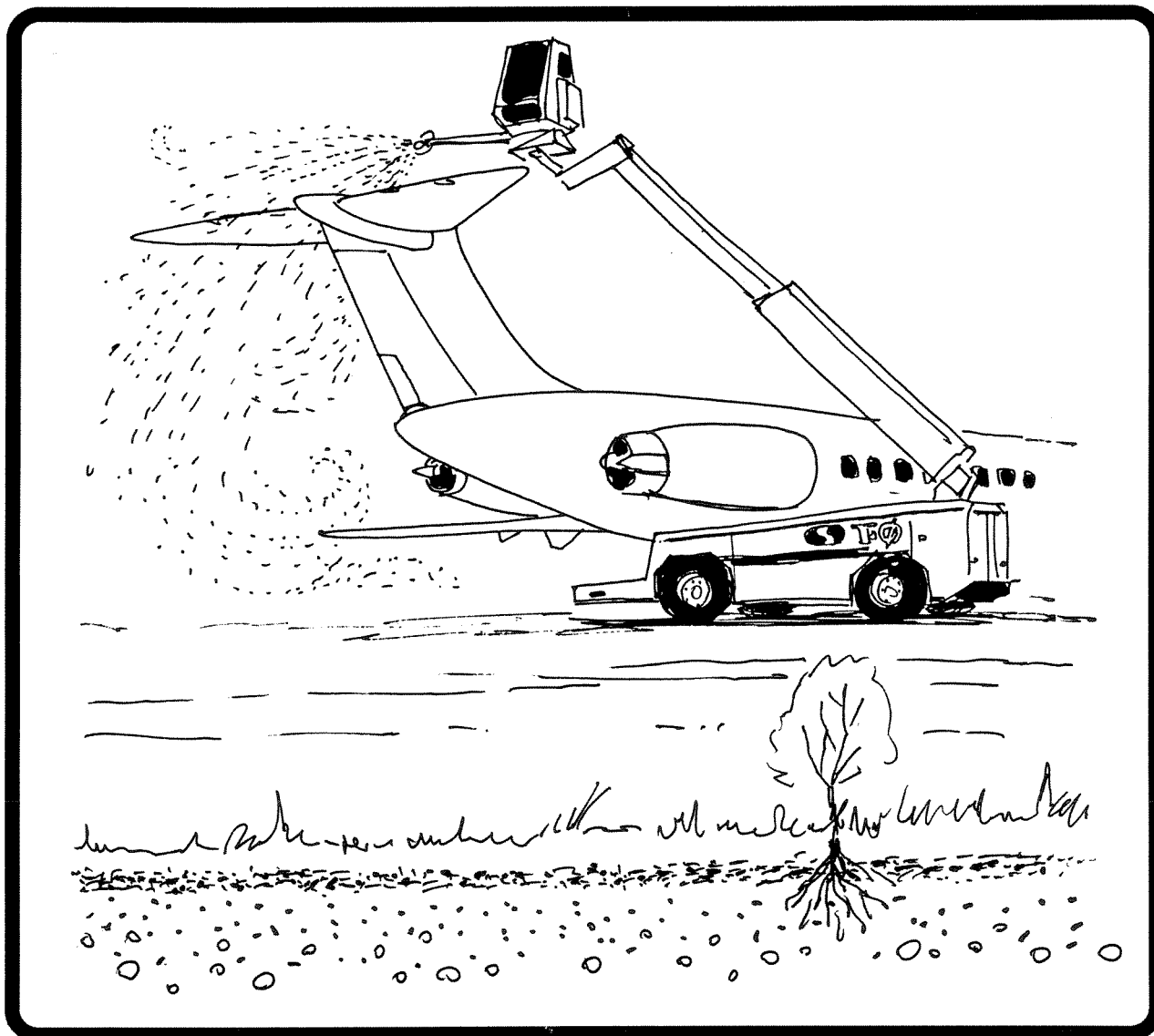



HOVEDFLYPLASS GARDERMOEN

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

O-91114



# NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
O-91114	3
Løpenr.:	Begr. distrib.:
2747	

<b>Hovedkontor</b>	<b>Sørlandsavdelingen</b>	<b>Østlandsavdelingen</b>	<b>Vestlandsavdelingen</b>	<b>Akvaplan-NIVA A/S</b>
Postboks 69, Korsvoll	Televeien 1	Rute 866	Brevikøen 5	Søndre Tollbugate 3
0808 Oslo 8	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5035 Bergen - Sandviken	9000 Tromsø
Telefon (47 2) 23 52 80	Telefon (47 41) 43 033	Telefon (47 65) 76 752	Telefon (47 5) 95 17 00	Telefon (47 83) 85 280
Telefax (47 2) 95 21 89	Telefax (47 41) 44 513	Telefax (47 65) 78 402	Telefax (47 5) 25 78 90	Telefax (47 83) 80 509

<b>Rapportens tittel:</b> <b>Nedbrytning av avisingsvæskene Kilfrost og Clearway 1 i lysimeterforsøk med jord som resipient</b>	<b>Dato:</b> 22.06	<b>Trykket:</b> NIVA 1992
	<b>Faggruppe:</b> Miljøtoksikologi	
<b>Forfatter(e):</b> Morten Laake Harry Efraimssen	<b>Geografisk område:</b> Akershus	
	<b>Antall sider:</b> 30	<b>Opplag:</b>

<b>Oppdragsgiver:</b> Luftfartsverket, Hovedflyplassprosjektet	<b>Oppdragsg. ref. (evt. NTFN-nr.):</b> Kontrakt nr. 43208.284.3
---	---

## Ekstrakt:

Nedbrytningen av avisingsvæskene Kilfrost DF (propylenglykol) og Clearway 1 (K-acetat) er testet ved dosering til jordlysimetre oppstilt i laboratoriet. Forsøkene ble utført ved 2-4 og 12-14°C og utviklingen i vannkvaliteten på avrenningsvannet fulgt gjennom 284 døgn. Resultatene viser at begge stoffer nedbrytes effektivt ved tilgang på oksygen ved en belastning på 20-50 mg/l som DOC i tilført vann, både ved høy og lav temperatur, ved en oppholdstid på minst 20 døgn i 0-1 m skiktet. Ved høyere belastning kan det utvikles anoksiske forhold. Nedbrytningen av acetat stoppet da opp, mens propylenglykol ble ufullstendig nedbrutt og antagelig omdannet til mellomprodukter. Ved gjennomføring av tiltak for lufting og gjødsling av det øverste 15-20 cm jordskiktet antas kapasiteten å kunne økes endel.

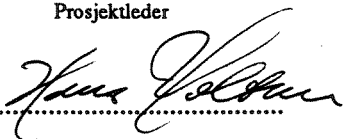
4 emneord, norske

1. Avisingsvæsker
2. Propylenglykol
3. Acetat
4. Flyplasser

4 emneord, engelske

1. De-icing chemicals
2. Propylene glycol
3. Acetate
4. Air-fields

Prosjektleder



Hans Holtan

For administrasjonen



Rainer G. Lichtenthaler

ISBN 82-577-2125-5

Norsk Institutt for Vannforskning, NIVA



O-91114

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

Sluttrapport

Oslo 22.06.92

Harry Efraimsen  
Morten Laake

# Innhold

Forord .....	2
INNLEDNING .....	3
Bakgrunn for undersøkelsen .....	3
Avisingskjemikalier .....	3
Miljømessige egenskaper .....	4
TESTBETINGELSER.....	6
Lysimeter.....	6
Uttak og preparering av jord til forsøket.....	6
Sikting av sandlagene for bestemmelse av kornstørrelse.....	6
BOD-vann.....	7
Inkubering og dosering av testvæske.....	8
Vannbalanse over lysimetrene.....	9
Måling av oppholdstid i lysimetre ved bruk av tracer.....	10
RESULTATER OG DISKUSJON.....	12
Utviklingen i avrenningsvannets surhetsgrad.....	12
Utviklingen i elektrolytisk ledningsevne.....	13
Utvasking av kalium.....	15
Innhold av jern og mangan i avrenningsvannet.....	15
Løst organisk karbon i avrenningsvannet.....	18
Nedbrytning ved lav temperatur (2-4 °C).....	18
Nedbrytning ved høy temperatur (12-14 °C).....	19
Utvasking av uorganisk karbon.....	20
Utvasking av næringssalter (P og N).....	21
Redoks-potensial i jordsøylen ved avslutning.....	23
Organisk tørrstoff i lysimetrene ved avslutningen.....	24
Mikrobiell biomasse i jordlaget.....	25
DISKUSJON.....	26
KONKLUSJON .....	28
Litteraturhenvisninger.....	29

## 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.

Basert på fremdriftsrapport datert 30.10.91 ble kontrakten utvidet og forlenget frem til utløpet av mai 1992 for blant annet å teste virkningen av periodisk høy belastning og høy vanntilførsel under forhold med snøsmelting og for å følge regenereringsforløpet.

Prosjektet omfattet fra starten nedbrytbarhetsforsøk med avisingsmidler som skal brukes på fly (Kilfrost) og bane (Clearway 1) i jordlysimeter og i en aktivslam-modell. Det siste punktet er senere videreført som eget oppdrag og er omhandlet i en egen rapport om "Biologisk rensing av avisingsvæske" (O-92036).

Forskningsleder Morten Laake har vært faglig ansvarlig for planlegging og rapportering av prosjektet. Forsøkene er utført og resultatene bearbeidet av lab.leder Harry Efraimsen med vesentlig bistand av forskningsass. Liv Bente Skancke. Under planleggingen har forskningsleder S. Torsten Källqvist deltatt. Prosjektleder og NIVAs kontaktperson overfor Luftfartsverket var seniorforsker Hans Holtan.

NIVA ser frem til en evt. videreføring av et i norsk sammenheng enestående prosjekt, som vil kunne utvide kunnskapene om mikrobiell nedbrytning av kjemikalier i jord og grunnvann og om metoder for å angripe slike problemer vesentlig.

**Morten Laake**

# 1. INNLEDNING

## 1.1. Bakgrunn for undersøkelsen

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 DF) som er tilsatt korrosjonsinhibitorer og andre tilsetningsstoffer i små mengder. På banene er det i Norge tatt i bruk et kaliumacetat-produkt som går under navnet Clearway 1. Begge stoffene er generelt lett nedbrytbare i standardiserte nedbrytbarhets-tester.

For å hindre vannforurensning - grunnvann såvel som overflatevann - er det nødvendig å ha kjennskap til resipientenes selvrensningsevne, 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.

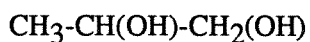
I den anledning har Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) på oppdrag fra LV utført forsøk i laboratorieskala for å fremskaffe data for nedbrytning av Kilfrost og Clearway 1 i jord og løsmasser over grunnvannsnivå (umettet sone).

Nedbrytning i jord ble utført som lysimeterforsøk med jordprofiler i laboratoriet. Det er lagt vekt på å undersøke nedbrytningsgraden ved aktuelle stoffbelastninger og ved temperaturer som tilsvarende situasjonen vinter (2-4°C) og sommer (12-14°C).

## 1.2. Avisingskjemikalier

Det er sparsomt med litteratur som gir direkte informasjon om avisingskjemikaliers fysiske og kjemiske egenskaper, nedbrytning og effekter, og såvidt vites har det ikke vært utført en tilsvarende undersøkelse over nedbrytning i jord og umettet grunn tidligere.

En oversikt over kjemiske og fysiske data for kjemikalier som er aktuelle for videre studier under "Faneprojekt Gardermoen" (NHK-prosjektet) er nylig blitt sammenstilt av Breedveld og Laake (1992a). Blant de glykol-baserte produkter som er i kommersiell bruk som avisingsmidler, er propylenglykol (1,2-propan-diol) i vanligst bruk til avising av fly. Stoffet inngår også som monomer i produksjon av polymere (polyester, polypropylen-glykol) og brukes til flere andre tekniske formål.



