

In situ biologisk nedbrydning som oprensningemetode ved Høfde 42

Lizzi Andersen, Claus Jørgensen & Jesper Holm

DHI

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	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
1.1 BAGGRUND FOR OPGAVEN	12
1.2 FORMÅL	12
2 VURDERING AF AEROB OG ANAEROB NEDBRYDNING AF FORURENINGSKOMPONENTERNE VED HØFDE 42	15
2.1 NEDBRYDELIGHED	16
2.1.1 <i>Parathion (og paraoxon)</i>	16
2.1.2 <i>Methylparathion</i>	19
2.1.3 <i>Malathion</i>	20
2.1.4 <i>Sulfotep</i>	21
2.1.5 <i>O,O-diethyldithiofosforsyre og O,O-diethylthiofosforsyre</i>	21
2.1.6 <i>Konklusioner vedrørende nedbrydelighed</i>	22
2.2 STOFFERNES EGNETHED TIL BIOLOGISK IN SITU OPRENSNING I RELATION TIL DAMPTRYK	22
2.3 TOKSICITET	22
3 VURDERING AF DE NUVÆRENDE OG SPUNSEDE FORHOLDS BETYDNING FOR GENNEMFØRELSE AF BIOLOGISK NEDBRYDNING	25
3.1 VURDERING AF NEDBRYDNINGSFORHOLDENE I DEPOTET	29
3.1.1 <i>Indikationer af nedbrydning i Høfde 42</i>	29
3.1.2 <i>Toksicitet</i>	30
3.1.3 <i>pH</i>	30
3.1.4 <i>Tilgængelighed af næringsalte</i>	31
3.2 VURDERING AF BEHOVET FOR ILT I FORBINDELSE MED BIOLOGISK IN SITU NEDBRYDNING	32
4 SKITSE TIL FULDSKALAAANLÆG	33
4.1 RENSNINGSPROCES, PRINCIP OG MEKANISMER	33
4.2 UDFORMNING OG Udstyr	34
4.2.1 <i>Dimensionering af indblæsningsanlæg</i>	34
4.3 RENSEEFFEKTIVITET, RESTFORURENING, BIPRODUKTER	35
4.4 PRIS OG ENERGIFORBRUG	35
4.5 PÅVIRKNING AF ARBEJDSMILJØ OG DET OMGIVENDE MILJØ	36
5 PILOTSKALAFORSØG	37
5.1 VURDERING AF NEDBRYDNING	37
5.2 VURDERING AF DESIGN	37
5.3 PRISOVERSLAG	38
6 REFERENCER	39

Forord

Miljøstyrelsen har i samarbejde med Ringkjøbing Amt igangsat en række projekter, der tilsammen skal udgøre en systematisk vurdering af forskellige afværgeteknologier overfor sediment- og grundvandsforureningen på depotet ved Høfde 42 på Harboøre Tange. Arbejdet udføres indenfor rammerne af Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening.

Ringkjøbing Amt har i gennem årene udført en række undersøgelser af forureningssituationen ved Høfde 42, som danner baggrund for vurderingen af de forskellige teknologiers egnethed.

På baggrund af depotets størrelse og forureningens kompleksitet har Miljøstyrelsen og Ringkjøbing Amt skønnet det hensigtsmæssigt at lade udføre udredninger af forskellige teknologiers anvendelighed under de konkrete forhold som optakt til udførelse af demonstrationsprojekter i pilotskala af nogle af de vurderede teknologier.

Nærværende projekt er en udredning af egnetheden af biologisk nedbrydning in situ. Projektet er udarbejdet af DHI - Institut for Vand og Miljø af Lizzi Andersen, Claus Jørgensen og Jesper Holm. Projektets resultater er beskrevet i nærværende rapport.

Sammenfatning og konklusioner

De stoffer i depotet ved Høfde 42, der udgør den største risiko for det omgivende miljø, er alle nedbrydelige og velegnede til biologisk in situ oprensning. Et af stofferne, sulfotep, er dog ikke undersøgt eksperimentelt, og det anbefales, at der gennemføres et nedbrydningsstudium for at afgøre, om dette stof kan nedbrydes.

De kemiske analyser, der er foretaget på sediment og grundvand fra depotet, viser i overensstemmelse med litteraturgennemgangen, at der enten foregår eller er foregået nedbrydning af parathion, methylparathion, malathion, diethyl thiofosforsyre og diethyl dithiofosforsyre.

pH i depotet er nogle steder meget lavt og kan muligvis hæmme nedbrydningen. Det anbefales, at der gennemføres laboratorieundersøgelser for at bestemme pH's betydning for mulighederne for biologisk in situ oprensning, herunder nedbrydningsstudier ved forskellige pH, bakterietællinger, og bestemmelse af gener for parathion hydrolase.

Det kan ikke udelukkes, at der forekommer forurening i så høje koncentrationer, at nedbrydningen vil være hæmmet. Det foreslås, at der gennemføres undersøgelser til afklaring af dette potentielle problem.

Næringssaltene N, P, og S er formentlig til stede i tilstrækkeligt omfang til at dette ikke er begrænsende for at gennemføre en biologisk in situ oprensning.

Det vil støkiometrisk kræve omkring $12,9 \times 10^6$ mol ilt eller 412 tons at omsætte de 250 tons forurening. For at tilføre 412 tons ilt opløst i vand kræves cirkulation af 10.000 m^3 iltmættet vand hver dag i 10 år, eller 250 m^3 luft hver dag i 10 år. Det anbefales at tilsætte ilt via atmosfærisk luft, enten ved bioventilering eller air sparging eller en kombination af de to.

Der er under forsimplende forudsætninger udarbejdet et skitseprojekt med indblæsning af luft under grundvandsspejlet i magasinet over det indskudte lerlag gennem ca. 1.000 nedrammede indblæsningsboringer. Den anslåede udgift for etablering af dette anlæg er ca. 4 mio. kr., mens driftsudgifterne for 10 års drift er estimeret til 16 mio. kr. hovedsageligt bestående af el-udgifter. I skitseprojektet antages det, at "overskudsluften" fra indblæsningen ikke skal renses. Dette kan dog tænkes at blive nødvendigt og foreslås vurderet i et pilotskalaforsøg.

Som baggrund for design af fuldskalaanlæg foreslås udført et pilotprojekt. Dette pilotprojekt inkluderer bestemmelse af nedbrydeligheden af sulfotep samt påvirkningen af nedbrydeligheden på grund af for høje koncentrationer og/eller for lav pH og bestemmelse af designparametre for luftindblæsningsanlægget. Designparametrene bestemmes i pilotskalaprojekt udført inden for et delareal af det forurenede område. I pilotskalaprojektet testes forskellige udformninger af filterstrækningerne på indblæsningsboringerne og forskellige driftsformer i form af indblæsningsrater og indblæsningstryk for opnåelse af optimal influensradius med minimal afdampning af ilt og forurenende stoffer til atmosfæren.

Summary and conclusions

The substances at the Høfde 42 (Breakwater 42) site that pose the greatest risk to the surroundings are all biodegradable and suited to biological in situ cleanup. One of the components, sulfotep, has not been tested experimentally, and it is therefore recommended that an experimental degradation study is carried out to ensure that sulfotep also is sufficiently degradable.

In accordance with the survey based on literature, the chemical analyses, which have been carried out as part of the investigations performed, show that degradation either is ongoing or has taken place with respect to parathion, methyl parathion, malathion, diethyl thio phosphoric acid and diethyl dithio phosphoric acid.

The pH at the site is very low in some places which potentially can inhibit biological degradation. It is recommended that laboratory experiments are carried out to determine the influence of pH on the possibilities for biological in situ cleanup. This should include degradation tests at various pH values, bacterial counts and the determination of genes related to parathion hydrolase.

Contamination levels may at some places be so high that this will inhibit the degradation. It is also recommended that investigations are carried out to clarify this potential problem.

The nutrients N, P and S are probably present in sufficient amounts such that they will not obstruct an in situ biological degradation process.

Stoichiometrically, it will require 12.9×10^6 mol oxygen or 412 tons of oxygen to metabolize the 250 tons of contaminants. Supplying 412 tons of oxygen dissolved in water will require the circulation of 10,000 m³ oxygen saturated water every day for 10 years, or 250 m³ of air every day for 10 years. Therefore it is recommended to supply oxygen in the form of air, either through bioventing or air sparging or a combination of the two.

Under simplified assumptions a project sketch has been drawn up encompassing injection of air below the groundwater table and above the dividing clay layer through approx. 1,000 rammed ventilation borings. The estimated cost for the establishment of such an installation is approx. DKK 4 million, while the running costs for the use and maintenance of the installation for 10 years are estimated to approx. DKK 16 million, primarily made up of energy costs. In the project sketch it is assumed that the surplus air does not have to be cleaned. This might prove necessary and should be investigated as part of a pilot study.

As the basis for the design of a full scale installation, a pilot study is suggested. This would include the determination of the degradability of sulfotep and the influence on the degradability of all substances of too high concentrations and/or too low pH. The design parameters for the full scale plant should also be determined as part of the pilot study. The pilot study should be carried out on a small area within the contaminated site. In the pilot study, various versions of the filter part of the air injection installation should be investigated

together with various running methods for the installation, e.g. with respect to injection rate pressure to obtain the optimal ratio of influence with the minimal vaporisation of oxygen and contaminants to the atmosphere.

1 Indledning

Fra 1957 til 1962 blev restprodukter fra produktionen af organofosforpesticider på Cheminova deponeret i et klitområde tæt på Vesterhavet. Der er efterladt ca. 120 ton DNAPL under grundvandsspejlet, hvoraf pesticidet parathion (EP3) udgør hovedkomponenten. Herudfra strækker en kraftig grundvandsforurening sig mod kysten 100 m fra depotet.

Fakta:

Forureningsfanens areal	ca. 150 x 200 m ²
Forureningsfanens volumen	areal x ca. 3 m = 90.000m ³
Hotspot arealet	ca. 50 x 100 m ²
Estimeret forureningsmængde	100-200 ton
Umættet zone	0-7 m
Øvre grundvandsmagasin	2-4 m
Nedre grundvandsmagasin	2-4 m
Silt/lerlag	0,3-0,5 m

Fri fase:

Vægtfylde	1,3 g/cm ³
-----------	-----------------------

Typisk sammensætning:

Parathion	54 %
Methylparathion	15 %
Sulfotep (TEDP)	3 %
Malathion	1,5 %
Alkylerede polysulfider	15 %
Triethyl fosfat	11 %
Kviksølv	0,5 %

De maksimale forureningskoncentrationer i grundvandet ses af tabel 1.1. Der er målt højere koncentrationer, men de tilskrives tilstedeværelse af fine kolloider af fri fase i de udtagne vandprøver.

