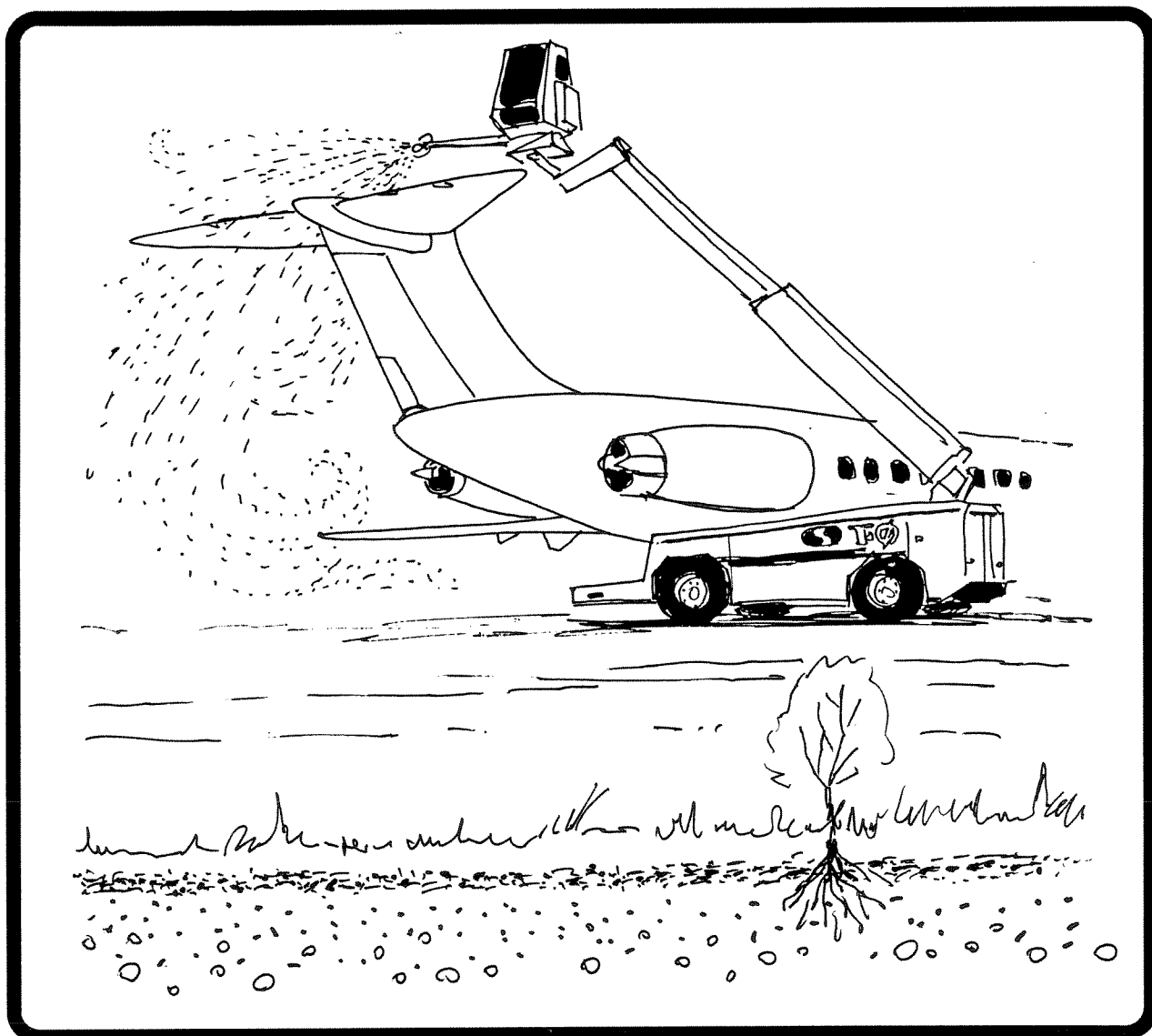


HOVEDFLYPLASS GARDERMOEN

Nedbryting av avisingsvæskene Kilfrost og Clearway1 i lysimeter- forsøk med jord som resipient

Fremdriftsrapport 1991 • O-91114



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Prosjektnr.: O-91114	Underrn:
Løpenr.: 2678	Begr. distrib.:

Hovedkontor Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (47 2) 23 52 80 Telefax (47 2) 39 41 89	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47 41) 43 033 Telefax (47 41) 44 513	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47 65) 76 752 Telefax (47 65) 78 402	Vestlandsavdelingen Breiviken 5 5035 Bergen - Sandviken Telefon (47 5) 95 17 00 Telefax (47 5) 25 78 90	Akvaplan-NIVA A/S Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47 83) 85 280 Telefax (47 83) 80 509
--	---	--	--	--

Rapportens tittel: Nedbrytning av avisingsvæskene Kilfrost og Clearway 1 i lysimeterforsøk med jord som resipient.	Dato: 10.01.92	Trykket: NIVA 1992
Fremdriftsrapport 1991	Faggruppe: Miljøtoksikologi	
Forfatter(e): Harry Efraimssen Morten Laake S. Torsten Källqvist Liv Bente Skancke	Geografisk område: Akershus	
	Antall sider: 16	Opplag: 50

Oppdragsgiver: Luftfartsverket, Hovedflyplass prosjektet	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.): Nr. 43208.284.1
--	--

Ekstrakt:

Nedbrytningen av propylenglykol (Kilfrost) og acetat (Clearway 1) i avisingsvæsker for henholdsvis fly og rullebane er undersøkt som ledd i forprosjekteringen av ny storflyplass. Forsøk er utført med jordlysimetre plassert ved henholdsvis 2-4°C og 12-14°C i laboratoriet. Det ble benyttet konsentrasjoner i vann og avrenningsmengder som tilsvarer hva en kan forvente. Fremdriftsrapporten omtaler foreløpige resultater som tyder på at jorda kan nedbryte Kilfrost og Clearway 1 tilnærmet fullstendig ved lav temperatur ved kortvarige belastninger opp til 50 ppm som oppløst organisk karbon, forutsatt at oppholdstiden for vannfasen er minst 15 døgn i 0-1 m skiktet og næringssalter ikke virker begrensende. Effekten av gjentatte belastninger, snøsmelting og mangel på næringssalter er foreløpig ikke undersøkt.

