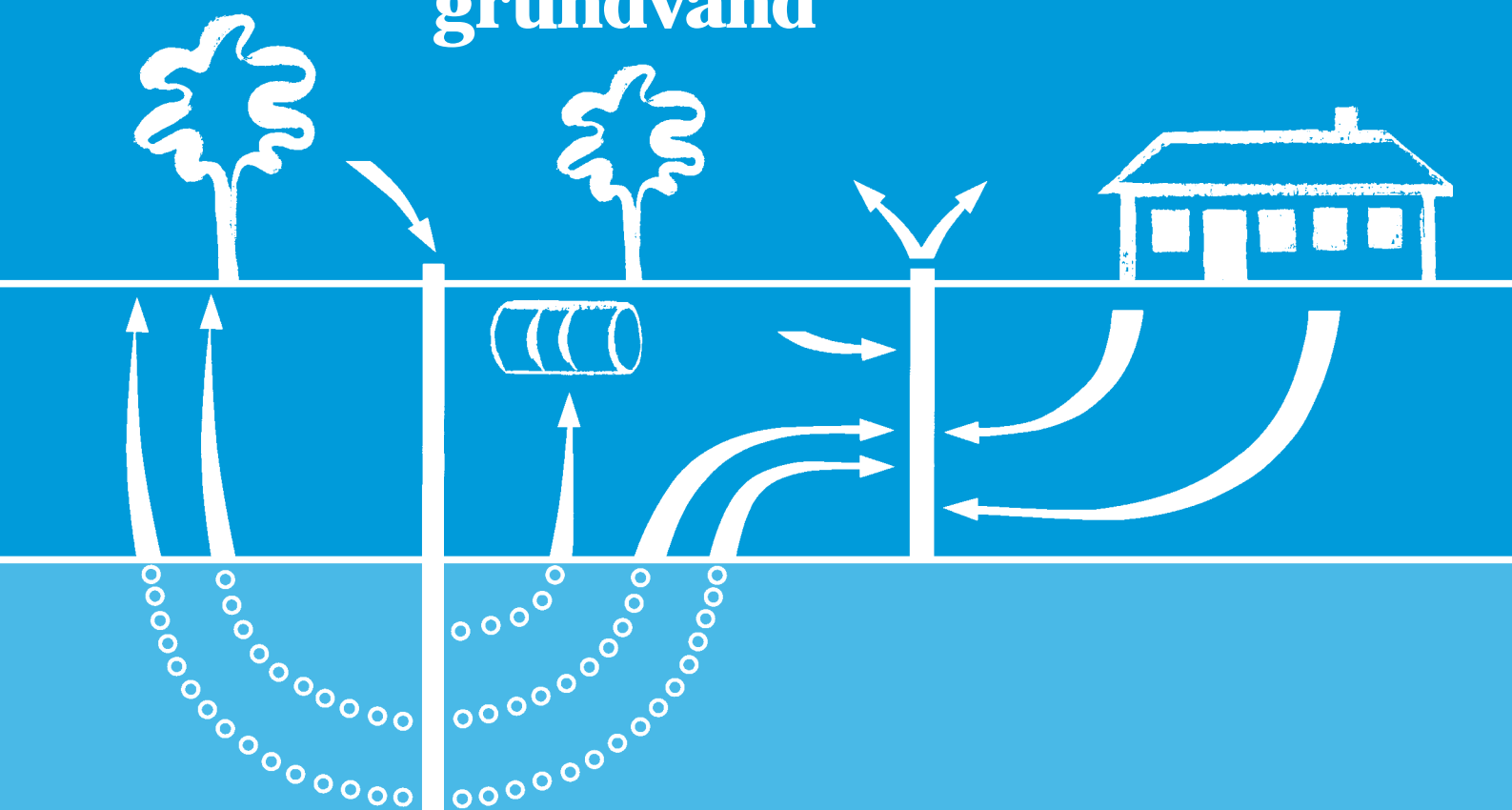


Miljøprojekt nr. 483 1999

Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening



Afværgeteknikker for MTBE-foruren grundvand



Miljøprojekt nr. 483
1999

Afværgeteknikker for MTBE- forurennet grundvand

Erik Arvin
Danmarks Tekniske Universitet. Institut for Miljøteknologi

Kim Broholm
VKI Institut for Vandmiljø

Indhold

Forord	5
Sammenfatning og konklusioner.....	7
Summary and conclusions	9
1 INDLEDNING OG BAGGRUND	11
2 RAPPORTENS OPBYGNING OG INFORMATIONSSINDSAMLING	13
2.1 INFORMATIONSSINDSAMLING	13
2.2 RAPPORTENS OPBYGNING	13
3 MTBE'S OPFØRSEL I JORD OG GRUNDVAND	15
3.1 SAMMENSÆTNING AF BENZIN	15
3.2 FYSISK-KEMISKE KARAKTERISTIKA	15
3.3 INDEKLIMAPROBLEMER	17
3.4 BIOLOGISK NEDBRYDNING	17
3.5 KEMISK NEDBRYDNING	19
3.6 FORSKELLE I OPFØRSEL MELLEMTBE OG ANDRE BENZINSTOFFER	19
4 AFVÆRGETEKNIKKER	23
4.1 INDLEDNING	23
4.2 NATURLIG NEDBRYDNING– INTERN RENSNING	23
4.2.1 <i>Indledning</i>	23
4.2.2 <i>Metodebeskrivelse</i>	24
4.2.3 <i>Case studies</i>	24
4.2.4 <i>Metodens begrænsninger/fordele</i>	24
4.2.5 <i>Monitering</i>	24
4.2.6 <i>Økonomi</i>	25
4.3 STIMULERET KEMISK/BIOLOGISK IN SITU NEDBRYDNING	25
4.3.1 <i>Indledning</i>	25
4.3.2 <i>Metodebeskrivelse</i>	25
4.3.3 <i>Case studies</i>	26
4.3.4 <i>Metodens fordele/begrænsninger</i>	27
4.3.5 <i>Oprensningseffektivitet</i>	28
4.3.6 <i>Monitering</i>	28
4.4 AFVÆRGE PUMPNING	29
4.4.1 <i>Metodebeskrivelse</i>	29
4.4.2 <i>Metodens begrænsninger/fordele</i>	30
4.4.3 <i>Oprensningseffektivitet</i>	30
4.5 CIRKULATIONSBORINGER	30
4.5.1 <i>Metodebeskrivelse</i>	30
4.5.2 <i>Case studies</i>	31
4.5.3 <i>Metodens begrænsninger/fordele</i>	31
4.5.4 <i>Oprensningseffektivitet</i>	32
4.5.5 <i>Monitering</i>	32
4.6 AIR SPARGING/BIOSPARGING	32
4.6.1 <i>Metodebeskrivelse</i>	32
4.6.2 <i>Case studies</i>	34
4.6.3 <i>Metodens begrænsninger/fordele</i>	34
4.6.4 <i>Oprensningseffektivitet</i>	34
4.6.5 <i>Monitering</i>	35
4.7 VAKUUMVENTILERING	35
4.7.1 <i>Metodebeskrivelse</i>	35
4.7.2 <i>Metodens begrænsninger/fordele</i>	35
4.7.3 <i>Oprensningseffektivitet</i>	35

4.7.4 Økonomi	35
5 ON SITE RENSNING AF LUFT OG GRUNDTVAND	37
5.1 AKTIV KUL FILTRERING AF GRUNDTVAND OG LUFT	37
5.1.1 Aktiv kul	37
5.1.2 Adsorptionsevne af aktiv kul	37
5.1.3 Økonomi	38
5.2 BIOLOGISKE FILTRE	38
5.2.1 Metodebeskrivelse	38
5.2.2 Case studies	39
5.2.3 Metodens fordele/begrænsninger	39
5.3 AKTIV SLAMANLÆG	39
6 SAMMENFATTENDE VURDERING AF METODERNE OG ANBEFALINGER	40
7 REFERENCER	45

Bilag

Bilag 1 ORDLISTE	51
Bilag 2 DETALJER OMKRING CASE STUDIES	55
Bilag 3 KONTAKTPERSONER	65
Bilag 4 RESULTATER AF LITTERATURSØGNINGEN	67
Bilag 5 DANSKE MÅLINGER	71
Bilag 6 IGANGVÆRENDE UDENLANDSKE PROJEKTER	73

Forord

I Danmark er der i de seneste år konstateret methyl tertær butyl ether (MTBE) i en række grundvandsboringer. I årene forud blev der i USA målt MTBE i en lang række boringer især i overfladenært grundvand. MTBE anvendes i Danmark i 98-oktan benzin til øgning af oktantallet.

Foranlediget af de danske fund af MTBE i grundvandet udarbejdede Miljøstyrelsen i 1998 en handlingsplan (Miljøstyrelsen, 1998a). Handlingsplanen indeholder en række anbefalinger med henblik på at reducere belastningerne af miljøet med MTBE, herunder reduktion af brugen af MTBE, sikring af tankanlæg, øget overvågning af MTBE i miljøet, videregående vurdering af den foreløbige administrative grænseværdi for MTBE, m.v. Handlingsplanen påpeger endvidere et behov for at finde metoder, som er velegnede til afværge af jord- og grundvandsforurening med MTBE. Denne rapport har til formål at give en oversigt over egnede afværgeteknikker. Arbejdet er led i Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening.

Rapporten er udarbejdet af Erik Arvin fra Institut for Miljøteknologi ved DTU og Kim Broholm fra VKI. Projektet er gennemført i perioden december 1998 til marts 1999 og har bestået i indsamling af litteratur samt kontakter til firmaer, organisationer og universiteter inden for området, specielt i USA. Endvidere er de danske amter og Oliebranchens Miljøpulje blevet forespurgt om hvilke MTBE-målinger, der er foretaget i grundvand, samt hvilke afværgeforanstaltninger af MTBE-forurenede grunde, der foregår.

Sammenfatning

MTBE i dansk grundvand

MTBE (Methyl Tertiær Butyl Ether) er en etherforbindelse, der anvendes til øgning af benzins oktantal. Stoffet er i de senere år fundet i grundvand adskillige steder i Danmark i meget varierende koncentrationer ($\mu\text{g/l}$ til mg/l) som regel i blanding med andre benzinkomponenter. Den administrative grænseværdien for MTBE i drikkevand er $30 \mu\text{g/l}$.

Formål med udredningsprojekt

Der er p.t. kun igangsat nogle få afværgeforanstaltninger for MTBE-forurenede grundvand. Nærværende udredningsprojekt vedrørende potentielle metoder til oprensning af MTBE-forurenede grundvand er igangsat med det formål at give en samlet redegørelse for og vurdering af erfaringerne med udenlandske, især nordamerikanske, afværgeprojekter. Projektet er en del af Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening.

Kilder til information

Oplysningerne om MTBE er fremskaffet ved søgning i en række litteraturlister, ved søgning på internettet og ved henvendelse til en række personer ved universiteter og firmaer især i USA, og ved henvendelse til de danske amter og Oliebranchens Miljøpulje. Generelt er der relativt få erfaringer med oprensning af MTBE-forurenede grundvand, men internationalt er der en stærk udvikling i gang på området. I de kommende år kan litteraturen om emnet forventes at stige kraftigt.

I alt 7 afværgeteknikker beskrevet

Der er beskrevet 6 afværgeteknikker for grundvand og én for jord, for hvilke der foreligger data for MTBE, eller hvor metoderne anses for særlig relevante til afværge af MTBE-forurening. Der findes andre potentielle afværgeteknikker, men disse er ikke medtaget pga. af manglende oplysninger m.h.t. MTBE. Metoderne er beskrevet oversigtsmæssigt i rapporten i relation til metodernes princip, foreliggende case stories, metodernes begrænsninger/fordele, oprensningseffektivitet og økonomi. En nærmere gennemgang af case stories findes i bilag 2. Endvidere er der givet en kort gennemgang af on-site rensning af luft og vand hidrørende fra oprensningsaktiviteter. Dette er medtaget, fordi on-site rensningen er en integreret del af hele afværgeteknologien.

Afværgeteknikkerne for MTBE kan grupperes efter, hvor stor en MTBE-mængde, der kan fjernes pr. tidsenhed, opnåeligt koncentrationsniveau af MTBE efter en given tid, kontrol med forureningens udbredelse, økonomi, m.v. Bedømmelsen af metodernes egnethed i en given situation er dermed uløseligt forbundet med de krav, der lokalt stilles til oprensningens effektivitet, tidshorisont, og økonomi, samt de lokale geologiske forhold m.v.. En sammenfattende diskussion af metoderne findes i kapitel 6.

Velegnede stripningsmetoder

Generelt kan det konkluderes, at stripningsmetoderne er velegnede til oprensning af benzinformurenede grundvand med MTBE. På grund af MTBE's relativt lave flygtighed fra vand i forhold til kulbrinterne (BTEX) er oprensningen af MTBE fra grundvandet mindre effektiv end for BTEX. Endvidere er fjernelsen af MTBE fra luften mindre effektiv ved brug af aktiv kulrensning end for BTEX. Oprensning af MTBE er derfor dyrere end for BTEX, men ud fra en samlet betragtning skønnes det ikke, at økonomien forøges væsentligt ved også at skulle fjerne MTBE sammen med kulbrinterne. Dette skyldes, at kapitaludgifterne og en væsentlig del af driftsudgifterne ved oprensningen er de samme, hvad enten der er MTBE tilstede eller ej. Desuden skal benzen i grundvandet efter nuværende danske forhold renses ned til $1 \mu\text{g/l}$, hvorimod MTBE kun skal renses ned til $30 \mu\text{g/l}$. Der er potentiale til reduktion af omkostningerne ved udvikling af teknikker til biologisk nedbrydning af

MTBE og kulbrinter enten i biologiske filtre på jorden eller i biologiske filtre, der opbygges i den umættede zone i jorden.

Hurtig indsats med vacuumventilering vigtig

Såfremt MTBE-forureningen er forholdsvis ny, således at der findes væsentlige mængder af MTBE i den umættede zone, kan man opnå en hurtig og effektiv fjernelse af MTBE ved vakuumentilation pga. MTBE's store flygtighed fra benzin.

MTBE kan iltes kemisk

Oprensning af MTBE-forurenet grundvand ved stimuleret nedbrydning gennem tilsætning af iltningmidler (iltafgivende stoffer, ozon, m.v.) via boringer i forureningsfanen er også mulig, men før metoderne tages i brug i større omfang, bør der fremskaffes nærmere dokumentation om de teknisk-økonomiske forhold, herunder metodernes egnethed i grundvandsmagasiner med reducerende forhold.

Naturlig nedbrydning har væsentligt potentiale

Fjernelse af MTBE i grundvandsmagasiner ved naturlig nedbrydning er på forskningsstadiet, men har potentialet til at blive en væsentlig fremtidig afværgeteknik. Såfremt naturlig nedbrydning viser sig at fungere, kunne man forestille sig at kombinere denne teknik med en strippingsteknik, hvorved der ville kunne opnås en stor massefjernelse over nogle uger eller måneder, resulterende i et moderat koncentrationeniveau. Der er et betydeligt behov for forskning omkring naturlig nedbrydning af MTBE.

Summary

MTBE in Danish groundwater

MTBE (Methyl Tert. Butyl Ether) is an ether-compound which is used as an additive in certain gasoline products in order to increase the octane number. In the past few years, MTBE has been found in groundwater at several locations in Denmark at very different concentrations ($\mu\text{g/L}$ to mg/L), most often in a mixture with other hydrocarbons. The administrative guideline value for MTBE in drinking water is $30 \mu\text{g/L}$.

Need for review-project

Only a few remediation projects have been implemented for MTBE-contaminated groundwater. This review-project on potential methods to clean MTBE-contaminated groundwater and soil was initiated within the Remediation Programme for Soil- and Groundwater Contamination organized by the Ministry of Environment in Denmark.

Evaluation of remediation technologies

The purpose of this project is to evaluate the feasibility of different remediation technologies for MTBE-contaminated groundwater. The evaluations are limited to techniques for which data are available for MTBE. The information is obtained from literature databases, from the Internet, and through contacts to persons at universities and companies in particular in the US, and through contacts to Danish counties. Generally, there is little experience on the remediation of MTBE-polluted groundwater, but internationally, a strong development has been observed within the area. It can be expected that in the near future, the literature on the subject will increase significantly.

7 remediation methods described

Within this report, 6 remediation technologies for groundwater and one for soil are described. The technologies have been tested for MTBE, or the methods are considered particularly relevant for MTBE. The technologies are reviewed in relation to their way of working, case stories, their advantages and disadvantages, remediation efficiency, and economy to the extent relevant data are available. The details are reported in appendix 2. In addition, since on-site treatment is an integrated part of groundwater and soil remediation, this report contains a short description of on-site technologies for treating waste air and wastewater from waste sites.

The remediation technologies for MTBE-polluted groundwater can be categorized according to the mass of MTBE that can be removed per unit of time, the concentration in the groundwater that can be achieved after a certain time, control of the MTBE-plume, economy, etc.. The suitability of a given technology in a given situation is thereby closely linked to the local requirements of clean-up efficiency, time frame, and economy. A comparative discussion of the methods is given in chapter 6.

Stripping methods work

Generally, it can be concluded that the stripping techniques are well suited for clean-up of gasoline-contaminated groundwater containing MTBE. Due to the relatively low volatility of MTBE from water compared with the volatility of the hydrocarbons (BTEX), removal of MTBE from groundwater is less efficient than for the BTEX. Moreover, the removal of MTBE from the waste air by using activated carbon is less efficient for MTBE than for BTEX. Therefore, removal of MTBE is more costly than for BTEX, however, from an overall point of view, it is expected that the costs of remediation are not increased significantly. The reason is that the capital costs and many of the operating costs are the same whether MTBE is present or not. In addition, the benzene concentration in groundwater has to be reduced to a level of 1

µg/L, whereas the MTBE-concentration only has to be reduced to 30 µg/L. There is a potential of reducing the costs of remediation through the development of techniques for biological degradation of MTBE and hydrocarbons either in on-site biological filters or in biological filters implemented in the unsaturated part of the soil.

Vacuumventilation at recent spills efficient

At recent MTBE-spills where there is a considerable amount of MTBE in the unsaturated zone, an efficient and rapid removal of MTBE can be achieved by vacuum-ventilation due to the high volatility of MTBE from the gasoline phase.

MTBE can be oxidized chemically

Remediation of MTBE-contaminated groundwater through stimulated degradation by addition of oxidizing agents (oxygen releasing compounds, ozone, etc.) through wells within the plume of MTBE is also possible, but before these methods are used on a larger scale, the technical-economical documentation should be improved including the applicability of the methods in reduced groundwater aquifers.

Natural degradation has a considerable potential

Removal of MTBE from groundwater by natural degradation is at a stage of research, but there is a potential for an important future remediation technique. If this method turns out to work, one could imagine a combination of stripping and natural degradation, whereby a significant mass removal is obtained over a few weeks or months leading to a moderate residual concentration in the aquifer, followed by natural degradation to a very low final concentration after some years. Considering the economic potential, there is a significant need for research on natural degradation of MTBE in groundwater.

1 Indledning og baggrund

MTBE (Methyl Tertiær Butyl Ether) er en etherforbindelse, der i Danmark har været anvendt som tilsætningsstof til benzin siden ca. 1985 med henblik på øgning af benzinens oktantal. MTBE erstattede alkylblyforbindelser, der viste sig via luften at være en væsentlig kilde til bly planter og som konsekvens heraf også i mennesker og dyr. Forbruget af MTBE i Danmark er i 1990 skønnet til i størrelsesordenen 100.000 tons, i 1997 var forbruget dalet til skønsvist 16.000 tons, primært fordi den nyere bilpark kører på 95 oktan benzin eller mindre, hvortil der i Danmark ikke tilsættes MTBE. Miljøstyrelsen har i sin Handlingsplan for MTBE (Miljøstyrelsen, 1998a) redegjort for de miljømæssige aspekter af MTBE, grænseværdifastsættelse, muligheder for erstatning med andre stoffer, tanksikkerhed, og endelig behov for videre undersøgelser. Det er i sidstnævnte sammenhæng, at denne rapport skal ses.

MTBE i miljøet

MTBE tilføres omgivelserne diffust bl.a. fra bilers udstødning, ved karburatortab og i forbindelse med tankning af biler. Fra atmosfæren udbredes MTBE til overfladevand og jord/grundvand. MTBE tilføres endvidere jord/grundvandsmiljøet punktvis fra utætte tankanlæg, spild og utætte ledninger, herunder kloakledninger. Mens den diffuse spredning giver anledning til koncentrationer i overfladevand eller grundvand på brøkdele af mikrogram pr. liter til nogle få mikrogram pr. liter, kan punktudledninger resultere i koncentrationer op til nogle hundrede milligram pr. liter tæt på kilden. Miljøstyrelsens handlingsplan for MTBE (Miljøstyrelsen, 1998a) indeholder en oversigt over danske målinger. Resultater fra amternes indberetninger af fundne koncentrationer i forbindelse med dette projekt findes i bilag 5. Det er først i de sidste par år, at man er begyndt at måle grundvandet indhold af MTBE. Derfor er den nuværende viden om forureningsudbredelsen meget begrænset. En medvirkende faktor til den ringe viden er det forhold, at MTBE ikke spores ved den normale analyse af benzinkomponenterne. MTBE er vanskeligere og dermed også dyrere at analysere end benzen, toluen, ethylbenzen, xylener (BTEX) og andre aromatiske kulbrinter, der karakteriserer benzinfurennet grundvand.

Grænseværdien i Danmark for MTBE i drikkevand er fastsat til 30 µg/l (Miljøstyrelsen, 1998a).

MTBE grundvandstruende

Da MTBE er karakteriseret ved en høj vandopløselighed, ringe sorption til jordmatricen og ringe nedbrydelighed i jord og grundvand, er stoffet potentielt en væsentlig grundvandstruende forbindelse. I nogle situationer vil MTBE være det dominerende forureningsstof i forbindelse med udslip fra tankstationer, evt. det eneste spor fra benzinfurenningen, da kulbrinterne i benzinen ved forekomst af ilt i grundvandet normalt er biologisk nedbrudte.

MTBE forskellig fra BTEX-forbindelser

Oprensning af MTBE-forurennet grundvand stiller andre krav end de, der kendes fra oprensning af grundvand forurennet udelukkende med aromatiske kulbrinter (BTEX). Naturlig nedbrydning (intrinsic remediation), stimuleret aerob nedbrydning in-situ og rensning af oppumpet vand i rensningsanlæg over jorden forløber anderledes end for de aromatiske forbindelser. Men erfaringerne hermed er meget begrænsede, og det er derfor formålet med dette udredningsprojekt at systematisere erfaringerne og diskutere afværgeteknikkernes teknisk-økonomiske forhold. Der lægges især vægt på metoder, for hvilke der foreligger felterfaringer, og metoder, der vil kunne anvendes under danske forhold.

2 Rapportens opbygning og informationsindsamling

2.1 Informationsindsamling

Rapporten bygger på information fra

- litteraturdatabaser
- personlige kontakter til firmaer og universiteter
- firmaer og organisationers hjemmesider.

Litteraturdatabaser

Der er søgt i følgende databaser:

Danmarks Tekniske Videncenters database over artikler fra 2500 tidsskrifter fra 1994 og frem til nu resulterede i 116 artikler med søgeordet: MTBE, hvoraf 2 var relevante for projektet.

MEDLINE, der indeholder ca. 3900 tidsskrifter fra 1966 og frem omhandlende bl.a. biomedicin, resulterede i 371 artikler med søgeordet: MTBE. Af dem var 4 relevante for projektet.

DIALINDEX giver adgang til et meget stort antal litteraturdatabaser. I disse databaser blev der søgt på ordet groundwater eller soil og MTBE. Dette resulterede i 57 databaser indeholdende artikler med søgeordene. De databaser, der omhandlede miljø (APILIT, Energy Science and Technology, BIOSIS Previews, Water Resources Abstracts, Pollution Abstracts, Inside Conferences, Enviroline, TULSA (Petroleum Abstracts), Ei Compendex og WATERNET), blev valgt ud, og informationen om samtlige artikler blev hentet i de 10 databaser. Efter udeladelse af gentagelser og artikler fra før 1990 fandtes der 107 artikler, hvoraf ca. 30 var relevante for dette projekt. De relevante artikler af de 3 søgninger er listet i bilag 4.

