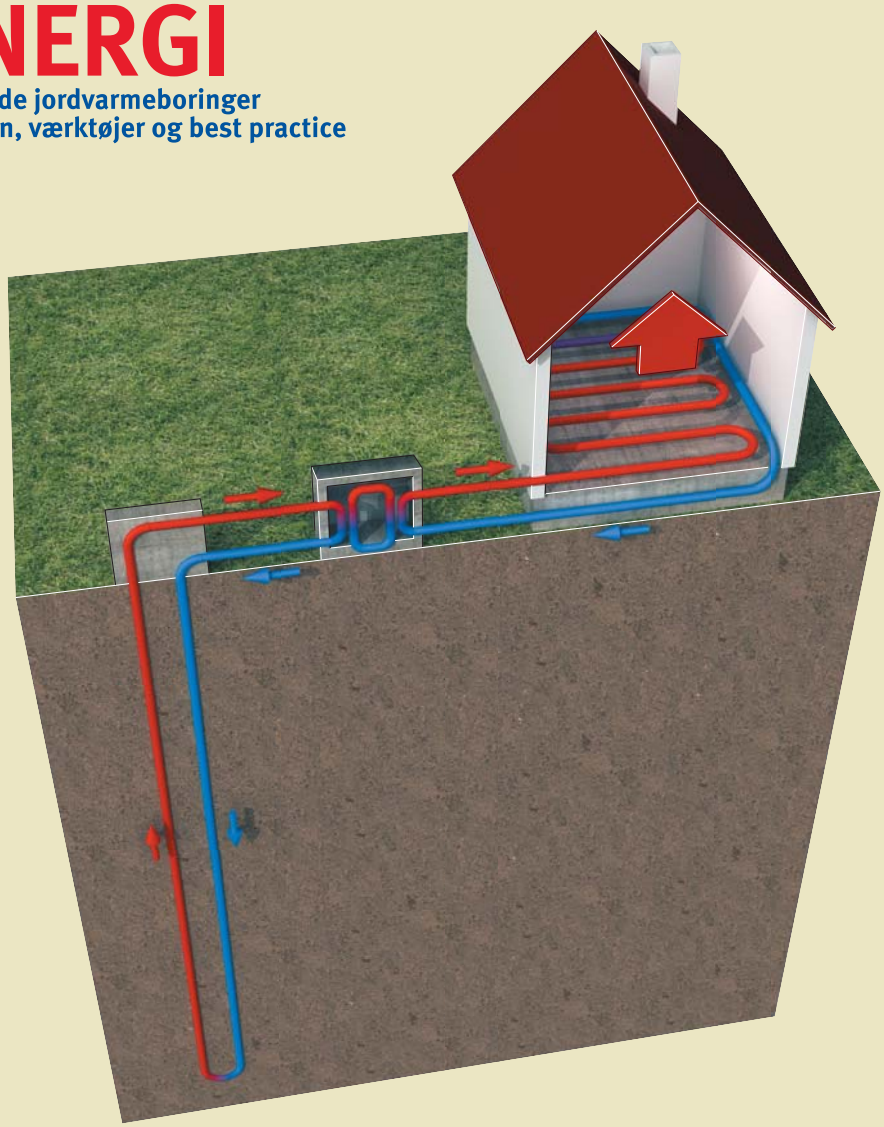
GEOENERGI

Lukkede jordvarmeboringer
– viden, værktøjer og best practice



Energianlæg baseret på jordvarmeboringer
- udvikling af markedsfremmende værktøjer og best practice

Energiteknologisk Udviklings- og Demonstrations Program (EUDP)
Område: Energieffektivisering
Program: EUDP 10-II
J.nr.: 64011-0003

D21 Mulige miljømæssige påvirkninger fra lukkede jordvarmeboringer

GEOENERGI
Lukkede jordvarmeboringer
– viden, værktøjer og best practice

GeoEnergi

Energianlæg baseret på jordvarmeboringer
- udvikling af markedsfremmende værktøjer og best practice

Energiteknologisk Udviklings- og Demonstrations Program (EUDP)
Område: Energieffektivisering
Program: EUDP 10-II
J.nr.: 64011-0003

Projektstart: 2011-03-01
Varighed: 3 år

D21 Mulige miljømæssige påvirkninger fra lukkede jordvarmeboringer

Version: 0

Ansvarlig partner for denne leverance:
GEUS

GEOENERGI
Lukkede jordvarmeboringer
– viden, værktøjer og best practice

Leverance:	D21 Mulige miljømæssige påvirkninger fra lukkede jordvarmeboringer
Work package:	WP7 Vekselvirkninger med omgivende jord og grundvand
Ansvarlig partner:	GEUS

Forfattere		
Navn	**Organisation**	**E-mail**
Lærke Thorling Sørensen	GEUS	lts@geus.dk
Anders Risbjerg Johnsen	GEUS	arj@geus.dk
René K. Juhler	GEUS	
Claus Ditlefsen	GEUS	cdi@geus.dk

Projektet ”GeoEnergi, Energianlæg baseret på jordvarmeboringer – udvikling af markedsfremmende værktøjer og best practice” har til formål at bane vejen for en større udbredelse i Danmark af varmepumpesystemer baseret på jordvarmeboringer - en teknologi med stort potentiale for CO_2 reduktioner og energieffektivisering. Det skal ske ved at tilvejebringe og formidle viden, værktøjer og best practice for planlægning og design af boringer og anlæg.

Projektet finansieres af partnergruppen og Energistyrelsens EUDP program og løber i 3 år fra 1. marts 2011. Partnerne er:

- De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS)
- VIA University College, Horsens (VIA UC)
- Geologisk Institut, Aarhus Universitet (GIAU)
- Den Jydske Håndværkerskole (DjH)
- Dansk Miljø- & Energistyring A/S (DME)
- GeoDrilling A/S (GeoD)
- Brædstrup Fjernvarme AMBA (BrFj)
- DONG Energy Power A/S (DONG)
- Robert Bosch A/S IVT Naturvarme (BOSCH)

Arbejdsprogrammet er fordelt på 8 work packages og projektets aktiviteter omfatter:

- Indsamling og analyse af eksisterende information og erfaring samt identifikation af nøgleparametre for planlægning, design og installation af varmepumpesystemer baseret på jordvarmeboringer.
- Systematisk kortlægning og måling af overfladetemperaturer, temperaturgradienter og termiske egenskaber af forskellige jordarter og materialer.
- Optimering af systemdesign i forhold til miljø og økonomi, baseret på erfaringer fra eksisterende installationer og opbygning af en ny test site. Analyser vil omfatte borearbejde og udstøbning af boringer, automatisering af systemer, beregning af energibalance, energilagring (opvarmning og afkøling) samt modellering af varme- og grundvandsstrømning.
- Opbygning af en database med resultater fra indsamling af eksisterende informationer, måleprogrammer og kortlægningsarbejde.
- Oplysnings- og informationsaktiviteter, offentlig webbaseret database, kursusmateriale til uddannelse og efteruddannelse, workshops og seminarer, tekniske vejledninger og forslag til udbygning af administrationsgrundlag.

