

Miljøprojekt Nr. 614 2001

Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening

Opdatering af rapporten "Afværgeteknikker for MTBE- forurennet grundvand"

Erik Arvin
Danmarks Teknologiske Institut, Miljø og Ressourcer

Kim Broholm
DHI - Institut for Vand og Miljø

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

| | |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| FORORD | 4 |
| RESUMÉ | 5 |
| SUMMARY | 7 |
| 1 INDLEDNING | 8 |
| 1.1 Baggrund | 8 |
| 2 DEL 1: ON-SITE TEKNIKKER | 9 |
| 2.1 ON-SITE RENSNINGSMETODER FOR MTBE FORURENET GRUNDEVAND | 9 |
| 2.2 LUFTSTRIPNING | 9 |
| 2.3 AKTIVT KUL RENSNING..... | 10 |
| 2.4 KEMISK OG FYSISK KEMISK OXIDATION | 11 |
| 2.5 BIOLOGISK NEDBRYDNING AF MTBE | 13 |
| 2.6 BIOLOGISK NEDBRYDNING AF MTBE VED COMETABOLISME..... | 14 |
| 2.7 SORPTION TIL ORGANISKE OG UORGANISKE MATERIALER | 15 |
| 2.8 MEMBRANFILTRERING..... | 16 |
| 2.9 KONKLUSIONER..... | 16 |
| 3 DEL 2: IN-SITU TEKNIKKER | 18 |
| 3.1 BIONEDBRYDNING AF MTBE I LABORATORIEFORSØG18 | |
| 3.2 AFVÆRGETEKNIKKER | 19 |
| 3.2.1 Naturlig nedbrydning..... | 19 |
| 3.2.2 Tilsætning af ilt og bakterier | 20 |
| 3.3 Air sparging | 21 |
| 3.4 LÆNGDE AF FORURENINGSFANER | 21 |
| 3.5 KONKLUSIONER..... | 22 |
| 4 REFERENCER | 24 |

Forord

Denne rapport er udarbejdet for Miljøstyrelsens under Teknologiuudviklingsprogrammet af den faglige sekretær Erik Arvin i samarbejde med Kim Broholm, DHI – Vand og Miljø.

Rapporten består af to indlæg, som blev præsenteret på ATV-Vintermødet om Jord- og Grundvandsforurening, Vingsted, den 8. – 9. marts 2001.

Resumé

Forureninger af jord og grundvand med MTBE i forbindelse med lækager fra benzintanke kan med fordel oprensnes ved en kombination af rensning på jorden (on-site rensning) og rensning i jorden (in-situ rensning). Valg af metode afhænger typisk af geologiske forhold, MTBE koncentrationen i jord/grundvand, krav til residual koncentration, samt krav til oprensningstid og økonomi.

Denne rapport sammenfatter udviklingerne i on-site og in-situ rensning siden udgivelsen af statusrapporten "Afværgeteknikker for MTBE-forurenet grundvand", Miljøprojekt nr. 483, 1999. Siden da er der sket en markant dokumentation omkring on-site rensningsmetoder. Mest markant er dog erkendelsen af, at det er muligt at fjerne MTBE ad biologisk vej under iltrige (aerobe) forhold både i forbindelse med on-site rensning og ved in-situ rensning. Den ingeniørmæssige forståelse af de indgående processer er dog endnu ringe, hvorfor anlægsopbygning sker på et usikkert empirisk grundlag. Bionedbrydning uden tilstedeværelse af ilt (anaerobe forhold) er formentlig muligt under visse forhold, men der hersker stor usikkerhed herom.

Summary

Contamination of soil and groundwater with MTBE due to leakage from underground gasoline storage tanks can be remediated by a combination of on-site treatment and in-situ treatment. Selection of methods typically depends of the geological conditions, the MTBE concentration in soil/groundwater, residual concentration requirements, and demands of remediation time and treatment costs.

This report summarises the development in on-site and in-situ treatment since the publication of the status-report "Remediation of MTBE-contaminated groundwater", Environmental project no. 483, 1999. In the meantime, a substantial documentation on on-site remediation has appeared. Most prominently, however, has been the comprehension of the potential of biological removal of MTBE under aerobic conditions both on-site and in-situ. The quantitative engineering understanding, however, is still scarce and therefore design is done on an empirically uncertain basis. Biodegradation under anaerobic conditions is probably feasible under certain conditions but the present knowledge is very poor.

1 Indledning

1.1 Baggrund

I rapporten fra Miljøstyrelsen (1999): "Afværgeteknikker for MTBE-forurenet grundvand" blev der redegjort for status for især in-situ afværgeteknikker for MTBE forurenet grundvand. På daværende tidspunkt var der meget få oplysninger om on-site rensningsteknikker for MTBE, og informationen var hovedsageligt rettet mod luftrensning i biofiltre.

Formålet med denne rapport er at opdatere rapporten fra Miljøstyrelsen fra 1999.

Rapportens del 1 omhandler on-site rensningsteknikker og del 2 in-situ afværgeforanstaltningerne (biologisk nedbrydning, stimuleret nedbrydning, afværgeoppumpning, cirkulationsboringer, air sparging og vakuum ventilerings).

Der er sket en stærk udvikling inden for begge områder, og der er også fremkommet væsentlige økonomiske sammenligninger af on-site metoderne.

Den væsentligste kilde til information om on-site rensningsmetoder har hidtil været konferencelitteraturen (Batelle-konferencer og American Petroleum Institute, API), men der er også fremkommet nogle meget informative hjemmesider på Internettet:

- ? University of California, Davis:
<http://tsrtp.ucdavis.edu/mtbe/homepage.html>
- ? US EPA: www.epa.gov, søg MTBE.
- ? EFOA, European Fuel Oxygenates Assoc.: MTBE Resource Guide:
www.efoa.org
- ? www.mtbelibrary.com

2 Del 1: On-site teknikker

2.1 ON-SITE RENSNINGSMETODER FOR MTBE FORURENET GRUNDTVAND

On-site rensningsmetoder for MTBE forurennet grundvand har stor interesse, fordi pump-and-treat er en væsentlig afværgeteknik for MTBE p.g.a. stoffets store vandopløselighed og dermed ringe sorption til jorden. Hvor man for chlorerede opløsningsmidler skal pumpe af størrelsesordenen 20 porevolumener for at fjerne disse sorberende stoffer fra grundvandsmagasinet skal man for MTBE kun pumpe nogle få porevolumener.

Der findes en hel række relevante on-site rensningsteknikker. Nedenfor er de opstillet i en rækkefølge med de traditionelle først og de nyeste sidst:

- ? Luftstripping
- ? Aktivt kul rensning
- ? Kemisk og fysisk-kemisk oxidation
- ? Biologisk nedbrydning
- ? Sorption til organiske og uorganiske materialer
- ? Membranfiltrering

I det følgende gennemgås metoderne kort i relation til deres funktionsprincip, krav til for- og efterbehandling, eksempler på metodernes effektivitet og til sidst kommenteres økonomien.