**1,2-propan-diol** (mono-propylen-glycol)

Propylenglykol (syn. mono-propylen-glykol) er en fargeløs væske ved romtemperatur, oppløses lett i vann og gir da en svakt basisk reaksjon, og har et meget lavt damptrykk. Det fordampes derfor ikke lett verken fra vann, jord eller andre overflater. Tendensen til akkumulering i organismer og adsorpsjon til organisk materiale er liten, noe som indikeres av en lav  $n$ -oktoanol/vann fordelingskoeffisient;  $\log P_{ow} = -1.41$ .

Propylenglykol er aktiv ingrediens i "Kilfrost DF Aircraft De-icing Fluid", Kilfrost Ltd., U.K., som angis å bestå av en 80% oppløsning av propylenglykol i vann med tilskudd av 1-2% tilsetningsstoffer, hvorav mesteparten trolig utgjøres av fosfat som korrosjonsinhibitor. Det inngår trolig også detergenter og konserveringsmidler. Løsningen sprøytes på fly som en 50% løsning av propylenglykol i varmt vann (ca. 90°C).

Kaliumacetat er aktiv ingrediens i et avisingsmiddel for rullebane, Clearway 1, BP Chemicals. Det er en klar fargeløs væske, vanligvis brukt som 10% løsning i vann. Det er en effektiv pH-buffer som i vannløsning innstiller pH til 8.4-8.8. Andre tilsetninger er for oss ukjente. I senere år har produktet erstattet urea-baserte produkter på norske flyplasser.

### 1.3. Miljømessige egenskaper

Formuleringen viser en moderat til høy, men variabel, toksisitet overfor alger og krepsdyr i tester utført ved NIVA. Overfor pattedyr er stoffet moderat til lite toksisk (Verschuere, 1983). Acetat er lite giftig, men kan i høye konsentrasjoner virke hemmende på mikrobiell aktivitet. Begge kjemikalier krever mye oksygen for fullstendig nedbrytning til karbondioksyd og vann, og miljøeffekter vil primært oppstå som belastning av oksygenforbrukende materiale. Teoretisk oksygenforbruk kan beregnes til henholdsvis:

CH <sub>3</sub> COOH:	1.60 mg KOF/mg tørrvekt	160 g KOF/l (10% løsning)
CH <sub>3</sub> ·CHOH·CH <sub>2</sub> OH	1.77 mg KOF/mg tørrvekt	885 g KOF/l (50% løsning)

Acetat er egentlig et utmerket vekstsubstrat for bakterier, både aerobt og anaerobt, og kan under strikt anaerobe betingelser også spaltes til karbondioksyd og metan.

Faktorer som påvirker nedbrytningen av kjemikalier i umettet grunn er nylig drøftet i detalj av Breedveld og Laake (1992b). I korthet er faktorer som jordtype, temperatur, oksygentilgang, fuktighet, jordas pH og tilgangen på næringssalter (N og P) avgjørende for omfanget av mikrobiell nedbrytning i umettet sone. Det er innlysende at en rekke av disse faktorene også betinget av hverandre.

For at anerob nedbrytning skal kunne finne sted dersom oksygenet forbrukes, vil tilgjengeligheten av alternative elektronakseptorer for anaerob respirasjon være helt avgjørende. Aktuelle alternativer er nitrat, nitritt, sulfitt, thiosulfat og sulfat, mens metanutvikling ved respirasjon av karbondioksyd primært er betinget av at et sterkt reduktivt miljø alt er utviklet.

I standardiserte tester nedbrytes både mono-propylen-glykol og kalium-acetat effektivt alt innen 3 døgn og fullstendig innen en 28 døgns testperiode (Verschuere, 1983). Acetat kan etter coenzym-aktivering inkorporeres direkte i energimetabolismen hos mikroorganismer, mens propylenglykol må antas å nedbrytes trinnvis over mellomproduktene melkesyre og pyrodruesyre, som så etter aktivering inkorporeres i metabolismen. I pattedyr metaboliseres propylenglykol etter samme spor, men utskilles også uendret i urinen (Yu og Sawchuk, 1987).

I sammenheng med en drøfting av rensetekniske tiltak ved Stansted, U.K., er det referert til rensetekniske forsøk med propylenglykol utført i England (Gay et. al, 1987). Pilotforsøk utført ved 30-35°C har vist at monopropylen-glykol er biologisk nedbrytbar anaerobt i en metan-prosess. Endeproduktet er 70% metan i gassfasen, og som mellomprodukter dannes

propionsyre og acetat i væskefasen. Prosessen må nøytraliseres ved tilsetning av base for ikke å stoppe opp på grunn av syredannelsen.

Aerobt kan det skje en fullstendig nedbrytning av propylenglykol i biologiske renseprosesser for kloakk. Som nylig påvist av Mørkved, Laake og Aasgaard (1992) er aktivslam-prosessen effektiv ned til 2.0°C. Også aerobt er det behov for nøytralisasjon med tilsetning av baser i prosessen. Det har lett for å dannes vekst av filamentøse bakterier som kan forårsaker driftsproblemer, foruten at det lett dannes tykke skumtepper. Ved sambehandling med acetat (75% Kilfrost / 25% Clearway 1) og med tilskudd av nitrogen oppsto ikke slike driftsproblemer.

Undersøkelser 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 (Jank, Guo og Cairns, 1974).

Det er imidlertid ikke mulig å slutte direkte fra nedbrytbarhetstester i små, homogene volumer eller fra pilotforsøk med biologiske reaktorer til forholdene i en sandjordsprofil fra Gardermoen, utover å konstatere at både mono-propylenglykol og K-acetat er biologisk nedbrytbare produkter. Omsetning kan skje både aerobt og anaerobt forutsatt at betingelsene ligger til rette for dette, og dette må testes i modellforsøk som ligger så tett som mulig opp til forholdene innen det fremtidige flyplassområdet på Gardermoen..



## 2. TESTBETINGELSER

### 2.1. Lysimeter

Lysimetrene som ble benyttet ved forsøkene, var 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 inhomogent, sandholdig torvlag på ca. 5 cm med et organisk stoffinnhold på  $5.4 \pm 2.4\%$  (varierte fra ca. 3 til 9 %). Et underliggende rustbrun sandlag (jernutfellings-skikt) på ca. 10 cm med forholdsvis tett rotnettverk fra grasvegetasjonen inneholdt 2-3% organisk stoff.

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 og inneholdt ca. 1% organisk stoff. Det nederste sandlaget var lyst grått og mer grovkornet enn det overforliggende, inneholdt ca. 0.6% organisk stoff og 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. Dermed 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.

Bare det øverste sandlag på 15 cm (inkludert torvlag) inneholdt målbare mengder av organisk materiale. Det utgjorde ca. 4,2 % av total tørrstoff. Siktingen 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".

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.

## 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. Konsentrasjon av de elementer som ble tilsatt og hvilke salter som ble benyttet, er vist i tabell 2.

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. For å være trygg på å unngå begrensning ble mengden N og P ti-doblet etter 234 døgn, idet karbonmengdene da oversteg 200 mg/l i samtlige søyler.

Element	mg/L	mg/L #	Salt
Mg	0.5	0.5	MgSO <sub>4</sub>
Ca	4	4	CaCl <sub>2</sub>
K	0.3	0.3	KCl
Na	1.0	1.0	NaHCO <sub>3</sub>
P	0.05	0.5	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
N	0.5	5	NH <sub>4</sub> Cl

Tabell 2. BOD-vann brukt som referansevann og fortynningsvann ved lysimeterforsøkene.  
# økte verdier av N og P etter 234 døgn.

## 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 analysert innhold 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, som er den konsentrasjon produsenten angir.

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 vandoseringen er vist i tabell 4.

Døgn	Propylenglykol		Kilfrost		Clearway 1		ml/døgn
	2-4°C	12-14°C	2-4 °C	12-14°C	2-4 °C	12-14 °C	
0	0	0	0	0	0	0	315
18	20	20	20	20	20	20	
38	20	50	20	50	20	50	
41	50	50	50	50	50	50	
56	50	100	50	100	50	50	630
80	100	100	100	100	100	200	
141	100	100	100	100	100	0	
154	100	200	100	200	100	0	
198	100	300	100	300	100	0	
201	0	300	0	300	0	0	
234	200	300	200	300	0	300	
245	200	400	200	400	200	300	
270	0	400	0	400	0	300	0
282		0		0		0	0

**Tabell 4.** Dosering av teststoff (mg /l DOC) og vannmengde i løpet av forsøket.  
# tilsatt Kilfrost i siste fase av forsøket. 0 avbrutt dosering av teststoff

## 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 forunstning ved de to temperaturområdene. Den gjennomsnittlige vannmengden inn og ut av lysimetrene pr. døgn gjennom de første 3 månedene av forsøket er vist i tabell 5 for 2-4 °C, og i tabell 6 for 12-14 °C. Resultatene antas representative for hele forøksperioden.

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.

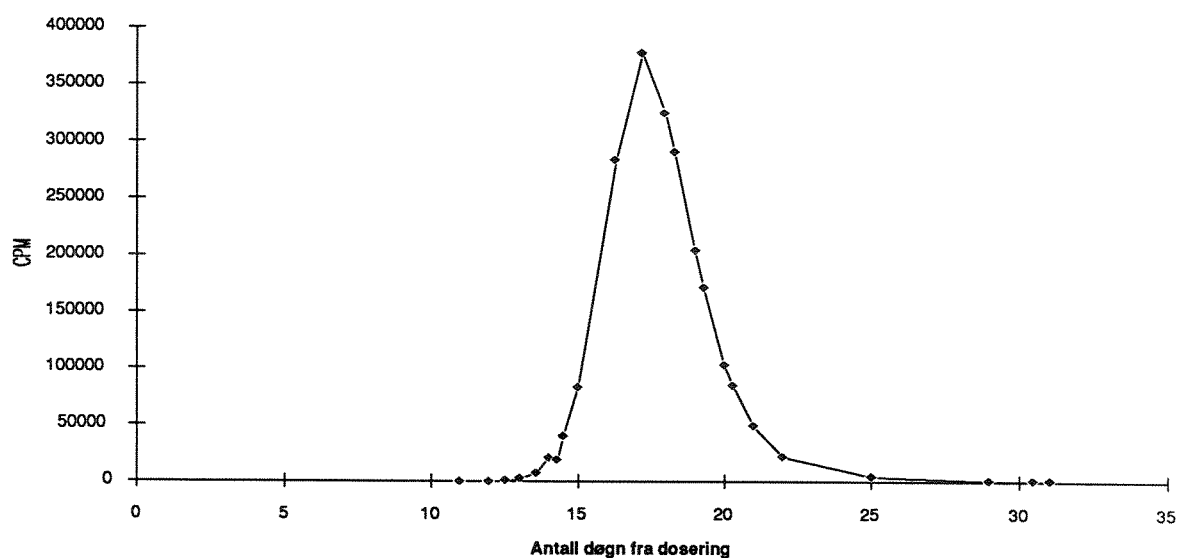
12-14 °C		Referanse		Prop. glykol		Kilfrost		Clearway 1	
Dos. periode	Døgn	Søyle 1 (ml)		Søyle 2 (ml)		Søyle 3 (ml)		Søyle 4 (ml)	
		Inn	Ut	Inn	Ut	Inn	Ut	Inn	Ut
12.-31.07.91	0-19	331	304	336	305	324	285	331	290
01.-22.08	41	317	293	331	297	317	281	310	285
22.08.- 6.09	56	302	261	324	290	317	275	310	280
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.

