flaherty (2013) wykazali pozytywne działanie β -cyklodekstryny w możliwości usuwania z gleby pestycydów.

W remediacji stosowane są również kompleksy β -cyklodekstryny. Lindsey i in. (2003) wykazali pozytywny wpływ karboksymetylo- β -cyklodekstryny na wydajność reakcji Fentona w degradacji polichlorowanych bifenyli. Leitgib i in. (2008), w badaniach nad bioremediacją gleby, dla zwiększenia solubilizacji i biodegradacji, zastosowali metylowaną β -cyklodekstrynę. Wykazano, że zaproponowana technologia może być z powodzeniem stosowana w rekultywacji gruntów zanieczyszczonych trudno degradablemi węglowodorami, np. olejami napędowymi.

Działanie modyfikowanych cyklodekstryń badane było również w elektrokinetycznych metodach rekultywacji gruntów *in situ*. Maturi i Reddy (2006) zastosowali hydroksypropylometylocelulozo- β -cyklodekstrynę w elektrokinetycznej rekultywacji do jednoczesnego usuwania metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z gleb o niskiej przepuszczalności. Badania, które przeprowadzono w dwóch stężeniach cyklodekstryny (1 i 10%) wykazały, że lepsze efekty usuwania fenantrenu można uzyskać przy zastosowaniu cyklodekstryny o większym stężeniu. Podobne wyniki uzyskali również Li i in. (2010) stosując hydroksypropylo- β -cyklodekstrynę w usuwaniu metali ciężkich i Hannah i in. (2005) w usuwaniu pentachlorofenolu z gleby.

Kierując się doniesieniami dotyczącymi pozytywnego wpływu surfaktantów na oczyszczanie gazów odlotowych metodą biofiltracji (Ramirez i in. 2012), przeprowadzono badania nad wpływem dawkowania β -cyklodekstryny (rys. 1) na biofiltrację powietrza zanieczyszczonego parami toluenu.



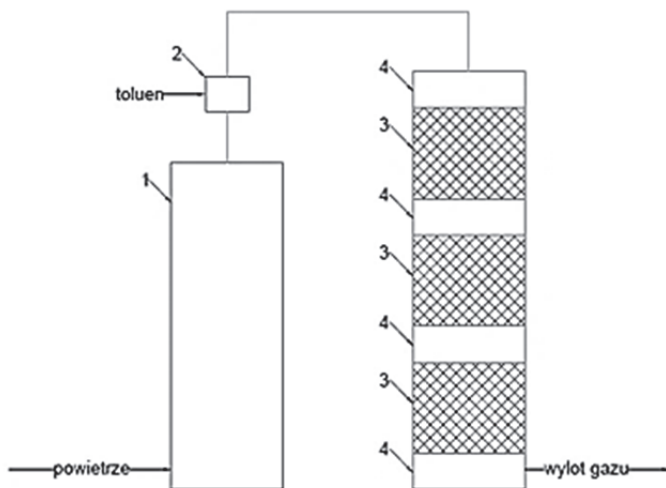
Rys. 1. Budowa cząsteczki β -cyklodekstryny

Fig. 1. Structure of β -cyclodextrin

3. Część doświadczalna

3.1. Materiały i metodyka badawcza

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej na instalacji badawczej, której schemat przedstawiono na rys. 2. Powietrze pobierane do instalacji przepływało przez kolumnę ze zwilżonym węglem aktywnym (1), gdzie ulegało nasyceniu parą wodną. Następnie powietrze doprowadzane było do mieszalnika (2), w którym łączyło się z oparami toluenu dozowanymi z płuczki. Tak przygotowany gaz przepuszczany był od góry kolumny filtracyjnej przez kolejne warstwy złoża (3). Próbkę gazu pobierane były z czterech króćców (4) znajdujących się na wlocie do biofiltra, a także po każdej z trzech warstw złoża i poddawane analizie chromatograficznej.



Rys. 2. Schemat instalacji badawczej: 1 – kolumna do wstępnego kondycjonowania gazów, 2 – mieszalnik, 3 – złożo filtracyjne, 4 – króciec poboru gazu

Fig. 2. Diagram of experimental installation: 1 – column to humidify gases, 2 – mixer, 3 – filter bed, 4 – gas sampling point

W przeprowadzonych badaniach na złożo biofiltra dawковано wodny roztwór β -cyklodekstryny w stężeniach: 1, 2 i 3 g/dm³.