Ved bedømmelse af metoderne skal man være opmærksom på, at det rensede vand kan disponeres på forskellige måder: udledning til kloak, udledning til overfladevand, tilbageføring til grundvandet eller brug af vandet til vandforsyning. I sidstnævnte tilfælde stilles der særligt strenge krav til kvaliteten af det rensede vand:

- ? En MTBE-koncentration på 2-10 µg/L, afhængigt af hvad den nye drikkevandsbekendtgørelse vil medføre.
- ? Ingen eller yderst ringe forekomst af nedbrydningsprodukter af MTBE og andre benzinstoffer.

2.2 LUFTSTRIPNING

Processen

MTBE afstrippes samtidigt med benzinstofferne benzen, toluen, ethylbenzen, xylener (BTEX), m.v. ved gennemblæsning med luft. På grund af MTBE's meget større vandopløselighed sammenlignet med de aromatiske kulbrinter BTEX er fjernelsen af MTBE ringere end for kulbrinterne, se nedenfor. Da flygtigheden af MTBE og benzinstofferne falder med temperaturen opnås der relativt mindre effektivitet med faldende vandtempe-

ratur. Dette skal man være opmærksom på ved overførsel af data fra varme klimaer (USA-data!) til danske grundvandsforhold (10 °C).

Forbehandling

Vandet til en stripningskolonne bør indeholde lave koncentrationer af jern, mangan, organisk stof, og have lavt indhold af calcium og bicarbonat for at undgå belægning på fyldlegemer i kolonnen. Der kan derfor blive behov for en del vandbehandling forud for en stripningsproces, herunder blødgøring og pH justering.

Efterbehandling

Afhængigt af koncentrationen/mængderne af afstrippet MTBE kan der være krav om fjernelse af MTBE fra den afstrippede luft. Det kan f.eks. ske ved hjælp af aktivt kul rensning. Dette medfører selvsagt en øgning af rensningsomkostningerne.

Da der evt. sker udfældning af partikler under strippingen kan der blive behov for efterfiltrering af vandet.

Effektivitet

Til vidtgående rensning af MTBE, f.eks. mere end 99%, skal der bruges høje luft/vandforhold, af størrelsesordenen 100-200 m³ luft/m³ vand. Hvor man ved afstripping af BTEX opnår en effektivitet på 99% opnås samtidigt kun en rensning af størrelsesordenen 95% for MTBE. Gennem luftstripping er det teknisk realistisk at opnå MTBE-koncentrationer efter rensning på få µg/L.

Økonomi

Ifølge Keller et al. (2000) og NWRI (2000) er luftstripping særdeles økonomisk konkurrencedygtig ved store flow, f.eks. 25-250 m³/h og hvis der ikke kræves luftrensning. Man skal være opmærksom på evt. krav til forbehandling til sikring af processens effektivitet.

2.3 AKTIVT KUL RENSNING

Processen

MTBE adsorberes i den mikroporøse struktur af aktivt kul (AC). Ifølge NWRI (2000) er aktivt kul baseret på kokosnød formentlig bedst velegnet. Da MTBE er meget mindre hydrofobt end kulbrinterne BTEX adsorberes MTBE væsentligt dårligere end BTEX på aktivt kul (ca. 10 gange mindre da log K_{ow} værdien er ca. 0.02 for MTBE mod ca. 0.2 for BTEX). Hvis vandet foruden MTBE indeholder relativt meget naturligt organisk stof (NVOC) og/eller BTEX nedsættes adsorptionen af MTBE væsentligt p.g.a. konkurrence om adsorptionspladser på kuloverfladen. Der kræves normalt en opholdstid (EBCT) på mindst 10 min. i kulkolonnen.

Forbehandling

For at hindre tilstopning af kullets finporøse struktur skal vandet forud for kulrensningen være rensset således, at det indeholder lave koncentrationer af jern, mangan, partikler og vandet må ikke have en væsentlig kalkovermætning.

Såfremt der er BTEX til stede i vandet samtidigt med MTBE kan man formentlig med fordel indføre biologisk nedbrydning af benzinstofferne før aktivt kulbehandlingen for at hindre adsorptions-konkurrence på kullet.

Efterbehandling

Der er normalt ikke behov for efterbehandling. I en kort periode (ca. 14 dage) kan der efter opstart evt. være behov for desinfektion af vandet, hvis det bruges til vandforsyning.

Effektivitet

Der må regnes med groft taget 10 gange større kulforbrug til MTBE fjernelse sammenlignet med BTEX fjernelse (jvf. log Kow-værdierne nævnt ovenfor). Brug af aktivt kul er især fordelagtig ved relativt lave MTBE koncentrationer, dvs. < 500 µg/L (Sloan, 2000).

Ved rensning fra ca. 1 mg/L til nogle få µg/L er kullets kapacitet ca. 4 mg MTBE/g AC (API, 1988).

Der er ikke offentliggjort nogen grundige bestemmelser af adsorptionsisothermer for MTBE. Følgende usikkert bestemte isotherm har dannet grundlag for bestemmelse af levetid og økonomi for MTBE-fjernelse med aktivt kul:

Kapacitet q (mg MTBE/g AC) = $11 C^{0.5}$ (C: mg MTBE/L) (Creek, 2000). Ifølge denne formel er kapaciteten af aktivt kul ved en indløbskoncentration på 1 mg/L ca. 11 mg MTBE/g AC.

Ovennævnte kapaciteter på 4-11 mg MTBE/g AC skal tages som grove estimater, idet kapaciteten som tidligere sagt afhænger af vandets indhold af organisk stof, forekomst af f.eks. BTEX, samt en række andre faktorer. Med aktivt kulrensning er det teknisk realistisk at opnå MTBE-koncentrationer efter rensning på få µg/L.

Økonomi

Selv om kulforbruget f.eks. er 10 gange større ved MTBE fjernelse sammenlignet med BTEX fjernelse er den samlede pris langt fra tilsvarende større. Ifølge Miljøstyrelsens rapport (1999) er kapitalomkostningerne ved aktivt kul rensning væsentlige, dvs. at omkostningerne til aktivt kul er ikke den altdominerende omkostningsfaktor. Keller et al. (2000) fandt, at brug af aktivt kul til MTBE fjernelse var 40-80% dyrere end tilsvarende rensning af f.eks. benzinstoffet benzen.