Hjemmesider

Udover at søge efter artikler blev der søgt på følgende firmaers og organisationers hjemmesider: NOBIS, RIVM, API og USEPA. På APIs hjemmeside fandtes bl.a. en liste indeholdende 310 artikler/rapporter omhandlende MTBE.

Personlige kontakter

Relevante personer fra firmaer, universiteter og organisationer i især USA og Canada, men også i England, Tyskland og Danmark er blevet kontaktet. I bilag 3 er vist en fuldstændig liste over de kontaktede personer.

Amterne og OM

Amterne i Danmark og Oliebranchens Miljøpulje blev ligeledes kontaktet for at få informationer om de oprensninger af MTBE forurenedede grunde, der foregår i Danmark.

2.2 Rapportens opbygning

Rapporten indeholder udover et generelt kapitel om MTBE's opførsel i jord og grundvand et kapitel om afværgeteknikker for grundvand og jord. Desuden er der et kapitel omkring on-site rensning af grundvand og luft.

For de enkelte afværge- og rensningsteknikker er teknikkens princip, teknologiske stadi, fordele/begrænsninger, effektivitet, monitoring og økonomi beskrevet. De

afværge- og oprensningsteknikker, der gennemgås, er: naturlig nedbrydning, stimuleret biologisk/kemisk in situ nedbrydning, afværgepumpning, air sparging, in well stripping, cirkulationsboringer, vakuumventilering, aktiv kul filtrering og biologiske filtre. Gennemgangen af de enkelte metoder resulterer i en sammenfattende vurdering af teknikkerne.

Bilagsdelen indeholder bl.a. en beskrivelse af de case studies, der er refereret i hovedrapporten.

3 MTBE's opførsel i jord og grundvand

3.1 Sammensætning af benzin

Benzins sammensætning

Benzin er en meget kompleks blanding af kulbrinter, hvortil der kan være tilsat varierende mængder af oktantalforøgende iltholdige stoffer (oxygenater), især MTBE, stoffer til forhindring af belægninger, antifrostmidler, antioxidanter, detergenter, m.v., jvf. Miljøstyrelsen (1998b). I blyholdig benzin kan der være tilsat klorerede eller bromerede alifatiske kulbrinter. Endelig er der et lille indhold af organiske kvælstof- og svovlforbindelser.

Kulbrinterne i benzin er en blanding af især alkaner (33-64%), cycloalkaner (2-6%) og aromatiske kulbrinter (29-54%) (Miljøstyrelsen, 1998b). Derudover er der et lille indhold af alkenener, naphthalener og PAH-forbindelser. Benzenkoncentrationen har ligget på 2-6%, men blev i 1996 begrænset til 3%, og fra 1998 til 1% (Møller, 1999a). Fra samme kilde fremgår, at det maksimale aromatindehold skal begrænses til 42% fra år 2000 og 35% fra år 2005. Benzinens indhold af toluen ligger på 0,7-15% og indholdet af xylenener på 22% (Miljøstyrelsen, 1998b). Ovennævnte %-angivelser er volumenprocent.

Da man i sidste halvdel af 1980'erne indførte 98-oktan blyfri benzin i Danmark ved tilsætning af MTBE lå indholdet af MTBE på 8-10% (Møller, 1999b).

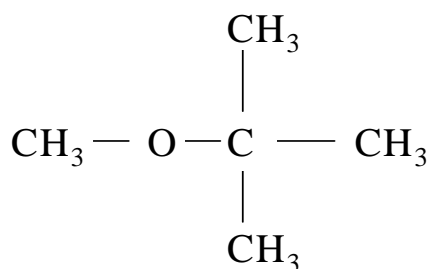
Potentielle grundvandsforurenende stoffer

I grundvandsmæssig henseende er de aromatiske forbindelser og MTBE de vigtigste, idet det især er disse forbindelser, der observeres i praksis. Dette hænger sammen med stoffernes relativt store vandopløselighed i forhold til alkanerne og cycloalkanerne, og at visse af aromaterne ikke nedbrydes med samme hastighed som alkanerne og cycloalkanerne.

Nøglen til forståelse af MTBE's og kulbrinternes opførsel i jord og grundvand samt stoffernes fjernelse ved forskellige former for afværgeteknikker er deres fysiske egenskaber og biologiske nedbrydelighed. Dette er emnet for de følgende afsnit.

3.2 Fysisk-kemiske karakteristika

MTBE er en etherforbindelse, der er karakteriseret ved at indeholde et iltatom, der er knyttet til to alkylgrupper, i MTBE en methylgruppe og en tert. butylgruppe, jvf. Figur 3.1.



Figur 3.1. Kemisk struktur af etherforbindelsen MTBE

Det er iltatomet i MTBE, der giver MTBE den oktantalforbedrende effekt. Andre iltholdige organiske stoffer, f.eks. alkoholer (ethanol og methanol) har samme effekt. De iltholdige organiske stoffer kaldes også oxygenater.

Iltatomet er også årsag til MTBE's polære struktur, der gør stoffet relativt letopløseligt i vand og bevirker ringe adsorption til organisk stof i jord- og grundvand.

Fysiske karakteristika

De for grundvandsforurening væsentligste fysiske egenskaber for MTBE er vist i tabel 3.1 sammen med fysiske egenskaber for udvalgte kulbrinter i benzin. MTBE er som nævnt karakteriseret ved høj vandopløselighed, ca. 50.000 mg/l. Stoffet bindes meget lidt til organisk stof, hvilket afspejler sig i den lille octanol-vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$, på ca. 1 og organisk carbon fordelingskoefficienten, $\log K_{oc}$, ligeledes på ca. 1.

Konsekvensen af MTBE's høje vandopløselighed er, at stoffet relativt hurtigt udvaskes fra benzinfasen i jordens umættede eller mættede zone i forhold til benzinens kulbrinter, se afsnit 3.3.

MTBE tilnærmelsesvist konservativt stof

Den ringe binding til organisk stof i jord og grundvand betyder, at MTBE næsten følger grundvandets bevægelse, og da stoffet som omtalt nedenfor (afsnit 3.3) er vanskeligt nedbrydeligt, opfører MTBE sig tilnærmet som et konservativt stof, som man kender det fra f.eks. kloridioner.

I en siltet sandakvifer, hvor der blev gennemført langvarige og grundige feltstudier af MTBE's og benzen's transport og mulige omsætning i grundvandet, blev det konstateret, at MTBE bevægede sig lidt hurtigere end benzen, omend forskellen var lille (Landmeyer et al., 1998). Dette passer med sorptionsegenskaberne af de to stoffer.

Ringes flygtighed fra vand

Flygtigheden af MTBE opløst i vand er ringe, svarende til at Henry's lov konstanten, K_H , er 0,022. Det betyder, at når først MTBE er opløst i porevandet i jorden eller grundvandet, er tendensen til fordampning forholdsvis begrænset. Den ringe flygtighed fra vand viser sig også ved, at MTBE er relativt vanskeligt at afstrippe i tekniske anlæg og i jorden ved gennemblæsning med luft.

Stor flygtighed fra benzinfasen

På grund af MTBE's relativt store damptryk (33.330 Pa, 25°C), er flygtigheden af MTBE fra benzinfasen til gengæld relativt stor. Det betyder, at så længe spildt benzin befinder sig i jordens umættede zone, kan der ske en væsentlig fjernelse af MTBE ved fordampning. Dette medfører, at en tidlig indsats ved kilden efter spild af MTBE-holdig benzin med ventilation i den umættede zone giver mulighed for relativt effektiv fjernelse af MTBE fra benzinfasen (LNAPL-fasen).

Tabel 3.1: Fysisk-kemiske konstanter for MTBE og udvalgte kulbrinter, som findes i benzin (Mackay et al., 1992). Temperaturfølsomme parametre er bestemt ved 20-25°C. Densitet og viskositet er ikke medtaget i tabellen, da stofferne ikke forekommer enkeltvis, men i blandinger. Densiteten af benzin er ca. 0,72 g/ml.

Stofnavn	Molvægt g/mol	Damptryk Pa	Vand- opløselighed mg/l	Henry's konstant K_H -	log K_{ow} -
MTBE	88,2	33.330	50.000	0,02	1,2
Benzen	78,1	12.700	1.760	0,22	2,1
Toluen	92,1	3.800	550	0,27	2,7
o-Xylen	106,2	880	180	0,22	3,1
m-Xylen	106,2	1.110	160	0,28	3,2
p-Xylen	106,2	1.170	200	0,29	3,2
1,2,3-Trimethylbenzen	120,2	202	66	0,13	3,6
1,3,5-Trimethylbenzen	120,2	328	50-173	0,34	3,4
1,2,4-Trimethylbenzen	120,2	271	66	0,16-0,50	3,6
1,2,3,4-Tetramethylbenzen	134,2	45	-	-	3,5-5,0
Ethylbenzen	106,2	1.270	170	0,32	3,2
1-Ethyl-2-methylbenzen	120,2	330	40-93	0,21	3,5
1-Ethyl-4-methylbenzen	120,2	493	95	0,20	3,6
Naphthalen	128,2	10,4	31,0	0,017	3,36
n-Pentan	72,2	250.000	40,6	50,3	3,62
n-Hexan	86,2	21.000	12,8	56,4	4,11
n-Heptan	100,2	6.200	3,1	81,6	4,66
n-Octan	114,2	1.800	0,72	120,6	5,18
Cycloheptan	98,2	2.900	30	4,02	3,91
Cyclooctan	112,2	750	7,9	4,2	4,47

- : Ingen data fundet.

3.3 Indeklimaproblemer

At MTBE har en ringe flygtighed i vand betyder, at MTBE opløst i grundvand generelt ikke vil resultere i indeklimaproblemer. Omvendt betyder det det forhold, at MTBE har en stor flygtighed fra selve benzinen, at såfremt MTBE er til stede i benzin i den umættede zone ved meget lavt vandindhold kan der til gengæld opstå indeklimaproblemer.

3.4 Biologisk nedbrydning

Hovedparten af undersøgelserne over MTBE's biologiske nedbrydelighed er laboratorieforsøg. Derudover foreligger der to større feltundersøgelser. Sidstnævnte omtales i kapitel 4, der handler om naturlig nedbrydning under feltforhold.

Laboratorieforsøgene er udført med bakterier og svampe. Der er både konstateret manglende nedbrydning, delvis nedbrydning og total omsætning. Man skal være opmærksom på, at hovedparten af laboratorieforsøgene er udført med relativt høje MTBE-koncentrationer, dvs. 10-200 mg/l, ved tilstedeværelse af ilt (aerobe forhold) og med overskud af næringssalte.

Bionedbrydning med ilt

Forsøg udført omkring 1990 under aerobe forhold viste ingen nedbrydning af MTBE, hvorimod BTEX forbindelserne blev nedbrudt, Jensen og Arvin (1990). En medvirkende årsag hertil kan være, at der var tale om korttidsforsøg dvs. forsøg, der varede en måned.

Bevis for aerob bionedbrydning

Salanitro (1994) var den første, der entydigt konstaterede nedbrydning af MTBE under aerobe forhold. Der blev anvendt en blandingskultur af bakterier, herunder nitrificerende bakterier, fra et olieraffineri. Startkoncentrationen af MTBE var 120-200 mg/l. Nedbrydningen var meget langsom og biomasseproduktionen var meget lav. Blandingskulturen viste sig i stand til også at kunne nedbryde en række andre ethere, bl.a. ethyl-tert.-butylether (ETBE), tert.-amylether (TAME), ethylether m.v.. Under nedbrydningen dannedes tert.-butylalkohol (TBA) som mellemprodukt. Dette nedbrydningsprodukt er også påvist i senere studier af MTBE-nedbrydning.

Delvis nedbrydning af MTBE under aerobe forhold blev konstateret af Mo et al. (1997) under anvendelse af renkulturer af *Methylobacterium*, *Rhodococcus* og *Arthrobacter*. Initialkoncentrationen var 60 mg/l.

Det er væsentligt, at de af Salanitro (1994) og Mo et al. (1997) anvendte blandingskulturer brugte MTBE som eneste kulstofkilde (catabolisk nedbrydning). I flere andre undersøgelser er der tilsyneladende tale om cometabolisk nedbrydning, dvs. at nedbrydningen af MTBE forudsætter tilstedeværelse af én eller flere kulstoffkilder, der fungerer som kulstof- og energikilde for organismene.

Aerob bionedbrydning ved cometabolisme

Cometabolisk aerob nedbrydning er også konstateret af Steffan et al. (1997) med en kultur af *Pseudomonas putida* med propan som vækstsusstrat. Initialkoncentrationen af MTBE var 20 mg/l. Under nedbrydningen dannedes tert.-butylalkohol, som dernæst blev omdannet videre via bl.a. methyl-2-hydroxy-1-propanol. MTBE blev nedbrudt på 2 timer, mens det primære nedbrydningsprodukt forsvandt efter 10 timer. Under feltforhold, hvor der altid forekommer blandingskulturer, vil omsætningen af mellemprodukterne formentlig forløbe hurtigere, da der sandsynligvis vil forekomme bakterier eller svampe, der vil kunne omsætte metabolitterne.

Det er også påvist, at en svamp, *Graphium sp.*, kan nedbryde MTBE (Hardison et al., 1997) under aerobe forhold. Her blev anvendt n-butan som kulstoffkilde. De anvendte MTBE-koncentrationer var på 0,09-0,9 mg/l. Under nedbrydningen, der skete inden for et døgn, dannedes mellemprodukterne tert.-butylformat og tert.-butylalkohol.

Den aerobe cometaboliske nedbrydning er endvidere bekræftet af Hyman et al. (1998), som anvendte en *Xanthobacter sp.* og *Mycobacterium vaccae*. Primærsubstraterne var de alifatiske kulbrinter: propan, n-butan, n-pentan, n-hexan, isobutan og isopentan (C3-C6 forbindelser). Under nedbrydningen blev der dannet tert.-butyl-format og tert.-butyl-alkhol som mellemprodukter.

Det er bemærkelsesværdigt, at den aerobe cometaboliske nedbrydning af MTBE ifølge ovennævnte undersøgelser stimuleres af alifatiske C3-C6 kulbrinter, som findes i væsentlige mængder i benzinen alifatiske fraktion. Det må forventes, at også højere alkaner kan fungere som primærsubstrater. Derfor har det interesse at undersøge udbredelsen af alkaner fra benzinspild, jvf. afsnit 3.3. Alene fra tabel 3.1 kan man udlede, at nævnte alifatiske kulbrinter er særdeles flygtige fra både benzin og fra vand, som stofferne måtte blive opløst i. Det betyder, at der i jordens umættede zone kan ske et væsentligt tab af alifaterne alene ved fordampning, og dette vil reducere mulighederne for cometabolisk nedbrydning af MTBE i grundvandszonen.

Udviklingen af kulturer, der aerobt nedbryder MTBE, må antages at tage fart de kommende år, MTBE's store udbredelse i grundvandet taget i betragtning. Der er for nyligt rapporteret om to blandingskultur, hvoraf den ene nedbryder både MTBE, benzen og toluen særdeles effektivt (>99%) (Schroeder og Chang, 1998, og Eweis et al., 1998), og den anden MTBE (97%) (Fortin og Deshusses, 1998 a og b). Der er tale om kulturer, der nedbryder stofferne både i luft eller opløst i vand i biologiske filtre (on-site rensning). Hvorvidt kulturerne kan overføres til jordmiljøet må fremtidige forsøg vise. Der henvises til afsnit 5.2 for en videre diskussion af MTBE-nedbrydning i biologiske filtre.

Anaerob bionedbrydning

Der er kun udført enkelte forsøg under anaerobe forhold, og tidlige forsøg har ikke vist nogen nedbrydning, Suflita og Mormile (1993). Yeh og Novak (1994) undersøgte muligheden for anaerob nedbrydning under denitrificerende, sulfatreducerende og methanogene forhold i laboratoriet. Der blev konstateret fjernelse af MTBE under methanogene forhold i en sedimenttype med lavt indhold af organisk stof og ved lavt pH (5,5). I en sedimenttype med højt indhold af organisk stof blev der ikke konstateret nogen nedbrydning.

De første indikationer af, at der kan ske anaerob nedbrydning af MTBE under feltforhold, er observeret i North Carolina ved et utæt tankanlæg for benzin. Geologien i det forurenede område bestod af varierende siltet- og sandet ler, ler og sand. Hvor MTBE var forsvundet, blev påvist nedbrydningsproduktet tert.-butylalkohol (TBA) (Hurt et al., 1999).

3.5 Kemisk nedbrydning

Kemisk nedbrydning

Kemisk nedbrydning af MTBE kan foregå ved bl.a. at benytte

- Ozon (O₃),
- Hydrogenperoxid (H₂O₂).

Ozon og brintperoxid fungerer som kraftige iltningmidler ved afgivelse af et iltatom, der reagerer med vand under dannelse af meget reaktive hydroxylradikaler ($\cdot\text{OH}$). Disse radikaler reagerer uspecifikt med en lang række stoffer, herunder MTBE og benzins kulbrinter, hvorved der indføres iltatomer i de dannede produkter. Disse relativt polære produkter er som regel lettere biologisk nedbrydelige end udgangsstofferne. Ozon og hydrogenperoxid reagerer også med jordmatrixens organiske stoffer samt reducerede uorganiske stoffer. I denne forbindelse bemærkes, at ozon er i stand til at ilte bromid til det toksiske bromat (grænseværdi 10 µg/l i drikkevand).

Den oxiderende virkning af brintperoxid fremmes af tilstedeværelsen af ferroioner (Fe⁺⁺) og lavt pH (Fentons reagens).

Den store reaktivitet af ozon og brintperoxid har som konsekvens, at stofferne forbruges inden for en kort afstand af tilledningspunktet for stofferne i grundvandszonen.

3.6 Forskelle i opførsel mellem MTBE og andre benzinstoffer

Udvaskning af benzinkomponenter

Det fremgår af tabel 3.1, at der er store forskelle i de fysiske egenskaber af MTBE og benzins kulbrinter. MTBE's store vandopløselighed resulterer i en relativt hurtig udvaskning fra benzinfasen. Hvor hurtigt det sker under grundvandsforhold afhænger af de lokale forhold, specielt størrelsen af kontaktfladen mellem benzinfasen og grundvandet og grundvandets hastighed. Når benzinfasen når grundvandet efter et spill, vil den pga. sin lavere vægtfylde end vand (0,72) udbrede sig ovenpå grundvandsspejlet. Kontaktfladen mellem benzin og vand vil forøges kraftigt ved vandspejlsfluktuationer, der f.eks. kan være af størrelsesordenen 1 meter. Herved fordeles benzinen ud over et betydeligt større volumen, hvilket fremmer både opløsningen i grundvandet og - ved lav grundvandsstand - fordampningen til den umættede zone.

For at illustrere opløsningsprocessen i grundvandet under kilden er der foretaget en beregning af koncentrationsforløbet for MTBE og kulbrinter fra et spild ifølge et tidsforløb, der er arbitrært, og som i praksis vil være lokalspecifikt. Der er forudsat følgende initialsammensætning af benzinen, svarende til et relativt højt indhold af aromater (højt oktantal): MTBE (8%), benzen (5%), toluen (15%), ethylbenzen (5%), xylener (22%) og øvrige alkaner og cycloalkaner (45%). Det er endvidere antaget, at opløsningsprocessen er diffusionsbegrænset. Dette betyder, at det er massetransporten i grænselaget mellem benzinfasen og vandfasen, der bestemmer koncentration i grundvandet. Der er altså ikke tale om ligevægt mellem benzinfase og vandfase, hvilket ville medføre langt højere koncentrationer af MTBE og kulbrinter i grundvandet end beregnet her.

Figur 3.2 viser, at MTBE i det aktuelle tilfælde udvaskes fra benzinen over en periode på 100 dage. Koncentrationen stiger hurtigt op til et maksimum på 100 mg/l, hvorefter koncentrationen falder mod nul. Ifølge figur 3.3 stiger koncentrationerne af BTEX ligeledes hurtigt op til en maksimumkoncentration, og herefter sker der et langsomt fald, hurtigst for det relativt letopløselige stof benzen. Udvaskningen af BTEX'erne fra benzinen sker over en betydelig længere tidshorison end for MTBE. Udvaskningen af de alifatiske og cycloalifatiske kulbrinter til grundvandet sker uhyre langsomt, da deres opløselighed er relativt ringe. Blandt de alifatiske forbindelser har de lavmolekylære forbindelser, butanerne op til heptanerne, størst opløselighed, og de vil udvaskes først. Dette har praktisk betydning, idet disse alkaner er mulige co-substrater for biologisk nedbrydning af MTBE, se afsnit 3.2.

Den tidsmæssige udvikling i ovennævnte koncentrationsforløb har stor interesse i monitoringsammenhæng. I denne forbindelse er det interessant at se på udviklingen i forholdet mellem MTBE og kulbrinterne. I figur 3.4 ses det dynamiske forløb i forholdet mellem MTBE og benzen. Det ses, at forholdet hurtigt stiger til 44 og herefter falder mod nul. Analoge forløb findes for de øvrige kulbrinter. Figuren illustrerer tydeligt, at man i grundvandet tæt ved benzinspildets kilde vil kunne forvente både høje og meget lave forhold mellem MTBE og BTEX. Dette svarer til målinger i praksis (bilag 5).

Den relativt hurtige udvaskning af MTBE har som konsekvens, at man ved "gamle" spild med MTBE-holdig benzin evt. slet ikke kan påvise MTBE tæt ved kilden. Omvendt betyder det, at en del af den oprindelige MTBE-forurening med stor sandsynlighed vil befinde sig nedstrøms for spildet.

En anden konsekvens er, at man ved "nye" spild vil kunne opnå en hurtig oprensning af benzinen indhold af MTBE såfremt der etableres en forceret udvaskning af benzinfasen.

Transport og omsætning i grundvandet

Efter udvaskning af benzinstofferne til grundvandet vil der ske en opdeling (chromatografering) af stofferne bestemt af deres sorption til sedimentet og deres biologiske nedbrydelighed. Stoffernes indbyrdes rækkefølge i vandrings hastighed i forhold til grundvandet følger stoffernes K_{ow} -værdi.

MTBE og benzen bevæger sig stort set lige hurtigt med grundvandets hastighed. Det indbyrdes forhold mellem disse to stoffer under transporten i grundvandet vil først og fremmest afhænge af, om benzen nedbrydes biologisk eller ej. Af afsnit 3.2 fremgår, at benzen hurtigt nedbrydes ved tilstedeværelse af ilt. Under anaerobe forhold vil der kunne ske en langsom nedbrydning af benzen. Med andre ord, forholdet mellem MTBE og benzin må forventes at stige med afstanden fra benzinspildet.

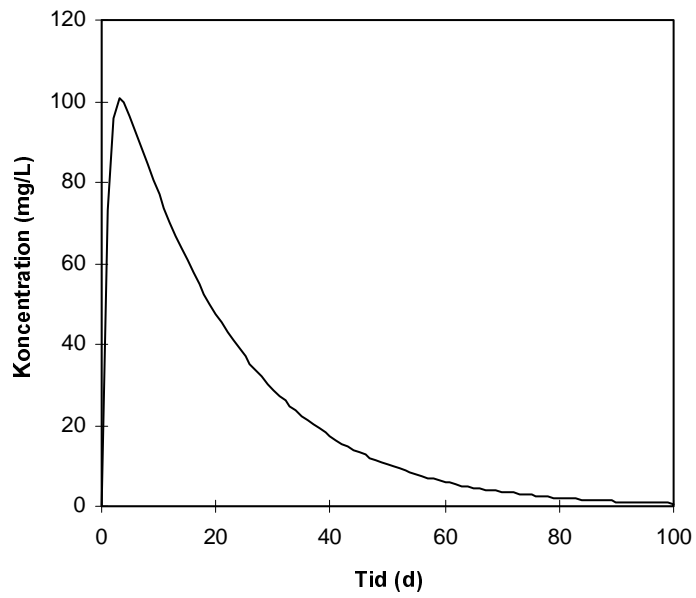


Fig 3.2. Den tidsmæssige udvikling i koncentrationen af MTBE.