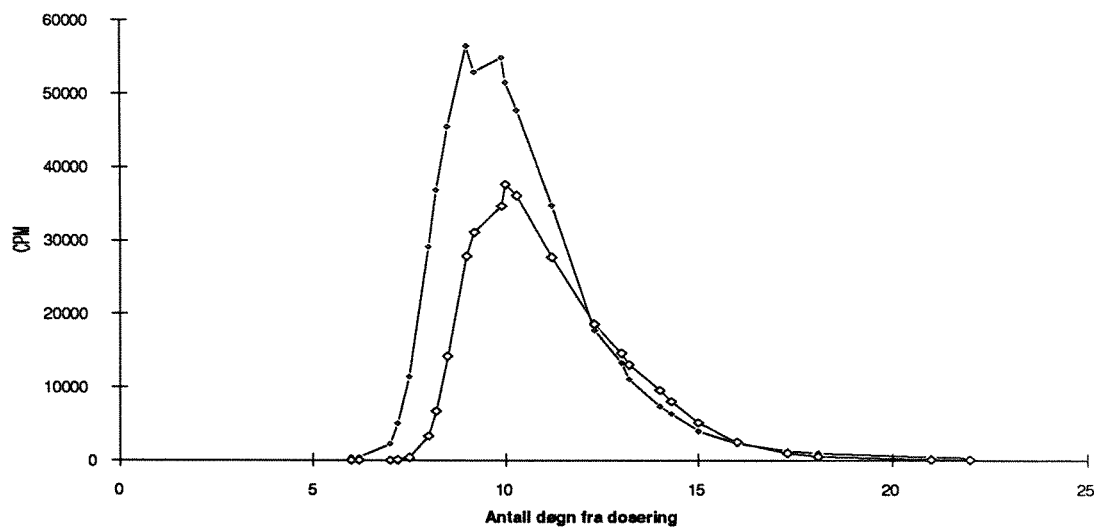
Tap av doseringsvann ved fordamning var påviselig forskjellig ved de to temperaturregimene. Ved 2-4 °C var tapet 2-4 %, mens ved 12-14 °C ble det beregnet til 8-10 %. Forskjell i tap mellom søylene ved samme temperatur er for liten og usystematisk til at tilsetningsstoffene kan tilskrives noen effekt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

## 2.7. Måling av oppholdstid i lysimetre ved bruk av tracer.

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 referansesøylene ved 2-4 °C. Doseringen ble utført over 12 timer, med en vanntilførsel 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 jordsøylene 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.

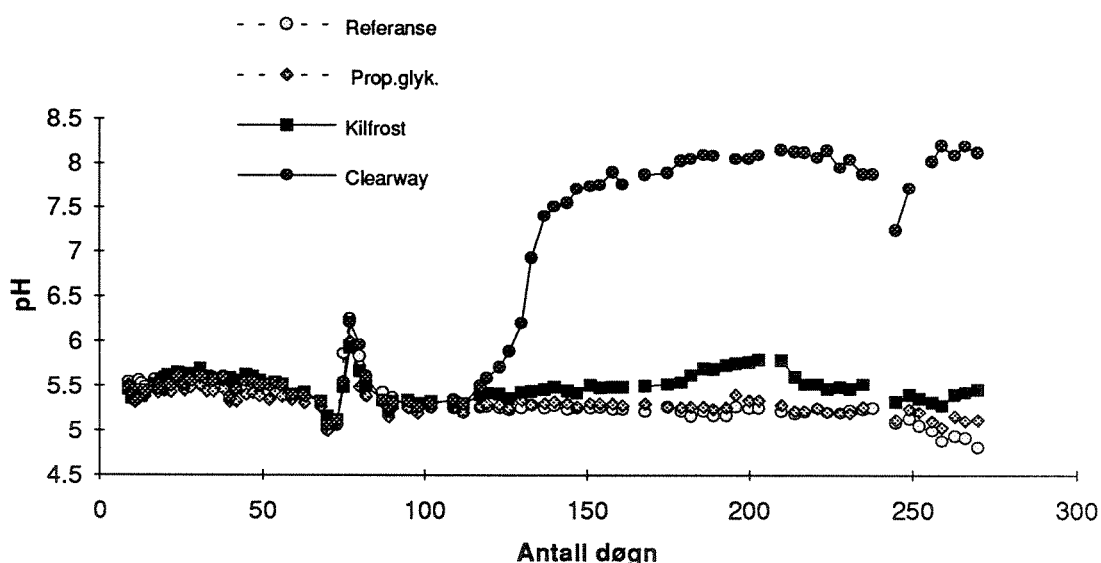
En tilsvarende måling ble også utført i referanse-søylene med vannføring 630 ml/døgn ved begge temperatur-nivåer. Konsentrasjonen av tritium ble redusert til 0,2  $\mu\text{Ci/L}$  i BOD-vannet, da første måling viste at dette ville være tilstrekkelig til formålet. Oppholdstiden for vannet med dosering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

### 3. RESULTATER OG DISKUSJON

Doseringen av BOD-vann har pågått i 282 døgn. Tilsetning av testkjemikalier har dermed pågått litt over 260 døgn. Eksperimentet har fortsatt uten avbrudd og utviklingen blitt fulgt ved måling av de valgte parametre. I det følgende skal resultatene så langt presenteres og diskuteres.

#### 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

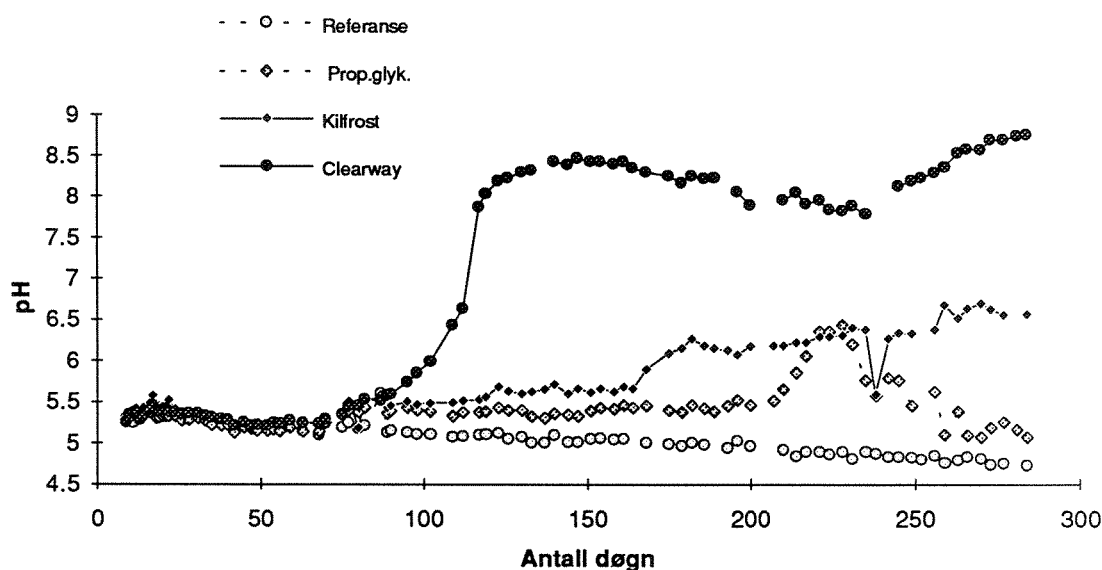
Ved 2-4°C ble det målt en stabil og ensartet utvikling i pH for samtlige avrenningsvann inntil etter 70 døgn. Da ble en midlertidig pH-senkning og dernest økning registrert som kan ha sammenheng med endringen i vannføring. Frem mot 90 døgn sank pH-verdiene igjen til det stabile nivå som ble registrert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

Det foreligger ikke noen analyseresultater som entydig kan indikere hva årsaken var, da det mangler data for de fleste 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 direkte å ha sammenheng med endringer i mikrobiologisk aktivitet.

Derimot er det en langtids-differensiering av pH i søylene belastet med propylenglykol og Kilfrost, i retning av nøytral pH for Kilfrost, mens propylenglykol alene gir en svak alkalisering. Grunnen må finnes i tilsetningsstoffene. Med økende belastning skjer det brått en kraftig alkalisering i søylen med Clearway. pH-stigning i Clearway-søylene kan enten skyldes et

skifte til anaerob spaltning av acetat til metan og karbondioksyd eller at kalium-acetat trenger igjennom. I vandig løsning av Clearway bufres pH til 8-9 ved de konsentrasjoner som tilsvarer doseringskonsentrasjonene under forsøket.

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 forsurrende 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 avrenningsvannet.



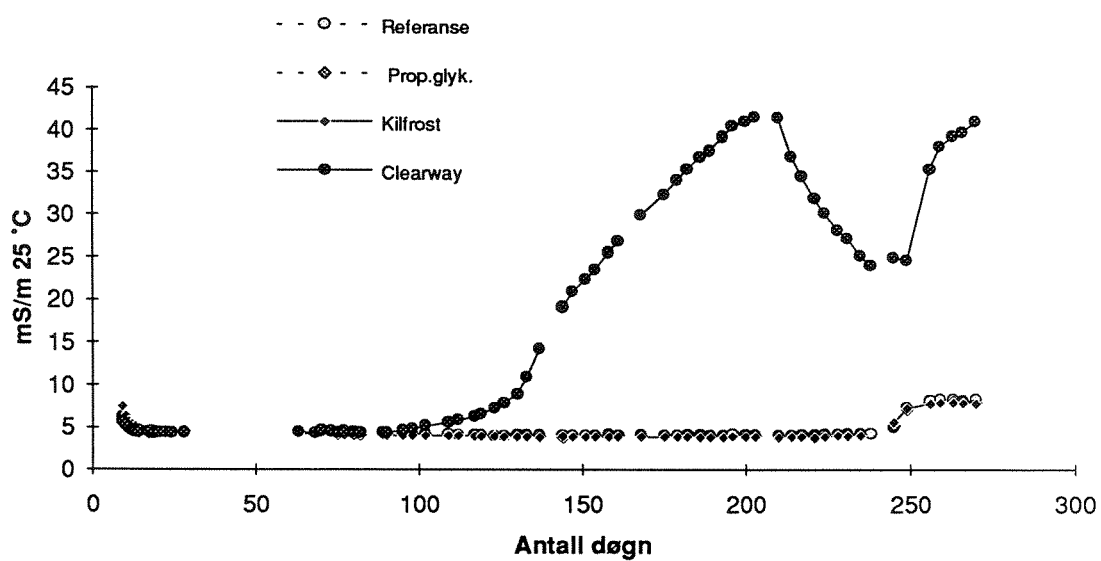
Figur 4. Utviklingen i pH-verdi i lysimetrene inkubert ved 12-14°C

Etter 90 døgn økte pH kraftig i avrenningsvann fra søylen, noe som liksom for 2-4°C kan ha sammenheng med rask utvikling mot anaerob omsetning av acetat eller at kaliumacetat trenger uendret igjennom. Surhetsgraden i avrenningsvannet fra søylene med propylenglykol og Kilfrost utviklet seg ennå klarer mot en økende forskjell ved denne temperaturen. Avrenningsvannet fra referansesøylen viste en svakt forsurrende utvikling over hele testperioden.

