

Biologische Sanierung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) – Grundlagen und Methoden

Thomas G. Reichenauer

Das Projekt BIOSAN

- Titel: Biostimulation und bepflanzte Bodenfilter zum Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen in Boden und Grundwasser
- Projektlaufzeit: Jänner 2012 – März 2015
- Ausgangssituation: Wenige gut dokumentierte Anwendung von aerober mikrobieller Sanierung an österreichischen Standorten
- → Ziele
 - Erkenntnisse zur Verbesserung des Einsatzes von Bioventing im Feldeinsatz
 - 1. Pilotanlage zum Einsatz von bepflanzten Bodenfiltern zum Abbau von MKW im Grundwasser
- Projektförderung BMLFUW, Fördermanagement KPC; ÖBB



MINISTERIUM
FÜR EIN
LEBENSWERTES
ÖSTERREICH

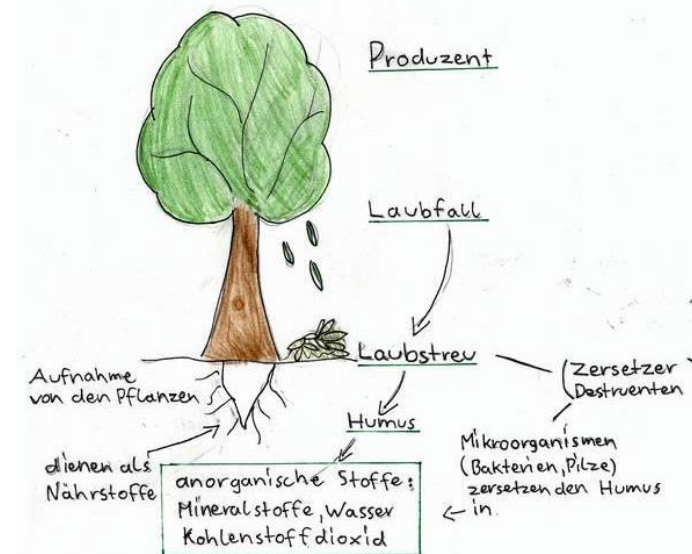


Inhalt

- Einleitung: Mikroorganismen und MKW
- Enzymatische Prozesse
- (Bio)verfügbarkeit und Schadstoffverteilung
- Nachweis der Wirksamkeit im Feld
- Herausforderungen

Begriffsbestimmungen

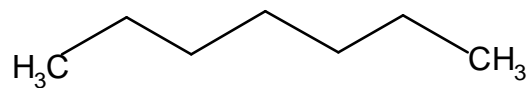
- Energiequelle
 - Phototrophe Organismen: nutzen Lichtenergie
 - Chemotrophe Organismen: nutzen chemische Stoffe als Energiequelle
- Kohlenstoffquelle
 - Autotrophe Organismen: nutzen CO_2
 - Heterotrophe Organismen: nutzen chemische Stoffe



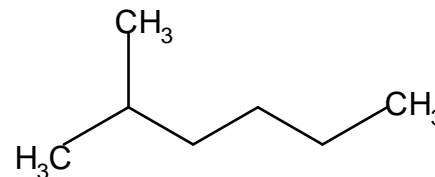
Quelle: http://www.hausromana.at/schule/schule_neu/auftrag/bu3_boden.htm

Mineralölkohlenwasserstoffe (Erdölprodukte)

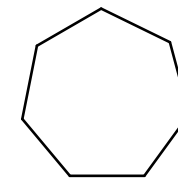
- Organischer Ursprung (hauptsächlich Mikroalgen) → MKW sind sehr ähnlich den KW die von Pflanzen in den Boden gelangen
- Stoffgemisch aus mehreren hundert Substanzen
 - Aliphatische Kohlenwasserstoffe (gesättigt, ungesättigt, unverzweigt, verzweigt)
 - Zyklische Aliphaten
 - Aromaten



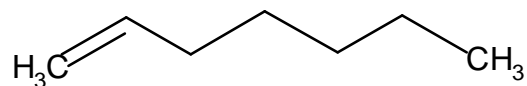
n-Heptan



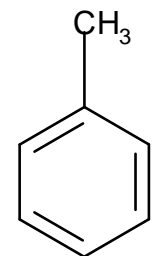
2-Methylhexan



Cykloheptan

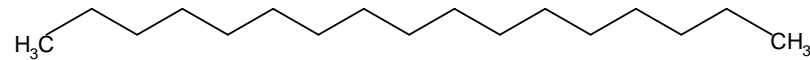


Hepten

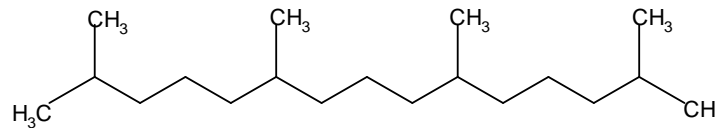


Toluol
Ethylbenzol

Pristan: Ein Marker für den Abbaugrad von Diesel



n-Heptadekan



Pristan

2,6,10,14-Tetramethylpentadekan

$$\text{Alter} = -8,4 \frac{nC_{17}}{\text{Pristan}} + 19,8$$

Genauigkeit ± 2 Jahre
 Maximalalter: 20 Jahre
 $> 1,8$ = frischer Schaden
 $< 0,5$ = alter Schaden

Christensen & Larsen (1993)

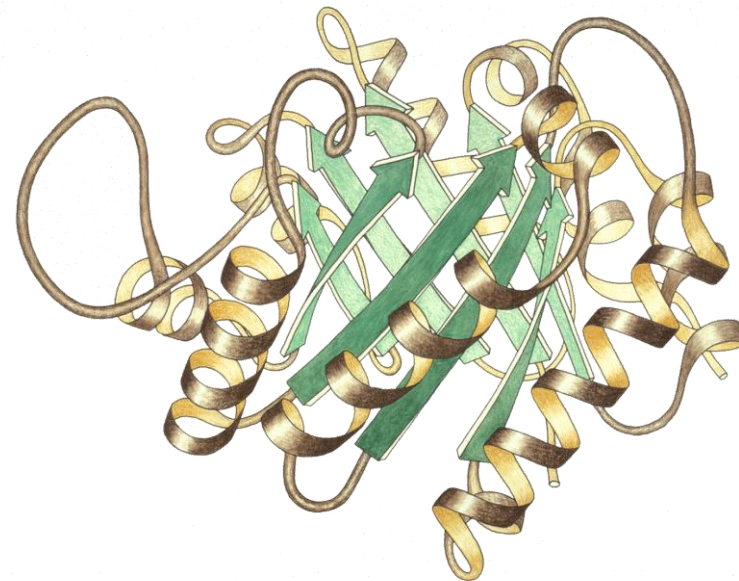
Milieubedingungen für einen mikrobiellen Abbau

