

Verwendung und Grundwasser- gefährdungspotenzial von Additiven in Wärmeträgerflüssigkeiten für Erdwärmesonden

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard
Karls Universität Tübingen □ zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften □ (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dafina Ilieva
aus Sofia, Bulgarien

Tübingen 2014

Betreuer: Prof. Dr. Stefan Haderlein

Abstract

Ground based heat exchanger systems need to be evaluated in terms of potential effects on groundwater quality due to the risk of leakage of borehole heat exchanger fluids. The aim of this work was to identify the compounds which are present in additive mixtures and to investigate experimentally their biodegradability and effects on the biodegradation of the major organic component in borehole heat exchanger fluids.

A data survey was carried out in cooperation with the State Ministry of the Environment Baden-Württemberg, Germany to collect detailed information about the identity and application amounts of additives in borehole heat exchanger fluids. The survey revealed that numerous additives of various chemical classes and properties are used as corrosion inhibitors, alkalis, dyes, organic solvents, flavors, defoamers and surfactants. Furthermore, it was shown that glycols are among the most often applied antifreeze agents, the main component of the heat exchanger fluids. Based on the prioritization criteria (i) abundance in the borehole heat exchanger fluids, (ii) persistence, and (iii) mobility in the subsurface, the additives benzotriazole, tolyltriazole, 2-ethylhexanoate, benzoate and decane dicarboxylate were selected for further biodegradation experiments.

The biodegradation experiments were carried out in batch systems with 60- or 70-m-deep sediments (sandstone or marl) as inoculum. The samples were taken during the installation of borehole heat exchanger systems at two different sites. The microcosms were conducted under oxic, denitrifying, iron- and sulfate-reducing as well as fermentative conditions at the presumed aquifer temperature of 12°C.

The major component ethylene glycol was degraded under all conditions studied. The fastest biodegradation occurred under oxic and nitrate-reducing conditions (< 15 days). In all anoxic, nitrate free experiments with marl-sediment fermentation was the predominant process involved in the biodegradation of ethylene glycol. A significant degradation of the antifreeze agent coupled on sulfate-reduction was observed in experiments with sandstone-sediment.

Benzotriazoles were highly persistent under sulfate- and nitrate-reducing as well as fermentative conditions. Under aerobic and iron-reducing conditions a partial decrease (up to 30 %) in the concentration of benzotriazoles (tolyltriazole was not degraded under aerobic conditions) was observed within 88 and 243 days of incubation respectively. At the same time an unknown transformation product was detected. Aerobic experiments with *Rhodococcus pyridinovorans* showed no cometabolic biodegradation of benzotriazole. Benzotriazoles caused longer lag-phases and slower biodegradation rates of ethylene glycol under nitrate- and sulfate-reducing conditions. Furthermore, an accumulation of acetaldehyde (intermediate in the fermentation of ethylene glycol) was observed in the presence of benzotriazoles.

The experiments with a mixture of benzoate, decane and dodecane dicarboxylates showed a complete biodegradation of the acids under aerobic conditions. Nitrate-reducing bacteria utilized the two dicarboxylates but no benzoate. All three substances were persistent under fermentative, iron- and sulfate-reducing conditions. 2-

ethylhexanoate was utilized as the sole organic substrate in microsoms, where nitrate or sulfate was added as the electron acceptor. No decrease in the concentration of 2-ethylhexanoate was observed under iron-reducing conditions. No effect of the carbonates on the biodegradation of ethylene glycol could be observed.

Benzotriazoles present a potential risk for deep groundwater aquifers due to their persistence under different redox conditions. These corrosion inhibitors may not only threaten groundwater quality due to their own recalcitrance but in addition inhibit the biodegradation of other organic compounds. Further, the application of the investigated organic acids (except 2-Ethylhexanoate) should be reconsidered. Because of their persistence under anoxic conditions, a long-term contamination of deep groundwater aquifers can be expected.

Zusammenfassung

Mit steigender Anzahl an installierten Erdwärmesonden erhöht sich das Risiko einer Leckage und eines Eintrags von Wärmeträgerflüssigkeiten (WTF) in den Grundwasserleitern. Einzelne in den WTF enthaltene Zusatzstoffe (Additive) können eine potenzielle Gefahr für die Qualität des Grundwassers darstellen. Nur durch genaue Kenntnis ihrer Identität und ihres Umweltverhaltens kann eingeschätzt werden, ob welche Substanzen hinsichtlich ihres Grundwassergefährdungspotentials bedenklich sind.

Ziel dieser Arbeit war es, die Identität der (zum Zeitpunkt der Befragung, September 2009) eingesetzten Additive aufzuklären und ihr Umweltverhalten in Abbau- sowie Hemmexperimenten mit Ethylenglykol eingehend zu untersuchen.

