



Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan biologisessa in situ kunnostuksessa

Harri Talvenmäki, Insinööri (AMK)

HY/Ympäristötieteiden laitos

3/2015

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/yliopisto

28.3.2015 1



TANKKI-hanke

Öljysäiliöiden
ympäristöriskit
hallintaan
TANKKI

- EAKR-rahoitteisen TANKKI-hankkeen yhtenä tavoitteena oli testata ekotehokkaita ja innovatiivisia in situ-kunnostusmenetelmiä lämmitysöljyllä pilaantuneissa kohteissa.
- Toiminta-alueena Kanta- ja Päijät-Hämeessä 10 hankekuntaa
- Hankkeen hallinnoija Lahden ammattikorkeakoulu
- www.lamk.fi/tankki
- Toteutusaika 2012-2015

Elinkeino-, liikenne- ja
ympäristökeskus

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

www.helsinki.fi/yliopisto

28.3.2015 2

LAMK



Mallinnus



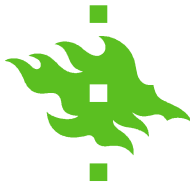
- Testattiin laboratoriossa kaupallista bioremediaatiovalmistetta ja kahta pinta-aktiivista ainetta diesel-saastuneen hiekkamaan biologisessa kunnostuksessa.
- Tuotteiden testaus kohteissa osin lupateknisesti haastavaa ja eri menetelmien vertailu teknisesti mahdotonta.
- Testimaana hankkeen ulkopuolelta tuotua vuotaneen diesel-säiliön saastuttamaa hiekkamaata. TANKKI-kohteissa riittävien maamassojen ylöskaivaminen haastavaa.



Biostimulaatio

TANKKI-hanke

- Lisättiin typpeä Suomen salpietarina hiili-tyyppi - suhteessa C:N 100:1-2 (optimisuhde 100:10), fosforin lähtötaso tarpeeksi suuri.
- Lisättiin happea vetyperoksidina tai hitaasti liukenevana kalsiumperoksidina.
- Rajoittavana tekijänä edellisten lisäksi nesteiden huono liikkuvuus osassa kohteista (Mahdollinen ratkaisu elektrokineettinen pumppaus tai surfaktantit).



KEEEN™ -Oil Spill Control (OSC)



- Syksyllä 2014 Suomeen tuotu Taiwanilainen tuoteperhe, kotitalous- ja teollisuuskäyttöön.
- 8 eri bakteeria inaktiivisessa muodossa, sekoitussuhde ja kokonaismäärä vaihtelee eri tuotteiden välillä (OSC=3*10⁶ cfu/ml).
- Hajottajamikrobien aktivoituminen öljyhiilivetykontaktin yhteydessä.
- Soveltuu hiilivedyille, mm. bensalle, dieselille ja öljyille. Reaktiotuotteina hiilidioksidi ja vesi.
- Ei kuulu REACH:in piiriin.

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/yliopisto

28.3.2015 5



- Käyttötarkoitus öljyisten pintojen pesu ja erilliset öljyfaasit, teho vaatii korkeita pitoisuuksia.
- Bioremediaatiokäytöstä ei erillistä ohjeistusta (ravinteet?).
- Annostelu 15% öljyn määrästä 1:40 vesilaimennus.



- Sisältää fakultatiivibakteereita eli tulisi toimia myös hapettomissa olosuhteissa.
- Öljy-vesikokeiden perusteella vaikuttaa emulsion ominaisuuksiin, mutta lopputuotteesta ei analyysituloksia.

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/yliopisto

28.3.2015 6

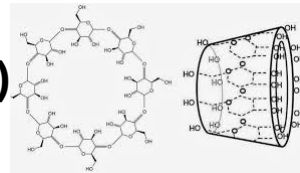


Käyttö kohteessa

- Mikrobeja sisältävälle tuotteelle vaikea saada lupaa.
- Suuri maamassa jossa paljon vettä + pienet pitoisuudet -> öljyhiilivetykontaktin synnyttäminen vaivalloista.
- Vierasmikrobien sopeutuminen usein heikkoa.
- Muut biostimulaation rajoitteet mahdollisesti otettava huomioon.
- Tehon voi olettaa tulevan parhaiten ilmi ensimmäisten käsittelyjen yhteydessä (-> korkea näytteenottotiheys kokeen ensimmäisen kk:n aikana).
- Elinikä 7 vrk, kaikki mikrobit eivät aktivoidu kerralla.