- Nährstoffangebot:
 - Makronährstoffe: Stickstoff (N), Phosphor (P), Kalium (K)
 - Mikronährstoffe: Schwefel (S), Magnesium (Mg), etc.
- Elektronenakzeptoren
- Feuchtigkeit
- Temperatur
- pH Wert

- Schadstoffeigenschaften → Bioverfügbarkeit, Toxizität
 - Molekülgröße
 - Molekülstruktur
 - Wasserlöslichkeit (K_{ow})

Mikrobieller Schadstoffabbau = enzymatischer Abbau

- Enzym = Katalysator
 (d.h. vermindert
 Aktivierungsenergie einer
 Reaktion)
- Enzyme haben Temperaturoptimum
 (häufig 20 – 30 Grad Celsius)
- Katabolische (= abbauende)
 Enzyme werden induziert
- Substratspezifisch
 - Naturstoffe sind leicht abbaubar
 - Xenobiotica (naturfremde Stoffe)
 sind schwer/nicht abbaubar



Enzymatischer Schadstoffabbau

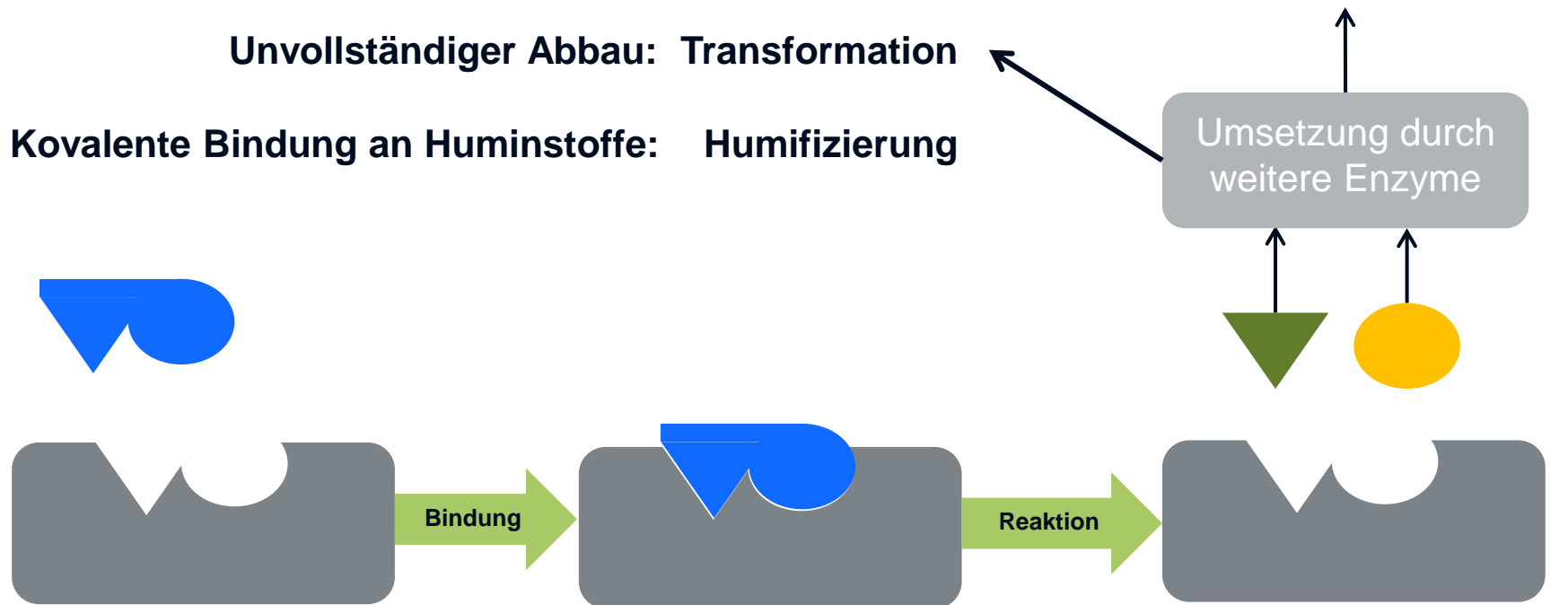
Substratspezifität (Reaktives Zentrum)

CO₂ + H₂O: Mineralisierung

Unvollständiger Abbau: Transformation

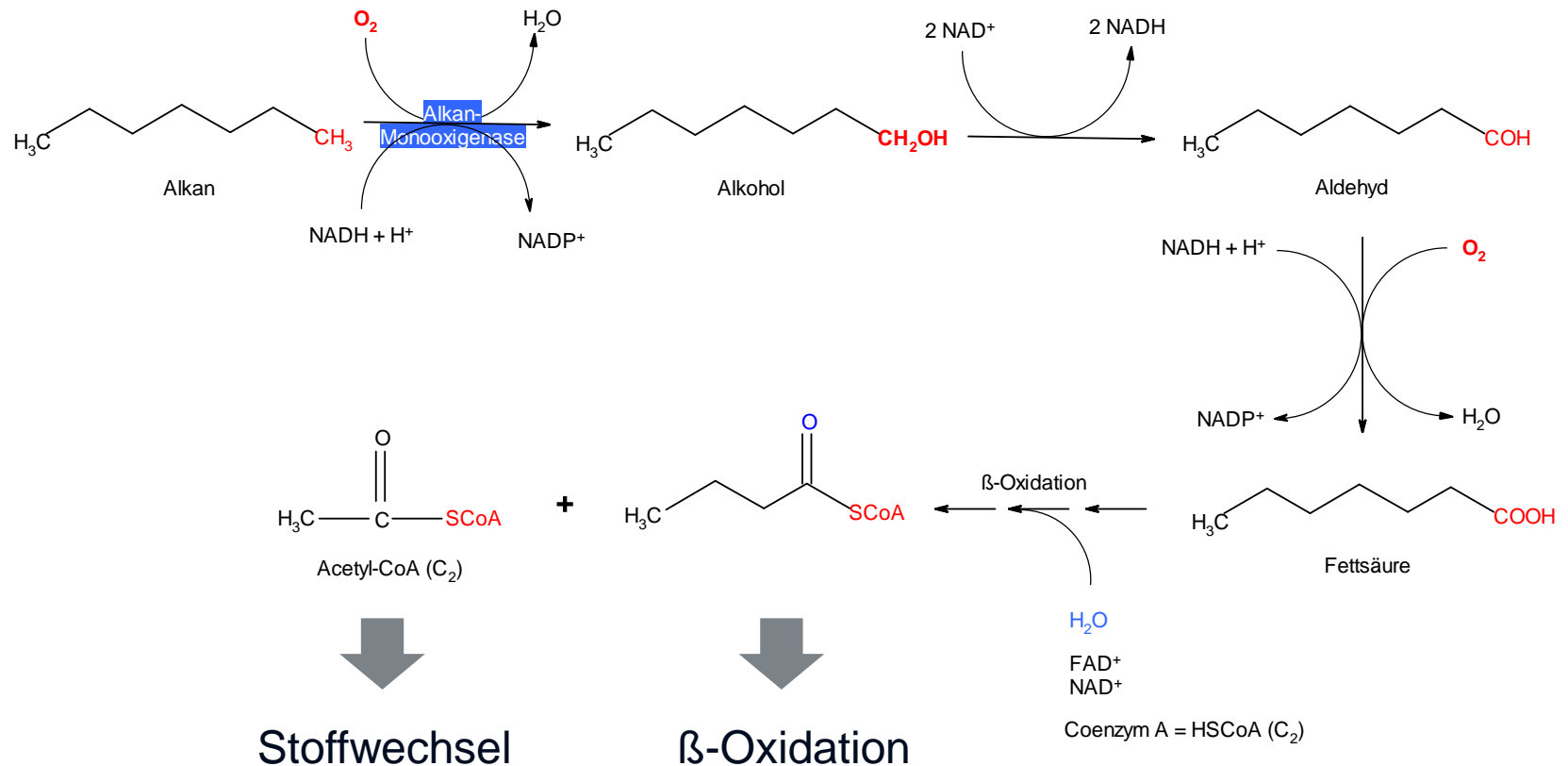
Kovalente Bindung an Huminstoffe: Humifizierung