INDHOLDSFORTEGNELSE

Side

1 INTRODUKTION 3
2 KULDEEFFEKTER PÅ DYR OG MIKROORGANISMER I GRUNDVANDSMAGASINER 4
3 KULDEEFFEKTER PÅ BIOGEOKEMISKE PROCESSER I GRUNDVANDSMAGASINER 6
4 TILLADTE ANTIFROSTMIDLER OG DERES NEDBRYDNING I GRUNDVAND 7
4.1 Ethanol 7
4.2 Isopropanol 9
4.3 Glycoler 9
4.4 Alternative antifrostmidler 10
5 ADDITIVER - ANTIKORROSIONSMIDLER 12
5.1 Ethylhexansyre og natrium-2-ethylhexanoat 13
5.2 Natriumhydroxid, NaOH 14
5.3 Tolyltriazol og benzotriazol 14
5.4 Øvrige stoffer 15
6 KONKLUSION 16
6.1 Effekt af temperatur ændringer 16
6.2 Effekt af utætte boringer 16
6.3 Effekt ved udslip af almindeligt anvendte briner 16
6.4 Effekt af anvendte og potentielle additiver i brinen 17
7 REFERENCER 18

1 INTRODUKTION

Denne rapport omhandler et skrivebordsstudie af, hvorvidt sænkning af grundvandstemperaturen omkring jordvarmeboringer kan ændre den naturlige mikrobielle population i jorden og eventuelt kan medføre grundvandskemiske reaktioner.

Desuden berøres de potentielle kemiske effekter, der kan opstå ved blanding af vand fra forskellige grundvandsmagasiner som følge af utætte boringer.

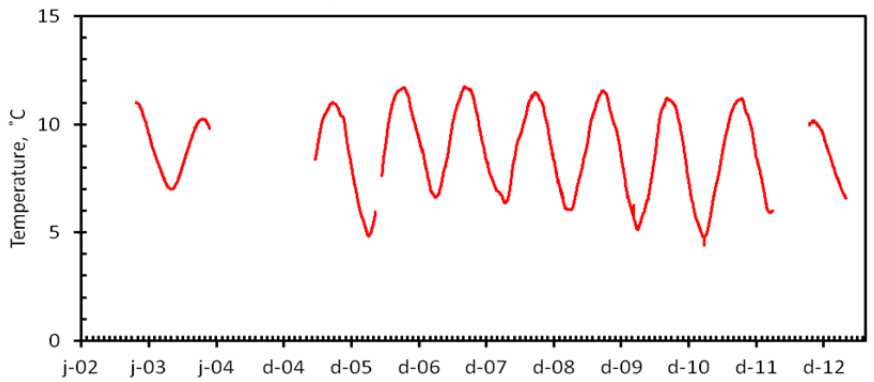
Rapporten behandler endvidere potentielt skadelige effekter ved lækage af den væske der cirkulerer i jordvarmeboringernes slager, baseret på væskens kemiske sammensætning. Denne væske betegnes som brine. Det skal i den forbindelse bemærkes, at slangerne i en lukket jordvarme-boring normalt vil indeholde mindre end 400 l brine. Heraf må antifrostmidler kun udgøre 35 %, hvorved der i værste fald vil kunne ske et udslip af mindre end 150 l antifrostmiddel. Det er dog ikke sandsynligt, at hele slangen tømmes ved et enkelt brud, så længe der ikke kan trænge luft ind i slangerne. Anlæggene skal være forsynet med en pressostat, som afbryder strømmen til cirkulationspumpen og varmepumpen i det øjeblik, der sker et trykfald i slangen. Det bliver dermed elasticiteten i slangen og størrelsen af ekspansions-beholderen, der afgør hvor meget væske, der kan slippe ud, før det registreres som et trykfald. Ved en enkelt lækage fra slangerne i selve boringen vurderes udslippet i de fleste tilfælde at udgøre mindre end 5 l brine.

2 KULDEEFFEKTER PÅ DYR OG MIKROORGANISMER I GRUNDVANDSMAGASINER

Simulering af temperaturudviklingen i 50 meters dybde viser, at anlæggenes temperatur-påvirkning under typiske driftsforhold er begrænset, se f. eks. Eugster og Rybach (1999). Den maksimale temperatur-reduktion nedstrøms forventes at være på ca. tre grader en meter fra boringen og ca. én grad fem meter fra boringen, lidt afhængig af anlæggets samlede driftsperiode.

Spørgsmålet er om sådanne begrænsede temperatursænkninger vil påvirke grundvandets økosystem. Den videnskabelige litteratur på dette område er meget begrænset, men et enkelt tysk studium (Brielmann m.fl., 2011) har dog specifikt undersøgt, hvorledes temperaturændringer påvirker et mikrobielt grundvandsøkosystem. I dette studium blev søjler pakket med sand fra et grundvandsmagasin. Søjlerne blev derefter inkuberet ved forskellige temperaturer (4, 10, 15, 20, 30 og 45 °C) under konstant gennemstrømning af friskt grundvand. Efter fire måneder blev søjlerne testet for ændringer i størrelsen af de bakterielle populationer, den bakterielle aktivitet og den bakterielle diversitet. Ændringerne blev for hvert parameter sammenlignet med aktiviteten ved referencetilstanden (10 °C). Størrelsen af de bakterielle populationer, bestemt ved direkte tællinger af totale celletal, varierede så meget, at der ikke kunne påvises en effekt af temperaturnedsættelse fra 10 °C til 4 °C. Der var heller ingen signifikant påvirkning af den generelle mikrobielle aktivitet, når den blev estimeret som aktiviteten af enzymet fosfatase. Derimod var den mikrobielle aktivitet, målt som DNA-syntese (indbygning af 14C-thymidin), signifikant lavere ved 4 °C sammenlignet med 10 °C. Den bakterielle diversitet (16S rRNA T-RFLP) var også signifikant negativt påvirket, således at bakteriesamfundene ved 4 °C afveg betydeligt fra samfundene ved 10 °C.

Derudover undersøgte Brielman (2011), hvordan grundvandsdyr reagerer på ændrede temperaturer. Krebsdyrene Niphargus inopinatus og Proacellus cavaticus blev udsat for en temperaturgradient ned til 2 °C, og begge arter udviste undvigeadfærd ved de laveste temperaturer. Forsøgene viste også, at Niphargus inopinatus ved 2 °C til 5 °C gik i en slags inaktiv dvaletilstand, der dog var reversibel, idet dyrene blev aktive igen uden synlige skader, når temperaturen blev hævet til 12 °C. Et enkelt individ af Proacellus cavaticus udviste samme dvale-adfærd.



Figur 2.1: Ti års temperaturvariation i det øvre grundvand ved Fladerne Bæk 4 meter under terræn. Grundvandsspejlet ligger 1,5-2 meter under terræn. Kilde: O.S. Jacobsen, GEUS.

Overordnet viser disse studier, at lukkede jordvarmeboringer sandsynligvis vil have en målbar biologisk effekt, men sammenholdt med temperatursimuleringerne omkring boringer ser påvirkningen ud til at være begrænset til det sediment, der findes i umiddelbar nærhed af boringen. Den samlede økologiske effekt vil derfor være meget begrænset. Disse små effekter skal ses i sammenhæng med de naturlige temperatursvingninger i det øvre grundvand (Figur 2.1.), hvor temperaturen fire meter under terræn årligt kan variere med 5 til 6 grader.