2.4 KEMISK OG FYSISK KEMISK OXIDATION

Processen

Organisk-kemiske forbindelser kan oxideres helt eller delvis i vand ved f.eks. grundvandstemperatur med stærke oxidationsmidler. Der findes i dag adskillige måder at gøre dette på, men det centrale i alle tilfælde er, at der genereres frie radikaler, især hydroxylradikalet OH[•], der er meget effektivt oxiderende. Følgende metoder anvendes:

- ? UV + H₂O₂ (UV lys (254 nm) og hydrogenperoxid)
- ? O₃ + H₂O₂ (ozon og hydrogenperoxid, "peroxon-proces")

- ? $O_3 + TiO_2$ (ozon og titandioxid katalysator)
- ? $O_3 +$ ultralyd ("sonolytisk proces")
- ? $UV + O_2 + TiO_2$ (Photokatalyse)
- ? Fentons reagens: $H_2O_2 + Fe^{++}$ katalysator i *surt* miljø

Der findes formentlig også andre kombinationer og de enkelte fabrikanter har deres specielle måde at gennemføre processen på.

Gennem den kraftige oxidation dannes en lang række polære nedbrydningsprodukter af de organiske stoffer, herunder nedbrydningsprodukter af vandets naturlige organiske stof (humus, fulvussyrer). Ud fra MTBE dannes adskillige stoffer: tert. butylformat, tert. butylalkohol, acetone, myresyre, formaldehyd, methanol, m.v., Chang og Young (2000). En del af de polære organiske stoffer understøtter biologisk vækst, hvilket viser sig gennem en væsentlig stigning i vandets AOC: assimilerbare organisk carbon. Med andre ord, oxidationen medvirker til øget eftervækst-potentiale af vandet i vandledningsnet. Liang et al. (1999) fandt en stigning i AOC fra ca. 100 ?g/L til 550 ?g/L ved oxidation af overfladevand med $O_3 + H_2O_2$.

Den stærke oxidation giver også anledning til iltning af bromid til bromat, for hvilken der eksisterer en meget lav grænseværdi i drikkevand: 10 ?g/L. Denne grænse kan meget let overskrides, Liang et al. (1999)

Forbehandling

Ved brug af UV-lamper skal disse beskyttes mod belægninger ved forbehandling til fjernelse af jern, mangan, organisk stof og partikler.

Efterbehandling

På grund af dannelsen af polære nedbrydningsprodukter er det i forbindelse med vandforsyning *essentielt* at biostabilisere vandet grundigt inden brug, herunder skal vandets AOC og bromat-koncentrationen ned under 10 ?g/L.

Effektivitet

Oxidationen er en første ordens proces med hensyn til MTBE koncentrationen. Desuden afhænger oxidations-effektiviteten af koncentrationen af frie radikaler, der igen afhænger af koncentrationen af ozon, hvis dette er oxidationsmidlet. Andre faktorer spiller også ind, herunder vandets sammensætning.

Ved brug af ultralyd og ozon fandt Kang et al. (1999) at MTBE (4.4 mg/L) blev reduceret en faktor 10 på ca. 0.6 time, en faktor 100 på 1.3 timer, og en faktor 1000 på ca. 2 timer i forhold til startkoncentrationen (ozonkonc. på 2.9 mg/L).

Ved brug af UV og H_2O_2 fandt Chang og Young (2000) en reduktion på 1000 gange i løbet af 1.3 time. Forholdet mellem H_2O_2 og MTBE var ca. 4 (mol/mol). 1 mg/L MTBE blev nedbrudt til 5 ?g/L på 0.6 time. Herunder dannes blandt andet væsentlige koncentrationer af tert. butyl format. Det er værd at bemærke, at forfatterne ikke fandt nævneværdig oxidation

af MTBE med UV alene eller H_2O_2 alene, det er altså kombinationen, der gør forskellen.

Med de kemiske oxidations-teknikker er det teknisk realistisk at opnå MTBE-koncentrationer efter rensning på få $\mu\text{g/L}$.

Økonomi

Ifølge Keller et al. (2000) er kemisk oxidation (AOP) i alle tilfælde dyrere end alternativerne, hvilket dog ikke er i overensstemmelse med NWRI (2000). Gyldigheden af disse udsagn må verificeres i kommende undersøgelser, idet der ligger mange forudsætninger bag de økonomiske beregninger. Herunder er det vigtigt at medtage udgifterne til forbehandling.

2.5 BIOLOGISK NEDBRYDNING AF MTBE

MTBE kan nedbrydes biologisk gennem to væsentligt forskellige mekanismer:

1. Bionedbrydning, hvor MTBE er *primært substrat*, dvs. at mikroorganismene bruger MTBE som kulstof- og energikilde.
2. Bionedbrydning ved *cometabolisme*, hvor MTBE er sekundært substrat, dvs. at MTBE kun nedbrydes, når der samtidigt nedbrydes en anden primær kulstofkilde, typisk lavmolekylære alkaner, der leverer kulstof og energi til mikroorganismene.

I dette afsnit fokuseres på MTBE som primært substrat, i næste afsnit fokuseres på nedbrydning ved cometabolisme.

Processen

Der findes en række mikroorganismer, der kan nedbryde MTBE som eneste kulstof og energikilde. Der henvises til oversigt af bl.a. Arvin (1999) og Miljøstyrelsen (1999). Det primære nedbrydningsprodukt er tert. butylalkohol, TBA. Dannelsen af TBA er en god indikator for at omsætningen er biologisk. Normalt dannes kun meget små koncentrationer af TBA, typisk få $\mu\text{g/L}$.

Forbehandling

Det er endnu meget uklart, hvor følsom biologisk rensning er over for andre stoffer i vandet, men det må antages, at især ved forekomst af koncentrationer af BTEX i væsentligt højere koncentrationer end MTBE kan disse kulbrinter hæmme MTBE nedbrydningen. Ved bionedbrydning af MTBE kan der derfor evt. blive tale om (biologisk) forbehandling for BTEX.

Efterbehandling

Såfremt vandet skal anvendes til drikkevandsforsyning, skal det ved rensning af relativt høje MTBE-koncentrationer (mg/L) sandsynligvis biologisk efterstabiliseres til nedbringelse af eftervækstpotentialet (AOC) til acceptable lave koncentrationer ($< 10 \mu\text{g/L}$). Såfremt der renses for lave MTBE-koncentrationer ($\mu\text{g/L}$), er der ikke nødvendigvis behov for nogen biologisk efterstabilisering.

Effektivitet

Der foreligger endnu få eksperimentelle studier af vandbehandling ved biologisk nedbrydning med MTBE som primært substrat. Det er vist, at MTBE ikke hæmmer den biologiske nedbrydning ved koncentrationer under 120 mg/L. Bakteriekulturene danner let biofilm på faste overflader og i et sådant biofilmsystem er der observeret omsætningshastigheder på ca. 8 g MTBE/m³/h ved stuetemperatur (Randsborg, 2000).