Energie + Biomasse

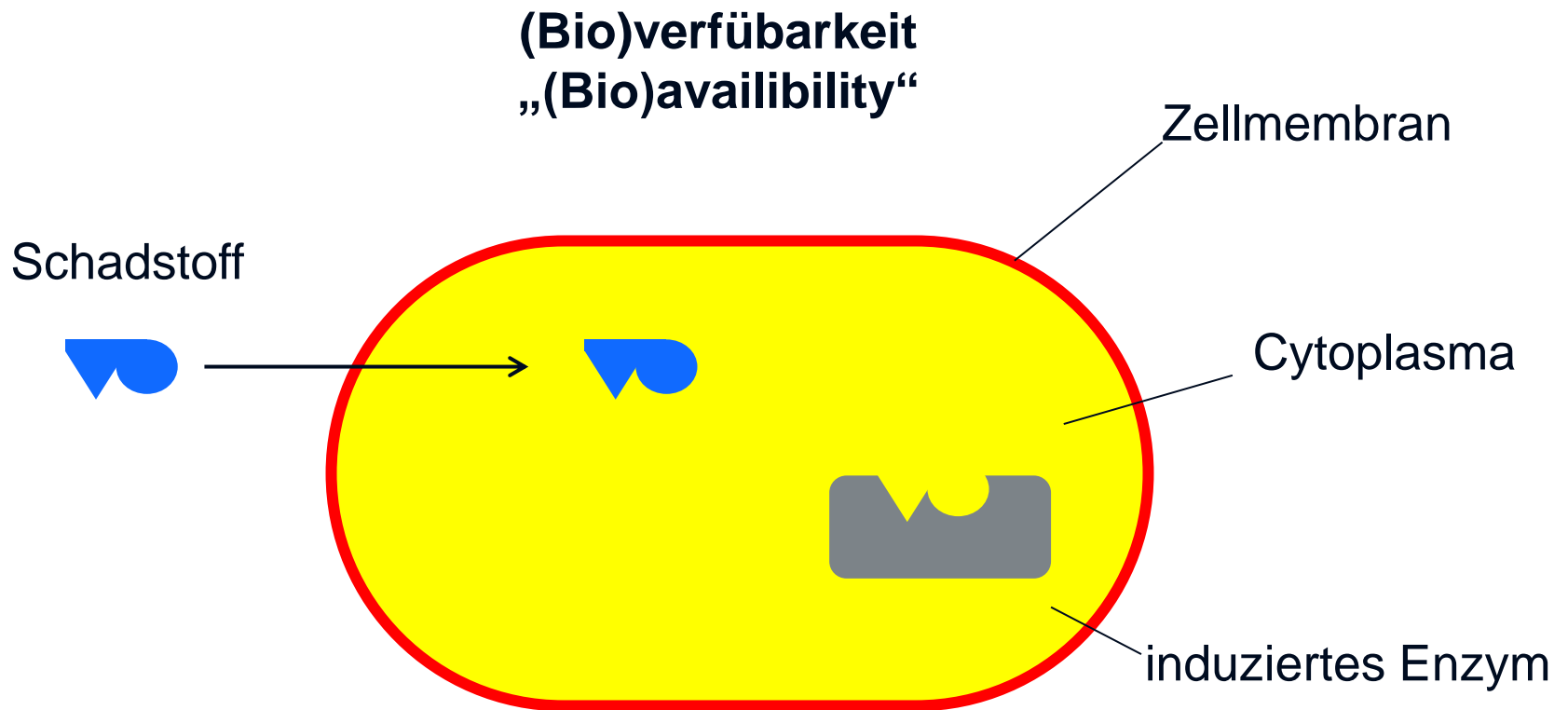


Oxidativer Alkanabbau

Aktivierung und β -Oxidation



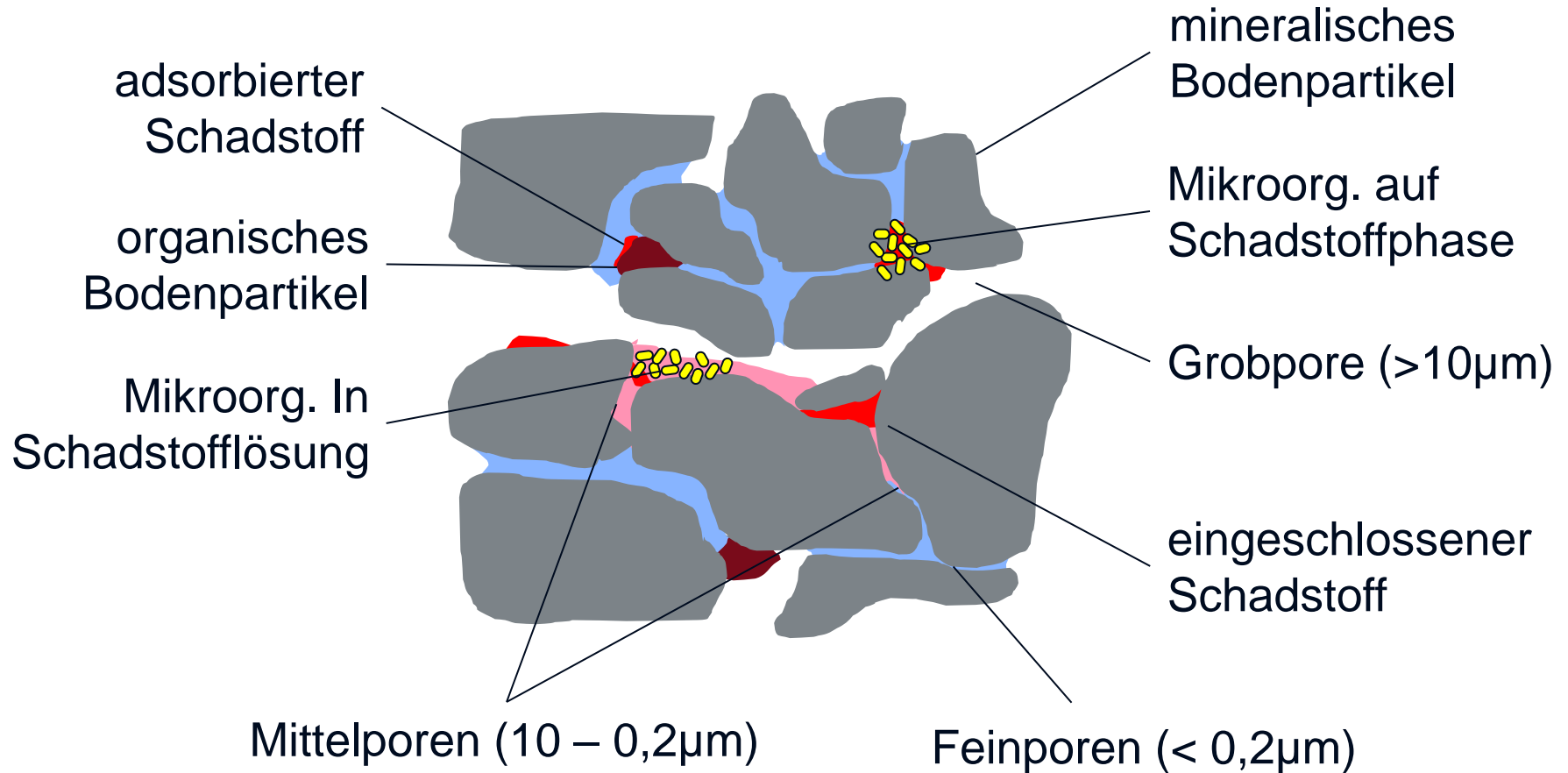
Wie kommt der Schadstoff zum Enzym?



bioverfügbarer Schadstoff = gelöster Schadstoff

Wasser = Transportmittel und Grundlage für Stoffwechsel

Bioverfügbarkeit der Schadstoffe „Bioaccessability“ und „Bioavailability“



Methoden der aeroben mikrobiellen Abbaus

ex situ

Boden

- Mietensanierung

Grundwasser

- Bioreaktoren
- bepflanzte Bodenfilter („Phytoremediation“)

in situ

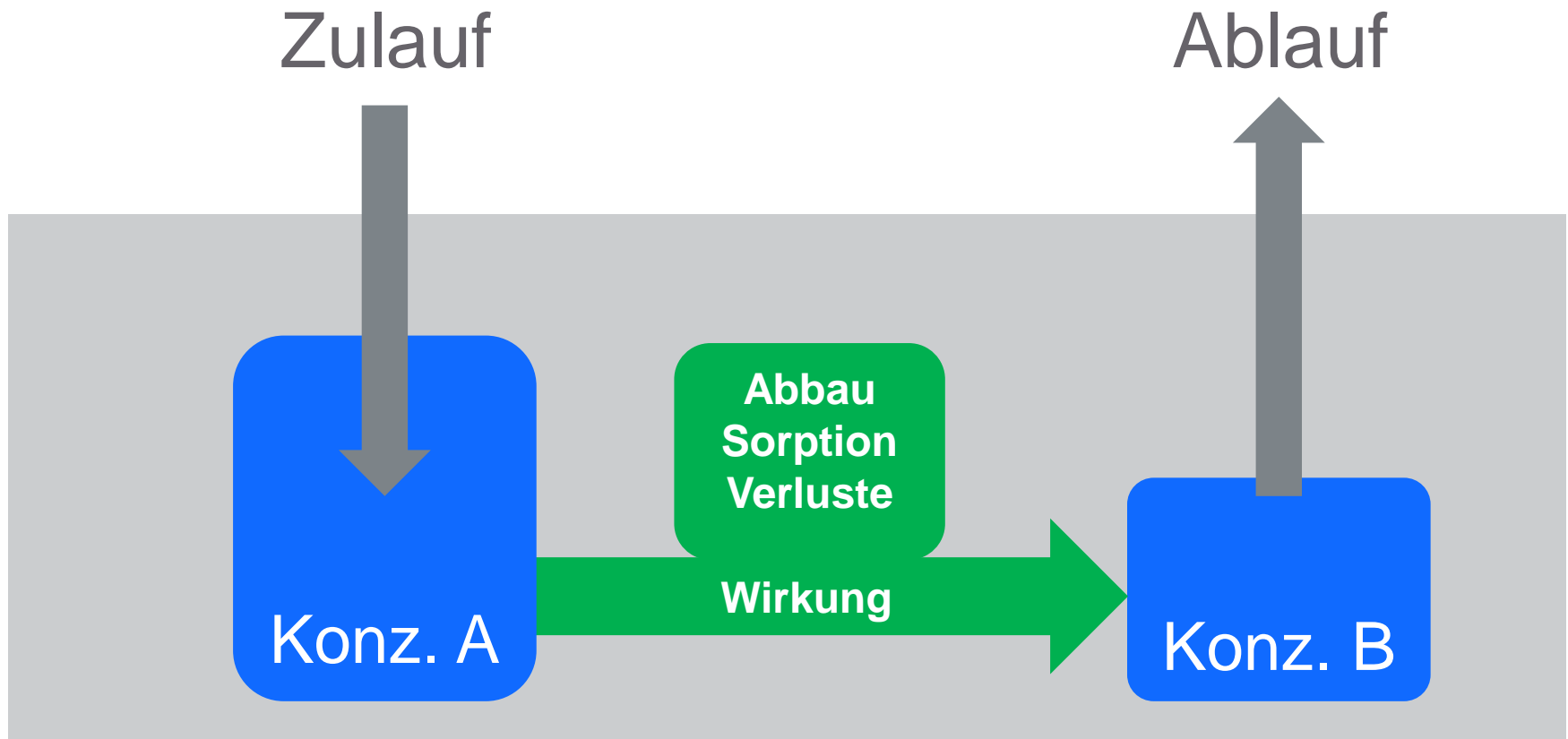
Boden

- Phytoremediation (Rhizodegradation)
- Bioventing (Biostimulation, Bioaugmentation)
- Natürlicher Abbau (NA)

