

Matthias Lemke, Erlangen, Axel Römer und Christine Schütt, Braunschweig

# Hydraulikölen auf der Spur

## Messtechnik zur Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von umweltverträglichen Hydraulikölen im Boden

*Neben den technischen und ökonomischen Aspekten beim Einsatz umweltverträglicher Hydrauliköle auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind auch deren ökologische Auswirkungen zu betrachten. Es bleibt mit Blick auf Anwender, Sanierungsfirmen, Haftpflichtversicherern und gesetzgebenden Einrichtungen zu klären, welche angepassten Maßnahmen im Schadensfall zu treffen sind. Vorgestellt werden untersuchte Messmethoden zur Analyse des Ausbreitungsverhaltens von Ölen im Boden.*

Dr. Matthias Lemke ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen, e-mail: lemke@pctc.chemie.uni-erlangen.de

Dipl.-Ing. Axel Römer ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Landmaschinen und Fluidtechnik der Technischen Universität Braunschweig, Langer Kamp 19a, 38106 Braunschweig, e-mail: a.roemer@tu-bs.de

Dipl.-Ing. (FH) Christine Schütt ist wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) Braunschweig-Völkenrode, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, e-mail: christine.schuet@fal.de  
Das Verbundprojekt wird von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. gefördert.

### Schlüsselwörter

Nachwachsende Rohstoffe, Bioöle, Messtechnik bei Ölunfällen, Verhalten im Boden

### Keywords

Bio-fuels, bio-oils, measuring techniques at oil accidents, reaction in the oil

Aufgrund ihrer guten biologischen Abbaubarkeit sind Hydrauliköle auf Rapsölbasis für umweltsensible Einsätze besser geeignet als Mineralöle. Bei einem Ölunfall bestimmen sowohl die Eigenschaften des Öles als auch die Eigenschaften des Bodens das Ausbreitungsverhalten. Eindring- und Durchbruchversuche geben eine Grundlage für eine erste modellmäßige Abschätzung des zu sanierenden Ölkörpers. Für genaue Aussagen über das kontaminierte Bodenvolumen nach einem Unfall werden geeignete Messtechniken benötigt. Bei den Analyseverfahren ist in Feinbestimmungen mit Probenahme und in in-situ Bestimmungen für eine schnelle und einfache Erstbeurteilung der Eindringtiefe des Öls zu unterscheiden.

Neben der Berücksichtigung und Variation der Bodenparameter werden die Ausbreitungsuntersuchungen mit unterschiedlichen Ölen durchgeführt. Im Versuchsprogramm sind drei Öle auf pflanzlicher Basis und zwei Mineralöle, die als Vergleichsöle dienen, enthalten. Die Öle unterscheiden sich durch die für die Ölformulierung verwendeten Grundöle und Additive, außerdem werden die Versuche jeweils mit frischen und gebrauchten Ölen durchgeführt.

### Alterung der Öle und Gebrauchstauglichkeit

Die ausgewählten Testöle werden in einem hydraulischen Prüfstand belastet. Die Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Öle während des Gebrauchs gibt zunächst Auskunft über die Gebrauchseigenschaften der Öle. Es ist somit möglich, das zu untersuchende Verhalten der einzelnen Öle im Boden mit den jeweiligen tech-

nischen Eigenschaften der Öle zu vergleichen. Außerdem ändern sich durch den Gebrauch verschiedene Ölparameter, die für das Ausbreitungsverhalten und die biologische Abbaubarkeit der Öle im Boden maßgebend sein können. Zum Beispiel steigen im Allgemeinen durch den Gebrauch die Ölviskosität (die Öle werden dickflüssiger) und der Anteil metallischer Abriebpartikel im Öl. Die Oxidationsstabilität der Öle sinkt mit steigenden Betriebsstunden bedingt durch die abnehmende Wirksamkeit der Additive (Tab. 1). Die mit der Druck-Differential Scanning Calorimetry (Druck-DSC) ermittelte onset-Temperatur ist ein Maß für die Oxidationsstabilität. Je höher die onset-Temperatur liegt, um so höher ist die Oxidationsstabilität. Die mit dem CEC-Test bestimmte biologische Abbaubarkeit wird durch die abnehmende Oxidationsstabilität nicht beeinflusst. Zu beachten ist, dass der CEC-Test nur den Primärabbau der Öle analysiert. Ein Öl gilt nach diesem Test als biologisch leicht abbaubar, wenn nach 21 Tagen unter definiert vorgegebenen Bedingungen eine Abbaurate von über 80% erreicht wird.

