



IN-SITU- BEHANDLUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR GEALTERTE MKW- BELASTUNGEN IM BODEN

Sensatec-Webinarreihe
21.05.2025

Dr. Stephan Hüttmann

Inhalt des Webinars

1. Charakteristika von MKW-im Boden und KW-Alterungsprozesse
2. Biologische Abbaumechanismen
3. MKW-Behandlungsmöglichkeiten und Optimierungsmöglichkeiten
4. Umsetzung in die Praxis

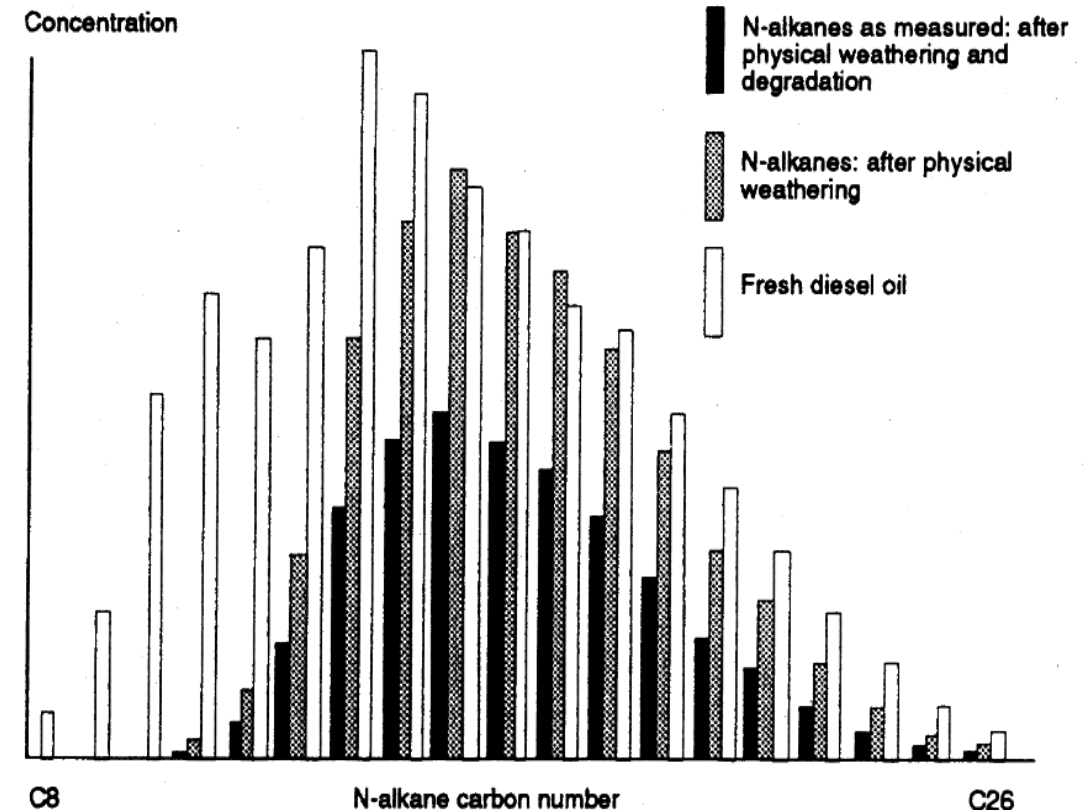
Molekülgrößen und Wasserlöslichkeiten

Erdölfractionen (Destillationstemp.)	Benzinfraction (Φ 150°C)	Mitteldestillate (150-370°C)	Rückstandsöl (Φ 370°C)
Produkte	Benzine	Dieselöl, Heizöl	Schmierstoffe
Alkane gesamt	C ₄ -C ₁₀	C ₈ -C ₂₉	C ₁₉ - C ₄₄
Aromaten gesamt	C ₆ -C ₁₀	C ₇ - C ₂₀	Abhängig von der Siedelage
Gesamtwasser-löslichkeit [mg/l]	ca. 100-250	5-20	"unlöslich"

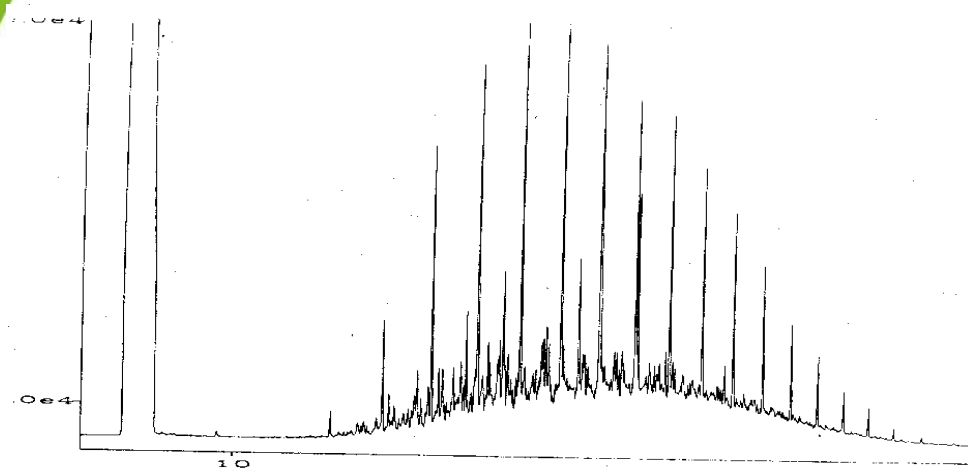
MKW = i.A. die unter Normalbedingungen flüssigen Verarbeitungsprodukte der Rohöle, wie z.B. Ottokraftstoffe, Mitteldestillate und Motorenöle

EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE ALTERUNG VON MKW IM BODEN

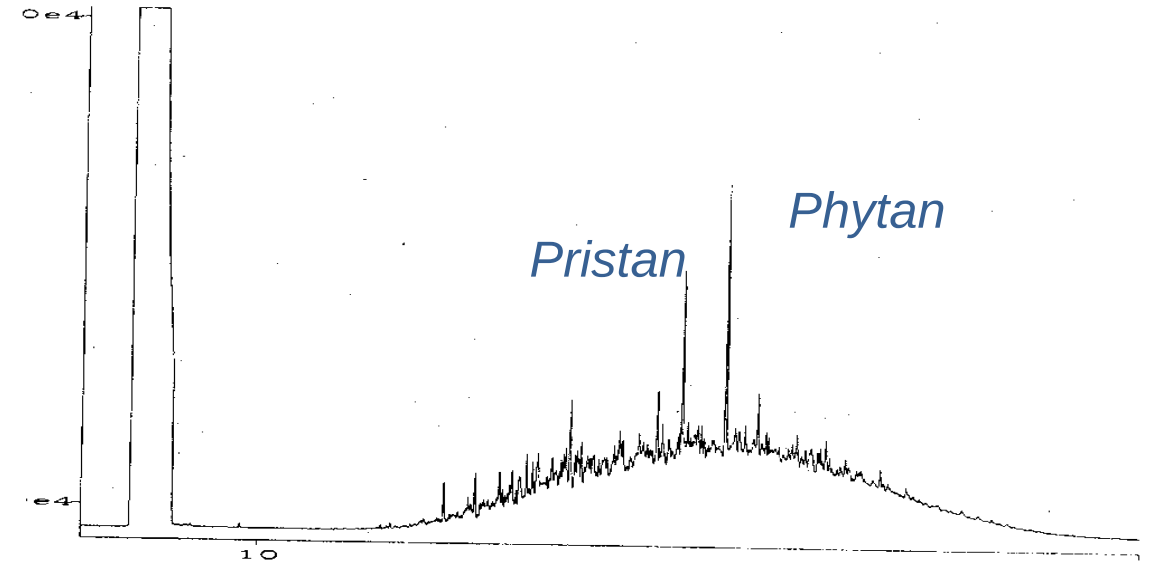
- Biologischer Abbau
- Volatilisierung
- Organische Bodenmatrix
- Anorganische Matrix
- Temperaturveränderungen
- Austrocknungsprozesse
- Vernässungsprozesse