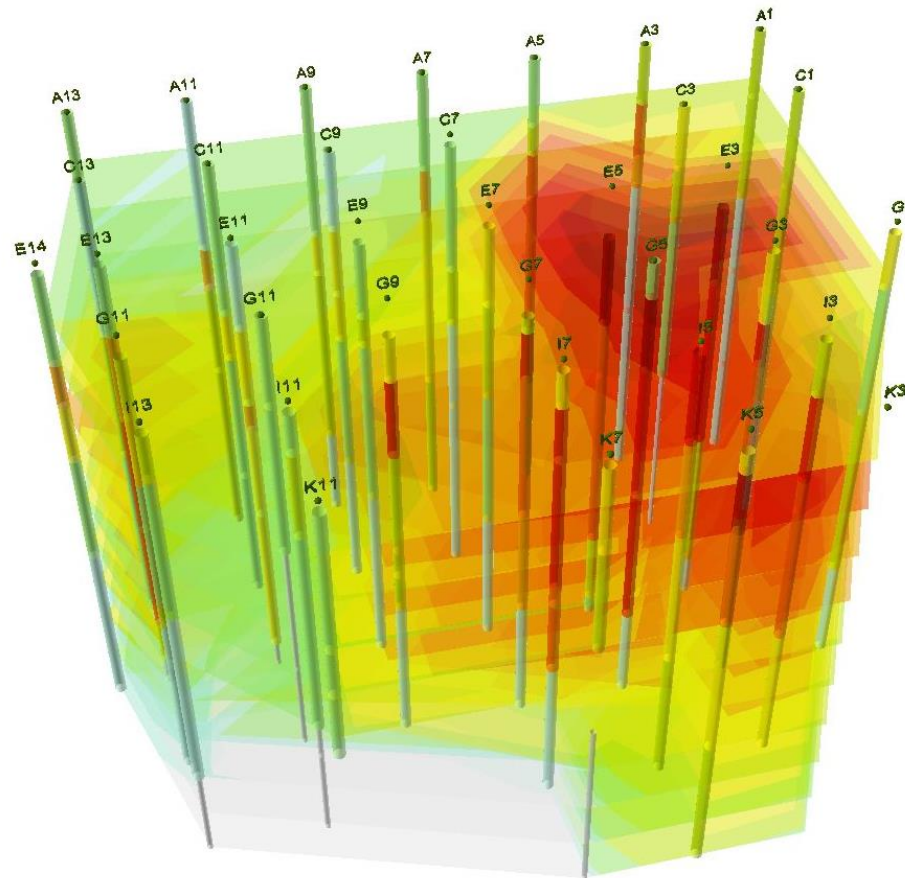
Grundwasser

- Biosparging
- Sauerstofffreisetzende Substanzen
- Natürlicher Abbau (NA)

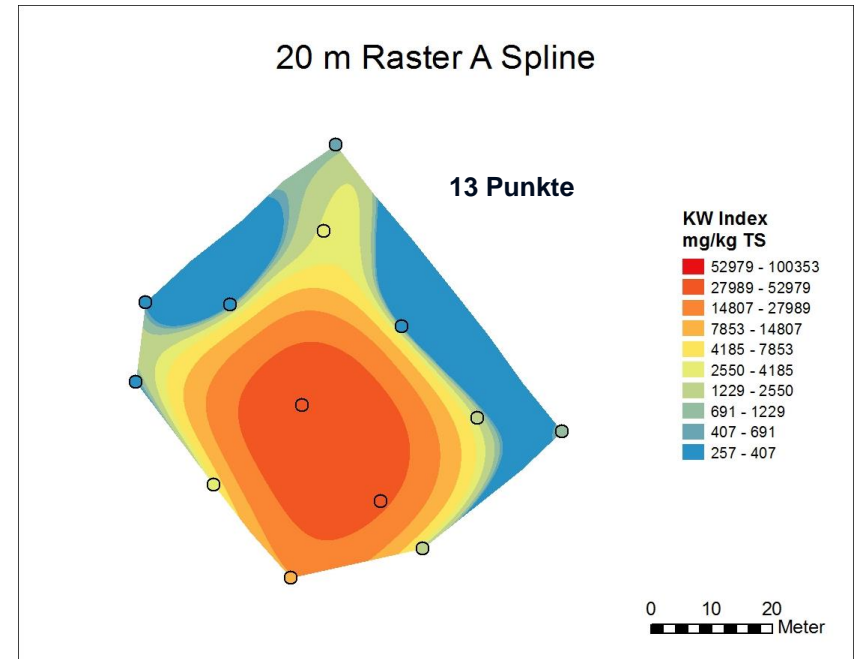
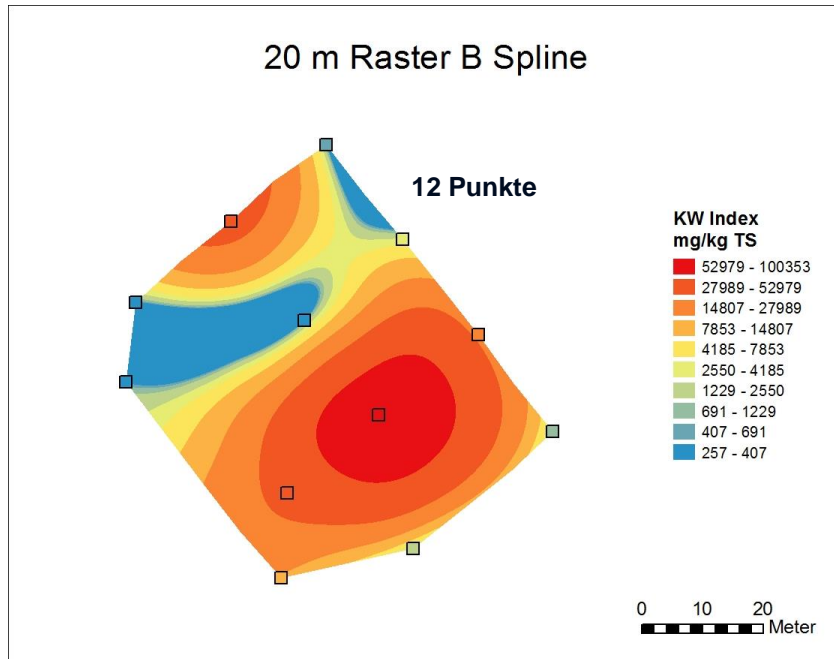
Wirkungsnachweis des MKW-Abbaus bei ex-situ Maßnahmen (z.B. bepflanzte Bodenfilter)



