

# Technische Grundlagen der Anwendung von Pflanzenöl zur In-Situ-Sanierung PAK-kontaminierter Böden

Zusatzbericht zum Projekt:

## **ISPAK**

Entwicklung eines pflanzenöl-basierenden Verfahrens  
zur In-Situ-Sanierung von PAK-kontaminierten Böden.  
Freilandversuch und Pilotanlage

Oktober 2010  
August 2012

Autoren: Gerhard Soja, Karl Putz, Bernhard Wimmer, Sven Rixrath

Ausfertigung am: 30.10.2010 und 13.8.2012

GZ: inn00605

KPC-Antragsnummer A520003



Gefördert aus Mitteln des  
Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft  
Förderungsmanagement by Kommunalkredit Public Consulting GmbH



[lebensministerium.at](http://lebensministerium.at)



**INHALTSVERZEICHNIS**

INHALTSVERZEICHNIS	3
1 EINLEITUNG	4
2 LITERATURÜBERBLICK	5
3 ERGEBNISSE AUS DEM PROJEKT ISPAK FÜR DIE ANWENDUNG VON PFLANZENÖL BEI DER BODENSANIERUNG	6
4 SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ANWENDUNG VON PFLANZENÖL IM FREILAND	10
5 AUFGABENSTELLUNG DES FREILANDVERSUCHS	12
6 VERSUCHSAUFBAU	12
7 MESSDATEN GRUNDWASSERABSENKUNG	13
8 VERSUCHSABLAUF UND ERGEBNISSE	14
9 SCHEMA	18
10 FOTODOKUMENTATION	19
11 ZUSAMMENFASSUNG	22
12 LITERATUR	23

## 1 EINLEITUNG

Die weite Verbreitung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) als Bodenschadstoffe hat die Entwicklung von Sanierungsmethoden für derart kontaminierte Böden zu einer international wichtigen Aufgabe gemacht. PAK entstanden als Folge früherer industrieller Tätigkeiten insbesondere bei Gaswerken, Raffinerien, Kokereien und Holzschutzmittelproduktion bzw. –anwendung. Da hinter der Produktion von PAK immer die unvollständige Verbrennung und thermische Umwandlung kohlenstoffhaltiger Produkte steht, gibt es auch reichlich natürliche Entstehungsquellen wie z.B. Waldbrände. Allerdings ist eine hohe Akkumulation im Boden oder in Sedimenten, welche von 0,001 bis 300000 mg.kg<sup>-1</sup> gehen kann, fast immer auf frühere industrielle Tätigkeiten zurückzuführen. PAK können durch Verdampfung und als Feinpartikel in der Luft verlagert werden; im Boden können sie als Partikel, mit dem Sickerwasser (trotz geringer Wasserlöslichkeit) oder als Phase transportiert werden. Die großen Bedenken gegen PAK, von denen eine große Anzahl an Verbindungen karzinogene Wirkung haben, beruhen vor allem auf der Gefahr des Transfers in die Nahrungskette und der Anreicherung im Grundwasser.

Die üblicherweise angewendeten Methoden zur Behandlung PAK-kontaminierter Böden beruhen auf Bodenwäsche, Lösungsmittelextraktion, biologischer Sanierung oder chemischer Oxidation. Bei allen Sanierungsverfahren sind die ausgeprägte Adsorption an bodenorganische Substanz und die Hydrophobizität als Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Dadurch reduziert sich die Bioverfügbarkeit der PAK und die Möglichkeit zur Desorption, vor allem bei gealterten Kontaminationen, bei denen die Schadstoffe in Mikroporen fest gebunden sind. An alternativen Möglichkeiten zur Verbesserung der Desorptionsmöglichkeit besteht daher große Nachfrage. Dieses Interesse hat zur Prüfung des Einsatzes von Pflanzenöl geführt, um mit diesem ungiftigen Hilfsstoff als Lösungsmittel die PAK-Extraktion und biologische sowie nicht-biologische Abbauprozesse zu ermöglichen bzw. zu verbessern. Diese Hypothese hat zum Entwurf und zur Durchführung des Projektes ISPAK geführt, in dem grundlegende Prozesse und Einflussfaktoren für eine Anwendung dieser Methode untersucht wurden. Der nachfolgende Überblick kombiniert den aktuellen, literatur-basierten Stand des Wissens mit Erkenntnissen, welche direkt als Ergebnis von ISPAK gewonnen worden sind. In der Folge wird anhand eines praktischen Anwendungsbeispiels im Freiland die Durchführung im Pilotmaßstab demonstriert.

## 2 LITERATURÜBERBLICK

Die ersten Berichte über den Einsatz von Pflanzenöl stammen von Versuchen, bei denen das Öl primär die Effektivität anderer Sanierungsverfahren unterstützen sollte. Bogan et al. (2003) setzten eine Dosierung von 5 % ein, um durch Desorption eine bessere Zugänglichkeit der Schadstoffe für Oxidationsverfahren (Fenton's Reagenz oder Calcium-Peroxid) zu erzielen. Dieses Verfahren war vor allem bei hochmolekularen PAK wirksam. Die Desorptionskapazität von Pflanzenöl kann auch beim Abbau anderer organischer Bodenschadstoffe nützen: Isosaari et al. (2004) erzielten eine Verbesserung des Photo-Abbaus von Dioxinen, wenn belasteter Boden mit 20 % Olivenöl vermischt worden war.

Die getesteten Extraktionsverfahren unterschieden sich oft dadurch, ob es sich um reine Boden/Öl-Extraktionssysteme handelte, oder ob auch Wasser als 3. Phase einbezogen wurde. Pannu et al. (2004) schlugen eine Wasserzugabe von bis zu 2/3 zu und erzielten mit 0,2 % Erdnussöl eine Stimulation des biologischen Abbaus. Bei Versuchen zur direkten Desorption der PAK schnitt eine zweimalige Extraktion mit 5 % Öl besser ab als eine einmalige mit 10 %. Die Verbesserung des biologischen PAK-Abbaus mit 2,5 % Öl wiesen Leonardi et al. (2008) auch für die Varianten der Festphasen-Kompostierung nach. Selbst bei der Grundwassersanierung erzielte man durch Pflanzenöl, das als Elektronenspender wirkte, eine Stimulation der Mikroorganismen (Hunter, 2005). Durch die Injektion des Öls, mit oder ohne Emulgator, als Substrat in das Grundwasser wurde eine quasi stationäre permeable Schranke geschaffen, wo die Mikroorganismen Schadstoffe intensiver abbauten. Dass in bestimmten Fällen Pflanzenöl im Boden die Aktivität abbauender Mikroorganismen auch hemmen kann, wurde von Pizzul et al. (2007) beobachtet. Allerdings bezog sich die Hemmung nur auf bestimmte PAKs, während andere mit größerer Effizienz abgebaut wurden. Dafür wird von den Autoren die Mitwirkung eines nicht-biologischen Effekts postuliert. Die Wirkung unterschiedlicher Emulgatoren auf die Mikroemulsionsbildung von Pflanzenölen wurde von Do et al. (2009) untersucht. Als Ergebnis entstanden Vorschläge für optimale Mikroemulsionen für die Anwendung in der Bodensanierung.