4 emneord, norske

1. Avisingsvæsker
2. Biologisk nedbrytning
3. Jordprofil
4. Lysimeterforsøk

4 emneord, engelske

1. Deicing chemicals
2. Biodegradation
3. Soil profile
4. Lysimeter experiments

Prosjektleder

Morten Laake

For administrasjonen

Rainer G. Lichtenthaler

ISBN 82-577-2031-3

Norsk Institutt for Vannforskning, NIVA



O-91114

**Nedbrytning av avisingsvæskene
Kilfrost og Clearway 1 i lysimeterforsøk
med jord som resipient**

Fremdriftsrapport 1991

Oslo 30.10.91

Harry Efraimsen
Morten Laake
S.Torsten Källqvist
Liv Bente Skancke

INNHALDSFORTEGNELSE

Forord	side	2
1. Innledning		3
2. Testbetingelser		4
2.1 Lysimeter		4
2.2 Uttak og preparering av jord til forsøket		4
2.3 Sikting av sandlagene for bestemmelse av komstørrelse		4
2.4 BOD-vann		5
2.5 Inkubering og dosering av testvæske		5
2.6 Vannbalanse over lysimetrene		6
2.7 Måling av oppholdstid i lysimetre ved bruk av tracer		7
3. Foreløpige resultater og diskusjon		9
3.1 Utviklingen i avrenningsvannets surhetsgrad		9
3.2 Innhold av jern og mangan i avrenningsvannet		10
3.3 Løst organisk karbon i avrenningsvannet		12
3.3.1 Nedbrytning ved lav temperatur (2-4°C)		12
3.3.2 Nedbrytning ved høy temperatur (12-14°C)		13
4. Foreløpige konklusjoner og vurderinger		15
5. Forsøksopplegg ved videreføringen		16

FORORD

Prosjektet ble initiert ved en henvendelse fra Aviaplan A/S i mai 1991 og inngår som ledd i Luftfartsverkets forprosjektering av ny hovedflyplass på Gardermoen. NIVA leverte sitt forslag til undersøkelsesprogram datert 3. juni og startet på bakgrunn av dette straks tekniske forberedelser og i juli innledende forsøk. Opplegget ble diskutert pånytt 8. august og kontrakt utformet av Luftfartsverket (kontrakt nr. 43208.284.1) og undertegnet 26. august, gjeldende til 15. oktober 1991.

Prosjektet omfatter nedbrytbarhetsforsøk i jordlysimeter og biologisk aktivslam av avisingsmidler som skal brukes på fly (Kilfrost) og bane (Clearway 1). I møte den 8.10.1991 mellom AVIAPLAN AS, Luftfartsverket og NIVA ble de foreliggende resultater fra forsøkene diskutert. Det var enighet om at resultatene som er oppnådd er meget interessante, men at forsøkets varighet hadde vært for kort til å gi svar på eventuelle langtidseffekter og effekter av variasjoner i balastningsnivåer.

Det var på denne bakgrunn enighet om at forsøkene skal fortsette i perioden desember 1991 til mai 1992 for blant annet å teste virkningen av periodisk høy belastning og høy vanntilførsel under forhold med snøsmelting og for å følge regenereringsforløpet.

De siste analyseresultatene viser at eksperimentet nå er inne i en viktig fase der oksygenfrie forhold er i ferd med å utvikle seg ved noen behandlinger. Det belastningsnivå som har vært benyttet senest, nærmer seg antakelig den kritiske belastningen på jordprofilene fra Gardermoen. Tidspunktet er derfor det riktige for en oppsummering og foreløpig rapportering innen forsøksopplegget endres og arbeidet fortsetter på ny kontrakt.

Forsøkene gjennomføring er blitt ledet og resultatene bearbeidet av lab.leder Harry Efraimsen med bistand av forskningsass. Liv Bente Skancke. Under planlegning og vurdering av resultatene har forskningslederne S. Torsten Källqvist og Morten Laake bidratt og med sistnevnte som faglig ansvarlig for planlegging og rapportering. Prosjektleder og NIVAs kontaktperson overfor Luftfartsverket er seniorforsker Hans Holtan.

Vi ser alle frem til fortsettelsen av et i norsk sammenheng enestående prosjekt, som vil kunne utvide våre kunnskaper om mikrobiell nedbrytning av kjemikalier i jord og grunnvann og om metoder for å angripe slike problemer vesentlig.

Morten Laake

1. INNLEDNING

En av de største forurensende aktiviteter på en flyplass er bruken av kjemikalier for å fjerne is og snø fra fly og rullebane. På flyene brukes idag monopropylenglykol (Kilfrost) som er tilsatt visse korrosjonsinhibitorer. På banene er det i Norge tatt i bruk et acetat-produkt som går under navnet Clearway 1. Begge stoffene er generelt lett nedbrytbare i resipient under stort forbruk av oksygen.

For å hindre vannforurensning - grunnvann såvel som overflatevann - er det nødvendig å ha kjennskap til resipientenes selvrensningskapasitet, faren for forurensning av grunnvann samt hensiktsmessige rensetekniske løsninger for slike stoffer ved de aktuelle, stedlige miljøbetingelsene. Hensikten med denne undersøkelsen er primært å få belyst hvordan avisingsvæskene Kilfrost og Clearway 1 brytes ned under temperatur- og belastnings-forhold som blir aktuelle på Gardermoen. Disse problemstillingene er sentrale i Luftfartsverkes (LV) utredning om en ny hovedflyplass på stedet.

I den anledning utfører Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) på oppdrag fra LV forsøk i laboratorieskala for å fremskaffe data for;

- nedbrytning av Kilfrost og Clearway 1 i jord og løsmasser over grunnvannsnivå, og
- nedbrytning av Kilfrost i biologisk aktivslam renseanlegg for avløpsvann.

Nedbrytning i jord er utført som lysimeterforsøk med jordprofiler i laboratoriet. Det er lagt vekt på å undersøke nedbrytningsgraden ved aktuelle stoffbelastninger og ved temperaturer som tilsvarer situasjonen vinter (2-4°C) og sommer (12-14°C). På grunn av den korte tiden som hittil har stått til rådighet (juli-sept.), er forsøkene ikke avsluttet og resultatene må betraktes som foreløpige.

Forsøkene med omsetning av Kilfrost i aktivslam, som foreløpig ikke er videreført, vil bli rapportert separat. De har vist at Kilfrost nedbrytes langsomt og ufullstendig ved lav temperatur i biologisk aktivslam når propylen-glykol er eneste karbonkilde. Ved tilsetning av syntetisk, kommunalt avløpsvann må en forvente at nedbrytningen skjer raskere og nesten fullstendig selv ved lav temperatur.

Undersøkelser som er utført i Canada, hvor glykol ble testet i relativ lav konsentrasjon (280 mg/l BOD) sammen med kommunalt avløpsvann anslagsvis i forholdet 2:1, ble det oppnådd ca. 93-95 % nedbrytning, selv ved så lav temperatur som +2°C.

Andre tilgjengelige data fra litteraturen og nyere undersøkelser i bl.a. Sverige, Danmark og Canada vil bli utførlig behandlet i sluttrapportene. Det er bl.a. på grunn av tidspress ikke lagt vekt på å drøfte de foreløpige resultatene mot andres undersøkelser i fremdriftsrapporten.

2. TESTBETINGELSER

2.1. Lysimeter

Lysimetrene er av rustfritt stål, med en indre diameter på 20 cm og lengde på 80 cm. I bunnen av hvert rør ble det sveiset på en perforert støtteplate med lysåpninger på 8 x 8 mm. På denne støtteplaten av rustfritt stål ble det lagt en stålduk med en lysåpninger på 1 x 1 mm for å holde på jordmassen. Alle rørene ble vasket i varmt vann og så vasket med aceton over hele den innvendige flaten. Til slutt ble de skylt med destillert vann og satt til tørking før bruk.

