

CYKLODEKSTRYNY, ICH WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE W DETOKSYFIKACJI GLEB

G. Józefaciuk¹, J. Józefaciuk²

¹Instytut Agrofizyki PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

jozefaci@demeter.ipan.lublin.pl

²Szkoła Podstawowa nr 31, ul. Lotnicza 1, 20-322 Lublin

Streszczenie. Omówiono budowę i właściwości cyklicznych wielocukrów – cyklodekstryn oraz ich zastosowanie w nauce i przemyśle ze szczególnym uwzględnieniem dekontaminacji gleb z zanieczyszczeń hydrofobowymi związkami organicznymi.

Słowa kluczowe: cyklodekstryny, gleba, zanieczyszczenia organiczne.

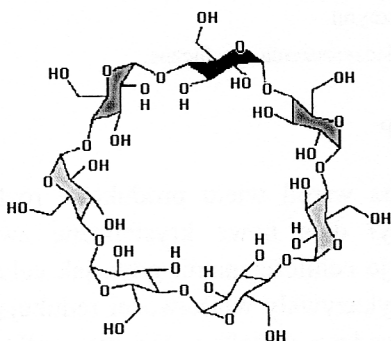
WSTĘP

W roku 1891 francuski chemik Villers wśród wielu produktów rozkładu skrobi przez *Bacillus amylobacter* odkrył dwa nowe krystaliczne związki organiczne o charakterze cukrów. Nazwał je celulolizynami, gdyż jak celuloza, odporne były na hydrolizę kwaśną i nie wykazywały właściwości redukujących [17]. Niewiele później, Schardinger prowadząc podobne badania z *Bacillus macerans*, które przetrwały proces gotowania, odkrył, że oprócz zwykłych, amorficznych dekstryn, bakterie te produkują w dużych ilościach dekstryny krystaliczne, które okazały się identyczne z celulolizynami Villersa. Okazało się również, iż szczep użyty przez Villersa musiał być zanieczyszczony przez *Bacillus macerans*, gdyż *amylobacter* nie ma zdolności wytwarzania takich związków. Już przed rozpoczęciem pierwszej wojny światowej Pringsheim i jego

grupa odkryli możliwości tworzenia różnorodnych związków kompleksowych przez krystaliczne dekstryny [13]. W roku 1930 Freudenberg odkrył, że mają one strukturę cykliczną i nadał im nazwy α - i β -cyklodekstryn. W początkach lat pięćdziesiątych zostały odkryte nowe rodzaje cyklodekstryn: γ i δ . W 1957 roku French wydał pierwszą monografię na temat cyklodekstryn, gdzie, na podstawie prowadzonych testów na szczurach, podał fałszywą informację, że cyklodekstryny są szkodliwe, a nawet trujące dla organizmów wyższych. Jednakże ci, którzy nie zniechęcili się, poddali badaniom tysiące zwierząt, stwierdzając brak zagrożenia ze strony cyklodekstryn [17].

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE CYKLODEKSTRYN

Cyklodekstryny są wielocukrami, o budowie pierścieni złożonych z kilku jednostek glikopiranowych. Końcowa i początkowa cząsteczka cukru połączone są mostkiem tlenowym, z jednoczesnym wydzieleniem cząsteczki wody. Gdy wyjściowy wielocukier jest za krótki, połączenie takie nie jest możliwe ze względów sterycznych, gdy jest za długi powstały pierścień ulega deformacji. Budowę cząsteczki cyklodekstryny przedstawiono schematycznie na Rys. 1.



Rys. 1. Budowa cząsteczki β -cyklodekstryny.