Etwa zu Beginn des Projektes ISPAK entstanden die ersten Publikationen, in denen die Desorption der PAK durch Pflanzenöl für den Bodenreinigungserfolg im Vordergrund stand und nicht nur die Unterstützung der abbauenden Mikroorganismen. Gong et al. (2005a) fanden bei ihren Untersuchungen der Eignung von Sonnenblumenöl für die PAK-Desorption eine bessere Elutionseffizienz für niedermolekulare PAK als für hochmolekulare PAK. Es folgten erste Versuche zur Reinigung des PAK-beladenen Sonnenblumenöls mit Aktivkohle. Bei hohen Ölanwendungsmengen in Säulenversuchen machte sich die Auswirkung des Bodenwassergehalts auf den Desorptionserfolg bemerkbar (Gong et al., 2005b). Desorptionseffizienzen von über 90 % wurden realisiert, wobei ein langsamer Durchfluss für die PAK-Entfernung günstig war (Gong et al., 2006).

### 3 ERGEBNISSE AUS DEM PROJEKT ISPAK FÜR DIE ANWENDUNG VON PFLANZENÖL BEI DER BODENSANIERUNG

Bisher blieb der Pflanzenöl-Einsatz eine Domäne der Labor-Untersuchungen: auf Basis der verfügbaren Literatur konnte keine einzige Studie gefunden werden, bei der die Anwendung von Pflanzenöl für die Bodensanierung über den Labormaßstab hinausging. Das Projekt ISPAK ist damit weiterhin durch das Alleinstellungsmerkmal gekennzeichnet, drei verschiedenen Maßstäbe des Einsatzbereiches untersucht zu haben: den Labormaßstab, den Freiland-Lysimeter-Maßstab und den Pilotmaßstab im Freiland. Im Folgenden werden aus dem Endbericht des Projekts ISPAK jene Ergebnisse zusammengefasst, welche für die Anwendung des Verfahrens im Freiland besondere Relevanz haben.

#### Vorversuche zur Bestimmung von bodenabhängigen Verfahrensparametern.

Bei diesen Arbeiten wurden sowohl Laborexperimente als auch Versuche unter natürlichen Umgebungsbedingungen im Lysimeter durchgeführt, um die Extraktionsleistung von Pflanzenöl aus real kontaminierten Untergrundmaterialien feststellen zu können und um den Einfluss unterschiedlicher Bodeneigenschaften auf die Extraktionseffizienz zu ermitteln. Bei künstlich gefüllten Säulen im Laborversuch konnten zwischen 30 % und 60 % der vorhandenen PAK extrahiert werden, wobei sich trockene Bodenverhältnisse und eine höhere Lagerungsdichte positiv auf die Reinigungsleistung auswirkte. Wenn die Lagerungsdichte allerdings zu hoch wurde, sank die Effizienz der PAK-Extraktion wieder (Wimmer et al., 2008). Eine technische Optimierung der Pflanzenölverteilung in verdichteten Böden mit Hilfe von z. B. Ultraschall oder Luftstößen zur Bodenlockerung erscheint als empfehlenswert. Bei der Infiltration von Öl in die Bodensäulen wurden bevorzugt Bereiche mit „Kiesansammlungen“ durchflossen, während die Bodenmatrix nur teilweise durchdrungen wurde. Dieser Sachverhalt könnte u. a. die geringe Extraktionseffizienz erklären. Die Verteilungsmuster der extrahierten PAK aus den ungestörten Proben waren mit den Verteilungsmustern gestörter Proben vergleichbar.

Eine neu entwickelte Methode zur PAK-Bestimmung in Pflanzenöl wies eine Reihe von Vorteilen, insbesondere den einer kurzen Analysezeit auf. Diese Analyse erfolgte mit einer Flüssig-Extraktion von PAK's mit DMSO kombiniert mit einer Festphasenextraktion mit C18-Säulen.

In einem Lysimeterversuch mit Boden des Standortes Kühnsdorf (1 m<sup>3</sup>) wurde durch die Infiltration von ca. 170 l Pflanzenöl 13 % der ursprünglich vorhandenen PAK extrahiert. Die geringere Reinigungsleistung im Vergleich zum Laborversuch beruht auf dem insgesamt geringen Öl/Feststoffverhältnis, das durch die langsame Infiltration des Pflanzenöls und das

Auftreten von präferenziellen Fließwegen des Öls im unteren Bereich des Lysimeters bedingt war. Die Extraktion von PAK mittels Pflanzenöl überlagerte sich mit einem mikrobiellen Abbau niedermolekularer PAK, wobei durch die Einbringung von Öl möglicherweise der mikrobielle Abbau behindert wurde.

Zwei verschiedene Versuche zur Rückgewinnung des Pflanzenöles mittels Skimmer wurden durchgeführt. Einmal mit einer „dual entry hydrophobic filter“ –Einheit und einmal ohne dieser Filtereinheit. Bei Verwendung der Filtereinheit erfolgt eine lange Abskimmdauer (bei 150 Liter Pflanzenöl ungefähr 105 Tage). Ohne die Filtereinheit kann die Versuchsdauer erheblich verkürzt werden, in der Praxis (in tieferen Brunnen) wird aber der Versuch schwierig und unkontrollierbar. Beim Einsatz im Freiland erscheint als sinnvollste Vorgehensweise daher, vorerst die Pflanzenölphase mit dem Skimmer plus Filtereinheit zu entfernen und bei Verringerung der Phasenstärke das Pflanzenöl oberflächlich durch Pumpen abzusaugen.