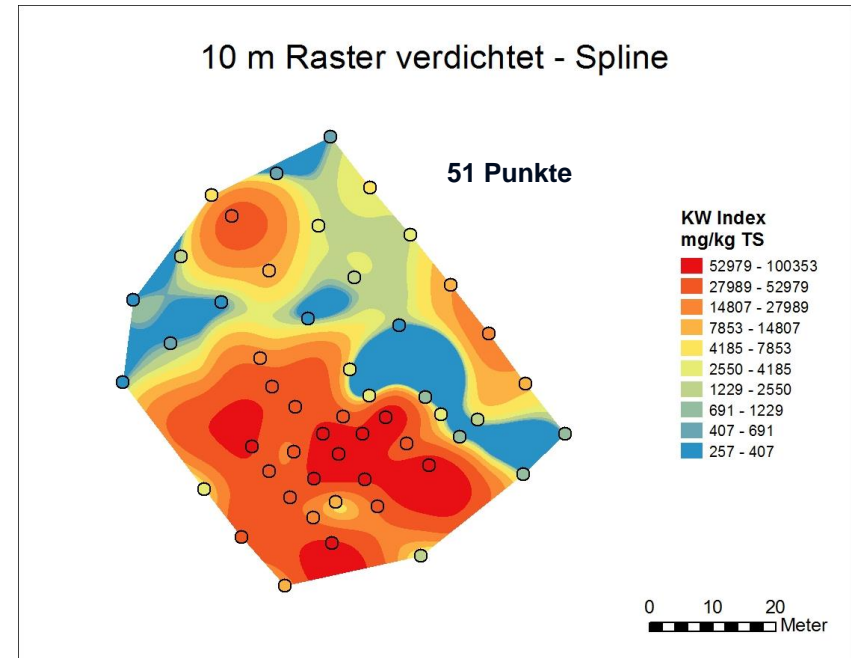
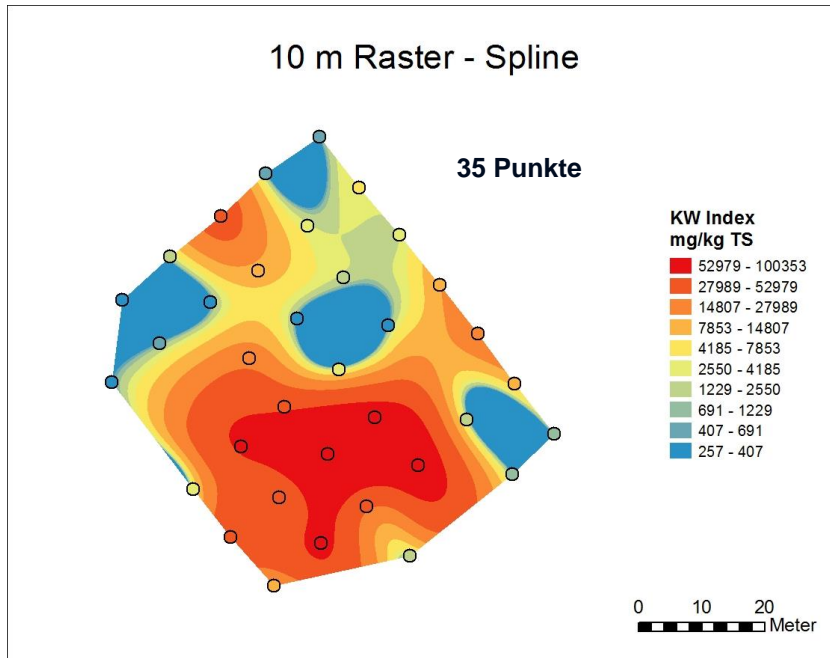
Modell der Schadstoffverteilung