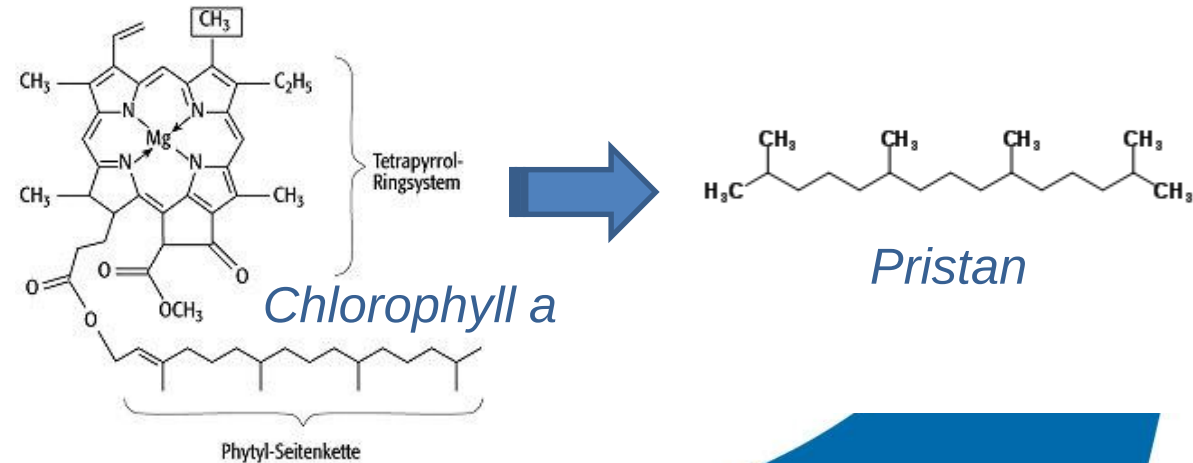
PRISTAN / PHYTAN ALS MARKER FÜR EINEN FORTGESCHRITTENEN BIOLOGISCHEN ABBAU



GC eines frischen Mitteldestillats



GC eines biologisch abgebauten Mitteldestillats



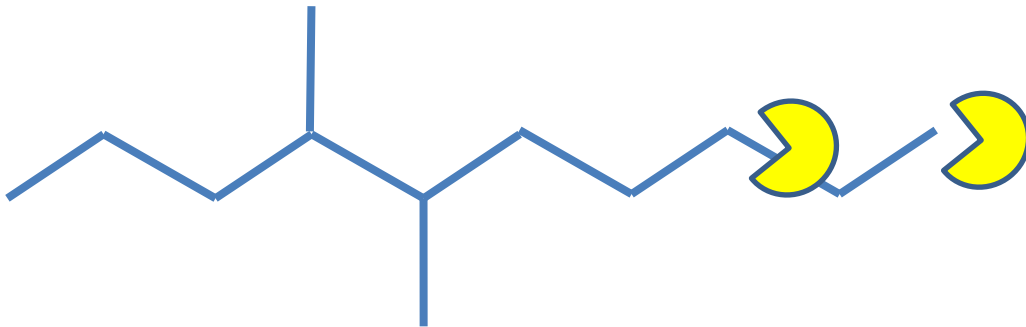
ABBAUPROBLEMATIK VERZWEIGTKETTIGE MKW

Modellhafter Abbau des n-Dodecan



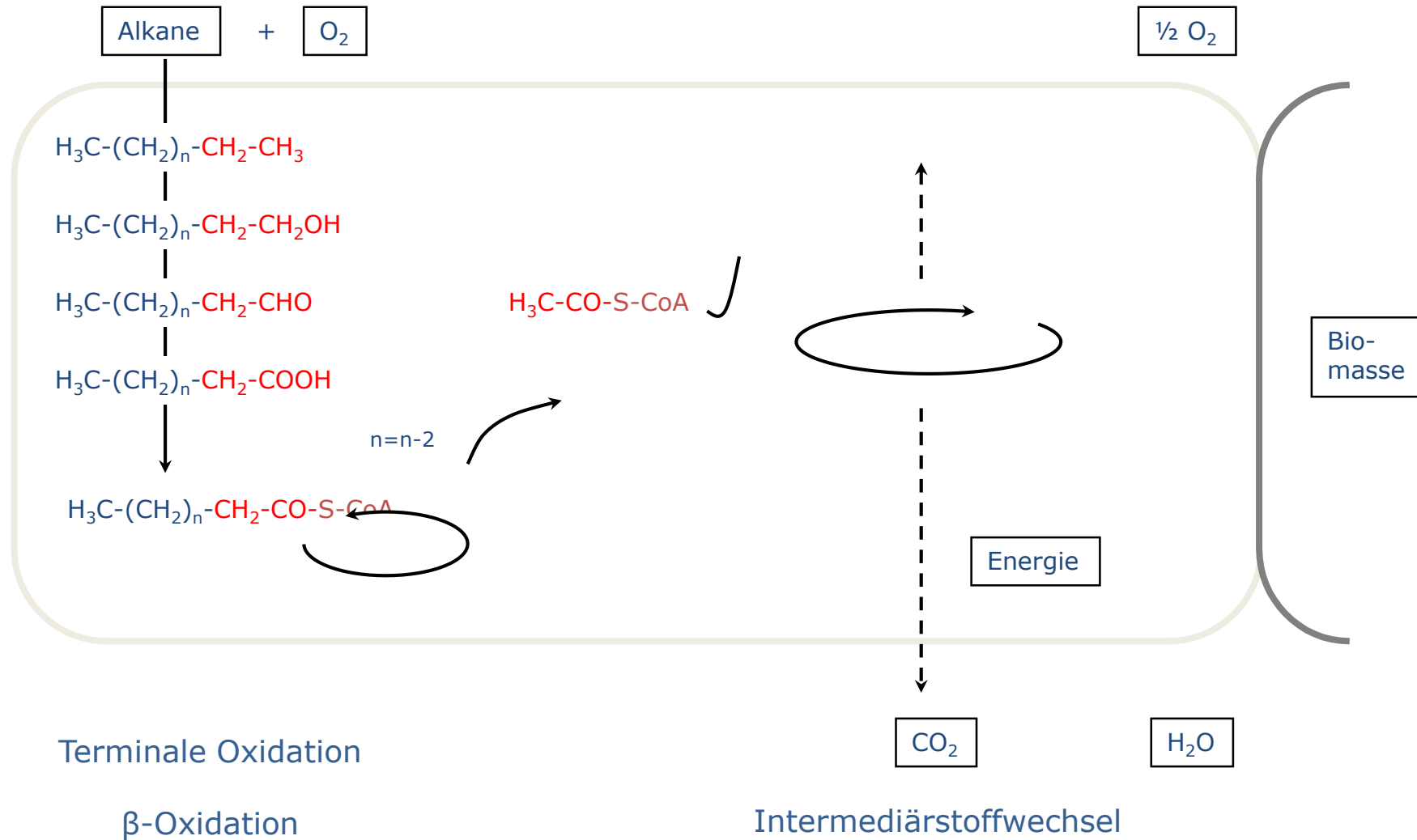
- Gute Bioabbaubarkeit
- Vollständige Mineralisation
- Keine dead-end Produkte