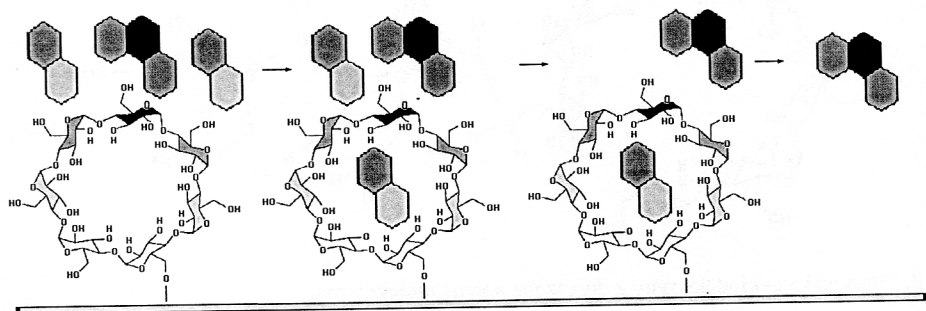
Fig. 1. Molecule of the β -cyclodextrin.

Cząsteczka α -cyklodekstryny składa się z sześciu jednostek glikozowych, γ -CD z ośmiu, a δ -CD z dziewięciu. W cząsteczce cyklodekstryny polarne grupy hydroksylowe glikozy, mające charakter hydrofilowy, skierowane są na zewnątrz pierścienia, w rezultacie czego jego wnętrze uzyskuje charakter hydrofobowy. Taka cząsteczka tworzy kapsułę molekularną, która chętnie przyjmuje do wnętrza niepolarną, hydrofobową cząsteczkę „gościa” o odpowiednim rozmiarze, tworząc kompleks inkluzyjny.

Kompleksy inkluzyjne są zdecydowanie lepiej rozpuszczalne w wodzie niż cząsteczka gościa. Ta ostatnia chroniona jest przed wpływem otoczenia, jest nielotna oraz zamaskowana, a więc dostępna biologicznie.

Ze względu na powyższe właściwości, cyklodekstryny znalazły bardzo wiele zastosowań w przemyśle i nauce [2,5,16,17].

Szerokie zastosowanie w chromatografii cieczowej zyskały sorbenty uzyskiwane po przyłączeniu cząsteczek cyklodekstryny do stałego nośnika (CYCLOBOND). Jeżeli nad takim sorbentem przepływa roztwór, w którym znajdują się cząsteczki związków o różnych rozmiarach, te z nich, które mieszczą się we wnętrzu pierścienia cyklodekstryny tworzą kompleks inkluzyjny i są w nim zatrzymywane, natomiast te, które są za duże migrują dalej wraz z cieczą i mieszanina ulega rozdzielaniu. Proces ten zilustrowany jest na Rys. 2.



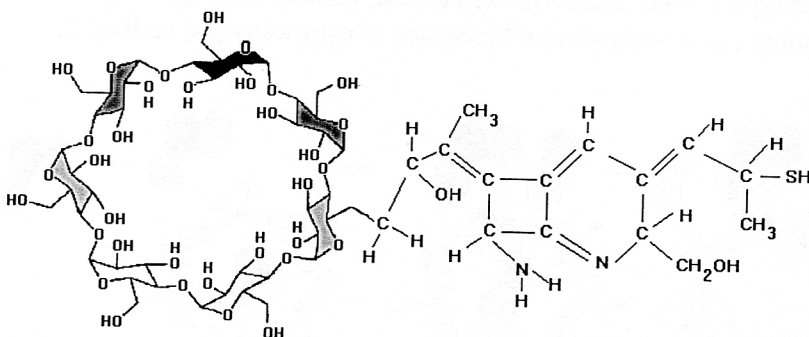
Rys. 2. Rozdzielanie mieszanin na nośnikach cyklodekstrynowych.

Fig. 2. Chromatography on cyclodextrin-modified matrix.

W zależności od rodzaju związków, które mają być rozdzielone, można dobrać cyklodekstryny o różnej wielkości pierścienia. Ponieważ kompleksy inkluzyjne mają różne stałe trwałości, zależne od rodzaju związku oraz składu chemicznego roztworu (eluenta), rozdzielanie można prowadzić również dla mieszanin związków, których cząsteczki są mniejsze od rozmiarów kapsuły. Można też stosować roztwór cyklodekstryn do ekstrakcji określonych substancji ze złożonych mieszanin (separacja z odwróconymi fazami, RPS).