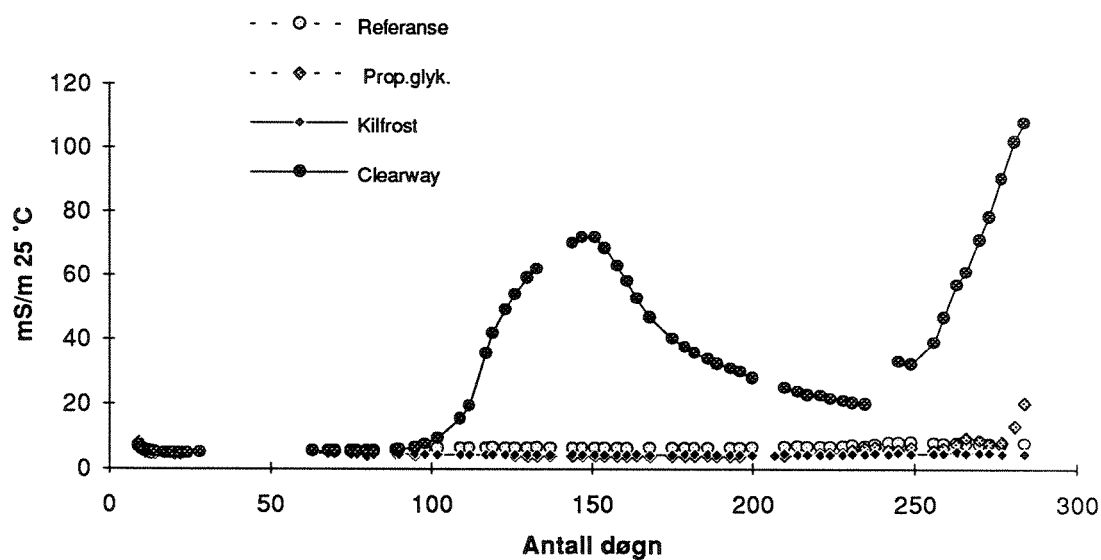
### 3.2. Utviklingen i elektrolytisk ledningsevne

Figur 5 og 6 viser utviklingen i konduktivitet. Med unntak av en markant, men liten økning ved 12-14°C i søylen med propylenglykol helt i slutfasen, som sammenfalt med målbare verdier for jern og en sterkt stigning i organisk karbon, så var det bare i Clearway-søylene det skjedde dramatiske endringer. Ved den høye temperaturen økte ledningsevnen samtidig som det skjedde et skift til basisk pH. Når Clearway ble fjernet fra doseringsvannet ble det registret en gradvis reduksjon i ledningsevnen med en tidsforsinkelse som tilsvarer oppholdstiden for vannet i lysimetrene.





Figur 5. Utviklingen i elektrolytisk ledningsevne i avrenningsvannet ved 2-4°C

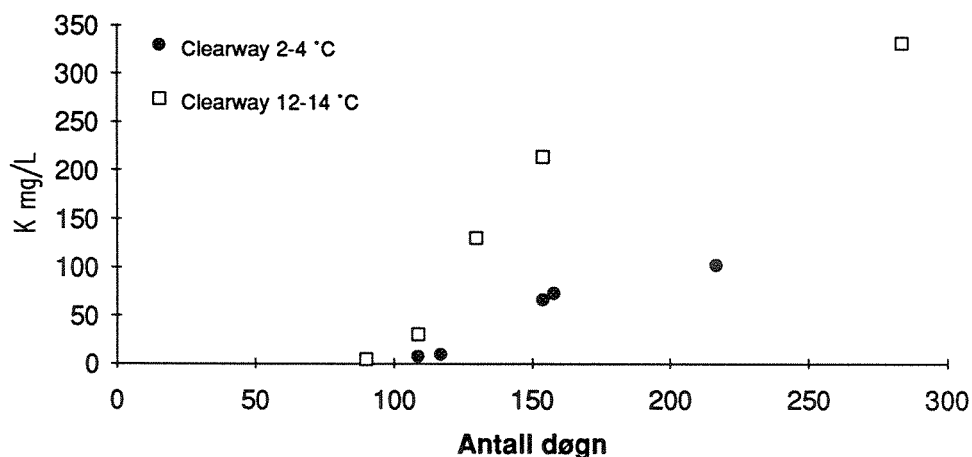


Figur 6. Utviklingen i elektrolytisk ledningsevne i avrenningsvannet ved 12-14°C

### 3.3. Utvasking av kalium

Clearway består av kalium-saltet av eddiksyre (K-acetat), som vil foreligge i dissosiert form ved de aktuelle pH-verdiene. Utvaskingen av kalium er vist i figur 7. Resultatene viser at det simultant med økningen av pH og konduktivitet, også skjer en markant økning i kalium-innholdet i vann fra søyler tilsatt Clearway.

Da parameteren ligger utenfor programmet ble det bare gjort noen få målinger, men disse synes å følge forløpet for konduktiviteten. Konsentrasjonene av kalium er såvidt høye i forhold til andre ioner som vaskes ut, at økningen i ledningsevne alene kan forklares som utvasking av kalium og eventuelt acetat. Under aerob fase tidligere i forsøket har det derimot skjedd en absorpsjon av kalium i jordmatriksen, som kan ha blitt mobilisert.



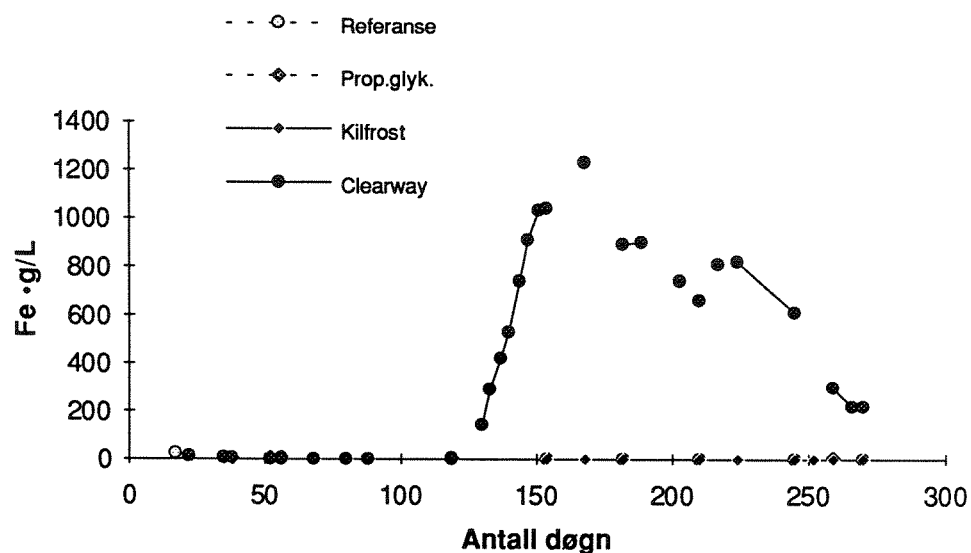
Figur 7. Utvasking av kalium med avrenningsvannet

### 3.4. Innhold av jern og mangan i avrenningsvannet

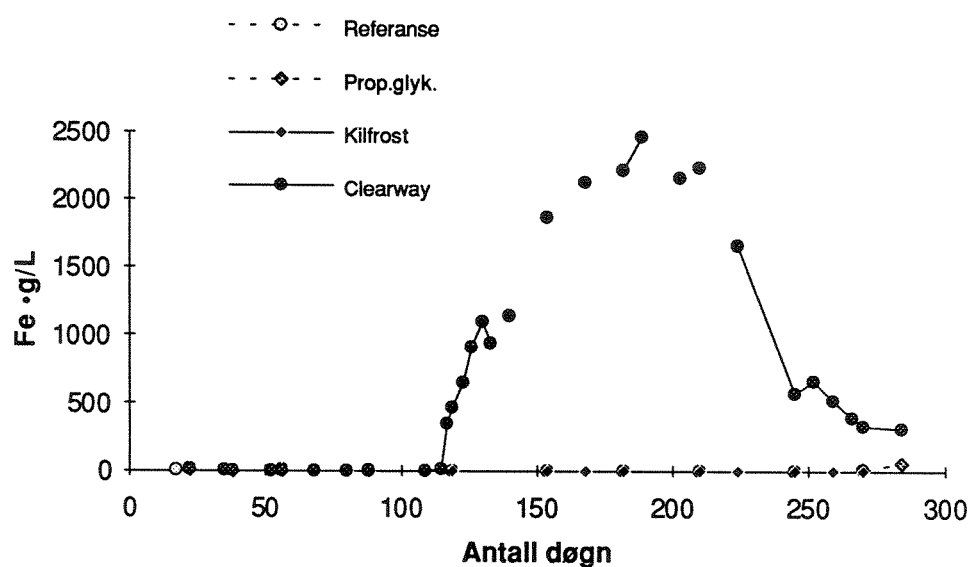
Avrenningsvannets innhold av jern var innledningsvis noe påvirket av at sandjorden ble blandet mekanisk før oppbyggingen av søylene. Etter en periode på 40-50 døgn verdiene nede på - og tildels lavere enn - deteksjonsgrensen på 5  $\mu\text{g/l}$ . Denne tilstanden var stabil helt til pH-verdiene begynte å øke og avrenningsvannet fikk et rust-brunt utseende (Clearway). Dette er en klar indikasjon på at det har skjedd et skift til anoksiske miljø og at jern fra utfellinger i jordsøylene er blitt mobilisert, mest ved høy temperatur. Men nivåene sank gradvis igjen selv om belastningen av Clearway ble opprettholdt.

Analyseresultatene er vist i figur 8 og 9 for eksperimentene ved henholdsvis 2-4 og 12-14  $^{\circ}\text{C}$ . De viser at i det lave temperaturområdet skjedde det et skift til anoksiske forhold etter 130 døgn, hvor

belastningen av Clearway hadde vært 100 mg/l DOC de siste 50 døgn (tabell 4), og etter 116 døgn ved høy temperatur, hvor belastningen hadde vært 200 mg/l DOC de siste 36 døgn.

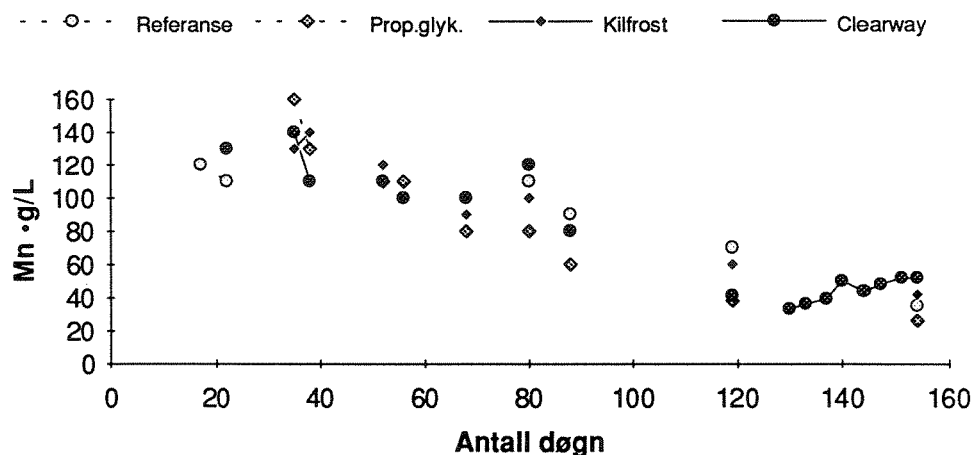


Figur 8. Avrenningsvannets innhold av jern fra lysimetre inkubert ved 2-4°C.

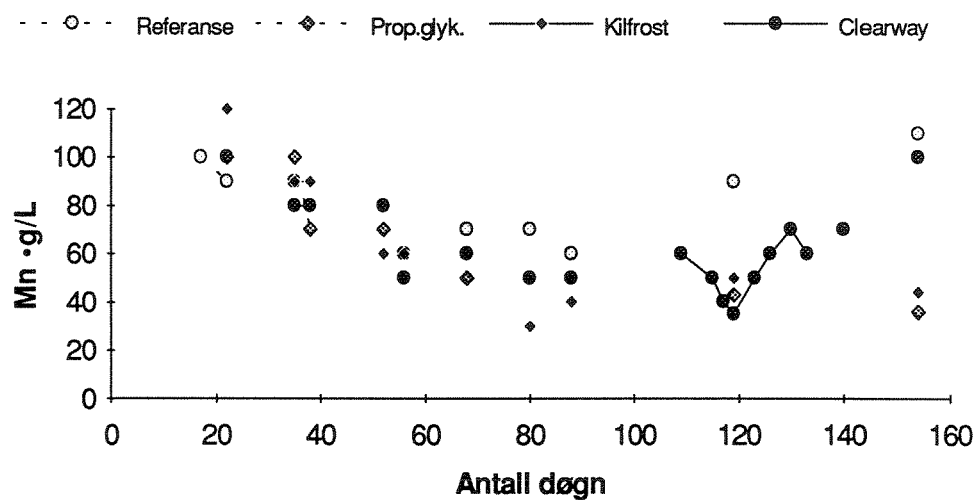


Figur 9. Avrenningsvannets innhold av jern i lysimetre inkubert ved 12-14°C.