Abbau des iso-Dodecan

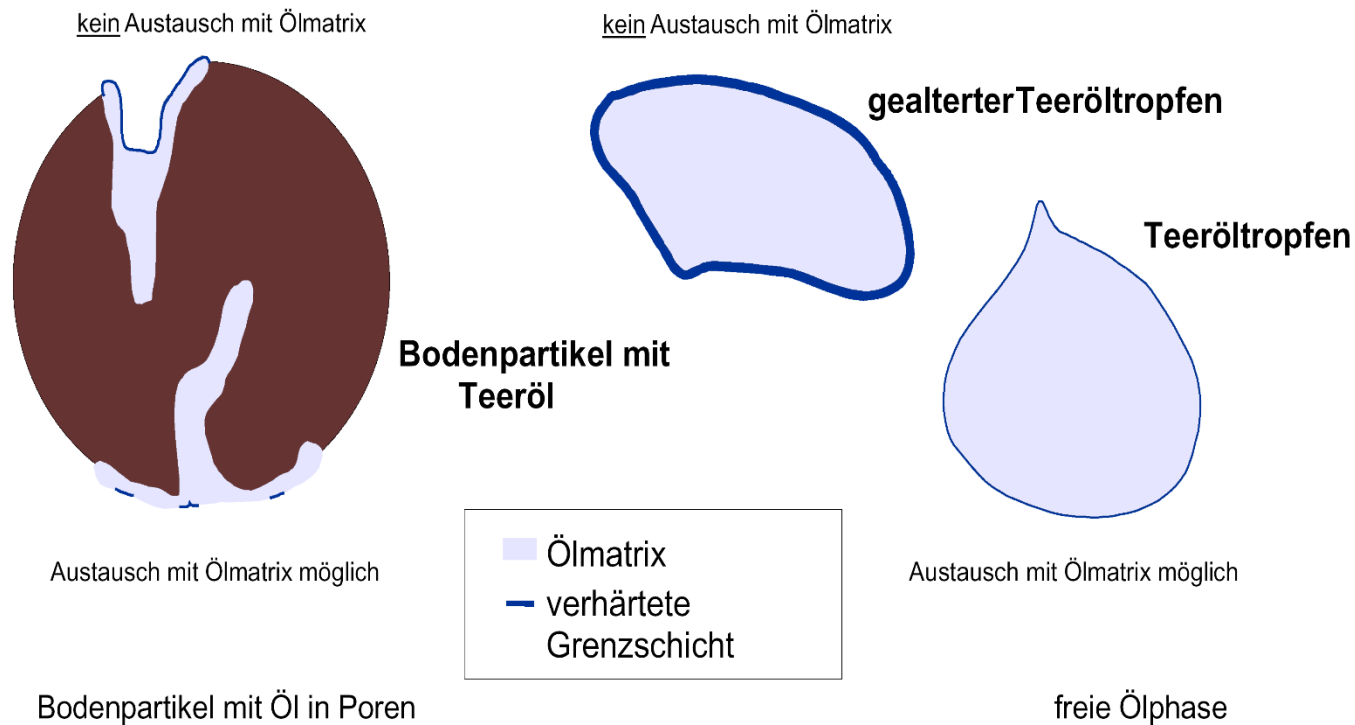


- schlechte Bioabbaubarkeit
- Abbau stoppt meist an Verzweigungspunkten

BIOMINERALISIERUNG VON MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFEN

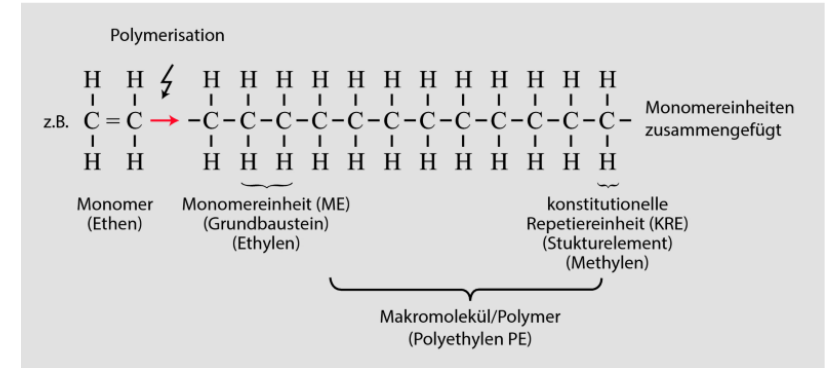


ALTERUNGSPROBLEMATIK VERHÄRTUNG VON MKW



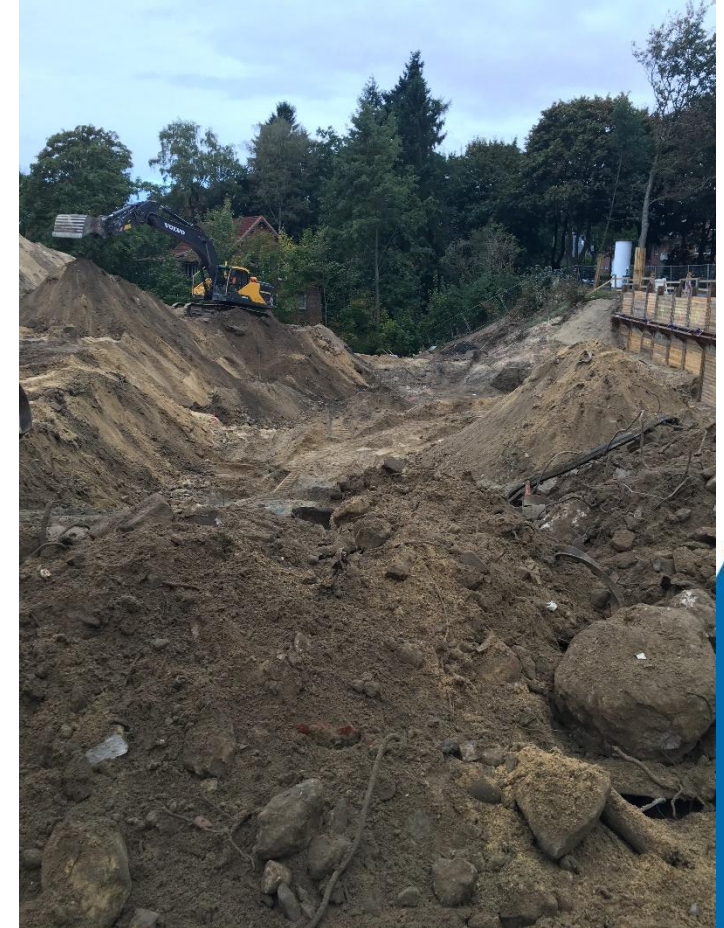
(Kästner 2001)

Verharzung der MKW erfolgt z. B. durch Oxidation und Polymerisation

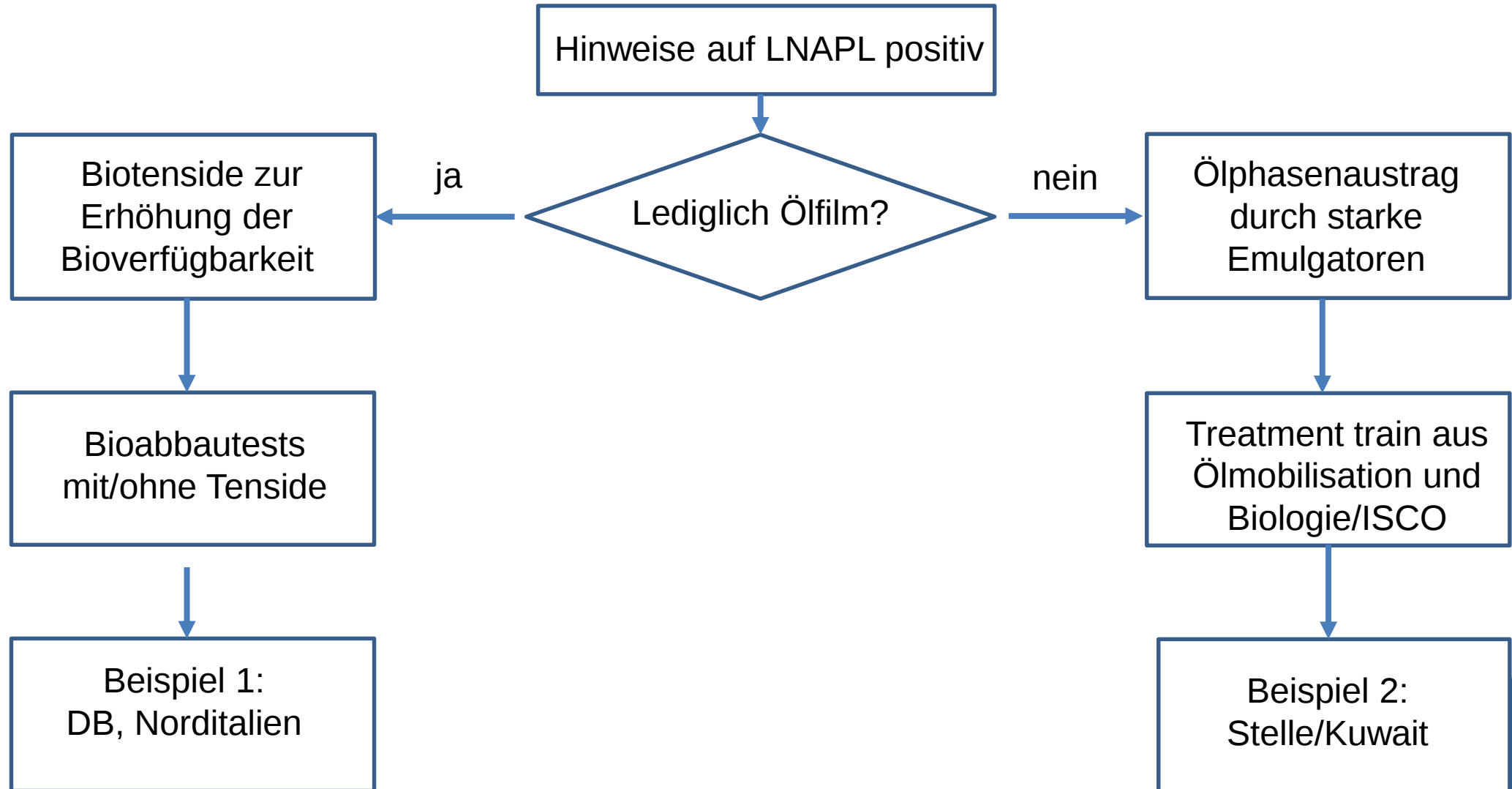


ÖLRÜCKHALTEVERMÖGEN IN BÖDEN FÜR MITTELDESTILLATE

Bodenart	kf in m/s	R in l/m ³
Geröll, Grobkies	$> 10^{-2}$	3 bis 5
Kies, Grobsand	10^{-2} bis 10^{-3}	8
Grobsand, Mittelsand	10^{-3} bis 10^{-4}	15
Mittelsand, Feinsand	10^{-4} bis 10^{-5}	25
Feinsand, mehr oder weniger schluffig	10^{-5} bis 10^{-6}	40
Schluff	$< 10^{-6}$	40

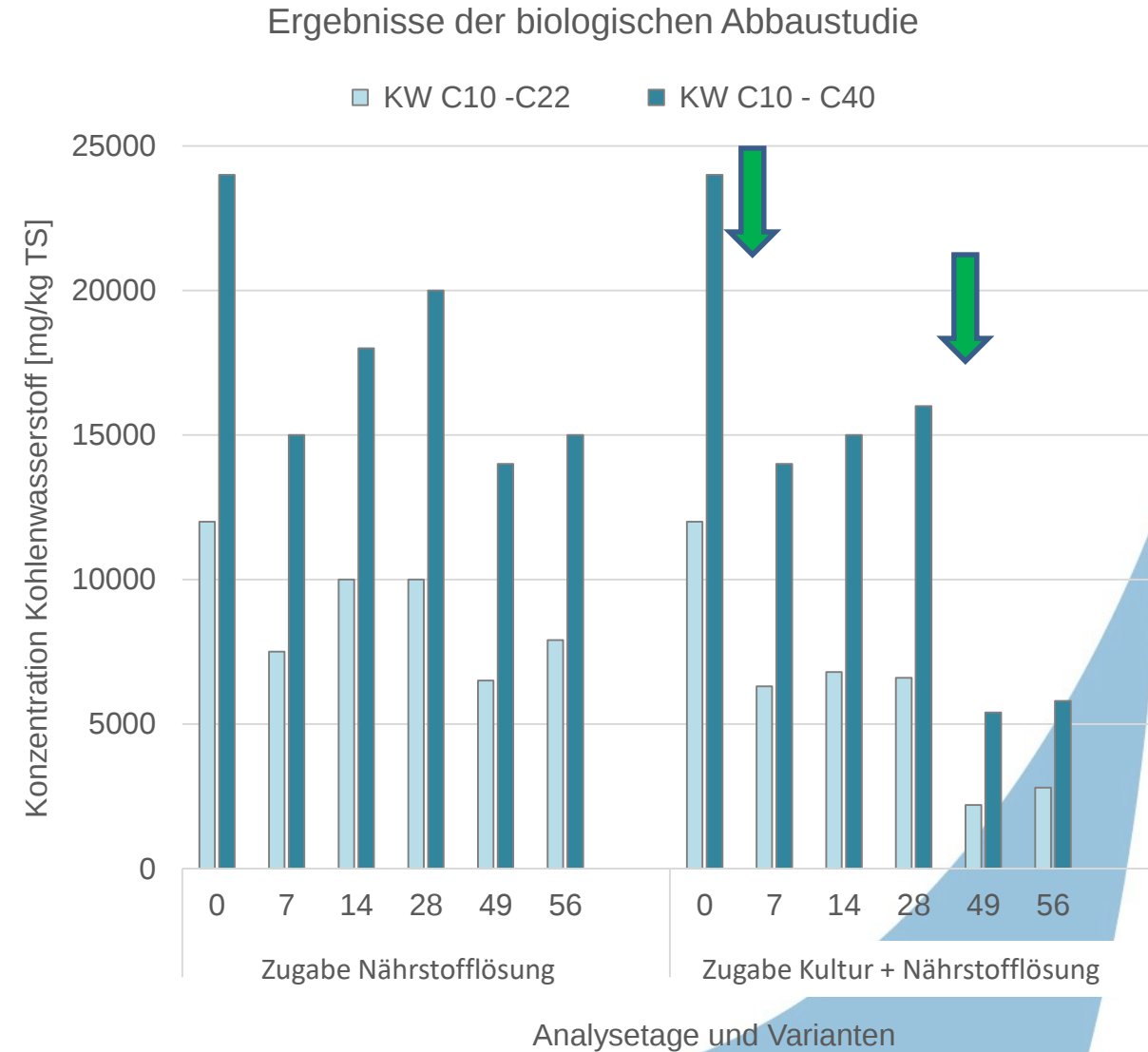


ENTSCHEIDUNGSMATRIX BEI VORLIEGEN MOBILER MKW-PHASEN



BEISPIEL: BIOABBAUSTUDIE NORDITALIEN

- Wirkung bei >20.000 mg/kg TS KW (gealtertes Rohöl)
- Periodische Augmentation (2-fach)
- Reine Stimulation von standorteigenen Mikroorganismen trotz Anpassung nicht ausreichend
- ~ 37,5% bei Nährstoffzugabe
- ~ 75% Bei zusätzlicher Augmentation