### Eindringverhalten

Die Ausbreitungsversuche werden in Lysimetern mit gewachsenen Bodenkernen oder künstlichen Schüttungen durchgeführt. Zur Simulation von Umweltbedingungen wie Wind, Regen und Temperatur steht ein Modellökosystem, in das die Lysimeter integriert werden können, zur Verfügung.

Das Eindringverhalten wird über Eindringgeschwindigkeit und Eindringtiefe definiert. Erste Ergebnisse verdeutlichen, dass die Versickerungsgeschwindigkeit mit fortschreitendem Versickerungsweg abnimmt. Ferner sind die beiden Ausbreitungsphasen (gesättigte und ungesättigte Zone) im Boden gut zu erkennen. Auch zeigt sich ein enormer Unterschied in der Versickerungsgeschwindigkeit zwischen sorptionsschwachen und sorptionsstarken Böden. Zwischen Sand, sandigem Lehm und Löss ergeben sich Zeiten bis zum Erreichen eines quasistationären Zustands (kein merkliches weiteres Vordringen der Ölfront) zwischen 5, 70 und 150 Stunden. Dagegen liegen die erreichten Tiefen der Ölfronten aller untersuchten Öle in

Tab. 1: Oxidationsstabilität aus der nicht-isothermen Druck-Differential Scanning Calorimetrie (PDSC)-Messung und biologische Abbaubarkeit nach dem CEC L-33-A94-Test für frische und gebrauchte Öle

Öl	Betriebsstunden	Oxidationsstabilität [°C]	Biologische Abbaurate [%]
Triglyzerid/Rapsöl (HETG)	0	184	91
	1000	158	90
Esteröl/Rapsöl (HEES)	0	204	98
	1000	173	94
Mineralöl	0	242	41
	1000	215	55

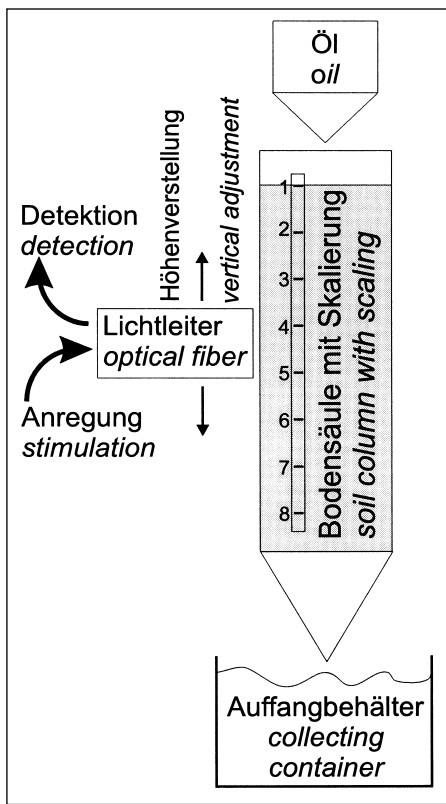


Bild 1: Aufbau eines Testlysimeters zur Untersuchung der Ölausbreitung mit der Laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie

Fig. 1: Design of a test lysimeter for examining oil spreading with a laser induced fluorescence spectroscopy

einem engen Bereich. Die Eindringtiefe unterscheidet sich also nicht wesentlich, die Tendenz, einem Grenzwert zuzustreben, wird bei allen Bodenarten deutlich.

Entscheidender als die Bodenart erwies sich die Bodenfeuchte. Die Versickerungsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Wassergehalt deutlich ab.

### Messtechniken mit Probenahme: GC- und FTIR-Analytik

Mit der Gaschromatographie (GC)-Technik gelingt ein sicherer qualitativer und quantitativer Nachweis von kleinsten Ölspuren im Boden. Auch eine spezifische Erkennung von Einzelölen ist sicher möglich. Insbesondere kann die Frage nach möglichen Einspülungen von Öltröpfen oder von Auswaschvorgängen wasserlöslicher Bestandteile in tiefere Bodenschichten nach beispielsweise Starkregenereignissen untersucht werden.

Auch bei der Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) ist zwischen qualitativen und quantitativen Aussagen zu unterscheiden. Durch ein gegenüber der DIN-Norm geändertes Verfahren (Betrachtung eines erweiterten Spektrums von Wellenzahlen zwischen 3700 und 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) ist eine sichere Unterscheidung zwischen Mineralölen und biogenen Ölen möglich. Die Methode erweist sich als geeignet, das Eindringen von Ölen in Böden zu verfolgen. FTIR-Messungen sind als Metho-

de mit Probenahme relativ einfach und sicher.