#### Ingenieurtechnische Entwicklungsarbeiten zur Pflanzenölverteilung in Bodenkörpern

In drei Lysimeterversuchen wurden verschiedene Böden auf die Durchlässigkeit und Verteilungscharakteristik von Pflanzenöl getestet. Außer den verschiedenen Böden wurde die Einbringung durch Versickerung und durch Anwendung einer Drucksonde (PUKI-Sonde) getestet. Das applizierte Pflanzenöl war mit Sudan III gefärbt, um die Verteilung im Boden nachvollziehen zu können. Während der Einbringungsphase wurde Regenwasser abgehalten und erst in einem nachgelagerten Schritt mit einer definierten Menge Wasser nachgespült, um eine vollständigere Verlagerung des Pflanzenöls zu erreichen. Es wurden etwa 2/3 des applizierten Öls als versickerte Fraktion am Boden des Lysimeters wieder gewonnen, während etwa 1/3 im Boden verblieb.

#### Reinigung des PAK-beladenen Pflanzenöls mit Aktivkohle

Um eine hohe Effizienz bei der Sanierung von PAK-kontaminierten Standorten zu gewährleisten, ist es notwendig, das zur Extraktion eingesetzte Pflanzenöl nach der Wiedergewinnung zu reinigen, um es für weitere Extraktionsschritte einsetzen zu können. Mittels der durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass Aktivkohle eine hohe Reinigungsleistung zur Entfernung der PAK aus Pflanzenöl aufweist. Die Adsorptionscharakteristika von Aktivkohle für PAK aus Pflanzenöl sind in der Publikation von Gong et al. (2007) dargestellt. In Versuchen mit PAK-belastetem Rapsöl (> 2000 mg.kg<sup>-1</sup> EPA 16-PAK) aus den Säulen- bzw. Lysimeterversuchen konnte die pulverförmige Aktivkohle mehr als 95 % der PAK entfernen, wobei allerdings eine hohe Menge an Aktivkohle einzusetzen war. Das gereinigte Pflanzenöl hat somit sicherlich ein großes Potential, in einem weiteren Extraktionsschritt PAK aus dem Untergrund aufzunehmen. Allerdings ist zu bedenken, dass das rezyklierte Pflanzenöl auch nach der Reinigung eine gewisse Schadstoffmenge beinhaltet. Es ist daher danach zu trachten, dieses Öl direkt in einen kontaminierten Bereich

einzubringen, um die Gefahr zu vermeiden, mit diesem Öl einen unkontaminierten Untergrundabschnitt neu zu kontaminieren.

#### Kalkulation des Einsatzmittelbedarfs

Aus den Ergebnissen der Säulenversuche und Lysimeterexperimente lässt sich schließen, dass eine befriedigende Reinigungsleistung (Entfernung von mehr als 90 % der Schadstoffmenge) erzielt werden kann, wenn der PAK-kontaminierte Untergrund mit ca. 1200 kg Pflanzenöl pro Tonne Boden durchströmt wird. Voraussetzung dafür ist, dass der kontaminierte Bereich dabei homogen vom Pflanzenöl benetzt werden muss. Wird das Pflanzenöl nach erfolgter Perkolation aufgereinigt, um es für weitere Sanierungsschritte wieder einsetzbar zu machen, ist darauf zu achten, dass das Öl nur geringe Restmengen von PAK aufweist, da ansonsten nicht kontaminierte Bereiche des Untergrundes durch dieses Öl im Zuge der Sanierung verunreinigt werden könnten. Kann das Öl direkt in den kontaminierten Bereich eingebracht werden, ist bei der Recyclierung des Pflanzenöls ein geringerer Reinigungsgrad notwendig. Um 95 % der extrahierten PAK mittels Aktivkohle aus dem Pflanzenöl zu entfernen (Ausgangskonzentration im Öl ca. 1900 mg kg<sup>-1</sup>), waren in den durchgeführten Versuchen ca. 300 g Aktivkohle pro kg Pflanzenöl notwendig. Umgerechnet auf eine Tonne gereinigten Untergrunds ergibt sich ein Bedarf an Aktivkohle von 360 kg.

Durch die Recyclierung des Pflanzenöls und neuerlichem Einsatz für weitere Reinigungsschritte können die Kosten für den Einsatzmittelbedarf um ca. 30 – 40 % gesenkt werden. Mit ca. 700 – 800 € pro Tonne Boden sind die Kosten für die Einsatzmittel als sehr hoch zu bezeichnen.

#### Biologischer Abbau von Pflanzenöl im Boden

Bei einer Anwendung des Verfahrens im Freiland ist es unvermeidlich, dass ein Teil des Pflanzenöls im Boden verbleibt und nicht wiedergewonnen werden kann. Dieses Restöl ist einem biologischen Abbau allerdings gut zugänglich, sodass die Bedingungen für den Abbau in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften und der Nährstoffzugabe optimiert werden können.

Die Ergebnisse zeigten, dass der biologische Abbau des Pflanzenöls von der Höhe des Restölgehalts im Boden abhängig ist. Höhere Restölgehalte wurden langsamer abgebaut als niedrigere. Eine Nährstoffzugabe beschleunigte den Abbau, bzw. machte ihn bei hohen Restölgehalten erst möglich. Grundsätzlich verlief der Abbau sehr langsam. Im Gefäßversuch mit einem Anfangsölgehalt von 5% wurde nach 196 Tagen noch ein Ölgehalt von 0,5% im Boden bestimmt. Untersuchungen zeigten bei diesem Ölgehalt toxische Wirkungen auf Regenwürmer, Collembolen und das Pflanzenwachstum. Daraus ergibt sich, dass eine weitere Optimierung der Abbaubedingungen (z.B. Sauerstoff, Wassergehalt des Bodens) erforderlich ist (Gong et al., 2008). Ökotoxikologische Untersuchungen während des

Pflanzenölabbau zeigen, dass bei Vorhandensein von Rest-PAK die Entstehung von PAK-Metaboliten nicht auszuschließen ist.

#### Biologischer Abbau von PAK im Boden und Co-Metabolisierung

Ziel des Projektpaketes war die Untersuchung des mikrobiologischen Abbaus der PAK - Restkontamination und einer eventuellen co-metabolischen Wirkung von Pflanzenöl im Zuge des Abbaus.