I forsøg med mikrobielle consortia har Fortin og Deshusses (personlig kommunikation) observeret en specifik omsætningshastighed på 7-18 mg MTBE/g tørvægt/h. Halvmætnings-konstanten/Monodkonstanten var lav, nogle få ?g/L. Der blev observeret nedbrydning af MTBE fra 100 mg/L til under 50 ?g/L.

Økonomi

Der foreligger endnu ikke økonomiske data.

2.6 BIOLOGISK NEDBRYDNING AF MTBE VED CO-METABOLISME

Processen

Som primære substrater for den aerobe cometaboliske nedbrydning af MTBE fungerer lavmolekylære alkaner som propan, n- og iso-butan, n- og iso-pentan, cyclohexan, etc., Hymann et al. (1998), Steffan et al. (1997) og Loll et al. (2001). Derimod fungerer BTEX ikke som primære substrater. I lighed med andre cometaboliske processer påvirker primærsubstratet (alkanerne) nedbrydningen af det sekundære substrat, MTBE, gennem kompetitiv inhibering. Det betyder, at jo højere koncentrationen af alkaner er, desto mere hæmmes nedbrydningen af MTBE. Men der skal være alkan til stede for at forsyne bakterierne med energi og kulstof. Den optimale koncentration er afhængig af de specifikke driftsforhold, men er formentlig af størrelsesordenen 0,5 mg /L (Loll et al., 2001). Ved nedbrydning af MTBE dannes tert. butylalkohol (TBA). Hvorvidt dette sker i koncentrationer, der er væsentlige er ikke p.t. afklaret.

Forbehandling

Det er endnu for tidligt at udtale sig om behovet for forbehandling.

Efterbehandling

Såfremt det rensede vand skal anvendes til drikkevandsforsyning, skal det sandsynligvis biostabiliseres til opnåelse af et acceptabelt lavt eftervækst-potentiale (AOC).

Effektivitet

Det angives af Loll et al. (2001) at den maksimale omsætningshastighed er på 7-16 mg MTBE/g protein/time ved 23 ?C, 10 mg MTBE/L, og ved en alkan-koncentration (propan og isobutan) på 0,5-0,6 mg/L. Hastigheden er ca. den dobbelte, hvis man udtrykker hastigheden i forhold til cellemassen, idet denne indeholder ca. 50% protein.

Forfatterne angiver endvidere, at halvmætningskonstanten (Monodkonstanten) K_m , er ca. 130-150 mg MTBE/L ved anvendelse af propan

eller isobutan som primære substrater. Disse høje værdier betyder, at hvis man gennem rensningen ønsker udløbskoncentrationer på nogle få $\mu\text{g/L}$ bliver omsætningshastigheden meget lav, hvilket igen vil give høje kapitaludgifter.

Økonomi

Der foreligger endnu økonomiske data, men det fremgår af det ovennævnte, at økonomien vil være stærkt afhængig af bl.a. hvilket koncentrationsniveau, der skal renses til.

2.7 SORPTION TIL ORGANISKE OG UORGANISKE MATERIALER

Processen

Processen bygger på en sorption (absorption og adsorption) af MTBE til organiske eller uorganiske materiale. Det organiske materiale, er en organisk polymer (resin), (Annesini, 2000 og Davis et al. 2000), det uorganiske materiale kan være zeoliter indeholdende $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Anderson, 2000 og Davis et al., 2000). Der findes en hel række kommercielle resinprodukter på markedet. Det er de samme materialer, som man i lang tid har anvendt inden for den organisk-kemiske analyseteknik til sorption af organiske sporstoffer (XAD, f.eks.) fra vandprøver.

Forbehandling

Det må antages, at processen er følsom over for uorganiske og organiske belægninger, hvorfor det formentlig er væsentligt for bibeholdelsen af processens effektivitet, at der er gennemført traditionel vandbehandling til fjernelse af jern, mangan og organisk stof.

Efterbehandling

Såfremt vandet fra rensningen skal anvendes til drikkevandsforsyning bør der evt. i forbindelse med anvendelse af organiske resiner foretages efterbehandling med desinfektion og der skal evt. ske fjernelse af rester af monomerer og additiver, der stammer fra resinerne.

Effektivitet

Der foreligger endnu meget få data om rensning af MTBE med organiske og uorganiske sorbenter.

Davis og Powers (2000) fandt, at en organisk resin (Ambersorb) sorberede 5 gange så meget MTBE som Calgon/Chemviron Filtrasorb 400 ved en MTBE koncentration på 1 mg/L. Resinen var også væsentlig mindre følsom for kompetitiv sorption fra m-xylen. For to typer Ambersorbprodukter fandtes sorptionskapaciteter på 14-16 mg MTBE/g AC ved 1 mg MTBE/L. Dette er dog ikke meget mere end fundet af Creek (2000) for samme MTBE-koncentration (11 mg MTBE/g AC).

Med en zeolittype kaldet "high silica moddenite" fandt Anderson (2000) 8-12 gange så høj sorptionskapacitet sammenlignet med to aktive kultyper. Det skal dog tilføjes, at de anvendte kultypers kapacitet var ca. 4 gange lavere end kapaciteten bestemt af Creek (2000). På trods af dette

understreger det betydningen af også at betragte uorganiske sorbenter for MTBE.

Økonomi

Der foreligger endnu ikke ordentlige økonomiske vurderinger.

2.8 MEMBRANFILTRERING

Processen

Vandbehandlingen bygger på, at MTBE kan diffundere gennem organiske membraner (polypropylen, polyethylen, etc.) fra vandfasen til en ren gasfase. Der benyttes typisk fine rør (hollow fiber membranes, HFM), hvor vandet passerer igennem røret (Keller et al., 2000). Afhængigt af forholdene kan der derefter være behov for rensning af den MTBE-holdige gasfase med f.eks. aktivt kul, jvf. luftstripping af MTBE fra vand. Med membranteknikken opnår man en MTBE-holdig gas med relativt lavt vandindhold i modsætning til luftstripping af vand, hvorved rensningen med aktivt kul bliver forholdsmæssig mere effektiv.

Forbehandling

Der må påregnes væsentlige krav til forbehandling for at undgå belægninger af organisk og uorganisk materiale på membranoverfladerne. Det kan typisk ske gennem normal grundvandsbehandling.

Efterbehandling

Såfremt vandet skal bruges til drikkevandsforsyning bør det undersøges, om polymer-membranen afgiver monomere eller additiver. I givet fald skal disse evt. fjernes. Der kan også være behov for desinfektion af vandet.

Effektivitet

Der er endnu få erfaringer med teknikken. Høj effektivitet kan opnås med serieforbundne membranmoduler (Keller et al., 2000).