2.2. Uttak og preparering av jord til forsøket.

Den 10. juli 1991 ble det hentet masse fra et område med grasvegetasjon like nord for rullebanen på Gardermoen flyplass. Det ble tatt ut en skjæring i bakken i ca 80 cm dybde. Profilen kan betegnes som typisk for mojord med dominans av finkornet sandjord. Den besto av et sandholdig torvlag på ca. 5 cm, og et underliggende rustbrun sandlag (jernutfellings-skikt) på ca. 10 cm, med forholdsvis tett rotnettverk fra grasvegetasjonen.

Dypere nede i profilen (ca. 15-80 cm dyp) var det to adskilte sandjordlag, hvor det øverste fremdeles inneholdt mye kapillærrøtter fra grasvegetasjon. Dette sandlaget var ca 30 cm tykt og lysebrunt av utseende. Det nederste sandlaget var lyst grått og mer grovkornet enn det overforliggende. Det nederste laget var nesten fritt for røtter.

Etter transport til laboratoriet ble de tre sandtypene blandet separat for å oppnå god homogenitet i massene. Alle jordsøylene ble pakket med et 35 cm sandlag fra det nedre sandlaget. Dernest ble 30 cm av det lysebrune sandjordlaget lagt på og løst pakket. Over dette ble det lagt ca. 10 cm fra toppsandlaget, før et uforstyrret torvlag ble pålagt. Oppbyggingen av jordprofilene i søylene tilsvarende den naturlige profilen såvidt som praktisk mulig, samtidig som det ble lagt vekt på at alle søylene skulle være så like som mulig.

2.3. Sikting av sandlagene for bestemmelse av kornstørrelse.

En passende porsjon fra hvert sandlag ble våtsiktet ved hjelp av en Fritsch siktemaskin. Det ble foretatt en differensiering av sandkornene fra større enn 1 mm og, ned til 0,025 mm. Hver fraksjon ble tørket ved 105 °C til stabil tørrvekt og veid. Deretter ble sandfraksjonene satt i glødeovn ved 520 °C i 1-2 timer for avbrenning av organisk materiale. Tabell 1 viser den prosentvise vektfordeling i de bestemte størrelses-fraksjonene.

Part.grad	Jordprofil, 5-15 cm under torvlag				Jordprofil, 15-45 cm under torvlag				Jordprofil, 40-75 cm under torvlag			
	Tørrst. g	Gl. rest g	%-uorg-	%-org.	Tørrst. g	Gl. rest g	%-uorg-	%-org.	Tørrst. g	Gl. rest g	%-uorg-	%-org.
>1 mm	2.62	0.45	0.44	2.03	0.37	0.37	0.35	0	0.13	0.13	0.13	0
- 0,5 mm	3.23	2.95	2.87	0.26	0.13	0.13	0.12	0	1.16	1.16	1.21	0
- 0,25 mm	25.08	23.72	23.11	1.27	4.94	4.94	4.7	0	14.89	14.83	15.51	0
- 0,125 mm	54.63	53.94	52.58	0.64	70.22	70.22	66.72	0	60.14	59.93	62.62	0
- 0,063 mm	20.3	20.05	19.54	0	28.25	28.25	26.84	0	18.72	18.7	19.54	0
- 0,025 mm	1.55	1.5	1.46	0	1.33	1.33	1.26	0	0.96	0.95	0.99	0
SUM	107.41	102.61	100	4.2	105.24	105.24	99.99	0	96	95.7	100	0

Tabell 1. Prosentvis partikkelfordeling i de 3 jordlagene.

Bare det øverste sandlag på 15 cm (inkludert torvlag) inneholdt målbare mengder av organisk materiale. Det utgjorde 4,2 % av total tørrstoff. Siktningen viste at mesteparten av sandkornene har en størrelse på fra 0,063 til 0,25 mm, som er typisk kornstørrelse for finkornet sandjord. Over 70 % av sandmassen i øverste lag hadde partikler i størrelse mellom 0,063 - 0,25 mm, mens det underliggende inneholdt over 90 %. Det nederste inneholdt over 80 % med denne partikkelstørrelsen og ca. 17 % av partikkelfraksjon var over 0,25 mm. Partikkelanalysen bekreftet den visuelle observasjon av at det nederste sandlaget var mest "grovkornet".

2.4. BOD-vann

For å etterligne innholdet av oppløste salter i naturlig overflatevann best mulig, men uten oppløste humusstoffer, var det nødvendig å komponere et definert fortynningsvann (BOD-vann). Destillert vann ble tilsatt oppløste salter i en konsentrasjon som er typisk for overflatevann, men med ekstra tilskudd av nitrogen og fosfor. For disse to elementene ble det valgt en konsentrasjon som er vanlig å benytte i biotester med alger som testorganismer. Ekstra tilskudd av nitrogen og fosfor ble vurdert som viktig for at en begrensning i stoffomsetning ikke skulle oppstå med den karbon-tilsetning som ble benyttet. Konsentrasjon av de elementer som ble tilsatt og hvilke salter som ble benyttet, er vist i tabell 2.

Element	mg/L	Salt
Mg	0.5	MgSO ₄
Ca	4	CaCl ₂
K	0.3	KCl
Na	1.0	NaHCO ₃
P	0.05	KH ₂ PO ₄
N	0.5	NH ₄ Cl

Tabell 2. BOD-vann brukt som referansevann og fortynningsvann ved lysimeterforsøkene.

2.5. Inkubering og dosering av testvæske

4 jordsøyler ble plassert i termostatert rom ved 2-4°C og 4 søyler ved 2-14°C, og de ble gitt følgende behandling:

Søyle 1. ved hver temperatur ble brukt som referanse. Til denne ble det tilført vann (BOD-vann) tilsatt uorganiske salter tilsvarende typisk overflatevann (se tabell 2).

Søyle 2. ren propylenglykol (p.a. kvalitet) løst i BOD-vann.

Søyle 3. Kilfrost, løst i BOD-vann.

Søyle 4. Clearway 1, løst i BOD-vann

Rent BOD-vann ble dosert med 630 ml/døgn innledningsvis (7 døgn), og så redusert til 315 ml/døgn i de etterfølgende, tilsammen 19 døgn før doseringen av teststoffene startet. Dette ble gjort for å "vaske ut" løste stoffer etter den mekaniske behandlingen som var nødvendig for å få blandet og "pakket" sandlagene i lysimetrene. Etter denne stabiliseringen av jordsøylene ble doseringen av testkjemikaliene igangsatt.

Vannmengden ble fra start justert til 315 ml/døgn som tilsvarer ca. 10 mm nedbør/døgn. Tilsetningen foregikk over en periode på 12 timer/døgn, med et tilsvarende langt opphold. Etter 56 døgn ble vandoseringen øket til 630 ml/døgn, tilsvarende 20 mm nedbør/døgn, som ble tilsatt kontinuerlig. Doseringen av stoffene Kilfrost, Clearway og ren propylenglykol ble normert utfra

innholdet av løst organisk karbon (DOC) funnet ved analyse av fortynnede løsninger av stoffene. DOC-innholdet i de tre teststoffene i følge analysene er vist i tabell 3.

Stoff	% DOC analysert	% DOC teoretisk
Propylenglykol	49	47
Kilfrost	22	38
Clearway 1	13.5	12

Tabell 3. Analysert og teoretisk innhold av løst organisk karbon (DOC) i produktene.