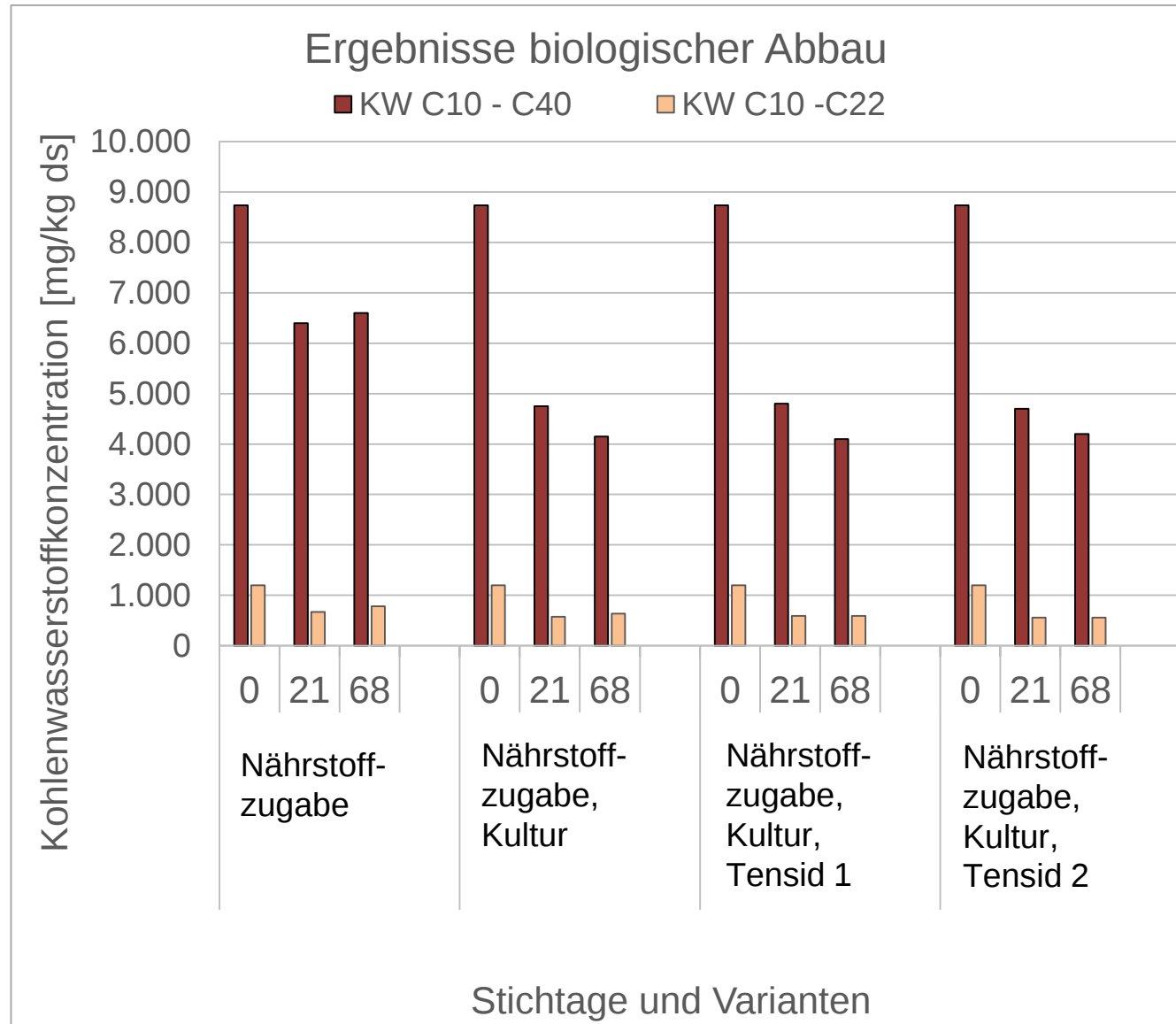


BIOABBAU VON „ÖLFILMEN“ AUF DER BODENMATRIX

- Optimierungs-/Stimulationsmöglichkeiten bei gealterten MKW-Schäden kann die Zufuhr speziell adaptierter Mikroorganismen sein
- Der Einsatz von Tensiden stellt teilweise weder Hemm- noch Förderungsfaktor für den biologischen Abbau dar, Fazit:

Die biologischen Abbauraten von Alkanen sind i.d.R. höher als die entsprechenden Desorptionsraten. Ergo: Gesättigte Kohlenwasserstoffe müssen offenbar nicht vollständig in die wässrige Phase gelöst werden, um biologisch abgebaut werden zu können.

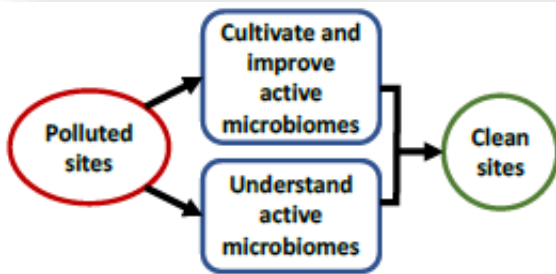
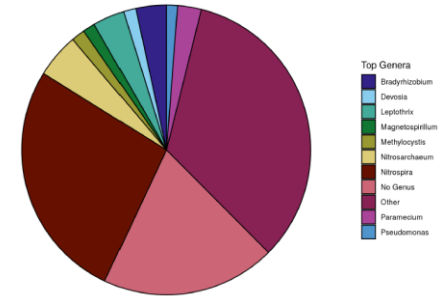
Michael H. Huesemann*, Tom S. Hausmann & Tim J. Fortman, Does bioavailability limit biodegradation? A comparison of hydrocarbon biodegradation and desorption rates in aged soils, 2004



NEU: ENGINEERING MIKROBIELLER KONSORTIEN

Sensatec

- Arbeitet bereits seit 20 Jahren mit der Anwendung mikrobieller Konsortien für mikrobiologische Sanierungszwecke
- Bietet die Isolierung und das up-scaling spezifischer Konsortien an
- Wichtiger Teil der Dienstleistung ist die Charakterisierung der Konsortien



MIBIREM-Forschungsprojekt

- In dem Horizon EU-project werden leistungsfähige mikrobielle Konsortien u.a. für den MKW-Abbau von Standorten in Europa identifiziert
- Beteiligt sind 12 Wissenschaftspartner aus 6 EU-Ländern
 - Das Projekt läuft noch bis 2026

Wichtigstes Ziel von MIBIREM ist eine stabile Methodik zur Isolierung, Kultivierung und dauerhafter Verfügbarmachung von leistungsfähigen mikrobiellen Konsortien



ENGINEERING MIKROBIELLER KONSORTIEN

Analyse

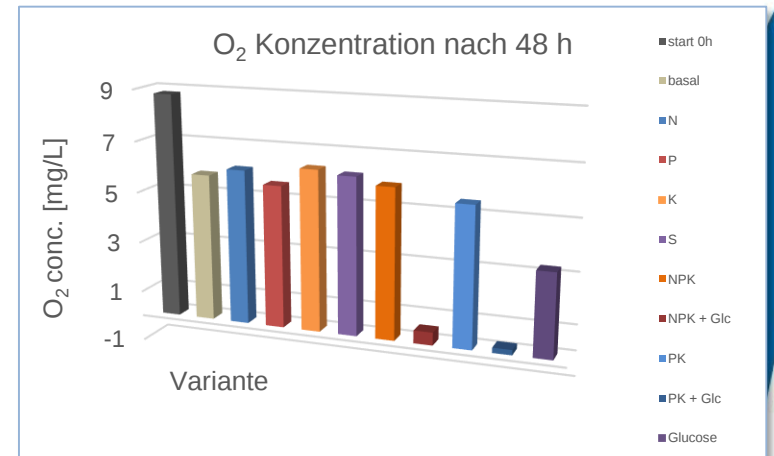
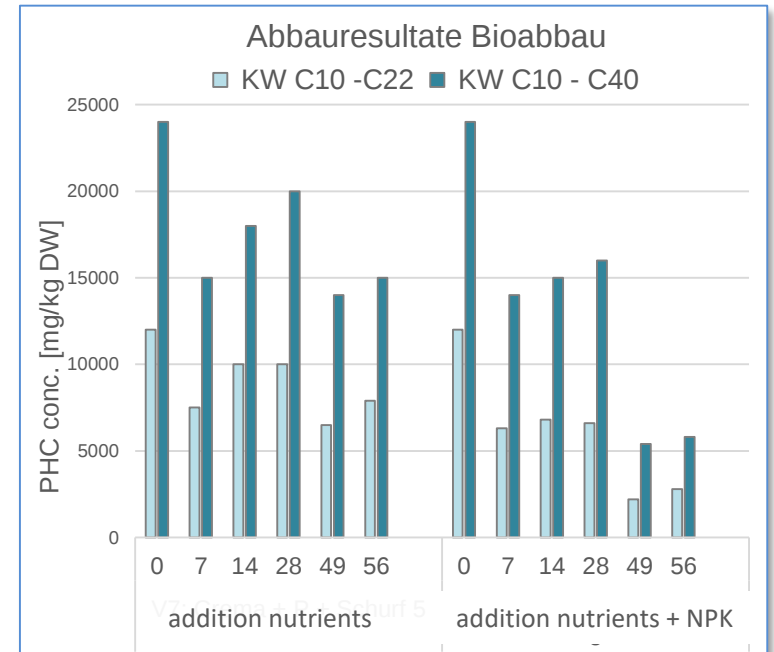
- Molekularbiologische Analysen nativer Mikrobiome von Standorten in ganz Europa