Innholdet av mangan i avrenningsvannet var meget lavt gjennom hele forsøket og viste en trend mot lavere innhold over tid. Analyseverdiene er vist i figur 10 og 11 for henholdsvis 2-4 og 12-14°C. Jevnt over viste kontrolløylen de høyeste verdiene, spesielt ved høy temperatur. Større biologisk aktivitet kan være årsaken til økt reabsorpsjon i biomasse ved den høyeste temperaturen.



Figur 10. Avrenningsvannets innhold av mangan i lysimetre inkubert ved 2-4°C.



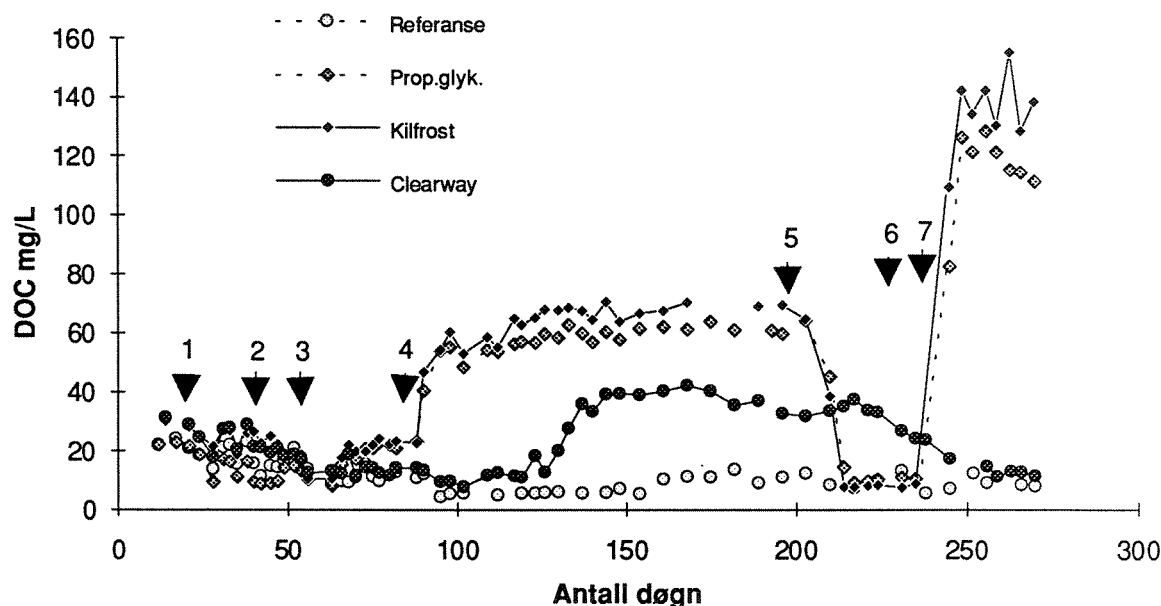
Figur 11. Avrenningsvannets innhold av mangan i lysimetre inkubert ved 2-4°C.

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.

### 3.5. Løst organisk organisk karbon i avrenningsvannet

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

Innholdet av organisk karbon (DOC) i avløpsvannet kan anvendes som grunnlag for en nærmere beskrivelse av biologisk nedbrytningen i de enkelte lysimetrene. Analyseresultatene fra søylene inkubert ved 2-4°C er vist i figur 12.



Figur 12. DOC i utløp fra lysimetre inkubert ved 2-4°C

- Noter:
- 1 Startet dosering av 20 mg/l DOC teststoff, ved vannmengde 315 ml/døgn
  - 2 Økte dosering til 50 mg/l DOC
  - 3 Økte vannmengden til 630 ml/døgn.
  - 4 Økte dosering til 100 mg/l DOC
  - 5 Stoppet dosering av teststoffene, fortsatte med rent BOD-vann.
  - 6 Ny dosering av Propylenglykol og Kilfrost med 200 mg/l DOC  
Ny konsentrasjon av N (5 mg/l) og P (0.5 mg/l) i BOD-vannet
  - 7 Ny dosering av Clearway med 200 mg/l DOC

Bakgrunnsnivået av karbon i avrenningsvann fra referansesøylene og i søylene med tilsetning av kjemikalier holdt seg overraskende stabilt 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 kan tilskrives stabiliserings-prosessen etter oppfyllingen av lysimetrene.

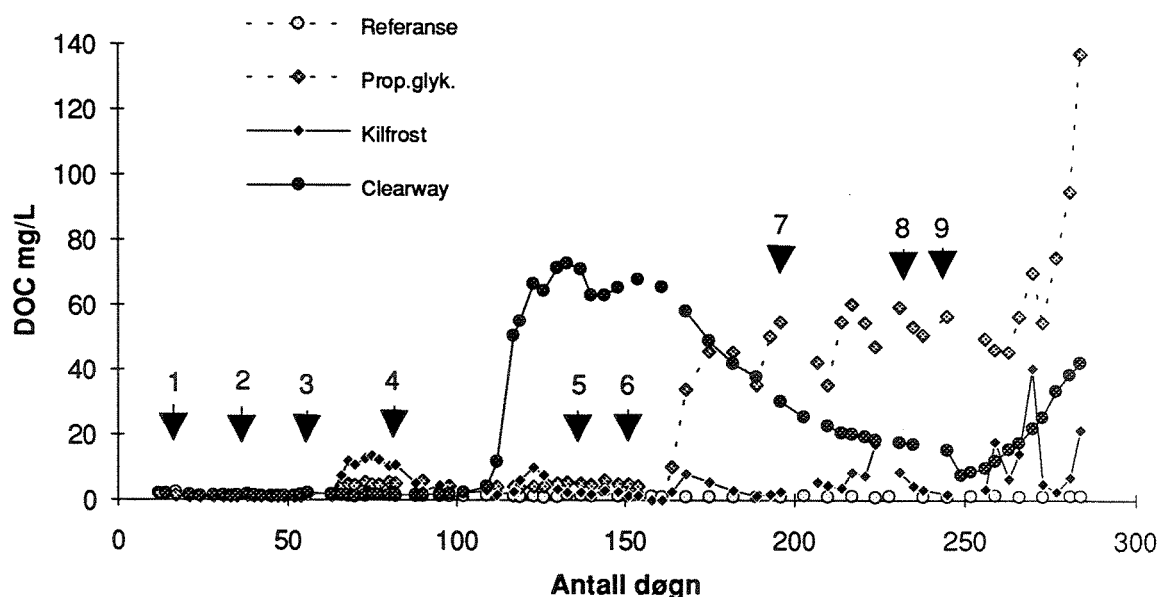
Avrenningsvann fra søylen med tilsetning av ren propylenglykol og Kilfrost lå på bakgrunnsnivå inntil doseringen ble økt til 50 mg/l DOC samtidig som vanntilførselen ble økt til 630 ml/døgn. Ved senere økninger til 100 mg/l DOC ved 80 døgn og 200 mg/l DOC ved 234 døgn økte nivået i avrenningsvannet nesten proporsjonalt, med Kilfrost 5-10% over ren propylenglykol.

DOC i avrenningsvann med Clearway 1 holdt seg jevnt over på samme nivå som for referanse-søylen, også etter at vannføringen ble økt ved en belastning på 100 mg/L. Men etter ca. 50 døgn steg DOC i avrenningsvannet gradvis inntil et platå ble nådd ved 35-40 mg/l. Ved avbrutt dosering etter 201 døgn fant det sted en langsom reduksjon tilbake til bakgrunnsnivå etter nye 50 døgn, som tilsvarer ca. 5 ganger oppholdstid (10-11 døgn).

Biologisk nedbrytning av både Kilfrost og Clearway 1 kan antas å ha vært tilnærmet fullstendig (100 %) ved 2-4°C med en oppholdstid i jordsøylen på 17 døgn ved opptil 50 mg/L DOC i tilførselsvannet. Med kortere oppholdstid ble kapasiteten overskredet.

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

Analyseresultatene fra søylene inkubert ved 12-14 °C er vist i figur 13. 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 samtlige av søylene. Dette viser at både mobiliserte karbonreserver i jorda og tilførte kjemikalier er blitt fullstendig nedbrutt ved en oppholdstid på 17 døgn.



Figur 13. DOC i utløp fra lysimetre inkubert ved 12-14 °C.

- Noter: 1 Startet dosering av teststoffer med 20 mg/l DOC. Vannmengde 315 ml/døgn.  
 2 Økte dosering til 50 mg/l DOC  
 3 Økte dosering til 100 mg/l. Økte vannmengden til 630 ml/døgn.  
 4 Økte dosering av Clearway til 200 mg/l DOC  
 5 Stoppet dosering av Clearway, fortsatte med BOD-vann.  
 6 Økte dosering av Propylenglykol og Kilfrost til 200 mg/l  
 7 Økte dosering av Propylenglykol og Kilfrost til 300 mg/l  
 8 Ny dosering av Clearway med 300 mg/l DOC  
 9 Økte dosering av Kilfrost til 400 mg/l  
 Skiftet fra Propylenglykol til Kilfrost med 400 mg/l i søylen med propylenglykol

Ved at oppholdstiden ved 56 døgn ble redusert og konsentrasjonene økt til 100 mg/L DOC for propylenglykol og Kilfrost, fant det sted en midlertidig økning i avrenningen. Men etter nye 50

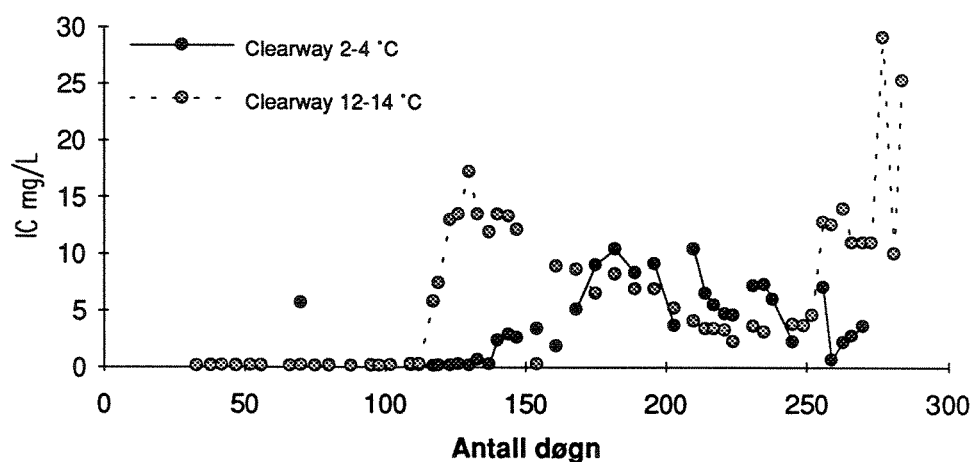
døgn var systemet tilpasset denne belastningen. Dette kan forklares med at den etablerte biomasse ikke straks var i stand å omsette økningen i belastning, men en tilvekst av aktiv biomasse har økt kapasiteten. En tilsvarende utvikling skjedde etter ny økning til 100 mg/l DOC, mens ved 200 og senere 300 mg/l skjedde dette bare for søylen tilført Kilfrost. Søylen med ren propylenglykol viste et høyt nivå og store svingninger i DOC i avrenningen, men uten tegn til anoksiske forhold.