DOC-innholdet stemmer bra med det teoretiske karboninnholdet for ren propylenglykol og for Clearway 1, som skal være en løsning av ca. 50% kaliumacetat. Innholdet av DOC i Kilfrost er imidlertid bare ca. halvparten av forventet DOC-innhold i en løsning av 80% propylenglykol.

Doseringen var fra starten 20 mg/L DOC, som altså tilsvarer 41 mg/L av propylenglykol, 91 mg Kilfrost/L og 148 mg Clearway 1/L. Belastningen ble gradvis øket i løpet av forsøket ved at konsentrasjonen i testløsningen ble endret trinnvis. Konsentrasjon av DOC i avrenningsvannet var bestemmende for når det ble foretatt forandring i tilførselen av testløsninger. Forandringer i testløsningenes konsentrasjonen som mg/L DOC under test-perioden og forandringer i vanddoseringen er vist i tabell 4.

Døgn	Propylenglykol		Kilfrost		Clearway 1		ml/døgn
0	2-4°C	12-14°C	2-4 °C	12-14°C	2-4 °C	12-14 °C	315
18	20	20	20	20	20	20	
38		50		50		50	
41	50		50		50		
56	50	100	50	100	50	100	630
80	100	100	100	100	100	200	

Tabell 4. Dosering av stoff (mg /l DOC) og vannmengde i løpet av forsøket.

2.6. Vannbalanse over lysimetrene

Vannmengden til lysimetrene ble kontrollert og justert 1-2 ganger pr. uke ved bruk av målesylindre og stoppeklokke. Avrenningsvannet ble samlet opp og volum notert ved bruk av målesylinder. På bakgrunn av disse målingene er det foretatt en beregning av prosentvis tap av væske ved fordamning ved de to temperaturområdene. Den gjennomsnittlige vannmengden inn og ut av lysimetrene pr. døgn er vist i tabell 5 for 2-4 °C, og i tabell 6 for 12-14 °C.

2-4 °C		Referanse		Prop. glykol		Kilfrost		Clearway 1	
Dos. periode	Døgn	Søyle 1 (ml)		Søyle 2 (ml)		Søyle 3 (ml)		Søyle 4 (ml)	
		Inn	Ut	Inn	Ut	Inn	Ut	Inn	Ut
12.-31.07.91	0-19	310	311	302	280	302	272	317	307
01.-22.08	41	315	316	324	297	317	286	317	316
22.08.- 6.09	56	302	299	317	301	310	294	288	288
06.09-30.09	80	633	590	633	614	633	624	605	576
30.09-10.10.	90	550	550	630	630	650	650	580	580
Gjennomsnittlig tap		2,1 %		3,8 %		3,9 %		1,9 %	

Tabell 5. Vannbalanse over lysimetrene inkubert ved 2-4 °C.

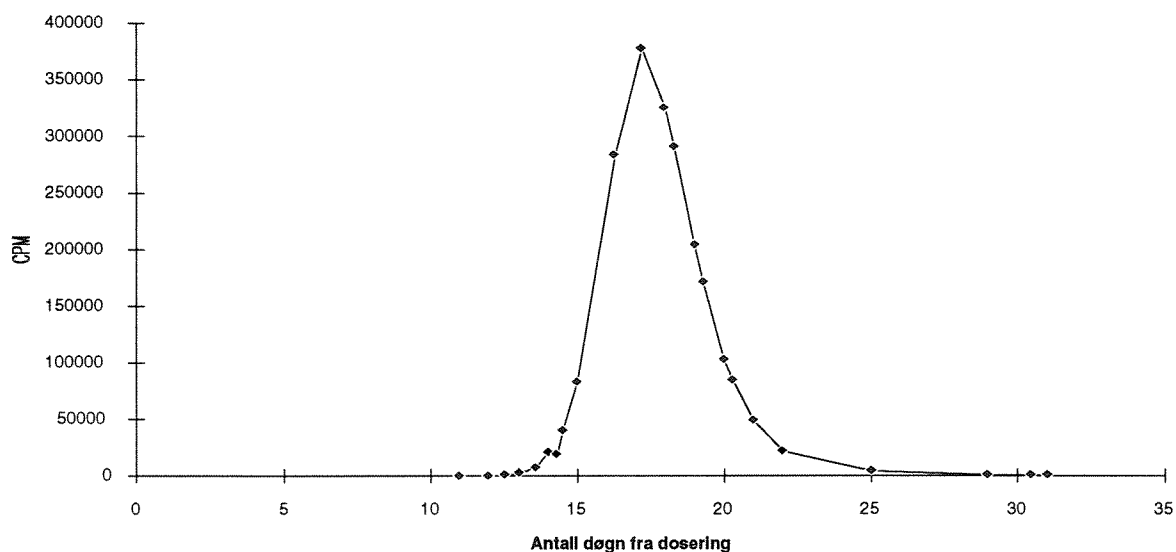
12-14 °C		Referanse		Prop. glykol		Kilfrost		Clearway 1	
Dos. periode	Døgn	Søyle 1 (ml)		Søyle 2 (ml)		Søyle 3 (ml)		Søyle 4 (ml)	
		Inn	Ut	Inn	Ut	Inn	Ut	Inn	Ut
12.-31.07.91	0-19	331	304	336	305	324	285	331	290
01.-22.08	41	317	293	331	297	317	281	310	285
22.08.- 6.09	56	302	261	324	290	317	275	310	280
06.09-30.09	80	547	520	648	594	634	558	648	576
30.09-10.10.	90	619	560	619	590	605	503	634	582
Gjennomsnitt tap		8,4 %		8 %		13,4 %		10 %	

Tabell 6. Vannbalanse over lysimetrene inkubert ved 12-14 °C.

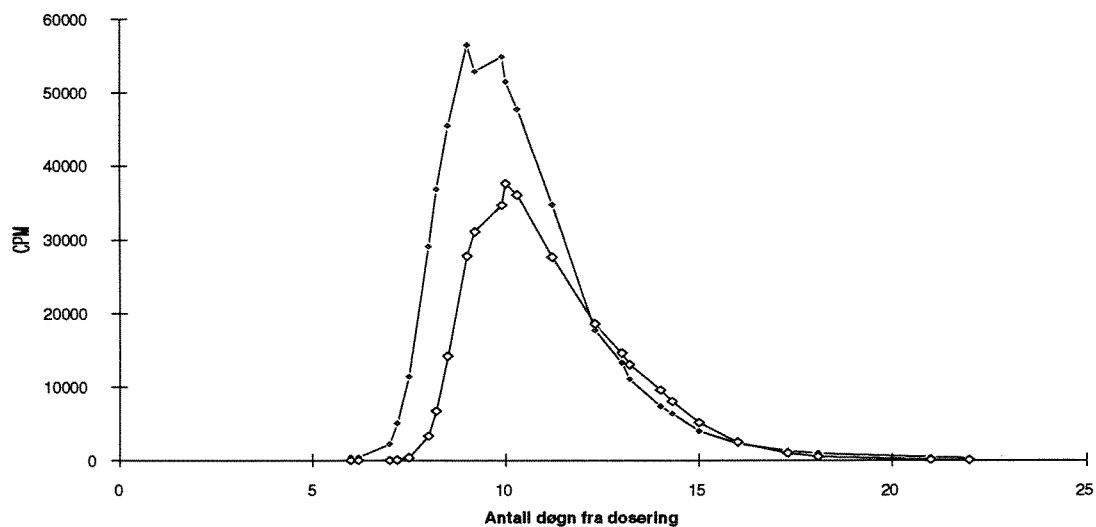
Tap av doseringsvann ved fordamning var påviselig forskjellig ved de to temperaturregimene. Ved 2-4 °C var tapet 2-4 %, mens ved 12-14 °C ble det beregnet til 8-10 %. Forskjell i tap mellom søylene ved samme temperatur er for liten og usystematisk til at tilsetningsstoffene kan tilskrives noen effekt på forholdene for fordamningen av vann fra overflaten.