Medycyna zna wiele leków, które są skrajnie wrażliwe na warunki zewnętrzne, na przykład łatwo ulegają utlenieniu. Cyklodekstryny stosowane są tu jako antyutleniacze. Jeżeli lek jest trudno rozpuszczalny w wodzie, cyklodekstryny stosuje się jako solubilizery. Cyklodekstryny zwiększają przyswajalność leków,

które zamknięte w kapsule molekularnej są łatwiej wchłaniane przez organizm. Pozwala to na znaczne zmniejszenie dawek leków o dużych skutkach ubocznych. Ostatnio cyklodekstryny stosuje się do transportu leków do określonego miejsca w komórce. Do cząsteczki cyklodekstryny przyłącza się antenę molekularną (Rys. 3), cząsteczkę, która „pasuje” tylko do tego właśnie miejsca, na przykład jest substratem określonego enzymu produkowanego w zainfekowanej komórce. Lek, umieszczony w cyklodekstrynie transportowany jest jak w koszyku i uwalniany w miejscu docelowym. Metodę tę stosuje się na przykład w fotodynamicznej terapii nowotworów. Lek uwalniany jest w procesie fotolizy podczas naświetlania chorego miejsca.

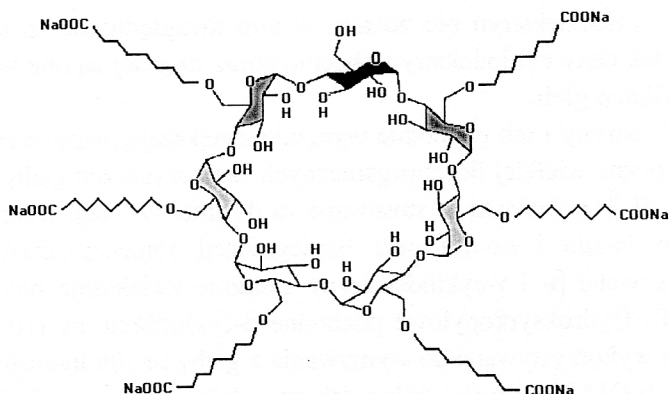


Rys. 3. Cząsteczka cyklodekstryny z dołączoną anteną molekularną.

Fig. 3. Cyclodextrin attached with biosensor.

Najwięcej cyklodekstryn zużywa przemysł środków czystości i przemysł spożywczy. Cyklodekstryny (E459) stosowane są jako środki utrzymujące zapach i kolor soków, przecierów, dżemów, wędlin, słodczy czy konserw. Doskonałe właściwości czyszczące mają nowe formuły detergentów, otrzymywane poprzez dołączenie do cząsteczki cyklodekstryny kilku cząsteczek związków powierzchniowo czynnych. Tak uzyskana cząsteczka w kształcie „ośmiornicy” pokazana jest na Rys. 4. Do środka takiej cząsteczki można wprowadzić związek o pięknym zapachu i mamy gotowy doskonały proszek do prania.

W rolnictwie wykorzystuje się nowe formuły bardziej aktywnych środków ochrony roślin opartych na kompleksach cyklodekstryn z pestycydami. Cząsteczka toksyny zamknięta w otoczce cukrowej jest łatwo przyjmowana przez niczego nie spodziewające się szkodniki [4]. Aktualnie trwają prace nad zastosowaniem cyklodekstryn w oczyszczaniu gleb i wód gruntowych z toksycznych związków organicznych.



Rys. 4. Detergent cyklodekstrynowy.

Fig. 4. Surfactant derived from cyclodextrin.