Tabel 1.1

Maksimale koncentrationer i grundvandet.

Parathion	mg/l	4
Methyl parathion	mg/l	1,6
Sulfotep (TEDP)	mg/l	2
Malathion	mg/l	0,5
Amino-parathion	mg/l	5
Fosfor	mg/l	500
Diethyl thiofosforsyre	mg/l	500
Hg	mg/l	0,1
pH		2,4-4,3

Hovedparten af de forurenede jordlag over grundvandsspejlet blev fjernet i 1981.

Transporten af parathion ud af depotområdet er begrænset af de forholdsvis lave strømningshastigheder.

Ringkjøbing Amt har sammen med Miljøstyrelsen besluttet, at der skal etableres en spunsvæg til omkring 15 meters dybde omkring det værst forurenede område. Den samlede længde af spunsvæggen er ca. 600 m. Endvidere skal der etableres en membran over dette område for at minimere infiltrationen samt en oppumpning af grundvand indenfor spunsen for at sikre en indadrettet gradient og dermed en hindring af udsivning fra det spunsede område.

Endvidere er der igangsat indledende vurderinger af, hvilke afværgeteknikker der vil kunne anvendes til at oprense forureningen inden for spunsvæggen. Nærværende rapport vurderer anvendeligheden af biologisk nedbrydning.

1.1 Baggrund for opgaven

Vurderingen skal tage højde for, at der vil blive etableret en spuns og en topmembran omkring det stærkest forurenede område tillige med en sænkning af grundvandsspejlet for at sikre en indadrettet gradient i dette område. Endvidere skal vurderingen tage i betragtning, at en naturlig eller fremmet nedbrydning eventuelt skal kombineres med én eller flere andre teknologier til massefjernelse og/eller virke som efter-rensning efter, at en sådan massefjernelse er udført. Ved vurderingen vil der dog blive taget udgangspunkt i den forureningssammensætning, som kendes fra Høfde 42 i dag.

Biologisk nedbrydning af persistente kemikalier er notorisk tidskrævende, hvilket typisk vil være denne metodes ulempe, som kan vejes op imod de typisk ret lave omkostninger og ringe "fodafttryk" på omgivelserne.

1.2 Formål

Med udgangspunkt i det tidligere udførte arbejde vedrørende aerob og anaerob nedbrydning af primært parathion ved Høfde 42 foretages en vurdering af den mulige anvendelse af in situ biologisk nedbrydning som en del af afværgeindsatsen ved Høfde 42.

Der er i opfordringskrivelsen nævnt, at følgende skal beskrives i vurderingen:

- effekt på og krav til spunsvæg og topmembran
- miljøpåvirkning i relation til de omgivende naturarealer
- anvendelighed ved de barske klimabetingelser på Vesterhavskysten
- eventuelle krav til grundvandssænkning, energiforsyning, vejanlæg osv.
- økonomi, ressourceforbrug og aktiviteter i et eventuelt pilotprojekt
- overslagspris for fuldskalaoprensning
- den nødvendige og tilstrækkelige længde af oprensningsperioden

De førstnævnte punkter vil have mindre relevans for in situ biologisk nedbrydning (ud over den betydning det har for redox-forholdene og udviklingen i disse), da denne metode, såfremt den kan fungere, på mange måder er forholdsvis robust og ikke påvirker sine omgivelser (hverken tekniske eller miljømæssige) væsentligt. Behovet for adgang til arealerne samt de relevante teknologiske tiltag vil afhænge af ønsket om at fremme nedbrydningen, hvis det er muligt, og hvilke tiltag dette vil kræve, hvilket også

vil have indflydelse på den tilknyttede økonomi samt ressourceforbruget (herunder forbruget af energi).

2 Vurdering af aerob og anaerob nedbrydning af forureningskomponenterne ved Høfde 42

Biologisk nedbrydning af persistente kemikalier er notorisk tidskrævende, hvilket typisk vil være denne metodes ulempe. Dette skal vejes op imod de typisk ret lave omkostninger og ringe "fodaftryk" på omgivelserne.

Fordelen ved biologisk in situ oprensning er hovedsagelig, at man undgår at opgrave, transportere, og behandle den forurenede jord og deponere den behandlede jord. Det betyder, at fordelene øges med omfanget af forureningen. Cheminova depotet må betragtes som værende et stort område, hvorfor in situ oprensning kan være en fordelagtig oprensningsmetode, hvis forudsætningerne for biologisk in situ oprensning er til stede.

Forudsætningerne for biologisk in situ oprensning er dels relateret til forureningens egenskaber og dels til de aktuelle forhold på det forurenede område. Den væsentligste forudsætning er, at forureningen er nedbrydelig. Desuden kræves det, at der er mikroorganismer til stede, som kan nedbryde forureningen under de givne forhold, og at elektronacceptorer (ilt eller andre åndingsmidler) og næringssalte (hovedsagelig N og P) er tilgængelige i tilstrækkelige mængder. Tilgængeligheden af elektronacceptorer og næringssalte er som regel bestemt af de geologiske forhold, især permeabiliteten af den forurenede jord. Endelig er det en forudsætning, at forureningen ikke er så toksisk, at nedbrydning hæmmes.

I dette afsnit gennemgås de forskellige forudsætninger for en succesrig biologisk in situ oprensning, og det vurderes, om forudsætningerne er opfyldt i området inden for den foreslåede spunsvæg.

Listen af forureningsstoffer på Høfde 42 er lang. Denne gennemgang begrænses til de vigtigste stoffer. Tabel 2.1 viser de stoffer, som Ringkjøbing Amt har vurderet til at udgøre den største risiko (Ringkjøbing Amt, 2004a og 2004b). Endvidere er det toksiske nedbrydningsprodukt paraoxon medtaget, da der er risiko for ophobning ved en forøget nedbrydning af parathion. Kviksølv er et metal og kan ikke fjernes ved biologisk in situ oprensning.

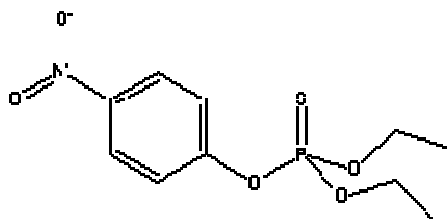
Tabel 2.1
Væsentligste forureningskomponenter ved Høfde 42.

Stof (CAS)	Damptryk (mmHg/at m)	Vand-opløselighed (mg/l / μM)	Henry's $\text{Atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$	Log K_{ow}	pK_A
Parathion (56-38-2)	6.68E-006	11	2.98E-007	3,83	-
Methylparathion (298-00-0)	3.5E-006	37,7	1E-007	2,86	7,15
Ethyl sulfotep (3689-24-5)	0.000105	30	4.45E-006	3,99	-
Malathion (121-75-5)	3.38E-006	143	4.89E-009	2,36	-
EP1 (O,O - diethyl dithiofosforsyre eller EEHOOSPS) (298-06-6)	-	-	-	-	-
EP2-SYRE ((O,O - diethyl thiofosforsyre eller EEHOOPS) (5871-17-0)	-	-	-	-	-
Paraoxon (311-45-5)	1.1E-006	3.640	1.09E-010	1,98	-

2.1 Nedbrydelighed

I dette afsnit gennemgås nedbrydeligheden af de væsentligste organiske forureningskomponenter under både aerobe og anaerobe forhold i det omfang, der foreligger tilgængelig information.

2.1.1 Parathion (og paraoxon)



Parathion er det af fokusstofferne, der er bedst undersøgt. Parathion er vist at være nedbrydelig under såvel aerobe som anaerobe forhold. Nedbrydningsvejene er tidligere gennemgået i Aktor (2004).

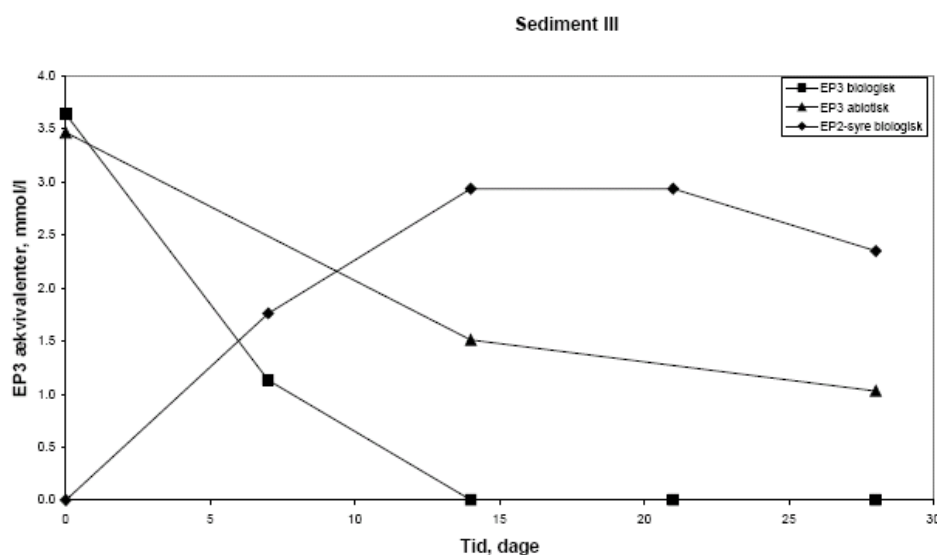
Under aerobe forhold omdannes parathion til p-nitrofenol, som nedbrydes videre, og diethyl thiofosforsyre. Den initiale nedbrydning forestås af enzymet parathion hydrolase. Gener, der koder for dannelse af parathion hydrolase, er blevet sekventeret (Zhongli *et al.*, 2001). Alternativt kan svovlet i parathion udskiftes med ilt under dannelse af paraoxon, som er et toksisk nedbrydningsprodukt. Paraoxon omdannes til p-nitrofenol ved hydrolyse.