2.7. Måling av oppholdstid i lysimeter ved bruk av traser.

Testvannets oppholdstid i lysimetrene ble undersøkt ved bruk av tritium-merket BOD-vann. BOD-vann med 1 $\mu\text{Ci/l}$ $^3\text{H}_2\text{O}$ ble tilsatt i referansesøylen ved 2-4 °C. Doseringen ble utført over 12 timer, med en vannføring på 315 ml/døgn. Avrenningsvann ble med mellomrom samlet opp over en time og 5 ml ble overført til et scientillasjonsglass for bestemmelse av radioaktiviteten. Resultatet av målingene viser at vannets oppholdstid i jordsøylen i gjennomsnitt var 17 døgn ved den laveste hydrauliske belastningen, som vist i figur 1.



Figur 1. Bestemmelse av oppholdstid for testvannet i lysimeter ved 315 ml/døgn dosering.



Figur 2. Bestemmelse av oppholdstid for testvannet i lysimetre ved 630 ml/døgn dosering.

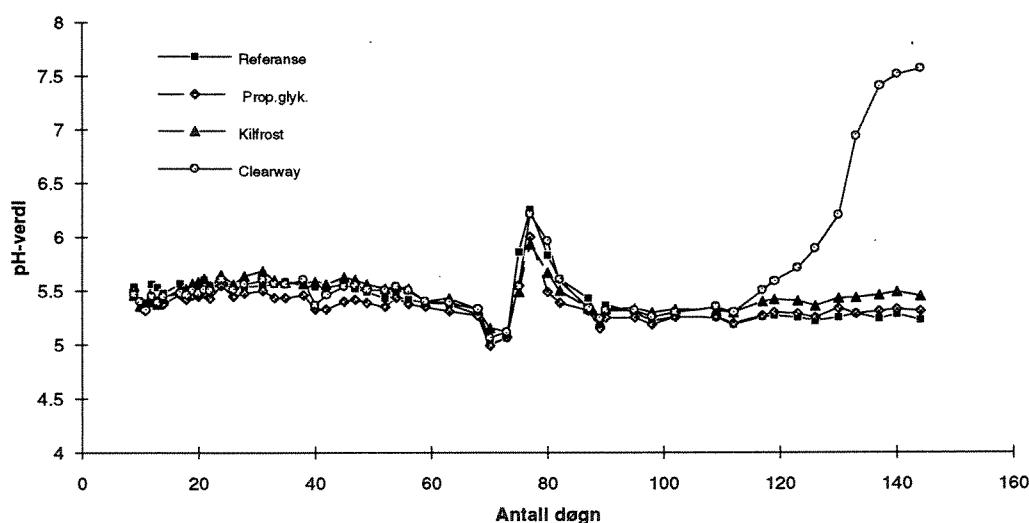
En tilsvarende måling ble også utført i referanse-søylene med vannføring 630 ml/døgn ved begge temperatur-nivåer. Konsentrasjonen av tritium ble redusert til 0,2 $\mu\text{Ci/L}$ i BOD-vannet, da første måling viste at dette ville være tilstrekkelig til formålet. Oppholdstiden for vannet med dosering 630 ml/døgn er vist i figur 2. Oppholdstiden var litt forskjellig i de to lysimetrene, noe som skyldes en liten forskjell i vannføringen. Den gjennomsnittelige oppholdstiden var 9-10 døgn.

3. FORELØPIGE RESULTATER OG DISKUSJON

Doseringen av BOD-vann har ved tidspunktet for rapportering pågått i over 140 døgn. Tilsetning av testkjemikalier har dermed pågått litt over 120 døgn. Eksperimentet har fortsatt uten avbrudd og utviklingen følges ved måling av de valgte parametre. I det følgende skal resultatene så langt presenteres og undergis en foreløpig diskusjon.

3.1. Utviklingen i avrenningsvannets surhetsgrad

Avrenningsvannets surhetsgrad ble fulgt med regelmessige målinger av pH. Resultatene fra disse målingene for lysimetrene inkubert ved 2-4 °C er vist i figur 3.



Figur 3. Utviklingen i pH-verdi i lysimetrene inkubert ved 2-4°C

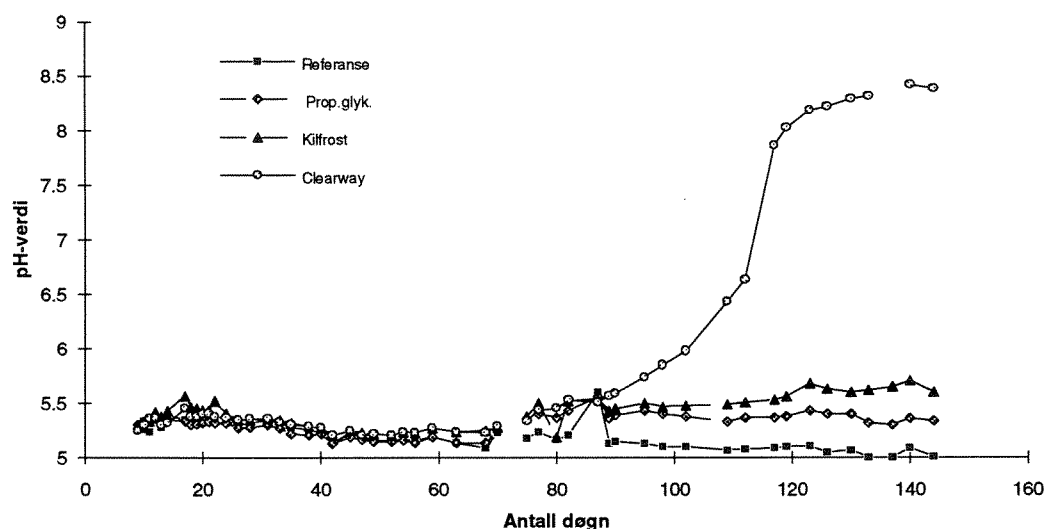
Ved 2-4°C ble det målt en stabil og ensartet utvikling i pH for samtlige avrenningsvann inntil etter 70 døgn. Da ble en midlertidig pH-senkning og dernest økning registrert som kan ha sammenheng med endringen i vannføring. Frem mot 90 døgn sank pH-verdiene igjen til det stabile nivå som ble registrert før denne midlertidige fluktuasjonen oppstod i avrenningsvann fra alle søylene.