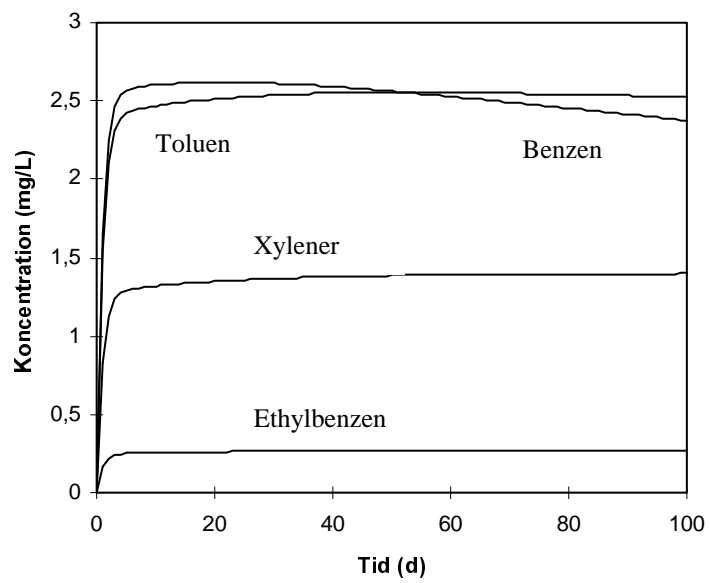


Fig 3.3. Den tidsmæssige udvikling i koncentrationerne af benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (BTEX).

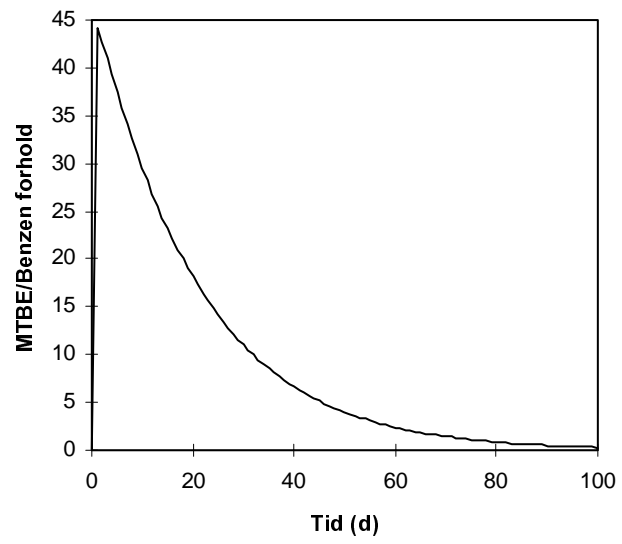


Fig. 3.4. Den tidsmæssige udvikling i MTBE/benzen forholdet under udvaskningen af benzinfasen.

4 Afværgeteknikker

4.1 Indledning

Dette kapitel beskriver afværgeteknikker til oprensning af jord og grundvand forurenet med MTBE. Detaljer omkring oprydningerne og afprøvninger, der er gennemgået i dette kapitel, er beskrevet i bilag 2. De medtagne afværgeteknikker er valgt primært ud fra, om de har været anvendt ved forureninger til oprensning af MTBE eller om metoderne anses for teknisk relevante til afværge af MTBE-forurening. Desuden er de afværgeteknikker medtaget, som er eller vil blive afprøvet af firmaer eller universiteter i laboratorie- eller pilotforsøg.

De afværgeteknikker, der er udvalgt ud fra de opstillede kriterier, er:

- naturlig nedbrydning eller intern rensning,
- stimuleret biologisk/kemisk in situ nedbrydning,
- traditionel afværgepumpning og med in-well stripping,
- air sparging
- vakuumventilering,
- cirkulationsboringer,
- aktiv kul filtrering,
- biologiske filtre.

Afværgeteknikker, der ikke er medtaget

Der er ingen tvivl om, at de termiske teknikker virker over for MTBE. Der er imidlertid ikke fundet konkrete oprensninger med MTBE. Der er heller ikke fundet oplysninger om temperaturafhængige parametre som opløselighed og damptryk. Derfor er de termiske teknikker ikke medtaget. Der henvises i øvrigt til Miljøstyrelsen (1998c), hvori de forskellige termiske afværgeteknikker er gennemgået.

Phytoremediering er heller ikke inkluderet, idet MTBE ofte er et grundvandsforureningsproblem, og phytoremediering er mest effektiv i den umættede zone. Der foregår forskning med phytoremediering af MTBE forureninger (se bilag 6).

Monitering

Moniteringen af de enkelte afværgeteknikker for MTBE er kun medtaget i det omfang, at det er nødvendigt at inkludere andre parametre, end der normalt anvendes ved benzinformureninger.

Økonomi og case studies

Økonomien for de enkelte afværgeteknikker er kun medtaget i det omfang, at der findes oplysninger om det. Case studies er inkluderet, hvis der er oprydninger, laboratorie- eller feltforsøg med MTBE forureninger.

4.2 Naturlig nedbrydning – Intern rensning

4.2.1 Indledning

Definition

Miljøstyrelsen (1998e) har defineret naturlig nedbrydning/intern rensning ud fra, at der sker en massereduktion uden tilsætning af hjælpestoffer. Denne definition medfører, at der reelt skal ske en nedbrydning af stofferne i modsætning til f.eks. i USA, hvor fortynding i princippet er gyldig ved intern rensning.

4.2.2 Metodebeskrivelse

Intern rensning kan karakteriseres som kontrolleret naturlig nedbrydning. Metoden er nærmere beskrevet af Miljøstyrelsen (1998d og e) og Bjerg og Arvin (1998). Ifølge sidstnævnte består kontrollen i følgende delelementer:

- 1 Dokumentation for at der foregår en massejernelse i felten
- 2 Tilvejebringelse og sammenstilling af forureningsdata og geokemiske data til sandsynliggørelse af stofnedbrydning
- 3 Evt. etablering af bevis for nedbrydning af forureningsstoffer gennem laboratorieforsøg
- 4 Bestemmelse af faneudvikling og tidshorison for oprensning
- 5 Risikovurdering
- 6 Udarbejdelse af plan for langtidsmonitoring og handlingsplan

4.2.3 Case studies

Oprensning af MTBE gennem naturlig nedbrydning befinder sig på et indledende niveau i og med, at det endnu er ukendt, hvor hyppigt man vil kunne påvise omsætning af MTBE under feltforhold. Der foreligger p.t. 3 veldokumenterede feltundersøgelser, hvoraf de 2 sandsynliggør, at nedbrydning af MTBE kan finde sted i grundvandet. I den ene blev der konstateret en nedbrydning på 97% (Schirmer og Barker, 1998), mens der i det andet studie blev observeret en nedbrydning på ca. 50% (Borden et al., 1997). I en tredje undersøgelse kunne der ikke konstateres nogen bionedbrydning i felten, hvorimod tilhørende laboratorieundersøgelser viste en meget langsom, men signifikant bionedbrydning (Landmeyer et al, 1998). I alle tre tilfælde var der aerobe forhold i den opstrøms uforurenede akvifer.

En endnu ikke publiceret feltundersøgelse har vist, at MTBE under de undersøgte forhold kan nedbrydes anaerobt (Hurt et al., 1999).

En omfattende undersøgelse i Texas om udbredelsen af forureningsfaner af benzen og MTBE fra benzinspild har vist en overraskende ringe udbredelse af både benzen og MTBE, men det vides ikke p.t., om den ringe udbredelse skyldes nedbrydning (Mace og Choi, 1998).

4.2.4 Metodens begrænsninger/fordele

Der er endnu meget ringe dokumentation for afværgeteknikkens duelighed, herunder betydningen af redoxforhold for den biologiske nedbrydning.

4.2.5 Monitorering

Monitoreringen skal omfatte analyse af vandprøver for MTBE, BTEX'er og redoxsensitive parametre (ilt, nitrat, ammonium, jern, mangan, sulfat, hydrogensulfid og methan).

4.2.6 Økonomi

Omkostningerne omfatter:

- boringer til udtagning af sediment- og vandprøver
- analyser af vandprøver for MTBE, BTEX'er og redoxsensitive parametre (f.eks. ilt, nitrat, ammonium, jern, mangan, sulfat, hydrogensulfid, methan)
- geokemisk analyse af sedimentprøver
- udførelse af laboratorieforsøg til dokumentation af nedbrydning
- sammenstilling af eksisterende forureningsdata
- modelberegning af retrospektiv og fremtidig forureningsudbredelse
- risikovurdering
- opstilling af monitorings- og handlingsplan
- omkostninger til fremtidige analyser, databehandling og rapportering

Det fremgår af ovenstående, at afværgeteknik baseret på naturlig nedbrydning er karakteriseret ved relativt små omkostninger til maskinelt udstyr, men til gengæld medfører betydelige omkostninger til analyser, konsekvensvurderinger, etc.

4.3 Stimuleret kemisk/biologisk in situ nedbrydning

4.3.1 Indledning

Stimuleret kemisk og biologisk nedbrydning består i at fremme nedbrydningen af MTBE ved at skabe optimale forhold for de aktuelle processer. Følgende forhold beskrives:

- Tilsætning af iltningmiddel til biologisk og kemisk nedbrydning af MTBE.
- Tilsætning af primærsubstrat som f.eks. butan for at stimulere bakterier, der kan nedbryde MTBE cometabolisk.

4.3.2 Metodebeskrivelse

Tilsætning af iltningmidler

Tilsætning af iltningmidler er beskrevet i USEPA (1998a), Regensis (1998) og K-V Associates (1998). De relevante iltningmidler ved in situ nedbrydning af MTBE er ozon, hydrogenperoxid og magnesiumperoxid. Iltningmidlerne kan tilsættes i boringer eller i permeable vægge. Iltningmidlerne kan tilsættes som rene stoffer, der langsomt opløses i det grundvand, der strømmer forbi. De kan også opløses i vand og tilsættes vha. pumper. Ozon skal tilsættes kontinuert enten opløst i vand eller som luft (ozon er en luftart).

Kemisk/biologisk nedbrydning

Når der in situ tilsættes iltningmidler som ozon, hydrogenperoxid eller magnesiumperoxid, er det svært at vurdere, om den stimulerede proces er kemisk eller biologisk, når det drejer sig om relativt let bionedbrydelige stoffer. Det skyldes, at ovenstående iltningmidlerne relativt hurtigt bliver til ilt, og at iltten i sig selv kan stimulere bionedbrydning af stofferne.

Kommercielle produkter

Kommercielt er der fundet følgende produkter:

- ORC[®] (magnesiumperoxid) er udviklet og testet af Regensis. Baltec har rettighederne til produktet i Danmark.
- C-Sparge[™] system (ozon i små bobler).

- hydrogenperoxid med forskellige katalysatorer bl.a. ISOTEC™, der er baseret på Fenton's Agent (hydrogenperoxid m. jernkatalysator) og et stof, der forsinket dannelsen af de reaktive hydroxyler.

Tilsætning af primær substrater

Tilsætning af primær substrater til opformering af bakterier, der kan nedbryde MTBE, er ikke afprøvet under feltforhold. Laboratorieforsøg har vist, at det især er C3-C6 alifatiske kulbrinter (propan, butan, pentan og hexan), der har vist sig anvendelige til stimulation af cometabolisk MTBE-nedbrydning. Der henvises til afsnit 3.4 for en nærmere beskrivelse af den foreliggende viden.

ORC®

ORC® indeholder bl.a. magnesiumperoxid (MgO₂), der langsomt afgiver ilt ved kontakt med vand. Afgivelsen af ilt varer i mellem 6 og 12 måneder afhængigt af forholdene på den enkelte lokalitet og den tilsatte mængde. ORC® kan installeres i borer, hvor det nemt kan udskiftes og erstattes, når det mister evnen til at afgive ilt. ORC® kan også blandes med jord, der benyttes til opfyldning ved udgravninger, eller tilsættes ved Geo-probe teknik.

Effekten af ORC® på MTBE kendes ikke i detaljer. På 3 lokaliteter er det blevet observeret, at MTBE nedbrydes hurtigere ved anvendelse af ORC (halveringstid mellem 5 og 61 dage) sammenlignet med de sædvanlige aerobe nedbrydningshastigheder (halveringstid mellem 30 og 182 dage). Det skyldes muligvis de høje iltkoncentrationer, der er nedstrøms tilsætningen af ORC®, men forløbet er endnu ikke eftervist i laboratorieforsøg.

pH af ORC® i en mættet opløsning er 9-10, så ORC® resulterer i forhøjet pH. Det høje pH betyder, at væksten af bakterier lige omkring borer er hæmmet, hvilket medfører, at tilstopning af borer som følge af vækst af bakterier ikke er et problem. Iltningen vil påvirke andre reducerede stoffer f.eks. jern og mangan. Derfor vil der, hvis grundvandet indeholder jern, ske udfældninger af jern, som giver problemer med tilstopning af borer.

C-Sparge™

C-Sparge™ er et air sparging system, hvor der i stedet for ren luft tilsættes en blanding af ozon og luft. Ideen er, at de flygtige stoffer fordeler sig til de luftbobler, der tilsættes. Inden i boblerne foregår den kemiske nedbrydning af stofferne (K-V Associates, 1998).

Et demonstrationsprojekt med PCE viste en 20% forøgelse i fjernelsen ved at tilsætte en blanding af ozon og luft (91%) i forhold til kun luft (71%) (bilag 2). Dette viser, at systemet i forhold til PCE ikke er så effektivt. Det er umuligt at vurdere om teknikken kan formindske oprensningstiden for MTBE-forureninger.

4.3.3 Case studies

Udbredelse

Hydrogenperoxid og ozon er blevet anvendt ved mindst 20 oprydninger i USA, hvoraf 1 omhandlede MTBE (USEPA, 1998a). ORC® er ifølge firmaets egne oplysninger blevet anvendt ved omkring 3200 oprydninger i hele verden bl.a. også i Danmark. Mindst 6 af dem omhandler MTBE, hvoraf der er fundet information om de 5.

Tabel 4.1. Oversigt over oprensninger, hvor iltningmidler er blevet brugt til MTBE forurenet grundvand (Regenesis, 1998; USEPA, 1998a).

Grund	Hydrogeologi	Forurening	Tilsætning	Oprensning
Service-station i Wiscon-sin	Ler og silt, grundvands-hastighed 0,03-0,07 m/dag	50 m x 70 m fane. I to boringer: 250 og 6000 µg MTBE/l, 5000 og 50000 µg BTEX/l.	Jord m. ORC [®] til opfyldning af huller, ORC [®] -slurry m. Push points. I alt 900 kg	300-400 dage: MTBE 50 og 500 µg/l, BTEX 100 og 16000 µg/l. I det mest forurenede område steg koncentrationen igen fra 300 dage til 450 dage fordi ORC [®] var opbrugt. Hvad der videre skete på grunden fremgår ikke af materialet.
Industri-grund i New Jersey	Grus, grundvands-hastighed 0,01 m/dag	Fane 100 m bred. I to boringer: 450 og 1900 µg MTBE/l, 800 og 1500 µg BTEX/l	ORC [®] i 10 boringer på 2 rækker. ORC [®] udskiftet efter 3 md.	60 dage: MTBE 0 og 1400 µg/l, BTEX 100 og 1200 µg/l. Hvad der videre skete på grunden fremgår ikke af materialet.
Service-station i Wiscon-sin	Sand, grundvands-hastighed 0,07 m/dag	50 m x 70 m fane. I to boringer: 70 og 800 µg MTBE/l 1400 og 14000 µg BTEX/l.	Jord m. ORC [®] til opfyldning af huller, ORC [®] -slurry m. Geoprobe-teknik. I alt 800 kg	280 dage: MTBE 0 µg/l i boringerne, BTEX 100 og 0 µg/l. Det fremgår ikke af materialet, om dette var nok til at få accepteret grunden som ren.
Service-station i Pennsylvanien	Siltet sand, grundvands-hastighed 0,2-0,3 m/dag	Maksimumkonc. 15000 µg MTBE/l 54000 µg BTEX/l	ORC [®] -slurry ved Geoprobe-teknik	135 dage: maksimumkonc. MTBE 12000 µg/l, BTEX 20000 µg/l. Hvad der videre skete på grunden fremgår ikke af materialet.
Service-station i Florida	Sand, grundvands-hastighed 0,2-2 m/dag	Restforurening efter at andre afværgeteknikker havde fjernet det meste af forureningen	Tre boringer m. ORC [®] slurry m. I alt 10 kg ORC [®]	I boring med MTBE: efter 25 dage: 15 µg MTBE/l, 40 µg benzen/l, 850 µg naphthalen/l, 200 µg BTEX/l. Efter 97 dage: 0 µg MTBE/l, 20 µg benzen/l, 300 µg naphthalen/l, 10 µg BTEX/l. Oprensningen fortsatte efter 97 dage.
Varehus, Union County		35 m x 25 m fane. BTEX > 25000 µg/l MTBE > 6000 µg/l.	ISOTEC [™] (jernkatalysator og hydrogen-peroxid i 3 cyklus'er hver over flere dage i 6 boringer	Der kunne hverken måles MTBE eller BTEX efter behandlingen.

De 5 oprensninger med ORC[®] af MTBE forureninger omtalt i tabel 4.1 viser, at det er lykkedes at få nedbrudt noget af den tilstedeværende MTBE og de øvrige oliekomponenter. Det er imidlertid svært at vurdere, hvor stor en effekt anvendelsen af ORC[®] havde i forhold til bare at tilsætte ilt. Der er ingen af sagerne, hvor oprensningen er færdig. Den eneste grund, der er næsten færdigoprenset, er en af servicestationerne i Wisconsin, hvor der i de to monitoringsboringer efter 280 dage ikke kunne måles MTBE. Det er imidlertid ikke muligt at vurdere kvaliteten af oprensningen ud fra kun 2 boringer.

4.3.4 Metodens fordele/begrænsninger

Fordelen ved kemisk iltning er, at processen er relativ hurtig i forhold til f.eks. biologisk nedbrydning.

Et problem ved kemisk iltning er, at en stor del af de øvrige reducerede stoffer herunder reduceret jern og mangan både i sediment og grundvand også bliver iltet. Dette resulterer i et stort forbrug af iltningmiddel og medfører omdannelse af bromid til bromat, der er kræftfremkaldende. Der er fastsat en grænseværdi af EU for bromat i grundvand på 10 µg/l (Europæiske Fællesskabers Tidende, 1998).

Kemisk set vurderes ORC® at være et fordelagtigt produkt, fordi det langsomt afgiver ilt til grundvandet, når grundvandet strømmer forbi.

ORC® er nemmere at kontrollere end eksempelvis air sparging, hvor det er vanskeligt at forudse, hvor luftboblerne strømmer, og derved er det svært at vide, hvilken områder, der påvirkes. ORC® er en passiv teknologi, der ikke bruger strøm eller kræver luft. Der produceres heller ikke hverken forurenede luft eller vand, der skal renses.

Begrænsningen i anvendelsen af ORC® er hydraulisk, idet det er relativt lidt grundvand, der passerer en boring. Spredningen af ilt nedstrøms afhænger af dispersionen (den transversale, horisontale dispersion, dvs. den dispersion, der spreder stoffet på tværs af strømningsretningen i det vandrette plan), som normalt er forholdsvis lille. Derfor kræves der mange boringer.

4.3.5 Oprensningseffektivitet

Teoretisk kan kemisk iltning bringe koncentrationen af MTBE ned på hvilket som helst niveau. Reaktionskinetisk er der dog et koncentrationsniveau, hvorunder iltningen bliver gradvis langsommere.

Den biologiske del af iltningstilførsel er kun effektiv overfor aerobt bionedbrydelige stoffer, fordi tilsætningen kun sikrer, at der er ilt tilstede. Derfor er effektiviteten, målt som slutniveauet, den samme som ved biologisk nedbrydning. Langt de fleste af stofferne i benzin er bionedbrydelige under aerobe forhold. Der kan være problemer med toksiske stoffer, der hæmmer nedbrydningen, eller interaktioner mellem stoffer, der mindsker nedbrydningshastigheden (Dyreborg, 1996).

4.3.6 Monitoring

Ved kemisk iltning skal der udover at måle på forureningskomponenterne måles for andre stoffer, som kan blive dannet under den kemiske iltning. Eksempelvis bør der måles for bromid og bromat, hvis der anvendes ozon som iltningmiddel, idet bromid findes naturligt i grundvandet. Der findes ingen målinger af bromidkoncentrationer i dansk grundvand.

Tabel 4.2. Oversigt over parametre, der skal eller muligvis skal måles ved anvendelse af kemisk iltning som in situ afværgeteknik overfor MTBE i grundvand.

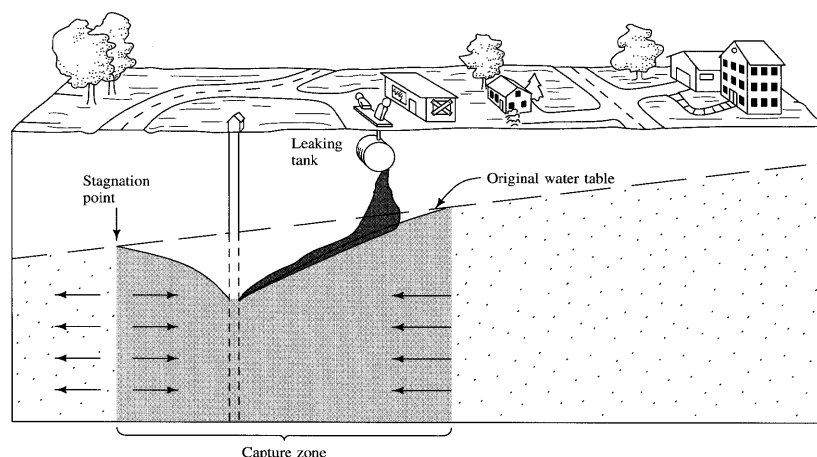
Iltningmiddel	Parametre, der skal måles	Parametre, der evt. skal måles
Ozon	MTBE Bromid Bromat Nedbrydningsprodukter af MTBE (tertiær-butylalkohol og terciær-butylformat) Andre forureningsstoffer samt farlige nedbrydningsprodukter	Uorganiske stoffer, der er i jorden og grundvandet, som kan iltes.
Hydrogenperoxid	MTBE Nedbrydningsprodukter af MTBE (tertiær-butylalkohol og terciær-butylformat) Andre forureningsstoffer samt farlige nedbrydningsprodukter	Uorganiske stoffer, der er i jorden og grundvandet, som kan iltes.

4.4 Afværgepumpning

4.4.1 Metodebeskrivelse

Teknik

Afværgepumpning er beskrevet i detaljer i f.eks. National Research Council (1994) og Miljøstyrelsen (1995). Ved en afværgepumpning pumpes forurenede vand op fra én eller flere borer filteret i grundvandszonen. Det oppumpede grundvand skal afhængigt af koncentrationen og typen af forureningen renses eller udledes direkte til f.eks. kloak eller recipient. Princippet i afværgepumpningen er vist i figur 4.1.



Figur 4.1. Princip i afværgepumpning (Fetter, 1992).

Formål

Formålet med en afværgepumpning kan være at fjerne hele forureningen i grundvandet eller at kontrollere/forhindre den videre spredning af forureningen.

On site rensning af det oppumpede vand

Aktiv kulfiltrering og air stripping benyttes ofte til at rense det oppumpede grundvand. Forskellige typer af biologiske filtre benyttes også i begrænset omfang på forsøgsbasis. On site rensningsteknikkerne for MTBE i vand er nærmere beskrevet i kapitel 5.

In well stripping

Multi-Stage In-Well Aerator er en strippingseenhed, hvor strippingen foregår i selve afværgeboringen i specielt designede enheder (Davis Environmental, 1998). Målet med systemet er, at det vand, der kommer op, er så rent, at det ikke kræver yderligere rensning. Den luft, der kommer op, skal renses. Multi-Stage systemet består af en nedre beluftningsseenhed, der er næsten magen til luftindblæsningen i cirkulationsboringer (se kap. 4.5).

Case studies

Teknikken er ikke afprøvet på MTBE forurenede grundvand, men på en chloroformforurening. Pilotforsøg med 140 µg/l chloroform i grundvandet viste bl.a., at med en 8" boring blev der med et vandflow på 40 l/min rensede ned til 1-2 µg/l (98-99%) og med et vandflow på 200 l/min ned til 23 µg/l (84%). Enheden er ikke så effektiv overfor MTBE p.g.a. stoffets lavere Henry's konstant end chloroforms, men tilgængelig vil BTEX'er, der har en højere Henry's konstant end chloroform, blive fjernet nemmere end chloroform. Så afhængig af sammensætningen af forureningen og kriterier for udledning af det rensede vand kan metoden være et alternativ til on site rensning.