3 KULDEEFFEKTER PÅ BIOGEOKEMISKE PROCESSER I GRUNDVANDSMAGASINER

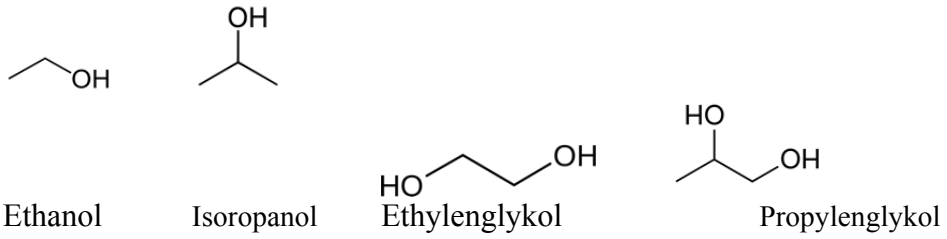
Simulering af en lukket jordvarmeborings temperaturpåvirkning viste en forventet temperatursænkning ved boringen på ca. 3 °C og ca. 1 °C i en afstand af fem meter herfra, (Højbjerg m.fl. in prep). Effekten af så små temperaturreduktioner på de biogeokemiske processer, herunder nedbrydning af antifrostmidler og additiver, forventes at være ubetydelig. Det skyldes dels, at de fleste mikrobielle processer kun forløber marginalt langsommere ved 1 grads temperatursænkning, dels at den nedstrøms afstand, hvor temperaturen er reduceret med mere end 1 grad er meget begrænset sammenlignet med afstandskravet på ”mindst 300 meter fra et alment eller ikke-alment vandforsyningsanlæg og mindst 50 meter fra et andet vandforsyningsanlæg” (Miljøministeriet, 2009). Effektiv nedbrydning af frostsikringsmidlerne må også forventes at kræve nogen fortynding for at ophæve de antimikrobielle effekter ved høje koncentrationer af ethanol, isopropanol, antikorrosionsmidler og af eventuelle antibakterielle additiver. Ved udslip vil den mikrobielle nedbrydning af frostsikringsmidler derfor ikke foregå ved selve boringen, hvor temperaturreduktionen er størst, men først når en tilstrækkelig fortynding er nået i grundvandsfanen et stykke fra boringen.

Temperaturændringer påvirker også de uorganiske geokemiske processer, specielt kunne man være bekymret for, at udfældninger ved boringen kunne reducere grundvandsstrømningen omkring boringen. De geokemiske effekter af faldende grundvandstemperatur kan beregnes med programmet PHREEQC (version 3.0). Hvis man som udgangspunkt bruger vand i ligevægt med kalcit ($CaCO3$), et $CO2$ partialtryk på 0,01 atm, pH 7,4 og 10 °C, vil en temperatursænkning til 3,3 °C ved boringen give et mætningsindex for kalcit på -0,05. Der vil derfor ikke ske nogen udfældning af kalk, men tværtimod være en lille tendens til at kalken går i opløsning når under disse forhold.

Nedtrængning af iltet grundvand gennem et utæt borehul kan derimod påvirke biogeokemien i reducerede miljøer. Dette er bl.a. vist i Opalinus Clay formationen i Schweitz, hvor et utæt borehul førte til lokal oxidation i umiddelbar nærhed af borehullet (Fernández 2007). Opalinus Clay er en 80-160 meter tyk formation af ler og mergel med linser af sand og kalk (fra Dogger-perioden, 180-178 millioner år før nu). Hovedeffekten af ilttilførslen var oxidation af pyrit, der førte til et forøget indhold i porevandet af sulfat, calcium, magnesium og hydrogenkarbonat. Vandet omkring borehullet vendte dog hurtigt tilbage til udgangstilstanden pga. lerets store kemiske bufferevne. Det vil umiddelbart ikke kunne udelukkes at tilsvarende oxidation af pyrit vil kunne ses ved utætte borehuller med pyritholdige formationer under danske forhold.

4 TILLADTE ANTIFROSTMIDLER OG DERES NEDBRYDNING I GRUNDVAND

Ifølge Bekendtgørelse om jordvarmeanlæg (BEK nr 1312 af 21/11/2013) § 15., stk. 1 må der anvendes fire tilladte frostsikringsmidler i briner: ethanol, IPA-sprit (ethanol denatureret med 10 % isopropanol), ethylenglykol og propylenglykol. De fire tilladte frostsikringsmidler er alle kort-kædede alkoholer,se figur 4.1. Midlerne må anvendes i koncentrationer op til 35 %. Anvendelse af ethylenglycol og propylenglykol er kun tilladt, hvis der foreligger "udtømmende deklaration af indholdet af antikorrosionsmidler og andre tilsætningsstoffer, herunder udtømmende deklaration af sådanne midler i færdigblandede frostsikringsmidler."



Figur 4.1.: Den kemiske struktur for de fire tilladte antifrostmidler.

4.1 Ethanol

Ethanols nedbrydning i det øvre grundvand har fået en del opmærksomhed de seneste årtier på grund af ethanoltilsætning til benzin og den medfølgende risiko for udslip og forurening af grundvandet. I en ældre oversigtsartikel (Powers m.fl., 2001) konkluderes det, at ethanol-fermenterende mikroorganismer findes overalt og, at ethanol hovedsageligt nedbrydes under anaerobe forhold, idet den tilgængelige mængde ilt hurtigt opbruges. Det konkluderes desuden, at der ved den anaerobe nedbrydning kan dannes acetaldehyd, acetat, butyrat, propionat, n-propanol, acetone, metan og brint, samt at der ikke er risiko for akkumulering af toksiske mellemprodukter. Fede syrer som propionat og butyrate kan dog give en ubehagelig lugt og smag. Endelig er der en teoretisk mulighed for, at de dannede organiske syrer kan sænke pH så meget i svagt-bufrede systemer, at nedbrydningen af ethanol går i stå, men dette er ikke påvist i levende organismer. Ønskes en detaljeret beskrivelse af de involverede processer, har Jin m.fl. (2011) opstillet en fysiologisk model med 12 mikrobielle redoxreaktioner, der tilsammen kan redegøre fuldstændigt for ethanols mineralisering i anoxiske grundvandssedimenter.

Ethanol i høje koncentrationer er i sig selv giftigt for mikroorganismer, men koncentrationerne skal op mellem 40 og 100 g/l før ethanol ikke længere bionedbrydes (Powers m.fl., 2001). Betydeligt lavere koncentrationer kan dog være giftige for en del mikroorganismer, idet for eksempel en koncentration på bare 6,5 g/l kan være giftig for jordbakterien Pseudomonas putida (Bringmann og Kuhn, 1980).

Kinetikken for ethanolnedbrydning i grundvandssedimenter varierer. Anaerobe laboratorie-inkubationer med opslæmmet sediment fra en lossepladsfane og 50 mg/l ethanol, inkuberet ved stuetemperatur, viste en tilpasningsperiode på 25-30 dage uden nedbrydning, hvorefter methanogen nedbrydningen fulgte 0.-ordens kinetik med en rate på 17,9±0,6 mg/l/dag (Suflita og Mormile, 1993). En lignende serie laboratorieforsøg med anaerob nedbrydning i sandet sediment tilsat ethanol (100 mg/l), BTX, og forskellige elektronacceptorer viste derimod 1.-ordens nedbrydning, hvor rate-konstanterne afhang af hvilken type elektronacceptor, der var tilgængelig, som vist i tabel 4.1. (Corseuil m.fl., 1998, fortolket af Powers m.fl., 2001). Disse

forsøg var inkuberet ved 25 °C, hvilket er ret langt fra danske grundvandstemperaturer. Lignende laboratorie-inkubationer med opslæmninger af benzinforurenet sediment (Vandenberg Air Base, Californien, USA, siltet sand, 15 ºC, 11.000 µM ethanol) viste forholdsvis langsom nedbrydning under aerobe forhold (Schaefer 2010a) og lidt hurtigere nedbrydning under sulfatreducerende og methanogene forhold (Schaefer m.fl., 2010b).

In-situ rater kan estimeres med single-well push-pull tests, hvor ethanolforurenet grundvand med en tracer først injiceres i grundvandsmagasinet (push), og efter en forudbestemte tidsrum ekstraheres igen fra samme boring (pull) til analyse. Denne metode er blevet brugt i et overflade-nært, benzinforurenet grundvandsmagasin på Vandenberg Air Force Base (Californien, USA) hvor opholdstiden varierede fra 1 til 15 timer (Kline m.fl., 2011). Dette forsøg viste, at en helt frisk ethanolforurening nedbrydes meget langsommere end en forurening, der er bare et par uger gammel. Der sker altså en meget kraftig in-situ tilpasning til ethanolnedbrydning i de mikrobielle samfund. Push-pull test i uforurenet grundvand giver derfor ikke megen information om det reelle nedbrydningspotentiale, hvorimod test i ældre forureningsfaner synes at give god mening.