Det foreligger ikke noen analyseresultater som entydig kan indikere årsakssammenhengen, da det mangler data for andre kationer enn H⁺. Sannsynligvis skyldes fenomenet imidlertid en forskyvning av sonen for absorpsjon av kationer og utvasking av H⁺ nedover i søylene med økt vannbelastning og antas ikke å ha sammenheng med endringer i mikrobiologisk aktivitet.

Resultatene fra målingene av pH for lysimetre inkubert ved 12-14°C er vist i figur 4. pH i avrenningsvann fra søylene viste for alle en svakt forsurende utvikling under de første 70 døgn av testperioden. Økning av teststoff-mengde til 100 mg/l DOC og vannføring til 630 ml/døgn etter 56 døgn ble avspeilet i en begynnende pH-økning i avrenningsvannets.

Den siste økning i organisk belastning til 200 mg/l DOC i søylen med Clearway etter 80 døgn syntes å nærme seg grensen for jordas nedbrytningskapasitet.. Etter 90 døgn økte pH kraftig i avrenningsvann fra søylen, noe som har sammenheng med rask utvikling mot et anaerobt miljø og

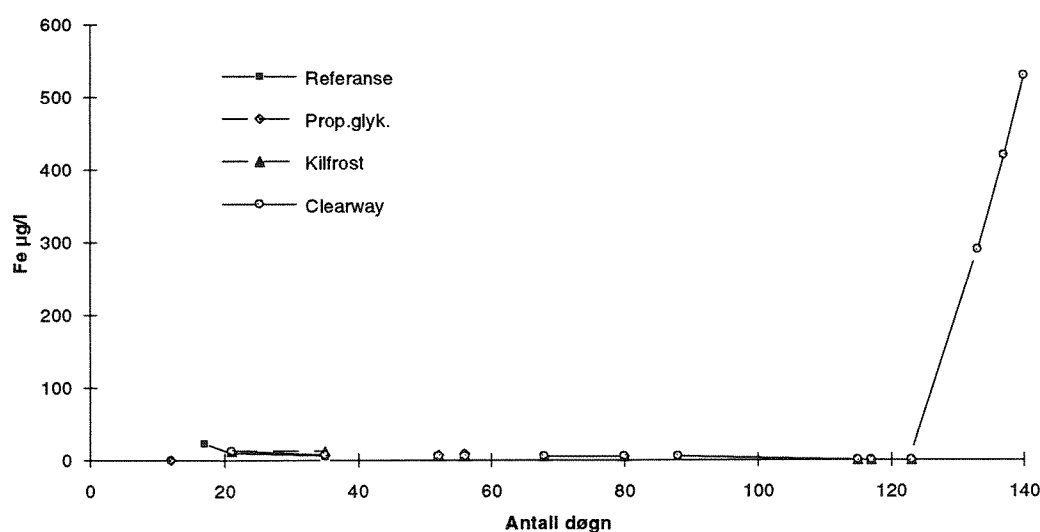
skyldes for høy organisk belastning. Surhetsgraden i avrenningsvannet fra søylene med propylenglykol og Kilfrost utviklet seg gradvis mot en økende forskjell. Avrenningsvannet fra referansesøylen viste en svakt forsurende utvikling over hele testperiode.



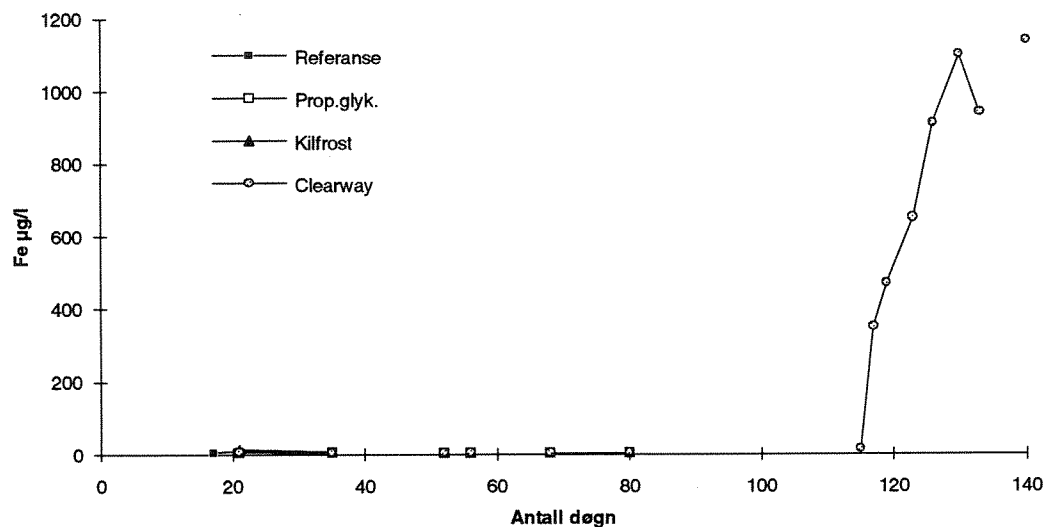
Figur 5. Utviklingen i pH-verdi i lysimetrene inkubert ved 12-14°C

3.2. Innhold av jern og mangan i avrenningsvannet

Avrenningsvannets innhold av jern var innledningsvis noe påvirket av at sandjorden ble blandet mekanisk før oppbyggingen av søylene. Etter en periode på 40-50 døgn verdiene nede på - og tildels lavere enn - deteksjonsgrensen på 5 µg/l. Denne tilstanden var stabil helt til pH-verdiene begynte å øke og avrenningsvannet fikk et rust-brunt utseende (Clearway). Analyseresultatene er vist i figur 6 og 7 for eksperimentene ved henholdsvis 2-4 og 12-14 °C.



Figur 6. Avrenningsvannets innhold av jern fra lysimetre inkubert ved 2-4°C.



Figur 7. Avrenningsvannets innhold av jern i lysimetre inkubert ved 12-14°C.

Innholdet av mangan i avrenningsvannet har utviklet seg stabilt med en trend mot lavere innhold over tid. De analyseverdier som foreligger hittil, er vist i tabell 7.

Døgn fra start	2-4 °C				12-14 °C			
	Mangan Mn µg/L				Mangan Mn µg/L			
	Søyle 1	Søyle 2	Søyle 3	Søyle 4	Søyle 1	Søyle 2	Søyle 3	Søyle 4
	Referanse	Prop.glyk	Kilfrost	Clearway	Referanse	Prop.glyk.	Kilfrost	Clearway
17								
21	110	130	130	130	90	100	120	100
35	140	160	130	140	90	100	90	80
52	110	110	120	110	80	70	60	80
56	100	110	100	100	60	60	60	50
68	100	80	90	100	70	50	60	60
80	110	80	100	120	70	30	30	50
88	90	60	80	80	60	40	40	50
119	70		60		90		50	50

Tabell 7. Mangan i avrenningsvann fra jordlysimetrene.

Noe utvasking av jern ble også registrert i analyseresultatene under første del av testperioden under stabiliseringen av søylene. Konsentrasjonen i avrenningsvannet var svært likt fra alle søylene, men meget lav - på deteksjonsgrensen for anvendt analysemetode. Dette viser at det var aerobe forhold under perioden fram til 56 døgn og videre inntil pH og jern brått øker i søylene med Clearway.