Som en siste test ble begge søyler etter 245 døgn tilsatt Kilfrost på 400 mg/l DOC-nivå. I søylen som tidligere mottok ren propylenglykol, økte DOC i avrenningen raskt etter ca. 265 døgn, og begynnende utvasking av jern tyder på at anoksiske forhold ble utviklet. Derimot tilpasset Kilfrost-søylen seg pånytt, men med tegn på ustabilitet. Grensen for jordas selvrensings-kapasitet ble følgelig nådd i området 200-400 mg/l DOC for propylenglykol-produktene ved en oppholdstid på 10-11 døgn.

For acetat fra Clearway ble maksimal kapasitet nådd ved en konsentrasjon på 200 mg/l DOC og 10-11 døgn oppholdstid, hvor det ble utviklet anoksiske forhold. Regenereringsevnen ble da testet ved at belastningen ble stanset etter 141 døgn. Først ved 250 døgn var DOC-nivået i avrenningen tilbake på tilnærmet bakgrunnsnivå. Regenereringprosessen tok følgelig ca. 10 ganger oppholdstiden. Ved ny dosering av Clearway på nivået 300 mg/l DOC økte konsentrasjonen i avrenningen pånytt men noe langsommere enn etter 110 døgn. Regenerering av jordsmonnet har bare medført en marginal økning i nedbrytnings-kapasiteten.

### 3.6. Utvasking av uorganisk karbon

Uorganisk karbon (IC) omfatter løste karbonat- og bikarbonat-ioner, samt eventuelt udisosiert karbonsyre. IC ble analysert samtidig som organisk karbon (DOC), men er beheftet med større usikkerhet. Resultatene er vist i figur 14.



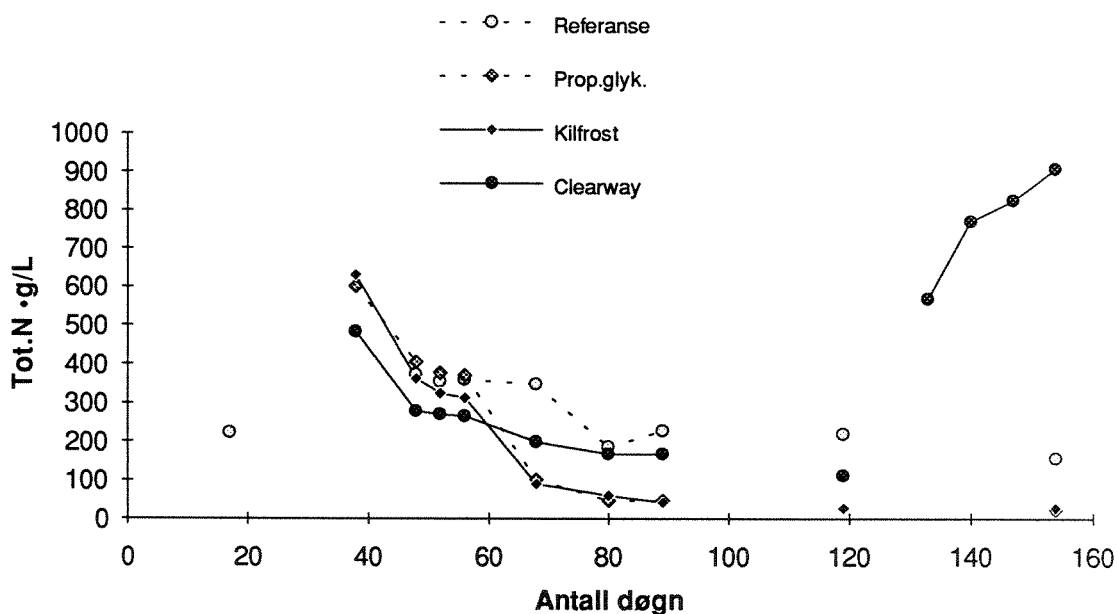
Figur 14. Forløpet av uorganisk karbon i avrenning fra lysimetre med Clearway

De viser at det i lysimetre som ble belastet med Clearway, skjer en høy utvasking av karbonater som sammenfaller med stigningen i pH og gjennomtrengning av DOC fra søylene. Nivået ligger

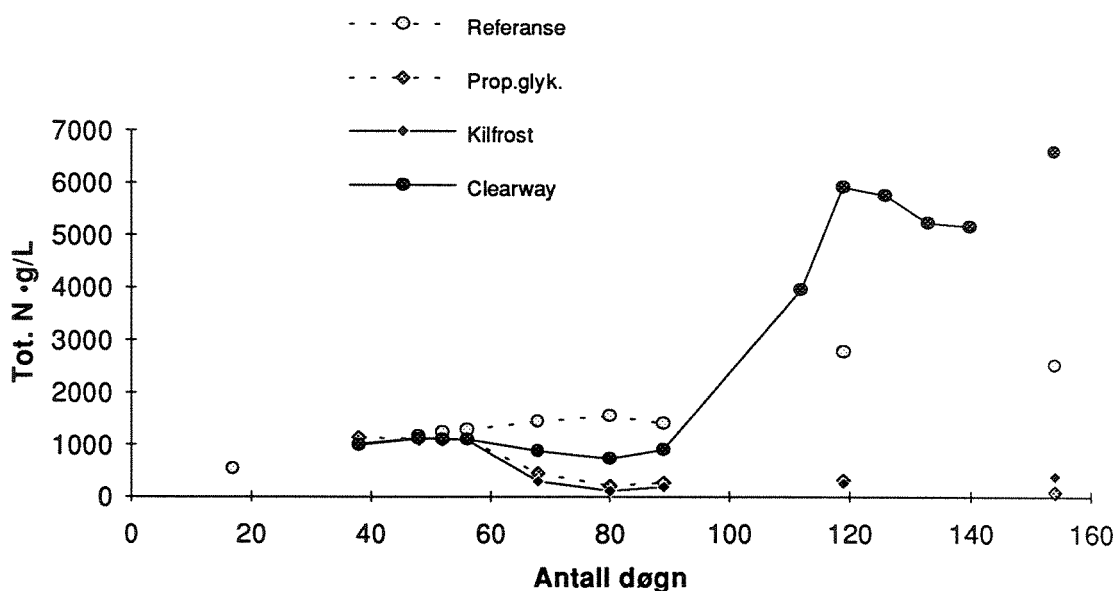
på 20-25% av DOC-nivåene. På grunn av høyere pH vil en vesentlig del av den karbondioksyd som dannes ved nedbrytningen, løses i avrenningsvannet som karbonater.

### 3.7. Utvasking av næringsalter (P og N)

Avrenningen fra lysimetrene ble analysert med hensyn på total-nitrogen (TOT-N) og total-fosfor (TOT-P) inntil 154 døgn etter start for å kontrollere at det var påvisbare konsentrasjoner og sannsynlig overskudd. Resultatene er gitt i figur 15 og 16 for nitrogen og i figur 17 og 18 for fosfor.



Figur 15. Forløpet av TOT-N i avrenningen fra lysimetre ved 2-4°C

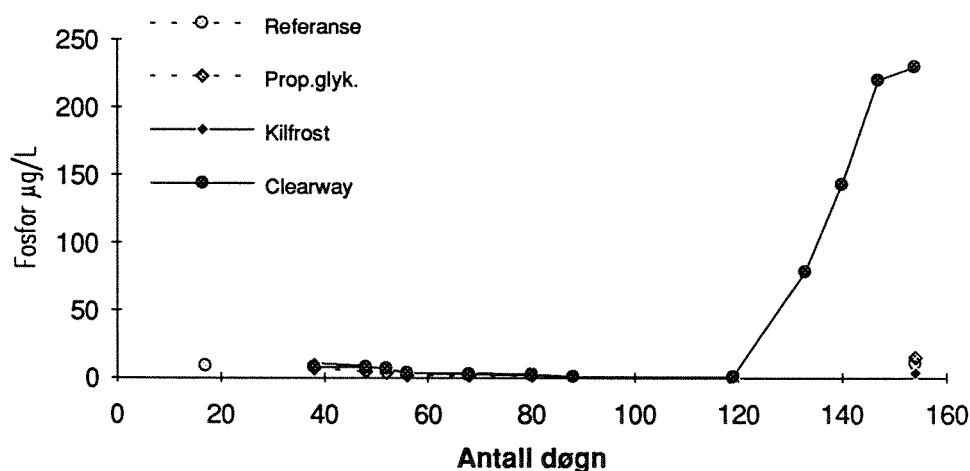


Figur 16. Forløpet av TOT-N i avrenningen fra lysimetre ved 12-14°C

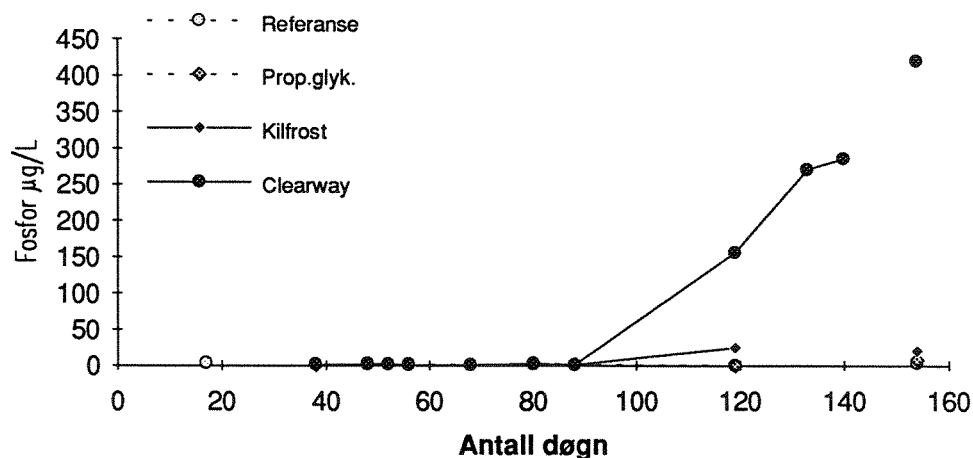


Nitrogen ble dosert som ammonium på nivået 500 µg/l. Resultatene tyder både på resorpsjon av ammonium og frisetting av nitrogenforbindelser fra jordsmonnet. Forbruket ved aerob omsetning av propylenglykol og Kilfrost drev nivået i avrenningen ned til 100-200 µg/l etter 80 døgn ved begge temperaturer, og senere sank det ytterligere. Ved 100 mg/l DOC synes det å ha vært en balansert tilgang på bundet nitrogen for nedbrytningsprosessene aerob. Ved økningen til 200 mg/l DOC og høyere var N i overskudd.

Ved omsetningen av Clearway har det gjennom hele forsøket vært overskudd av bundet nitrogen, og ved utviklingen av anoksiske forhold skjedde det en kraftig utvasking av nitrogen, trolig som ammonium, som ved 10-12°C oversteg dosert mengde 10 ganger.