Under anaerobe forhold reduceres nitro-gruppen under dannelse af p-aminofenol og diethyl thiofosforsyre. Der er ikke fundet detaljerede oplysninger om, hvilke elektronacceptorer der kræves under anaerobe forhold. Det må formodes, at nedbrydningen også kan forløbe via des-ethyl parathion i en proces, der er analog med den anaerobe nedbrydning af methyl parathion (se næste afsnit).

Det antages, at det kvælstof, som er indeholdt i parathion, frigives som nitrit under aerobe forhold og ammonium under anaerobe forhold (Munnecke & Hsieh, 1976).

Der er gennemført en række studier af nedbrydning af parathion i jord og sedimenter. I 2005 udførte DHI to studier for Ringkjøbing Amt (DHI, 2005a og 2005b), hvor nedbrydningen af parathion uden for depotet blev undersøgt. Studierne blev foretaget med en suspension af sediment i kunstigt havvand. Sediment blev udtaget på tre lokaliteter uden for depotet og lige uden for den forventede placering af spunsvæggen. Prøverne blev udtaget over det indskudte ler/gytjelag fra aerobe (lyse) lag og anaerobe (grå/gråsorte) lag. Aerobe undersøgelser blev udført med sediment (5 ml) suspenderet i kunstigt havvand (145 ml) med en parathionkoncentration på 1 mg/l. Anaerobe undersøgelser blev udført i mineralberiget sediment (190 g vådt sediment med 10,5 ml anaerobt grundvand og 8,5 ml næringssaltkoncentrat) med en parathionkoncentration på 5 mg/kg.

Resultatet fra de aerobe nedbrydningsstudier med sediment fra lokalitet 1 er vist i figur 2.1.



Figur 2.1

Aerob nedbrydning af parathion og dannelse af diethyl thiofosforsyre (DHI, 2005a) med sediment fra lokalitet III.

Forsøget viser hurtig nedbrydning og samtidig dannelse af diethyl thiofosforsyre. Der blev fundet aerobe halveringstider på 1,4 dage.

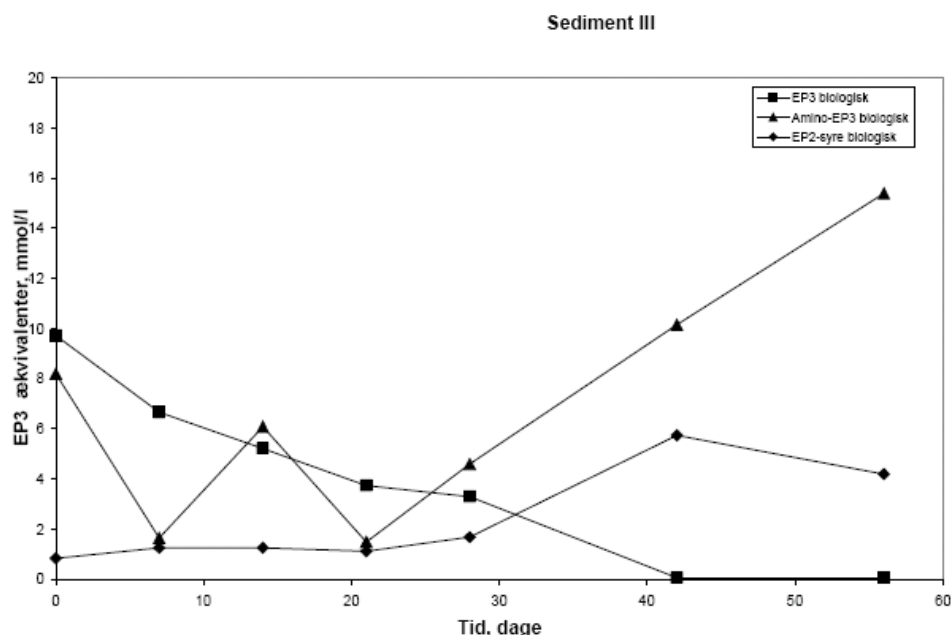
Der blev ikke fundet paraoxon eller amino-parathion i forsøgene.

Resultatet fra de anaerobe nedbrydningsstudier med sediment fra lokalitet III er vist i figur 2.2.

Det anaerobe forsøg viser, at parathion nedbrydes under anaerobe forhold og med samtidig dannelse af nedbrydningsprodukterne amino-parathion og diethyl thiofosforsyre. Der blev fundet halveringstider i de tre sedimenter på mellem 6 og 25 dage.

Ringkjøbing Amt (2005) har gennemgået let tilgængelige data (HSDB) for nedbrydelighed af parathion i jord og fandt halveringstider på under

halvanden uge ved koncentrationer på 10 ppm og derover og halveringstider op til 26 uger ved koncentrationer på 1 ppm og derunder. Ifølge HSDB foregår nedbrydningen også hurtigt under anaerobe forhold, og nedbrydning i saltholdige jorder er langsommere end i ikke saltholdige jorder.



Figur 2.2
Anaerob nedbrydning af parathion og dannelse af amino-parathion og diethyl thiofosforsyre. (DHI, 2005b).

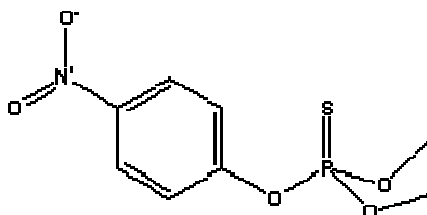
I feltforsøg til bestemmelse af stabilitet i jord blev der – efter gentagen applikation af 1,1 kg parathion pr. ha svarende til ca. 0,5 mg/kg – fundet halveringstider (DT50) på 3 dage og 32 dage. pH var cirka 5,5. I laboratorieforsøg blev der fundet halveringstider på 5,2 dage og 58 dage ved en koncentration på 10 mg/kg (IUCLID, 2000). Fjernelsen af parathion i disse forsøg skyldes ikke nødvendigvis kun biologisk nedbrydning, men kan også skyldes andre mekanismer, f.eks. photo-oksideration.

I nyere litteratur (Singh *et al.*, 2005) er der fundet halveringstider under aerobe forhold på mellem 19 dage og 1,1 dage i forskellige jorde ved startkoncentration på 25 mg/kg. Halveringstiden var lavest i jord, der havde været behandlet med chlorpyrifos, som strukturelt minder om parathion.

Parathion nedbrydes også af ligninolytiske svampe. Jauregui *et al.* (2003) fandt, at 17 ud af 18 svampe fra en kultursamling var i stand til at nedbryde parathion. Undersøgelsen indikerer, at parathion henfaldet i studier med jord eller sediment kan skyldes aktivitet fra svampe.

På baggrund af den ret omfattende litteratur kan det konkluderes, at parathion er relativ letnedbrydeligt og vil – ud fra denne betragtning – egne sig til biologisk in situ oprensning både aerobt og anaerobt.

2.1.2 Methylparathion



Nedbrydningen af methylparathion er formentlig analog med nedbrydningen af parathion, idet de analoge nedbrydningsprodukter er blevet identificeret.

Methylparathion omdannes til dimethyl thiofosforsyre og p-nitrofenol under aerobe forhold (Zhongli *et al.*, 2001; Keprasertsupa *et al.*, 2001; Rani & Lalithakumari, 1994), og amino-methyl-parathion samt 4-aminophenol er tillige fundet som nedbrydningsprodukter (HSDB).

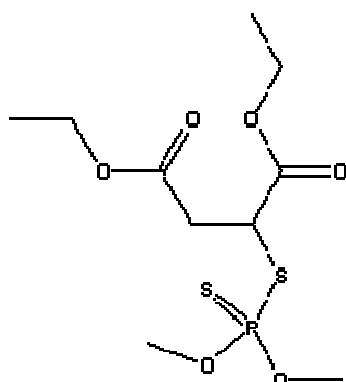
Under reducerede forhold kan methylparathion desuden omdannes til des-methyl-parathion (Guo & Jans, 2006).

I HSDB refereres studier af methyl-parathion nedbrydning i flodsedimentkerner med halveringstider mellem 3 og 6 dage. I forsøg med sedimentopslemninger blev der fundet halveringstider på 2,3 dage. I marine sedimentopslemninger blev der fundet halveringstider mellem 0,9 og 30 dage. Indiske studier viste halveringstider mellem 3,5 dage og 18 dage i fem forskellige jorde. Forsøg med de samme jorde under vandmættede forhold – indikerende anaerobe forhold – viste halveringstider mellem 2,3 og 22 dage i de fire jorde, og 275 dage i den femte jord. I stærkt reducerede sedimenter blev det fundet, at nedbrydningen foregik dobbelt så hurtigt som i sterile kontroller.

I feltforsøg til bestemmelse af stabilitet i jord blev der – efter gentagen applikation af 1,1 kg methylparathion pr. ha svarende til ca. 0,5 mg/kg – efter 6^{te} applikation fundet, at methylparathion var reduceret til 0,03 mg/kg efter 1 dag og til under detektionsgrænsen efter 7 dage. I laboratorieforsøg blev der fundet halveringstider på 4,7 dage og 4,1 dag ved koncentrationer på henholdsvis 10,9 mg/kg og 12,4 mg/kg (IUCLID, 2000). Fjernelsen af methylparathion i disse forsøg skyldes ikke nødvendigvis kun biologisk nedbrydning, men kan også skyldes andre mekanismer, f.eks. photo-oksideration.

Methylparathion synes at være letnedbrydeligt og forventes at kunne nedbrydes ved biologisk in situ oprensning under såvel aerobe som anaerobe forhold.

2.1.3 Malathion



Malathion nedbrydes under aerobe forhold under dannelse af malathion monosyre og dimethyl fosforo-dithiofosforsyre (Paris *et al.*, 1981; Paris *et al.*, 1975). Et studie, der undersøgte nedbrydning af malathion med bakterier fra en saltmarsk, identificerede endvidere des-methyl malathion som et nedbrydningsprodukt (Bourquin, 1977). Behandling af malathion med cutinase og esterase fra svampe viste ligeledes dannelse af både mono- og disyrer som nedbrydningsprodukter (Kim *et al.*, 2005). Endvidere er det fundet, at malaoxan dannes ved nedbrydning af malathion (Bavcon *et al.*, 2003).

Der er ikke fundet oplysninger om nedbrydningsveje under anaerobe forhold.

Malathion kan betegnes som letnedbrydeligt under aerobe forhold efter OECD Guideline 302B. Ved anvendelse af adapteret aktivt slam fra et industrielt renselanlæg (må formodes at være fra Cheminovas eget renselanlæg) blev der fundet 97 % nedbrydning af 20 mg/l efter 2,5 timer (IUCLID, 2000).