Økonomi

Ifølge Keller et al. (2000) er membranfiltrering konkurrencedygtig i forhold til luftstripping og aktivt kulrensning ved passende lave flow, dvs. 2-20 m³/h.

2.9 KONKLUSIONER

Der eksisterer i dag en lang række relevante fysiske, kemiske og biologiske on-site rensningsprocesser, der alene eller især i passende kombinationer kan rense MTBE i forurenede grundvand fra hvilken som helst udgangskoncentration til meget lave koncentrationer (? g/L-niveau).

For at tilsikre optimal procesfunktion må det påregnes, at der forud for de fleste MTBE-fjernende processer skal gennemføres *forbehandling*, f.eks. til fjernelse af jern, mangan, organisk stof (herunder evt. andre benzinkomponenter) og partikler.

For adskillige af processerne skal der endvidere ske *efterbehandling* til fjernelse af forureninger, som er *produceret* som led i rensningsprocessen, typisk nedbrydningsprodukter af MTBE og benzinens kulbrinter (BTEX), nedbrydningsprodukter af vandets naturlige humus og fulvussyrer, samt evt. dannet bromat ud fra oxidation af vandets naturlige indhold af bromid. Især ved anvendelse af det rensede vand til vandforsyningsformål er hensynet til efterbehandling vigtig.

Man skal medtage for- og efterbehandlinger ved økonomiske beregninger, fordi de kan bidrage væsentligt til de samlede omkostninger. Dette sker dog normalt ikke!

For at få et ordentligt billede af de forskellige teknikkers teknisk-økonomiske egenskaber er der i de kommende år brug for væsentlige afklaringer af procesfunktion, og der er behov for økonomiske beregninger relevante for specifikke danske forudsætninger.

3 Del 2: In-situ teknikker

3.1 BIONEDBRYDNING AF MTBE I LABORATORIEFORSØG

I Miljøstyrelsen (1999) er angivet to laboratorieforsøg, hvor MTBE er blevet nedbrudt under aerobe forhold uden tilstedeværelse af primær substrater. Der var desuden beskrevet tre undersøgelser, hvor nedbrydningen af MTBE skete cometabolisk under aerobe forhold sammen med propan, n-butan, n-pentan, n-hexan, iso-butan og iso-pentan. Siden da er der publiceret en del undersøgelser, hvoraf nogle af dem vil blive kort beskrevet i det følgende.

Bradley et al. (1999) observerede en nedbrydning af MTBE uden primær substrat på henholdsvis ca. 25% og ca. 70% uden lag-phase i batchforsøg, der varede på ca. 100 dage. Forsøgene var inokuleret med 2 forskellige flod sediment udtaget, hvor forureningsfanen fra to forurenede lokaliteter strømmer ud i floden. At der ikke observeres en lag-phase i dette forsøg skyldes sandsynligvis, at sedimentet allerede var vænnet til at nedbryde MTBE, så bakterierne allerede var tilstede ved forsøgets start. De forsøgte også, at få MTBE nedbrudt under methanogene forhold. Der var intet tegn på nedbrydning af MTBE under disse forhold.

Church et al. (1999 og 2000) undersøgte den aerobe nedbrydelighed af MTBE uden primær substrat i laboratoriesøjleforsøg med 4 uforurenede grundvandssedimenter. De viste bl.a., at MTBE blev nedbrudt efter en lag-phase på omkring 35 dage. Nedbrydningen var imidlertid ikke komplet, idet der blev observeret en ophobning af TBA, som ikke blev nedbrudt yderligere i nogen af forsøgene i løbet af de 120 dage, som forsøgene varede. I forsøg, hvor der blev tilsat BTEX sammen med MTBE, blev der ikke observeret nogen nedbrydning af MTBE. I forsøg under anaerobe forhold blev der ikke observeret nedbrydning af MTBE.

Dannelsen af TBA er væsentlig at følge, idet det p.t. må antages, at TBA i toksicitetsmæssig henseende ikke er uproblematisk. Der eksisterer ingen drikkevands-grænseværdier for TBA.

Garnier et al. (1999a) isolerede en bakteriekultur fra en benzinforurenet jord ved gentagne tilsætninger af benzin med MTBE. Denne kultur kunne omsætte 97% af den tilsatte mængde benzin med MTBE på 6 dage. Bakteriekulturen nedbrød intet MTBE i løbet af 7 dage, når MTBE var tilstede alene. I screeningsforsøg med det formål at identificere det eller de stoffer i benzin, der var ansvarlige for den cometaboliske nedbrydning, blev det vist, at pentan, hexan og heptan kunne være primær substrat for nedbrydningen af MTBE, hvorimod benzen, toluen, xylener ikke stimulerede nedbrydningen af MTBE. Den hurtigste nedbrydning af MTBE blev observeret med pentan. Garnier et al. (1999b) isolerede en af bakterierne

fra kulturen, der kunne omsætte pentan. Bakterien var en *Pseudomonas aeruginosa*.

Hyman og O'Reilly (1999) sammenlignede forskellige bakteriers egenskaber. De, der kunne nedbryde MTBE cometabolisk under aerobe forhold, var dem, der kunne vokse på mindre alkaner (f.eks. pentan). En anden gruppe bakterier, der vokser på f.eks. metan og ammonium, og som er gode til cometabolisk at nedbryde f.eks. trichlorethylen, kunne ikke nedbryde MTBE.

De ovenfor nævnte forsøg viser, at MTBE kan nedbrydes i de fleste naturlige systemer under aerobe forhold men efter en lang lag-phase. Der er ligeledes vist i forsøg, at nedbrydningen af MTBE sandsynligvis er hurtigere, når der er et primær substrat tilstede.

3.2 AFVÆRGETEKNIKKER

3.2.1 Naturlig nedbrydning

Ved en benzin forurening i USA er det hensigten kun at benytte naturlig nedbrydning. Kilden bestod af 300.000 kg benzin, hvoraf benzen udgjorde 570 kg, BTEX 5340 kg og MTBE 50 kg. Efter omkring 3 års drift blev der ud fra monitoringsdata udført massebalance og massefluks beregninger på forureningsfanen for at undersøge, om den forventede nedbrydning var begyndt. De beregnede fjernelses blev omregnet til tid for komplet fjernelse af stofferne. For MTBE ville det tage 11 år og for benzen 85 år. Disse lange estimerede oprensningstider skyldes, at kilden ikke blev fjernet, da langt størstedelen af massen meget ofte findes i kilden. Det fremgår ikke af artiklen, hvor lang forureningsfanen er, og om den er i steady state. Fra Cho og Wilson (1999).

I Miljøstyrelsen (1999) er der ikke beskrevet laboratorieforsøg, hvor MTBE nedbrydes under andre redoxforhold end aerobe. Tilgængelig blev der påvist nedbrydning af MTBE under methanogene forhold på en lokalitet.