ZASTOSOWANIE CYKLODEKSTRYN W DEKONTAMINACJI GLEB

W Polsce, jak i w całej Europie, intensywna aktywność zarówno obecnych jak i byłych baz wojskowych, jednostek przemysłu obronnego, chemicznego, petrochemicznego oraz transportu spowodowała silne zanieczyszczenie gleby węglowodorami alifatycznymi, cyklicznymi i aromatycznymi (CH, PAH, PCB) oraz ich pochodnymi. Dotychczas najbardziej efektywnym sposobem oczyszczania gleb z takich związków było przemywanie gleby roztworami substancji powierzchniowo czynnych lub (w przypadku bardzo dużego zanieczyszczenia) rozpuszczalnikami. Powodowało to jednak praktycznie jedynie przesunięcie zanieczyszczeń w głąb profilu, przy jednoczesnym zahamowaniu aktywności biologicznej gleb.

Najnowsze i najbardziej obiecujące technologie oczyszczania środowiska glebowego mają za podstawę procesy biodegradacji substancji toksycznych [10]. Są one ogólnie uważane za bezpieczniejsze, "przyjazne dla środowiska" oraz wyraźnie tańsze od tych, wykorzystujących procesy chemiczne bądź fizyczne.

Jedna z najnowszych metod biodegradacyjnych, nad którą wciąż trwają intensywne badania laboratoryjne i polowe, polega na zastosowaniu cyklodekstryn do zwiększenia biologicznej dostępności zanieczyszczeń organicznych [10,18]. Jednakże pierwszy patent dotyczący zastosowania tych związków w ochronie środowiska glebowego dotyczył ekstrakcji zanieczyszczeń organicznych z gleb (Patent Europejski 0 613 735, 1993) [15]. Wspaniałe właściwości

biologiczne cyklodekstryny nie zostały w nim uwzględnione. Z uwagi na gwałtowny spadek ceny cyklodekstryń obecnie coraz częściej są one wykorzystywane w detoksyfikacji gleb.

Cyklodekstryny i ich pochodne wyraźnie zwiększają rozpuszczalność i dostępność biologiczną wielkiej ilości organicznych zanieczyszczeń gleby [1, 3, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 19, 20, 21]. Związki te stosowane są do intensyfikacji technologii przemysłu gleb *in-situ* i *ex-situ* oraz biodegradacji zanieczyszczeń organicznych. Niemodyfikowane β - i γ -cyklodekstryny znacznie zwiększają biodegradowalność PAH i PCB. Hydroksypropyłowe pochodne β -cyklodekstryny (HPBCD) są z powodzeniem wykorzystywane do wymywania z gleby *in-situ* hydrofobowych cieczy organicznych (NAPL) i nisko polarnych związków organicznych. Wielometylowe pochodne β -cyklodekstryny (RAMEB) są najlepszymi związkami przyspieszającymi biodegradację olejów mineralnych i syntetycznych. Zarówno HPBCD jak i RAMEB są bardzo efektywne w usuwaniu pozostałości związków wybuchowych z zanieczyszczonych obszarów wojskowych.

Ze względu na ich charakter chemiczny, dodatek cyklodekstryń do gleby powoduje daleko idące zmiany jej właściwości. Cyklodekstryny są bardzo silnie wiązane przez minerały ilaste [12, 22], co przejawia się między innymi w spadku powierzchni właściwej gleb po dodaniu cyklodekstryń (pomimo bardzo znacznej sorpcji pary wodnej przez same cyklodekstryny) oraz wzroście energii adsorpcji [11]. Po dodaniu cyklodekstryń, z reguły następuje zagęszczanie gleby, spadek jej porowatości oraz przepuszczalności wodnej [11]. Zmiany te w konsekwencji mogą wpływać na przebieg wielu procesów zachodzących w środowisku glebowym: wymywania materii organicznej, transportu wody, natlenienia, aktywności mikrobiologicznej. Dlatego też opracowanie zasad stosowania cyklodekstryń w dekontaminacji gleb wymaga dalszych bardziej szczegółowych badań.