Isolierung

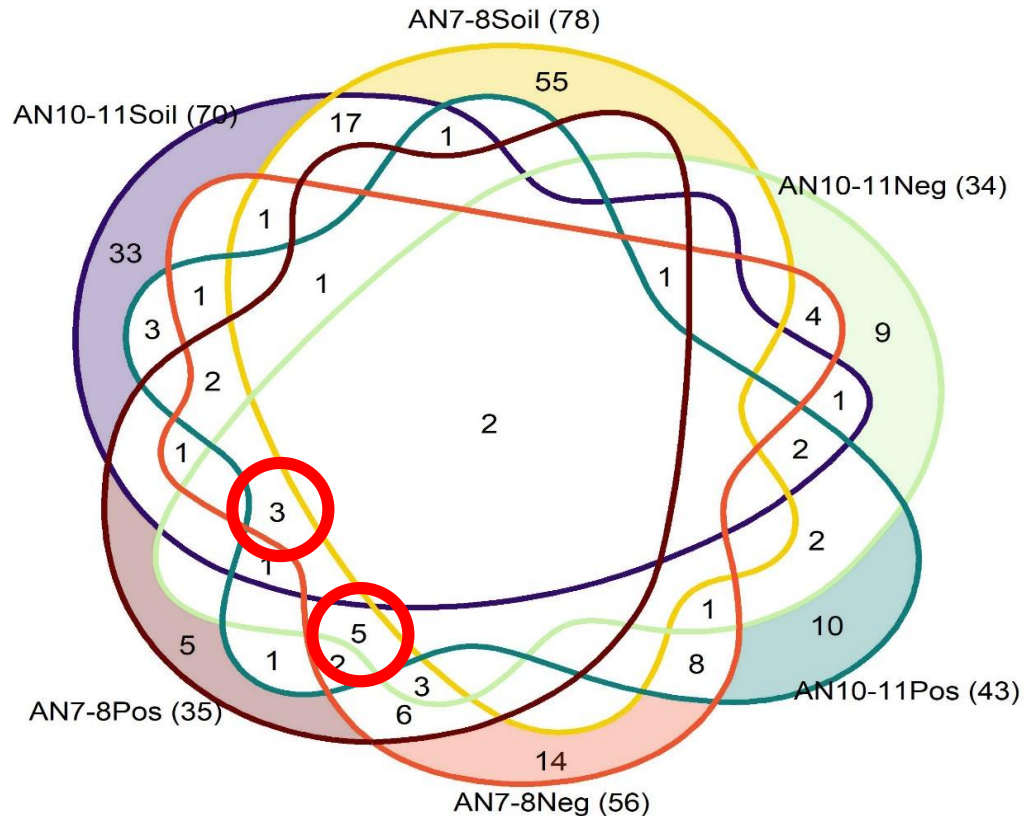
- Isolierung und Anreicherung mikrobieller Konsortien für spezifische Kontaminanten

Optimierung

- Optimierungstests für spezifische Umweltbedingungen
- Beschleunigte Evolution: Verbesserung des Wachstums
- Validierung durch Abbauvergleiche



MOLEKULARBIOLOGISCHE ANALYSEN VERSCHIEDENER MIBIREM-STANDORTE: KAUM MIKROBIOM-GEMEINSAMKEITEN



Jeder analysierte Standort verfügt über eine spezifische Zusammensetzung in seinem Mikrobiom.

Entwicklungsziel:

Die Komplexität MKW-abbauender Mikrobiome auf seine essentiellen Bestandteile bringen!

ANZUCHT VON MKW ABBAUENDEN KULTUREN

- Augmentation mit eigener Anzucht
 - Mischkultur / Konsortium
 - Mineralsalzmedium ohne Kohlenstoffquelle
 - Schadstofffütterung als C-Quelle
 - Periodische Belüftung und pH-Wert Kontrolle
 - Ziel $\sim 10^8$ Zellen/ml

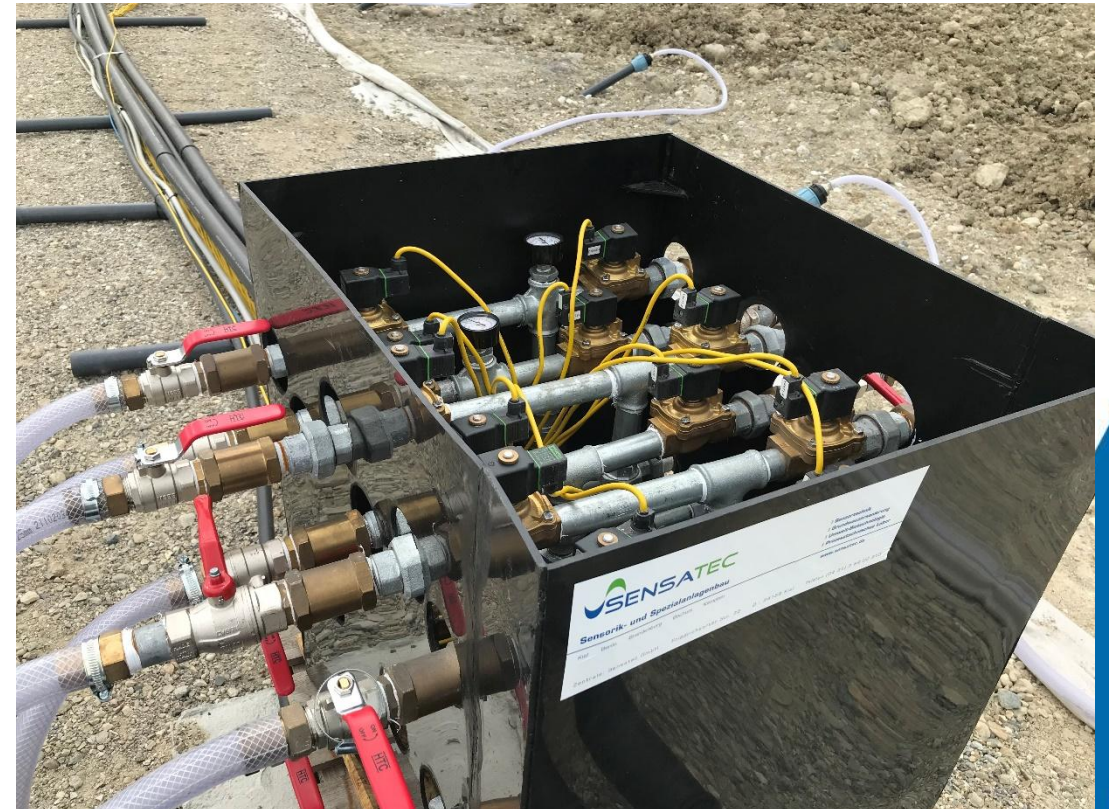


Biologische Reinigung gealterter Ölstrukturen im Gleiskörper

1. Schadensfälle mit MKW-Startkonzentrationen bis 15.000 mg/kg TS seit 1997 bearbeitet
2. Jährlich ca. 20 – 30 Projekte
3. Sanierungsziel i.d.R. 1000 mg/kg TS
4. Erfolgsquote: > 95%

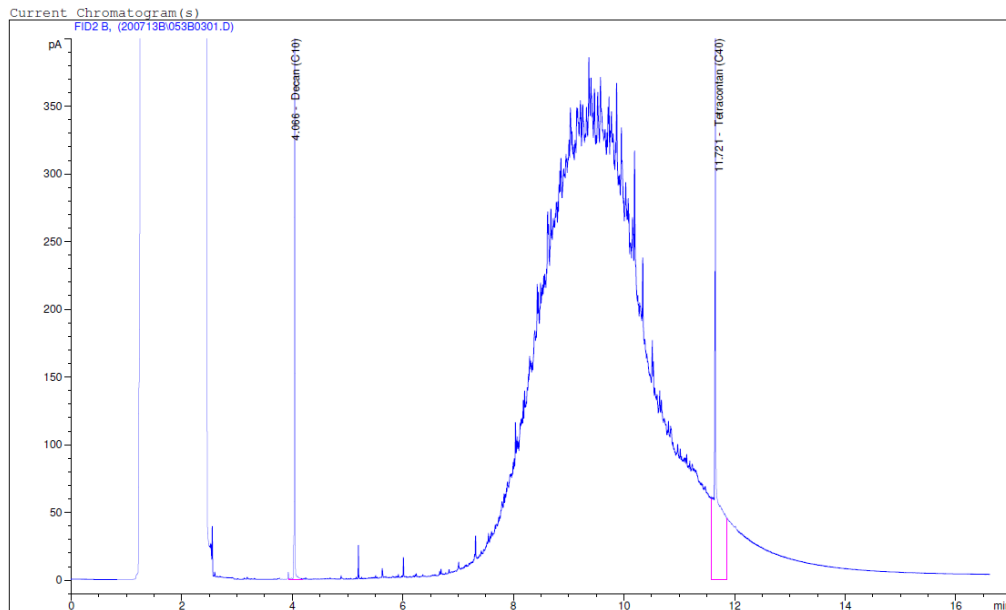


PROJEKT NORDITALIEN: BIOLOGISCHE BEHANDLUNG VON CA. 30.000 M³ GEALTERTER MKW ALS „IN-PLACE“-BIOBEETE



ZENTRALE ELEMENTE DER BIOBEETBEHANDLUNG

- Anzucht standorteigener Bakterien
- Regelmäßige Bioaugmentation
- Intensive Sauerstoffzufuhr
- NPK-Langzeitdünger
- Intensiver Bewässerung