Ifølge HSDB nedbrydes malathion hurtigt i jord. Et studium med tre jorde viste 81 % til 94 % henfald på 10 dage. Andre studier viste hurtig fjernelse i både sterile og ikke sterile jorder. Fuldstændig fjernelse blev observeret efter tre dage i eustarine sedimenter. Der refereres ikke til anaerobe forhold.

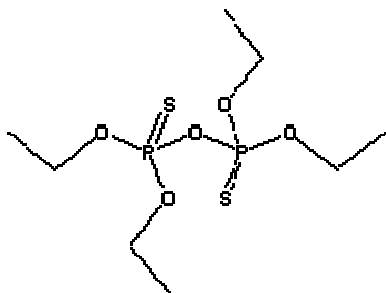
I laboratorieforsøg med 8,9 mg/kg malathion i jord blev der fundet halveringstider på 0,2 dage. (IUCLID, 2000)

Malathion kan hydrolyseres af enzymet cutinase fra svampen *Fusarium oxysporum* (Kim *et al.*, 2005).

Der er ikke fundet direkte beviser på, at stoffet kan nedbrydes i fravær af ilt, men ud fra stoffets strukturformel forventes det at være nedbrydeligt under anaerobe forhold.

Malathion synes at være letnedbrydeligt og forventes at kunne nedbrydes ved biologisk in situ oprensning under såvel aerobe som anaerobe.

2.1.4 Sulfotep

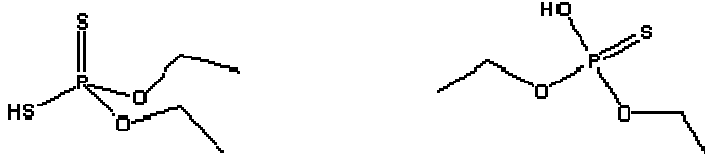


Der er ikke fundet eksperimentelle data for nedbrydningen af sulfotep. Kjeldsen *et al.* (1990) undersøgte nedbrydning af bl.a. en række organofosfater i anaerobe søjleforsøg. De fandt et ringe gennembrud af sulfotep, men kunne ikke afgøre, om det manglende gennembrud skyldtes sorption til eller nedbrydning.

En vurdering af nedbrydelighed ved hjælp af QSAR (Biowin v4.02) giver ikke entydige resultater, men det karakteriseres ikke som et letnedbrydeligt stof.

Det vurderes, at der bør gennemføres et nedbrydningsstudium, der belyser nedbrydeligheden af sulfotep under aerobe og anaerobe forhold.

2.1.5 O,O-diethyldithiofosforsyre og O,O-diethylthiofosforsyre



Diethyl dithiofosforsyre er et nedbrydningsprodukt af parathion. Nedbrydning af diethyl dithiofosforsyre er blevet observeret af Sherburn & Large (1999), som fandt evidens for en successiv dannelse af ethanol, acetaldehyd og orthofosfat under aerobe forhold.

Der er ikke data vedrørende nedbrydning af diethyl dithiofosforsyre i HSDB.

Der er ikke fundet data for anaerobe nedbrydningsveje for diethyl thiofosforsyre, men det forventes at være nedbrydeligt ud fra strukturformlen.

Da det er fundet, at stoffet kan nedbrydes under laboratorieforhold, er det sandsynligt, at det også kan nedbrydes under feltforhold, dog med længere halveringstider.

Shelton (1988) isolerede et konsortium af bakterier fra kar med en opløsning af insekticidet coumaphos til desinfektion af kvæg. Konsortiet var i stand til at anvende stoffet som energi- og kulstofkilde under dannelse af sulfat og fosfat.

I nedbrydningsstudierne udført af DHI (2005a) blev der fundet indikationer på, at diethyl thiofosforsyre er nedbrydeligt, idet der ikke blev fundet støkiometrisk dannelse i forhold til nedbrydningen af parathion i testen med sediment III, og kurvens forløb indikerer, at koncentrationen er på vej ned på dag 28 (se figur 2.1).

Der er ikke data vedrørende nedbrydning af diethyl thiofosforsyre i HSDB.

Der er ikke fundet data for anaerobe nedbrydningsveje for diethyl thiofosforsyre, men det forventes at være nedbrydeligt ud fra strukturformlen.

Da det er fundet, at stoffet kan nedbrydes under laboratorieforhold, er det sandsynligt, at det også kan nedbrydes under feltforhold.

2.1.6 Konklusioner vedrørende nedbrydelighed

Gennemgang af litteraturen for de seks fokusstoffer viser, at fem af stofferne kan nedbrydes under aerobe forhold. Under anaerobe forhold er der fundet dokumentation for nedbrydning af parathion og methylparathion, mens det forventes, at de resterende ligeledes kan nedbrydes anaerobt. Der foreligger ikke eksperimentelle data for nedbrydeligheden af sulfotep. Det kan konkluderes, at de fem stoffer – set ud fra deres nedbrydelighed – vil være velegnede til in situ nedbrydning.

Der bør gennemføres studier til undersøgelse af nedbrydeligheden af sulfotep.

2.2 Stoffernes egnethed til biologisk in situ oprensning i relation til damptryk

Som tommelfingerregel er (nedbrydelige) stoffer med et damptryk, der er lavere end 1 mm Hg, egnet til oprensning ved bioventilering (EPA, 1995). Hvis damptrykket er højere, er der risiko for, at forureningen fjernes ved fordampning. Hvis bioventileringen fortages ved injektion af luft, er risikoen for fordampning mindre, end hvis bioventilering fortages ved ekstraktion. Ved air sparging gælder de samme betragtninger, men risikoen for fordampning er sandsynligvis mindre. I tabel 2.1 er damptrykket for fokusstofferne angivet. Alle ligger væsentlig under 1 mm Hg.

Det konkluderes derfor, at stofferne er egnede til biologiske in situ teknikker, hvor der trykkes luft ned i mættet eller umættet zone.

2.3 Toksicitet

Der er ikke fundet data for toksicitet over for bakterier. De refererede forsøg har typisk haft parathion eller methyl parathion koncentrationer på 1 til 25 mg/kg. I et enkelt tilfælde er der observeret 57 % reduktion af parathion på seks dage efter tilsætning af 500 mg/kg jord (HSDB).

I et studium med to bakterier, en *E. coli* der hydrolyserede parathion til p-nitrofenol, og en *Pseudomonas putida* der nedbrød p-nitrofenol, var 600 mg/l parathion ikke inhiberende. Derimod var p-nitrofenol toksisk over for

bakterierne, idet de to bakterier blev fuldstændig inhiberet ved henholdsvis 83 mg/l og 139 mg/l (Gilbert *et al.*, 2003).

Det vurderes, at der kan opstå situationer, hvor både hovedkomponenterne og deres nedbrydningsprodukter kan være hæmmende for nedbrydningen. Det anbefales, at der gennemføres laboratoriestudier med nedbrydning ved høje koncentrationer for at vurdere risikoen for toksiske effekter.

3 Vurdering af de nuværende og spunsede forholds betydning for gennemførelse af biologisk nedbrydning

Niras har i efteråret 2005 foretaget supplerende undersøgelser af geologi, hydrogeologi og forureningssituationen omkring det område, hvor spunsen tænkes placeret og samtidigt sammenfattet tidligere relevante undersøgelser i dette område (Niras, 2005a). Af disse undersøgelser fremgår det, at de geologiske og hydrogeologiske forhold i området er ret ensartede og kan beskrives som følger:

Fra terræn træffes enten vind-/vandaflejret finkornet strandsand eller tilkørt-/indpumpet finkornet sand. Herunder træffes overvejende fin- til mellemkornet sand stedvist siltet og med indslag af tørv ned til det såkaldte "indskudte ler/gytjelag". Derudover kan der forekomme mere grusede og stenene sekvenser omkring kote -1 DNN. De grusede og stenede indslag forekommer muligvis hyppigere i den vestlige del af forstranden.

Overfladen af det indskudte lerlag er fundet i intervallet mellem kote -1,5 og -3,6, og lerlagets topografi anses for forholdsvist detaljeret kortlagt. Det indskudte lerlag er truffet med typiske mægtigheder på ca. 0,1 til 0,5 meter overalt i undersøgelsesområdet, og det vurderes sandsynliggjort, at det indskudte lerlag er sammenhængende i hele det aktuelle område.

Områdets øvre sekundære grundvandsmagasin er knyttet til sandlagene over det indskudte lerlag og har centralt i deponeringsområdet en mægtighed på ca. 3 meter, dog markant varierende med nedbørmængder og vandstanden i Vesterhavet.

Under det indskudte lerlag er der ned til mellem ca. kote -8,5 og -10,2 DNN truffet en nedadfinende sekvens af overvejende finkornet sand med indslag af silt og indlejrrede sandede og stedvist lerede siltlag. Områdets nedre sekundære grundvandsmagasin er knyttet til den sandede del af jordlagene under det indskudte lerlag og ud fra feltobservationer er det kun de øverste ca. 2,0 meter under det indskudte lerlag der er tilskrevet en egentlig vandføringsevne.

Under denne sandede/siltede sekvens er der truffet en markant overgang til siltet ler (den såkaldte "fjordler") i kote ca. -8,5 til -10,2 DNN. Koten til toppen af fjordleren (under den nedadfinende sandede/siltede sekvens) varierer tilsyneladende markant i området. Ud fra data fra en enkelt boring antages lerlaget at have en mægtighed på ca. 9-10 m.

De supplerende undersøgelser indikerer, at det maksimale indhold af parathion i grundvand er i størrelsesordenen 4 mg/l i den centrale del af det forurenede område, hvor der forekommer massiv sedimentforurening og fri organisk fase.

Der er observeret fri fase, primært ovenpå det indskudte ler/gytjelag i 50-60 % af borerne i et område på godt 11.000 m³. Enkelte steder forekommer der også fri fase under dette lag, formentlig på grund af gennemboring af laget i forbindelse med tidlige undersøgelser på lokaliteten. Det drejer sig dog om meget begrænsede mængder.

Niras har ligeledes i efteråret 2005 (Niras 2005b) beregnet den samlede forureningsmasse opdelt på mængde bundet til sediment, mængde i fri fase og mængde på opløst form i fire zoner med areal som angivet i tabel 3.1.