Ethanols nedbrydning er også undersøgt under naturlige in-situ betingelser i Merrick County (Nebraska, USA), hvor ethanol i en koncentration på 220 mg/l blev pumpet ned i et overflade-nært sand- og grus magasin sammen med en tracer (Zhang m.fl., 2006). Den dannede fane blev moniteret med nedstrøms multi-level boringer. In-situ nedbrydningen fulgte 1.-ordens kinetik med ratekonstanter på 0,25-0,4 per dag, og en middel på 0,32 per dag. Nedbrydningen var hovedsagelig anaerob fermentation og methanogenese, det vil sige, at nitrat og sulfat ikke blev brugt i nævneværdigt omfang som elektronacceptorer. Dette estimat for ratekonstanten er sandsynligvis det tætteste, man i litteraturen kommer forholdene ved danske jordvarmeboringer, idet jorden ikke var benzinforurenet og der var tale om et realistisk in-situ forsøg, hvor temperaturerne var tæt på danske grundvandstemperaturer.

Man må konkludere, at der er ganske betydelige variationer i estimaterne for ratekonstanterne afhængig af sedimenttypen, de tilgængelige elektronacceptorer og den valgte metode. De fleste nedbrydnings-studier er desuden baseret på sediment, der i større eller mindre grad er forurenet med benzin-komponenter, samt udført ved temperaturer, der er højere end danske grundvands-temperaturer. Derfor skal man være varsom med at bruge disse data til at forudsige potentialet for nedbrydningen af ethanol ved jordvarmeboringer under danske forhold.

Tabel 4.1: Første-ordens ratekonstanter og halveringstider for ethanolnedbrydning i grundvands-systemer forurenet med benzin eller monoaromater.*Forsøg med sediment der ikke er forurenet med benzin eller aromater, (Corseuil m.fl., 1998, fortolket af Powers m.fl., 2001).

Elektronacceptor	Ratekonstant (per dag)	Halveringstid (dage)	Temperatur	Reference og testsystem
O_2	0,23-0,35	2-3	25 ºC	Powers m.fl, 2001, mikrokosmos
O_2	0,074	9	15 ºC	Schaefer m.fl., 2010a, mikrokosmos
NO_3^-	0,53	1,3	25 ºC	Powers m.fl., 2001, mikrokosmos
Fe^{+++}	0,17	4	25 ºC	Powers m.fl., 2001, mikrokosmos
SO_4^{--}	0,1	7	25 ºC	Powers m.fl., 2001, mikrokosmos
SO_4^{--}	0,11	6	15 ºC	Schaefer m.fl., 2010b, mikrokosmos
CO_2	0,12	6	25 ºC	Powers m.fl., 2001, mikrokosmos
CO_2	0,078	9	15 ºC	Schaefer m.fl., 2010b, mikrokosmos
Fermentation og methanogenese	0,32*	2,2*	11 ºC -14 ºC	Zhang m.fl., 2006, in-situ
Anaerob	0	--	15 ºC -19 ºC	Kline m.fl., 2011, in-situ, ingen præeksponering
Anaerob	7,2	0,1	15 ºC -19 ºC	Kline m.fl., 2011,in-situ, 1 til 2 ugers præeksponering
Anaerob	14	0,05	15 ºC -19 ºC	Kline m.fl., 2011, in-situ, 3 måneders præeksponering.

4.2 Isopropanol

Det har kun været muligt at finde et enkelt studium af isopropanols nedbrydning i grundvandssediment. Anaerobe laboratorieinkubationer med opslæmmet sediment fra en lossepladsfane og 50 mg/l isopropanol ved stuetemperatur, viste en tilpasningsperiode på 15-20 dage uden nedbrydning, hvorefter methanogen nedbrydningen fulgte 0.-ordens kinetik med en rate på 7,6±0,3 mg/l/dag (Suflita og Mormile 1993). Et andet laboratorieforsøg med sediment ved 15 ºC har vist, at det beslægtede stof isobutanol nedbrydes under både nitratreducerende, sulfatreducerende og methanogene forhold med 1.-ordens ratekonstanter mellem 0,02 og 0,2 per dag (Schaefer m.fl., 2010b). Disse ratekonstanter ligger ikke langt fra de tilsvarende konstanter for ethanol i det samme forsøg, man kan derfor på grund at den strukturelle lighed mellem isobutanol og isopropanol formode, at isopropanol heller ikke vil udgøre nogen større udfordring for den mikrobielle metabolisme.

4.3 Glycoler

Glykolernes skæbne i grundvandssediment er blevet grundigt gennemgået i en artikel af Klozbücher m.fl. (2007). Artiklen indeholder dels en gennemgang af den eksisterende litteratur, dels forsøg med anaerob nedbrydning af polyethylenglykol og propylenglykol i grundvandssediment fra 80 og 100 meters dybde. Opslæmmet grundvandssediment blev tilsat glykoler (12 til 31 mM) og inkuberet ved 12°C og 28°C med ferrihydrit og sulfat som elektronacceptorer, samt uden tilsætning af elektronacceptor. På baggrund af deres laboratorieforsøg og litteraturgennemgangen konkluderede Klozbücher m.fl. (2007) følgende:

(1) Glykoler forventes at være nedbrydelige i de fleste anoxiske miljøer, inklusiv grundvandssystemer.
(2) Glykoler synes hovedsageligt at blive nedbrudt ved fermentering under anoxiske forhold, hvorimod anaerobe respirationsprocesser (reduktion af jern(III) og sulfat) er af mindre betydning.
(3) Ved anaerob nedbrydning vil glykol sandsynligvis hovedsageligt omdannes til CO_2 og mindre organiske forbindelser såsom aldehyder (acetaldehyd, propionaldehyd) og alkoholer (ethanol, propanol).
(4) De organiske nedbrydningsprodukter, som dannes ved anaerob nedbrydning af ethylenglykol og propylenglykol, forventes ikke at akkumulere i grundvandet. De er almindelige mellemprodukter i nedbrydningen af organiske forbindelser og udviser meget lav toksicitet. Mange studier har vist, at sådanne forbindelser nedbrydes hurtigt under både oxiske og anoxiske forhold. Slutprodukterne fra nedbrydning af både ethylenglykol og propylenglykol forventes derfor at være H_2O og CO_2 uden akkumulering af skadelige mellemprodukter.

Kravet om fuld deklarering af additiverne i glykolbaserede antifrostmidler kan være hæmmende for markedsføringen af disse antifrostmidler, da additivernes sammensætning ofte anses for forretningshemmeligheder (Klotzbücher m.fl., 2007). For at belyse effekten af additiver, har Klotzbücher m.fl. (2007) sammenlignet nedbrydningen af polyethylenglykol i ren opløsning og i et kommercielt produkt (Pekasol L) som indeholdt 5-10 % additiver, som ikke var deklarerede. En polyethylenglykol-nedbrydende berigelseskultur fra et borehul blev tilsat enten en ren opløsning af polyethylenglykol eller en tilsvarende mængde Pekasol L, og inkuberet under anerobe forhold. Forsøget viste fuld nedbrydning af polyethylenglykol ved 0,7 ml/l både med og uden additiver. Der var til gengæld en negativ effekt af additiverne ved 2,2 ml/l, hvor det rene polyethyleneglykol var fuldstændig nedbrudt efter 38 dage, hvorimod der stadigvæk var en betydelig rest af polyethylenglykol fra Pekasol L. En tidligere oversigtsrapport (Willumsen, 2008) giver en detaljeret litteratur-gennemgang af glykolernes skæbne og nedbrydnings-hastighed i forskellige miljøer af relevans for jordvarmeanlæg.

