



Doctoral Thesis

Dissolution and biodegradation of petroleum hydrocarbons in porous media

Author(s):

Dobson, Richard

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005359508> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 16794

Dissolution and Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Porous Media

A dissertation submitted to the ETH Zurich
for the degree of

Doctor of Natural Sciences

Presented by

Richard Dobson

BSc. Environmental Sciences
Born 27th November, 1978
A citizen of Great Britain

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Josef Zeyer, examiner
Prof. Dr. Fritz Stauffer, co-examiner
Dr. Martin Schroth, co-examiner
Dr. Mart Oostrom, co-examiner

2006

Summary

Given that over 80 million barrels of crude oil are consumed daily worldwide, it is unsurprising that petroleum hydrocarbons (PHCs) are among the most common contaminants of soils and groundwater. PHCs are water immiscible, i.e. they occur in the form of light non-aqueous phase liquids (LNAPL), and commonly display limited water solubilities and relatively high toxicities. Because of this they are difficult to remove from porous media once emplaced and have the potential to be long-lasting sources of ground water contamination. Biodegradation is widely favored as a technique for the treatment of PHC contamination. It offers cost advantages and has the ability to destroy contaminants instead of simply transferring them between media. Furthermore, it can be applied *in situ* such that treatment can occur with minimal disturbance to existing structures, be they natural or man made.

This thesis seeks to shed light on some of the factors which influence the effectiveness of biodegradation in the treatment of soil and groundwater contamination with PHCs. The factors examined include the composition and bioavailability of the PHCs as well as the effects of variations in their large and small scale distribution on their dissolution and biodegradation. This is a broad and diverse field and no claims are made as to the comprehensiveness of the work, it is nonetheless the author's hope that the work contained within constitutes a significant contribution to our understanding of the processes studied.

Initially we used a range of methods, some of which are novel, which can be used to assess the biodegradability and bioavailability of PHCs, and demonstrated the application of the methods to two different petroleum products; spindle oil, and hydraulic fluid. Standard biodegradation tests revealed that both of these products are subject to relatively limited biodegradation (< 25% over 78 days) under oxic conditions, due to the recalcitrance and the limited solubility of the products. A novel method was presented for the rapid determination of mole fractions, and thus effective solubilities, of single components within complex petroleum hydrocarbons. The method was based on an analysis of chromatograms produced by gas chromatography (GC) with flame ionization detection (FID). Comparisons of the estimates based on this method with batch equilibration experiments showed a good degree of agreement.

In order to improve our understanding of PHC dissolution and biodegradation rates the specific LNAPL-water interfacial area was investigated. The magnitude of the interfacial area is an important control on biodegradation and dissolution rates because biodegradation and dissolution necessarily involve transfer of mass across the LNAPL-water interface, either to the bulk aqueous phase or to microorganisms adsorbed to the interface. The interfacial area of entrapped LNAPL at the end of main imbibition in a series of well characterized porous media was investigated using interfacial tracer tests (IFTT). IFTT gave specific interfacial areas between 58 cm^{-1} for the finest sand and 16 cm^{-1} for the coarsest. A comparison of these data with existing models was carried out, and a modified model was proposed which more accurately reproduced the data and which contained no fitted parameters other than the retention parameters for the sand which were identical for all the models tested. Based on this work a new and more general model for the interfacial area, in two phase systems was developed. The model developed is capable of predicting the interfacial area for arbitrary imbibition and drainage paths provided that the contact angle of the wetting phase with the porous medium is zero, that no significant transfer of mass between phases occurs and that the wetting phase saturation is never lower than its irreducible value. Rigorous experimental evaluation of the new model will be dependant on the publication of new experimental studies describing the interfacial area during imbibition and primary drainage in well characterized porous media.