Kolhatkar et al. (2000) har gennemgået 74 servicestationer med forureningsfaner med forskellige anaerobe forhold. De evaluerede skæbnen af stofferne i fanerne ved at sammenligne med metan, som de antog var unedbrydelig. De forskellige forureninger blev grupperet efter redox forhold. Af de 74 faner blev der konstateret nedbrydning af MTBE på 6 af dem. Disse 6 var alle faner med methanogene forhold, hvilket i øvrigt i alt 48 faner havde. Hvorfor nedbrydningen af MTBE under methanogene forhold foregik på nogle af grundene og ikke på andre kunne ikke klarlægges i undersøgelsen.

3.2.2 Tilsætning af ilt og bakterier

Salanitro et al. (2000) undersøgte i et forskningsprojekt muligheden for at stimulere bionedbrydningen af MTBE ved at tilsætte ilt og en bakteriekultur i en forureningsfane, som på dette sted kun indeholdte MTBE. Bakterier og ilt blev tilsat i en barriere, hvorigennem grundvandet strømmede. Hver testzone var 6 m bredde på tværs af strømningsretningen og 3 m høje. Ilt blev tilsat som ren ilt på gasform. Bakteriekulturen blev inden tilsætning til grundvandet blandet med grundvand fra lokaliteten, der efterfølgende blev injiceret under tryk i borer til forsøgsområdet. Kulturen blev undersøgt i laboratorieforsøg, hvor MTBE i forsøg med jord og grundvand blev nedbrudt meget hurtigere under aerobe forhold i forsøg, hvortil kulturen var tilsat i forhold til forsøg uden kulturen, hvor MTBE imidlertid også blev nedbrudt. I løbet af forsøget steg iltkoncentrationen i grundvandet fra < 1 mg/l ved opstart til > 20 mg/l. MTBE blev nedbrudt af de naturligt forekommende bakterier i den del af forsøget, hvor der kun blev tilsat ilt, fra baggrundskoncentrationen på 2-9 mg MTBE/l til 0,01-0,1 mg/l efter en lag-phase på 186-261 dage. I zonen, hvor der var tilsat bakterier, blev MTBE nedbrudt efter en lag-phase på kun 30 dage. En nedbrydning der varede igennem hele forsøgsperioden på 261 dage. Her var MTBE koncentrationen ved afslutningen af forsøget på $< 0,001-0,01$ µg/l. Her er altså et eksempel, hvor det er lykkedes at fremme nedbrydningen af MTBE ved at tilsætte en bakteriekultur til grundvandet. Det lykkedes ligeledes at forøge iltkoncentrationen i grundvandet. En forøgelse der bredte sig 12-15 m nedstrøms for borerne, hvor ilt blev tilsat.

En meget populær metode til tilsætning af ilt er ved ORC (Oxygen Releasing Compounds), som kemisk set er magnesium peroxid, der er et fast stof, der langsomt opløses i vand. Kemien i ORC er beskrevet i Miljøstyrelsen (1999), hvor også de eksempler på brugen af det i forbindelse med MTBE, der fandtes på daværende tidspunkt, er beskrevet.

Boyle et al. (1999) benyttede ORC som iltningmiddel i en forureningsfane, der arealmæssigt var på 1200 m² og i dybden strakte sig fra 1,5 til 5 m under terræn. Det blev vurderet, at naturlig nedbrydning alene ville tage 50 år for at nå oprensningskriteriet (ikke opgivet). Derfor blev selve jordforureningen gravet op og der blev tilsat ORC, begge tiltag for at oprydningen skulle gå hurtigere. Grundvandszonen var meget reduceret og indeholdte intet ilt. Der blev som udgangspunkt tilsat 617 kg ORC på 87 lokaliteter. Efter 6 måneders drift blev der tilsat yderligere 671 kg ORC på 74 lokaliteter. Efter 9 måneders drift var BTEX koncentrationen i 3 borer i tæt på kilden faldet fra henholdsvis 523, 886 og 2361 til 140, 84 og 130 µg/l og MTBE-koncentrationen faldet fra henholdsvis 39, 46 og 110 til < 20 , $15 < 20$ µg/l. Det virker som om at koncentrationen af BTEX og MTBE er faldet, et fald der sagtens kan skyldes bionedbrydning. Der blev aldrig målt ilt i nogen af grundvandsprøverne i den periode, hvor der var ORC. Dette er en sag, hvor ORC sandsynligvis har resulteret i en nedbrydning af benzinen incl. MTBE. Hvorvidt ORC har medført en forøget nedbrydning, som de ønskede, i forhold til andre metoder til at tilsætte ilt på er umuligt at vurdere.

3.3 Air sparging

Selvom at air sparging er en meget udbredt teknologi til fjernelse af relativt flygtige organiske stoffer fra grundvandszonen, var der er i Miljøstyrelsen (1999) kun beskrevet to laboratorieforsøg, som omhandlede MTBE. Her vil blive beskrevet et eksempel på en oprydning af en benzinforurening incl. MTBE. Oprydningen omfattede, som næsten altid er tilfældet, en kombination af air sparging og soil vapour extraction (SVE) og er beskrevet af Giattino et al. (2000). Grundvandspejlet på lokaliteten varierer over året mellem 2,2 og 4 m under terræn. I grundvandet er der målt koncentrationer af benzen på 2000-18500 µg/l og af MTBE på 33000-340000 µg/l. Influenradiusen ved design af anlægget blev forudsat at være 9,1 m baseret på erfaringer fra lignende lokaliteter. Der var i alt 7 spargeboringer og 6 SVE-boringer. Anlægget blev drevet i omkring 300 dage. Detaljer omkring oprydningskriterier og den præcise drift af anlægget fremgår ikke artiklen. Den maksimale fjernelseshastighed med afkastluften fra SVE var på 6 kg MTBE/dag og 1,7 kg benzen/dag. Efter de 300 dage var koncentrationen i grundvandet af MTBE i en af de mest forurenede boringer faldet fra 200000 til 30000 µg/l og af benzen fra 15000 til næsten 0 µg/l. Dette fald sker hovedsageligt i løbet af de første 100 dage. I de fleste boringer på grunden skete der en reduktion i koncentration i grundvandet på 80-98%. Der er også et par boringer, hvor koncentrationen ikke ændres i løbet af de 300 dage. Dette skyldes antageligt heterogeniteter i geologien på grunden. Dette kunne måske have været afsløret, hvis der havde været udført test på grunden til bestemmelse af influenradiusen. Som en konklusion på resultatet af oprensningen er den et eksempel på en oprydning, hvor det er lykkedes ved air sparging at fjerne en meget stor del af MTBE fra forureningen. Slutkoncentrationen af MTBE vil dog imidlertid langt fra kunne opfylde danske krav til grundvandskvalitetskriterie.