Der Einfluss auf den mikrobiologischen Abbau manifestierte sich in einer Erhöhung der Verfügbarkeit einzelner PAK (2,3 und 4-Ringsubstanzen) und war nicht auf eine co-metabolische Wirkung des Pflanzenöles zurückzuführen (Scherr et al., 2009).

Die Ausprägung dieses Effektes war stark von der Charakterisierung (vor allem Menge und Art der Bodenorganik) des vorliegenden Bodens abhängig ist. Jedoch konnte bei beiden Versuchsböden ein positiver Effekt des Pflanzenöls auf den mikrobiologischen Schadstoffabbau festgestellt werden.

Im Zuge der durchgeführten Abbauprobe wurde zur Komplettierung der erfassten Daten außerdem der Verlauf der Pflanzenölkonzentration mitverfolgt. Das Pflanzenöl war unter optimierten Bedingungen sehr gut mikrobiologisch abbaubar und der Großteil der biologischen Umsetzung erfolgte binnen 28 Tagen. Die unbedingte Voraussetzung für einen Abbau sowohl von Pflanzenöl als auch von PAK stellt eine ausreichende Versorgung des Systems mit Nährstoffen und Sauerstoff dar. Dieser Aspekt ist bei einer Anwendung im Feld gesondert zu berücksichtigen.

#### Charakterisierung mikrobieller Populationen während des Abbaus im Boden

Pflanzenöl führte zu einer Zunahme an mikrobieller Biomasse und veränderte die mikrobielle Struktur von einer komplexen zu einer pilzdominierten Struktur. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Veränderungen durch die Nutzung von Maisöl-Kohlenstoff (Veränderungen im  $\delta^{13}\text{C}$  Wert der mikrobiellen Fettsäuren) hervorgerufen wurden. Dies konnte sowohl unter unkontaminierten als auch unter PAK-kontaminierten Bodenbedingungen nachgewiesen werden; weiterhin intensivierte sich die bereits selektive mikrobielle Struktur unter PAK-Bedingungen (Fuhrmann et al., 2009). Bezüglich eines veränderten Phenanthren-Abbaus konnte eine signifikante  $^{13}\text{C}$ -Phenanthren-Kohlenstoff Einlagerung in einige mikrobielle Fettsäuren beobachtet werden. Ebenfalls wurde ein verringerter Phenanthren-Gehalt unter Rapsölbedingungen gemessen. In diesem Fall steigerte Rapsöl die Anzahl der potentiell Phenanthren-abbauenden Gruppen und erhöhte potenziell die Phenanthren-Bioverfügbarkeit (Mellendorf et al., 2010). Die Ergebnisse der Inkubationsversuche wiesen nach, dass die biologische Abbaubarkeit von Pflanzenölen durch Mikroorganismen aufgrund der Zunahme an Biomasse, mikrobiologischen Spezialisierung und des Kohlenstoffeinbaus erfolgt. Unter Laborbedingungen wurde ein Pflanzenölabbau bis zu 62 % ohne negative Effekte auf die untersuchten Mikroorganismen nachgewiesen werden. Höhere Raten könnten

durch längere Inkubationsbedingungen und optimierte Bedingungen (z.B. Nährstoffe) erzielt werden.

#### Phytoextraktions- und Phytodegradationsmöglichkeiten

Die jeweils getesteten Pflanzen wiesen sehr unterschiedliche Toleranzen auf Kontamination und Ödotierung des Bodens auf. Von den selektierten Organismen wies Raygras (*Lolium multiflorum*) die höchste Toleranz sowohl hinsichtlich der Öl- wie auch Schadstoffgehalte im Boden auf. Für diesen Organismus konnte eine durch die Ölzugabe bedingte, erhöhte Akkumulation von etwa  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  TM (16 EPA-PAK, 3% Ölzugabe) festgestellt werden. Damit ist Raygras auch als bester Akkumulator sowohl mit als auch ohne Ölzusatz identifiziert worden. Trotz dieser Ausnahme konnte jedoch kein genereller Trend zu einer positiven Beeinflussung von Massentransfereffekten durch Ölzugabe beobachtet werden. Dies trifft auch für den Schadstoffabbau im umgebenden Boden zu. Von den untersuchten Pflanzenarten wies keine das Potential zur erhöhten Phytodegradation auf.

#### Ökotoxikologische Untersuchungen des Bodens / Gefährdungspotenzial

Ökotoxikologische Untersuchungen sind zur Ermittlung toxischer Wirkungen kontaminierter bzw. sanierter Böden von Bedeutung. Solche Verfahren sind u. a. als Erfolgskontrolle der Sanierung zu betrachten. Die Ergebnisse zeigen, dass bei allen ökotoxikologischen Testverfahren eine toxische Wirkung allein durch das Pflanzenöl hervorgerufen wurde. Die Intensität der Hemmwirkung hing auch vom Testorganismus ab. Deshalb ist es nicht sinnvoll, den Boden unmittelbar nach der Pflanzenöl-Extraktion für die ökotoxikologischen Testverfahren einzusetzen. Es wird vielmehr ein vorausgehender Abbau des Pflanzenöls im Boden bis zu einer nicht mehr toxischen Konzentration erforderlich sein. Bei der ökotoxikologischen Bewertung ist immer darauf zu achten, ob die beobachteten Effekte nicht auch durch Begleitkontaminanten (Mineralöl-Kohlenwasserstoffe, Schwermetalle) hervorgerufen worden sind.

## **4 SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ANWENDUNG VON PFLANZENÖL IM FREILAND**

Die Verwendbarkeit von Pflanzenöl als Extraktions-Lösungsmittel für PAK-kontaminierte Böden wurde in diesem Projekt und anderen Studien eindeutig nachgewiesen. Partiiell wurde eine überdurchschnittlich hohe Extraktionsleistung für hochmolekulare PAK beobachtet (Yap et al., 2010), was gegenüber konventionellen Sanierungsverfahren einen signifikanten Vorteil bedeuten würde; allerdings war dieser Effekt nicht immer reproduzierbar. Die Extraktions-