4.4.2 Metodens begrænsninger/fordele

Som afværgeteknik virker afværgepumpning bedst overfor stoffer, der ikke sorberer kraftigt til jorden, idet oprensningstiden ellers forøges meget. Teoretisk forøges oprensningstiden med R (retardationsfaktor) gange for sorberende stoffer. Da MTBE ikke sorberer signifikant til jorden, kræver afværgepumpning af MTBE forurenede grundvand ikke oppumpning af store vandvolumener i forhold til f.eks. ved afværgepumpning af phenantren forurenede grundvand.

I geologiske formationer med meget lavpermeable lag, hvor strømmingen er meget lille, er oprensningen begrænset af diffusion ud fra disse lag. Dette forøger oprensningstiden væsentligt, også for MTBE.

Ulempen ved afværgepumpning er, at metoden for det meste kræver en on-site rensning af det oppumpede vand og evt. betaling af vandafledningsafgift.

4.4.3 Oprensningseffektivitet

Generelt virker en afværgepumpning kun effektivt i højpermeable geologiske formationer. I lagdelte formationer er det mindst permeable lag bestemmende for den endelige oprensningstid.

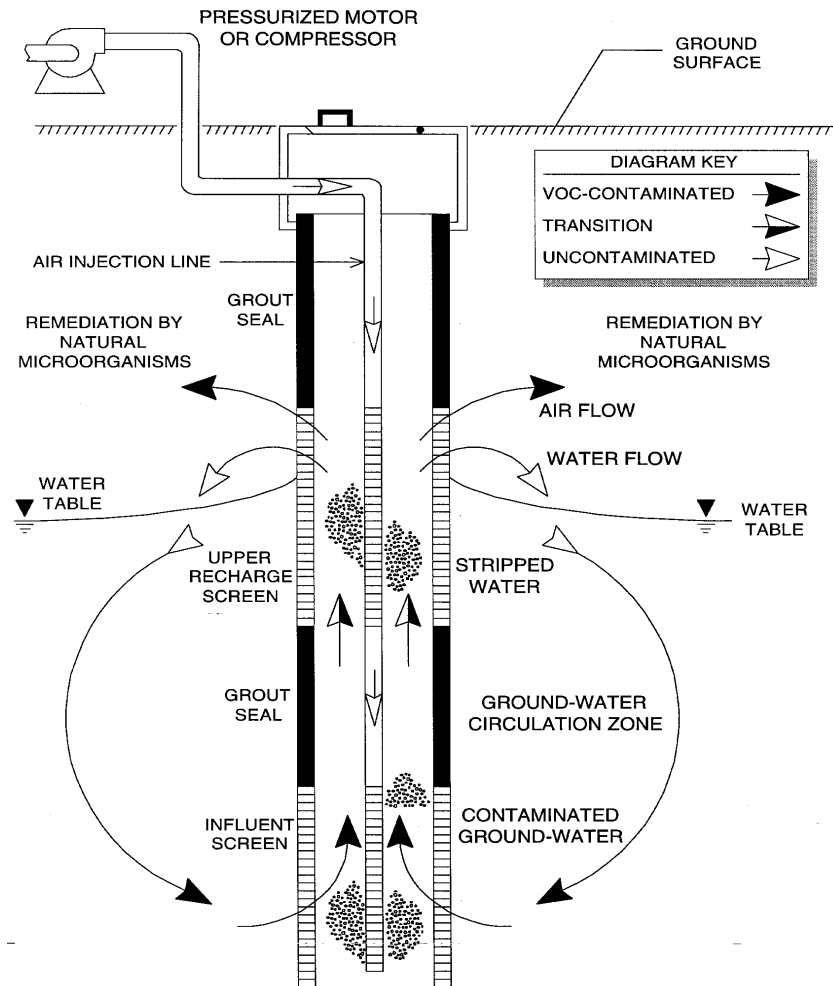
Hvis formålet med afværgepumpning er fuldstændig oprydning i løbet af en overskuelig tidshorisont, skal forureningen ikke bestå af f.eks. olieprodukter som fri fase, idet de opløses langsomt og derved bidrager med forurening over en lang tidshorisont (20-100 år). Den frie fase kan pumpes eller graves op, eller skjermes af med barrierer.

4.5 Cirkulationsboringer

4.5.1 Metodebeskrivelse

Teknik

Metoderne er beskrevet i detaljer i Miller og Roote (1997) og USEPA (1998b). Metoderne medfører, at der etableres et vertikalt flow i formationen omkring en boring med to filtersætninger, jvf. figur 4.2. Vandet løftes fra det nederste filter, hvor vandet strømmer ind, ved hjælp af luftbobler op til det øverste filter, hvor det behandlede vand strømmer ud i formationen igen. Den injicerede luft benyttes udover til at løfte vandet også til at strippe flygtige stoffer og til at ilte vandet. Derved opnås ligesom ved air sparging en kombination af stripping og iltning, der vil kunne forøge bionedbrydningen, hvis den er begrænset af ilt.



Figur 4.2. Princip i en cirkulationsboring (DDC systemet).

Kommercielle systemer

Der er forskellige kommercielle udgaver af teknikken bl.a.:

- No VOC™ systemet er udviklet af Stanford University og sælges af EG&G Environmental i USA og af Elsam i Danmark,
- UVB systemet er udviklet i Tyskland og sælges af IEG Technologies Corporation i USA,
- DDC (Density Driven Circulation) systemet er udviklet og sælges af Wasatech Environmental i USA og af Krüger i Danmark.

I bilag 2 er princippet i de enkelte metoder vist.

4.5.2 Case studies

Udbredelse

Metoderne har været anvendt ved demonstrationsoprensninger i USA og Tyskland, dog ikke ved MTBE forureninger.

4.5.3 Metodens begrænsninger/fordele

Det største problem med cirkulationsboringer er, at der kan ske en u hensigtsmæssig horisontal spredning af forureningen, hvis boringen ikke opfanger det cirkulerende grundvand fuldstændigt.

Hvis jorden og grundvandet er reduceret, vil der ske en iltning af de reducerede stoffer. Dette iltbehov kan forøge den tid, det tager at opnå en rensning.

Iltningen af jern og mangan kan også give problemer med tilstopning af boringen, og iltningen kan forårsage forhøjede sulfat- og nikkellkoncentrationer, hvis sedimentet indeholder f.eks. pyrit.

Når vandet strømmer rundt, kan den oprindelige forurening blive spredt over et større vertikalt område.

Den største fordel ved metoden er, at vand tvinges igennem kontinuerede vandrette lav permeable lag, hvorved disse også bliver rensede.

Teknikken skaber intet forurenede vand, der skal renses eller udledes til en recipient, men den luft, der kommer op til jordoverfladen skal som oftest renses, hvilken kan være et problem, når det drejer sig om MTBE (se kapitel 5).

Teknikken er desuden ikke afgrænset til bestemte dybder eller magasin typer. En oprensning i USA gik ned til 90 m under grundvandspejlet.

Under ideelle betingelser kan der opnås en virkningsradius på 50 m. Virkningsradius afhænger af jordlagenes hydrauliske ledningsevne, filterinterval og filterstrækning.

Idet filterintervallet til en vis grad bestemmer virkningsradiusen, kræves der forholdsvis mange boringer ved oprensning i et magasin med lille vertikal udstrækning i forhold til et magasin med en stor vertikal udbredelse. Derfor er økonomien alt andet lige bedre, hvis den vertikale udbredelse har en vis størrelse.

4.5.4 Oprensningseffektivitet

Antallet af cyklus'er er bestemmende for rensningseffektiviteten. Derfor kan oprensningen altid nå det fastsatte mål for oprensningen. Den sidste del af forureningen er, som ved de fleste andre teknikker, relativt dyr at rense.

Ved en cyklus kan der for aromatiske kulbrinter opnås en fjernelse på 70-99% (Krüger, 1998).

For DCC er der beregnet følgende fjernelser af MTBE for en cyklus ved luft/vandforhold på 20:1 31%, 40:1 48%, 60:1 58%, 80:1 65%, 100:1 70% (Krüger, 1998).

4.5.5 Monitering

I reducerede miljøer bør der måles på de uorganiske stoffer, der også vil blive iltet. Det er primært nitrat, nitrit, ammonium, jern(II), mangan(II), sulfat og sulfid. Desuden bør nikkel inkluderes, hvis sedimentet indeholder pyrit.

Hvis der tilsættes eksempelvis propan eller andre stoffer for at forøge nedbrydningen af MTBE, bør der måles for disse.

4.6 Air sparging/biosparging

4.6.1 Metodebeskrivelse

Teknik

Air sparging er beskrevet i detaljer i Johnson et al. (1993). Air sparging er en in-situ teknik, hvor der injiceres luft under grundvandsspejlet, jvf. figur 4.3. De flygtige stoffer fordeler sig mellem vand- og luftfasen, hvorved stofferne fjernes fra vandfasen. Luften transporteres opad som luftbobler eller –kanaler igennem den mættede zone og op til den umættede zone. Derfor vil det ofte være nødvendigt at vakuumentilere i den umættede zone for at kontrollere spredningen af forureningen. I kapitel 4.7 er ventileringsteknikken beskrevet.

Da den injicerede luft indeholder ilt, vil lufttilførslen medføre et forøget indhold af ilt i grundvandet. Dette kan forøge den aerobe biologiske nedbrydning af forureningen.

Stimuleret nedbrydning

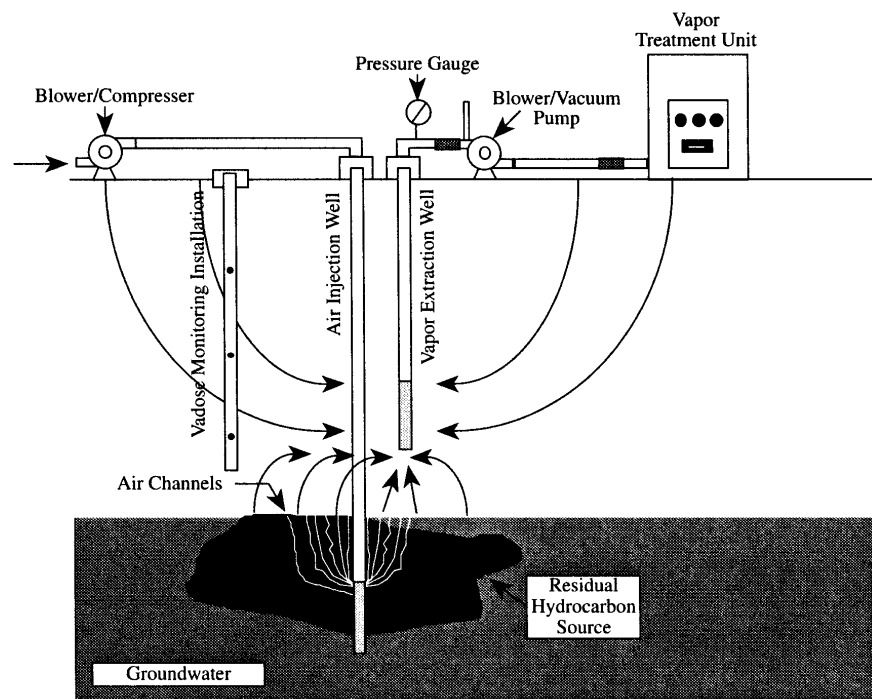
Der kan tilsættes hjælpestoffer (f.eks. propan) til den injicerede luft for at forbedre effektiviteten af oprensningen ved at opformere specielle typer af bakterier. Propanoxiderende bakterier kan, som beskrevet i afsnit 3.4, nedbryde MTBE cometabolisk.

Stripning/nedbrydning

Den injicerede luftmængde afhænger af, om formålet med air sparging er at tilføre ilt til grundvandet eller at strippe stofferne. I det første tilfælde vil luftmængden være relativt lille, hvorimod der injiceres en stor luftmængde, hvis formålet er at strippe forureningen.

Driftsmetoder

Air sparging anlæg kan drives alternerende, hvorved der kun injiceres luft i kortere tidsintervaller. Ideen bag alternerende drift er, at de kanaler, der eventuelt dannes, kun er der en tid. Næste gang der injiceres luft, vil der ideelt set dannes nye kanaler andre steder, end hvor de var tidligere. Der er dog ingen resultater, der entydigt viser, at alternerende drift er bedre end kontinuert drift.



Figur 4.3. Princip i air-sparging (Andersen, 1994).

Udbredelse

Ved oprensning af oliestoffer og klorerede opløsningsmidler har air sparging været anvendt til mange fuldskala oprensninger. 57 af disse sager er samlet i en database (Bruell et al., 1997). Der er ikke fundet information om fuld skala oprensninger af

MTBE forurenede grundvand med air sparging, men metoden er, som beskrevet i næste afsnit, blevet testet i to laboratorieforsøg.

4.6.2 Case studies

Laboratorieforsøg

Laboratorieforsøgene har vist, at der ved air sparging kan fjernes store mængder MTBE, men at den sidste rest på 10-15% tager lang tid. Disse forsøg er udført under optimale forhold med homogent sand/glaskugler og en ny forurening. Under inhomogene forhold vil andelen af MTBE, der er svær at fjerne ved air sparging, forøges.

Tabel 4.3. Oversigt over forsøg og fuldskalaoprensninger, hvor air sparging er blevet anvendt ved MTBE forurenede grundvand.

Forsøg/oprensning	Forsøgsopstilling	Hydrogeologi	Forurening	Luftflow	Oprensning
Søjleforsøg	Søjle m. 0,17 m dia., 0,30 m sand	3 typer sand: Dia. 0,29, 0,47 og 0,99 mm	MTBE 50000 µg/l	1, 2 og 4 l/min	Forsøgene tog 24 timer eller indtil koncentrationen var < detektionsgrænsen i luften. I det fine sand fordelte luften sig ensformigt, og > 95% MTBE var fjernet på < 24 timer. I det grove sand dannedes kanaler, og fjernelsen var 55-71%.
Storskala-laboratorieforsøg	2,4 m lang, 1,2 m høj, 0,05 m dyb 5,9 m lang, 2,4 m høj, 0,5 m dyb.	Glaskugler dia. 1 mm. Strand-sand	40 ml kunstig olie m. 5,9 g MTBE 200 ml kunstig olie m. 11,76 g MTBE	10 l/min 3,05 l/min	86,5% af den tilsatte MTBE i løbet 30 timer. Denne fjernelse blev stort set opnået på 5 timer. 82,9% af den tilsatte MTBE i løbet af 260 timer. I dette forsøg var der stadig en mindre fjernelse efter 260 timer.

4.6.3 Metodens begrænsninger/fordele

Air sparging virker bedst i homogene geologiske aflejringer, hvor luften vil fordeles ensartet. Luften vil følge de højere permeable områder, hvorfor oprensningen er begrænset til disse områder. I de mindre permeable områder, er oprensningen kontrolleret af diffusion.

Air sparging kan ofte fjerne en stor del af massen på relativt kort tid.

Metoden er også begrænset af, at den teoretiske viden om transport af bobler i grundvandszonen er mangelfuld. Derfor er der kun en begrænset eksakt viden, hvorimod der er megen praktisk erfaring omkring metoden.

Som udgangspunkt udtrykker Henry's konstant, hvor effektivt et stof fjernes fra vandfasen. Henry's konstant for MTBE er 10 gange mindre end for benzen. Dette bevirker, at under ideelle forhold vil MTBE blive fjernet 10 gange langsommere end benzen. Men når den lettilgængelige del af forureningen er blevet fjernet, er oprensningen begrænset af diffusion, hvorefter der ikke er stor forskel på de organiske stoffer, fordi deres diffusionskoefficienter i vand er næsten ens.

4.6.4 Oprensningseffektivitet

Laboratorieforsøgene viste, at 80-85% af MTBE'en blev fjernet forholdsvis hurtigt i homogene medier. I inhomogene medier vil denne oprensningseffektivitet være lavere. Resten kan sagtens fjernes, men det tager meget lang tid, og fordyrer derved oprensningen.

4.6.5 Monitering

Hvis der tilsættes stoffer f.eks. propan til luften for at stimulere den biologiske nedbrydning af MTBE, bør der også måles for disse.

4.7 Vakuumentilering

4.7.1 Metodebeskrivelse

Teknik

Vakuumentilering er detaljeret beskrevet i bl.a. Miljøstyrelsen (1998f). Vakuumentilering er en in-situ afværgeteknik, der ved ekstraktion og eventuel injektion af luft skaber en lufttransport igennem den umættede zone. Formålet med denne lufttransport kan være dels at fjerne den flygtige del af forureningen (soil vapor extraction, SVE), dels at forøge jordens indhold af ilt (bioventilering). Det sidste kan medføre en forøget biologisk nedbrydning. SVE benyttes ved flygtige forureninger som f.eks. chlorerede opløsningsmidler og BTEX'er. Bioventilering benyttes i forbindelse med de mindre flygtige, men bionedbrydelige forureningskomponenter.

Princip

Princippet i vakuumentilering er, at der udføres en eller flere lodrette/vandrette/skrå borer, som filtersættes over en given dybde. Der sættes vakuum på borerne, hvilket resulterer i transport af luft hen imod disse. Denne luft kommer enten fra jordoverfladen eller fra passive eller aktive luftinjektionsboringer. Vakuumentilering er som nævnt en nødvendighed i de fleste oprensninger med air sparging.

4.7.2 Metodens begrænsninger/fordele

Vakuumentilering kan fjerne en stor masse på kort tid af de flygtige stoffer. Vakuumentilering producerer forurenede luft, som skal renses i aktiv kul filtre eller i biologiske filtre (se kap. 5).

Vakuumentilering af MTBE er effektiv i homogene medier.

4.7.3 Oprensningseffektivitet

Af de 19 oprensninger med benzin og gasolie, der blev gennemgået i Miljøstyrelsen (1998f), var der kun 4, der var færdigoprensede, hvoraf de 2 nåede de opstillede oprensningskriterier. De 2 øvrige var meget lerede lokaliteter, hvor ventilering ikke er effektiv, fordi luften kun strømmer i sprækker eller højpermeable lag.

4.7.4 Økonomi

I Miljøstyrelsen (1998f) angives priser for vakuumventilering på 200-1600 kr./m³ forurennet jord eller 200-500 kr./kg forurening. Disse priser gælder for olie- eller gasolie forurennet jord.

5 On site rensning af luft og grundvand

5.1 Aktiv kul filtrering af grundvand og luft

5.1.1 Aktiv kul

Metode

Aktiv kul er kulstof med en overordentlig stor specifik overflade, typisk 1000-2000 m²/g kul, dvs. svarende til arealet af 1-2 store villahaver per gram kul.

Aktiv kul forhandles som pulver, granulært materiale eller som "klæde". Når aktiv kul anvendes i pulverform opblandes det i vandet og skal efter reaktion fjernes igen ved kemisk udfældning (flokkulering), sedimentation og/eller filtrering. Denne proces er næppe velegnet til danske afværgeanlæg. De granulære korn (diameter ca. 1 mm) bruges i aktiv kulkolonner, hvilket er den mest udbredte teknik. Brug af kulfibre vævet som klæde er en ny teknik, der vil kunne gøre aktiv kulanlæg væsentlig mindre end aktiv kulkolonner, men metoden er endnu på udviklingsstadiet og dyr. Kun aktiv kulfiltre vil blive omtalt i det følgende.

Da kul fremstilles ud fra forskellige materialer og under forskellige aktiveringsformer er kullenes fysiske og mekaniske egenskaber samt evne til at binde (adsorbere) forureningerne også forskellige, lige såvel som prisen. En typisk pris på kullet er 15-25 kr/kg.

5.1.2 Adsorptionsevne af aktiv kul

Adsorptionsevnen af aktiv kul bestemmes af en lang række faktorer, hvoraf nogle af de vigtigste nævnes i det følgende. Der henvises i øvrigt til Arvin et al. (1998).

Forureningsstoffet

Adsorptionsevnen er afhængig af typen af forureningsstof.

Eksempler på stoffer, der adsorberes godt til aktiv kul er olie-, benzin- og mange tjærestoffer, klorerede opløsningsmidler med højt klorindhold (perchlor- og trichlorethylen) samt en del almindeligt forekommende pesticider og deres nedbrydningsprodukter. MTBE derimod bindes relativt ringe til aktiv kul.

Koncentration

Derudover er kapaciteten afhængig af stoffets koncentration. Kapaciteten (q = mg forureningsstof pr. kg aktiv kul) stiger ulineært med stigende koncentration, C , af forureningsstoffet. Dette udtrykkes i den såkaldte Freundlich-isotherm: $q = K \cdot C^{1/n}$, hvor K og $1/n$ er konstanter.

For MTBE er de foreliggende data yderst sparsomme. For at give et indtryk af aktiv kuls evne til fjernelse af MTBE betragtes et eksempel med adsorption af MTBE fra vand. Det antages, at Freundlich-parametrene er: $K = 6 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ og $1/n = 0,48$ (Arvin et al., 1998). Antages det endvidere, at indløbskoncentrationen af MTBE til kulkolonnen er 100 µg/l, kan det udregnes, at rensningskapaciteten er 20 m³ forurennet vand/kg aktiv kul.

Rensning fra luft mere effektivt end fra vand

Aktiv kuls kapacitet til at binde et givet stof er størst ved rensning fra luft i forhold til rensning fra vand. I forbindelse med luftrensning udnyttes kullene endvidere bedst ved at rense ikke-vandmættet luft.

Specielt ved rensning af vand er der en række andre faktorer, der bestemmer kullet adsorptionsevne.

Vandets indhold af naturligt organisk stof

Naturligt organisk stof er humussyrer og fulvussyrer m.v.. Det organiske stof konkurrerer med forureningsstofferne om adsorption til kullet, og bidrager derfor til nedsættelse af adsorptionsevnen.

Opholdstid i kulkolonne

Da diffusion af de forurenende stoffer ind i vandfyldte porer i det granulære aktive kul er langsom, bør der sikres en passende lang opholdstid når der renses vandet i kulfilteret, af størrelsesordenen 20 minutter.

Udfældet materiale

Hvis der udfælder materiale inde i det aktive kuls porer nedsættes adsorptionsevnen. Det er især aktuelt, når der udfældes jern og mangan samt kalk. Det betyder, at en effektiv behandling af vandet forud for aktiv kulprocessen har betydning for kullet levetid.

5.1.3 Økonomi

Omkostningerne ved aktiv kulrensning afhænger af mange faktorer, herunder om der skal renses vand eller luft, forureningstype, monitoringsbehov, kapacitet og afskrivningstid (permanent eller midlertidigt anlæg).

På basis af data i Arvin et al. (1998) skønnes det, at rensning af MTBE-holdigt vand i aktiv kulkolonner med en kapacitet på 150.000 m³/år (afskrivningstid 15 år og 6% rente) koster ca. 2 kr/m³ (sum af drifts- og kapitaludgifter). Kapitaludgifterne er væsentligt større end driftsudgifterne.

I tilfælde af vandrensning kommer yderligere udgifter til forbehandling af vandet inden aktiv kulbehandlingen med henblik på fjernelse af grundvandets indhold af jern og mangan.

5.2 Biologiske filtre

5.2.1 Metodebeskrivelse

Metode

Et biologisk filter bygger på en biologisk nedbrydning af de organiske stoffer, der er i det luft eller vand, der renses. Mikroorganismene i filteret vokser på et bæremateriale, der ofte er valgt, så det har et stort overfladeareal. I et luftrensningsfilter er det ofte nødvendigt at tilsætte vand til filteret.

Udbredelse

Biologiske filtre virker overfor stoffer, der er relativt vandopløselige og kan nedbrydes under aerobe forhold. For organiske stoffer, der kun kan nedbrydes cometabolisk, kan der tilsættes et primær substrat til filteret samtidig med det forurenede vand eller luft. På laboratorieskala og pilotskala er designet og afprøvet systemer, hvor methan tilsættes som primær-substrat samtidig med at trichlorethylene i luft og vand bliver behandlet (Andersen et al., 1991).

5.2.2 Case studies

MTBE fjernelse fra luft er blevet afprøvet i mindst 2 laboratorieskala forsøg.