Pracę biofiltra, przy założonym strumieniu przepływu równym 750 dm³/h, opisano następującymi parametrami: obciążenie złoża O_z , g/m³s, wyrażane wzorem:

$$O_z = \frac{C_p \cdot \dot{V}_g}{V_z} \quad (1)$$

gdzie:

C_p – stężenie toluenu w powietrzu dopływającym do złoża filtracyjnego, g/m³;

\dot{V}_g – strumień gazu przepływającego przez złożo filtracyjne, m³/s;

V_z – objętość złoża, m³;

oraz szybkość biofiltracji V_r , g/m³s, opisywana jako:

$$V_r = \frac{(C_p - C_k) \cdot \dot{V}_g}{V_z} \quad (2)$$

gdzie:

C_k – stężenie toluenu w powietrzu po przejściu przez warstwę materiału filtracyjnego, g/m³;

C_p – stężenie toluenu w powietrzu dopływającym do złoża filtracyjnego, g/m³;

\dot{V}_g – strumień gazu przepływającego przez złożo filtracyjne, m³/s;

V_z – objętość złoża, m³.

Skuteczność procesu biofiltracji obliczana była ze wzoru:

$$\eta = \frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

C_p – stężenie rozpuszczalnika organicznego w powietrzu dopływającym do złoża filtracyjnego, g/m³;

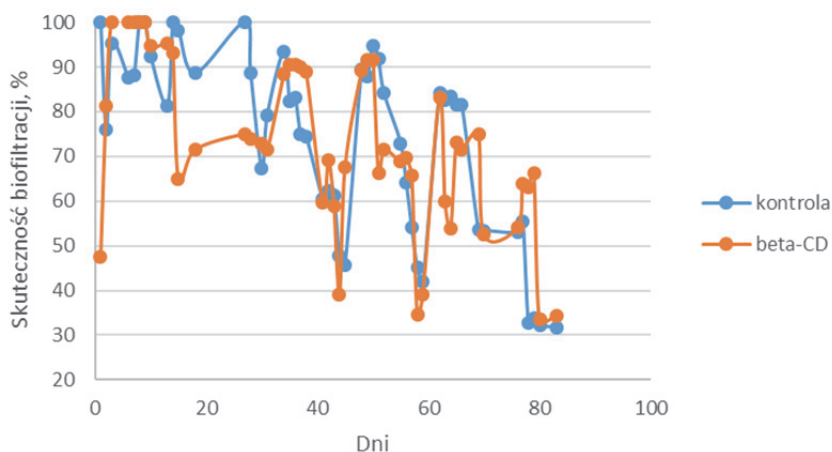
C_k – stężenie rozpuszczalnika organicznego w powietrzu, g/m³, po przejściu przez warstwę materiału filtracyjnego.

W celu określenia ogólnej liczby mikroorganizmów oraz oznaczenia liczby drożdży i pleśni wykonano posiewy metodą powierzchniową odpowiednio na agarze odżywczym zwykłym i na agarze Sabouraud

dextr. 2%. Wyniki badań mikrobiologicznych zasiedlenia złoża podano w jtk/g s.m. (jednostki tworzące kolonie na gram suchej masy złoża).

3.2. Wyniki badań i ich dyskusja

Eksperyment przeprowadzono dla obciążenia złoża zanieczyszczeniem w zakresie od 10 do 40 $\text{g}_{\text{toluenu}}/\text{m}^3\text{h}$. Stężenie wodnego roztworu β -cyklodekstryny, którym nawilżano złoże, wynosiło kolejno: 1, 2 i 3 g/dm^3 . Wyniki badań nad wpływem β -cyklodekstryny na biofiltrację powietrza zanieczyszczonego parami toluenu przedstawiono na rys. 3. Kolejne stężenia β -cyklodekstryny dawkiowane były 34., 48. i 62. dnia prowadzenia procesu. Dla każdej serii stopniowo zwiększano obciążenie złoża toluenem. Dla porównania wyników przeprowadzono również serię kontrolną biofiltracji toluenu, bez dawkowania β -cyklodekstryny (złoże nawilżane wodą).



Rys. 3. Skuteczność procesu biofiltracji toluenu

Fig. 3. The efficiency of toluene biofiltration

Maksymalna szybkość biofiltracji wyniosła 20 i 21 $\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ odpowiednio dla toluenu i dla złoża, na które dawkiowany był roztwór β -cyklodekstryny. Nie zaobserwowano poprawy skuteczności biofiltracji toluenu podczas próby z dawkowaniem β -cyklodekstryny. Dla zwiększających się wartości obciążenia złoża toluenem obserwowano wyraźne spadki skuteczności oczyszczania powietrza.

Wyniki badania ilościowego zasiedlenia złoża filtracyjnego przedstawiono w tabeli 1. W zadanym zakresie stężeń nie wykazano istotnego wpływu β -cyklodekstryny na gęstość mikroflory biofiltra. Można wnioskować, iż przy zbadanych stężeniach β -cyklodekstryny, nie ma ona wpływu na rozpuszczalność toluenu i zwiększenie jego biodostępności.