Effizienzen von Pflanzenöl für PAK liegen in einem ähnlichen Bereich wie herkömmliche Lösungsmittel, Tenside oder Fettsäure-Methylester (Gong et al., 2010), allerdings hat Pflanzenöl den großen Vorteil der biologischen Abbaubarkeit und geringeren Toxizität. Trotz dieser Überlegenheit von Pflanzenöl ist Vorsicht bei der Anwendung angebracht, da durch die hohen erforderlichen Aufwandmengen, insbesondere bei stark kontaminierten Böden, negative Auswirkungen auf die Umwelt bzw. die lange Zeitdauer bis zum vollständigen Abbau des Restöls zu berücksichtigen sind. Genaue Standortcharakterisierungen bezüglich der Bodeneigenschaften (insbesondere die physikalischen Rahmenbedingungen der Pflanzenöleinbringungs- und -verteilungsmöglichkeiten), das Kontaminationsniveau, das Alter der Kontamination, das Vorliegen von Begleitkontaminationen dürfen nicht vernachlässigt werden. Weiters ist zu berücksichtigen, dass die PAK bei diesem Verfahren nicht abgebaut werden, sondern nur eine Phasenverlagerung in Richtung Öl erfahren. Daher ist der Aufwand für die nachfolgende Reinigung des Öls, z.B. mit Aktivkohle, zwar technisch problemlos, verursacht aber signifikante Aufwands- und Kostenerhöhungen des Verfahrens. Nach der erfolgten Entfernung von PAK aus kontaminiertem Boden ist der Zeitaufwand für den biologischen Abbau der Restkontaminationen bzw. des restlichen Pflanzenöls nicht zu unterschätzen. Bei entsprechender Berücksichtigung der erforderlichen technischen, ökotoxikologischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen bietet sich der Einsatz von Pflanzenöl zur Sanierung von PAK-Kontaminationen im Boden als hochinteressante innovative Alternative an.

---

## **5 AUFGABENSTELLUNG DES FREILANDVERSUCHS**

Dieser Zusatzbericht beinhaltet den "Proof of Concept" des in diesem Projekt untersuchten Sanierungsverfahrens im Pilotmaßstab und ist als Anhang zur Endberichtfassung vom November 2009 zu sehen. Mit der Durchführung des Pilotversuches am Gelände des Gaswerks Wien-Leopoldau sollte unter natürlichen Freilandbedingungen die Technologie getestet werden, durch Einbringung von Pflanzenöl die im Boden vorhandenen PAK-Kontaminationen zu desorbieren und im Öl anzureichern. Zur Ermöglichung der Rückgewinnung des Öls von der Grundwasseroberfläche und zur Erhöhung der Oberfläche wurde ein geeigneter Grundwasserabsenktrichter wie bereits beim durchgeführten Pumpversuch am 17.5.2010 erzeugt.

Durch Erzeugung dieses Trichters kann eine optimale Haltung und Sicherung des PAK-angereicherten Pflanzenöles und eine daraus resultierende Reduktion der PAK-Kontamination im Boden erreicht werden.

## **6 VERSUCHSAUFBAU**

Für die Durchführung des Versuches wurden am 5.7.2010 am Gelände des Gaswerks Wien-Leopoldau zwei Versickerungspegel gesetzt. Diese wurden so angeordnet, dass sie nahe am Brunnen BL 5 und auch im Einflussgebiet des Absenktrichters waren (siehe Pkt. 5 SCHEMA). So konnte durch die ermittelte Grundwasserströmungsrichtung das infiltrierte Öl zum Brunnen BL5 transportiert werden.

Um eine möglichst effektive Öleinbringung zu gewährleisten, wurden die Pegel mit einer Filtersonde versehen. Diese war 1m lang, 32 mm Innendurchmesser und hatte 66 Löcher mit einem Durchmesser von 12 mm pro Loch. In Abbildung 1 ist die verwendete Filtersonde dargestellt.



**Abbildung 1: Filtersonde**

Der Ausbau der Pegel erfolgte bis in eine Tiefe von 5,1 bzw. 5,2 m GOK (Geländeoberkante). Bis zum Grundwasser in 5,6 m verblieben so 0,5 bzw. 0,4 m.

Für die Grundwasser-Absenkung wurden wie beim bereits durchgeführten Pumpversuch 2 Grundfos Unterwasserpumpen installiert.

Pumpe 1 mit der Bezeichnung SQ/ 2-35 wurde in einer Tiefe von 7,8 m installiert.

Pumpe 2 mit der Bezeichnung SQ/ 2-55 wurde darüber in einer Tiefe von 7,10 m installiert.

Die Pumpen mussten wie bereits beim Pumpversuch übereinander installiert werden, da der Brunnen BL 5 nur einen Durchmesser von 150mm hat und beide Pumpen nebeneinander keinen Platz hatten. Die geförderte Wassermenge wurde vor Ort ausgelitert und betrug 3,75m<sup>3</sup>/h bzw. 3,46 m<sup>3</sup>/h. In Summe wurden gemeinsam ca. 7,2 m<sup>3</sup>/h gefördert.

## **7 MESSDATEN GRUNDWASSERABSENKUNG**

Durch Messung des Grundwasserspiegels mittels Lichtlot wurde die Absenkung des Grundwassers dokumentiert (Tabelle 1).

**Tabelle 1: Messwerte Pumpversuch**

Datum	Wasserstand (ROK)	Differenz (cm)
07.07.2010	6,47	0
08.07.2010	6,50	3
09.07.2010	6,50	3
10.07.2010	6,50	3
12.07.2010	6,53	6
13.07.2010	6,55	8
15.07.2010	6,56	9
19.07.2010	6,58	11
26.7.2010	6,60	13

ROK...Rohroberkante

## 8 VERSUCHSABLAUF UND ERGEBNISSE

Am 07.07.2010 gegen 14:00 wurden die beiden Pumpen in Betrieb genommen, welche mit der Erzeugung des Absenktrichters begannen (Abbildung 3, Abbildung 4). Anschließend wurden nur im nördlich gelegenen Pegel (wegen der vorherrschenden Grundwasserströmung in Richtung in Richtung von BL 5) 40 l Rapsöl eingebracht (Abbildung 5). Diese Einbringung war ohne große Schwierigkeiten möglich (kein Rückstau des Öls) und ist relativ schnell beendet worden (rasche Versickerung durch die Filtersonde).