Et biotrickling filter til rensning af luft indeholdende MTBE er blevet afprøvet i laboratorieforsøg. De to filtre var 1,5 m høje og 0,15 m i diameter. Det ene filter var fyldt med 0,5 m lava sten med diameterer på 1-3 cm, og det andet filter var fyldt med polypropylenringe med en diameter på 2,5 cm. Efter 6 måneders drift var der opformeret en bakteriekultur, der kunne nedbryde MTBE. Filteret kunne omsætte 50 g MTBE/time/m³ filter. 97% af den omsatte MTBE blev nedbrudt til CO₂, resten blev omdannet til biomasse (Fortin og Deshusses, 1998 a og b).

I et andet forsøg med et biofilter blev ligeledes observeret meget effektiv bionedbrydning af MTBE i luft (Schroeder og Cho, 1998 og Eweis et al., 1998). Filtermaterialets samlede højde var 1 m og kolonnediameteren var 0,15 m. Filtermaterialet bestod af CeliteTM, der er et lava-materiale. Efter podning med en MTBE-nedbrydende kultur blev MTBE fjernet mere end 95% efter 3 uger, og efter 180 dages tilvækning blev MTBE fjernet næsten 100%. MTBE blev tilført kolonnen i koncentrationer i luften på op til 70 ppmv (volumenbasis). Ved tilførsel af toluen, henholdsvis benzen i koncentrationer i luften op til 70 ppmv blev disse stoffer effektivt nedbrudt. MTBE-nedbrydningen blev reduceret ved de høje toluen- og benzenkoncentrationer (70 ppmv), men den høje nedbrydningsevne for MTBE kunne i vid udstrækning retableres ved tilsætning af kvælstof i form af nitrat. Dette tyder på, at den reducerede MTBE-nedbrydning var forårsaget af kvælstofbegrænsning.

5.2.3 Metodens fordele/begrænsninger

Biologiske filtre har den fordel, at materialet ikke skal regenereres, som aktiv kul skal. Biologiske filtre kræver test på den aktuelle lokalitet for at sikre, at det virker med den sammensætning af forureningskomponenter, der lokalt forekommer.

Fordelen ved biologiske filtre er, at de, inden de tages i brug, kan podes med specielle bakterier, så der som udgangspunkt er en meget effektiv population i filteret. Der kan være problemer med ustabilitet af de biologiske filtre, hvorved nedbrydningshastigheden falder efter en tid.

For de fleste stoffer kræves alt andet lige et større biologisk filter end aktiv kul filter.

5.3 Aktiv slamanlæg

MTBE-forurenet grundvand kan også renses i aktiv slamanlæg. De MTBE-nedbrydende kulturer, der blev anvendt til podning af de biologiske luftfiltre beskrevet i afsnit 5.2, blev tages fra et aktiv slamanlæg, der nedbrød MTBE.

Da MTBE er relativt ugiftigt skønnes det ikke, at tilledning af MTBE-forurenet grundvand med de MTBE-koncentrationer, som man normalt finder, vil have nogen hæmmende virkning på aktiv slamanlæg. Ved undersøgelser af nedbrydningen af benzinstoffer (BTEX) viste det sig, at selv ved koncentrationer af MTBE på 40 mg/L blev nedbrydningen af BTEX ikke hæmmet, og ved en koncentration af MTBE på 200 mg/L var der kun en svag hæmning (Jensen og Arvin, 1990).

6 Sammenfattende vurdering af metoderne og anbefalinger

Der er beskrevet 7 oprensningsmetoder for grundvand og 2 on-site rensningsmetoder for oppumpet luft eller vand, for hvilke der foreligger data for MTBE eller for hvilke, der kan ekstrapoleres til MTBE. I tabel 6.1 er givet en skematisk oversigt over anvendelse og dokumentation for 6 metoder til oprensning af MTBE-forurenede grundvand samt vakuumventilation af den umættede zone. En oversigt over tekniske egenskaber ved oprensningsmetoderne for MTBE er vist i tabel 6.2.

I det følgende gives en sammenfattende vurdering af metoderne.

Naturlig nedbrydning - intern rensning

Med baggrund i opdagelsen inden for de sidste par år af potentialet for biologisk nedbrydning af MTBE både i grundvand og i laboratoriekulturer er det meget sandsynligt, at oprensning af MTBE ved naturlig nedbrydning er en væsentlig fremtidig afværgeteknik. MTBE har vist sig aerobt bionedbrydelig både ved cometabolisme (C3-C6 alkaner som primære substrater) og under forhold, hvor MTBE er eneste kulstofkilde. Sidstnævnte dog kun under laboratorieforhold og i biofiltre (on-site rensning).

Det er uvist, om der generelt er et potentiale for MTBE-nedbrydning under anaerobe forhold, men der er rapporteret om ét tilfælde af anaerob nedbrydning af MTBE i grundvand og ét tilfælde under laboratorieforhold med grundvandssediment. Der er også påvist manglende nedbrydning under både feltforhold og i laboratorieforsøg.

En af fordelene ved naturlig biologisk nedbrydning er, at man vil kunne opnå et meget lavt slutniveau for koncentrationen af MTBE, men sandsynligvis først efter adskillige års nedbrydning. I betragtning af potentialet, er der et betydeligt behov for forskning omkring naturlig nedbrydning af MTBE.

Nedbrydningen kan stimuleres ved tilførsel af ilt. Hertil er der udviklet metoder, hvorved iltten tilføres via borer i forureningsfanen, bl.a. ved hjælp af det iltafgivende stof magnesiumperoxid. Fordelen ved tilsætning af magnesiumperoxid er, at metoden er "passiv", dvs. at iltfrigivelsen sker ved udsivning fra poser med kemikaliet i selve boringen, hvorved der ikke kræves mekanisk udstyr, som kræver tilsyn. Metoden er dog kun egnet til iltede magasiner, hvilket i Danmark er en væsentlig begrænsning. En anden ulempe er, at borerne skal stå tæt for at dække forureningsfanen.

Tabel 6.1 Oversigt over anvendelse og dokumentation af oprensningsteknikker for MTBE

Metode	Status	Begrænsende faktorer for anvendelsen
Naturlig nedbrydning	Der foreligger kun dokumentation fra 2 forsøg.	Ringe viden om vilkår for funktion
Stimuleret nedbrydning	Begrænset dokumentation for MTBE m.h.t. ORC eller andre oxidationsmidler. Veldokumenteret for BTEX m.h.t. ORC.	Kun egnet til oxiderede magasiner. Uegnet ved lille transversal dispersion.
Afværgepumpning	Få data for MTBE, men givetvis velegnet til formålet. Veletableret til fjernelse af f.eks. kulbrinter og chlorerede opløsningsmidler.	Dyr, hvis der skal betales vandafledningsafgift.
In-well stripning	På forsøgsplan. Evt. begrænset effektivitet.	Dyr, hvis der skal betales vandafledningsafgift. Best egnet til flygtige stoffer.
Cirkulationsboringer	Få data for MTBE, men skønnes velegnet til formålet. Veletableret til fjernelse af flygtige stoffer.	Kræver umættet zone samt vakuumelekstraktion til opsamling af de afstrippede gasser i den umættede zone.
Air sparging	Få data for MTBE, men skønnes velegnet til formålet. Veletableret til fjernelse af f.eks. kulbrinter og chlorerede opløsningsmidler.	Kræver opsamling af afstrippede gasser.
Vakuumentilation (umættet zone)	Få data for MTBE, men skønnes velegnet til formålet. Veletableret til fjernelse af f.eks. kulbrinter og chlorerede opløsningsmidler.	Forudsætter permeable, umættede jordlag.

Tabel 6.2. Oversigt over tekniske egenskaber ved afværgeteknikker for MTBE. Tidshorisonten er meget afhængig af rensningskriteriet.

Metode	Massefjernelse pr. tidsenhed	Tidshorisont	Opnåelig slutkoncentration	Supplerende rensning
Naturlig nedbrydning	Ringe	År	Vides ikke	Ingen
Stimuleret nedbrydning	Moderat	Måneder-år	Høj	Ingen
Afværgepumpning	Ringe	År	Lav	Vandrensning
In-well stripning	Ringe	År	Lav	Luftrensning
Cirkulationsboringer	Stor	Måned-år	Lav	Luftrensning
Air sparging	Stor i begyndelsesfasen, herefter moderat til ringe	Måneder-år	Høj-moderat	Vakuument. & luftrensning
Vakuumentilation (umættet zone)	Stor	Måneder-år	Lav	Luftrensning

Kemisk nedbrydning

MTBE kan nedbrydes kemisk ved tilstedeværelse af f.eks. ozon eller hydrogenperoxid. Der er udviklet et system, hvor ozon tilsættes grundvandet ved et avanceret air sparging udstyr. Den kemiske iltning har den fordel, at det er en hurtig proces i forhold til f.eks. biologisk nedbrydning. Tilførslen af ozon kan dog ilte bromid til bromat, som er kræftfremkaldende, så der skal holdes øje med sideprocesserne, hvilket kræver ekstra monitoring. Det skønnes, at anvendelsen af ozon og hydrogenperoxid, ligesom for magnesiumperoxid, kun er egnet til iltede magasiner.

Afhængigt af de geologiske forhold kan der blive behov for et relativt stort antal boringer for at dække hele forureningsfanen. Før kemisk oxidation tages i brug i større omfang, bør der fremskaffes nærmere dokumentation om de teknisk-økonomiske forhold.

Afværgepumpning

Traditionel afværgepumpning skønnes velegnet til at afværge en MTBE-forurening, der har udbredt sig over et større område. Her udnyttes det, at MTBE fortrinsvis befinder sig i selve grundvandet og kun i meget ringe grad binder sig til jorden. Pumpetiden afhænger af de lokale hydrogeologiske forhold, men strækker sig typisk over år. Ulempen ved metoden er, at det oppumpede grundvand måske skal renses på jorden på samme måde som i et vandværk efterfulgt af aktiv kulbehandling. Det skønnes uproblematisk at tillede oppumpet MTBE-forurenet grundvand til eksisterende aktiv slamanlæg, idet MTBE i de aktuelle koncentrationer ikke vil forgifte mikroorganismene. Der vil endda med tiden sandsynligvis udvikles kulturer, der nedbryder MTBE. Ved in-well stripping undgås on site rensning af vandet, idet rensning foregår i selve boringen.

Stripning

Hvis MTBE-forureningen befinder sig i et afgrænset område, kan man opnå en relativt stor fjernelse af MTBE og øvrige benzinkomponenter på forholdsvis kort tid (måneder) ved anvendelse af stripningsmetoderne: air sparging og cirkulationsboringer. Stripning af MTBE er mindre effektiv end for kulbrinter (BTEX). Problemet med metoderne er, at fjernelsen af de sidste 10-30% af forureningen kan tage meget lang tid på grund af langsom uddiffusion af forureningen fra områder af magasinet med ingen eller ringe vandgennemstrømning. Dette problem er større med air sparging end med cirkulationsboringer. Det kan derfor tage lang tid at oprense grundvandsmagasinet til drikkevandsniveau for MTBE. Herved adskiller MTBE sig dog ikke fra kulbrinterne, idet den langsomme fase af oprensningen er kontrolleret af diffusion, der er nogenlunde ens for alle benzinkomponenterne. Air sparging vil som regel kræve vakuumventilering af den umættede zone til indfangning af den afluftede forurening samt behandling af den forurenede luft, traditionelt med aktiv kul.

Ikke væsentligt dyrere at fjerne MTBE

MTBE er sværere at afstripe fra grundvand end BTEX og endvidere er stoffet sværere at fjerne med aktiv kul end BTEX, hvorved MTBE er mere omkostningskrævende at fjerne end BTEX. Det skønnes dog ikke, at økonomien rykkes radikalt ved også at skulle fjerne MTBE sammen med BTEX sammenlignet med afværge udelukkende af kulbrinterne. Dette skyldes, at kapitaludgifterne og en væsentlig del af driftsudgifterne ved oprensningen er de samme, hvad enten der er MTBE tilstede eller ej. Desuden skal benzen renses ned til 1 µg/l, hvorimod MTBE kun skal renses ned til 30 µg/l. Der er potentiale til reduktion af omkostningerne ved udvikling af teknikker til biologisk nedbrydning af MTBE og kulbrinter enten i biologiske filtre på jorden eller i biologiske filtre, der opbygges i den umættede zone i jorden.

Øgede driftsudgifter, hvis den administrative grænseværdi for MTBE reduceres

Omkostningerne ved afværge af en MTBE-forurening stiger, hvis den administrative grænseværdi for MTBE nedsættes fra de nuværende 30 µg/L. Forestiller man sig, at en MTBE-forurening afværges ved airsparging, og at en reduktion af forureningen fra 300 µg/L til 30 µg/L har taget én måned, er det sandsynligt, at en yderligere 10-faktorreduktion af MTBE-koncentrationen i grundvandsmagasinet fra 30 µg/L til 3 µg/L vil tage yderligere én måned, idet der formentlig kan regnes med en eksponentielt aftagende MTBE-koncentration.

En reduktion i den administrative grænseværdi for MTBE vil derfor resultere i øgede driftsudgifter.

Vakuumentilation

Såfremt MTBE-forureningen er forholdsvis ny, således at der findes væsentlige mængder af MTBE i den umættede zone, kan man opnå en hurtig og effektiv fjernelse af MTBE ved vakuumentilation p.g.a. MTBE's store flygtighed fra benzin.

Case by case vurdering nødvendig

De enkelte afværgeteknikker for MTBE adskiller sig bl.a. ved:

- Hvor stor MTBE-mængde, der kan fjernes pr. tidsenhed
- Opnåeligt koncentrationsniveau af MTBE efter en given tid
- Kontrol med forureningens udbredelse
- Behov for monitoring
- Økonomi, m.v.

Bedømmelsen af metodernes egnethed i en given situation er dermed uløseligt forbundet med de krav, der lokalt stilles til oprensningens effektivitet, tidshorisont og økonomi, samt lokale geologiske og andre specifikke forhold.

Generelt gælder det, at hvis MTBE-forureningen sker i morænelersområder, som er typisk forekommende dér, hvor en stor del af den danske befolkning bor, er afværge af forureningen vanskelig sammenlignet med sandede geologiske forhold.

Anbefalinger

Det anbefales, at der etableres bedre dokumentation omkring en række afværgeteknikker:

- I betragtning af det umiddelbare væsentlige potentiale for anvendelse af strippingmetoderne (air sparging, cirkulationsboringer og in-well stripping) og stimuleret kemisk oxidation bør der iværksættes forsøg og systematisk indsamling af data til ordentlig dokumentation af oprensningseffektivitet i relation til geologiske forhold og økonomi.
- Ved strippingsteknikkerne genereres luft, der indeholder MTBE og i de fleste tilfælde også kulbrinter (BTEX). Denne luft kan renses med traditionel aktiv kulbehandling, men der er behov for at få afklaret rensningskapacitet og økonomi i tilknytning til MTBE's forekomst i luften.
- I betragtning af potentialet for besparelser og en mere bæredygtig udvikling er der endvidere behov for udvikling af teknikker til biologisk rensning af MTBE- og BTEX-holdig luft og vand.
- Endelig anbefales det at undersøge, om der er geokemiske forhold, der betinger naturlig nedbrydning af MTBE og hvordan de øvrige benzinstoffer samtidigt omsættes.

7 Referencer

- Andersen, J.N., Jensen, E.D. og Broholm, K. 1991. On-site nedbrydning af klorerede alifater, *Vand og Miljø*, 5, 267-271.
- Anderson, W.C. (Ed.) 1994. *Vacuum Vapor Extraction*. Springer-Verlag. Berlin.
- Arvin, E., Albrechtsen, H.-J., Arcangeli, J. P., Boe-Hansen, R., Andersen, J. N., og Stamer, C. 1998. Vandrensning ved hjælp af aktiv kulfiltre. Miljøprojekt nr. 391. Miljøstyrelsen.
- Barker, J.F., Hubbard, C.E., og Lemon, L.A. 1990. The influence of methanol and MTBE on the fate and persistence of monoaromatic hydrocarbons in groundwater. *Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water. Ground Water Management*. 4:113-127.
- Bass, D.H. og Sylvia, T.E. 1992. Heated air stripping for the removal of MTBE from recovered groundwater. *Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water. Ground Water Management*. 483-491.
- Bjerg, P.L. og Arvin, E. 1998. Intern rensning af benzinfureninger i grundvand. Rapport nr. 6. Teknik og administration. Amternes Videncenter for Jordforurening.
- Borden, R.C., Daniel, R.A., LeBrun IV, L.E., og Davis, C.W. 1997. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer.
- Bruce, C.L., Gilbert, C.D., Johnson, R.L., og Johnson, P.C. 1998. Methyl tert-butyl ether removal by in situ air sparging in physical model studies. Physical, chemical, and thermal technologies, Chlorinated and recalcitrant compounds. Wickramanayake, G.B. and Hincee, R.E. Batelle Press. 293-298.
- Bruell, C. J., Marley, M.C. og Hopkins, H.H. 1997. American Petroleum Institute in situ air sparging database. *Journal of Soil Contamination* 6(2):169-185.
- Davis Environmental. 1998. Multi-stage in-well aerator. <http://www.softcom.net/users/davisenv/wwwrpt.htm>.
- Dyreborg, S. 1996. Microbial degradation of water-soluble creosote compounds. Ph.D. thesis, Department of Environmental Science and Technology, Technical University of Denmark.
- Europæiske Fællesskabers Tidende. 1998. Rådets Direktiv 98/83/EF af 3. november 1998 om kvaliteten af drikkevand. 5. december 1998.
- Eweis, J.B., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y., og Scow, K.M. 1998. Biodegradation of MTBE in a pilot-scale biofilter. *Natural Attenuation, Chlorinated and recalcitrant compounds*. Wickramanayake, G.B. and Hincee, R.E. Batelle Press. 341-346.
- Fetter, C.W. 1992. *Contaminant Hydrology*. Prentice Hall Int. London.
- Fortin, N.Y., og Deshusses, M.A. 1998 a. Treatment of MTBE vapors in biotrickling filters: 1. Reactor startup steady-state performance, and culture characteristics. Submitted to *Environmental Science and Technology*, December 1998.
- Fortin, N.Y., og Deshusses, M.A. 1998 b. Treatment of MTBE vapors in biotrickling filters: 2. Analysis of rate limiting step and behavior under transient conditions. Submitted to *Environmental Science and Technology*, December 1998.

Hardison, L.K., Curry, S.S., Ciuffetti, L.M., og Hyman, M.R. 1997. Metabolism of diethyl ether and cometabolism of methyl tert-butyl ether by a filamentous fungus, a *Graphium* sp. *Applied and Environmental Microbiology* 63(8):3059-3067.

Hurt, K.L., Wilson, J.T., Beck, F.P. og Cho, J.S. 1999. Anaerobic biodegradation of MTBE in a contaminated aquifer. US EPA, Ada, OK. Præsenteres ved: In Situ and On-Site Bioremediation Conference. San Diego, CA., 19-22 april, 1999.

Hyman, M., Kwon, P., Williamson, K., og O'Reilly, K. 1998. Cometabolism of MTBE by alkane-utilizing microorganisms. Natural Attenuation, Chlorinated and recalcitrant compounds. Wickramanayake, G.B. and Hinchee, R.E. Batelle Press. 321-326.

Jensen, H.M. og Arvin, E. 1990. Solubility and degradability of the gasoline additive MTBE, methyl-tert.-butyl-ether, and gasoline compounds in water. In: Contaminated Soil '90, 445-448. Ed. by F. Arendt et al.. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands.

Johnson, R.L., Johnson, P.C., McWhorter, D.B., Hinchee, R.E. og Goodman, I. 1993. An overview of in situ air sparging. *Ground Water Monitoring Remediation* (Fall):127-135.

Krüger, I. 1998. In well stripping. Notat udarbejdet af Anne Abrahamsen.

K-V Associates. 1998. KVA C-Sparge System. <http://www.kva-equipment.com/c-sparg.html>.

Landmeyer, J.E., Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Pankow, J.F., Church, C.D. og Tratnyek, P.G. 1998. Fate of MTBE relative to benzene in a gasoline-contaminated aquifer (1993-98). *Ground Water Monitoring Remediation* (Fall):93-102.

Mace, R.E. og Choi, W.-J. 1998. The size and behavior of MTBE plumes in Texas. API/NGWA conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. 10 pp.

Mace R. E., Fisher, R. S., Welch, D. M., og Parra, S. P. 1997. Extent, mass, and duration of hydrocarbon plumes from leaking petroleum storage tank sites in Texas. Bureau of Economic Geology. Geological Circular 97-1. The University of Texas at Austin. Austin. Texas 78713-8924. USA.

MacKay, D., Shiu, W.Y. og Ma, K.C. 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals. Vol. I-IV, Lewis Publisher, London.

Miljøstyrelsen. 1995. Design, indkøring og drift af afværgepumpning. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 1, Miljø- og Energiministeriet,

Miljøstyrelsen. 1998a. Handlingsplan for MTBE. Miljø- og Energiministeriet, <http://mstex03.mst.dk/handling/22000000.htm>.

Miljøstyrelsen. 1998b. Branchevejledning for benzin- og olieforurenede grunde. Vejledning fra Miljøstyrelsen. Nr. 11. Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen. 1998c. Termisk assisterede oprensninger. Teknologiudviklingspuljen for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 409. Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen. 1998d. Naturlig nedbrydning af miljøfremmede stoffer i jord og grundvand. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 408. Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen. 1998e. Oprydning på forurenede lokaliteter - hovedbind.

Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 6. Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen. 1998f. Vakuumentileringssager fra Oliebranchens Miljøpulje. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 421. Miljø- og Energiministeriet.

Miller, R.R. og Roote, D.S. 1997. In-well vapor stripping. Technology overview report, TO-97-01. Ground-water remediation technologies analysis center.

Mo, K., Lora, C.O., Wanken, A.E., Javanmardian, M., Yang, X. og Kulpa, C.F. 1997. Biodegradation of methyl t-butyl ether by pure bacterial cultures. Appl. Microbiol. Biotechnol. 47:69-72.

Mortensen, A.P., Jensen, K.H., Sonnenborg, T.O., og Arvin, E. 1998. Laboratory and numerical investigations of air sparging using MTBE as a tracer. Submitted to *Ground Water Monitoring Remediation* August 1998.

Møller, J.H. 1999a. Udviklingen i sammensætningen af olie- og benzinprodukter. I rapport fra ATV-møde: Nye produkter - nye forureninger. Schæffergården, 22 april 1999. ATV Jord og Grundvand.

Møller, J.H. 1999b. Personlig kommunikation med Jens Holger Møller, Dansk Shell A/S.

National Research Council. 1994. Alternatives for ground water cleanup. National Academy Press, Washington D.C.

REGENESIS. 1998. REGENESIS home page.
<http://www.regenesis.com/indeks.htm>.

Salanitro, J.P., Diaz, L.A., Williams, M.P., og Wisniewski, H.L. 1994. Isolation of a bacterial culture that degrades methyl t-butyl ether. *Applied and Environmental Microbiology*. 60 (7), 2593-2596.

Schirmer, M. og Barker, J.F. 1998. A study of long-term MTBE attenuation in the Borden aquifer, Ontario, Canada. *Ground Water Monitoring Remediation* (Spring):113-122.

Schroeder, E.D. og Chang, D.P.Y. 1998. Vapor phase biodegradation of MTBE. Progress report to American Petroleum Institute, API. Contract # 97-0000-2577. University of California, Davis.

Steffan, R.J., McClay, K., Vainberg, S., Condee, C.C., og Zhang, D. 1997. Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 63(11):4216-4222.

Suflita, J.M. og Mormile, M.R. 1993. Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface. *Environmental Science and Technology* 27(5):976-978.

USEPA. 1998a. Field applications of in situ remediation technologies: chemical oxidation. United States Environmental Protection Agency, EPA 542-R-98-008. <http://clu-in.org/>.

USEPA. 1998b. Field applications of in situ remediation technologies: ground-water circulation wells. United States Environmental Protection Agency, EPA 542-R-98-009. <http://clu-in.org/>.

Yeh, C.K. og Novak, J.T. 1994. Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils. *Water Environment Research* 66(5):744-752.

Bilag 1 Ordliste

I det følgende gives en kort beskrivelse af en del af de i teksten benyttede ord. De relevante kemiske stofnavne er medtaget, samt deres forkortelser. I visse forklaringer benyttes ord der er forklaret andet steds i ordlisten, mærket *. I disse tilfælde er ordene markeret med en stjerne.