PIŚMIENNICTWO

1. **Allenza P., Schollmeyer J., Rohrbach R.:** Biodegradation of cyclodextrin complexes as a trigger for degradation of plastics. Proc. 6th Int Symp. Of Cyclodextrins, Chicago, 21-24, 1992.
2. **Bar R.:** Application of cyclodextrins in biotechnology. Compr. Supramol. Chem. 3, 603-615, 1996.
3. **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, 472-478, 1997.
4. **Dailey O.D.Jr., Dowler C.C., Glaze N.C.:** Evaluation of cyclodextrin complexes of pesticides for use in minimization of groundwater contamination. ASTM Spec. Techn. Publ. (Pestic Formulations Appl. Syst vol. 10) 26-37, 1990.

5. **Duchene D.:** (Ed). Cyclodextrins and their industrial uses. Editions de Sante, Paris, 1-665, 1987.
6. **Fava F., Di Gioia D., Marchetti L.:** Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polichlorobiphenyl-contaminated soil. *Biotechnol. Bioeng.* 58, 345-355, 1998.
7. **Fava H., Grassi F.:** Cyclodextrins enhance the aerobic degradation and dechlorination of low-chlorinated biphenyls. *Biotechnol. Tech.* 10, 291-296, 1996.
8. **Garrison A.W., Schmitt P., Martens D., Kettrup A.:** Enantiomeric selectivity in the environmental degradation of dichlorprop, as determined by high-performance capillary electrophoresis. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2449-2455, 1996.
9. **Gruiz K., Kriston E.:** In situ bioremediation of hydrocarbons in soil. *J. Soil. Contam.* 4, 163-173, 1995.
10. **Gruiz K., Fenyvesi E., Kriston E., Molnar E.:** Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation. *J. Inclusion Phenom., Mol. Recognit. Chem.* 25, 233-236, 1996.
11. **Józefaciuk G., Muranyi A., Fenyvesi E.:** Effect of cyclodextrins on surface and pore properties of soil clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 24 4947-4952, 2001.
12. **Kijima, T., Tanaka, J., Matsui Y.:** A complex of copper (II) montmorillonite with a modified cyclodextrin. *Nature*, 310, 533-534, 1984.
13. **Pringsheim H.:** Chemistry of the saccharides. McGraw-Hill. New York. 1932.
14. **Sreenivasan K.:** Effect of added β -cyclodextrin on the biostability of polyurethane. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 262-264, 1996.
15. **Szejtli J., Fenyvesi, E.:** Extraction of organic pollutants from contaminated soils using aqueous cyclodextrin solutions. *Eur. Pat.* EP 613735, 1994.
16. **Szejtli J.:** Cyclodextrins technology. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1-450, 1988.
17. **Szejtli J.:** Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 98(5). 1743-1753, 1998.
18. **Szejtli J.:** Cyclodextrins in the reduction of environmental pollution. *Minutes 6th Int. Symp. Cyclodextrins*, A.R. Hedges (Ed.), Sante, Paris, 380-389, 1992.
19. **Szente L.:** Stable, controlled release organophosphorus pesticides entrapped in β -cyclodextrin. I. Solid state characteristics. *J. Therm. Anal. Calorim.* 51, 957-963, 1998.
20. **Wang M.J., Marlowe E., Miller-Maier R., Brusseau M.L.:** Cyclodextrin enhanced biodegradation of phenantrene. *Environ. Sci. Tech.* 32, 1907-1912, 1998.
21. **Wang X., Brusseau M.L.:** Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl- β -cyclodextrine. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2821-2830, 1993.
22. **Zhao H., Vance G.F.:** Selectivity and molecular sieving effects of organic compounds by a β -cyclodextrin-pillared layered double hydroxide. *Clays and Clay Minerals*, 6, 712-718, 1998.

CYCLODEXTRINS – THEIR PROPERTIES AND APPLICATIONS IN SOIL DECONTAMINATION

G. Józefaciuk¹, J. Józefaciuk²

¹Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
jozefaci@demeter.ipan.lublin.pl

²Primary School nr 31, Lotnicza 1, 20-322 Lublin

Summary. Structure, properties and application of cyclic oligosaccharides – cyclodextrins were described, placing particular attention on their environmental protection use.

Key words: cyclodextrins, soil, organic pollutants.