Figur 17. Forløpet av TOT-P i avrenningen fra lysimetre ved 2-4°C



Figur 18. Forløpet av TOT-P i avrenningen fra lysimetre ved 12-14°C

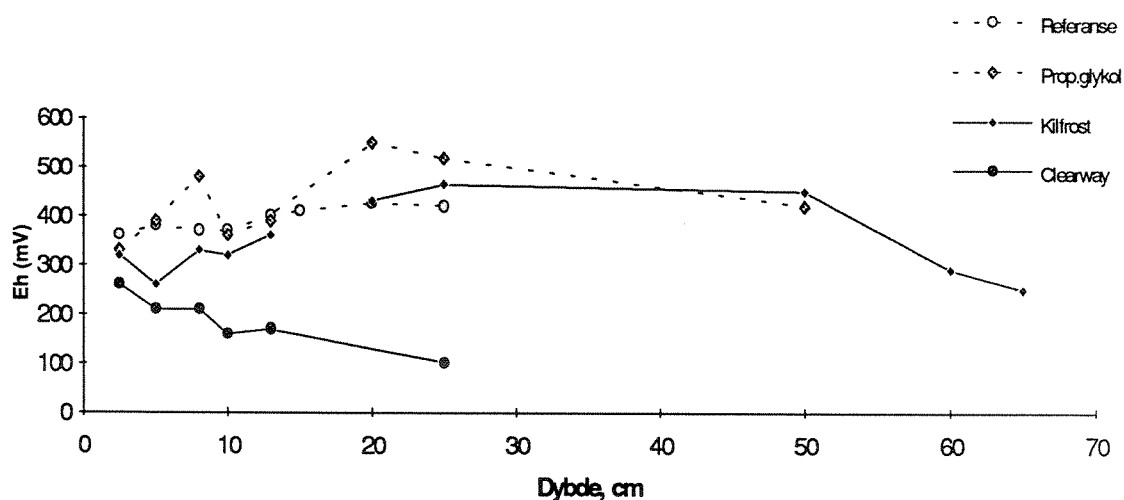
Fosforverdiene var meget lave men målbare i samtlige lysimetre men økte noe etter 146 døgn. Ved utvikling av anoksiske forhold i Clearway-søylene skjedde som forventet en utvasking av fosfor simultant med jern. Fosfor bindes effektivt i Fe(III)-hydroksyder under oksiske betingelser,

men ved reduksjon til Fe(II) løses kompleksene opp. Det er lite sannsynlig at fosfortilgjengelighet har begrenset nedbrytningen av teststoffene.

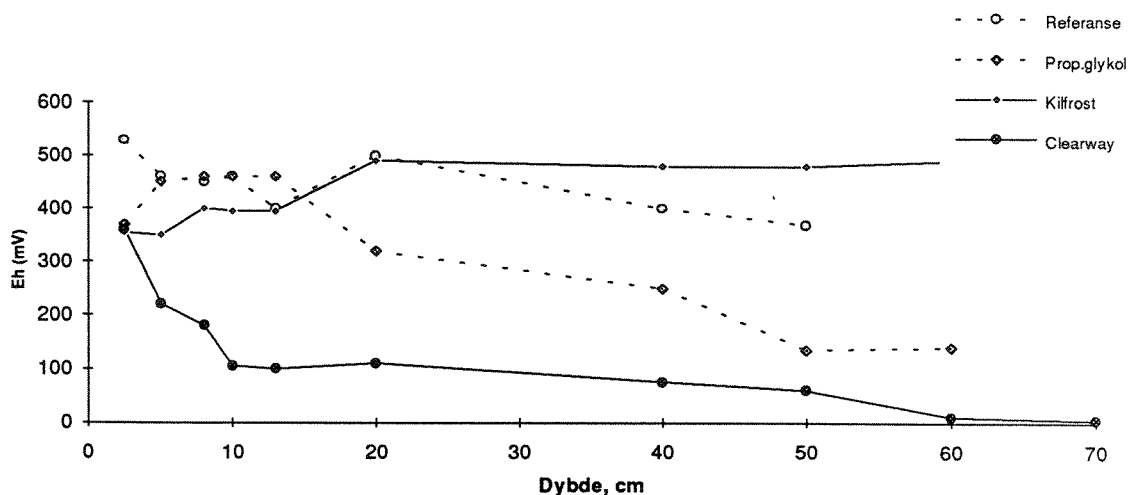
### 3.8. Redoks-potensial i jordsøylen ved avslutning

Ved avslutningen av forsøket ble redokspotensialet i søylene målt med platina-elektrode trinnvis nedover i søylene ettersom jordlagene ble tatt opp for analyse. Resultatet er gjengitt i figur 19 og 20. Resultatene bekrefter andre observasjoner som viser at søylene med Clearway har vært anoksiske ( $E_h < +150$  mV), henholdsvis under 10 cm dybde ved høy og under 25 cm ved lav temperatur.

Søylene med Kilfrost viser en klar tendens til oksygenmangel i det øvre 15 cm skiktet i forhold til kontrollen, mens i søyer med ren propylenglykol er nivået som i kontrollen i øvre skikt. Dette kan skyldes et vesentlig lavere oksygenforbruk som avspeiler den observerte lavere nedbrytningsgrad ved høye belastninger. Ved 12-14°C er det utviklet en tendens til anoksiske forhold mot bunnen av søylen, som tidligere påvist ved økningen av DOC-verdiene.



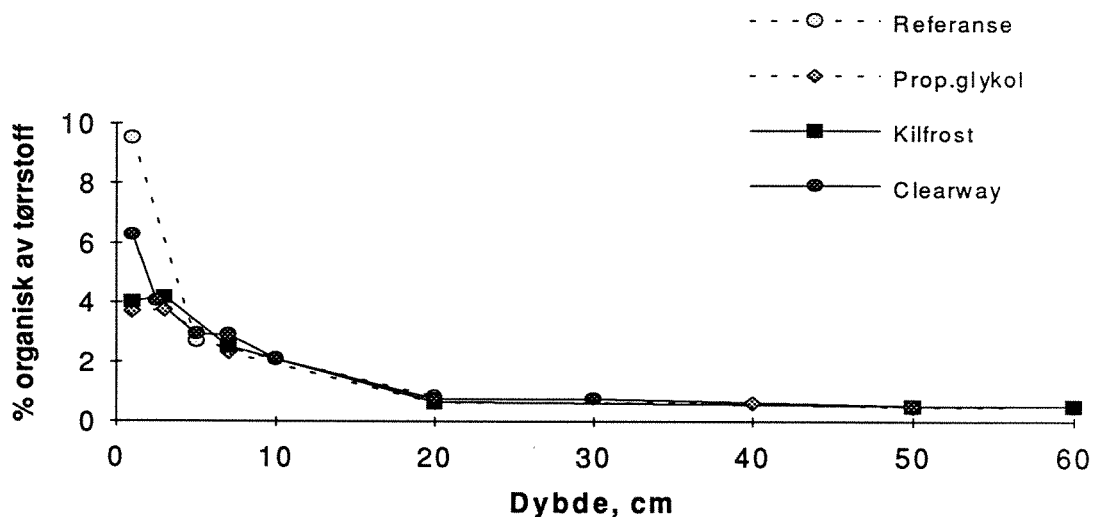
Figur 19. Redoks-potensial som funksjon av dybde i lysimetre ved 2-4°C



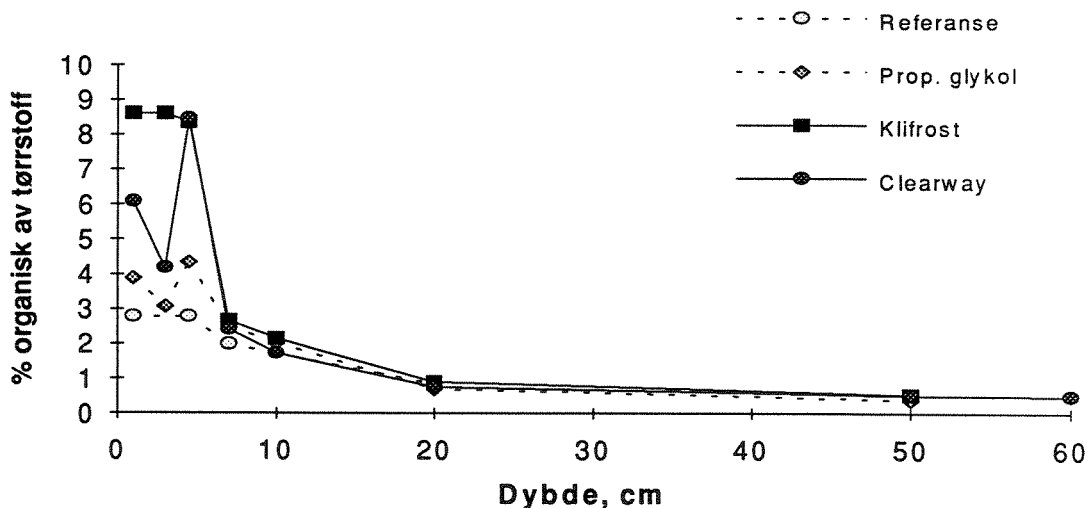
Figur 20. Redoks-potensial som funksjon av dybde i lysimetre ved 12-14°C

### 3.9. Organisk tørrstoff i lysimetrene ved avslutningen

Glødetapet ble bestemt på prøver fra faste intervaller nedover i jordsøylene, som vist i figur 21 og 22. De viser som før nevnt tilfeldig spredning i det øvre jordlaget og meget små forskjeller mellom lysimetrene lenger nede. I forhold til bakgrunnsverdiene har det ikke skjedd noen målbar akkumulering i jorda av organisk stoff fra tilsetningene. Restmengdene kan utgjøre inntil 1% av glødetapet i skiktet ned til 10 cm uten at dette vil gi målbare utslag i forhold til naturlig variasjon og bakgrunnsmengder.



Figur 21. Organisk tørrstoff bestemt som glødetap i søyler fra 2-4°C

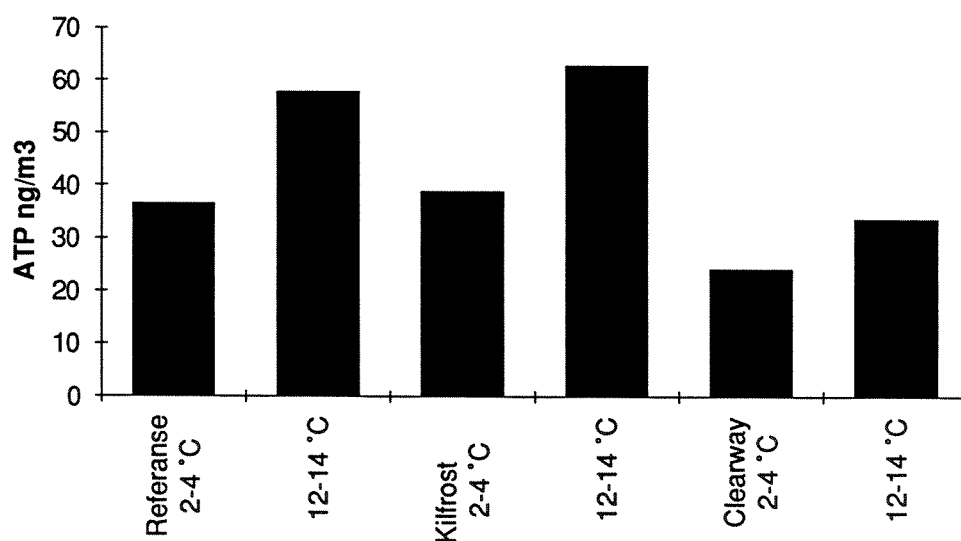


Figur 22. Organisk tørrstoff bestemt som glødetap i søyler fra 12-14°C

### 3.10. Mikrobiell biomasse i jordlaget

Mikrobiell biomasse i jordlaget ble bestemt indirekte ved ekstraksjon og analyse av adenosin-trifosfat (ATP) på nivåene ca. 1, 7, 20 og 50 cm dyp. Stikkprøve-analyser i søyler tilsatt Clearway og Kilfrost og i kontrollen viser at > 95% av biomassen er samlet i de øvre 10 cm av jordlagene, og at det i underliggende lag ikke kan spores utslag av forskjellen i belastningene utover en svak økning i forhold til kontrollsøylen.

Resultatene fra 0.5-1.5 cm nivå er gjengitt i figur 23. De viser at det ved samtlige behandlinger primært kan spores en temperatur-effekt. Ved 2-4°C er det en tydelig reduksjon i aktiv biomasse sammenholdt med 12-14°C. Clearway kan ha hemmet utviklingen av aerob mikrobiell biomasse i toppskiktet av jordsøylen.