3.4 LÆNGDE AF FORURENINGSFANER

I Miljøstyrelsen (1999) var der refereret en undersøgelse af længderne af forureningsfanerne af benzen og MTBE i Texas, USA. Denne undersøgelse er suppleret med 3 andre undersøgelser. De er alle summeret af Reid et al. (1999). Nøgletallene er vist i tabel 1. Det at fanerne ikke er særlig lange selv for forurenninger, der er 15 - 20 år gamle, kunne indikere, at der skete en væsentlig nedbrydning af bl.a. MTBE. Imidlertid kræver det kendskab til forholdene på hver enkelt lokalitet for at konkludere noget om, at de forholdsvis små forureningsfaner af MTBE skyldes nedbrydning af MTBE.

Tabel 1. Længder af forureningsfaner i meter af MTBE og benzen.

| | BP Florida | LLNL | Texas |
|---------------------------------------|------------|------|-------|
| Benzen | | | |
| Antal af faner | 55 | 271 | 217 |
| Median ved en afgrænsning på 10 µg/l | 35 | 31 | 55 |
| Median ved en afgrænsning på 100 µg/l | 27 | | 32 |
| MTBE | | | |
| Antal af faner | 55 | 43 | 102 |
| Median ved en afgrænsning på 10 µg/l | 43 | | 50 |
| Median ved en afgrænsning på 100 µg/l | 31 | | 33 |

3.5 KONKLUSIONER

I forhold til Miljøstyrelsen (1999) er der i dag en meget større viden omkring biologisk nedbrydning af MTBE. Den er dog stadigvæk koncentreret omkring aerobe forhold, hvor den cometaboliske nedbrydning med alkaner og nedbrydningen af MTBE som eneste kulstofkilde er vist i mange laboratorieforsøg og i feltforsøg både med ren- og blandingskulturer og med naturligt forekommende bakterier i jord og grundvand. En interessant observation er, at under aerobe forhold har BTEX i søjlefor-søg vist sig at hæmme nedbrydningen af MTBE.

Under anaerobe forhold er der ikke rapporteret laboratorieforsøg, hvor det er lykkedes at nedbryde MTBE. Der er en del forsøg, hvor det ikke er lykkedes.

Mht. naturlig nedbrydning findes der laboratorie- og feltforsøg samt oprydninger, der har vist, at benzinfureninger med MTBE kan afværges ved naturlig nedbrydning i iltede miljøer. Men om det altid kan lade sig gøre er umuligt at konkludere, fordi de tilfælde, der bliver afrapporteret, kun er de sager, hvor en oprydning er succesfuld. De mislykkede oprensninger bliver sjældent præsenteret ved konferencer eller i artikler. Der mangler stadigvæk en 3-4 oprydninger, hvor der bliver monitoreret meget mere, end der er gjort i de sager, der er fundet indtil nu, for at dynamikken i naturlig nedbrydningen kan følges i detaljer. For selvom at det ser ud at naturlig nedbrydning virker, mangler der stadigvæk viden om, hvad der sker med MTBE under de forskellige redoxforhold, der opstår i en forureningsfane.

Som nævnt findes der ingen laboratorieforsøg, hvor det er lykkedes at få nedbrudt MTBE under anaerobe forhold. I modsætning hertil er der i 4-5 feltstudier ud af 48 observeret en naturlig nedbrydning af bl.a. MTBE under methanogene forhold.

En anden ny viden er, at det i et kontrolleret feltforsøg i en ægte forureningsfane lykkedes at injicere en bakteriekultur, der kunne nedbryde MTBE. Kulturen var effektiv i hele forsøgsperioden på 280 dage.

I modsætning til i Miljøstyrelsen (1999) er her beskrevet en oprensning baseret på air sparging i kombination med SVE. Oprensningen gik som forventet, nemlig at det er muligt ved air sparging at fjerne store mængder MTBE fra grundvandet. Denne oprydning havde dog også den fordel, at der som udgangspunkt var meget højere koncentrationer af MTBE i grundvandet end af f.eks. benzen. Hvad oprydningskriteriet var fremgik ikke. På trods af den vidtgående MTBE massefjernelse var slutkoncentrationen af MTBE langt fra så lavt, som man formentlig vil kræve ifølge danske oprensninger, se nedenfor.

For oprydningen af MTBE forurenede grundvand vil det have konsekvenser, når kvalitetskriteriet for grundvand for MTBE ændres fra de nuværende 30 µg/l til 2-10 µg/l, som angivet i det nye forslag til drikkevandsbekendtgørelse. For de fysiske afværgeteknikker, f.eks. air sparging, vil det betyde en forlængelse af oprensningstiden. Det må p.t. antages, at koncentrationen i grundvandet falder eksponentielt ved air sparging. Det betyder, at hvis den første 10-faktor i koncentrationsreduktion fra 300 µg/l til 30 µg/l har taget f.eks. 2 måneder, vil den næste 10-faktorreduktion fra 30 µg/l til 3 µg/l tage yderligere 2 måneder.

For de biologiske teknikker vil det ligeledes medføre en længere oprensningstid, og det er spørgsmålet om bakterierne overhovedet kan nedbryde MTBE ned til nogle få µg/l. Der er, når stoffer nedbrydes uden primær substrat, en minimumskoncentration, hvorunder bakterierne ikke får noget ud af at nedbryde f.eks. MTBE. I feltforsøget (Salanitro et al., 2000) var slutkoncentrationen i forsøget med de naturligt forekommende bakterier 10-100 µg/l og i forsøget, hvor bakterier blev tilsat, <1-10 µg/l. Disse værdier skal tages med forbehold, idet det ikke er sikkert, at der er opnået stationære forhold ved forsøgets afslutning. Men det viser, at der ved nedbrydningen godt kan opnås koncentrationer i nærheden af det nye kvalitetskriterium for grundvand på få µg/l.

4 Referencer

Anderson, H.A. (2000). Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 34, 725-727.

Annesini, M.C., Gironi, F., og Monticelli, B. 2000. Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. *Wat. Res.*, 34, No. 11. 2989-2996.

API. 1988. Treatment system for the reduction of aromatic hydrocarbons and ether concentrations in groundwater. American Petroleum Institute.

API publication No. 4471. Washington, DC.

Arvin, E. 2000 Biologisk rensning af MTBE i vand og luft. ATV møde om: Renseteknologier for vand og luft. Hotel Marselis. 12. oktober 2000.

Boyle, D., M. Goers, S. Mandava, P. Hicks, K. Lemons, D. Pendrell og M. Cranfield (1999) Enhanced in situ bioremediation og groundwater at Macdill Air Force Base, Fl. In: B.C. Alleman og A. Lesson (ed), In situ bioremediation of petroleum hydrocarbons and other organic compounds. Fifth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, San Diego, California, USA April 19-22, 1999, Proceedings, Batelle Publications, pp. 289-294.