Det må konkluderes, at såfremt ethanol eller IPA sprit kan anvendes uden tilsætning af antikorrosionsmidler og antimikrobielle midler vil briner baseret på ethanol eller IPA sprit ved udslip udgøre en betydeligt mindre grundvandsrisiko end de glykolbaserede briner med additiver. Risikoen ved de enkelte additiver er diskuteret herunder.

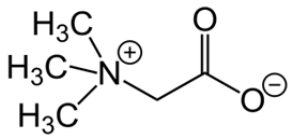
4.4 Alternative antifrostmidler

Det fremgår af bekendtgørelsen (BEK nr 1312 af 21/11/2013, Miljøministeriet, 2013) at ”Kommunalbestyrelsen kan tillade brugen af andre stoffer end de i stk. 1 nævnte, hvis ansøger kan godtgøre, at der ikke dannes sundhedsskadelige eller tungt nedbrydelige mellemprodukter, hverken under aerobe eller anaerobe forhold, og stoffet er lige så let nedbrydeligt i jord og grundvand og ikke mere toksisk for mennesker og miljø”.

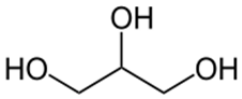
Kravet om nedbrydelighed udelukker briner baseret på egentlige saltopløsninger af natriumklorid eller blandinger som calcium- og magnesiumklorid, da uorganiske salte i sagens natur er ikke-nedbrydelige. Saltopløsningerne er desuden kraftigt korroderende, hvorfor anti-korrosionsmidler oftest må tilsættes i høje koncentrationer. Ved ikke at tillade salt-briner har man derfor samtidig reduceret mængden af de oftest giftige antikorrosionsmidler, som det kan være nødvendigt at tilsætte, og som vil blive frigivet ved en lækage af brine.

Organiske antifrostmidler, som ikke er nævnt i bekendtgørelsen, kunne for eksempel være betain og glycerol, se figur 4.2. Betain er en substitueret aminosyre, der dannes naturligt i sukkerroer. På trods af at stoffet er let-nedbrydeligt både under aerobe og anaerobe forhold (Klotzbücher m.fl., 2007), må det frarådes at anvende betain da det under anaerobe forhold kan nedbrydes til trimethylamine, som har en ubehagelig lugt af rådden fisk i koncentrationer ned til 1 µg/l (Klotzbücher 2007). Betain danner desuden komplekser med metalioner, og kan derfor virke mobiliserende på giftige metaller i grundvandet (Klotzbücher 2007). Yderligere er det rapporteret, at betain kan føre til dannelsen af giftige organo-metaller f.eks. methylbly og methyltin (Craig og Rapsomanikis. 1985).

Glycerol er et billigt biprodukt fra hydrolyse af triglyderider. Fremstilling af biodiesel forventes derfor at føre til produktion af store mængder glycerol, som i fremtiden kan overvejes som et billigt alternativ til de tilladte stoffer. I modsætning til ethanol og IPA sprit, er glycerol ikke i sig selv antimikrobielt, og ved en ansøgning om brug af glycerol-baserede briner skal der derfor tages højde for, om der indgår antimikrobielle midler i brugsblandingen. Ligeledes skal eventuelle anti-korrosionsmidler tages med i bedømmelsen.



Betaine (N,N,N-trimethylglycin)



Glycerol

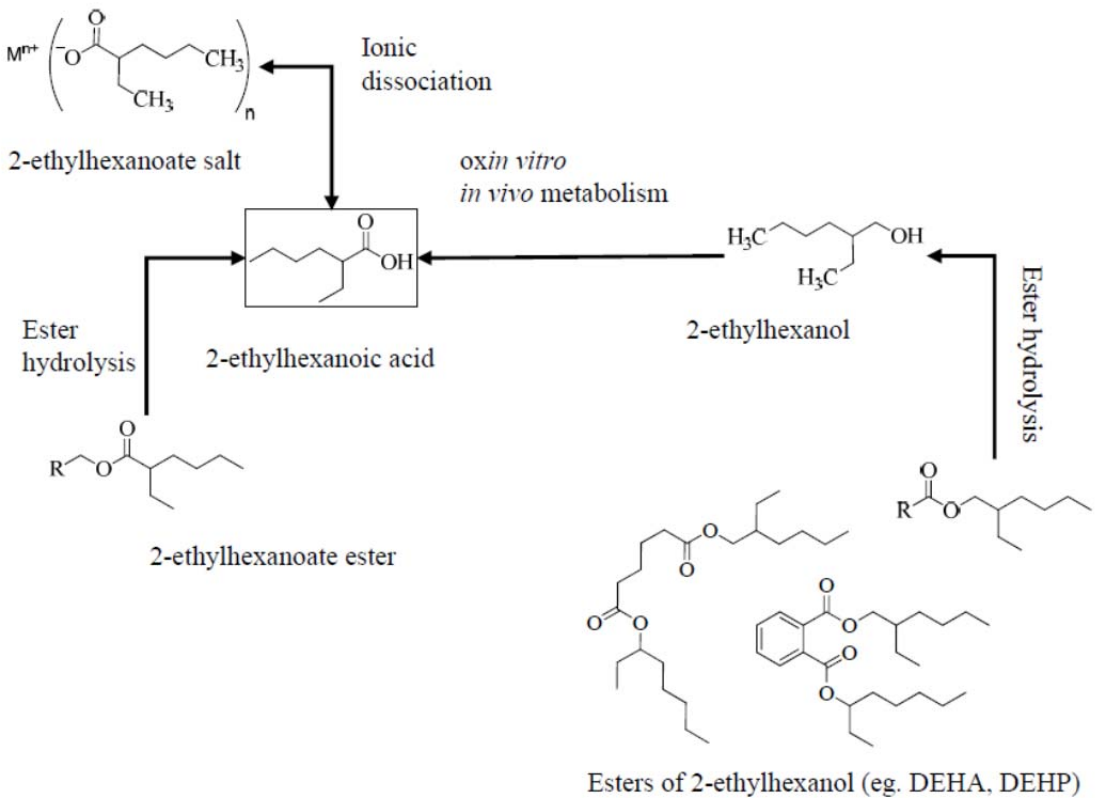
Figur 4.2: Eksempler på to alternative antifrostmidler

5 ADDITIVER - ANTIKORROSIONSMIDLER

Af Miljøstyrelsens hjemmeside (september 2013) fremgår det, at styrelsen har kendskab til, at følgende stoffer bruges i antikorrosionsmidler (styrelsens vurdering af disse stoffers egnethed som korrosionsinhibitor i jordvarmeanlæg er angivet for hvert stof):

- Ethylhexansyre: Vurderes af Miljøstyrelsen (MST) på nuværende grundlag ikke at være mere problematisk for miljøet med hensyn til giftighed og nedbrydelighed end ethanol. Kan på nuværende tidspunkt anbefales som tilsætningsstof i jordvarmeanlæg.
- Natrium-2-ethylhexanoat: Vurderes af MST på nuværende grundlag ikke at være mere problematisk for miljøet med hensyn til giftighed og nedbrydelighed end ethanol. Kan på nuværende tidspunkt anbefales som tilsætningsstof i jordvarme-anlæg.
- NaOH: Vurderes af MST på nuværende grundlag ikke at være mere problematisk for miljøet med hensyn til giftighed og nedbrydelighed end ethanol. Kan på nuværende tidspunkt anbefales som tilsætningsstof i jordvarmeanlæg.
- Tolyltriazol: Stoffet er klassificeret som meget giftigt for organismer, der lever i vand, samtidig med at det vurderes, til ikke at være let nedbrydeligt. Det kan ikke på nuværende grundlag udelukkes, at dette stof kan udgøre et problem. Miljøstyrelsen vurderer, at det ikke på nuværende tidspunkt kan anbefales som tilsætningsstof.