Gaschromatogramm zum Start: stark gealterte
MKW-Strukturen sichtbar



VERLAUF DER BIOLOGISCHEN BEHANDLUNG

MKW-Gehalte im April 2021



Alle Tiefen
0-3m

- ≥ 50mg/kg
- 51-499mg/kg
- 500-999mg/kg
- 1000-1999mg/kg
- <2000mg/kg

MKW-Gehalte im Juni 2021



Alle Tiefen
0-3m

- ≥ 50mg/kg
- 51-499mg/kg
- 500-999mg/kg
- 1000-1999mg/kg
- <2000mg/kg

MKW-Gehalte im Oktober 2021



Alle Tiefen
0-3m

- ≥ 50mg/kg
- 51-499mg/kg
- 500-999mg/kg
- 1000-1999mg/kg
- <2000mg/kg

NICHT NUR EIN ÖLFILM, SONDERN LNAPL? – BEISPIEL EMULGATOREINSATZ

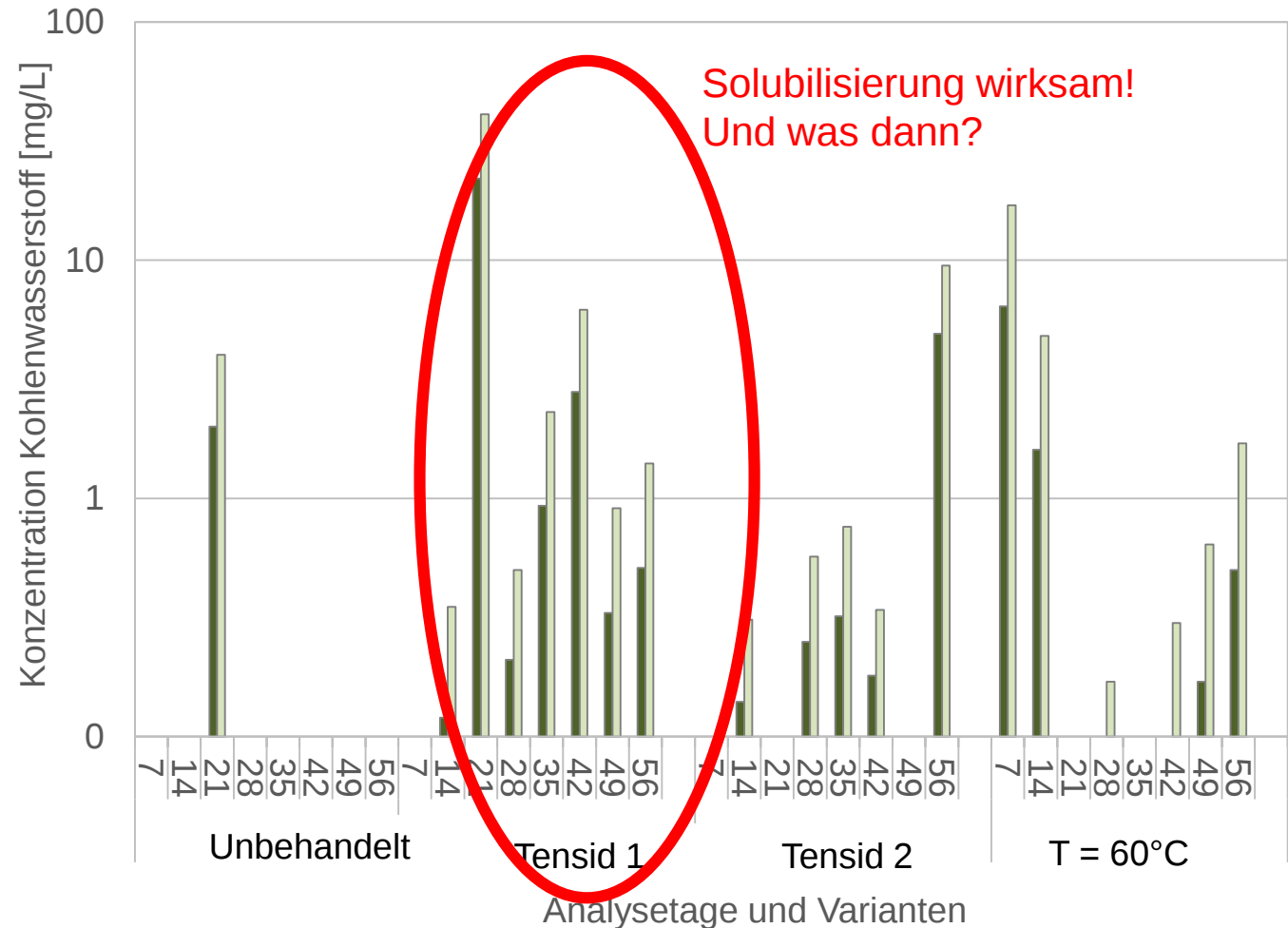
Aspekte zum Emulgatoreinsatz:

- Desorption / Solubilisierung der Phase
- HLB-Wert ist für Effektivität wichtig!
- Schädigt Mikroorganismen bei hoher Konzentration
- mögliche Mobilisation von Schadstoffen



KW C10 - C22 und C10 - C40 im Säuleneluat

■ KW C10 -C22 ■ KW C10 - C40



Zerstörung mittels chemischer Oxidation (ISCO)

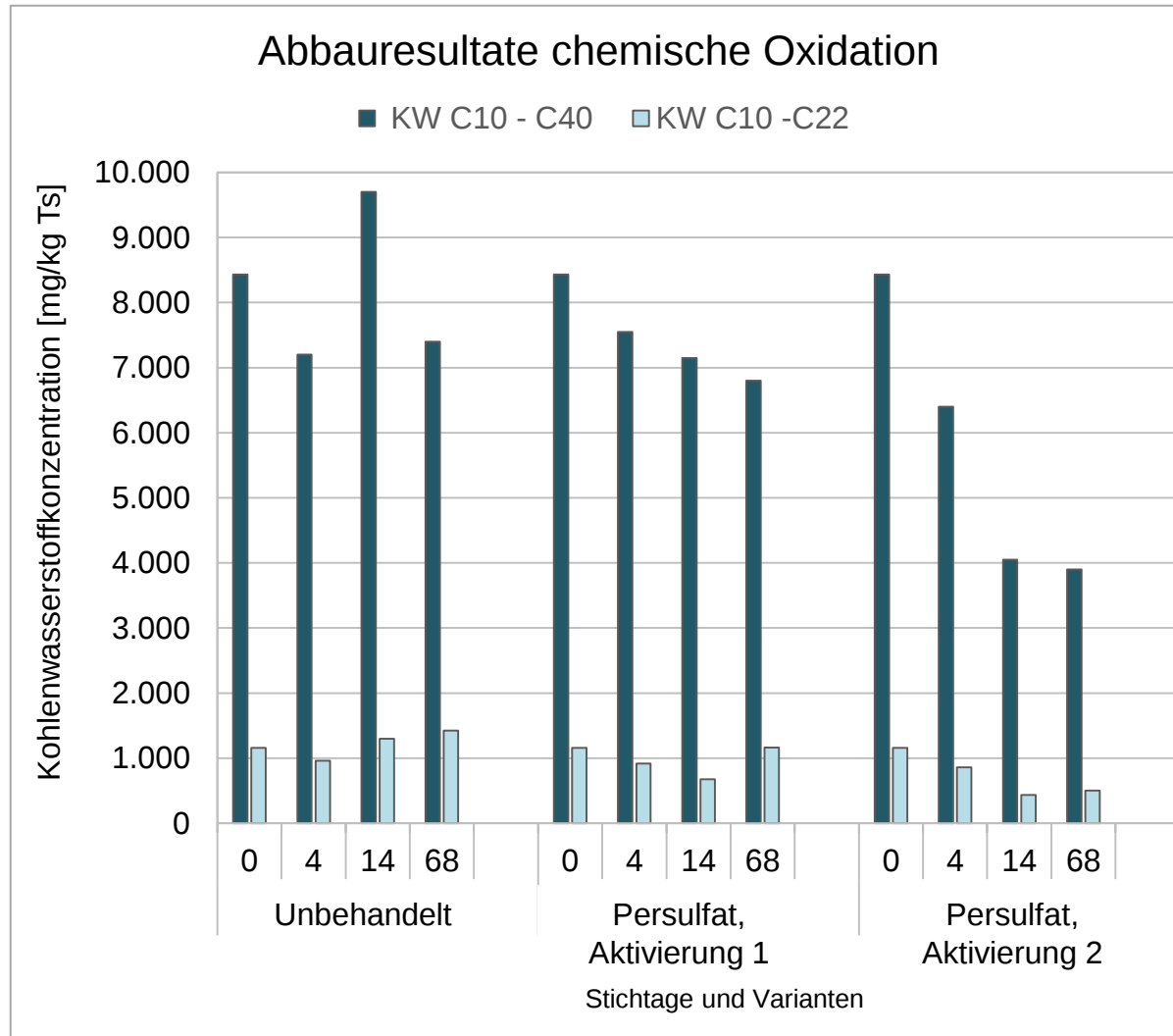
- Nicht jedes Oxidationsmittel kann jeden Schadstoff zerstören!
- Doppelbindungen und aromatische Strukturen sind leichter chemisch zu zerstören als C-C-Einfachbindungen!