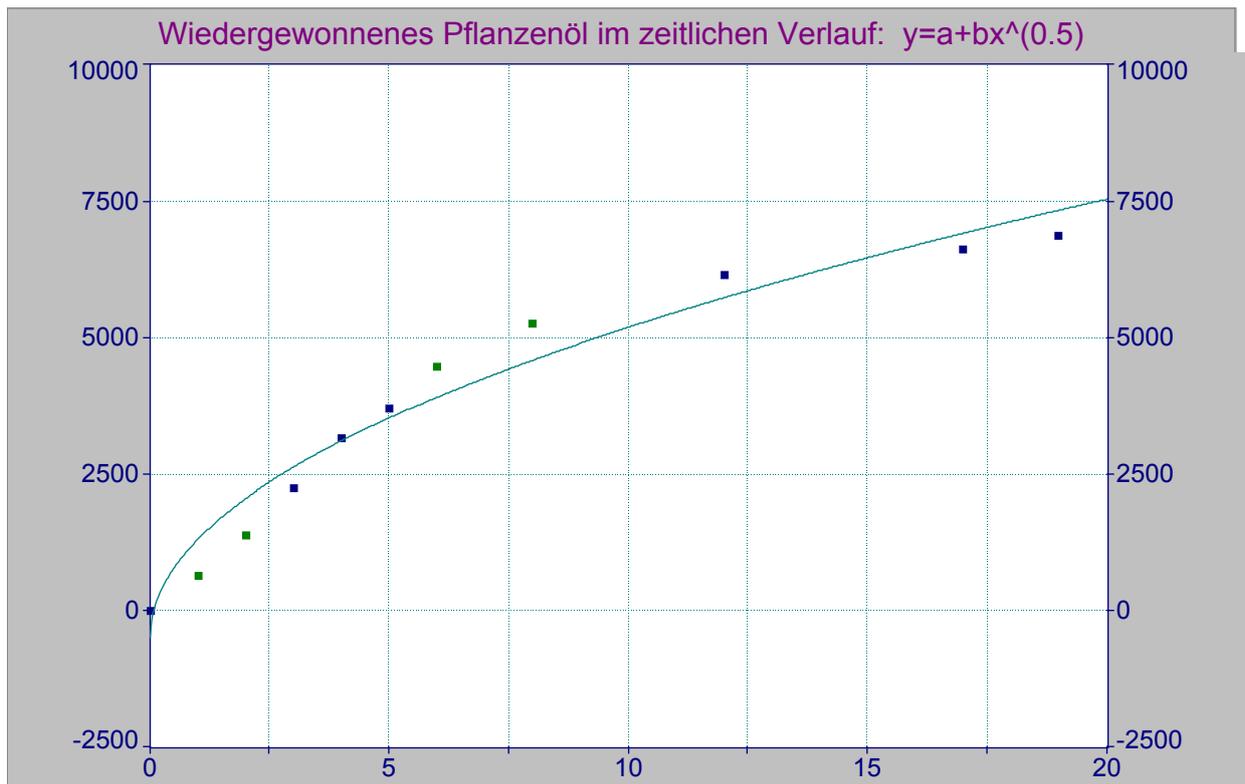
Anschließend wurde in Abständen von 10 Minuten am Brunnen BL5 Schöpfproben genommen, um das Auftreten von Pflanzenöl zu identifizieren (Abbildung 6).

Das erste Öl erreichte den Brunnen nach ca. 24 h und wurde abgeschöpft (Abbildung 7, Abbildung 8). Da das Öl durch die speziellen Bodenverhältnisse vor Ort ohne Druck eingebracht werden konnte, wurde auf die (prinzipiell mögliche) Druckeinbringung mit Kompressor verzichtet. Da die Ölinfiltration im nördlichen Pegel bereits erfolgreich war, wurde auf die weitere Infiltration im südlichen Pegel verzichtet. Details zur Wiedergewinnung des eingebrachten Pflanzenöls und dessen PAK-Extraktionsvermögen sind in Tabelle 2 enthalten.

**Tabelle 2: Abgeschöpfte bzw. abgeskimmte Menge von Pflanzenöl nach der Einbringung am 07.07.2010 sowie die im Öl enthaltenen PAK-Konzentrationen**

Datum	Menge Öl abgeschöpft [ml]	Menge Öl abgeskimmt [ml]	Menge Öl gesamt [ml]	PAK-Gehalt EPA 16 in g/kg
07.07.2010	0	0	0	
08.07.2010	300	350	650	1,298
09.07.2010	300	450	750	0,475
10.07.2010	350	500	850	0,627
11.07.2010	550	370	920	
12.07.2010	550	0	550	1,333
13.07.2010	750	0	750	
15.07.2010	800	0	800	0,766
19.07.2010	900	0	900	
24.07.2010	0	450	450	0,741
26.07.2010	0	250	250	

In Summe wurden über den Versuchszeitraum von 19 Tagen 6870 ml Öl wiedergewonnen (=6,25 kg), was einem Anteil von 17,2 % der eingebrachten Menge entspricht. In der gesammelten Ölmenge waren insgesamt 5,428 g PAK (EPA 16) enthalten (Analytik durch IFA Tulln). Da Bodenanalysen im Zuge der Pegelsetzung zuvor relativ geringe PAK-Belastungen ergeben hatten (0,37 mg EPA 16/kg, Analytik durch Mapag), zeigt sich ein deutliches Anreicherungsvermögen der PAK im Pflanzenöl. Würde man nur vom Bodenvolumen zwischen Einbringpegel und Brunnen BL5 ausgehen (siehe Kap. 5 – Schema), würde in diesen etwa 0,5 m<sup>3</sup> bzw. 700-800 kg Boden nur etwa 0,25-0,3 g PAK enthalten gewesen sein (unter der Annahme einer homogenen Verteilung der PAK entsprechend der Konzentrationen im Sondierungs-Bohrkern). Daher ist zu schließen, dass sich das Öl in einem wesentlich größeren Bodenvolumen verbreitet hat, bevor es vom Skimmer im Brunnen aufgenommen wurde. Dadurch war eine deutlich höhere PAK-Menge extrahierbar als jene, die sich unmittelbar rund um den Einbringpegel befunden hat. Bei der Anwendung von Injektionspegeln zur Pflanzenöleinbringung kann somit bei so durchlässigen Böden wie bei dieser Pilotanlage eine deutliche Umgebungsausbreitung des Öls angenommen werden, was größere Abstände zwischen einzelnen Einbringpegeln erlauben würde.