Til perspektivering af Miljøstyrelsens vurdering er der udført en litteraturundersøgelse af de fire ovennævnte stoffer.



Figur 5.1 Sammenhæng mellem ethylhexansyre (2-ethylhexanoic acid) og salte som Natrium-2-ethylhexanoat (2-ethylhexanoate salt) og industrielle produkter som DEHP. Environment Canada (2011).

5.1 Ethylhexansyre og natrium-2-ethylhexanoat

De to additiver ethylhexansyre (2-EHA, CAS Rn 149-57-5) og natrium-2-ethylhexanoat (CAS Rn 19766-89-3) er relaterede forbindelser som vist på figur 5.1., og vurderingen af potentielle effekter på jordmiljøet som følge af anvendelser i jordvarmeanlæg er derfor betragtet under et i det følgende.

I en vurdering af kemiske stoffer i babyprodukter (Tønning mfl., 2008) klassificeres 2-ethylhexansyre i gruppen Rep.3;R63 mulig skade på barnet undergraviditet", mens der ifølge rapporten mangler datagrundlag for miljøfareklassifikation. Rapporten tildeler derfor en note om "Muligvis R52/53" og en generel anbefaling om at "udslip og udledninger til vandmiljøet af disse stoffer bør derfor minimeres, indtil de mulige miljøeffekter er kendte". I forhold til human toksikologi er stoffet evalueret i en række udvalg og komiteer som følge af EU's opmærksomhed på stoffet i bl.a. babymadprodukter, eksempelvis opsummeres toksikologiske undersøgelser i en norsk redegørelse (The Norwegian Scientific Committee for Food Safety, 2005) hvor det højeste daglige indtag, TDI, værdi for 2-EHA blev beregnet til 0,25 mg/kg kropsvægt. Et baby på 4 kg kan således tolerere 1 mg/dag i kosten, mens en voksen mand på 100 kg kan tolerere 25 mg/dag.

Forekomst af ethylhexansyre i miljøet er primært undersøgt i forbindelse med nedbrydning af andre industrikemikalier i spildevandsbehandling (Barnabe mfl. 2008). I denne sammenhæng er der dokumenteret toksiske effekter i *Microtox, Daphnia*, regnbueørred og elritse toksicitetassays (Horn mfl., 2004). Effekter på enzymniveau er blevet undersøgt i et studie af β-carbonic anhydrases i den patogene svamp *Cryptococcus neoforman,* hvor det blev påvist at ethylhexansyre og relaterede alifatiske carboxylater havde hæmmende effekt (Carta mfl., 2011). I en dansk undersøgelse af plastrelaterede forbindelser (Nilsson mfl., 2006) blev afgivelse af 2-ethyl hexansyre påvist, og det blev angivet, at stoffet havde mulig forplantningsevneeffekter eller fosterskadende effekter hos mennesker. Stoffet er klassificeret som "Mulighed for skade på barnet under graviditeten" Rep3; R63. Egentlige undersøgelser af skæbne og effekt af stofferne i jordmiljøer foreligger ikke.

I en amerikansk datarapport for ethylhexansyre (US, EPA, 2001) er der angivet en aerob nedbrydning svarende til 60 % i et 5 dages forsøg med slam. Kombinationen af hurtig biologisk nedbrydning i næringsrigt, iltholdigt medium og en lav vandopløselighed (25 mg/l ved 25ºC, log Kow i området 2,5 til 3,0) medførte i den amerikanske evaluering den konklusion, at spredning til vandmiljøet ikke kunne forventes. En tilsvarende canadisk evaluering af stoffet (Environment Canada, 2011) konkluderer:

> "On the basis of its low ecological hazard and conservatively estimated releases of 2-EHA, it is concluded that the substance is not entering the environment in a quantity or concentration or under conditions that have or may have an immediate or long-term harmful effect on the environment or its biological diversity or that constitute or may constitute a danger to the environment on which life depends. 2-EHA does not meet the criteria for persistence or bioaccumulation as set out in the *Persistence and Bioaccumulation Regulations*."

Det skal her bemærkes, at evalueringen baseres på tilførsel gennem generelle, konventionelle kilder, og den er således ikke dækkende for jordmiljøet tæt på eksempelvis en lækage i et jordvarmeanlæg, hvor højere koncentrationer af stoffet vil kunne forekomme. Der er i litteraturgennemgangen ikke fundet data, der kan belyse stoffets effekter og skæbne i dybere grundvandsmagasiner, hvor der er lavere indhold af næringsstoffer, ligesom der mangler dokumentation for nedbrydning under anaerobe forhold og varierende temperaturforhold.

Der er imidlertid i en nyere tysk undersøgelse (Ilieva, 2012) påvist en forholdsvis hurtig nedbrydning af ethylhexanoat under nitrat- og sulfatreducerende forhold. Dette giver basis for at vurdere, at anvendelsen af stoffet ikke er problematisk i jordvarmeanlæg. Ud fra de potentielt skadelige effekter af stoffet, som toksikologiske studier har dokumenteret, kunne det dog være relevant, at etablere et bedre grundlag for vurdering af omsætning og transport af ethylhexansyre og natrium-2-ethylhexanoat under forhold, der er karakteristiske for danske jordvarmeanlæg, inden stoffet anvendes mere udbredt som additiv.

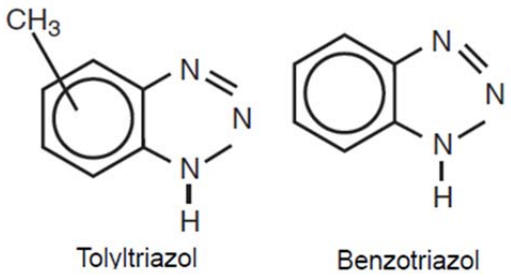
5.2 Natriumhydroxid, NaOH

Natriumhydroxid (NaOH,) er en stærk base, og risikoanalyser og effektstudier er i særlig grad relateret til ætsninger og effekter af ændret pH i jordmiljøet. I en OECD-evaluering af stoffet (OECD, 2002) er toksikologiske data gennemgået. Det er kendt, at mikroorganismer og processer i jordmiljøet påvirkes af pH forholdene, og som en stærk base er NaOH i stand til at ændre den naturlige pH balance i et system. NaOH er meget opløselig i vand og der er udført studier af basens udbredelse i porøse, vandmættede medier (Loyaux-Lawniczak, 2012). Omfanget og effekten af en eksponering med NaOH vil være afhængig af flere faktorer som størrelse af udslip, koncentration, varighed, jordens vandmætning og hydraulisk flow, bufferkapacitet i jordmatricen og biotopens generelle følsomhed for pH ændringer. Ændring i pH vil også kunne medføre mobilisering af eksempelvis metalioner og forureningskomponenter i jordmatricen. Geokemiske undersøgelser af NaOH effekter på jord er især udført i sammenhæng med minedrift og udvinding af mineraler, eksempelvis effekt af basebehandling af silt- og lerjorde (Pizarro, 2000).

Der er ingen data for uforurende jorde som er direkte sammenlignelige med danske forhold. Miljøpåvirkningen med NAOH kunne simuleres med en PHREEQC (version 3.0) modellering, der dog er vurderet at ligge uden for dette projekts rammer, hvor fokus har ligget på litteratur-studier. Da det kun er ganske små mængder der forventes tabt ved en lækage, vil fortynding forventligt reducere baseeffekten til et negligeabelt niveau i kort afstand fra boringen.

