

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP



FORORD

Denne oppgaven inngår i et femårig masterstudium i kjemi og bioteknologi (Siv. Ing.) retning miljøkjemi ved Institutt for kjemi, bioteknologi og matvitenskap (IKBM) ved Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB). Oppgaven tilsvarer 30 studiepoeng.

Først og fremst vil jeg takke hovedveileder Elin Gjengedal ved Institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM) for fantastisk god tålmodighet, hjelp og veiledning. Jeg vil også takke tilleggsveileder Sondre Meland fra Statens Vegvesen for gode tilbakemeldinger, nyttige råd og faglig innspill. Jeg er takknemlig for deres innsats og evne til å alltid stille opp med hjelp og veiledning til masteroppgaven.

Videre vil jeg takke Karl Andreas Jensen og Solfrid Lohne for hjelp til dekomponering av totalprøver på ultraclave og analysering på ICP-MS, i tillegg til hjelp med planlegging og gjennomføring av laboratoriarbeidet. Spesielt takk til Karl Andreas for hjelp til utviklingen av prøvetakingssystemet benyttet i arbeidet. Takk til Johnny Kristiansen ved IPM for bestemmelse av TOC, DOC og anioner i tunnelvaskevannprøvene. Jeg ønsker også å takke Marit Nandrup Pettersen, Valentina Zivanovic og Trygve Fredriksen som har bidratt til masteroppgaven ved bestillinger av utstyr, i tillegg til å gi gode råd.

Tusen takk til familie og venner som har støttet meg gjennom studietiden og under skrivingen av masteroppgaven. Det har vært fem flotte år på UMB. Jeg takker også for deres tålmodighet når jeg ikke har klart å snakke om noe annet enn tunneler, såpestoffer og masteroppgaveskriving. En spesiell takk til Inger Helene Heitmann Solheim for fantastisk støtte og hjelp med blant annet tegning av oppsettet til prøvetakingssystemet.

I juni 2013 deltok jeg i CSI 2013 (XXXVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale) i Tromsø og presenterte resultater fra masteroppgaven i form av en poster (*Vedlegg 13*). Jeg takker Elin Gjengedal og Sondre Meland for samarbeid ved utforming av posteren. Det var en spennende tur, både sosialt og faglig. Jeg vil derfor takke Norsk Kjemisk Selskap (NKS) – Faggruppe for analytisk kjemi for reisestipend til denne turen.

Jeg vil til slutt takke Statens vegvesen for økonomisk støtte og finansiering av masteroppgaven, og Kjersti Wike Kronvall for godkjenning av støtten.

Jon-Henning Aasum

Ås, 24. september 2013

SAMMENDRAG

Ved vask av tunneler vil såpestoffer fra benyttet vaskemiddel bli transportert til et eventuelt renseanlegg sammen med tunnelvaskevannet. Renseanlegg er ofte i form av sedimentasjonsbasseng som fjerner partikulær forurensning slik som de fleste metallforurensningene fra trafikk. Kunnskap om hvordan såpen eventuelt påvirker renseeffektiviteten til sedimentasjonsbassenger for tunnel og avrenning fra veg er mangelfull. Formålet med dette arbeidet var å undersøke hvordan såpe som benyttes ved vask av tunneler påvirker mobiliteten til metaller under sedimentasjonsprosessen i et renseanlegg.

Arbeidet ble utført som et laboratorieforsøk hvor sedimentasjonsbasseng i en tunnel ble simulert i et mørkt kjølerom ved 4 °C ved bruk av forsøkskar på 15 L. Tunnelvaskevannet ble hentet fra en veggvask i Nordbytunnelen, Ås kommune, som ikke benyttet såpe (dato: februar 2013). Vaskemiddelet benyttet i arbeidet var TK601 Clean Extra Autovask m/voks, produsert av Teknisk Kjemisk Produksjon AS. Såpeproduktet ble senere tilsatt til tunnelvaskevannet på laboratoriet med følgende konsentrasjoner: Ingen såpetilsetning, 0,5 % såpekonsentrasjon og 3 % såpekonsentrasjon. Forsøksperioden varte 21 dager og metallkonsentrasjoner ble målt i tre forskjellige størrelsesfraksjoner ved tid lik 0, 30 min, 1, 3, 9 og 21 dager. Fraksjonen ble klassifisert som: Partikulært (>0,45 µm), Kolloidalt (0,45 µm til 10 kDa (rundt 1 nm)) og LMM (<10 kDa). Et prøveuttakssystem ble bygget som pumpet tunnelvaskevannet ut fra halvdybde i forsøkskarene til direkte prøveuttak, eller videre til en 0,45 µm filter (GWV High Capacity Groundwater Sampling Capsules with 0.45 µm Versapor membrane, Pall Life Sciences). Sentrifugering av prøvene i et 10 kDa filter (Amicon® Ultra-15 10K Centrifugal Filter Devices, Merck Millipore Ltd) førte til LMM fraksjonen. Metallkonsentrasjonene ble bestemt ved bruk av AGILENT 8800 QQQ ICP-MS. I tillegg ble andre forhold i tunnelvaskevannet målt slik som pH, konduktivitet, totalt (TOC) og løst organisk karbon (DOC), mengde tensider, og konsentrasjon av flourid, klorid, nitrat og sulfat.