Tabela 1. Wyniki badań mikrobiologicznych

Table 1. Results of microbiological tests

Próba	Bakterie, jtk/g s.m.	Grzyby, jtk/g s.m.
Złoże wyjściowe	31×10^4	43×10^4
Złoże po okresie adaptacji	98×10^8	85×10^7
Złoże kontrolne (dzień 66.)	50×10^6	33×10^6
Złoże po dawkowaniu β -cyklodekstryny	63×10^6	40×10^6

4. Podsumowanie

Cyklodekstryny, jako związki wpływające na zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczeń hydrofobowych, a tym samym ich biodostępności, mają duży potencjał jeśli chodzi o zastosowanie w biologicznych metodach remediacji środowiska. W badanym zakresie stężeń (dla 1, 2, 3 g/dm³) uzyskane wyniki badań nie wykazały jednak pozytywnego wpływu β -cyklodekstryny na skuteczność oczyszczania gazów zanieczyszczonych parami toluenu metodą biofiltracji. Kierując się jednak doniesieniami literaturowymi z zakresu bioremediacji gruntów, wykonane zostaną badania dla większych stężeń β -cyklodekstryny.

Prace zrealizowane w ramach zlecenia B50618 z dotacji celowej przyznawanej dla Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich w roku 2015/2016.

Literatura

- Bardi, L., Martini, C., Opsi, F., Bertolone, E., Belviso, S., Masoero, G., Marzona, M., Ajmone, M. F. (2007). Cyclodextrin-enhanced in situ bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57, 439-444.
- Bardi, L., Mattei, A., Steffan, S., Marzona, M. (2000). Hydrocarbon degradation by a soil microbial population with β -cyclodextrin as surfactant to enhance bioavailability. *Enzyme and Microbial Technology*, 27, 709-713.
- Del Valle, M. E.M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39, 1033-1046.
- Flaherty, R. J., Nshime, B., DeLaMarre, M., DeJong, S., Scott, P., Lantz, A. W. (2013). Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil. *Chemosphere*, 91(7), 912-920.
- Hanna, K., Chiron, S., Oturan, M. A. (2005). Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Research*, 39(12), 2763-2773.
- Leitgib, L., Gruiz, K., Fenyvesi, E., Balogh, G., Murányi, A. (2008). Development of an innovative soil remediation: "Cyclodextrin-enhanced combined technology". *Science of The Total Environment*, 392(1), 12-21.
- Lindsey, M. E., Xu, G., Lu, J., Tarr, M. A. (2003). Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins. *Science of the Total Environment*, 307, 215-229.
- Li, T., Yuan, S., Wan, J., Lu, X. (2010). Hydroxypropyl- β -cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 306-312.
- Loftsson, T., Masson, M., Brewster, M. E. (2004). Self-Association of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes. *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 93(5), 1091-1099.
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W., Yu, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 419-435.
- Maturi, K., Reddy, K. R. (2006). Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 63(6), 1022-1031.
- Piekutin, J., Boruszko, D., Wiater, J. (2015). Chemiczne usuwanie związków ropopochodnych z wody. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 17, 1545-1553.
- Ramirez, A., Garcia-Aguilar, B., Jones, P., Heitz, M. (2012). Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials. *Process Biochemistry*, 47, 76-82.

- Singh, M., Sharma, R., Banerjee, U.C. (2002). Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances*, 20, 41-359.
- Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlas, A., Maliszewska-Kordybach, B. (2013). Biodostępność trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w glebach. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 35(9), 137-153.
- Wojnowska-Baryła, I. (2011). *Trendy w biotechnologii środowiska*. Olsztyn: Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego.
- Villaverde, J. (2007). Time-dependent sorption of norflurazon in four different soils: Use of β -cyclodextrin solutions for remediation of pesticide-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 184-190.

Preliminary Assessment of the Use of β -cyclodextrin as a Factor Affecting the Efficiency of Purifying Gases by Biofiltration

Abstract

Biotechnological processes are widely used in environmental engineering. However, a common problem associated with the biological method relating to the removal of certain pollutants from the environment is low solubility in water, which significantly limits the possibility of their biodegradation or washing. Therefore, a growing interest in the application of surfactants, for instance, for the remediation of soil, is observed. Surfactants can significantly influence the removal of pollutants from the environment. Not only do they increase the solubility of hydrophobic compounds, but also aid in their leaching and increase their bioavailability. Moreover, the use of surfactants by leaching of pollutants is relatively cheap compared to the extraction with organic solvents. As in the case of bioremediation of soil, the use of surfactants could potentially affect the growth of the removal efficiency of hydrophobic pollutants from combustion gases by increasing their bioavailability. This paper presents the results of preliminary laboratory studies using β -cyclodextrin in purifying of air contaminated by toluene vapors by biofiltration. In the assumed concentrations (1, 2, 3 g/dm³) the positive effect of cyclodextrin on toluene biofiltration was not observed.

Słowa kluczowe:

biodegradacja, biodostępność, zanieczyszczenia hydrofobowe, surfaktanty

Keywords:

biodegradability, bioavailability, hydrophobic pollutants, surfactants