**Abbildung 2: Wiedergewonnene kumulierte Pflanzenölmenge (in ml bei einer Aufwandmenge von 40 l) in Abhängigkeit von der Zeit (in Tagen). Funktion: Ölmenge in ml =  $-481.5 + 1792 \cdot \sqrt{\text{Anzahl Tage}}$ ;  $r^2 = 0.956$ ;  $F = 197.3$**

Das restliche (nicht abgeschöpfte bzw. geskimmte) Öl erreicht in langsam abnehmender Menge den Brunnen. Würde das Pflanzenöl mit dem gleichen Zuflussverhalten (entsprechend der Funktion in Abbildung 2) im Brunnen ankommen, wäre nach etwa 510 Tagen (Grenzen des oberen und unteren 95% Vertrauensintervalls: 705 und 390 Tage) die gesamte Ölmenge wiedergewonnen. Da auf Grund einer zeitlichen Begrenzung (Gesamtsanierung des Standortes) der Versuch beendet werden musste, kann dieser Sachverhalt nicht vor Ort überprüft werden. Die Extrapolation der Gesamt-Ölgewinnungsdauer ist daher auf Grund der kurzen Beobachtungsphase nur als errechnetes, vor der Praxisanwendung zusätzliche Versuche erforderndes Ergebnis zu sehen. Regressionsfunktionen höheren Grades beschreiben zwar den kurzfristigen Wiedergewinnungsverlauf mit einem höheren Bestimmtheitsmaß als die Funktion in Abbildung 2, sind jedoch nicht für die Langfristprognose geeignet (Tabelle 3). Sämtliche Funktionen gelten nur für die Bodenverhältnisse des Standortes Gaswerk Wien-Leopoldau.

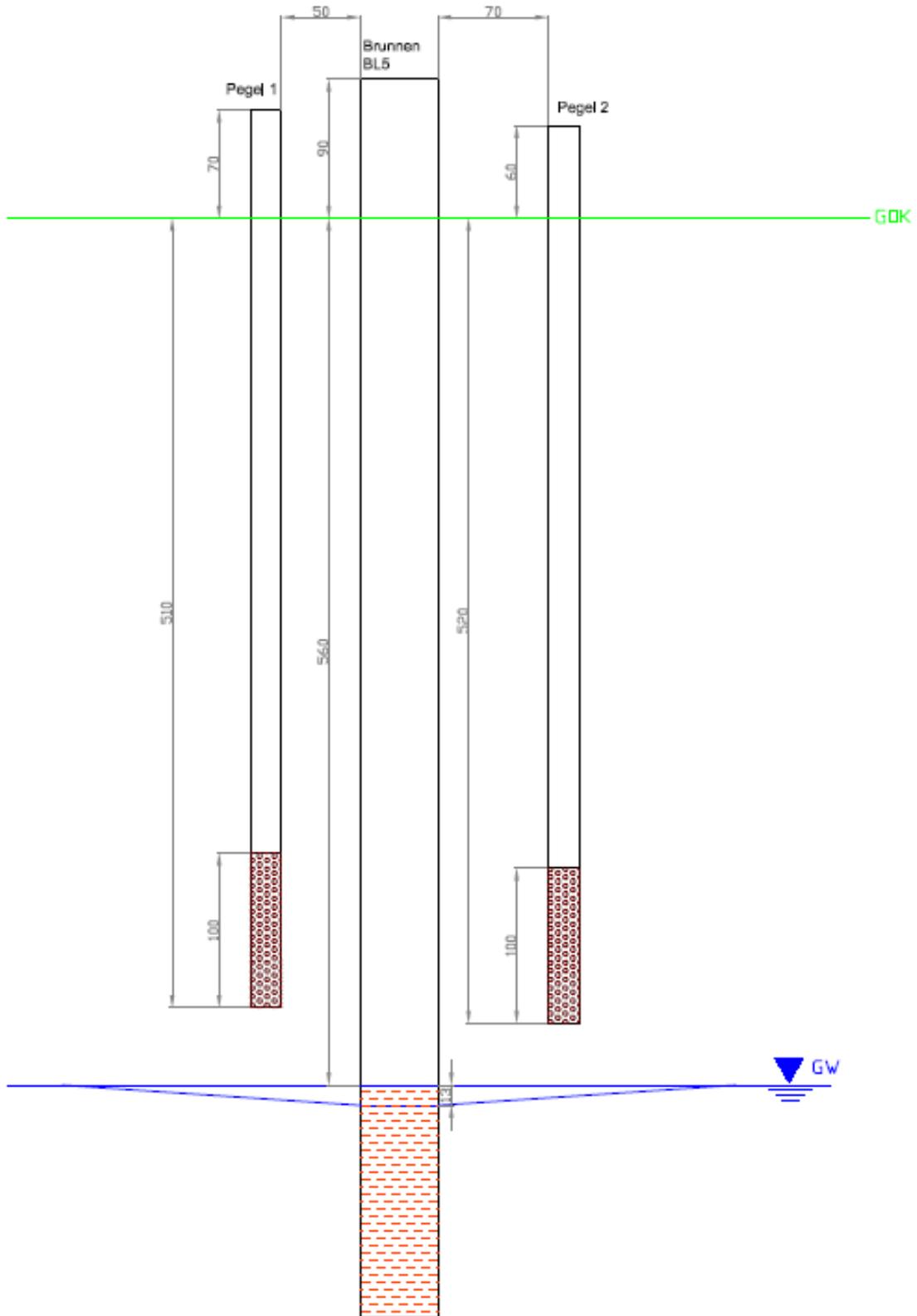
**Tabelle 3: Multiple Regressionsfunktionen der kumulierten Pflanzenöl-Wiedergewinnung (in ml bei einer Anwendungsmenge vom 40 l) in Abhängigkeit von der Zeit (in Tagen)**

Koeffizient	Parameterschätzung für multiple Regression 2. Grades	Parameterschätzung für multiple Regression 3. Grades
Konstante	-56.22	-235.6
Anzahl Tage	874.85	1028.0
Anzahl Tage <sup>2</sup>	-27.56	-51.07
Anzahl Tage <sup>3</sup>	-	0.8645
Bestimmtheitsmaß (in %)	99.3	99.6

Ein kleiner Teil des Pflanzenöls wird am Bodenkorn bzw. in den Poren haften und dort verbleiben, bis es mikrobiologisch abgebaut ist (siehe Untersuchungen im Hauptbericht).

Da während der Versuchszeit Schwankungen im Grundwasserspiegel auftraten, war es nicht immer möglich, den Skimmer exakt in der Ölphase zu platzieren (siehe Tabelle 2).