Beregningerne er opdelt på fire jordlag som følger:

- Lag 1 udgør toppen af det øvre sekundære magasin og repræsenterer den mindre forurenede del af det øvre sekundære magasin. Lag 1 dækker over dybdeintervallet fra grundvandsspejlet til den nedre del af det øvre sekundære magasin
- Lag 2 udgør nedre del af det øvre sekundære magasin og repræsenterer den mere forurenede del af det øvre sekundære magasin. Lag 2 strækker sig ned til oversiden af det indskudte lerlag. Mægtigheden af lag 2 reduceres tilsvarende med højden af eventuel forekommende fri organisk fase. Lag 2 antages at have en større mægtighed i selve kildeområdet svarende til depot/nedsivningszone. Lag 2 tildeles indenfor depot- og nedsivningsområdet en tykkelse svarende til afstanden fra grundvandsspejlet og ned til oversiden af det indskudte ler/gytjelag
- Lag 3 er det indskudte ler/gytjelag. Lagtykkelsen er her sat til 30 cm
- Lag 4 repræsenterer jordlagene under det indskudte lerlag svarende til det nedre sekundære magasin. Lag 4 strækker sig fra undersiden af det indskudte lerlag og ned til kote -9

Den specifikke opdeling i de fire lag fremgår af profilsnit i bilag 2 i (Niras, 2005b).

Tabel 3.1

Areal af de fire zoner samt tykkelse af de fire lag anvendt i masseberegningerne.

Zone	Lag 1 m	Lag 2 m	Lag 3 m	Lag 4 m	Areal m ²
Depot/nedsivningszone	0,5	3,4	0,3	6,5	4.585
Indre randzone	2,8	1,0	0,3	6,0	11.542
Ydre randzone	3,7	0,2	0,3	5,7	19.326
Ydre randzone syd for Høfde 42	1,8	0,9	0,3	6,2	557

For hvert stof er forureningsmassen bundet til sediment opgjort ud fra middelværdien af stofkoncentrationerne indenfor hvert lag og zone. Mængderne fremgår af de følgende tabeller (hentet fra Niras, 2005b).

Tabel 3.2
Forureningsmængde bundet til sediment baseret på middelværdier

Parameter	Depot/ Nedsivning kg	Indre randzone kg	Ydre randzone kg	Ydre randzone syd for Høfde 42 kg	I alt kg
Parathion	130.000	33.000	66	1.200	160.000
Methyl- parathion	51.000	2.300	13	0	53.000
Ethyl-sulfotep	4.000	2.000	78	200	6.300
Ethyl-amino- parathion	240	2.100	570	590	3.500
Malathion	17.000	860	13	3	18.000
Kviksølv	480	690	510	5	1.700

Tabel 3.3
Masseberegning af fri, organisk fase.

Areal med fri fase ovenpå det indskudte lerlag	6.171 m ²
Tykkelse af sandlag med fri fase	0,05 m
Volumen af sand med fri fase	309 m ³
Indhold af fri fase i sand (typisk vægtprocent)	2 %
Sandets massefylde (vådvægt)	1,8 kg/l
Massen af fri fase	11.000 kg

Tabel 3.4
Indhold af udvalgte stoffer i fri organisk fase.

Parameter	Andel af fri fase vægt - %	Andel af fri fase Kg
Parathion	54,2	6.000
Methyl-parathion	15,2	1.700
Ethyl-sulfotep	2,9	320
Ethylamino-parathion	0,1	10
Malathion	1,4	160
Kviksølv	0,5	60

Beregningen af forureningsmassen i grundvandet er foretaget ud fra iso-
kurver for koncentrationen af de enkelte betragtede komponenter. En
nærmere beskrivelse findes i (Niras, 2005b).

Tabel 3.5
Mængden af opløst forurening for udvalgte parametre i henholdsvis det øvre og
det nedre sekundære magasin.

Parameter	Masse i øvre magasin kg	Masse i nedre magasin Kg
Parathion	25	16
Methyl-parathion	33	38
Ethyl-sulfotep	12	14
Ethylamino-parathion	59	110
Malathion	18	28
EP2-syre	230	13.000
EP1	25	750
Kviksølv	8	14

Det ses heraf, at hovedparten af forureningen i grundvandet findes under det indskudte ler/gytjelag.

Den samlede forureningsmasse kan beregnes ud fra ovenstående opgørelser, se tabel 3.6.

Tabel 3.6

Den skønnede samlede mængde af hovedforureningsparametrene i Høfde 42 depotet.

Parameter	Sediment kg	Fri fase kg	Grundvand kg	I alt kg
Parathion	160.000	6.000	41	170.000
Methyl-parathion	53.000	1.700	71	55.000
Ethyl-sulfotep	18.000	160	46	18.000
Ethylamino-parathion	6.300	320	25	6.700
Malathion	3.500	110	170	3.800
EP2-syre	i.b.	i.b.	13.000	13.000
EP1	i.b.	i.b.	780	780
Kviksølv	1.700	60	22	1.800

(i.b. = ikke beregnet).

Det skal bemærkes, at der – ud over de opgjorte stoffer – findes i størrelsesordenen 100 andre kemiske stoffer i høfdedepotet, hvor mængden ikke er opgjort. Det drejer sig bl.a. om MCPA og Dichlorprop samt deres nedbrydningsprodukter (phenoler og cresoler m.v.), BTEX, TCE og ekstraktionsbenzin, arsen, og en række andre fosforbaserede forbindelser (tri-estre, MP1, MP2-syre, Dissyre m.v.).

Det er beregnet, hvor stor en del af den samlede mængde af hovedstofferne, der findes inden for det område, der er planlagt spunset, se tabel 3.7.

Tabel 3.7

Stofmængder beliggende indenfor den modificerede spuns A.

Parameter	Samlet forurening ton	Indenfor spuns ton	Indenfor spuns %
Parathion	167,5	164,8	98,4
Methyl-parathion	53,1	53,0	99,8
Ethyl-sulfotep	6,2	5,9	94,7
Ethyl-amino-parathion	3,5	2,5	71,4
Malathion	18,1	18,0	99,7
Kviksølv	1,7	1,3	79,8

Det spunsede areal omfatter deponerings/nedsivningszonen og hovedparten af den indre randzone (ca. 95 %), ca. 40 % af den ydre randzone samt 7 % af arealet syd for Høfde 42. Herudfra kan det vurderes, hvor meget af forureningen inden for spunsen, der findes i de fire lag, idet grundlaget for masseberegningerne af forureningsmængden bundet i sedimentet er opgjort ud fra koncentrationer målt i de enkelte lag og zoner.

Tabel 3.8
Mængde af forurening bundet i sedimentet i de enkelte lag indenfor den modificerede spuns A.

Parameter	Lag 1 ton	Lag 2 ton	Lag 3 ton	Lag 4 ton	I alt ton
Parathion	0,8	162,3	0,3	1,2	164,6
Methyl-parathion	0,1	52,1	0,03	0,7	52,9
Ethyl-sulfotep	0,02	5,8	0,1	0,05	5,9
Ethylamino-parathion	0,3	1,8	0,1	0,3	2,5
Malathion	0,004	18,0	0,02	0,04	18,0
Kviksølv	0,4	0,6	0,04	0,04	1,1

Tabel 3.9
Mængde af forurening bundet i sedimentet i de enkelte lag indenfor den modificerede spuns A, i procent.

Parameter	Lag 1 %	Lag 2 %	Lag 3 %	Lag 4 %	I alt ton
Parathion	0,4	98,6	0,2	0,8	164,6
Methyl-parathion	0,2	98,5	~0	1,3	52,9
Ethyl-sulfotep	0,2	98,2	1,7	0,8	5,9
Ethylamino-parathion	12,0	72,0	4,0	12,0	2,5
Malathion	~0	~100	~0	~0	18,0
Kviksølv	36,4	54,4	3,6	3,6	1,1

Det ses af tabel 3.9, at for alle de væsentligste forureningskomponenter befinder langt hovedparten af forureningen sig i lag 2, den nedre del af det øvre sekundære magasin.

3.1 Vurdering af nedbrydningsforholdene i depotet

3.1.1 Indikationer af nedbrydning i Høfde 42

Resultaterne fra de kemiske analyser af jord og vand fra depotet indikerer, at parathion, methylparathion, malathion og diethyl(di)thiofosforsyre nedbrydes.

Tilstedeværelsen af diethyl thiofosforsyre og paraoxon indikerer, at nedbrydning af parathion foregår under aerobe forhold. Tilstedeværelsen af ethyl-amino-parathion og des-ethyl parathion indikerer, at parathion nedbrydes under anaerobe forhold.

Tilstedeværelsen af dimethyl thiofosforsyre indikerer aerob nedbrydning af methyl parathion. Tilstedeværelsen af des-methyl-parathion indikerer, at der foregår en anaerob in situ nedbrydning af methylparathion.

Tilstedeværelsen af dimethyl dithiofosforsyre indikerer nedbrydning af malathion.

Højt indhold af orthofosfat i depotet vil være en indikation af, at diethyl dithiofosforsyre nedbrydes. Koncentrationerne af orthofosfat er anslået i tabel 3.10, hvor niveau A betegner prøver udtaget under ler/gytjelaget og niveau B prøver over laget.

Tabel 3.10
Beregning af koncentration af orthofosfat i depotet (Elkjær & Bærentzen, 2001),
figur 8.

Niveau	Boring	Total-P (mg/l)	P, diff. (mg/l)	Orthofosfat (mg/l)	pH
B	13	0,7	0,3	0,4	7
B	14	23,9	21,7	2,2	3,8/5,9
B	15	2,4	0,8	1,6	6
B	12	42	37,9	4,1	2,6
B	V20B	23	22,8	0,2	-
B	8	2	0	2	6,3
B	V21B	20	16,8	3,2	-
B	V20B	23	22,8	0,2	-
B	V19B	9,7	9,1	0,6	-
B	V3B	17	14	3	4,5
B	6	6,5	4,1	2,4	5,6
B	V18B	27	17	10	-
B	5	3,6	0,1	3,5	6,6
B	4	26,6	17,7	8,9	4,3/3,3
A	V21A	160	144	16	-
A	V20A	610	592	18	-
A	V19A	34	30,3	3,7	-
A	V3A	38	37,9	0,1	5,6
A	V18A	400	368	32	-

På baggrund af tallene i tabel 3.10 synes der at være et forhøjet indhold af orthofosfat, idet normale koncentrationer i grundvand ligger i området under 0,3 mg/l. Der er således grund til at tro, at diethyl(di)thiofosforsyre nedbrydes i depotet. De høje koncentrationer af orthofosfat under lerlaget hænger godt sammen med det høje niveau af EP1 under lerlaget i forhold til over, som dog ikke er så højt som indholdet af EP2-syre. Dette tyder på, at EP1 er lettere nedbrydeligt end EP2-syre under anaerobe forhold,

3.1.2 Toksicitet

I boring V99 blev der fundet koncentrationer af parathion på mellem 3.100 mg/kg våd vægt og 31.000 mg/kg våd vægt, og i tidligere undersøgelser er der fundet typiske koncentrationer mellem 5.000 og 10.000 mg/kg (Niras, 2005a).