Konsentrasjon av mangan i avrenningsvannet har gradvis blitt redusert under denne perioden, og mest ved høyeste temperatur. Ved laveste temperatur var konsentrasjonen i avrenningsvannet gjennomgående litt høyere enn i vannet ved 12-14 °C. Større biologisk aktivitet kan være årsaken til økt reabsorpsjon ved den høyeste temperaturen.

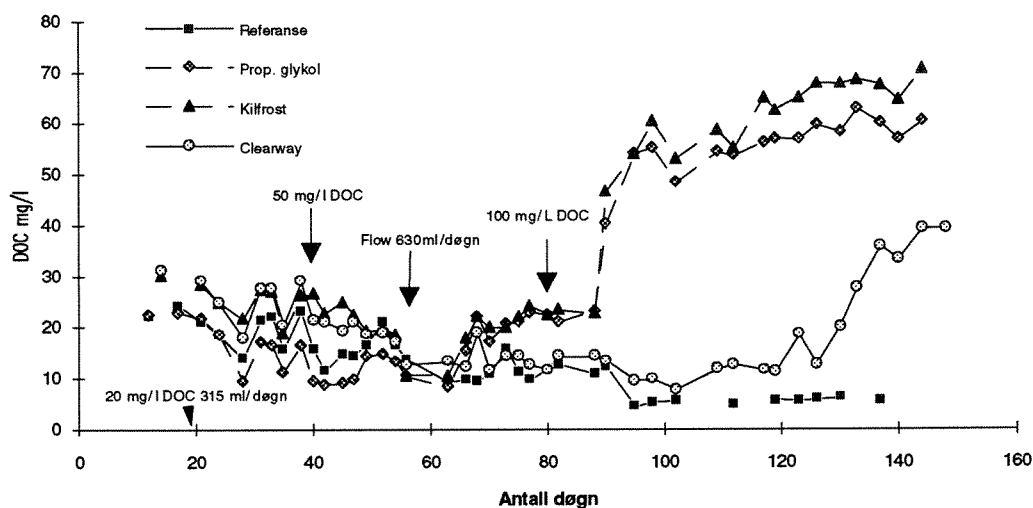
Analyseresultatene for jern og mangan viser samlet sett at det ikke har skjedd markerte endringer i red/oks-forholdene i avrenningsvannet fra søylene inntil 88 døgn. Utvasking spesielt av jern

forventes å øke kraftig også i søylene med propylenglykol hvis det utvikles anaerobe forhold i søylene på grunn av overbelastning, i likhet med hva som har skjedd i søylene med acetat.

3.3. Løst organisk karbon i avrenningsvannet

3.3.1. Nedbrytning ved lav temperatur (2-4 °C)

Innholdet av organisk karbon (DOC) i avløpsvannet kan anvendes som grunnlag for å beskrive biologisk nedbrytningen i de enkelte jordsøylene. Analyseresultatene fra søylene inkubert ved 2-4°C er vist i figur 8.



Figur 8. DOC i utløp fra lysimetre inkubert ved 2-4°C

Bakgrunnsnivået av karbon i avrenningsvann fra referansesøylene og i søylene med tilsetning av kjemikalier holdt seg overraskende stabil under testperioden fram til 63 døgn. En utviklingstrend mot lavere innhold over tid gjorde seg imidlertid gjeldende under perioden med 315 ml/døgn i vannbelastning, og som må tilskrives stabiliseringsprosessen.

Avrenningsvann fra søylen med tilsetning av ren propylenglykol inneholdt gjennomgående mindre DOC enn referansesøylen. For søylene som ble tilsatt Kilfrost og Clearway 1 ble det målt litt høyere innhold av DOC enn i referansesøylen. Denne forskjellen ble registrert under perioden med belastning på 315 ml/døgn, men også etter at DOC i testvannet ble økt til 50 mg/L.

I det første avrenningsvannet som kom gjennom etter økningen av dosering til 630 ml/døgn og 50 mg/L DOC ble det registrert en svak økning i DOC fra søylene som ble tilsatt Kilfrost og ren propylenglykol. Denne konsentrasjon på ca. 23 mg/L DOC holdt seg stabil inntil avrenningsvann som var dosert med 100 mg/L DOC trengte igjennom. Den første analyseserien etter 90 døgn viste da en markert økning i DOC i avrenningsvannet, noe som tyder på at søylenes maksimale kapasitet for fullstendig nedbrytning av propylenglykol aerobt var overskredet ved det lave temperaturregimet.

DOC i avrenningsvann med Clearway 1 holdt seg jevnt over på samme nivå som for referansesøylen, også etter at vannføringen ble økt ved en belastning på 100 mg/L. Effekt av økningen til 200 mg/L DOC for Clearway 1 synes foreløpig å vise at maksimal kapasitet for aerob nedbrytning ved lav temperatur også synes å være overskredet også for dette stoffet.

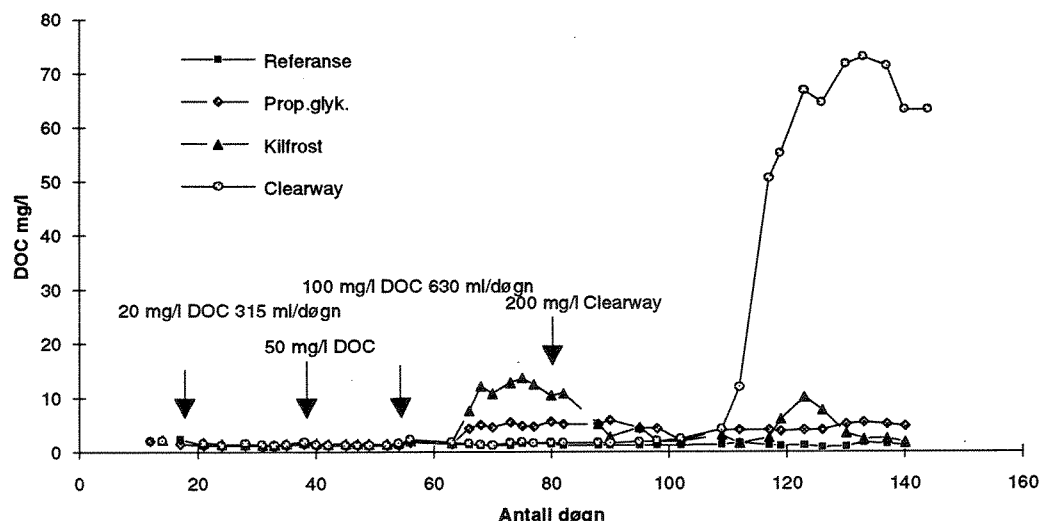
Biologisk nedbrytning av både Kilfrost og Clearway 1 synes å være tilnærmet fullstendig (100 %) ved 2-4°C når oppholdstiden i jordsøylen er så lang som 17 døgn og ved en nivå på opptil 50 mg/L DOC i vannet.

Etter at vannføringen ble økt til 630 ml/døgn og oppholdstiden derved redusert til ca. 10 døgn ble det i perioden fra 63 til 88 døgn målt en klar økning i avrenningsvannets DOC-innhold fra søylene med Kilfrost og ren propylenglykol. Utfra de 5 siste analyseresultatene før effekt av siste doseringsøkning gjorde seg gjeldende, ble det oppnådd en DOC-reduksjon for begge teststoffer på ca. 78 % (korrigert for DOC i referansen).