Ord	Forklaring
Abiotisk	Ikke biologisk
Acceptkriterie	En grænseværdi, typisk i form af en koncentration, som forureningsstoffet skal være under
Adaptation	Tilpasning, her benyttet om en proces, der fører til en øget nedbrydning (og evt. en øget nedbrydningshastighed) af et stof, som følge af at mikroorganismene har været udsat for stoffet tidligere
Aerob	Indeholdende ilt. Kan også betyde iltkrævende
Air sparging	Afværgeteknik, hvor luft injiceres under grundvandspejlet for at strippe de flygtige stoffer og for at forøge iltkoncentration i grundvandet
Akklimatisering	Her synonym for *adaptation
Akvifer	Betegnelse for sammenhængende lag af grundvandsførende materiale
Alifatisk	Alifatiske forbindelser er organiske forbindelser, der indeholder kæder (evt. med forgreninger) af kulstofatomer
Anaerob	Ikke indeholdende ilt.
Anoxisk	Ikke indeholdende ilt. Bruges om forhold eller processer uden ilt
Aromat	*Aromatisk forbindelse
Aromatisk	Aromatiske forbindelser er organiske forbindelser, der indeholder en eller flere benzenringe hver indeholdende 6 kulstofatomer
BTEX	Samlebetegnelse for stofferne Benzen, Toluen, Ethylbenzen og Xylener
BTX	Samlebetegnelse for stofferne Benzen, Toluen og Xylener
Cometabolisme	Mikrobiel omdannelse af ét organisk stof (sekundær substrat), der kun foregår, ved tilstedeværelse af et andet organisk stof (primær substrat), som mikroorganismene kan benytte som væksts substrat (dvs. energi kilde). Der er ingen energigevinst for organismene ved at omsætte sekundær substratet
Cyklisk	Cykliske forbindelser er organiske forbindelser, hvor kulstofatomer er bundet sammen i en eller flere ringstruktur
Damptryk	Damptrykket af en væske, er det tryk som stoffet på gasfase, i ligevægt med væsken, besidder ved givet temperatur og tryk.
Denitrificerende	Betegnelse hvor nitrat, NO_3^- , omdannes bakterielt til kvælstof (NO, NO_2^-) eller frit kvælstof (N_2) normalt under iltfrie forhold og under samtidig iltning af organisk stof. Bakterierne kaldes denitrificerende bakterier
Diffusion	Transport af stoffer fra høj koncentration til lav koncentration. Diffusion giver anledning til udjævning af koncentrationsforskelle
Dispersion	Stofspredning eller –opblanding forårsaget af forskelle i

	strømningshastigheder
Elektron-acceptor	Et stof, der modtager elektroner i en redox-proces, dvs. at elektron-acceptoren reduceres. Eksempler: ilt, nitrat, sulfat, Fe(III), Mn(VI)
Energikilde	Kilde til energi for organismernes livsprocesser, f.eks. organisk stof (de fleste bakterier) eller sollys (f.eks. planter)
Fordelingskoefficient	En størrelse, der angiver hvordan et stof vil fordele sig mellem to tilstødende faser (f.eks. vand og luft)
Hydrofil	"Vandelskende". Betegnelse for et stof med en stor vandopløselighed
Hydrofob	"Vandskræk". Betegnelse for et stof med en ringe vandopløselighed
Hydrolyse	Proces, hvorved stof omsættes med vand, H ₂ O.
Inhibering	Hæmning, nedsættelse af aktiviteten eller væksten for bl.a. bakterier ved tilstedeværelse af specifikke stoffer eller miljøfaktorer
Jordventilering, vacuum el. andet	Afværgeforanstaltning, hvor man lader en gas (f.eks. atmosfærisk luft) passere forurened jordlag, for herved at fjerne flygtige stoffer fra jorden eller fremme en nedbrydning
Konduktivitet	Ledningsevne
Kulstofkilde	Kilde til C-atomer til opbygning af mikroorganismernes biomasse, f.eks. organisk stof eller CO ₂ . Kulstofkilden er ikke altid det samme som energikilden
Lag-fase	Den tid, der går fra et biologisk system udsættes for f.eks. et miljøfremmed stof til nedbrydningen af det miljøfremmede stof begynder
LNAPL	Light Non-Aqueous-Phase-Liquid. Let ikke vandblandbar væske, samlebetegnelse for væsker med densitet mindre end vands densitet, og som ikke kan blandes med vand (eller mere præcist har en begrænset vandopløselighed)
Methanogen	Methandannende. Bruges både om en redox-tilstand og om bakterier
Mineralisering	Nedbrydning af organisk stof til CO ₂ , uorganiske salte og vand
MTBE	Methyl tertiær ethyl ether
Oktanolvandfordelingskoefficient	Størrelse, som angiver i hvilket forhold et stof vil fordele sig mellem to lige store volumener af oktanol og vand
Persistent	Ikke nedbrydeligt
Polaritet	I en kemisk binding deler kernerne elektronskyen. Afhængig af de enkelte kernerens egenskaber kan skyen være forskudt. På denne måde opstår et felt. Dette felt kan være mere eller mindre kraftigt. Jo kraftigere felt desto mere polariseret er bindingen.
Polær	Betegnelse for molekyle med uens elektronfordeling, se *polaritet
Primær substrat	Betegnelse for organisk stof, som mikroorganismer kan benytte som væksts substrat og energikilde. Benyttes navnlig i forbindelse med *cometabolisme
Recalcitrant	Svært nedbrydeligt
Redox-forhold	Et systems elektronaktivitet. Høje redoxpotentialer er ensbetydende med et iltet system og lave redoxpotentialer er ensbetydende med stærkt *anaerobe forhold
Retardationsfaktor	Tal, der angiver i hvor høj grad et stof forsinkes ved sorption

Sekundær substrat	Betegnelse for organisk stof, som mikroorganismer kan ikke kan benytte som vækstsubstrat eller energikilde, sådant substrat kan alligevel omdannes ved *co-metabolisme
Sorbat	Det stof, der bindes ved *sorption af sorbenten
Sorbent	Det medie, der sorberer et stof (sorbatet) (f.eks. jord)
Sorption	Proces, hvor stoffer binder sig
Sulfatreducerende	Tilstand hvor sulfat reduceres primært til svovlbrinte hvorved organisk stof oxideres. Udføres af de sulfatreducerende bakterier
Tracer	Sporstof
Transformation	Omdannelse, der ikke nødvendigvis er en nedbrydning eller mineralisering
Transversal	Sideværts
Udvaskning	Proces, hvor vand fjerner stof fra en fast fase
Viscositet	Tykflydenhed

Bilag 2 Detaljer omkring case studies

1. Naturlig nedbrydning – Intern rensning

Feltstudium i North Carolina

Borden et al. (1997) undersøgte udbredelsen af aromatiske kulbrinter (BTEX) og MTBE i forbindelse med spild af benzin og dieselolie fra et nedgravet tankanlæg i staten North Carolina, USA. Spildet skete i et område, hvor akvifer består af lerholdigt sand (1-3 m under grundvandsspejlet) og siltholdigt sand (3-5 m under gvs.). Sandets indhold af organisk stof er 0,05% C. Grundvandets pH er 4,3. Området er landbrugspåvirket med et nitratindhold i grundvandet på 7-17 mg N/l. Grundvandet opstrøms spildet indeholder 7-8 mg ilt/l. Temperaturen er højere end under danske forhold, nemlig 15-21°C. Grundvandshastigheden er i gennemsnit 12 m/år.

Der blev installeret 4 rækker af overvågningsboringer fra spildet og 180 m nedstrøms til bestemmelse af massefluxen som funktion af afstanden fra kilden. Herved blev det konstateret, at massefluxen af MTBE blev reduceret fra 0,5-2 g/d ved kilden til 0,2-0,4 g/d 90 m nedstrøms for kilden, dvs. en reduktion på 60-80%. Der skete ingen yderligere reduktion 90-180 m nedstrøms. Årsagen hertil blev ikke identificeret.

Ovennævnte reduktion i massefluxen er udtryk for en egentlig nedbrydning af MTBE, dvs. at der ikke er indblandet en effekt af fortynding.

En sideløbende laboratorieundersøgelse til simulering af in-situ forholdene viste en reduktion på ca. 50% i løbet af 100 dage. Efter 100 dage gik nedbrydningen i stå, dvs. samme fænomen som observeret i felten. Tilsætning af BTEX stimulerede ikke nedbrydningen.

Feltstudium i Waterloo, Canada

I denne undersøgelse blev forureningen skabt ved en puls-injektion af ca. 3 m³ vand indeholdende BTEX (19 mg/l) og MTBE (269 mg/l) 1,5 m under grundvandsspejlet ved Borden forsøgsfelt, Canada. Undersøgelsesområdet er nok det mest veldokumenterede i verden. Akviferen består af sandet materiale med lavt kulstofindhold (0,02%). 5 m under grundvandsspejlet findes et vandstandsende lerlag. Grundvandshastigheden er 33 m/år.

Grundvandet opstrøms for spildet er aerobt, pH er 7-8. Temperaturen er i gennemsnit ca. 10°C.

Udbredelsen af BTEX og MTBE blev intensivt overvåget i 16 måneder efter injektionen i 1988. Herunder blev der observeret et væsentligt fald i koncentrationerne af BTEX, hvorimod der kun blev målt et lille fald i MTBE-koncentrationen.

I 1995/1996 blev de detaljerede feltobservationer genoptaget og suppleret med omfattende modelberegninger. Herunder viste det sig, at kun 3% af den injicerede MTBE-mængde kunne genfindes og hovedparten af den resterende MTBE-forurening befandt sig i den nedre del af sandakvifer nær det impermeable lerlag (koncentrationer på 0-85 µg/l).

Det blev udelukket, at fjernelsen kunne skyldes sorption, fordampning eller abiotisk nedbrydning, og det blev sandsynliggjort, at fjernelsen heller ikke kunne skyldes optagelse gennem planterødder (phytoremediation). Det blev derfor konkluderet, at MTBE-fjernelsen måtte tilskrives bionedbrydning. Konklusionen blev støttet af

laboratorieforsøg i mikrokosmos med sediment fra injektionsområdet. Forsøg over 110 dage viste en mindre, men signifikant nedbrydning.

Selv om der skete bionedbrydning af MTBE, var denne dog meget langsom, idet 1'ste ordens nedbrydningshastigheden var $0,0012 \text{ d}^{-1}$. For BTEX-erne var nedbrydningshastigheden mellem $0,003 \text{ d}^{-1}$ (benzen) og $0,014 \text{ d}^{-1}$ (m-xylen).

Udbredelse af forureningsfaner med MTBE

Der er i Texas, USA, gennemført en undersøgelse efter et andet princip end ovennævnte detaljerede feltundersøgelser (Mace og Choi, 1998, og Mace et al., 1997). Den har bestået i at lave en statistisk undersøgelse af udbredelsen af både MTBE-faner og benzen-faner i forbindelse med spild fra utætte benzintanke. MTBE- og benzen-fanerne er defineret ud fra deres $10 \mu\text{g/l}$ isokoncentrationslinier.

Det viste sig, at middelfanelængden af MTBE (geometrisk middel) var 60 m og 99% af fanelængderne var under 150 m, hvilket er overraskende korte længder. MTBE's fanelængde var i gennemsnit 9 m længere end for benzen, ligeledes defineret ud fra $10 \mu\text{g/l}$ isokoncentrationslinien. Der foreligger ikke oplysninger om iltkoncentrationer. MTBE-fanerne i lerholdige sedimenter var mindst (middel 56 m), de var størst i sandede sedimenter (middel 80 m). Middelfanelængden var endvidere mindst ved relativ lille afstand til grundvandsspejlet, nemlig 63 m ved mindre end 3,3 m til grundvandet og 80 m ved mere end 3,3 m til grundvandsspejlet.

Endelig blev det undersøgt om fanerne var stabile. Datamaterialet var selvsagt begrænset, men de rapporterede data omfatter alligevel undersøgelser, hvor der foreligger mindst 4 serier af overvågningsmålinger. Det viste sig, at i hovedparten af borerne, hvorfra der kunne drages konklusioner, var fanerne stabile eller skrumpede. Kun i 7% af borerne kunne der konstateres en udvidelse af fanerne.

Det fremgår ikke af undersøgelsen, om der foregår bionedbrydning af MTBE i de forurenede grundvandsmagasiner.

75% af benzenfanerne havde en længde mindre end 80 m. Det viste sig, at der ikke var nogen forskel på fanelængderne i forskellige geologiske lagfølger (sand, ler, sandsten og lerskifer). Tidligere gennemførte pump-and-treat og andre afværgeforanstaltninger påvirkede heller ikke billedet m.h.t. fanelængderne.

Der kunne ikke iagttages nogen sammenhæng mellem de målte MTBE- og benzenkoncentrationer.

2. Stimuleret biologisk/kemisk nedbrydning

Der findes endnu ikke etablerede metoder til at opnå stimuleret biologisk in-situ nedbrydning. Men der vil givetvis blive udviklet metoder, så snart omstændighederne omkring biologisk nedbrydning af MTBE er nærmere afklaret under kontrollerede laboratorie- og feltforsøg.

2.1 Aerob nedbrydning af MTBE som primær kulstofkilde

Stimuleret aerob nedbrydning

Stimulation af MTBE-nedbrydningen kan muligvis opnås ved injektion af adapterede kulturer i grundvandsmagasinet. Et igangværende projekt beskæftiger sig med metoden (Bilag 6).

Normalt tilbageholdes hovedparten af bakterier, der introduceres i grundvandsmagasiner, effektivt inden for nogle få meter fra injektionsstedet. Men hvis bakterierne vokser på tilstedeværende MTBE, er det meget sandsynligt, at den meget lille fraktion af bakterierne, der transporteres med grundvandet, vil kunne kolonisere akviferen i et større område nedstrøms for injektionen.

Den væsentligste begrænsning for omsætningen kan vise sig at være iltforsyningen. Ilt kan tilføres via:

- Et iltfrigivende stof anbragt i borer (ORC, se nedenfor)
- Infiltreret vand mættet med ilt, evt. suppleret med næringssalte (N,P)
- Et membransystem, der anbringes i borer, og hvortil der tilføres ren ilt, der diffunderer gennem membranen ud i grundvandet
- Injektion af ren ilt eller luft i akvifer, dvs. kombineret med en airsparging teknik

Da iltforsyningen er kritisk for metoden, vil den formentlig kun kunne bruges i oxiderede grundvandsmagasiner.

2.2 Aerob nedbrydning af MTBE ved cometabolisme

Denne metode ligner ovennævnte, men kræver desuden tilførsel af et primærtsubstrat, som den naturlige mikroflora i akviferen eller en injiceret mikroflora kan vokse på. Aktuelle stoffer er iflg. kap. 3 C3-C6 alkaner. Kulbrinterne kan tilføres på gasform, evt. sammen med ilt eller luft, eller stofferne kan tilføres opløst i vand tilsat ilt.

På baggrund af informationerne om nedbrydningseffektivitet givet i afsnit 3.3 skønnes det, at vidtgående nedbrydning kun vil kunne opnås ved gentagne injektioner af alkaner og ilt i succesive borer nedstrøms for spildet. Dette er selvsagt en væsentlig økonomisk begrænsning for teknikken.

Da iltforsyningen er kritisk for metoden, vil den formentlig kun kunne bruges i oxiderede grundvandsmagasiner.

2.3 Stimuleret anaerob nedbrydning

Det må på nuværende tidspunkt anses for sandsynligt, at MTBE under visse omstændigheder kan nedbrydes anaerobt, jvf. afsnit 3.3. US-EPA har igangsat et projekt til at undersøge muligheden for fremme af den anaerobe nedbrydning gennem stimulation af den methanogene aktivitet (Bilag 6, J. Wilson, Kerr Res. Centre, EPA finansiering).

2.4 Oxygen releasing compounds (ORC®)

En servicestation i Wisconsin

Grundvandsforurening forårsaget af en utæt tankanlæg. Fanens udbredelse var omkring 50 m x 70 m. Det forurenede grundvandsmagasin bestod af ler og silt, og grundvandshastigheden var 0,03-0,07 m/dag. I to monitoringsboringer blev der målt 250 og 6000 µg MTBE/l og 5000 og 50000 µg BTEX/l. De huller, der blev dannet ved opgravning af blandt andet den utætte tank, blev fyldt med jord iblandet ORC®. I alt blev der brugt 900 kg ved oprydningen. Derudover blev ORC® tilsat som slurry ved push points. På 300-400 dage faldt MTBE koncentrationen til 50 og 500 µg/l og BTEX koncentrationen til 100 og 16000 µg/l. I området med det mest forurenede grundvand steg koncentrationen igen imellem 300 dage og 450 dage. Dette forklares ved, at ORC®en blev brugt op i dette område.

Industrigrund i New Jersey

Grundvandsforurening var forårsaget af en eller flere utætte tankanlæg. Fanens bredde var omkring 100 m. Det forurenede grundvandsmagasin består af groft grus, og grundvandshastigheden var 0,01 m/dag. I to monitoringsboringer blev der målt 450 og 1900 µg MTBE/l og 800 og 1500 µg BTEX/l. ORC® blev tilsat i 10 boringer sat på 2 rækker, så de dannede en behandlingsvæg. ORC® blev udskiftet efter 3 måneder. På 160 dage faldt MTBE koncentrationen til 0 og 1400 µg/l og BTEX koncentrationen til 100 og 1200 µg/l. Den videre udvikling på denne grund fremgår ikke af det tilgængelige materiale.

En anden servicestation i Wisconsin

Grundvandsforurening forårsaget af en utæt tankanlæg. Fanens udbredelse var omkring 50 m x 70 m. Det forurenede grundvandsmagasin består af sand, og grundvandshastigheden var 0,07 m/dag. I to monitoringsboringer blev der målt 70 og 800 µg MTBE/l og 1400 og 14000 µg BTEX/l. Jord blev iblandet ORC® og brugt til opfyldning af huller, og slurry med ORC® blev installeret ved at benytte Geoprobe-teknikken. I alt blev der brugt 800 kg ved oprydningen. På 280 dage faldt MTBE koncentrationen til 0 i begge boringer og BTEX koncentrationen til 100 og 0 µg/l. Den videre udvikling på denne grund fremgår ikke af det tilgængelige materiale.

Servicestation i Pennsylvania

Grundvandsforurening forårsaget af en utætte rørføring. Det forurenede grundvandsmagasin består af siltet sand, og grundvandshastigheden var 0,2-0,3 m/dag. Der blev målt op til 15000 µg MTBE/l og 54000 µg BTEX/l. 240 kg ORC® blev tilsat som slurry ved Geoprobe-teknikken. På 135 dage faldt den maksimale MTBE koncentration 12000 µg/l og BTEX koncentrationen til 20000 µg/l. Den videre udvikling på denne grund fremgår ikke af det tilgængelige materiale.

Servicestation i Florida

Grundvandsforurening, hvor den største del af forureningen, blev fjernet med almindelige afværgetekniker. Der var imidlertid en restforurening tilbage, som det blev besluttet at oprense med ORC®. Det forurenede grundvandsmagasin består af sand, og grundvandshastigheden var 0,2-2 m/dag. Tre boringer blev fyldt med ORC® slurry indeholdende i alt 10 kg ORC®. Der var ingen startkoncentrationer for de to monitoringsboringer. I den boring, hvor der var konstateret MTBE, blev der efter 25 dage målt 15 µg MTBE/l, 40 µg benzen/l, 850 µg naphthalen/l og 200 µg BTEX/l, og efter 97 dage blev der målt 0 µg MTBE/l, 20 µg benzen/l, 300 µg naphthalen/l og 10 µg BTEX/l. Oprensningen foresatte efter dag 97.

2.5 Kemisk nedbrydning

Hydrogenperoxid/Fentons agent

Varehus, Union County, USA

En overfladenær grundvandsforurening med en udstrækning på 35 m x 25 m blev behandlet med ISOTEC™ og hydrogenperoxid. Forureningen bestod af BTEX (total BTEX højere 25000 µg/l) og MTBE i koncentrationer højere end 6000 µg/l. Fuldskalaoprensningen bestod af injektion af blandingen i 3 cyklus'er hver over flere dage i 6 boringer. Der kunne ikke måles hverken MTBE eller BTEX i monitoringsboringerne efter behandlingen. Prisen for selve oprensningen inkl. forforsøg men ekskl. monitoringsboringer var 1,5 mio. kr.

Fabriksgrund, Denver, USA

En overfladenær grundvandsforurening med en udstrækning på 35 m x 35 m blev behandlet med ISOTEC™ og hydrogenperoxid. ISOTEC™ indeholder komplekst bundet jern. Forureningen bestod primært af BTEX i koncentrationer op til 25000 µg/l. Fuldskalaoprensningen bestod af injektion af blandingen i 6 dage i 14 boringer. I 9 ud af 13 monitoringsboringer kunne der efterfølgende ikke måles BTEX og i de 4 sidste kunne var der op til 85 µg/l total BTEX. Prisen for selve oprensningen inkl. forforsøg men ekskl. de 13 monitoringsboringer var 1,4 mio. kr.

Trykkeri, Framingham, USA

En overfladenær grundvandsforurening med en udstrækning på 25 m x 25 m blev behandlet med CleanOX®, som er en blanding jernsulfat og hydrogenperoxid, samt syre til kontrol af pH. Forureningen bestod 1,1-dichlorethylen (DCE), 1,1,1-trichlorethan (TCA) op til 45000 µg/l og vinylchlorid op til 440 µg/l. Pilotforsøget bestod af injektion af blandingen i 3 dage i 2 boringer, der dækkede forureningen. Over denne periode faldt TCA-koncentrationen i boringerne fra 40600 µg/l til 440 µg/l og koncentrationen af vinylchlorid faldt fra 440 µg/l til mindre end 85 µg/l total BTEX. Prisen for pilotforsøget ekskl. monitoringsboringer var 315000 kr. Den opnåede reduktion opnået ved pilotforsøget var nok til at stoppe oprensningen.

Industri, Clifton, USA

En overfladenær grundvandsforurening blev behandlet med CleanOX®, som er en blanding af jernsulfat og hydrogenperoxid, samt syre til kontrol af pH. Forureningen bestod af 1,1,1-trichlorethan (TCA) op til 101000 µg/l og VOC op til 44000 µg/l. Fuldskalaoprensningen bestod af injektion af blandingen i 3 uger i 12 boringer. Over denne periode faldt TCA-koncentrationen i den mest forurenedede boring fra 101000 µg/l til 2000 µg/l, og koncentrationen af VOC faldt fra 44000 µg/l til 15000 µg/l. Prisen for oprensningen var 1,65 mio. kr. Den opnåede reduktion var ikke tilstrækkelig til at erklære grunden for egnet til f.eks. industrielle formål.

Ozon

Benzin station, Commerce City, USA

En relativ dyb jord- og grundvandsforurening blev behandlet med C-Sparge™, som tilsætter luft og ozon til grundvandet. Med C-Sparge™ tilsættes ozon som mikroskopiske små bobler til vandet. Forureningen bestod af kulbrinter inkl. BTEX. Totalkulbrintekoncentration var 90-2380 mg/kg i jorden og i grundvandet var der fri fase. Total BTEX-koncentration i grundvandet var 22-2260 µg/l, og benzenkoncentrationen var op til 16 µg/l. Fuldskalaoprensningen bestod af i alt 6 boringer, der blev drevet i cyklus'er. Systemet kørte i 7 måneder. Over denne periode faldt totalkulbrintekoncentrationen i grundvandet til under 37000 µg/l, og benzenkoncentrationen faldt til under detektionsgrænsen. Prisen for oprensningen var 1,1 mio. kr. Den opnåede reduktion var tilstrækkelig til at erklære grunden for renset. Det fremgår ikke af det tilgængelige materiale om oprensningen, hvor stor en del af fjernelsen der skyldes tilstedeværelsen af ozon.

Renseri, Hutchinson, USA

Et demonstrationsprojekt blev udført med en overfladenær grundvandsforurening, der blev behandlet med bl.a. C-Sparge™. Forureningen bestod af tetrachlorethylen (PCE). I grundvandet var der mellem 30 og 600 µg/l. Testen inkluderede 1 C-Sparge™ boring samt diverse monitoringsboringer. Systemet kørte i 5 måneder. Over denne periode faldt PCE-koncentrationen i grundvandet med omkring 91%. Til sammenligning fjernede et identisk system, men hvor der kun blev anvendt luft, 71%. Prisen for projektet var 360000 kr.