P-nitrofenol er fundet i koncentrationer op omkring 50 mg/l i B-laget og 40 mg/l i A-laget. Disse koncentrationer er ikke væsentligt mindre end koncentrationer, der kan være toksiske.

Det kan derfor ikke udelukkes, at parathion og andre stoffer vil kunne forekomme i koncentrationer, der er toksiske over for de organismer, der skal forestå nedbrydningen.

Der bør gennemføres undersøgelser af, om der i hotspots er så høje koncentrationer af forurening, at en nedbrydning vil hæmmes. Dette kan gøres dels ved laboratorieundersøgelse, ved bestemmelse af respirationsrater og af kimalt og/eller ved in situ bestemmelse af respirationen.

3.1.3 pH

Neutralt pH (6-8) anses for at være optimalt for biologisk in situ oprensning, men succesfulde oprensninger er blevet gennemført ved lavere pH (4,5-5).

Endvidere er det erfaringen, at de største problemer opstår, hvis pH ændrer sig væsentligt i forbindelse med oprensningen. (Norris, 1994). I Høfde 42 har dannelsen af diethyl thiofosforsyre, diethyl dithiofosforsyre og andre fosforsyrer påvirket pH, så den visse steder er meget lav. Ifølge Elkjær & Bærentzen (2001) er pH i B-laget (det øverste) under 4,5 i ca. 1/3 af borerne og i enkelte tilfælde under 3. I resten af borerne ligger pH mellem 4,5 og 7. I A-laget ligger pH mellem 5,5 og 7 og kun i ét tilfælde under 3. Det betyder, at pH visse steder kan være hæmmende for nedbrydningen i B-laget, og at der vil være risiko for, at en forøget nedbrydning i forbindelse med en oprensning, vil kunne ændre pH og hæmme nedbrydningen.

Der bør gennemføres laboratorieundersøgelser til bestemmelse af pH's betydning for mulighederne for biologisk in situ oprensning (nedbrydningsstudier, bakterietællinger, gen for parathionhydrolase).

3.1.4 Tilgængelighed af næringsalte

Det er en forudsætning for biologisk in situ oprensning, at der er tilstrækkelige mængder af næringsalte til stede, for at nedbrydningen kan forløbe. Ofte er der nok næringsalte, men når der er tale om sand, kan næringsaltene være begrænsende faktorer. Imidlertid indeholder alle fokusstofferne fosfor og svovl, og parathion og methylparathion indeholder desuden kvælstof. Hvis disse kan anvendes af bakterierne, må det formodes, at næringsalte ikke vil være begrænsende i forbindelse med en biologisk in situ oprensning.

Ved nedbrydningen af parathion og formentlig også methylparathion udskilles kvælstoffet enten som nitrit ved aerobe forhold eller som ammonium ved anaerobe forhold (Munnecke & Hsieh, 1976). Nitrit vil oxideres til nitrat under aerobe forhold. Nitrat og ammonium kan begge optages af mikroorganismene.

Cook *et al.* (1978) undersøgte bakteriers udnyttelse af bl.a. diethyl dithiofosforsyre, som forekommer i høj koncentration ved Høfde 42, som fosforkilde. Undersøgelserne viste, at det var muligt at isolere bakterier, der kan udnytte diethyl dithiofosforsyre som eneste fosforkilde. Det kan derfor formodes, at der også ved Høfde 42 vil være bakterier, som kan udnytte de alkyl thiofosforsyrer, der forekommer, som fosforkilde. Cook *et al.* (1980) fandt, at bakterier ligeledes kan anvende svovl fra disse forbindelser.

Rosenberg og Alexander (1979) fandt, at bakterier fra jord og spildevand var i stand til at anvende methylparathion som eneste fosforkilde.

Det konkluderes, at tilgængelighed af næringsalte sandsynligvis ikke vil være begrænsende for en biologisk in situ oprensning på Høfde 42, idet både N, P, og S fra parathion og P fra methyl parathion formentlig kan anvendes af bakterierne.

En opgørelse af orthofosfat (se tabel 3.10) viser, at der er forhøjede koncentrationer i depotet.

3.2 Vurdering af behovet for ilt i forbindelse med biologisk in situ nedbrydning

Den mængde ilt, der kræves til at oxidere forureningen, kan beregnes ud fra støkiometrien i nedbrydningen. Følgende forudsætninger er gjort:

- 1) For at forsimple beregningen antages det, at hele forureningen består af parathion. Det kan gøres, da parathion udgør langt den største mængde, og fordi forskellen i iltforbrug – stofferne imellem – ikke er så stor.
- 2) Al kulstof oxideres til CO_2 . I realiteten vil en del af kulstoffet indbygges i mikroorganismene, men på langt sigt vil hovedparten blive til CO_2 .
- 3) Iltningstrin for P, N og S i parathion sættes til henholdsvis +5, +5 og -2.
- 4) Der er 250 tons forurening svarende til 860.000 mol parathion (Niras, 2005a).

Den støkiometriske ligning for nedbrydningen bliver da:



Omsætningen af de 250 tons vil forbruge $12,9 \times 10^6$ mol ilt eller 412 tons.

Hvis de 412 tons ilt skal tilføres opløst i vand (10 mg/l), vil det kræve ca. 40 mio. m^3 . Fordelt på 10 år er det ca. 10.000 m^3 pr. dag. En tilsvarende mængde vand skal pumpes op og renses. Til sammenligning er det beregnet, at der skal pumpes under 100 m^3 for at holde en indadrettet gradient i forhold til spunsen (Niras, 2005b).

Hvis f.eks. brintperoxid blev tilsat vandet, vil der kunne opnås en iltkoncentration i vandet på omkring 50 mg/l, og den påkrævede vandmængde vil således ca. blive en faktor 5 mindre. Der skal dog i den påkrævede vandmængde indregnes tab af ilt til andre processer end de ønskede nedbrydningsprocesser og i form af afgang fra vandfasen på grund af det høje iltindhold. Det virker ikke urimeligt at regne med en effektivitet på ca. 20 %, og man vil således ende på en påkrævet tilførsel af vand på 10.000 m^3 /dag. Dette vil kræve recirkulering af ca. 0,3 meter vand fordelt over hele området pr. dag og virker ikke i overensstemmelse med hensigten om at reducere infiltrationen og begrænse vandmængden til rensning.

Hvis de 412 tons ilt skal tilføres som atmosfærisk luft, vil det kræve omkring 1,5 mio. m^3 eller 245 m^3 pr. dag i ti år. Tilførsel af ren ilt eller ozon kunne overvejes, men dette vurderes ikke at være økonomisk rentabelt.

Det må formodes, at store dele af Høfde 42 er anaerob. Derfor kan der forekomme andre reducerede stoffer, f.eks. Fe^{2+} , som vil have et iltforbrug og dermed bidrage til mængden af ilt, der skal tilføres.

På denne baggrund anbefales det, at en eventuel biologisk oprensning gennemføres ved tilsætning af ilt via atmosfærisk luft, enten ved bioventilering eller air sparging eller en kombination af de to.

4 Skitse til fuldskalaanlæg

Det kan ud fra historien på Høfde 42 ikke forventes, at den naturlige biologiske nedbrydning (som er observeret at foregå ud fra de registrerede nedbrydningsprodukter) vil foregå tilstrækkeligt hurtigt til, at en rimelig reduktion af forureningen vil kunne ske inden for en rimelig tid (f.eks. 10 år). For at kunne udnytte muligheden for biologisk nedbrydning som en egentlig teknisk oprensningmetode vil det således være nødvendigt at tilføre ilt (men ikke næringsstoffer) og evt. sikre omsætningen mod uønskede effekter af for lavt pH eller for inhiberende koncentrationer af hovedforureningskomponenterne eller deres nedbrydningsprodukter.

4.1 Rensningsproces, princip og mekanismer

Den foreslåede rensningsproces er som beskrevet i foregående kapitler biologisk (aerob) nedbrydning stimuleret ved tilførsel af ilt. Det er foreslået at tilføre ilt, da den aerobe nedbrydning generelt forløber hurtigere end den anaerobe, og da muligheden for anaerob nedbrydning af visse af forureningskomponenterne ikke er egentligt dokumenteret. Eftersom størstedelen af forureningen befinder sig under grundvandsspejlet, vil tilførsel af ilt gennem ventilation alene kræve en samtidig sænkning af grundvandsspejlet, hvilket igen vil kræve en væsentlig mængde oppumpet grundvand. For at minimere behovet for rensning af forurennet grundvand foreslås tilførslen af ilt foretaget ved indblæsning af atmosfærisk luft under grundvandsspejlet. Såfremt man i stedet skulle vælge en sænkning af grundvandet med tilhørende rensning, er det i et laboratorieforsøg vist (DHI, 2005c), at den elektrokemiske reaktor udviklet på DHI kan behandle de tilstedeværende forureningskomponenter i vandet, også i de målte koncentrationer.

Som det ses af nedenstående beskrivelse vil det næppe være muligt at gennemføre en biologisk nedbrydning på denne form samtidigt med udførelsen af andre rensningsteknologier. Den mest hensigtsmæssige anvendelse af teknologien synes at være som efter-rensningmetode efter en mere "aggressiv" teknologi. Dette forudsætter dog, at en sådan teknologi ikke fuldstændigt ødelægger den opbyggede mikroflora, eller at man alternativt må genindføre denne og afvente en passende adaptationsperiode. I det følgende er det forudsat, at der ikke foretages anden rensning, inden den biologiske oprensning iværksættes.