Field biodegradation rates depend not only on the composition of the PHCs involved and the pore scale LNAPL distribution, but also on the supply of electron acceptors and nutrients to the contaminated zone, which is in turn a function of the distribution of LNAPL saturations. Fluctuations in water table elevation in LNAPL contaminated unconfined aquifers can lead to extensive redistribution of the LNAPL and thus to changes in the pore scale distribution of LNAPL as well as changes in the aqueous phase flow field, with consequences for the biodegradation process. These coupled processes were investigated in a pair of LNAPL contaminated model aquifers, one of which was subjected to a single water table fluctuation. The LNAPL used was a mixture of insoluble hexadecane and three soluble components toluene, ethylbenzene and 2-methylnaphthalene. The water table fluctuation resulted in the entrapment of LNAPL and air below the water table. The results of dye tracer tests carried out after the fluctuation revealed that aqueous phase flow through the LNAPL contaminated zone was greater by a factor of *circa* 6.6. The change in the LNAPL distribution and the aqueous phase flow field led to significant increases in the rate of biodegradation as well as in the rate

of dissolution of the soluble LNAPL components. The increases in LNAPL dissolution rates were greater than the increases in biodegradation rates such that higher aqueous phase concentrations of soluble LNAPL components were observed within the aquifer model which was subjected to a water table fluctuation. These effects were attributed to the increased hydraulic conductivity and vertical extent (water flow was horizontal) of the LNAPL contaminated zone following water table fluctuation. It was concluded that natural water table fluctuations have the potential to cause increased exposure of downstream receptors to dissolved LNAPL components and that artificially induced water table fluctuations with the aim of enhancing biodegradation should only be considered if such receptors are absent or measures are in place to protect them from being exposed to dissolved LNAPL components.

Zusammenfassung

Angesichts der Tatsache dass weltweit täglich über 80 Millionen Barrel Rohöl verbraucht werden, ist es nicht erstaunlich dass Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) unter den häufigsten im Boden und Grundwasser vorkommenden Schadstoffen sind. MKWs sind nicht mit wasser mischbar, d.h. sie treten in Form von „light non-aqueous phase liquids“ (LNAPL) auf, und sind in der Regel wenig wasserlöslich und relativ toxisch. Einmal in die Umwelt gelangt, sind sie daher schwierig zu entfernen und stellen möglicherweise langfristige Quellen von Grundwasserkontamination dar. Bioabbau ist eine bevorzugte Sanierungstechnik für MKW-Kontaminationen. Neben Kostenvorteilen werden Schadstoffe beim Bioabbau zerstört anstatt dass sie nur von einem Medium in ein anderes überführt werden. Ausserdem, kann diese Technik *in situ* angewendet werden, so dass eine Sanierung mit minimaler Störung vorhandener, natürlicher oder anthropogener Strukturen vonstatten gehen kann.

In dieser Arbeit wurden einige der Faktoren näher untersucht die die Effektivität des Bioabbaus als Sanierungstechnik von Boden und Grundwasser beeinflussen. Die untersuchten Faktoren beinhalten sowohl die Zusammensetzung und Bioverfügbarkeit von MKWs als auch die Auswirkungen ihrer klein- und grossskaligen Verteilung auf ihre Auflösung und ihren Bioabbau. Dies ist ein breites, diverses Fachgebiet und es wird kein Anspruch darauf erhoben dass diese Arbeit alle Aspekte behandelt. Trotzdem hofft der Autor dass diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der untersuchten Prozesse leistet.

Zunächst wurde die Anwendbarkeit von etablierten sowie neuartigen Methoden zur Bestimmung der Bioabbaubarkeit und Bioverfügbarkeit von MKWs für zwei verschiedene Mineralölprodukte, Spindelöl und Hydrauliköl, gezeigt. Standardtests zur Bioabbaubarkeit zeigten dass beide Produkte aufgrund ihrer Stabilität und begrenzten Löslichkeit unter oxidischen Bedingungen in relativ geringem Masse biologisch abgebaut werden (<25% in 78 Tagen). Eine neuartige Methode für die rasche Bestimmung von Molfraktionen und damit effektiven Löslichkeiten von Einzelbestandteilen von komplexen MKWs wurde vorgestellt. Die Methode basierte auf der Analyse von aus Gaschromatographie (GC) mit Flammenionisationsdetektion (FID) erhaltenen Chromatogrammen. Ein Vergleich der

Abschätzungen mit dieser Methode mit Gleichgewichtsexperimenten in Batchsystemen zeigte gute Übereinstimmung.