5.3 Tolyltriazol og benzotriazol

Tolyltriazol (CAS Rn 29385-43-1) anvendes industrielt i bl.a. antikorrosions midler og stoffet er fundet i vandmiljøet, eksempelvis i overfladevand, hvortil der udledes vand fra renseanlæg (Weiss, 2005). Tolyltriazol anvendes også i afisningsmidler til fly, og under danske forhold er tolyltriazol påvist i grundvand ved Kastrup lufthavn (MST, 2002), og der er fastsat et kvalitets-kriterium for jord på 30 mg/kg jord .



Figur 5.2: Antikorrosionsmidlerne tolyltriazol og benzotriazol

I en tysk undersøgelse (Ilieva, 2012) fremhæves både tolyltriazol og det relaterede antikorrosionsmiddel benzotriazol (CAS Rn 95-14-7) se figur 5.2, som stoffer, der bør undersøges nærmere i forhold til anvendelse i jordvarmeanlæg. Det pointeres, at begge stoffer er persistente under forhold, der er karakteristiske for grundvandsmagasiner, og som følge af ringe sorption til jordmatricen vil et udslip kunne medføre langvarig eksponering og risiko for stor udbredelse af stofferne som følge af transport i vandførende lag. Det blev også påvist, at benzotriazol kunne hæmme nedbrydning af ethylenglykol, der anvendes som antifrostmiddel i jordvarmeanlæg (se ovenfor).

5.4 Øvrige stoffer

Ud over de 4 stoffer, som er anført på Miljøstyrelsen hjemmeside, findes der andre kemikalier med egenskaber, som kunne gøre dem relevante til anvendelse i jordvarmeanlæg. En tysk undersøgelse har i alt identificeret 40 tilsætningsstoffer med relevans for jordvarmeanlæg (Ilieva, 2012). Som nævnt ovenfor fremhævede den tyske undersøgelse især tolyltriazol og benzotriazol. Hvis yderligere stoffer med potentiel anvendelse i jordvarmeanlæg skal identificeres, kan der inddrages erfaringer med tilsætningsstoffer, der anvendes i forbindelse med udvinding af skifergas ved ”fracking”. Teknologierne er ikke identiske, men stoffer, der kan hæmme korrosion, ændre viskositet mm., kunne potentielt være af interesse i væsker anvendt til jordvarmeanlæg. Hvis sådanne anvendelser skulle blive foreslået ligger der således et erfaringsgrundlag, som kan anvendes til at evaluere potentielle risici i forhold til jordmiljøet og grundvandsressourcer. I USA er en række af disse stoffer evalueret af det amerikanske EPA (US, EPA, 2012). Blandt de mest udbredt anvendte forbindelser til fracking nævnes metanol, isopropanol, krystalinsk silica, ethylen glykol, forbindelser fra destillater af let petroleum og NaOH.

6 KONKLUSION

6.1 Effekt af temperatur ændringer

Overordnet viser de fundne studier, at de forventede temperaturfald omkring lukkede jordvarmeboringer sandsynligvis vil have effekt på den biologiske aktivitet, men at denne vil være begrænset til det sediment, der findes i umiddelbar nærhed af boringen.

Da nedsat biologiske aktivitet som følge af særligt høje koncentrationer ligeledes vil være begrænset til området tættest på boringen må der forventes at ske normal biologisk nedbrydning af brine nogle få metre ude i det omgivende sediment.

Der kan ikke forventes udfældninger af kalk under de forventede temperaturpåvirkninger, der sker ved jordvarmeboringer, tværtimod, kan der ske en svag opløsning af kalkmineraler, da mætningsindekset falder med temperaturen.

6.2 Effekt af utætte boringer

Nedsivning af iltet grundvand langs utætte boringer vil kunne påvirke grundvandskemien i dybereliggende lag, hvor der er reducerende kemiske forhold. Dette vil bl.a. kunne føre til oxidation af pyrit i sedimentet og forskydning af den kemiske ligevægt i grundvandet.

6.3 Effekt ved udslip af almindeligt anvendte briner

Der findes ethanol-fermenterende mikroorganismer overalt i jordmiljøer, og i praksis vil ethanol hovedsageligt nedbrydes under anaerobe forhold, idet den tilgængelige mængde ilt hurtigt opbruges. Ved den anaerobe nedbrydning kan der dannes acetaldehyd, acetat, butyrat, propionat, n-propanol, acetone, metan og brint, og der er ikke risiko for akkumulering af toksiske mellemprodukter. Kendskabet til nedbrydningshastigheden i forskellige sedimenter er dog begrænset og de estimerede halveringstider varierer fra timer til uger.

Man kan på grund at den strukturelle lighed mellem isobutanol og isopropanol formode, at isopropanol heller ikke vil udgøre nogen større udfordring for den mikrobielle metabolisme.

Glykoler forventes at være nedbrydelige i de fleste anoxiske miljøer, inklusiv grundvands-systemer. Ved an-aerob nedbrydning vil glykol hovedsageligt omdannes til CO2 og mindre organiske forbindelser såsom aldehyder (acetaldehyd, propionaldehyd) og alkoholer (ethanol, propanol). De organiske nedbrydningsprodukter, forventes ikke at akkumulere i grundvandet. De er almindelige mellemprodukter i nedbrydningen af organiske forbindelser og udviser meget lav toksicitet.

Det må konkluderes, at såfremt ethanol eller IPA-sprit kan anvendes uden tilsætning af anti-korrosionsmidler og antimikrobielle midler vil briner baseret på ethanol eller IPA-sprit ved udslip udgøre en begrænset risiko for grundvandsforurening. Denne er betydeligt mindre end grundvandsrisikoen ved de glykol-baserede briner med additiver, se nedenstående

Andre frostmidler kan i fremtiden komme på tale skønt de p.t. kendte ikke er problemfrie. Glycerol er et billigt biprodukt fra hydrolyse af triglyderider. Fremstilling af biodiesel forventes derfor at føre til produktion af store mængder glycerol, som i fremtiden kan overvejes som et billigt alternativ til de tilladte stoffer. I modsætning til ethanol og IPA sprit, er glycerol ikke i sig

selv antimikrobielt, og ved en ansøgning om brug af glycerol-baserede briner skal der derfor tages højde for, om der indgår antimikrobielle midler i brugsblandingen. Betain må på trods af at stoffet er let-nedbrydeligt både under aerobe og anaerobe forhold, frarådes som alternativt frostmiddel, da det under anaerobe forhold kan nedbrydes til trimethylamine, som kan have har en ubehagelig lugt af rådden fisk.

6.4 Effekt af anvendte og potentielle additiver i brinen

Ethylhexansyre og natrium-2-ethylhexanoat vurderes af Miljøstyrelsen på nuværende grundlag ikke at være mere problematisk for miljøet med hensyn til giftighed og nedbrydelighed end ethanol og kan på nuværende tidspunkt anbefales som tilsætningsstof i jordvarmeanlæg. Ud fra stoffernes potentielt skadelige effekter, kunne det dog være relevant, at etablere et bedre grundlag for vurdering af omsætning og transport af ethylhexansyre og natrium-2-ethylhexanoat under forhold, der er karakteristiske for danske jordvarmeanlæg, inden stoffet anvendes mere udbredt som additiv.

NaOH vurderes af Miljøstyrelsen på nuværende grundlag ikke at være mere problematisk for miljøet med hensyn til giftighed og nedbrydelighed end ethanol. NaOH kan på nuværende tidspunkt anbefales som tilsætningsstof i jordvarmeanlæg. Det kunne dog være relevant at foretage en modellering af effekten på grundvandskemien i form af f.eks. opløsning af metaller mv.