Det er ud fra beskrivelsen i bl.a. Niras (2005b) vurderet, at den frie fase kun rent lokalt vil kunne virke hæmmende på den biologiske nedbrydning, og at fjernelse af forureningskomponenter på opløst form med tiden vil medføre opløsning af den frie fase. Dette kræver dog, at der altid er den nødvendige mængde af vand til stede, se også nedenfor.

Det er planlagt at omkranse depotet med en spuns (til 15 meters dybde) og etablere dræning langs periferien for at sikre en indadrettet gradient. For at minimere mængden af vand, der skal håndteres i drænet, afdækkes depotet med en membran. Denne membran skønnes ikke nødvendig for etableringen af et in situ anlæg til fremme af den biologiske nedbrydning i depotet, og

potentielt kan den reducere den tilførte vandmængde i et omfang, der kan virke hæmmende på den biologiske omsætning. Det anbefales, at dette problem vurderes nærmere i forbindelse med et pilotprojekt.

4.2 Udformning og udstyr

Indblæsning af luft i et område, der er spunset af langs periferien af området og med en membran til minimering af nedsivningen vil på en eller anden måde kræve håndtering af den "overskudsluft", som tilføres området. Dette kan opnås enten ved at indføre ventilationsboringer, som aktivt opsamler luften fra den umættede zone, eller ved at sørge for, at luften kan passere opad gennem membranen, f.eks. ved etablere et (stort) antal ventilationsrør gennem denne. Det vides ikke, om det vil være nødvendigt at rense den luft, som stiger op gennem den umættede zone til overfladen eller opsamles i ventilationsboringer. Ideelt set bør indblæsningen kunne dimensioneres således, at dette ikke vil være nødvendigt, men dette bør undersøges ved pilottest. Det antages her, at membranen perforeres af ventilationsrør, som passivt opsamler luften fra den umættede zone. Der regnes ikke med behandling af denne opsamlede luft.

4.2.1 Dimensionering af indblæsningsanlæg

Som udgangspunkt for dimensionering foretages følgende (forsimplende) antagelser:

- Det antages, at oprensningsperioden er 10 år
- Arealet, som skal behandles, antages at være 150m x 200 m = 30.000 m². Dette areal behandles med ensformig intensitet, selv om det reelt må forventes, at forskellige intensiteter – alt efter forureningsniveau – vil være nødvendige
- Det antages, at alle boringer til indblæsning føres til 3 meter under terræn. Målet vil være at komme så tæt på det indskudte lerlag uden at gennem-bryde dette. Den reelle dybde af boringerne vil blive afpasset med dybdekortet for dette lerlag
- Det antages, at 10 % af den indblæste ilt går til de ønskede nedbrydningsprocesser. Den resterende del vil stige til atmosfæren eller gå til andre processer end nedbrydning af forureningskomponenterne. Der skal således estimeret tilføres ca. 15 mio. m³ atmosfærisk luft, for at nedbrydningen kan forløbe som ønsket. Den reelle procentsats bør estimeres i forbindelse med et pilotforsøg

Luften antages leveret gennem lodrette indblæsningsboringer. Disse boringer udføres ved nedramning af i 2" PE-rør, som er slidsede over den nederste meter, således at der opnås en filterstrækning fra ca. 2-3 meter under terræn. Slidserne/hullerne skal laves meget små for at kunne opnå et højt tryk kombineret med en relativ lav ydelse. Den nøjagtige udformning skal afprøves i forbindelse med et pilotforsøg.

Influensradier ved air sparging tests i sandede aflejringer ligger typisk i området 3-5 meter. Sådanne tests udføres typisk under situationer, hvor der tilføres op til 50 m³/h gennem en boring med det formål at opnå en strippingeffekt. For denne applikation vil man ønske et mindre flow fra den enkelte boring. Hvis man antager en influensradius på 3 meter for hver boring, skal der etableres ca. 1000 boringer/nedrammede rør for at dække hele området. Konfigurationen ville blive ca. 40 rækker med 25 boringer i hver. Efter nedramning af rørene forbindes disse inden for hver række, og

rørføringen trækkes til en container, som indeholder kompressorer til levering af luft. Rørføringen for hver femte række føres til én kompressor, således at der forventes anvendt i alt otte kompressorer. Herved holdes tryktabet i rørene på et rimeligt niveau, og der kan anvendes 2" rør gennem hele systemet. Der anvendes skruekompressorer, som kan køre med kontinuert drift. Kompressorerne påføres filtre, således at indblæsningsluften er tør og uden olieindhold.

Der skal leveres ca. 1,5 mio. m³ luft pr. år, svarende til ca. 1.500 m³ pr. boring pr. år eller 4 m³ pr. døgn. Dette kan gøres med kompressorer, som tilsammen har effektforbrug på ca. 100 kW.

For at lede den indblæste luft gennem membranen til overfladen antages det, at der etableres 100 perforeringer af membranen, hvor igennem der føres 10 cm diameter, slidsede PE-rør til ca. ½ meter under membranoverflade. Det antages, at denne luft ikke skal renses. Såfremt den skal renses, vil disse rør skulle forbindes, og den opsamlede luft føres gennem et kulfilter.

Man kunne muligvis erstatte de lodrette boringer med vandrette indblæsningsrør, som placeres via styrede underboringer. Der er dog større usikkerheder omkring jævn fordeling af luften gennem så lange filterstrækninger.

4.3 Renseeffektivitet, restforurening, biprodukter

Dette er beskrevet i den tidligere del af rapporten. Oprensningsmetoden vil ikke fjerne kviksølvet i depotet og heller ikke de forureningsstoffer, der findes under det indskudte ler/gytjelag.

Oprensningsmetoden vil ikke fjerne kviksølvet i depotet og heller ikke de forureningsstoffer, der findes under det indskudte ler/gytjelag uden gennemboring af dette lag, hvilket synes uhensigtsmæssigt. Dette drejer sig primært om EP2-syre, som tillige findes udenfor depotet. Det foreslås, at denne forurening håndteres som en del af grundvandsforureningen omkring depotet ved en oppumpning og rensning af det oppumpede vand, hvor forureningskomponenterne vil være relativt letnedbrydelige under aerobe forhold. En nærmere vurdering af den mest hensigtsmæssige løsning kan indgå i et pilotskalaprojekt, men er ikke prissat nedenfor.

4.4 Pris og energiforbrug

Nedenfor er estimeret priser for etablering af anlæg og drift. Priserne bygger på bedste skøn.

Som det ses, udgør el en væsentlig del af udgifterne. Det burde vurderes, om etableringen af en lokal energiforsyning baseret på vind- og/eller solkraft ville være mere rentabel eller i hvert fald mere bæredygtig.

Komponent	Pris, kr.
Anlæg:	
Kompressorer (oliefri): 8 stk. med en samlet effekt på ca. 100 kW	1.500.000
Boringer (2.000 kr/stk. – 1.000 stk.)	2.000.000
Nedramning (1.000 timer á 500 kr.)	500.000
Rør (25 kr/m x 8 km)	200.000
Nedlægning af rør (300 timer á 500 kr.)	150.000
Tilkoblinger boring - rør (1000 x 250)	250.000
Etablering af containere med strøm m.m.	500.000
Passiv opsamling (100 perforeringer)	250.000
Byggepladsindretning	300.000
Udlægning af køreplader	100.000
Tilsyn	100.000
Diverse uforudset (ca. 20 %)	1.150.000
SUM anlæg	7.000.000
Drift:	
El kompressor: 100 kW x 10 år (1,5 kr/kWh)	13.000.000
Renholdelse af boringer	100.000
Andre driftsudgifter/reparationer	1.000.000
Tilsyn (50 timer årligt á 800 kr/time)	400.000
Moniteringsprogram	1.500.000
SUM drift	16.000.000
Usikkerhedstillæg (ca. 10 % af sum)	2.000.000
I alt	25.000.000

4.5 Påvirkning af arbejdsmiljø og det omgivende miljø

Generelle vurderinger af in situ anlæg til ventilering og air sparging viser, at de udgør en mindre påvirkning af det globale miljø end de fleste andre almindeligt anvendte oprensningsteknikker.

Påvirkningen af det lokale miljø vil primært afhænge af indholdet i den ventileringsluft, der undslipper anlægget via rørene gennem membranen, og den kan i givet fald renses med kulfiltre eventuelt suppleret med kompostfiltre for at fjerne lugtgener fra ikke egentligt toksiske stoffer. Dette vil principielt også kunne udgøre et arbejdsmiljøproblem. Kravene til værnemidler i forbindelse med etableringen af anlægget vil ikke være væsentligt anderledes end ved en hvilken som helst anvendt oprensningsteknologi.

Oprensningsmetoden vil ikke fjerne kviksølvet i depotet og heller ikke de forureningsstoffer, der findes under det indskudte ler/gytjelag, som begge vil kunne påvirke omgivelserne, såfremt den indadrettede pumpning inden for spunsvæggen ikke opretholdes.

Metoden vil ikke stille specielle krav til spuns eller til topmembran (topmembranen perforeres som beskrevet).

Metoden vil kunne anvendes under de givne klimabetingelser. Følsomt udstyr etableres i container.

Der vil ikke være andre specielle krav ud over el-forsyning og almindelig adgang til containeren plus adgang af entreprenørmaskiner i forbindelse med etableringen.

5 Pilotskalaforsøg

Der vil være to overordnede formål med udførelsen af forsøg forud for etableringen af et egentligt anlæg:

- Vurdering af nedbrydningshastigheder og forskellige faktorerers indflydelse på denne
- Vurdering af optimalt design af anlæg til luftindblæsning

5.1 Vurdering af nedbrydning

På baggrund af vurderingerne i kapitel 2 og 3 anbefales det, at der gennemføres følgende laboratorieundersøgelser:

- Test af aerob og anaerob nedbrydelighed af sulfotep.
- Test af toksisk effekt af parathion og p-nitrophenol
- Test af effekt af lav pH på nedbrydningen af parathion.

Aerob og anaerob nedbrydelighed af sulfotep foreslås testet efter modificerede OECD's guidelines 309 og 308 i lighed med de tidligere udførte undersøgelser (DHI, 2005a, 2005b).

Test af toksiske effekter foreslås gennemført ved en høj parathion koncentration (~ 30 g/kg) efter modificeret OECD 309. Der analyseres for parathion, paraoxon, p-nitrofenol, diethylthiofosforsyre, pH og kimal.