Datenerhebung und Priorisierung

Eine Datenerhebung bei Herstellern und/oder Vertreibern von WTF (in Kooperation mit dem Umweltministerium Baden-Württemberg, Deutschland) ergab acht Frostschutzmittel als Hauptkomponente und eine Reihe weiterer organischer Stoffe, die als Additive in WTF für Erdwärmesonden eingesetzt werden. Unter den Frostschutzmitteln wurden Ethylen- und Propylenglykol am meisten eingesetzt. Gemäß ihrer Funktion gliedern sich die Additive in Korrosionsinhibitoren, Alkalien, Farbstoffe, Lösungsmittel, Duftstoffe, Antischaummittel und Tenside. Anhand der Kriterien Verwendungshäufigkeit, Mobilität, Bioabbaubarkeit und Ökotoxizität wurden prioritäre Additive für weitere experimentelle Untersuchungen identifiziert. Die Korrosionsinhibitoren Benzo- und Tolyltriazol sowie 2-Ethylhexanoat, Benzoat und Decandicarboxylat wurden als prioritär eingestuft. Diese Substanzen wurden experimentell unter umweltrelevanten Bedingungen untersucht, um ein detaillierteres Wissen über ihr Grundwassergefährdungspotential zu erlangen.

Experimenteller Teil

In Batch-Experimenten wurde der mikrobielle Abbau der Hauptkomponente Ethylenglykol (EG) und der prioritären Additive unter für tiefe Aquifere typischen Bedingungen untersucht. Begleitend wurde der Einfluss der Additive auf den EG-Abbau untersucht. Als Inokulum wurden 60 (Buntsandstein) oder 70 m (Mergel) tiefe Sedimente aus zwei verschiedenen Aquiferen verwendet. Die Inkubationstemperatur betrug 12°C und war somit repräsentativ für die untersuchte Tiefe. Aerobe und verschiedene anaerobe Abbauprozesse (Nitrat-, Eisen- und Sulfatreduktion sowie Gärung) wurden stimuliert. Zum Einfluss der Temperatur auf den mikrobiellen Abbau von Ethylenglykol wurden parallele Ansätze bei Raumtemperatur (22°C, RT) inkubiert. Außerdem wurde der cometabolische BT-Abbau in Anwesenheit des strukturähnlichen Benzothiazols von der Reinkultur *Rhodococcus pyridinovorans* untersucht.

Die Abbauexperimente unter oxidischen und nitratreduzierenden Bedingungen ergaben einen schnellen Abbau des Frostschutzmittels (< 15 Tagen) ohne die Bildung von organischen Produkten. In Experimenten mit Sediment Buntsandstein und Fe (III) als Elektronenakzeptor (EA), blieb die EG-Konzentration für lange Zeiten (> 140 Tage)

konstant. Dabei konnte auch keine eisenreduzierende Aktivität nachgewiesen werden. In Ansätzen mit Sediment Mergel, die ebenfalls Fe (III) im Überschuss enthielten, wurde EG dagegen innerhalb von 50 Tagen von gärenden Mikroorganismen zu Acetat abgebaut. Anschließend konnten eisenreduzierende Mikroorganismen das gebildete Acetat vollständig (vermutlich zu CO₂) abbauen. Somit kann als mögliche Ursache für den fehlenden mikrobiellen Abbau in den Ansätzen mit Buntsandstein, die Abwesenheit von gärenden Mikroorganismen betrachtet werden, die in der Lage waren EG zu vergären und Acetat für die Eisenreduktion zu liefern. In Mikrokosmen mit Sulfat als EA und Sediment Buntsandstein wurde EG nach einer langen lag-Phase (> 80 Tage) gekoppelt an Sulfatreduktion abgebaut. Im Sediment Mergel fehlte meist sulfatreduzierende Aktivität, wobei EG, ähnlich wie in den Ansätzen mit dem EA Fe (III), innerhalb von 50 Tagen zu Acetat vergärt wurde. Das deutete auf eine stärkere Konkurrenzfähigkeit der gärenden gegenüber den sulfatreduzierenden Mikroorganismen im Sediment Mergel hin. Darüber hinaus wurde im Sediment Mergel der EG-Abbau ohne eine Zugabe von EA (Stimulierung der Gärung) eingehend untersucht. Die Ergebnisse deuteten auf eine Transformation des Frostschutzmittels zu Acetaldehyd und eine anschließende Disproportionierung des Acetaldehyds zu Ethanol und Acetat unter gärenden Bedingungen hin. In weiteren Experimenten, wo der Einfluss der Temperatur auf die Abbaugeschwindigkeit von EG untersucht wurde, wurden keine wesentlichen Unterschiede zwischen den EG-Abbauraten bei 12°C und RT festgestellt. Die Experimente zum Temperatureinfluss zeigten jedoch Hinweise auf eine Änderung in den mikrobiellen Populationen sulfatreduzierender Mikroorganismen.