9 SCHEMA



## 10 FOTODOKUMENTATION



Abbildung 3: Setzen der Infiltrationspegel



Abbildung 4: Übersicht Versuchsaufbau



Abbildung 5: Einbringung von Pflanzenöl in den Versickerungspegel



Abbildung 6: Gewinnung einer Schöpfprobe aus dem Pegel BL 5



Abbildung 7: Abtrennen des Öles aus der Schöpfprobe mittels Scheidetrichter



Abbildung 8: Abgeskimmtes Pflanzenöl

## 11 ZUSAMMENFASSUNG

Durch das Einbringen von 40 l Rapsöl in einen Infiltrationspegel wurde im Freiland das Prinzip getestet, PAK durch Pflanzenöl von kontaminiertem Boden zu desorbieren, im Öl anzureichern und das Öl wiederzugewinnen. Durch Erzeugung eines Absenktrichters von 13 cm konnte die Wasseroberfläche vergrößert und ein Sammelpunkt für das Pflanzenöl geschaffen werden. Damit wurde es möglich, das Öl in Richtung Brunnen (Pegel BL 5) zu leiten und von der Wasseroberfläche zu sammeln, wo es über den Skimmer bzw. die Schöpfproben wieder an die Oberfläche (zur allfälligen Reinigung und Wiederverwendung) gebracht werden konnte. Innerhalb von 19 Tagen wurden 17 % der Ausgangsmenge des Pflanzenöls rückgewonnen. In diesem Öl waren insgesamt 5,4 g PAK (EPA 16) enthalten. Diese hohe Menge spricht für das signifikante Anreicherungs- und Extraktionspotential der Methode sowie für eine Verteilung des Öls auch außerhalb des unmittelbaren Einwirkungsbereichs des Injektionspegels.

Dieser Bericht darf, entsprechend ISO 17025, ohne Zustimmung der SOWATEC GmbH und AIT Austrian Institute of Technology GmbH nur vollinhaltlich, ohne Hinzufügen oder Weglassen einzelner Teile oder Anlagen weitergegeben werden.

DI (FH) Sven Rixrath



Projektleiter

Dr. Karl Putz



Geschäftsführer sowatec gmbh

**12 LITERATUR**

- Bogan, B. W., V. Trbovic, and J. Paterek. 2003. Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere* 50:15-21.
- Do, L. D., A. Withayyapayanon, J. H. Harwell, and D. A. Sabatini. 2009. Environmentally Friendly Vegetable Oil Microemulsions Using Extended Surfactants and Linkers. *Journal of Surfactants and Detergents* 12:91-99.
- Fuhrmann A, Gerzabek M H and Watzinger A 2009 Effects of different chloroform stabilizers on the extraction efficiency of phospholipid fatty acids from soil. *Soil Biology & Biochemistry* 41:428-430.
- Gong Z Q, Alef K, Wilke B M and Li P J 2007 Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. *Journal of Hazardous Materials* 143:372-378.
- Gong Z Q, Li P J, Wilke B M and Alef K 2008 Effects of vegetable oil residue after soil extraction on physical-chemical properties of sandy soil and plant growth. *Journal of Environmental Sciences-China* 20:1458-1462.
- Gong, Z. Q., B. M. Wilke, K. Alef, and P. J. Li. 2005b. Influence of soil moisture on sunflower oil extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a manufactured gas plant soil. *Science of the Total Environment* 343:51-59.
- Gong, Z. Q., B. M. Wilke, K. Alef, P. J. Li, and Q. X. Zhou. 2006. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: Laboratory column experiments. *Chemosphere* 62:780-787.
- Gong, Z. Q., K. Alef, B. M. Wilke, and P. J. Li. 2005a. Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil. *Chemosphere* 58:291-298.
- Gong, Z. Q., K. Alef, B. M. Wilke, and P. J. Li. 2007. Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. *Journal of Hazardous Materials* 143:372-378.
- Gong, Z. Q., K. Alef, B. M. Wilke, M. K. Mai, and P. J. Li. 2005. Assessment of microbial respiratory activity of a manufactured gas plant soil after remediation using sunflower oil. *Journal of Hazardous Materials* 124:217-223.
- Gong, Z. Q., P. J. Li, B. M. Wilke, and K. Alef. 2008. Effects of vegetable oil residue after soil extraction on physical-chemical properties of sandy soil and plant growth. *Journal of Environmental Sciences-China* 20:1458-1462.
- Gong, Z. Q., X. G. Wang, Y. Tu, J. B. Wu, Y. F. Sun, and P. Li. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from contaminated soils using fatty acid methyl esters. *Chemosphere* 79:138-143.
- Hunter, W. J. 2005. Injection of innocuous oils to create reactive barriers for bioremediation: Laboratory studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 80:31-48.

Isosaari, P., T. Tuhkanen, and T. Vartiainen. 2004. Photo degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil with vegetable oil. *Environmental Science and Pollution Research* 11:181-185.

Leonardi V, Giubilei M A, Federici E, Spaccapelo R, Sasek V, Novothny C, Petruccioli M and D'Annibale A 2008 Mobilizing agents enhance fungal degradation of polycyclic hydrocarbons and affect diversity of indigenous bacteria in soil, *Biotechnol. Bioeng.* **101**:273–285.

Mellendorf M, Soja G, Gerzabek M H and Watzinger A 2010 Soil microbial community dynamics and phenanthrene degradation as affected by rape oil application. *Applied Soil Ecology* **46**:329-334.

Pannu, J. K., A. Singh, and O. P. Ward. 2004. Vegetable oil as a contaminated soil remediation amendment: application of peanut oil for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil. *Process Biochemistry* 39:1211-1216.

Pizzul, L., M. D. Castillo, and J. Stenstrom. 2007. Effect of rapeseed oil on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by *Rhodococcus wratislaviensis*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 59:111-118.

Scherr K E, Hasinger M, Mayer P and Loibner A P 2009 Effect of vegetable oil addition on bioaccessibility and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in historically contaminated soils. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:827-835.

Wimmer B, Alef K, Delgado C, Gerzabek M H, Hasinger M, Loibner A P, Putz K, Reichenauer T G, Soja G, Watzinger A and Wilke B M. 2008. Pflanzenöl als Tool zur In-situ Sanierung von PAK-kontaminierten Böden. In: Lorber K E et al., Tagungsband zur 9. DepoTech Konferenz, Montanuniversität Leoben, 515-518.

Yap, C. L., S. Gan, and H. K. Ng. 2010. Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 177:28-41.