Modell der Schadstoffverteilung

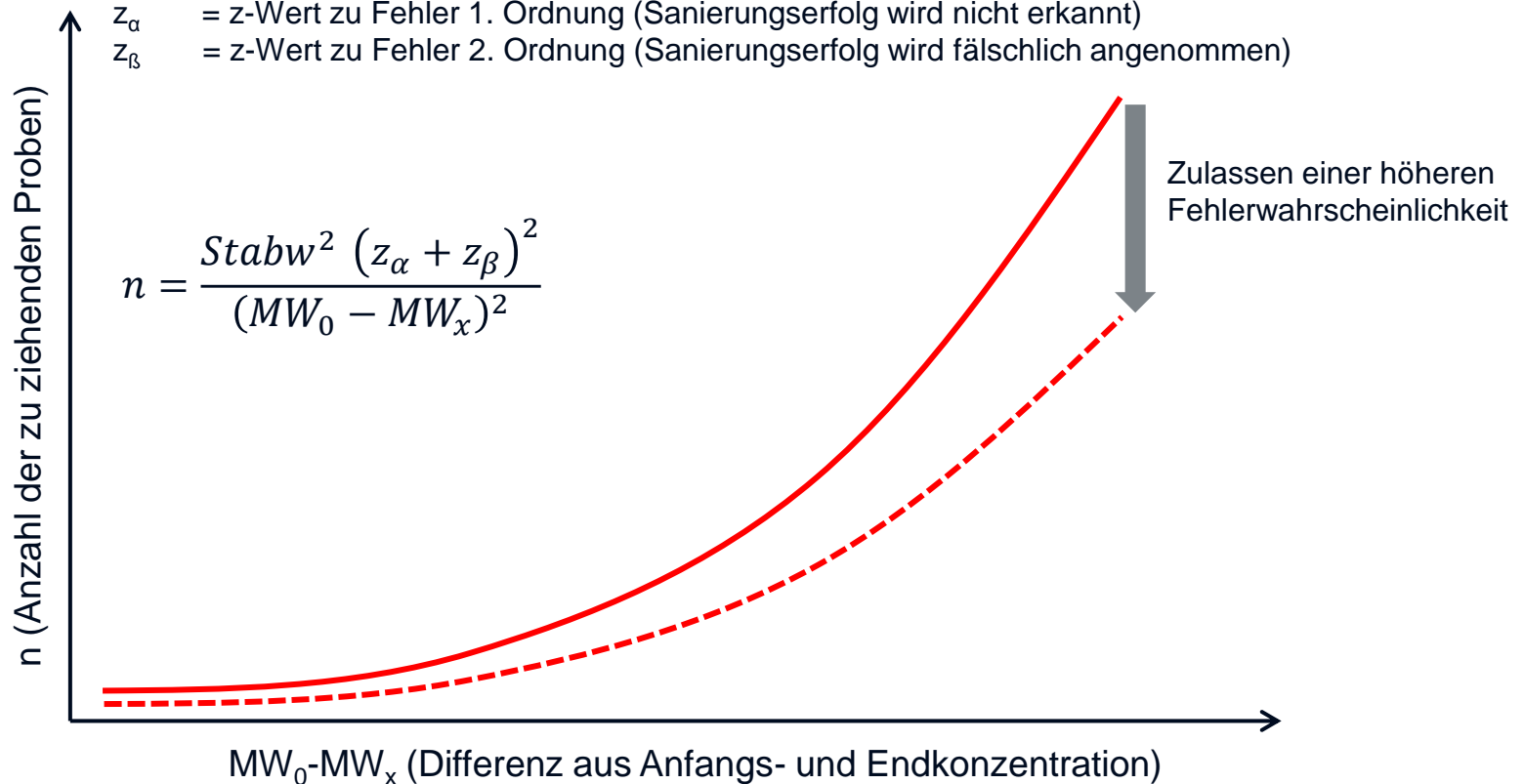


Modell der Schadstoffverteilung

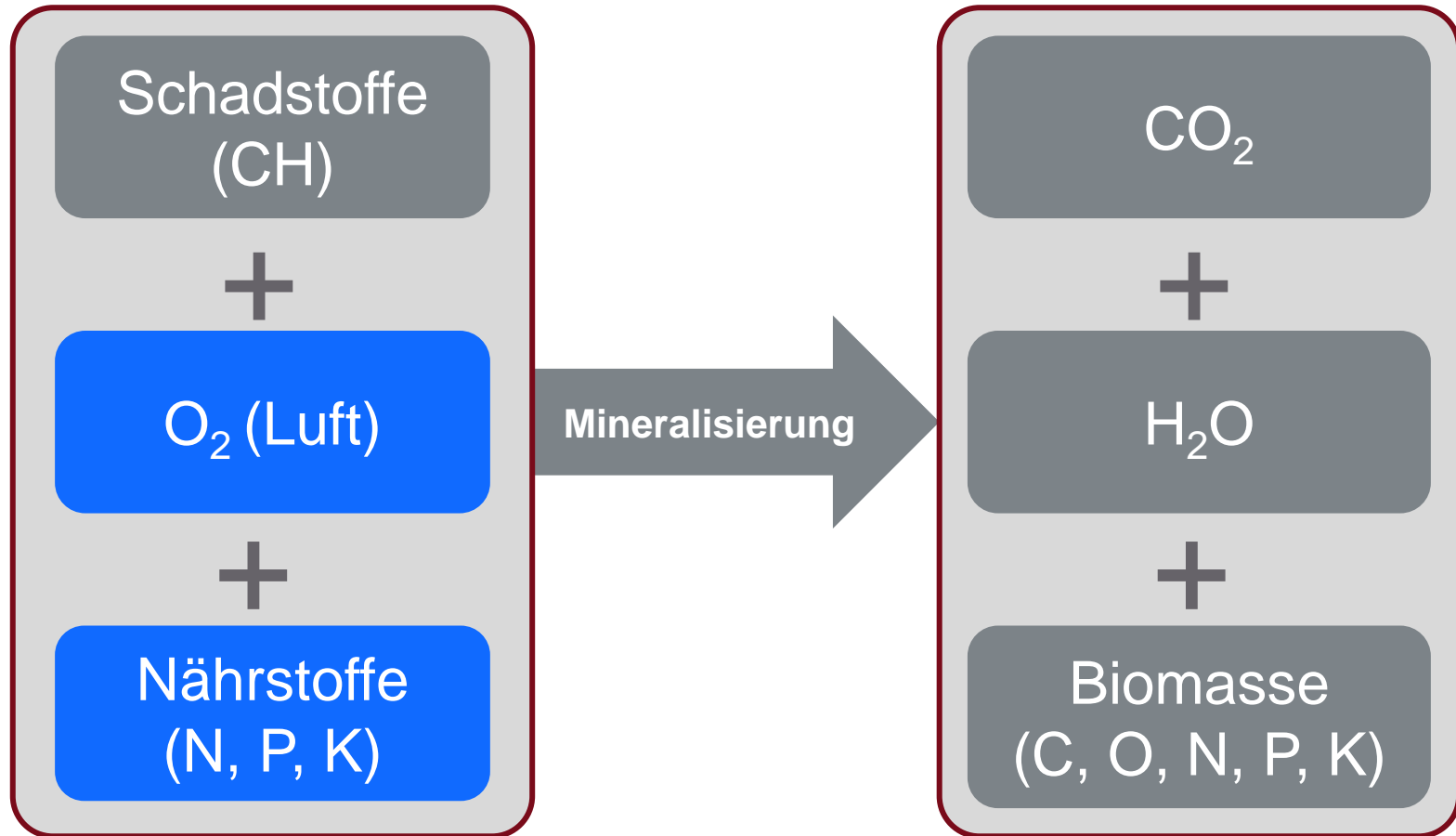


Anzahl der Proben zum statistisch signifikanten Nachweis eines Schadstoffabbaus

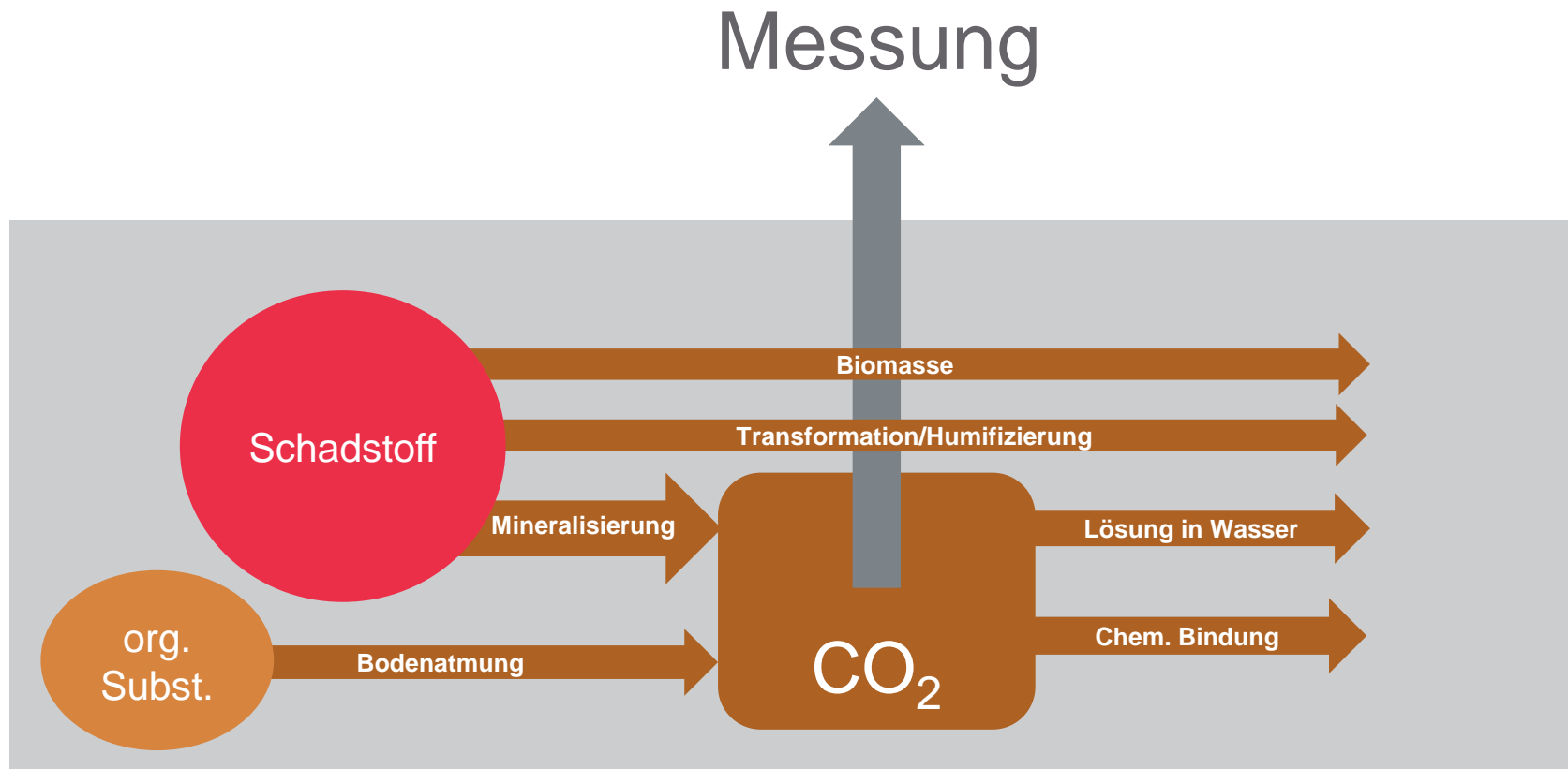
- n = Anzahl der notwendigen Proben
- Stabw = Standardabweichung des Anfangswertes
- MW₀ = Mittelwert des Anfangswertes
- MW_x = Mittelwert zum Zeitpunkt x (= erwarteter Wert)
- z_α = z-Wert zu Fehler 1. Ordnung (Sanierungserfolg wird nicht erkannt)
- z_β = z-Wert zu Fehler 2. Ordnung (Sanierungserfolg wird fälschlich angenommen)