Testperioden som er benyttet, er for kort til å gi svar på om jordmassen kan beholde sin nedbrytningskapasitet over lengre tid. Bare langtidsforsøk kan gi et utdypende svar på dette. Avgjørende vil bl.a. være om belastningen over tid vil føre til vedvarende anaerobe forhold i jorda.

3.3.2. Nedbrytning ved høy temperatur (12-14 °C)

Analysesresultatene fra søylene inkubert ved 12-14 °C er vist i figur 9.



Figur 9. DOC i utløp fra lysimetre inkubert ved 12-14 °C.

Samme dosering av testvann (315 ml/døgn) og belastning av DOC (20 mg/L) som ved lav temperatur ble benyttet fram til 38 døgn. Fra 38 til 56 døgn ble det dosert 50 mg/L DOC. Under perioden med tilsetning av 20 mg/L og 50 mg/L DOC ble det målt meget lave konsentrasjoner - gjennomgående mindre enn 2 mg/L DOC - i avrenningsvannet fra søylene.

Etter 56 døgn ble belastningen vesentlig øket ved at DOC i avrenningsvannet ble økt til 100 mg/L og vannføringen til 630 ml/døgn. Denne økte belastningen førte til en markert økning i DOC i avrenningsvann med Kilfrost, fra ca. 2 mg/L (referansebakgrunn) til 12-14 mg/L DOC. I den etterfølgende perioden fram til 90 døgn ble det imidlertid målt en nedgang i DOC til tilnærmet samme nivå som for referansen. Dette må forklares med at den etablerte biomasse ikke straks var i stand å omsette økningen i belastning, men at denne medførte en tilvekst av aktiv biomasse som så ble istand til å omsette den økte karbontilgangen aerobt (adaptasjon).

En medvirkende årsak til større fluktasjoner i DOC fra lysimeter med Kilfrost kan være at den økte doseringen også medførte økt belastning av inhibitorer. En midlertidig giftvirkning overfor

mikroorganismene har trolig forstyrret adaptasjonen. Det bør undersøkes om inhibitorene kan anrikes i jordsmonnet og gi en langtidseffekt

Som resultatene etter økning av doseringen til 100 mg/L DOC propyleglykol og Kilfrost viser kan man sannsynligvis forvente en ustabil utvikling på dette konsentrasjonsnivået ved 12-14°C og forutse at anaerobe forhold vil kunne oppstå ved lengre tids belastning.

Ved økning til 200 mg/L for Clearway ved 80 døgn økte DOC i avrenningsvannet kraftig etter 110 døgn, som skyldes et skift til anaerob omsetning nederst i jordsøylen. Dette fremgår også av jernverdiene og pH, som før omtalt. Kapasiteten for aerob nedbrytning av acetat er følgelig overskredet ved dette belastningsnivået innen temperaturområdet 12-14°C.

4. FORELØPIGE KONKLUSJONER OG VURDERINGER

1. Avisingsvæsken Kilfrost nedbrytes tilnærmet fullstendig i sandjord ved en konsentrasjon i avrenningsvannet på 20-50 mg/L DOC både ved 2-4°C og 12-14°C. Det kreves også at oppholdstiden er tilstrekkelig lang i de øvre jordskiktene, med andre ord at den hydrauliske belastningen er moderat, og at næringssalter ikke virker begrensende.
2. De hittil foreliggende analyseresultatene fra høyere konsentrasjoner av Kilfrost og lav temperatur indikerer at begge forhold medfører lavere nedbrytningsgrad. Konsekvensen kan være nedtrengning av propylenglykol til dyp i jordprofilen hvor mikrobiell biomasse ikke kan oppbygges og vedlikeholdes. Først når tilstrekkelig antall analyser fra denne perioden foreligger vil en konklusjon kunne trekkes om hvilken maksimal belastning jordsmonnet kan tolerere.
3. Inhibitorer som er tilsatt Kilfrost, har trolig en kortsiktig og moderat negativ innvirkning på nedbrytningen av propylenglykol. Effekten kan være av betydning når belastningen på jordsøylen nærmer seg grensen for aerob nedbrytningskapasitet og hvis stoffene anrikes i jorda.
4. Clearway 1 synes å omsettes fullstendig ved en konsentrasjon på 100 mg/L DOC under forhold med en moderat vannbelastning og høy temperatur. Ved lav temperatur skjer en gradvis reduksjon i nedbrytningen over tid ved denne konsentrasjonen, mens 50 mg/L omsettes fullstendig. Det er indikasjoner på at høyere belastninger ikke kan tolereres over lengre tidsperioder. Forsøket bør fortsette inntil dette er bedre belyst.
5. Denne undersøkelsen viser så langt for begge stoffene at avrenningsvannets oppholdstid bør være minst 15 døgn (tilsvarende en midlere nedbør på maksimum 10 mm/døgn) innen dybdeintervallet 0-1 m. Konsentrasjonene i vann bør ikke overstige 50 mg/L DOC for at tilnærmet fullstendig nedbrytning av avisingskjemikalier skal kunne oppnås i en typisk jordprofil fra Gardermoen.
6. Effekten av gjentatte belastninger over lang tid, episodisk meget høye belastninger under snøsmelting og mulig mangel på næringssalter er foreløpig ikke undersøkt hittil.

5. FORSØKSOPPLEGG VED VIDEREFØRINGEN

Forsøksplanen for videreføring av forsøkene vil være undergitt kontinuerlig revurdering etter som resultatene avtegner seg. Med grunnlag i behovet for mer informasjon slik det ser ut idag er det lagt opp følgene plan for den nye kontraktsperioden, desember 1991 til mai 1992.

Temperaturområdet 2-4 °C

Fortsette nåværende belastninger til det er oppnådd "steady state".

Redusere belastningen for å studere hvor raskt nedbrytningen tar seg opp igjen til et stabilt nivå når en ny økning inntreer ved lav temperatur.

Øke belastningen til 200 mg/L DOC ved høy vannmengde for å etterligne snøsmeltingssituasjonen.

Øke belastningen for å oppnå anaerobe forhold ved lav temperatur, spesielt med Clearway 1, og følge regenereringsforløpet til aerobe forhold igjen er etablert.

Måle red/oks-forholdene og kjemiske parametre i jordprofilene ved avslutningen for å påvise eventuelle sonering.

Temperaturområdet 12-14 °C

Fortsette nåværende belastning til det er oppnådd "steady state". Eventuelt øke til 300 mg/L DOC, spesielt for propylenglykol og Kilfrost.

Redusere belastningen for å studere hvor raskt nedbrytningen tar seg opp igjen til et stabilt nivå når en ny økning inntreer ved høy temperatur.

Øke belastningen for å oppnå anaerobe forhold ved høy temperatur, spesielt med Clearway 1, og følge regenereringsforløpet til aerobe forhold igjen er etablert.

Måle red/oks-forholdene og kjemiske parametre i jordprofilene ved avslutningen for å påvise eventuell sonering.

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo
ISBN 82-577-2031-3