Bradley, P.M., J.E. Landmeyer og F.H. Chappelle (2000) Aerobic mineralisation of MTBE and tert-butyl alcohol by stream-bed sediment microorganisms. *Environmental Science and Technology*, 33, 1877-1879.

Chang, P.B.L., og Young, T.M. 2000. Kinetics of Methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. *Wat. Res.*, 34, no. 8, 2233-2241.

Cho, J.S. og J.T. Wilson (1999) Hydrocarbon and MTBE removal rates during natural attenuation application. In: B.C. Alleman og A. Lesson (ed), Natural Attenuation of Chlorinated solvents, Petroleum and other Organic Compounds. Fifth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, San Diego, California, USA April 19-22, 1999, Proceedings, Batelle Publications, pp 109-114.

Church, C.D., J.F. Pankow og P.G. Tratnyek (2000) Effects of environmental conditions on MTBE degradation in model column aquifers: II. Kinetics. In: Exploring the environmental issues of mobile recalcitrant compounds in gasoline. Symposia papers presented before the division of environmental chemistry, American chemical society, San Francisco, Ca., March 26-30. pp. 238-240 in Preprints of Extended Abstracts, vol. 40, no. 1.

Church, C.D., P.G. Tratnyek, J.F. Pankow, J.E. Landmeyer, A.L. Baehr, M.A. og M. Schirmer (1999) Effects of environmental conditions on MTBE degradation in model column aquifers. US Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4018C, vol. 3, pp. 93-101.

Creek, D.N. 2000. Granular activated carbon for MTBE removal. Case studies in the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, California, May 22-25. Ed: Godage et al. Battelle Press. Columbus.

Davis, S.W. og Powers, S.E. 2000. Alternative sorbents for removing MTBE from gasoline-contaminated ground water. J. Environ. Eng., April, 354-360.

Fortin og Deshusses. 2001. Personlig kommunikation. Department of Chemical and Environmental Engineering. Univ. of California. Riverside. USA.

Garnier, P., R. Auria, M. Magaña og S. Revah (1999a) Cometabolic biodegradation of methyl t-butyl ether by a soil consortia. In: B.C. Alleman og A. Lesson (ed), In situ bioremediation of petroleum hydrocarbons and other organic compounds. Fifth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, San Diego, California, USA April 19-22, 1999, Proceedings, Batelle Publications, pp. 31-35.

Garnier, P., R. Auria, C. Auger og S. Revah (1999b) Cometabolic biodegradation of methyl t-butyl ether by *Pseudomonas aeruginosa* grown on pentane. Applied Microbiological Biotechnology, 51, 498-503.

Giattino, R., J.T. Gibbs, S. Desilva, R. Lingens og M. Sullivan (2000) Remediation of MTBE contaminated groundwater using conventional air sparging and soil vapor extraction. In G.B. Wickramanayaka, A.R. Gavaskar, J.T. Gibbs og J.L. Means (ed), Case studies in the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, USA May 22-25, 2000, Batelle Publications.

Hyman, M. og K. O'Reilly (1999) Physiological and enzymatic features of MTBE-degrading bacteria. In: B.C. Alleman og A. Lesson (ed), In situ bioremediation of petroleum hydrocarbons and other organic compounds. Fifth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, San Diego, California, USA April 19-22, 1999, Proceedings, Batelle Publications, pp. 7-12.

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.

Kang, J-W., Hung, H-M., Lin, A. og Hoffmann, M.R. Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: The role of O₃, H₂O₂, frequency, and power density. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3199-3205.

Keller, A.A., Sandall, O.C., Rinker, R.G., Mitani, M.M., Bierwagen, B., og Snodgrass, M.J.. (2000). An evaluation of physicochemical treatment technologies for water contaminated with MTBE. *Ground Water Monitoring and Remediation*. Fall 2000. 114-126.

Kolhatkar, R., J. Wilson og L.E. Dunlap (2000) Evaluating natural biodegradation of MTBE at multiple UST sites. In *Proceedings of the 2000 Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: Prevention, Detection, and Remediation. Special focus: Natural attenuation and gasoline oxygenates*. Anaheim, Ca. November 15-17, pp. 32-49.

Kolhatkar, R., J. Wilson og L.E. Dunlap (2000) Evaluating natural biodegradation of MTBE at multiple UST sites. In *Proceedings of the 2000 Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: Prevention, Detection, and Remediation. Special focus: Natural attenuation and gasoline oxygenates*. Anaheim, Ca. November 15-17, pp. 32-49.

Liang, S., Palencia, L.S., Yates, R.S., Davis, M.K., Bruno, J-M og Wolfe, R.L.. 1999. Oxidation of MTBE by ozone and peroxone processes. *Journ. Am. Wat. Works. Assoc.* 91, Issue 6, 104-114.

Loll, P., Larsen, C., Henriksen, K., Johansen, R., Pedersen, L.K., og Kristjándóttir, S.G.. 2001. Forsøg med MTBE-nedbrydning i grundvand af propanoxiderende bakterier - Miljøstyrelsens Teknologipulje. ATV Vintermøde om Jord og Grundvandsforurening. Vingstedcentret. 6-7 marts.

Miljøstyrelsen. 1999. Afværgeteknikker for MTBE-forurenede grundvand. Miljøprojekt nr. 483. Forfattere: Erik Arvin og Kim Broholm.

NWRI (2000) Treatment technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water. Executive summary. Ed. By G. Melin, National Water Research Institute, NWRI (NWRI-99-08), Fountain Valley, California, USA.

Ransborg, P. (2000). Biologisk luftrensning for methyl *tert.*-butyl ether. Eksamensprojekt ved Institut for Miljøteknologi, DTU.

Reid, J.B., H.J. Reisinger, P.G. Bartholomae, J.C. Gray og A.S. Hullman (1999) A comparative assessment of the long-term behavior of MTBE and benzene plumes in Florida, USA. In: B.C. Alleman og A. Lesson (ed), *Natural Attenuation of Chlorinated solvents, Petroleum and other Organic Compounds. Fifth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium*, San Diego, California, USA April 19-22, 1999, Proceedings, Batelle Publications, pp 97-102.

Salanitro, J.P., P.C. Johnson, G.B. Spinnler, P.M. Maner, H.L. Wisniewski og C. Bruce (2000) Field-scale demonstration of enhanced MTBE

bioremediation through bioaugmentation and oxygenation. *Environmental Science and Technology*, 34, 4152-4162.

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.

Sloan, R.L. (2000) Groundwater remediation, MTBE. EFOA/MTBE Strategy meeting. Hamburg. November 14-15, 2000.

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.