Bindungstyp	Volt (eV)
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung - einfach (Langkettige Kohlenwasserstoffe, PAK, MtBE, Chlorethane)	2,5
Aromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff- Bindung (Monoaromaten, BTEX, PCP, Phenole)	2,0
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (PCE, TCE, cDCE, VC)	1,5
Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung (Alkane)	1,0

ISCO - Oxidationsmittelauswahl

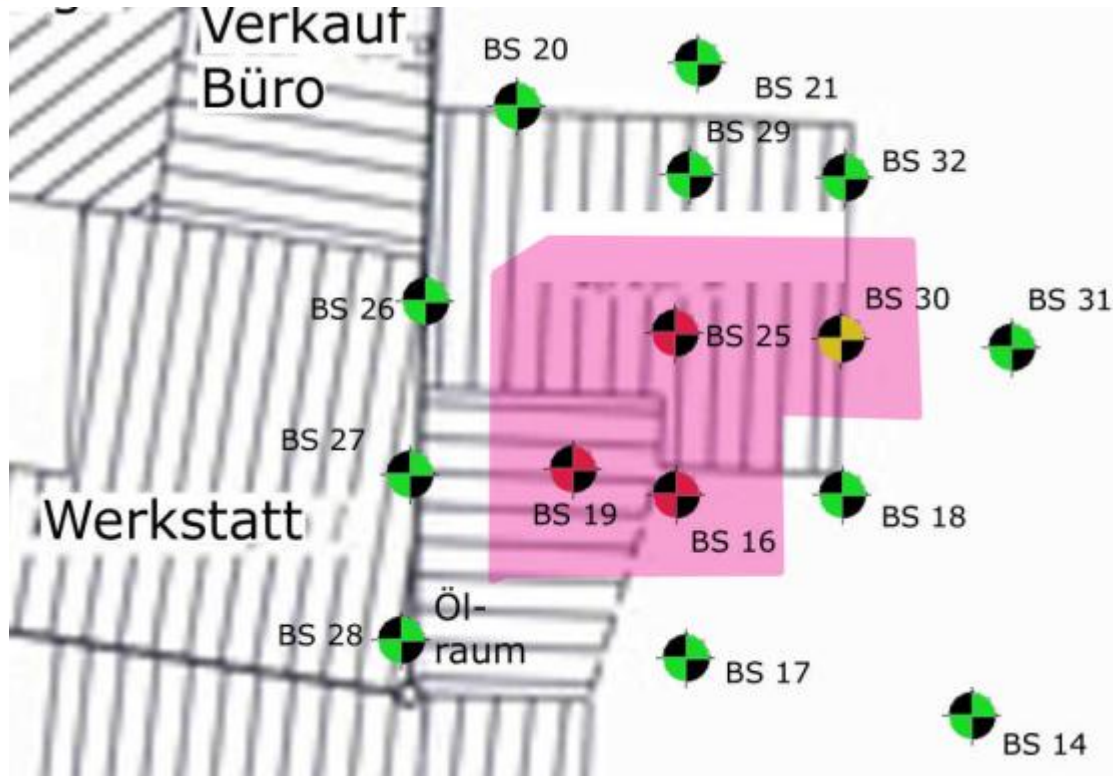
Oxidationsmittel	Reaktionsmechanismus	Ox. pot. (V)
1. Perozon	$2 \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}^\bullet + 3 \text{O}_2$	$E_{\text{red}}^0 = 2,80$
2. Fenton's Reagenz	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	$E_{\text{red}}^0 = 2,70$
3. Aktiv. Persulfat	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{SO}_4^\bullet + 2 \text{OH}^\bullet$	$E_{\text{red}}^0 = 2,60$
4. C-Sparge (Ozon)	$\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$E_{\text{red}}^0 = 2,42$
5. Persulfat	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HSO}_4^{-1}$	$E_{\text{red}}^0 = 2,01$
6. K-/Na-MnO ₄	$2 \text{MnO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2$	$E_{\text{red}}^0 = 1,69$
7. H ₂ O ₂	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	$E_{\text{red}}^0 = 1,77$
8. PermeOX (Regenesis)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	$E_{\text{red}}^0 = 1,77$
9. Reinsauerstoff		$E_{\text{red}}^0 = 0,7$

ISCO – LABORSTUDIE BEI UNTERSCHIEDLICHER PERSULFAT-AKTIVIERUNG

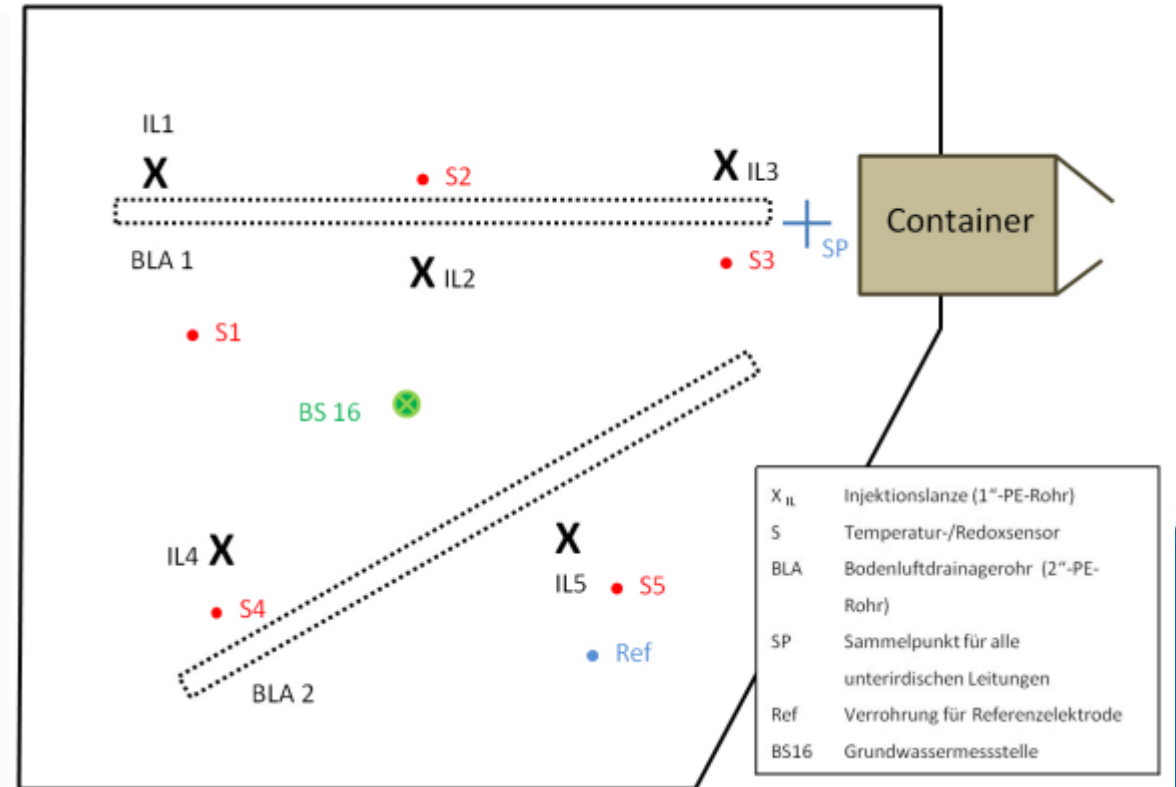


PROJEKTBEISPIEL – SURFACTANT ENHANCED ISCO

Lageplan Erkundung:
Ölphase (rot); Kontamination (lila)

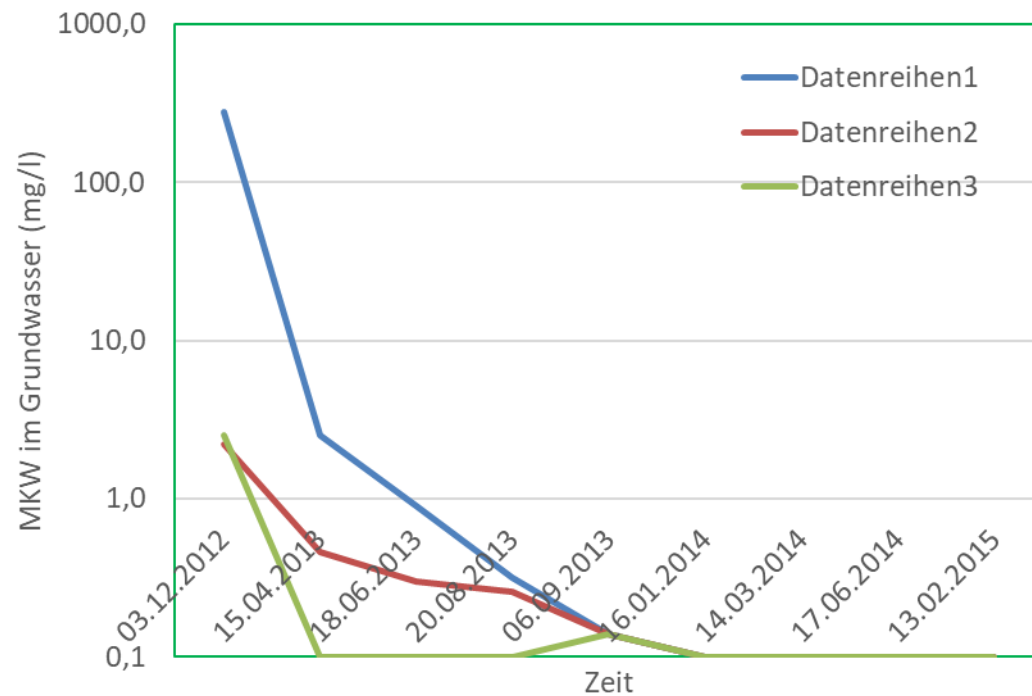


Lageplan Ausführung:
Injektionslanzen (X), BLA 1 + 2, In-situ-Sensorik (T)