Syklodekstriini (CD)



- Tärkkelyksen hajoamisesta syntyvä sylinterimäinen oligosakkaridi.
- Hydrofobinen sisäkehä ja hydrofiilinen ulkokehä, kaappaa sisäänsä itsensä kokoisia hydrofiilisiä molekyylejä ja muodostaa väliaikaisen kompleksin heikoilla vuorovaikutuksilla. Muuttaa vierasaineen ominaisuuksia, esim. vesiliukoisuutta.
- Ei muodosta emulsioita.
- Voidaan pitää ekologisena vaihtoehtona uusiutuvaan luonnonmateriaalin perustuvan syntyprosessin ja vähäisten ympäristövaikutusten takia.



Käyttö kohteessa

- Laitoksen aikaisemmissa tutkimuksissa hyvät tulokset kierrätykseen perustuvissa systeemeissä.
- Tehostaa hajotusta kun öljyhiilivetyjen saatavuus on rajoittava tekijä.
- Voi lyhentää kunnostuksen vaatimaa aikaa tai johtaa alhaisempiin jäännöspitoisuuksiin.
- Kohteissa taloudellisempaa lisätä CD vasta kunnostuksen edettyä ja helposti biosaatavien fraktioiden jo hajottua.
- Voi mobilisoida dieselin jos veteen vapautuva osuus ei hajoa.

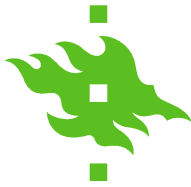
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/yliopisto

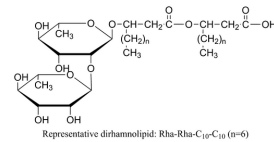
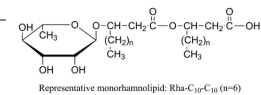
28.3.2015

9



Rhamnolipidi (RL)

- Globaalisti käytetyin surfaktantti. Tuotetaan bensiini-saastuneessa maassa kasvavan *Pseudomonas aeruginosa* -bakteerin avulla
- Hydrofiilinen, yhdestä tai kahdesta ramnoosiryhmästä koostuva pää ja hydrofobinen lipidihäntä, pienentää pintajännitystä veden ja öljyhiilivetyjen kontaktipinnassa
- Eri rhamnolipidien välinen lukusuhde ja tuotteen puhtausaste vaikuttavat tehoon ja hintaan. Käytetty tuote Agatech technologies:in 90% puhdas 5% vesiliuos jossa monoramnolipidien osuus 3:1



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/yliopisto

28.3.2015

10



Käyttö kohteessa

- Käyttöpitoisuus määritettävä tapauskohtaisesti pilot-kokeilla. Optimaalinen (0-500 ppm)
- Voi heikentää tehoa liian korkeina pitoisuuksina antibakteriaalisten ominaisuuksiensa takia
- Dieselin biosaatavuus voi jopa heikentyä emulsiossa
- Korkea orgaanisen aineen osuus kasvattaa tehoa, kunnostettavat kohteet monesti hiekkamaita.
- Mahdollisesti pH-herkkä.
- Nopeasti biohajoava, annostelu n. 30 pv:n välein



Mallinnus



- Homogenoitu kostea hiekkamaa. Öljyhiilivetypitoisuus (C10-C40) n. 2700 mg/l. Raskaiden fraktioiden osuus noin 10%.
- C:N:P suhde 100:2:10.
- pH 4,8
- 2,5 kg maata lasiastioihin, kerros n.12 cm. Oletettavasti aerobiolosuhteet ohuen maakerroksen ja häiriintymisen takia.
- 50 ml annosteltavaa nestettä kuukausittain maan pinnalle. Laimenemissuhde 1:10.
- Ei muita lisäyksiä kuin tutkittavat tuotteet mahdollisen positiivisen kontrollin saamiseksi.
- Seisova systeemi, jotta kontrolli ei liian optimistinen.