Tolyltriazol er klassificeret som meget giftigt for organismer, der lever i vand, samtidig med at det vurderes, til ikke at være let nedbrydeligt. Det kan ikke på nuværende grundlag udelukkes, at dette stof kan udgøre et problem. Miljøstyrelsen vurderer, at det ikke på nuværende tidspunkt kan anbefales som tilsætningsstof. I en tysk undersøgelse fremhæves både tolyltriazol og det relaterede antikorrosionsmiddel benzotriazol ligeledes som stoffer, der bør undersøges nærmere i forhold til anvendelse i jordvarmeanlæg. Det pointeres, at begge stoffer er svært nedbrydelige under forhold, der er karakteristiske for grundvandsmagasiner, og som følge af ringe sorbtion til jordmatricen vil et udslip kunne medføre langvarig eksponering og stor udbredelse af stofferne som følge af transport i vandførende lag.

7 REFERENCER

Barnabe, S., Beauchesne, I., Cooper, D. G., and Nicell, J. A., 2008: Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. Water Res., 42(1-2), 153-16.

Bringmann, G. and Kuhn, R. 1980. Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae, and protozoa in the cell multiplication inhibition test. Water Research 14: 231-241.

Brielmann H, Lueders T, Schreglmann K, Ferraro F, Avramov M, Hammerl V, Blum P, Bayer P og Griebler C. 2011. Oberflächennahe Geothermie und ihre potenziellen Auswirkungen auf Grundwasserökosysteme. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 16:77–91

Carta, F., Innocenti, A., Hall, R. A., Muhlschlegel, F. A., Scozzafava, A., and Supuran, C. T., 2011: Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of the beta-class enzymes from the fungal pathogens Candida albicans and Cryptococcus neoformans with branched aliphatic/aromatic carboxylates and their derivatives. Bioorg. Med. Chem. Lett., 21(8), 2521-2526.

Corseuil, H.X., Hunt, CS. Santos RCFD. and Alvarez PJJ. 1998. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. Water Research 32: 2065-2072.

Craig PJ og Rapsomanikis S. 1985. Methylation of tin and lead in the environment: oxidative methylation as a model for environmental reactions. Environmental Science and Technology 19, 728–730.

Environment Canada, 2005: Screening Assessment for the Challenge Hexanoic acid, 2-ethyl-
The Norwegian Scientific Committee for Food Safety, 2005: Risk assessment of health hazards from 2-ethylhexanoic acid (2-EHA) migrated from lids used on glass containers of baby food, http://www.vkm.no/dav/c067aa526e.pdf

Environment Canada, Health Canada, September 2011: Screening Assessment for the Challenge Hexanoic acid, 2-ethyl-Chemical, Abstracts Service Registry Number 149-57-5.

Eugster, W.J. & Rybach, L. 1999. How reneable are borehole heat exchanger systems ? Bulletin d'Hydrogeologi No 17 (1999) Centre d'Hydrologie, Universite de Neuchâtel.

Fernández AM, Turrero MJ, Sánchez DM, Yllera A, Melón AM, Sánchez M, Peña J, Garralón A, Rivas P, Bossart P, Hernán P. 2007. On site measurements of the redox and carbonate system parameters in the low-permeability Opalinus Clay formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Physics and Chemistry of the Earth 32: 181–195. doi:10.1016/j.pce.2006.02.057

Horn, O., Nalli, S., Cooper, D., and Nicell, J., 2004: Plasticizer metabolites in the environment. Water Res., 38(17), 3693-3698

Højbjerg, A., L. og Rasmussen, P. 2014: D20 Modellering af varme- og grundvandsstrømning omkring lukkede jordvarmeboringer. EUDP rapport in prep.

Ilieva, D., Morasch, B., Haderlein, S., 2012: Risikominimerung beim Einsatz von Wärmeträgerflüssigkeiten: Eimnfluss von Additiven auf Umweltverhalten und Abbaubarkeit im Untergrund. Eberhard-Karls Universitet Tübingen

Jin QS, Roden, EE. 2011. Microbial physiology-based model of ethanol metabolism in subsurface sediments. Journal of Contaminant Hydrology 125: 1-12. doi: 10.1016/j.jconhyd.2011.04.002

Kline KR, Clark JF, Rastegarzadeh L, Nelson YM, Mackay DM. 2011. Importance of exposure history when using single well push-pull tests to quantify in situ ethanol biodegradation rates. Ground Water Monitoring and Remediation 31: 103-110. doi: 10.1111/j1745-6592.2011.01347.x

Klotzbücher T, Kappler A, Straub KL og Haderlein SB. 2007. Biodegradability and groundwater pollutant
potential of organic anti-freeze liquids used in borehole heat exchangers. Geothermics 36: 348–361.

Miljøministeriet 2013. Bekendtgørelse om jordvarmeanlæg. BEK nr. 1312 af 21/11/2013 https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=158936

Miljøstyrelsen: Triazoler, Jordkvalitetskriterium, MST, December 2002 ENI/VBE/IFT. www.Mst.dk

Loyaux-Lawniczak, S., Lehmann, F., and Ackerer, P.,2012: Acid/base front propagation in saturated porous media: 2D laboratory experiments and modeling. Journal of Contaminant Hydrology, 138, 15-21.

Nilsson, N.H., Malmgren-Hansen, B., Bernth, N., Pedersen E. & Pommer, K., 2006: Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af kemiske stoffer i sexlegetøj , Teknologisk Institut, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Nr. 77 http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2006/87-7052-224-3/html/default.htm

OECD, SIDS Initial Assessment Report For SIAM 14, Paris, 26-28 March 2002: SODIUM HYDROXIDE.

Pizarro, C., Escudey, M., Fabris, J. D., and de Almeida, A. B., 2000: Effects of sodium hydroxide - Selective chemical treatment on samples from some Chilean soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 31(19-20), 3113-3119.

Powers SE, Hunt CS, Heermann SE, Corseuil HX, Rice D & Alvarez PJJ. 2001. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 31:79–123.

Schaefer CE, Yang XM, Pelz O, Tsao DT, Streger SH, Steffan RJ. 2010a. Aerobic biodegradation of iso-butanol and ethanol and their relative effects on BTEX biodegradation in aquifer materials. Chemosphere 81: 1104-1110. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.003

SchaeferCE, Yang X, Pelz O, Tsao DT, Streger SH, Steffan RJ. 2010b. Anaerobic biodegradation of iso-butanol and ethanol and their relative effects on BTEX biodegradation in aquifer materials. Chemosphere 81: 1111–1117.

Suflita, J.M. and Mormile, M.R. 1993. Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface. Environ. Sci. Technol. 27: 976-978.

Tønning, K., Pedersen, E., Lomholt, A.D., Malmgren-Hansen, B., Woin, P., Møller, L., & Bernth, N., 2008: Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Kortlægning og afgivelse samt sundhedsmæssig vurdering af kemiske stoffer i babyprodukter Nr. 90 2008. Teknologisk Institut.
http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2008/978-87-7052-715-6/pdf/978-87-7052-716-3.pdf

US Environmental Protection Agency, July 2001: Robust summaries and SIDS dossier for: 2-Ethylhexanoic Acid, 201-16142B.

US Environmental Protection Agency, 2012: Study of the Potential Impacts of Hydraulic Fracturing on Drinking Water Resources, EPA 601/R-12/011, December 2012

Weiss, S., and Reemtsma, T. (2005). Determination of benzotriazole corrosion inhibitors from aqueous environmental samples by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. Anal. Chem., 77(22), 7415-7420

Willumsen B. 2008. Jordvarmeanlæg. Teknologier og risiko for jord- og grundvandsforurening, COWI A/S. Miljøstyrelsen, Miljøprojekt Nr. 1238.

Zhang Y, Khan IA, Chen XH, Spalding RF. 2006. Transport and degradation of ethanol in groundwater´. Journal of Contaminant Hydrology 82: 183-194. doi:10.1016/j.jconhyd. 2005.09.007