Um unser Verständnis von Auflösungs- und Abbauraten von MKWs zu verbessern, wurde die spezifische LNAPL-Wasser Grenzfläche untersucht. Die Grösse der Grenzfläche übt einen entscheidenden Einfluss auf Bioabbau- und Auflösungsraten aus, da Bioabbau und Auflösung Massentransfer über die LNAPL-Wasser Grenzfläche, entweder in die Wasserphase oder zu an der Grenzfläche adsorbierten Mikroorganismen, voraussetzen. Die Grenzfläche von eingeschlossenem LNAPL am Ende der Hauptimbibition wurde in einer Reihe von Grenzflächen Tracerversuche untersucht. Spezifische Grenzflächen lagen zwischen 58 cm^{-1} für den feinsten Sand und 16 cm^{-1} für den gröbsten. Ein Vergleich dieser Daten mit bestehenden Modellen wurde durchgeführt und ein modifiziertes Model wurde vorgeschlagen, das die Daten genauer reproduzierte und das ausser den Retentionsparametern für den Sand, die für alle getesteten Modelle gleich waren, keine angepassten Parameter enthielt. Auf dieser Arbeit basierend wurde ein neues, allgemeingültigeres Model für die Grenzfläche in Zwei-Phasen-Systemen entwickelt. Das entwickelte Model kann die Grenzfläche für beliebige Imbibitions- und Drainagepfade vorhersagen, vorausgesetzt dass der Kontaktwinkel der benetzenden Phase mit dem porösen Medium null ist, dass kein bedeutender Massentransfer zwischen den Phasen stattfindet und dass die Sättigung der benetzenden Phase nie niedriger ist als ihr Restgehalt. Eine eingehende experimentelle Evaluierung des neuen Modells wird von der Publikation von neuen experimentellen Studien abhängen die die Grenzfläche während Imbibition und Erstdrainage in porösen Medien mit definierten Eigenschaften beschreiben.

Bioabbauraten im Feld hängen nicht nur von der Zusammensetzung der MKWs und der LNAPL-Verteilung auf Porenskala ab, sondern auch von der Zufuhr von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen zur Kontaminationszone. Diese ist wiederum eine Funktion der Verteilung der LNAPL-Sättigung. Wasserspiegelschwankungen in LNAPL-kontaminierten, ungespannten Aquiferen kann zu weit reichender Umverteilung von LNAPL und somit zur Änderung der LNAPL-Verteilung auf Porenskala sowie zu Veränderungen im Strömungsfeld der wässrigen Phase führen, was Konsequenzen für den Bioabbau hat. Diese miteinander gekoppelten Prozesse wurden in zwei LNAPL-kontaminierten Modelaquiferen untersucht, wovon in einem eine einzelne Wasserspiegelschwankung durchgeführt wurde. Als LNAPL wurde eine Mischung aus unlöslichem Hexadekan und den drei löslichen

Komponenten Toluol, Ethylbenzol und 2-Methylnaphthalin verwendet. Die Wasserspiegelschwankung führte zum Einschluss von LNAPL und Luft unter dem Wasserspiegel. Die Ergebnisse von Farbtracerversuchen die nach der Wasserspiegelschwankung durchgeführten wurden, zeigten dass der Wasserfluss durch die LNAPL-kontaminierte Zone um zirka einen Faktor 6.6 grösser war. Die Veränderung der LNAPL-Verteilung und des Strömungsfeldes der wässrigen Phase führten zu einem signifikanten Anstieg der Bioabbau- sowie der Auflösungsraten der löslichen LNAPL Komponenten. Der Anstieg der LNAPL Auflösungsraten war grösser als der Anstieg der Bioabbauraten, so dass in dem Aquifermodell mit der Wasserspiegelschwankung höhere Konzentrationen der löslichen LNAPL Komponenten in der Wasserphase beobachtet wurden. Diese Effekte wurden auf die höhere hydraulische Leitfähigkeit und vertikale Ausdehnung (der Wasserfluss war horizontal) der LNAPL-kontaminierten Zone nach der Wasserspiegelschwankung zurückgeführt. Folglich könnten natürliche Wasserspiegelschwankungen die Exposition von abströmigen Rezeptoren gegenüber löslichen LNAPL Komponenten erhöhen. Künstlich induzierte Wasserspiegelschwankungen mit dem Ziel den Bioabbau zu fördern sollten nur in Betracht gezogen werden wenn solche Rezeptoren nicht vorhanden sind oder Massnahmen ergriffen wurden um sie vor Exposition gegenüber löslichen LNAPL Komponenten zu schützen.