### In-situ Messtechniken: Fluoreszenz und Permittivität

Die Laser induzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF-Spektroskopie, LFS) ist als in-situ Messtechnik in der Lage, die fortschreitende Ausbreitung von Öl im Boden zu verfolgen, ohne dass in das betrachtete System störend eingegriffen werden muss. Die LIF-Spektroskopie ist somit für das Monitoring der Bioölausbreitung frischer und gealterter Öle und insbesondere für die Aufnahme von Durchbruchkurven geeignet. Die Methode basiert auf der Fähigkeit vieler Ölformulierungen, nach Einstrahlung von Anregungslicht im ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich selbst längere Wellenlänge auszusenden. Am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen werden Versuche an Bodenschüttungen in Testlysimetern bestehend aus Glas-säule und positionierbarer Lichtleitertechnik durchgeführt (Bild 1). Vier von fünf Ölen des Projekts sind ausreichend fluoreszenzfähig, um direkt untersucht zu werden. Ein Rapsölprodukt konnte nach Zusatz eines Fluoreszenztracers spektroskopiert werden. Die Abfrage von Messpunkten durch die Glaswand der Lysimeter gelang in allen Versuchen inklusive Messzeit und Positionswechsel in Zeiten unter einer Minute. Insgesamt erwies sich die LIF-Spektroskopie als praktikable, flexible Methode für das Monitoring der Bioölausbreitung. Die Ortsauflösung der LIF-Spektroskopie liegt deutlich unter einem Quadratzentimeter.

Ebenfalls bewährt hat sich ein neuer Sensor zur Permittivitätsmessung, mit dem die der Ölfront vorhergehende Wasserfront gut erkannt werden kann. Die Messung der fortschreitenden Ausbreitung mittels der elektronischen Permittivitätssonde konnte im Vergleich zur exakten FTIR-Messtechnik nachgewiesen werden.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung der vertikalen Ausbreitung der Öle nach Ölunfällen und damit von Sanierungsmaßnahmen wird im Rahmen des Projektes anhand ausgewählter Bodenarten und Ölsorten nachvollzogen. Die bisherigen Ergebnisse liefern Ansätze, um daraus Gesetzmäßigkeiten über Versickerungsgeschwindigkeit und Eindringtiefe abzuleiten. Insbesondere bezüglich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Bodenmatrix, die sehr verschiedene Wirkungen auf das Ausbreitungsverhalten haben, sind bessere Vorhersagen zu erwarten. Auch werden gealterte Öle aus Prüfstandsversuchen auf mögliche Abweichungen im Umwelverhalten genauer untersucht. Gleichzeitig werden die verschiedenen in-situ Messtechniken (Permittivitätssonde und LIF) sowie die extraktiven Analyseverfahren (FTIR und GC) für vergleichende Untersuchungen zusammengeführt.

Einen Gesamtüberblick über die vorgeschlagenen Messtechniken gibt Tabelle 2. Danach stehen je zwei Methoden mit Probenahme (Feinuntersuchungen) und für eine in-situ Untersuchung vor Ort (Orientierungsuntersuchungen) zur Verfügung.

Durch das Zusammenwirken dieser unterschiedlichen Messtechniken wird eine umfangreiche Datenbasis geschaffen, die es ermöglicht, verlässlichere Voraussagen über das umweltrelevante Verhalten von Ölen im Boden zu geben. Die zu erarbeitenden Modelle werden dann für eine Erstbeurteilung nach einem Ölunfall zur Verfügung stehen. Die geprüften Messtechniken werden eine exakte Beurteilung notwendiger Sanierungsmaßnahmen erlauben. Weitere Ergebnisse und Information über das Projekt können bei den Autoren erfragt werden.

Tab. 2: Überblick über die eingesetzten Messtechniken

Table 2: Overview on used measuring techniques

	Gerätetyp	Messgröße	Messart	Preis/Zeitaufwand	Bemerkung
Orientierende Schnellverfahren vor Ort	elektronische Permittivitäts-sonde	Wassergehalt größer oder gleich Tiefe der Ölfront	Einstichsonde in-situ	gering/gering	Gemessen wird die der Ölfront vorhergehende Wasserfront
	LIF	Fluoreszenzintensität	Messsonde in-situ	hoch/mäßig	
Quantitative Stoffnachweise durch Probenahme	FTIR	Lichtadsorption	extraktive Methode über Probenahmen	mittel/mittel	Bestimmung Gesamt-Kohlenwasserstoffe, Unterscheidung Mineralöl/Pflanzenöl
	GC (Detektion mit FID)	Ionenbildung von Substanzen mit C-C- und C-H-Bindungen	extraktive Methode	hoch/hoch	Messung von Einzelkomponenten