Figur 23. Mikrobiell biomasse (ATP) i toppskiktet (0.5-1.5 cm)

## 4. DISKUSJON

Forsøksopplegget ble valgt ut fra behovet for realisme med hensyn til jordtype og profil på den ene siden, og hensynet til kontrollerbare forsøksbetingelser innen en rimelig økonomisk ramme på den andre siden. Lysimetre stilt opp i laboratoriet og av den valgte størrelsen er en anerkjent metode som bl.a. har vært benyttet i flere undersøkelser over nedbrytning av pesticider. Homogen skiktning av sandlagene i alle enhetene ble oppnådd, men det øverste torvlaget ble ikke homogenisert og viser avvik i organisk tørrstoffinnhold mellom prøvene. Som gjennomsnitt over hele tverrsnittet er det imidlertid grunn til å tro at avviket mellom søylene ikke var vesentlig.

Det anvendte BOD-vannet tilsvarer i ionestyrke norsk overflatevann fra Oslo-området, og det er neppe en grunn til å tro at bløtere eller noe hardere vann ville ha påvirket retensjonen eller nedbrytningen av avisingsvæskene. Doseringen var tildels lavere enn forutsatt på grunn av bakterievekst i slangene, men denne ble hyppig fjernet manuelt. Vannbalansen viser et tap ved fordampning på under 10%, men dette er såpass lavt at det ikke er blitt korrigert for i konsentrasjonsverdiene i avrenningen.

Ved hjelp av tritium-merket vann ble vannretensjonen i søylene meget pålitelig bestemt til 5.8 l. ved en oppholdstid på 9.25 døgn (630 ml/døgn), henholdsvis 5.5 l. ved 17.5 døgn (315 ml/døgn). Det var således en direkte sammenheng mellom nedbørmengde og oppholdstid, mens vannretensjonen ble lite påvirket av nedbørintensiteten innen dette intervallet. Etter tørre perioder under feltforhold og når bakken er frosset vil imidlertid vannbindingsegenskapene påvirkes vesentlig, men disse tallene bør være representative for høst- og vårsituasjonen.

Clearway 1 (K-acetat) nedbrytes fullstendig så lenge det er tilgjengelig oksygen tilstede i de øverste jordlagene, men dersom vannsøylen i jorda stripes for oksygen synes nedbrytningen å stoppe opp. Da stoffet er meget lett omsettelig blir forbrukt av oksygen meget intensivt i de øverste skiktene. Tendenser til slimdannelse i torvlaget kan også ha forverret forholdene for oksygendiffusjon fra luften ovenfor, noe som ikke ble observert på søyler med glykol.

Manglende anaerob nedbrytning var noe overraskende, men må tilskrives mangelen på nitritt/nitrat for denitrifikasjon. Metanutvikling har ikke kommet igang på grunn av for høyt redoks-potensial. En moderat gjødsling med f.eks. ammoniumnitrat eller fullgjødsel ville kunne medføre denitrifikasjon og økt nedbrytning. Det finnes også andre alternativer som eventuelt bør vurderes nærmere, da forurensing av grunnvannet med nitrogenioner bør unngås.

Gjennomtrengning av acetat medførte pH-endringer og utvasking av karbonater, sannsynligvis også mobilisering av kalium avsatt etter tidligere omsatt K-acetat, mens utvasking av jern skjer som følge av oksygenmangelen. Jorda har også en stor men endelig kapasitet for ionebytting som vil påvirke konsentrasjons-utviklingen og retensjonsevnen, både over kort og lang sikt. Det har ikke vært målsetningen med disse forsøkene å avklare disse forholdene, da dette vil kreve mere omfattende kjemiske og mineralogiske analyser og bør gjøres av kvartærgeologisk ekspertise.

Propylenglykol nedbrytes aerobt i det øvre skiktet av jordsøylen, men ved lav temperatur er nedbrytningen ufullstendig alt ved en belastning på 50 mg/l DOC. Produktene er ukjente, men sannsynligvis skjer det en omdanning til melkesyre, pyrodruesyre og evt. andre organiske syrer, som sammen med ikke omsatt propylenglykol vaskes ut av søylene når oppholdstiden i de øvre 15-20 cm blir for kort i forhold til belastningen. pH endres lite fordi propylenglykol er en svak buffer og nedbrytningsproduktene ventelig har  $pK_a$ -verdier i området 4-6.

Redoks-verdiene tyder ikke på at oksygenmengden har vært ekstremt lav, men den kan ha vært lav nok til å stanse videre oksydasjon av mellomproduktene. Anaerob omsetning har neppe funnet sted. Det burde utføres gasskromatografiske analyser på prøvematerialet for nærmere å fastslå hvilke produkter som dannes ved omsetningen av propylenglykol i jorda, da det er lite sannsynlig at disse vil bli absorbert eller nedbrutt innen de er transportert ned til grunnvannsnivå.

Etter oksygen, som fremtrer som den viktigste faktor som påvirker stoffnedbrytning i øvre jordlag, er det åpenbart at temperaturen spiller en stor rolle både for omsetningshastighet og omfang. Den aktive biomassen blir mindre, som vist ved ATP-analysene. Diversiteten i det mikrobielle samfunnet blir teoretisk også lavere ved så lave temperaturer som 2-4°C, da en rekke metabolske typer blant mikroorganismene ikke kan vokse. Denne effekten er tydeligst demonstrert ved at restkarbon fra søylene vaskes ut rett etter start ved 2-4°C, men nedbrytes fullstendig ved 12-14°C. For den spesifikke nedbrytningen av acetat og propylenglykol, derimot, antas det at effekten alene er en nedsatt hastighet. Teoretisk øker nedbrytningshastigheten med en faktor 2-3 pr. 10°C temperaturøkning med samme biomasse, og i tillegg kommer effekten av biomasseøkningen inn.

Begge teststoffene er rene karbon-substrater, og oppbygging og vedlikehold av mikrobiell biomasse krever samtidig tilførsel av bundet nitrogen som ammonium, nitrat eller aminer, og av fosfor i form av lett tilgjengelige fosfater. Øvrige mineraler er ventelig tilstede i overskudd. Som bestemt av Mørkved, Laake og Aasgaard (1992) er et balansert C/N-forhold for aerob nedbrytning av propylenglykol ca. 120:10 på vektbasis, mens P-behovet normalt utgjør mindre enn 1/10-del av N-behovet. Forholdstallene for acetat er trolig av samme størrelsesorden. Det vil være nødvendig med gjødsling av arealene for å oppnå tilfredsstillende selvrensing i jordskiktet.

Den økte omsetningen av Kilfrost sammenholdt med ren propylenglykol, som ble observert ved 12-14°C, kan muligens forklares ved at Kilfrost-produktet kan inneholde fosfor- og nitrogenforbindelser. Nitrogeninnholdet er i så fall for lavt til å dekke behovet, men kan forårsake en ekstra stimulans, på linje med andre organiske stoffer som kan være tilstede og gi organismene et mere allsidig substrat å vokse på. Fosforinnholdet er imidlertid vesentlig høyere enn i ren propylenglykol og kan alene forklare forskjellen ved at tilgjengeligheten for biomassen er bedret.

Etter overbelastning av jordsøylen med Clearway 1 var regenereringsforløpet overraskende langsomt, noe som må skyldes de før omtalte dårlige forholdene for oksygendiffusjon. Til sammenligning dannet ikke propylenglykol eller Kilfrost noen tilsvarende lang konsentrasjonshale i avrenningen etter at doseringen ble stanset en periode, men går direkte ned til kontroll-nivået. Redoks-profilene bekrefter at søylene ikke har utviklet anoksiske forhold. Diffusiviteten var sannsynligvis bedre på grunn av mindre slimdannelse i toppskiktet.

Slimdannelsen i søyler med Clearway 1 skyldes trolig vekst av slimdannende bakterier, noe som er vel kjent fra vekstforsøk på acetat. Den er et ledd i beskyttelsen av cellenes nærmiljø mot gifteffekter fra substratet, ekstreme pH-forhold, o.l. Som vist i ATP-tallene var biomassen faktisk lavere enn i kontrollen. Dannelsen vil kunne motvirkes med en riktig gjødslingspraksis, bruk av andre kjemikalier, lufting under jord-dekket, mv., noe som bør undersøkes og vurderes nærmere. God diffusivitet for oksygen er en forutsetning for effektiv nedbrytning og et raskt regenereringsforløp etter topp-belastninger ved snøsmelting.

Lysimeterforsøk i laboratoriet kan neppe helt erstatte feltforsøk, og undersøkelsene bør videreføres og koples til kvartærgeologiske og hydrologiske modeller for beregning av stoffomsetning og transport i hele den umettede sonen. Herved kan også effektene av topp-belastninger ved snøsmelting bedre undersøkes og innflytelsen av klimatiske og jordbunnsavhengige faktorer klarlegges.

## 5. KONKLUSJON

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 (N og P) ikke virker begrensende.
2. Analyseresultatene fra høyere konsentrasjoner av Kilfrost og ved lav temperatur indikerer at begge forhold medfører lavere nedbrytningsgrad. Konsekvensen kan bli nedtrengning av propylenglykol til dyp i jordprofilen hvor mikrobiell biomasse ikke kan oppbygges og vedlikeholdes. Belastningsgrenser bør settes utfra hva som kan omsettes i de øverste 15 cm jord.
3. Inhibitorer som er tilsatt Kilfrost, har trolig en meget kortsiktig, 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. Imidlertid synes den langsiktige virkningen å være positiv, ved at produktet inneholder stoffer som stimulerer omsetningen, primært fosfor. Ved overbelastning skjer det en relativt rask regenerering av nedbrytningsevnen 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. Høyere belastninger kan ikke tolereres over lengre tidsperioder (uker), da anoksiske forhold vil kunne utvikles og nedbrytningen stoppe opp. Regenerering av evnen til nedbrytning tar lang tid (måneder).
5. For begge stoffene bør avrenningsvannets oppholdstid være minst 20 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 sikkert skal kunne oppnås i en typisk jordprofil fra Gardermoen høst og vår. Ved en fornuftig gjødslingspraksis kan belastningsgrensene trolig flyttes noe oppover.
6. Dersom forholdene for kombinert oppsamling og biologisk nedbrytning av kjemikaliespill på friland legges godt til rette bør grunnvannsreservoarene kunne sikres effektivt mot nedtrengning av K-acetat og propylenglykol fra avisingsvæsker brukt på fly og rullebane.

## 6. Litteraturhenvisninger

Breedveld, G., og M. Laake (1992a). Contaminants which will be studied in this project. Pp.10. Chapter 7. In: J.-O. Englund og T. Moseid (eds.). Research Programme. The Environment of the Subsurface, Part I: The Gardermoen Project, 1992-94. Preliminary Report: Litterature Review and Project Catalogue, March 1992. The Norwegian Committee for Hydrology (NHK).

Breedveld, G., og M. Laake (1992b). Biodegradation of organic pollutants in soil and groundwater. Pp.12. Chapter 15. In: J.-O. Englund og T. Moseid (eds.). Research Programme. The Environment of the Subsurface, Part I: The Gardermoen Project, 1992-94. Preliminary Report: Litterature Review and Project Catalogue, March 1992. The Norwegian Committee for Hydrology (NHK).

Gay, J., R. Jeffcoate, P.J. Dunn og J.E. Hawkins (1987). Stormwater conatmination at airports and remedial options - with particular reference to Stansted. Inaugural Meeting, Inst. East Anglian Branch, 9. July, 1987.

Jank, B.E., H.M. Guo og V.W. Cairns (1973). Activated sludge treatment of airport wastewater containing de-icing fluids. Water Res. 8:875-880.

Mørkved, K., M. Laake og G.F. Aasgaard (1992). Biologisk rensing av avisingsvæske. NIVA-rapport, O-92036, Oslo. Pp. 30.

Verschueren, K. (1983). Handbook of environmental data on organic chemicals, 2. Ed. Van Nostrand Reinhold, Nw York. Pp. 1310.

Yu, D.K., og R.J. Sawchuk (1987). Pharmacokinetics of propylene glycol in the rabbit. J. Pharmacokin. Biopharm. 15(5):453-471.



---

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo  
ISBN 82-577-2125-5