Utrecht, Holland

I Holland blev der udført et pilotprojekt med en dyb grundvandsforurening, der blev behandlet med C-Sparge™. Forureningen bestod primært af trichlorethylen (TCE) og mindre mængder BTEX. I grundvandet var der mellem 1450 og 14500 µg/l halogeneret VOC og mellem 32 og 95 µg/l BTEX. Testen inkluderede 1 C-Sparge™ boring samt diverse monitoringsboringer og varede i 10 dage. Over denne periode faldt HVOC-koncentrationen i den mest forurenede boring grundvandet fra 14500 µg/l til 1000 µg/l. Middel BTEX-koncentrationen faldt fra 57 µg/l til 17 µg/l. Oprensningstiden blev estimeret til mindre end 100 dage for at koncentrationen i det mest forurenede område bliver reduceret til 1µg/l. Prisen for pilotprojektet var 245000 kr. Det er endnu ikke besluttet, om hele fanen skal renses op med denne teknik.

3. Air sparging

Søjleforsøg

Forsøgene blev udført i en plexiglassøjle med en diameter på 0,17 m og en højde på 0,5 m, hvoraf 0,3 m var sand. Luft blev injiceret fra bunden af søjlen ved 3 flow hastigheder (1, 2 og 4 l/min) og 3 sandtyper med diameter (50%-fraktil på en kornstørrelsesfordeling) på 0,29, 0,47 og 0,99 mm. Begyndelseskoncentration af MTBE var 50 mg/l. Der var ingen fri fase eller andre stoffer tilstede i forsøget. Forsøgene kørte over 24 timer eller indtil koncentrationen var under detektionsgrænsen i udløbsluften.

I det fine sand fordelte luften sig relativt ensformigt i søjlen, og den tilsatte MTBE blev fjernet hurtigt. Ved de 3 hastigheder blev der fjernet mere end 95% i løbet af forsøgsperioden.

I det grove sand blev der observeret kanaler, hvilket medførte, at fjernelsen ikke var nær så effektiv som i det fine sand, idet fjernelsen herefter var begrænset af diffusion hen til kanalerne og ikke af masseovergangen fra vand til luftbobler eller kanaler (Mortensen et al., 1998).

Stor skala laboratorieforsøg

I USA er der gennemført 2 air sparging forsøg i glaskasser med dimensionerne: 2,4 m lang, 1,2 m høj og 0,05 m dyb, og 5,9 m lang, 2,4 m høj og 0,5 m dyb. Den ene blev fyldt med glaskugler med en diameter på 1 mm og den anden med strandsand. Der blev tilsat henholdsvis 40 ml kunstig olie indeholdende 5,9 g MTBE og 200 ml kunstig olie indeholdende 11,76 g MTBE til de to forsøg.

Der blev i den lille model fjernet 86,5% af den tilsatte MTBE i løbet 30 timer med et flow på 10 l/min. Denne fjernelse blev stort set opnået efter 5 timer. Vandspejlet blev sænket efter 30 timer, hvilket medførte en yderligere fjernelse på 4,5%.

Der blev i den store model fjernet 82,9% af den tilsatte MTBE efter 260 timer med et flow på 3,05 l/min. I dette forsøg kunne der stadig blive fjernet lidt masse efter 260 timer, hvis forsøget ikke var blevet stoppet.

Det fremgår ikke af beskrivelsen hvilken stoffer, der var i den kunstige olie udover MTBE eller om der er målt på dem. Derfor er det ikke umiddelbart muligt at sammenligne resultaterne for MTBE med f.eks. fjernelsen af BTEX (Bruce et al., 1998).

4. In-well stripping

Pilotforsøg

Pilotforsøg blev udført i et område med bl.a. 140 µg/l chloroform i grundvandet. Med en 8" boring blev der med et vandflow på 40 l/min fjernet ned til 1-2 µg/l, med et vandflow på 80 l/min ned til 6-11 µg/l, med et vandflow på 120 l/min ned til 11-17 µg/l, og med et vandflow på 200 l/min ned til 23 µg/l. Hvis boringens diameter

forøges bliver rensningen forbedret, idet der bliver mere volumen og dermed større opholdstid i rensningsenhed. Der blev udført pilotforsøg uden den øvre del, hvilken resulterede i omkring 50% lavere rensning.

Fuldskala demonstrationsprojekt

Der er en oprensning i gang med 4 boringer på samme lokalitet som pilotforsøget, hvor systemet har kørt uden i 18 måneder. I den tid har de 4 boringer behandlet 400000 m³ vand uden driftsforstyrrelser.

5. Cirkulationsboringer

Princippet i metoderne er vist i nedenstående figurer.

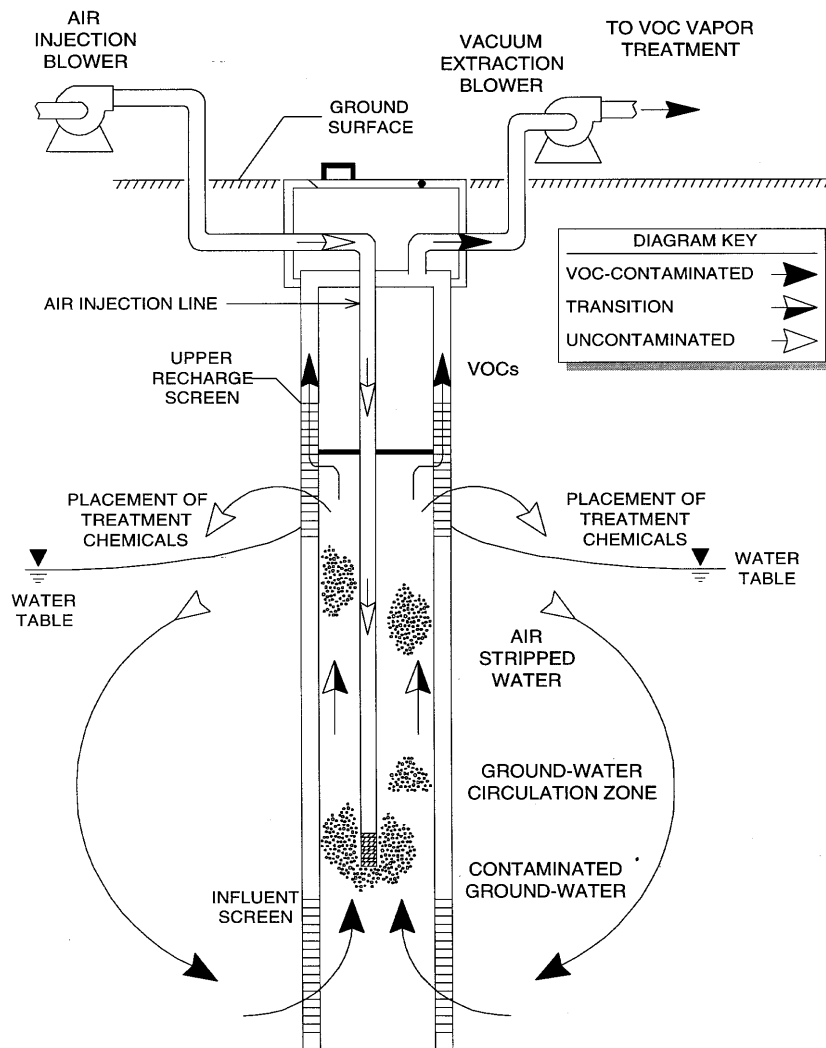
1. No VOC™

Resultaterne af 3 afprøvninger (uden MTBE) gennemgås i det følgende:

I et siltet sandmagasin med ler forurenede med oliekomponenter blev der over en periode på 2 måneder fjernet 71%. Begyndelseskoncentrationen af totalkulbrinter var 10200 µg/l, og slutkoncentrationen var 3000 µg/l.

I en sandet silt/siltet sandmagasin forurenede med TCE blev der over en periode på 4 måneder fjernet i middel 63%. Begyndelseskoncentrationen af TCE var mellem 50 og 310 µg/l, og slutkoncentrationen var 4-125 µg/l.

I et magasin med fint til medium sand forurenede med TCE blev der over en periode på 18 måneder fjernet i middel 91%. Begyndelseskoncentrationen af TCE var mellem 2140 og 3650 µg/l, og slutkoncentrationen var 80-385 µg/l.



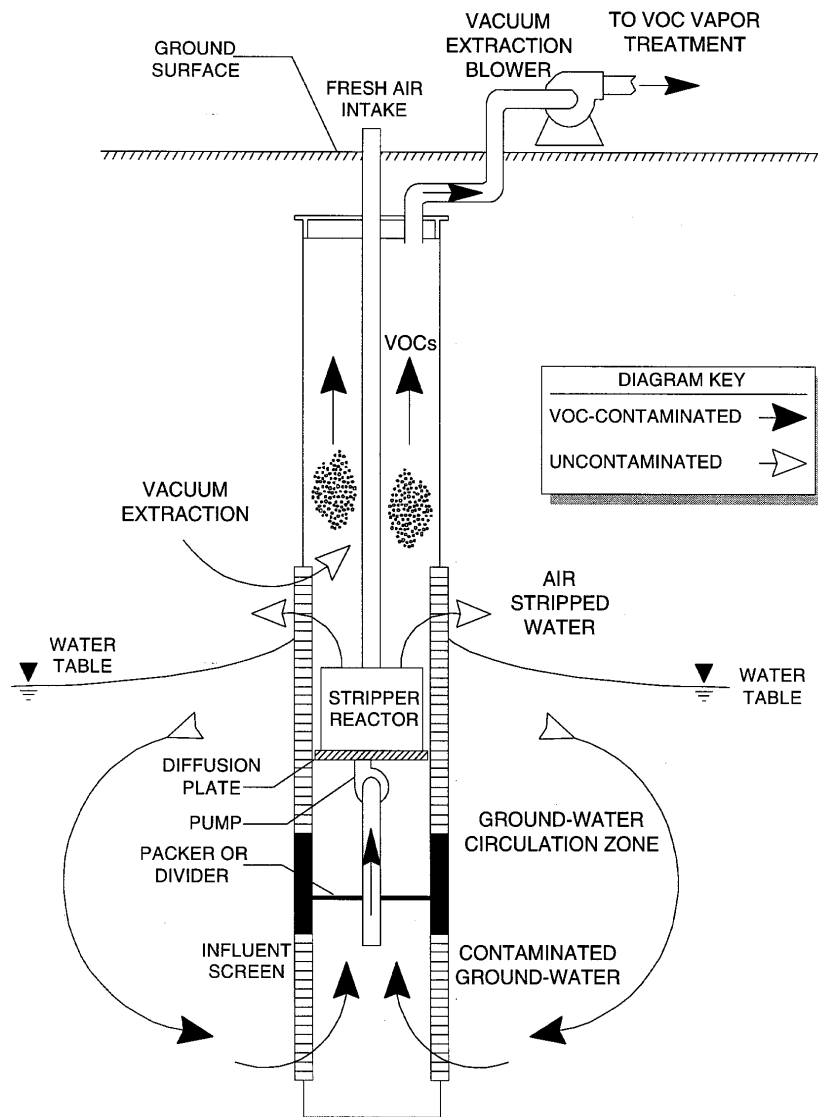
Princip i No VOC™ metoden

2. UVB

UVB teknikken er afprøvet i mindst 3 tilfælde.

Alle tre lokaliteter indeholdt silt og sand med lidt ler. Begyndelseskoncentrationen af TCE i grundvandet var henholdsvis 400, 940 og 1000 µg/l. Oprensningen varede 18 måneder, hvorefter der var fjernet henholdsvis 89%, 84% og 73%.

Princip i UVB teknikken



3. DDC

DDC teknikken er afprøvet ved mindst 3 lokaliteter med olieforurening.

I et sand- og grusmagasin forurenet med olie blev der over en periode på 20 måneder fjernet 50% af totalindholdet af kulbrinter og 84% af benzen.

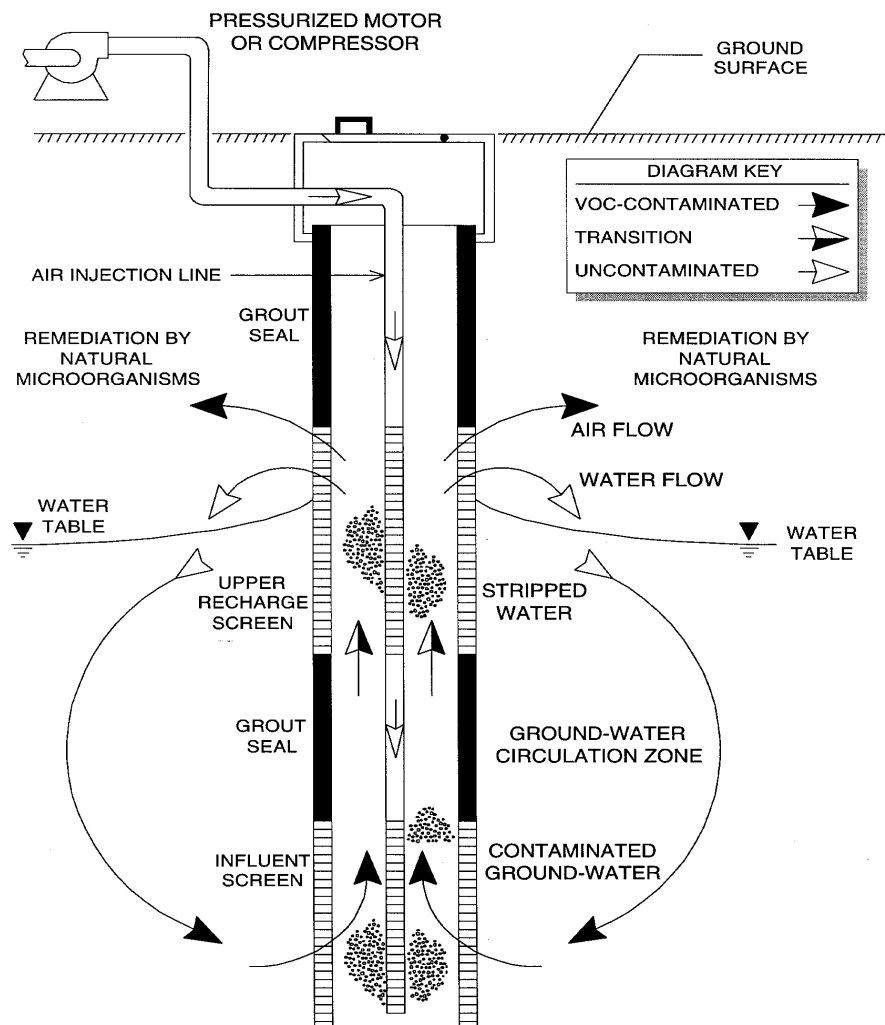
Begyndelseskoncentrationen af totalkulbrinter var 30000 µg/l og af benzen 49 µg/l. Slutkoncentrationen for de to var henholdsvis 15000 µg/l og 8 µg/l.

I et sand og silt magasin forurenet med olie blev der over en periode på 6 måneder fjernet mere end 96% af totalindholdet af kulbrinter og mere end 99% af benzen.

Begyndelseskoncentrationen af totalkulbrinter var 560 µg/l og af benzen 340 µg/l. Slutkoncentrationen for de to var henholdsvis mindre end 20 µg/l og mindre end 2 µg/l.

I et ler magasin forurenet med olie blev der over en periode på 22 måneder fjernet mere end 99% af totalindholdet af kulbrinter og mere end 96% af benzen.

Begyndelseskoncentrationen af totalkulbrinter var 110000 µg/l og af benzen 55 µg/l. Slutkoncentrationen for de to var henholdsvis mindre end 20 µg/l og mindre end 2 µg/l.



Princip i DDC teknikken

Bilag 3 Kontaktpersoner

Michael Barcelona
University of Michigan, USA

Professor Jim Barker
University of Waterloo, Canada

Professor Bob Borden
University of North Carolina, USA

Anthony Brown
Komex H2O Science, USA

Robert Cowan
Rutgers University, USA

Jim Davidson
Alpine Environmental, USA

Marc Deshusses
University of California, USA

Larry Erickson
Kansas State University, USA

Professor Phil Fedorak
University of Edmonton, Canada

Stanley Feenstra
Applied Groundwater Research, Canada

Professor Peter Grathwohl
Universitet i Tübingen, Tyskland

Paul Johnson
Arizona State University, USA

Professor Richard Johnson
Oregon Graduate Institute, USA

Robert Hinchee
Batelle, USA

Mike Kavanough
Malcolm Pirnie, USA

Chuck Kulpa
University of Notre Dame, USA

Professor David Lerner
University of Sheffield, England

Ernie Lory
National Environmental Technology Port Hueneme, USA

Derek Lovley
University of Massachusetts, USA

Robert Mace
University of Texas, USA

Professor Doug MacKay
University of Waterloo, Canada

Professor Perry McCarty
Stanford University, USA

Lee Newman
University of Washington, USA

Michael Rivett
University of Birmingham, England

Joe Salanitro
Shell Development Company, USA

Ph.D. studerende Mario Schirmer
University of Waterloo, Canada

Professor Schroeder
University of California, USA

Professor Lewis Semprini
Oregon State University, USA

Rob Steffan
Envirogen, USA

Professor Peter Werner
Universitetet i Dresden, Tyskland

Dr. John Wilson
US-EPA Groundwater Centre i Ada, Oklahoma, USA

Dr. Xiaoping Yang
Amoco, Chicago, USA

Ph.D. studerende Qizhi Zhang
Kansas State University

Bilag 4 Resultater af litteratursøgningen

Barker, J.F., Hubbard, C.E., og Lemon, L.A. 1990. The influence of methanol and MTBE on the fate and persistence of monoaromatic hydrocarbons in groundwater. *Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water. Ground Water Management.* 4:113-127.

Bass, D.H. og Sylvia, T.E. 1992. Heated air stripping for the removal of MTBE from recovered groundwater. *Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water. Ground Water Management.* 483-491.

Bovard, D.S. og Baker, K.H. 1997. Effect of TCE and MTBE on degradation of BTEX by a *Pseudomonas* isolate. Abstracts of the General Meeting - American Society for Microbiology. American Society for Microbiology. :496.

Carter, S.R., Bullock, J.M., og Morse, W.R. 1997. Enhanced biodegradation of MTBE and BTEX using pure oxygen injection. In situ and on site bioremediation. Alleman BC and Leeson A. Batelle Press. 4:147. 5.

Cho, J.S., DiGiulio, D.C., Wilson, J.T., og Vardy, J.A. 1997. In-situ air injection, soil vacuum extraction and enhanced biodegradation: a case study in a JP-4 jet fuel contaminated site. *Environmental Progress* 16(1):35-42.

Cho, J.S., Wilson, J.T., DiGiulio, D.C., Vardy, J.A., og Choi, W. 1997. Implementation of natural attenuation of JP-4 jet fuel release after active remediation. *Biodegradation* 8:265-273.

Drobat, P.A., Bleckmann, C.A., og Agriwal, A. 1997. Determination of the cometabolic biodegradation potential of methyl tert-butyl ether in laboratory microcosms. Abstracts of Papers/American Chemical Society. American Chemical Society. ENVR 214.

Eweis, J.B., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y., og Scow, K.M. 1998. Biodegradation of MTBE in a pilot-scale biofilter. Natural Attenuation, Chlorinated and recalcitrant compounds. Wickramanayake, G.B. and Hincee, R.E. Batelle Press. 341-346.

Forsyth, J.V., Vetter, K.R., og Christodoulatos, C. 1997. Aerobic biodegradation of tertiary butyl alcohol: field pilot study of contaminated aquifer. In situ and on site bioremediation. Alleman BC and Leeson A. Batelle Press. 5:107-112.

Hardison, L.K., Ciuffetti, L.M., og Hyman, M. 1997. Cometabolic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by the filamentous fungus *Graphium* sp. after growth on gaseous n-alkanes. Abstracts of the General Meeting of the American Society for Microbiology. American Society for Microbiology. 517.

Hardison, L.K., Curry, S.S., Ciuffetti, L.M., og Hyman, M.R. 1997. Metabolism of diethyl ether and cometabolism of methyl tert-butyl ether by a filamentous fungus, a *Graphium* sp. *Applied and Environmental Microbiology* 63(8):3059-3067.

Hyman, M., Kwon, P., Williamson, K., og O'Reilly, K. 1998. Cometabolism of MTBE by alkane-utilizing microorganisms. Natural Attenuation, Chlorinated and recalcitrant compounds. Wickramanayake, G.B. and Hincee, R.E. Batelle Press. 321-326.

Kancherla, R. og Olson, B. 1997. Isolation of bacterial biodegraders of gasoline oxygenate methyl tertiary butyl ether and tertiary butyl alcohol from raw sewage. Abstracts of the General Meeting of the American Society for Microbiology. American Society for Microbiology. 517.

- Koenigsberg, S. 1997. MTBE: wild card in groundwater cleanup. *Environmental Protection* (Nov.):26-28.
- Landmeyer, J.E., Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Pankow, J.F., Church, C.D., og Tratnyek, P.G. 1998. Fate of MTBE relative to benzene in a gasoline-contaminated aquifer (1993-98). *Ground Water Monitoring Remediation* (Fall):93-102.
- Park, K. og Cowan, R.M. 1997. Biodegradation of gasoline oxygenates. In situ and on site bioremediation. Alleman BC and Leeson A. Batelle Press. 1:17. 5.
- Salanitro, J.P. og Wisniewski, H.L. 1997. Effects of MTBE on BTEX biodegradation in groundwater. Abstracts of the General Meeting - American Society for Microbiology. American Society for Microbiology. 496.
- Schaffer, K.L. og Uchirin, C.G. 1997. Uptake of methyl tertiary butyl ether (MTBE) by groundwater solids. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59:744-749.
- Schirmer, M. og Barker, J.F. 1998. A study of long-term MTBE attenuation in the Borden aquifer, Ontario, Canada. *Ground Water Monitoring Remediation* (Spring):113-122.
- Schirmer, M., Barker, J.F., Butler, B.J., Church, C.D., og Schirmer, K. 1998. Natural attenuation of MTBE at the Borden field site. Natural Attenuation, Chlorinated and recalcitrant compounds. Wickramanayake, G.B. and Hinchee, R.E. Batelle Press. :327-331.
- Sevilla, A., Beaver, P., og Cherry, P. 1997. The effect of MTBE on the treatability of petroleum hydrocarbons in water. Abstracts of Papers/American Chemical Society. American Chemical Society. ENVR 213.
- Squillace, P.J., Pankow, J.F., Korte, N.E., og Zogorski, J.S. 1997. Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(9):1836-1844.
- Steffan, R.J., McClay, K., og Condee, C.C. 1997. Biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE). Abstracts of the General Meeting of the American Society for Microbiology. American Society for Microbiology. 517.
- Steffan, R.J., McClay, K., Vainberg, S., Condee, C.C., og Zhang, D. 1997. Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 63(11):4216-4222.
- Suflita, J.M. og Mormile, M.R. 1993. Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface. *Environmental Science and Technology* 27(5):976-978.
- Tyner, L., Brown, K., Caron, D., Perina, T., Daftary, D., og Sibbett, B. 1998. Natural attenuation of BTEX and MTBE under complex hydrogeological conditions. Natural Attenuation, Chlorinated and recalcitrant compounds. Wickramanayake, G.B. and Hinchee, R.E. Batelle Press. 333-339.
- USEPA MTBE fact sheet # 2, Remediation of MTBE contaminated soil and groundwater. USEPA. EPA 510-F-97-015:1-5, 1998.
- Yeh, C.K. 1992. Degradation of gasoline oxygenates in the subsurface. *Dissertation Abstracts International* 53(2):757-B.
- Yeh, C.K. og Novak, J.T. 1994. Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils. *Water Environmental Research* 66(5):744-752.

Yeh, C.K. og Novak, J.T. 1995. The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl tert-butyl ether in soils. *Water Environmental Research* 67(5):828-834.