Käsittelyt



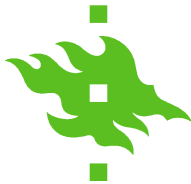
- 1. Syklodektriini (1% kokonaisvesitilavuudesta)
 - 2. KEEEN™ OSC (33 m% öljystä, 1:200 laimennus)
 - 3. KEEEN™ OSC (167 m% öljystä, 1:40 laimennus)
 - 4. Ramnolipidi (300 ppm)
 - 5. Kontrolli (vesi)
- Käsittelyliuosten lisäys kuukauden välein, näytteenotto ajanhetkinä 0vk, 1vk, 2vk, 4vk, 8vk, 16vk, (32vk).
- $t=16\text{ }^{\circ}\text{C}$

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

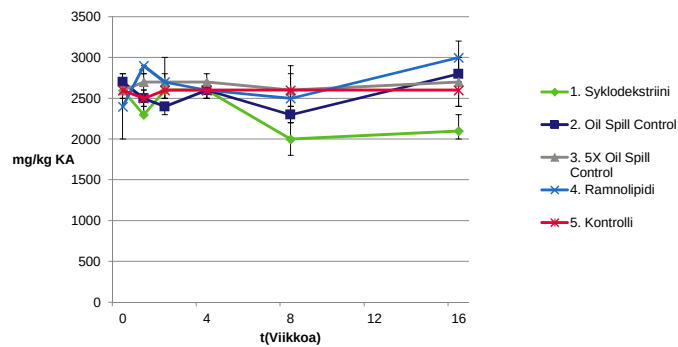
www.helsinki.fi/ylpiopisto

28.3.2015 13



Tulokset

Öljyhiilivedyt (C10-C20)



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/ylpiopisto

28.3.2015 14

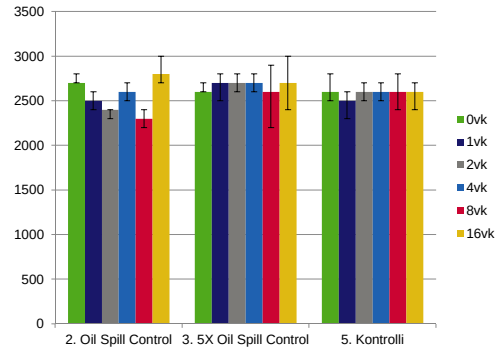


KEEEN™-Oil Spill Control

Mahdollisesti lievä mobilisoiva vaikutus pitoisuuksien heittelyn ja hajonnan perusteella.

Ei diesel-pitoisuuksien laskua.

Tuote ei toimi sellaisenaan kiintoaineeseen sitoutuneen dieselin hajotukseen ohjeen mukaisella käytöllä.

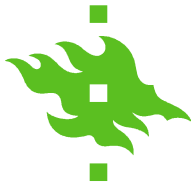


HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

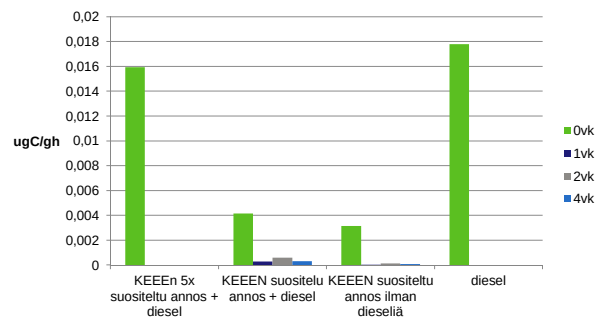
Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/ylpiopisto

28.3.2015 15



Erillisessä maahengityskokeessa ei nähty yhteyttä syntyvän hiilidioksidin ja tuotteen lisäyksen, lisätyn annoksen suuruuden tai hiilivetykontaktin välillä.