Mikrobieller Abbau (ungesättigten Zone)



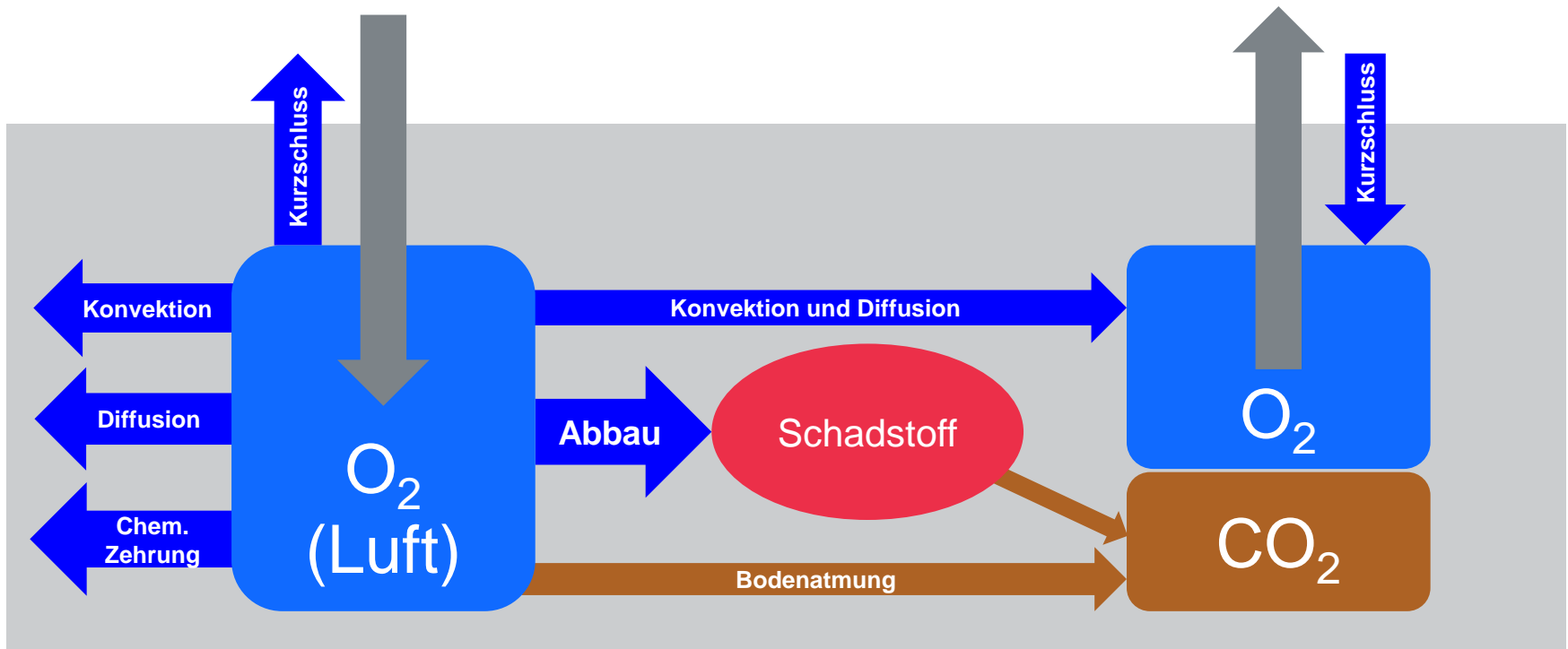
Kohlendioxidmessung zum Nachweis von mikrobiellem Schadstoffabbau in der ungesättigten Bodenzone



Sauerstoffmessungen zum Wirkungsnachweis von mikrobiellem Schadstoffabbau in der ungesättigten Bodenzone

Einbringung

Messung



Herausforderungen bei der mikrobiellen In-Situ-Sanierung → Anregungen zur Diskussion

- Gleichmäßige Stoffeinbringung (Sauerstoff, Nährstoffe, Wasser)
- (indirektes) Monitoring des Schadstoffabbaus
 - Abschätzung der Erreichung des/der Sanierungszielwerte/s
- Feststellung des Sanierungserfolges: Fehlerwahrscheinlichkeit/Signifikanz
- Definition des Sanierungsziels
 - absolut/relativ
 - Änderung der Toxizität
 - Metabolite/Humifizierung

Links und Publikationen

- www.altlastenmanagement.at
 - Sanierungsreport zur Sicherung „Teerag-Asdag Simmering – Dichtwand-Filterfenster System
 - Kombinierte In-situ Sanierung eines KW-Schadens am Hauptbahnhof Wien
 - Altlastenerkundung mit Komponentenspezifischer Stabilisotopenanalytik (CSIA)

 - In-situ Sanierungs-Quickscan
 - Erkundungs-Quickscan