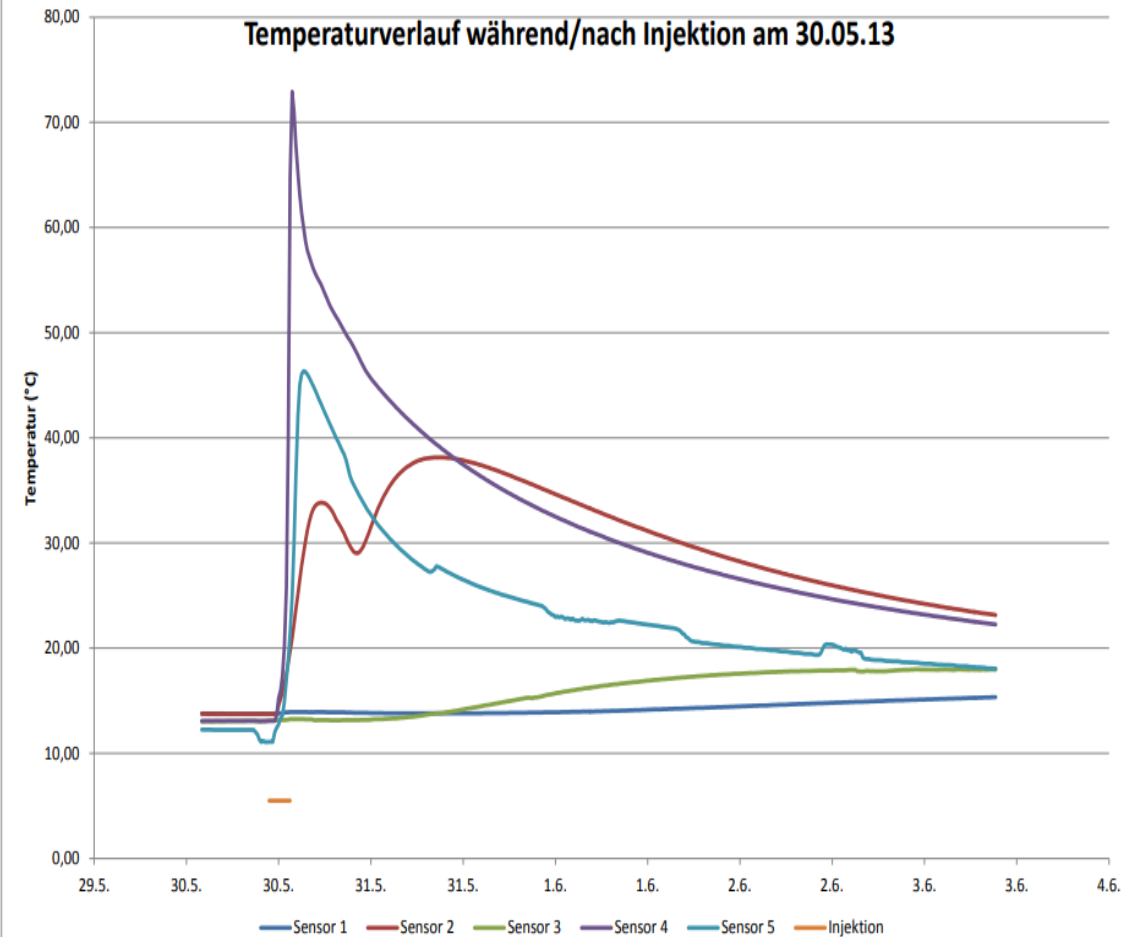


PROJEKTBEISPIEL – SURFACTANT ENHANCED ISCO

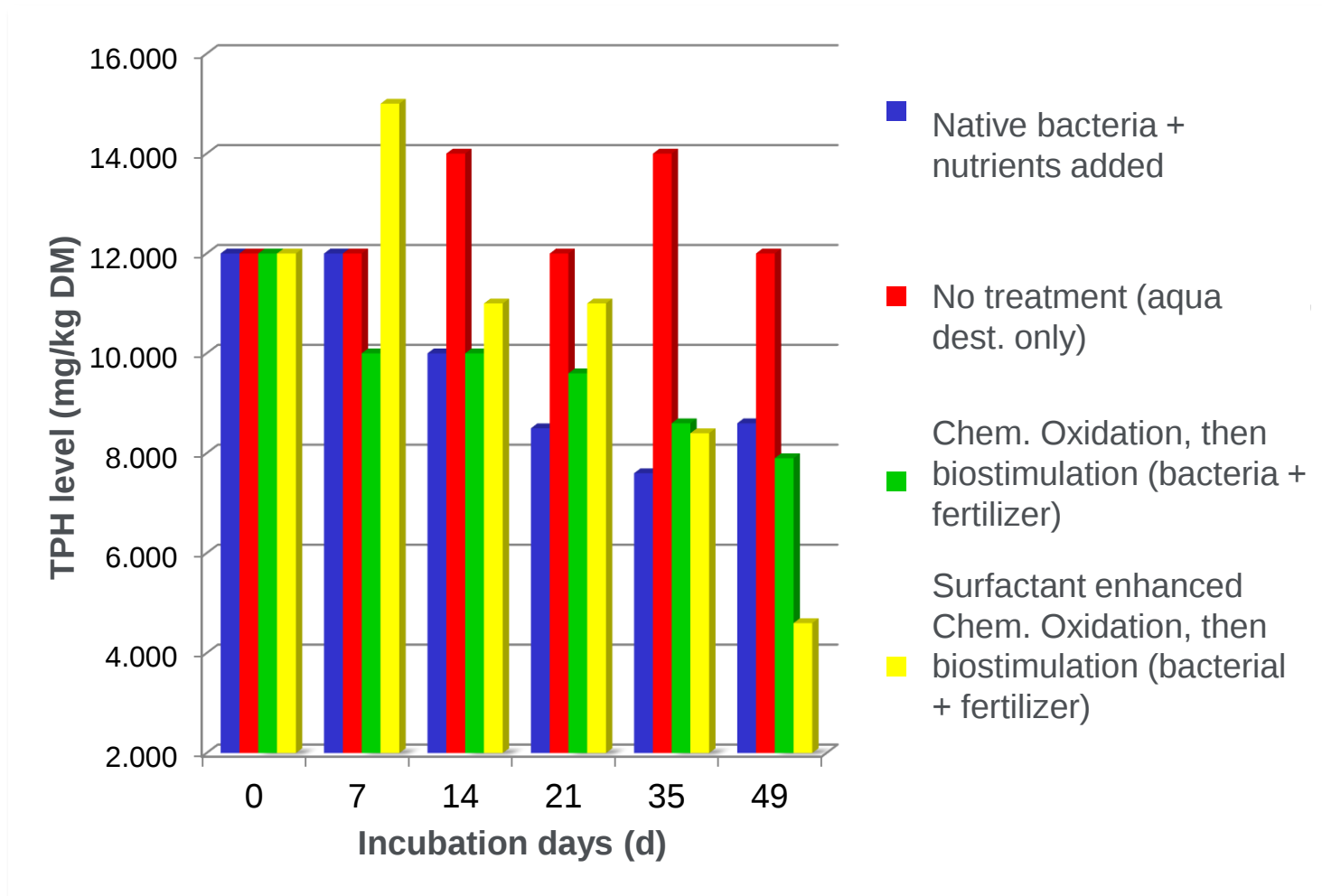
Projekt "Stelle": Surfactant enhanced ISCO - Abnahme
MKW im Grundwasser



Temperaturverlauf während/nach Injektion am 30.05.13



KUWAIT - TREATMENT TRAIN AUS CHEMISCH-OXIDATIVER VORBEHANDLUNG UND NACHFOLGENDEM BIOABBAU



GRENZEN BIOLOGISCHER BEHANDLUNGSMÖGLICHKEITEN

Bei Ölschlämmen und bei Böden mit MKW-Konzentrationen oberhalb ihres Ölrückhaltevermögens finden Bioverfahren ihre Grenzen



FAZIT

- Biologische Abbaustudien zeigten eine positive Wirkung einer Biostimulation und spezifisch einer Bioaugmentation bei gealterten Mineralölschäden
- Bei der Biostimulation gealterter Mineralölstrukturen kommt es vor allem auf die Fähigkeit der Mikroorganismen an, verzweigte Isoalkane abzubauen
- Biologischer Abbau wurde noch bei MKW-Konzentrationen >20.000 mg/kg TS nachgewiesen
- Bei starker Ölphasenproblematik sind rein biologische Sanierungstechniken unzureichend
- Bei starker Ölphasenproblematik bieten sich treatment trains aus Ölphasenextraktion und nachfolgend Bioabbau (Kuwait) oder ISCO (Forchheim) an



**SIE WÜNSCHEN MEHR
INFORMATIONEN?**

Sensatec GmbH

Sanierungs- und Sensoriktechnologien

Firmenzentrale

Friedrichsorter Str. 32,

D- 24159 Kiel

Tel. (0431) 389009-0

Fax (0431) 389009-19

info@sensatec.de

www.sensatec.de

STATE-OF-THE-ART: MOLECULAR BIOLOGY ANALYSIS OF BIODEGRADATION POTENTIAL – QUANTARRAY PETRO

BTEX and MTBE

Toluene dioxygenase (TOD) and monooxygenase (RMO, RDEG, PHE, TOL) genes for aerobic BTEX biodegradation

Includes MTBE utilizing strain *Methylibium petroleiphilum* PM1 and TBA monooxygenase

Benzylsuccinate synthase (BSS) for anaerobic biodegradation of toluene, ethylbenzene, and xylenes

Benzene carboxylase (ABC) for anaerobic benzene biodegradation]

Naphthalene and PAHs

Includes two groups of naphthalene dioxygenase genes (NAH, PHN) for aerobic biodegradation

Naphthylmethylsuccinate synthase (MNSSA) for anaerobic biodegradation of methyl-naphthalenes

Naphthalene carboxylase (ANC) initiates the only known pathway for anaerobic naphthalene biodegradation

Alkanes/TPH

The *n*-alkanes are a substantial portion of petroleum products

The QuantArray[®]-Petro includes quantification of alkane monooxygenase genes (ALK and ALMA)

Also includes quantification of alkylsuccinate synthase (assA) genes to evaluate anaerobic biodegradation of alkanes

STATE-OF-THE-ART: QUANTARRAY PETRO ANALYSIS

Table 1: Summary of the QuantArray[®]-Petro results obtained for sample BEP.

Microbial Populations BEP