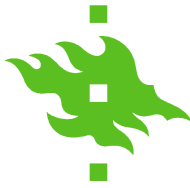


HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/ylpiopisto

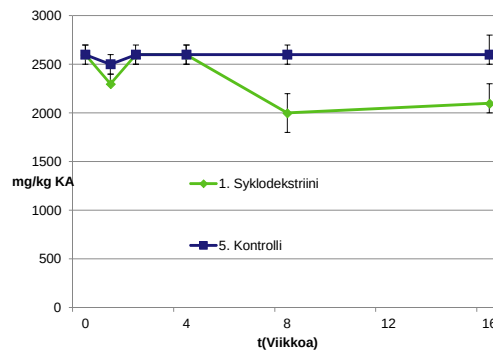
28.3.2015 16



Syklodekstriini

Noin 20% lasku
öljypitoisuuksissa,
systeemistä poistuneen
hiilen ja siinä alun perin
olleen typen määrän
suhde 100:10.

Öljyhiilivedyt (C10-C20)

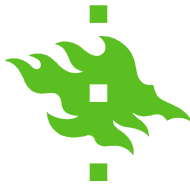


HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/ylpiopisto

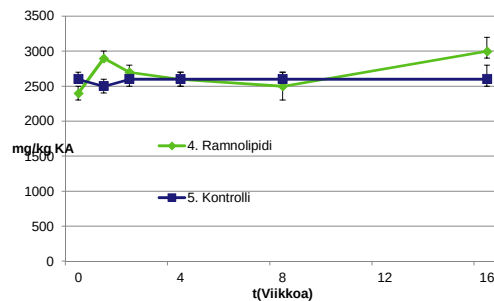
28.3.2015 17



Rhamnolipidi

- Silmin havaittava emulsio maan pinnalla ja dieseliä vedessä. Mobilisoiva vaikutus nähtävillä hajonnassa ja pitoisuuksien ajallisessa heittelyssä.
- Ei todettua biologista hajoamista.

Öljyhiilivedyt (C10-C20)



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Biotieteellinen tiedekunta / Harri Talvenmäki /
Pinta-aktiiviset aineet dieselillä pilaantuneen maan
biologisessa in situ -kunnostuksessa

www.helsinki.fi/ylpiopisto

28.3.2015 18



Ranolipidi

Kontrolli

Emulsio heikentää dieselin-biosaatuavuutta tai biologinen hajoaminen muuten estynyt.



Jatkotutkimus

- Uusi neljän kuukauden tutkimusperiodi, jolle alkuperäinen koe on kontrollina.
- Täysin optimoidut biostimulaatioparametrit, C:N 100:10. Happi kalsiumperoksidina. Yksi kolmesta rinnakkaisesta kokeesta ilman ylimääräisiä lisäyksiä kontrollina.
- Kokonaismikrobimäärät qPCR:llä koko tutkimusjaksolta 0-8 kk.



Kirjallisuutta

- Agaetechnologies® 2013. tuote-esite. Saatavissa: <http://www.agaetech.com/applications/> (viitattu 10.10.2014)
- KEEEN™-tuote esite, 2014
- Khalladi, R., Benhadiles, O., Bentahar, F. & Moulai-Mostefa, N. 2009. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. Journal of Hazardous Materials 16. 1179-1184
- Lahden ammattikorkeakoulu Tankki-hankkeen esittely, saatavissa: <http://www.lamk.fi/tankki/Sivut/default.aspx> (viitattu 10.10.2014)
- Martins, V.G., Kaili, S. J. & Costa, J. A. V. 2009. In situ bioremediation using biosurfactant produced by solid state fermentation. World Journal of Microbiology and Biotechnology 25. 843-851
- Szulc, A., Ambrożewicz, D., Sydow, M., Ławniczak, Ł., Pietrowska-Cyplik, A., Marecik, R & Chrzanowski, Ł. 2013. The influence of bioaugmentation and biosurfactant addition of bioremediation efficiency of diesel-contaminated soil: Feasibility during field studies.—Journal of Environmental Management 132. 121-128
- Wacker Fine Chemicals. 2014 Cyclodextrins, tuote-esite, saatavissa <http://www.wacker.com> (viitattu 10.10.2014)
- Whang, L-M., Liu, P-W, G., Ma, C., C. & Cheng S-S. 2008. Application of rhamnolipid and surfactin for enhance diesel biodegradation – Effects of pH and ammonium addition. Journal of Hazardous Materials 164. 1045-1050