Bilag 5 Danske målinger

I forbindelse med iværksættelsen af dette projekt blev de danske amter og Oliebranchens Miljøpulje spurgt, om der er igangsat afværgeforanstaltninger over for MTBE-forurenet grundvand og i givet fald resultaterne fra disse afværgeforanstaltninger. Svaret var, at der er igangsat et begrænset antal projekter, men at der ikke p.t. foreligger endelige resultater, som kan indgå i en vurdering af afværgeteknikkerne for MTBE.

Ved samme lejlighed blev der fremsendt måledata for MTBE fra flere amter. Billedet er i det væsentlige det samme, som er rapporteret i Miljøstyrelsens handlingsplan (1998), hvoraf det fremgår, at der er påvist MTBE i hele spektret af koncentrationer fra 0,1 µg/L til 550.000 µg/L.

De fremsendte målinger indeholder også data for BTEX og total kulbrinter. Det fremgår heraf, at der er et tilsvarende stort spektrum af koncentrationer af total kulbrinter som for MTBE, og at der ivotrigt ikke er nogen sammenhæng mellem koncentrationen af MTBE og koncentrationen af BTEX eller total kulbrinter. Denne mangel på sammenhæng svarer til erfaringerne fra en omfattende undersøgelse af forureningen af utætte tankanlæg med benzin fra Texas (Mace et al., 1997).

Mens der i nogle amter er påvist adskillige tilfælde af væsentlig MTBE-forurening, er der i et amt som f.eks. Storstrøms Amt på trods af omfattende målinger kun i et enkelt tilfælde påvist MTBE-forurening, og den fundne forurening var ubetydelig.

Bilag 6 Igangværende udenlandske projekter

Med det formål at give overblik over hvilke forsknings- og udviklingsaktiviteter, der ved denne rapports færdiggørelse er i gang eller planlægges, bringes i det følgende en oversigt over igangværende udenlandske projekter.

RFG SERVICE STATION EXPOSURE STUDY

Project Number		Staff	A. Jaques
Initiation Date	December 1995	Completion Date	Third Quarter 1998
		Contractor	KRMS-NATLSCO
Objective	To develop an exposure database for service station attendants' and mechanics' exposure to MTBE, other oxygenated organic species and other gasoline components in reformulated gasoline (RFG).		
Dissemination of Results	API Publication		

ORAL ADMINISTRATION OF HYDROCARBONS

Project Number		Staff	L. Twerdok
Initiation Date	December 1997	Completion Date	Fourth Quarter 1999
		Contractor	Chemical Industry Institute of Toxicology
Objective	To evaluate and test available methods for oral dosing of hydrocarbons in a toxicology study to more adequately mimic human drinking water exposure.		
Scope	<p>Recent emphasis has been placed on potential health effects from chemical exposure through contaminated drinking water. In 1994, EPA issued a TSCA section 4 test rule on seven commonly found water contaminants, including 1,3,5-trimethylbenzene. Although API member companies were not responsible for testing, EPA noted that the source of water contamination was fuel spills. Additionally, recent attention has been focused on ground and surface water contamination by ether oxygenates. At a recent EPA workshop to develop a research strategy for oxygenates in the aquatic environment, oral toxicity data was identified as a research need in order to develop sound health based reference concentrations for drinking water exposure. To address these concerns, OFA will conduct an oral ninety day toxicology study on MTBE. Further, in the proposed TSCA Section 4 Hazardous Air Pollutants Test Rule, EPA is considering requiring that toxicity testing of low vapor pressure HAPs be conducted by oral administration to achieve a sufficiently high dose.</p> <p>Methods to orally administer toxicants are limited to dissolving material in drinking water, mixing the chemical with animal feed, or directly administering the chemical in large amounts by a gastric tube to the stomach (oral gavage). Materials of interest to the petroleum industry would most likely have to be administered by oral gavage. Repeated oral gavage dosing (for a ninety day or chronic study) is not representative of oral exposure to drinking water contaminants as the absorption and distribution of the material would be altered. Additionally, effects related to size and site of administration, portal of entry effects, may occur. These factors could greatly affect the outcome of a toxicology study, producing uncertainty in the analysis of the results.</p>		

ANAEROBIC BIODEGRADATION OF GASOLINE HYDROCARBONS AND OXYGENATES

Project Number	GW-69	Staff	B. Bauman
----------------	-------	-------	-----------

Initiation Date January 1998 Completion Date Second Quarter 1999

Contractor Univ. of Oklahoma

Objective To summarize the results of previous research on anaerobic processes in a 'reader-friendly' format; and to continue to evaluate the anaerobic biodegradation of dissolved hydrocarbons, whole gasoline and oxygenates.

Scope Two technical transfer publications will be developed: one addressing the anaerobic biodegradation of BTEX in groundwater, and the other focused on oxygenates. Further laboratory evaluations of anaerobic processes will be conducted using samples from a well characterized field site that is being used as a research site for intrinsic biodegradation studies. Microcosms will evaluate the mass loss over time of a broad range of petroleum hydrocarbons under the entire spectrum of potential alternative electron acceptors (i.e., nitrate, ferric iron, sulfate, etc.). Lab experiments will also be conducted to confirm the anaerobic biodegradability of MTBE and to determine the pathway and organisms responsible. Much of this work will be accomplished using leveraged research funds from private and federal sources.

ANAEROBIC DEGRADATION OF MTBE, BENZENE AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PETROLEUM-CONTAMINATED AQUIFERS

Project Number GW-43/53 Staff B. Bauman

Initiation Date December 1994 Completion Date Fourth Quarter 1998

Contractor Univ. Massachusetts-Amherst

Objective To determine: 1) the potential for ferric iron to serve as an electron acceptor for the anaerobic biodegradation of MTBE and benzene (and TEX) in groundwater and the rates associated with this process in a variety of aquifers; 2) anaerobic processes in the source area of fuel spills; and 3) anaerobic biodegradability of PNAs in groundwater.

Scope Existing laboratory microcosms will continue to be monitored, and additional sites will be sampled and evaluated as they are identified by API member companies. Work will be conducted using genetic techniques to predict the capability for anaerobic benzene biodegradation. Detailed studies of anaerobic benzene biodegradation under sulfate-reducing and methanogenic processes will be continued. Efforts will be undertaken to isolate and identify the responsible organism and determine the metabolic pathways. Similar efforts will be initiated for PNA degradation. Source areas at sites in MN and MS will be sampled to evaluate biodegradation at a 20 year old site and a 2 year old site. Sites with chronic MTBE impacts will be identified and sampled, and anaerobic biodegradation characterized.

LABORATORY EVALUATION OF MTBE BIODEGRADATION AT THE SAMPSON COUNTY NC SITE

Project Number GW-55 Staff B. Bauman

Initiation Date October 1996 Completion Date Third Quarter 1998

Contractor N. Carolina State Univ.

Objective To confirm the biodegradation of MTBE using aquifer cores from a field site previously studied by API.

Scope Aquifer core material will be obtained from three locations at the site previously studied. Laboratory microcosms will be established under aerobic conditions, with and without BTEX present. Biodegradation of MTBE in the presence of other oxygenates will also be evaluated (TBA, DIPE, ETBE).

NATURAL ATTENUATION OF MTBE IN GROUNDWATER: A FIELD TRACER EXPERIMENT

Project Number	GW-72	Staff	H. Hopkins
Initiation Date	January 1998	Completion Date	First Quarter 2001
		Contractor	Oregon Graduate Institute
Objective	Document natural attenuation of MTBE in groundwater under field conditions.		
Scope	A known mass of a tracer mixture of sodium bromide and labeled MTBE will be released into a relatively homogeneous aquifer at the Naval Construction Battalion Center at Port Hueneme, CA. The tracer mixture will be sampled in three dimensions several times over a 2-3 year time period. Evidence for natural attenuation of the tracer "plume" will include: 1) change in the total mass of the labeled MTBE, 2) decrease in the labeled MTBE concentration relative to the sodium bromide concentration, 3) decrease in the concentration of the non-labeled MTBE currently present at the site relative to the concentration of the labeled MTBE, and 4) detection of labeled MTBE degradation products. Numerical modeling of groundwater flow and MTBE transport will also be performed.		

VAPOR PHASE BIODEGRADATION OF MTBE

Project Number	GW-68	Staff	B. Bauman
Initiation Date	January 1998	Completion Date	Second Quarter 1999
		Contractor	UC-Davis
Objective	To evaluate the effectiveness of biofilters in MTBE vapor phase treatment at concentrations below 500 ppm _v ; to assess the impact of the presence of other, presumably less recalcitrant, organics such as aromatics and alkanes on MTBE biodegradation; and to characterize the nature of potential limitations of this technology (e.g., tilstopning or microbial toxicity).		
Scope	The experiments will be conducted in the laboratory biofilter currently dedicated to MTBE experiments. Parameters and variables monitored will include contaminant concentrations at the inlet, 25 cm, 50 cm, 75 cm and outlet points, head loss across the bed, volatile and soluble organic products, and nutrient availability. Experimental programs will begin with studies to determine if the presence of other components of gasoline will result in depressed rates or loss of MTBE degradation. The loading rate experiments will be conducted increasing the inlet MTBE concentration incrementally from 35 ppm _v to 70 ppm _v , 150 ppm _v , 300 ppm _v , and 450 ppm _v . These experiments, together with the variable concentration experiments will provide the information necessary to define the elimination capacity of the biofilter. If sufficient time, staff and funds are available full scale pilot testing of biofiltration at a soil vapor extraction site will be initiated as part of this project.		

MTBE NATURAL ATTENUATION FIELD RESEARCH, PHASE 1

Project Number	GW-67	Staff	B. Bauman
Initiation Date	January 1998	Completion Date	Second Quarter 1999
		Contractor	U. Waterloo
Objective	To identify a suitable research site and generate initial site characterization data that will eventually determine: 1) the mass flux of MTBE from a real world		

release site, and its influence on the size of the resultant dissolved phase plume; and 2) the natural attenuation processes that act to limit the migration of dissolved MTBE at that site.

Scope The hydrogeology and release history of up to 10 potential sites will be summarized, and existing data evaluated to provide an initial identification of 2 or 3 sites best suited to allowing the collection of high quality field data over a 2-3 year monitoring period. Those sites will be sequentially subjected to further site characterization by the contractor to obtain additional information to identify the best research site. (This information will also be useful for other ongoing studies in California attempting to evaluate screening protocols for MTBE that may be required at all MTBE release sites.) Because future analytical costs will consume a large portion of research funds, an evaluation of the most economical approaches to analyzing groundwater samples for organic and inorganic parameters of interest will also be conducted. Once the best site is selected, initial detailed characterization and installation of monitoring instrumentation will be conducted. In subsequent phases, monitoring will continue for 24 -36 months, and the utility of conducting additional experiments on site to evaluate MTBE fate and transport will also be considered.

PROJECT TO LOCATE AND CHARACTERIZE THE BORDEN MTBE PLUME

Project Number	GW-51	Staff	B. Bauman
Initiation Date	January 1995	Completion Date	Fourth Quarter 1998
		Contractor	University of Waterloo

Objective To better document the long term fate and transport of MTBE in groundwater by evaluating biodegradation processes, establishing long-term (7 years) behavior including dilution, dispersion and diffusion characteristics; verify retardation coefficients; and determine if there is vertical plume movement in the saturated zone.

Scope Field sampling will attempt to locate and characterize a dissolved plume of MTBE that was originally injected in groundwater for API study in 1988. Groundwater velocity estimates and conventional dilution/dispersion modeling will be used to predict the current location of the plume. At least three sampling transects will be established perpendicular to the directional gradient and within the estimated plume location. Water samples will be analyzed for MTBE, BTEX, TBA and chloride (conservative tracer used in the original investigation).

SPATIAL AND TEMPORAL VARIABILITY OF MTBE PLUMES IN TEXAS

Project Number	GW-61	Staff	B. Bauman
Initiation Date	October 1997	Completion Date	Fourth Quarter 1998
		Contractor	U. Texas - Austin

Objective To characterize the spatial and temporal variation of MTBE plumes in Texas and their relation to other dissolved hydrocarbons, to the nature of the release source, and to site hydrogeology.

Scope An existing database of 361 Texas UST sites will be evaluated to provide details and population distributions for the following key plume characteristics: maximum concentrations of MTBE; MTBE plume lengths for several concentration intervals (e.g., 20 ppb, 70 ppb, 200 ppb); changes in MTBE mass and plume dimensions over time; relationships between MTBE and benzene plume lengths and hydrogeologic properties; and the influence of natural attenuation on MTBE concentrations.

THE DISSOLUTION AND DESORPTION CHARACTERISTICS OF MTBE FROM A RESIDUALLY TRAPPED GASOLINE SOURCE

Project Number	GW-70	Staff	H. Hopkins
Initiation Date	August 1997	Completion Date	Fourth Quarter 1998
		Contractor	University Houston
Objective	<p>Characterize the leaching behavior of MTBE from a gasoline source trapped in soil. Specifically, this research will involve laboratory experiments and modeling to determine: 1) the duration of the source, 2) the effects of aging of the residually trapped source on the dissolution/desorption characteristics of MTBE for various types of soils and 3) over what range a dissolution model is capable of simulating the leaching behavior.</p>		
Scope	<p>The leaching behavior will be evaluated in fixed-bed columns and the results will be modeled with a leaching model with appropriate equilibrium and mass transfer rate parameters derived from experimental work. Media used in the columns will include a variety of soils and glass beads. In addition to the experiments on dissolution of MTBE from residually trapped sources, separate column experiments with sorbed MTBE will be performed to characterize the slow desorption rate constants for MTBE in aged soils. Batch leaching experiments will be conducted to determine equilibrium partition coefficients for MTBE between water and gasoline at varying MTBE volume percentages. Modeling will look at both equilibrium and rate-limited dissolution/desorption.</p>		

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR EX-SITU BIOLOGICAL TREATMENT OF WATER CONTAINING MTBE

Project Number	GW-66	Staff	R. Claff
Initiation Date	December 1997	Completion Date	Fourth Quarter 2000
		Contractor	Rutgers University
Objective	<p>To determine the stoichiometry and kinetics of MTBE biotransformation, then, with appropriate modeling, to demonstrate the application and optimization of biological treatment of MTBE in groundwater and the biofiltration treatment of MTBE in off-gas, both in the laboratory and in the field.</p>		

Scope Laboratory-scale bioreactors will be operated on real and simulated contaminated groundwater to demonstrate the treatability of MTBE and the reliability of degrading mixed cultures. During year 2 of the study, operation of the laboratory-optimized bioreactors will be demonstrated in the field. The most appropriate biological treatment technology will be selected on the basis of modeling efforts which carefully consider reaction stoichiometry and kinetics. In the final phase of the project, the feasibility of using biofilters to remove MTBE from off-gases will be demonstrated.

GASOLINE OXYGENATES: AN ASSESSMENT OF EFFICIENCY AND COST EFFECTIVENESS FOR SUBSURFACE REMEDIATION

Project Number	GW-54	Staff	B. Bauman
Initiation Date	March 1996	Completion Date	Third Quarter 1998
		Contractor	Alpine Environmental

Objective To characterize state-of-the-art subsurface remediation for MTBE impacted sites, and related costs.

Scope Contractor will review data from sites submitted by member companies that would be representative of various types of MTBE remediation technologies (e.g., pump and treat, SVE, sparging). Data will be summarized and general effectiveness in reaching remediation goals will be characterized. Costs to achieve those goals will also be determined. Influence of site specific hydrogeological conditions on success in reaching remediation goals and overall costs will also be addressed. Contractor will identify potential "emerging" technologies that may provide superior performance to current approaches.

REMOVAL OF MTBE FROM A RESIDUAL GASOLINE SOURCE THROUGH IN SITU AIR SPARGING

Project Number	GW-71	Staff	H. Hopkins
Initiation Date	January 1998	Completion Date	First Quarter 1999
		Contractor	Oregon Graduate Institute

Objective Air sparging may be one of the few cost effective technologies capable of remediating MTBE-contaminated aquifers *in situ*. This project is designed to assess the effectiveness with which air sparging can remove MTBE from a gasoline-contaminated soil and the extent to which concentrations in groundwater can be reduced downgradient of the source area.

Scope A 10m by 10m by 5m deep sand-filled vault will be used as a physical model for these experiments. A "spill" of reformulated gasoline will be created in the saturated zone of model and allowed to equilibrate. An air sparging system will be installed and operated at various airflow rates. Mass removal of MTBE in the offgas will be monitored to determine the degree volatilization contributes to the total remediation. The concentration of MTBE in groundwater will be monitored before and after air sparging.

PHASE II - DEVELOPMENT OF MTBE AMBIENT WATER QUALITY CRITERIA DATABASES FOR THE PROTECTION OF AQUATIC LIFE

Project Number	WATER-12	Staff	A. Steen
Initiation Date	September 1997	Completion Date	First Quarter 1999
		Contractor	ENSR Laboratories and Wildlife International
Objective	To generate sufficient data to complete EPA guidelines for derivation of ambient water quality criteria.		
Scope	This project is cosponsored by API, OFA, WSPA, ARCO, Shell, Texaco, and Chevron. Phase I was conducted separately. Phase II will consist of three tasks and is being conducted in coordination with EPA advisors. For Task 1 the Contractors will validate the analytical procedures for MTBE and perform range finding aquatic toxicity tests. Upon approval, definitive toxicity testing will be conducted in Task 2. This will consist of acute and chronic exposures for a suite of freshwater and marine organisms selected to meet EPA database requirements. Testing will be performed using approved SOPs and following Good Laboratory Practice procedures. Draft data reports for each test will be submitted to API and to EPA peer reviewers. An overall project report will be prepared to summarize the research findings in Task 3.		

OCCURRENCE, TREATMENT, AND IMPACT OF OXYGENATES IN MARKETING AND REFINERY EFFLUENTS

Project Number		Staff	R. Claff
Initiation Date	July 1998	Completion Date	Fourth Quarter 1999
		Contractor	Woodward-Clyde
Objective	The objectives of this study are to 1) characterize and quantify the presence of oxygenates in petroleum terminal and refinery wastewater streams and treatment processes, and 2) identify and quantify the fate of oxygenates in terminal and refinery wastewater treatment facilities.		
Scope	A member company survey form will be distributed to refineries and terminals, requesting the submission on the presence and fate of oxygenates in industry wastewater treatment systems. These data will be supplemented by data collected in a survey of the technical literature to identify information on the fate of oxygenates in treatment systems. Survey questionnaire and literature survey data, along with physical/chemical property data for oxygenates such as MTBE and methanol, will be entered into models such as EPA's WATER8 to 1) quantify the fates of these compounds and 2) measure treatment efficiencies. A sampling program will be designed to fill in remaining data gaps. The project final report shall present the available data, the results of modeling runs, and mass balance calculations illustrating the fates of oxygenate compounds in treatment systems.		

CHARACTERIZATION OF SERVICE STATION STORMWATER RUNOFF

Project Number		Staff	R. Claff
Initiation Date	December 1995	Completion Date	Fourth Quarter 1998

Objective	To characterize the petroleum hydrocarbon and metals content of stormwater runoff at service stations.
Scope	The contractor is to collect and analyze service station stormwater runoff. The samples shall be analyzed for benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX); oil and grease; heavy metals (Cu, Ni, Pb, Cd, Zn); polynuclear aromatics (phenanthrene, anthracene and benzo(a)pyrene); and methyl-t-butyl ether (MTBE). The contractor will also obtain ancillary information about the sampled facilities, so proper data interpretation can be made. Following sample collection and analysis, the contractor shall prepare a well-organized data summary report, including all analytical and QA/QC data for all sites and locations sampled. All associated data, including site characteristics, and meteorological and climatological data, shall also be included in this report.

ADVANCED FUEL HYDROCARBON REMEDIATION
NATIONAL ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY TEST SITE,
PORT HUENEME

Title: In Situ remediation of a Contaminated Aquifer, transitioned to Multi-Site Air Sparging Project

PI: Major Timothy Wiley, Air Force laboratory, Tyndall

Funding: SERDP, FY 97-98, Transitioned to ESTCP, FY98-99

The Air Force Research Laboratory, Tyndall, Florida, installed two in-situ air sparging systems in the Port Hueneme gasoline plume. This technology forces air through contaminated aquifer materials into the vadose zone where microbial degradation can take place. One was installed in the residual-phase area and the other was in the dissolved-phase portion of the plume. Data on engineering and hydrologic parameters were collected from the two systems. The sites were extensively instrumented, as well as having excess wells for high-impulse borehole radar, three dimensional electrode displays to measure aquifer electrical resistance, and miniaturized in-situ pressure sensors. Tracer gas tests have been conducted to identify air-flow distribution patterns in the aquifer, development and destruction of preferential air channels in the aquifer and vadose zone, and the influence of forced air on contamination migration. The data collected is being used to determine an accurate ground water flow rate and direction, as well as the significance of biodegradation, oxygenation and volatilization, all of which are necessary to calculate the rate and extent of treatment influence. This new data will be incorporated into the Air Force air sparging system design manual.

Title: The Effects of Higher Plants on the Bioavailability and Toxicity of Petroleum Contaminants in Soil

PI: Dr. Katherine Banks, Purdue University

Funding: US EPA, Completion 1901

Purdue University and Kansas State University have constructed a phytoremediation test containment area and planted plots with mixtures of hybrid grasses, native grasses and legumes. Four toxicity risk assessment tests to determine reduction in petroleum contaminant toxicity in soil and leachate are being conducted. Plant growth assessments will be conducted to determine the four ways interaction between contaminates, soil, microbial community, and plant roots. Reduced soil toxicity, will be an indication of improved soil health. Data obtained from this project will contribute to the overall database on the phytoremediation process.

Title: Natural Attenuation of MTBE in Groundwater, a Field Tracer Experiment

PI: Dr. Richard Johnson, Oregon Graduate Institute & Dr. Paul Johnson, Arizona State Univ.

Funding: American Petroleum Institute & college grants, Completion 1999

The study employs a solution of predeuterated $^2\text{H}_{12}$ -MTBE as tracer in an already existing fuel hydrocarbon plume. Because deuterated molecules are slightly heavier than normal molecules, the tracer and its degradation products can be distinguished from existing MTBE by differences in their weight. Bromide, which has water solubility similar to MTBE, was added at a concentration similar to the concentration of the tracer, as a conservative tracer, non-biodegradable compound, with which the measurable mass of tracer MTBE can be compared. Groundwater samples was collected after the tracer injection, and will be collected every quarter for two years.

Title: Perspectives on MTBE Biodegradation and the Potential for In Situ Aquifer Bioremediation

PI: Dr. Joseph Salanitro, Equilon Enterprises (Shell Development Company) & Dr. Paul Johnson, Arizona State Univ.

Funding: American Petroleum Institute & college grants, Completion 1999

Isolated ether-degrading microbes have been inoculated in subsoil and ground water and can markedly shorten the half-life of oxygenates. The success and failure of soil inoculations to stimulate degradation of poorly biotransformed compounds depends on factors such as; (1) survival, (2) decay and rate of growth, (3) adaptation, (4) substrate/ energy utilization and availability, and (5) microbial competition. The project at the NETTS Hueneme involved injecting a biomass slurry suspension into the fuel hydrocarbon plume. The effectiveness of ether-degrading biobarriers is being evaluated with respect to factors discussed.

Title: Phytoremediation of MTBE

PI: Dr. Stuart Strand, Univ. of Washington

Funding: Navy & American Petroleum Institute, Completion 1999

Transpired gas samples were taken from eucalyptus trees growing over the NETTS fuel hydrocarbon plume to determine the presence of MTBE. Tissue samples (leaf, stem and root) were taken for analysis of MTBE and possible metabolites. These samples will be compared to similar samples from eucalyptus trees in an uncontaminated portion of the plume.

Title: Natural Attenuation of MTBE Enhanced by the Presence of Methanogenic Bacteria

PI: Dr. John Wilson, R.S. Kerr Research Center

Funding: US EPA, Completion FY00

Investigating the fate of MTBE in the presence of methanogenic bacteria activity at the NETTS plume. This investigation will determine nutrient sources, which enhance MTBE degradation.

Title: Isolation of MTBE Degrading Bacteria from NETTS Plume

PI: Dr. John Glaser, NRMRL

Funding: US EPA, Completion FY00

This project is investigating the transition from the preferential BTEX degradation to the MTBE degradation. Determination the presence of MTBE degraders is accomplished by using a phospholipid method. The factors required for the optimization of the microbiological degradation process will follow the identification of the presence of MTBE degraders.