Die Experimente dieser Studie stellten erste Erkenntnisse über die Bioabbaubarkeit von EG unter oxischen, nitrat- und sulfatreduzierenden Bedingungen in Sedimenten aus tiefen Aquiferen dar. Außerdem bestätigten die Ergebnisse, dass unter bestimmten Bedingungen die Gärung eine bedeutende Rolle für die Eliminierung von EG spielt.

Die Abbauprodukte mit Sedimenten aus beiden Aquiferen zeigten einen geringen bis fehlendem Abbau von Benzo- (BT) und Tolyltriazol (TT). So wurden in Ansätzen mit Sediment Mergel unter oxischen und eisenreduzierenden Bedingungen BT bzw. BT und TT teilweise (bis zu 30 %) umgesetzt. Eine weitere Konzentrationsabnahme wurde bis zum Inkubationsende (oxische Ansätze 88 Tage, Eisen-Ansätze 243 Tage) nicht beobachtet. Begleitend wurde sowohl in den oxischen als auch in den eisenreduzierenden Ansätzen ein potentiell Transformationprodukt infolge der BT- bzw. BT- oder TT-Umsetzung detektiert. Die Identität beider Abbauprodukte konnte innerhalb dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. In Experimenten mit Fe (III) als EA und Sediment Buntsandstein konnte innerhalb von 350 Tagen keine Abnahme der BT- und TT- Konzentrationen beobachtet werden. In den Sedimenten aus beiden Aquiferen wurde unter nitrat-, sulfatreduzierenden und gärenden Bedingungen keine Bioabbaubarkeit von Benzotriazolen innerhalb der untersuchten Inkubationszeiten festgestellt. Außerdem konnte BT in aeroben Experimenten mit *Rhodococcus pyridinovorans* in Anwesenheit des strukturähnlichen Benzothiazols ebenfalls nicht abgebaut werden. Dabei wurde der Benzothiazolabbau in Anwesenheit von BT nicht gestört.

Die Experimente mit Benzotriazolen lieferten erste Erkenntnisse zur mikrobiellen Abbaubarkeit der Korrosionsinhibitoren in Sedimenten aus tiefen Aquiferen und

bestätigten die hohe Beständigkeit beider Korrosionsinhibitoren unter Umweltbedingungen.

In Hemmexperimenten wurde gezeigt, dass BT und TT Veränderungen im EG-Abbau unter bestimmten Redoxverhältnissen verursachen können. So wurden im Sediment Buntsandstein eine Verlängerung der Anpassungsphase sowie eine Verlangsamung der Abbaurate von EG in Anwesenheit von BT und TT unter nitrat- und sulfatreduzierenden Bedingungen demonstriert. Die beobachteten Effekte konnten im Sediment Mergel unter den gleichen Bedingungen nicht reproduziert werden. Möglicherweise unterschieden sich die Sedimente in ihren Mikrobenpopulationen, die ihrerseits unterschiedlich empfindlich gegenüber Benzotriazolen waren. In Mikrokosmen mit Sediment Mergel war unter gärenden Bedingungen die weitere Umsetzung des potentiell toxischen Zwischenprodukts Acetaldehyd in Anwesenheit von BT und TT gehemmt.

Die organischen Säuren Benzoat, Decan- und Dodecandicarboxylat wurden aerob vollständig (vermutlich zu CO_2) abgebaut. Unter nitratreduzierenden Bedingungen wurden beide Dicarboxylate, aber kein Benzoat verwertet. In Mikrokosmen, wo eisen- und sulfatreduzierende sowie gärende Abbauprozesse stimuliert wurden, wurde keine der untersuchten Säuren mikrobiell abgebaut. 2-Ethylhexanoat konnte dagegen als einziges organisches Substrat unter nitrat- und sulfatreduzierenden Bedingungen vollständig (vermutlich zu CO_2) abgebaut werden. Keine Aussage konnte über den Abbau von 2-Ethylhexanoat unter oxidischen und gärenden Bedingungen getroffen werden, da die Säure in einer Mischung mit den anderen Säuren analytisch nicht erfasst werden konnte. Der EG-Abbau verlief ähnlich in An- sowie Abwesenheit der organischen Säuren und somit konnte keine hemmende Auswirkung der Säuren auf den EG-Abbau festgestellt werden. Die Experimente liefern erste Hinweise auf eine hohe Persistenz der untersuchten Säuren in anoxischen Aquiferen.

Fazit

Wegen ihrer hohen Beständigkeit unter allen untersuchten Bedingungen sind Benzotriazole bedenklich für tiefe Grundwassersysteme. Außerdem können beide Korrosionsinhibitoren noch in Konzentrationen von wenigen μM Auswirkungen auf den mikrobiellen Abbau im Untergrund haben. Des Weiteren muss der Einsatz der untersuchten organischen Säuren (Ausnahme 2-Ethylhexanoat) in EWS überdacht werden. Da diese Substanzen unter Ausschluss von Sauerstoff mikrobiell nicht abbaubar sind, können sie eine langandauernde Kontamination im Untergrund verursachen.