Effekt af pH kan laves efter OECD 309. En sådan undersøgelse vil kræve opsætning af et stort antal flasker, hvilket fordyrer undersøgelsen. Endvidere kan der være problemer med at regulere pH. Som alternativt foreslås, at der gennemføres en respirationstest ifølge OECD 301F med relativt tynde suspensioner af sediment. Respirationstesten bør kombineres med bestemmelse af kimal i udvalgte borer på Høfde 42 med lav pH.

Prøvetagning foretages i forbindelse med udførelsen af designforsøgene. Det vurderes at være mest hensigtsmæssigt, såfremt analyser kan udføres på Cheminovas laboratorium. Der er ikke i prisoverslaget indregnet omkostninger til analyse.

5.2 Vurdering af design

Vurdering af designparametre for luftindblæsningsanlægget vurderes ved pilotskalaforsøg inden for et forsøgsområde på ca. 15 x 15 meter. Inden for dette område etableres en streng med to borer, der etableres på samme vis som beskrevet under skitsedimensionering af fuldskalaanlægget. Rundt om disse to indblæsningsboringer etableres otte observationsboringer til måling af influensradius for indblæsningsboringer. Influensen måles ud fra øgningen i iltindholdet i vandet. Observationsboringerne rammes ned på samme måde som beskrevet for indblæsningsboringerne.

De designparametre, som ønskes vurderet ved udførelsen af pilotforsøget, er:

1. Optimal udformning af boringer med hensyn til filtersætning og udformning af slidsning af filterstrækning for opnåelse af maksimal influensradius under minimalt energiforbrug.
2. Optimal indblæsningsrate under hensyntagen til influensradius og til minimalt tab af indblæst ilt til afgang gennem umættet zone.

Det første punkt vil blive opnået ved at udføre forsøgene med boringer/rør med forskellige filtersætninger og forskellige slids/hulstørrelser for at kunne levere den samme luftmængde under forskellige tryk og dermed (formentlig) under forskellige influensradier. Rent praktisk vil dette blive udført ved at etablere nye boringer tæt på de oprindelige (således at de samme observationsboringer stadig kan bruges) og efterfylde hullerne fra de oprindelige boringer. Det forudses, at der skal testes tre forskellige udformninger af slidser og to forskellige filtersætninger.

Den optimale indblæsningsrate bestemmes ved etablering af et antal korte boringer/rør i den umættede zone, hvor sammensætningen af luften i den umættede zone kan måles. Under forskellige indblæsningsrater måles sammensætningen af luften i den umættede zone, og det vurderes, hvor meget energi der spildes til indblæsning af ilt, som ikke udnyttes. Dette sammenholdes med de influensradier, som opnås ved de forskellige indblæsningsrater.

Endvidere skal sammensætningen af luften i den umættede zone vurderes med hensyn til forureningssammensætningen for at kunne vurdere, om det vil være nødvendigt at rense afkastluften i forbindelse med fuldskalaoprensningen.

Endelig vurderes ændringen i formationens vandindhold under forsøget. Ovennævnte forsøg kan gennemføres med eller uden membran. Det vil umiddelbart være nemmest at udføre dem uden af hensyn til antallet af boringer, som skal etableres. Hvis fuldskalaoprensningen skal gennemføres med membran, bør pilotforsøgene også gennemføres med denne.

5.3 Prisoverslag

	Pris, kr.
Projektledelse og forberedelse af forsøg	50.000
Etablering af forsøgsplads inkl. etablering af indblæsnings- og monitoringsboringer, kompressor, indbygning i container m.m., måleudstyr	350.000
Udførelse af forsøg (2 mand 2 uger m. kørsel og ophold)	150.000
Aerob og anaerob nedbrydning af sulfotep*	290.000
Toksicitet af parathion og p-nitrophenol*	150.000
Effekt af pH ved respirationstest*	70.000
Bestemmelse af kimtal i 20 udvalgte punkter*	10.000
Analyser af luftsammensætning	25.000
Resultatbehandling og rapportering	85.000
Diverse uforudset, 10 %	120.000
I alt	1.300.000

* inkl. Rapportering.

Det forudsættes, at der er adgang til 220 volt strømforstyrning på stedet.

6 Referencer

Aktor, H. (2004)

Høfde 42 depotet. Litteraturundersøgelse og modelbeskrivelse af naturlig nedbrydning af parathion

Notat af 24. maj 2004 til Miljøstyrelsen

Bavcon, M., Trebše P. & Zupanviv-Kralj, L. (2003)

Investigations of the determination and transformations of diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector

Chemosphere 50(5):595-601

Bourquin, A.W. (1977)

Degradation of Malathion by Salt-Marsh Microorganisms

Appl. Environ. Microbiol. 33(2):356-362

Cook, A.M., Daughton, C.G. & Alexander, M. (1978)

Phosphorus-containing pesticide breakdown products: quantitative utilization as phosphorus sources by bacteria

Appl. Environ. Microbiol. 36(5):668-672

Cook, A.M., Daughton, C.G. & Alexander, M. (1980)

Desulfuration of Dialkyl Thiophosphoric Acids by a Pseudomonad

Appl. Environ. Microbiol. 39(2):463-465

DHI (2005a)

Aerob omdannelse af parathion i havvand med suspenderet sediment

Rapport til Ringkjøbing Amt

DHI (2005b)

Anaerob omdannelse af parathion i sediment fra Høfde 42

Rapport til Ringkjøbing Amt

DHI (2005c)

Indledende undersøgelse af mulighederne for at anvende elektrokemisk rensning i forbindelse med oprensning ved Høfde 42

Rapport til Ringkjøbing Amt

Elkjær, L. & Bærentzen, R. (2001)

Vurdering af geologi og forurening ved Høfde 42

Rapport udarbejdet af HOH – Vand og Miljø A/S, 5. juli 2001

Gilbert, E.S., Walker, A.W. and Keasling, J.D. (2003)

A constructed microbial consortium for biodegradation of the organophosphorus insecticide parathion

Appl. Microbiol. Biotechnol 61, 77-81

- Guo, X. and Jans, U. (2006)
Kinetics and Mechanism of the Degradation of Methyl Parathion in Aqueous Hydrogen Sulfide Solution: Investigation of Natural Organic Matter Effects
 Environ. Sci. Technol. 40, 900-906
- HSDB - Hazardous Substances Data Bank: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- IUCLID data sheet, created 18. februar 2000. De refererede data er hovedsageligt baseret på oplysninger fra Cheminova Agro
- Jauregui, J., Valderrama, B., Albores, A. & Vazquez-Duhalt, R. (2003)
Microsomal transformation of organophosphorus pesticides by white rot Fungi
 Biodegradation. 14(6):397-406
- Keprasertsupa, C., Upathamb, E.S., Sukhapanth, N. & Prempre, P. (2001)
Degradation of Methyl parathion in an aqueous medium by soil bacteria
 Science Asia 27: 261-270
- Kim, Y-H., Ahn, J-Y.,; Moon, S-H. & Lee, J. (2005)
Biodegradation and detoxification of organophosphate insecticide malathion by Fusarium oxysporum f. sp. pisi cutinase
 Chemosphere 60:1349-1355.
- Kjeldsen, P., Kjølholt, J., Schultz, B., Christensen, T.H. and Tjell, C. (1990)
Sorption and degradation of chlorophenols, nitrophenols, and organophosphorus pesticides in the subsoil under landfills – laboratory studies
 J. Cont. Hydrol. 6, 165-184
- Munnecke, D.M. & Hsieh, D.P. (1976)
Pathways of microbial metabolism of parathion
 Appl. Environ. Microbiol. 31(1): 63-69.
- Niras (2005a)
Høfde 42, Harboøre Tange. Beregning af forureningsmasse
 Udført for Ringkjøbing Amt
- Niras (2005b)
Høfde 42, Harboøre Tange. Supplerende undersøgelser omkring planlagt spunsvæg
 Udført for Ringkjøbing Amt
- Norris et al. (1994)
Handbook of bioremediation
 CRC Press. Boca Raton, Florida. ISBN: 1-56670-074-4
- Paris, D.F., Steen, W.C., Baughman, G.L. & Barnett, Jr., J.T. (1981)
Second-Order Model to Predict Microbial Degradation of Organic Compounds in Natural Waters
 Appl. Environ. Microbiol. 41(3): 603-609
- Paris, D.F., Lewis, D.L. & Wolfe, N.L. (1975)
Rates of degradation of malathion by bacteria isolated from aquatic system
 Env. Sci. Technol. 9(2): 135

- Rani, N.L. & Lalithakumari, D. (1994)
Degradation of methyl parathion by Pseudomonas putida, Can. J. Microbiol. 40(12):1000-6
- Ringkjøbing Amt (2004a)
Stoffer relevante for en spredningsmodel
Notat, 23. marts 2004
- Ringkjøbing Amt (2004b)
Risikovurdering af udsivning fra høfdepotet ved Harboøre Tange
Notat, 10. juni 2004
- Ringkjøbing Amt (2005)
Nedbrydning i jord af visse organofosfater
Notat udarbejdet af Monica Køhrsen, 28-4-2005. Journalnummer: 8-76-5-673-3-03
- Rosenberg, A. & Alexander, M. (1979)
Microbials cleavage of various organophosphorus insecticides
Appl. Environ. Microbiol. 37(5):886-891
- Shelton, D.R. (1988)
Mineralization of Diethylthiophosphoric Acid by an Enriched Consortium from Cattle Dip
Appl. Environ. Microbiol. 54(10): 2572-2573
- Sherburn, R.E. & Large, P.J. (1999)
The degradation of sodium O,O-diethyl dithiophosphate by bacteria from metal working fluids
Lett. Appl. Microbiol. 28:61-65.
- Singh, B.K., Walker, A. & Wright, D.J. (2005)
Cross-enhancement of accelerated biodegradation of organophosphorus compounds in soils: Dependence on structural similarity of compounds
Soil Biology & Biochemistry 37:1675-1682.
- US-EPA (1995)
Manual. Bioventing principles and practice. Volume I: Bioventing Principles
EPA/540/R-95/534a
- Zhongli, C., Shunpeng, L. & Guoping, F. (2001)
Isolation of Methyl Parathion-Degrading Strain M6 and Cloning of the Methyl Parathion Hydrolase Gene
Appl. Environ. Microbiol. 67(10): 4922-4925