Tilsetning av vaskemiddelet TK601 økte mobiliteten for flere metaller slik som sink (Zn), kobber (Cu), aluminium (Al), kadmium (Cd) og halvmetallet arsen (As), potensielt også wolfram (W), bly (Pb), nikkel (Ni) og halvmetallet antimon (Sb). Økende såpekonsentrasjon økte effekten på metallene Al, Cu og Cd samt halvmetallet As, men forårsaket lite variasjon for metallene Zn, W, Ni, Pb og halvmetallet Sb som ble like påvirket av både 0,5 % og 3 % såpetilsetning. Metallene Zn og Cu var av størst bekymring på grunn av høye konsentrasjoner i LMM fraksjonen, økt mobilitet ved såpetilsetning og konsentrasjoner som er akutt skadelig for akvatiske organismer. Effekten av vaskemiddelet TK601 på mobiliteten av metaller var trolig forårsaket av en kombinasjon av faktorer slik som vannkjemi (økt pH-nivå), konkurranse mellom metaller for binding på ligander (klorid) og overflateaktive partikler (tensider) samt kompleksdannelse med DOC. Tilsetningen av såpen TK601 hadde ingen effekt på magnesium (Mg) og jern (Fe) ble mindre mobilt. Remobiliseringseffekten til såpen gjaldt derfor ikke alle de målte metallene.

ABSTRACT

Chemicals from soap, which is used during the washing process for tunnels, is transported together with the tunnel wash wastewater. Treatment systems for tunnels are often in the form of sedimentation basin, which remove particulate contaminants such as most metal contaminants from traffic. Knowledge of how the soap may affect the cleaning effectiveness of the sedimentation basins for tunnels and runoff from roads is lacking. The purpose of this work was to investigate how soap affects the mobility of metals in wastewater from tunnel washing under the sedimentation process in a sedimentation basin.

The work was conducted as a laboratory experiment in which the conditions in a sedimentation basin was simulated in a dark cold room at 4 ° C using test vessels of 15 L. Tunnel wash water was obtained from a wall wash in the Nordby tunnel without the use of soap (date : February 2013) . The detergent used in the work was TK601 Extra Clean Auto Wash m / wax, manufactured by Technical Chemical Production AS. The soap product was subsequently added to the tunnel wash water in the laboratory with the following concentrations: No soap added, 0.5 % soap concentration, and 3% soap concentration. The test period lasted 21 days and metal concentrations were measured in three different size fractions of time equal to 0, 30 min, 1 , 3, 9 and 21 days. The fraction was classified as: Particulate (> 0.45mm) , Colloidal (0.45mm to 10 kDa (about 1 nm)) and LMM (<10 kDa) . A sampling system was built which pumped tunnel wash water from half depth in the 15 L vessels to direct sample unloading , or to a 0.45mm filter (GWV High Capacity Groundwater Sampling Capsules with 0.45 microns Versapor membrane , Pall Life Sciences) . The samples in a 10 kDa filter (Amicon ® Ultra - 15 Centrifugal Filter Devices 10K , Merck Millipore Ltd.) were centrifuged for the LMM fraction. Metal concentrations were measured using Agilent 8800 QQQ ICP -MS instrument. Other conditions in the tunnel wash water measured were pH, Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC), amount of surfactants and concentrations of fluoride, chloride, nitrate and sulphate.

Addition of detergent TK601 increased mobility of various metals such as zinc (Zn), copper (Cu), aluminium (Al), cadmium (Cd) and the semi-metal arsenic (As), and potentially also tungsten (W), lead (Pb), nickel (Ni) and the semi-metal antimony (Sb). Increasing soap concentration increased this effect on the metals Al, Cu and Cd and the semi-metal As, but caused little variation for the metals Zn, W, Ni, Pb and the semi-metal Sb, which were equally affected by both the 0.5 % and 3 % soap concentrations. The metals Zn and Cu were of greatest concern because of high concentrations in the LMM fraction and the increased mobility caused by the soap additive, which lead to concentrations that are highly toxic to aquatic organisms. The effects of the detergent on the mobility of metals were cause by a combination of water chemistry (increased pH level), competition between metals for binding with ligands (chloride) and surfactants (soap) and complex formations with DOC. The addition of the soap TK601 had no effect on magnesium (Mg) and decreased the mobility of Fe. Effect of remobilisation and increased mobility cause by the soap did therefor not apply to all the measured metals.

FORKORTELSER

ÅDT: Årsdøgnetrafikk. Et standard mål på mengde trafikk på en veg eller i en tunnel.

DOC: "Dissolved Organic Carbon". Mengde løst organisk karbon i en prøve.

TOC: "Total Organic Carbon". Total mengde organisk karbon i en prøve.

LMM: "Low Molecular Mass". Spesier med lav molekylærvekt. Avgrensningen varierer fra kilder. I dette arbeidet er det definert som <10 kDa

kDa: kilo Dalton. Atommasseenhet som også kan uttrykkes som "u". Enhet er definert som $1/12$ av massen til isotopen ^{12}C .

PCA: "Principal Component Analysis". En statistisk metode, beskrevet i *Kap. 3.10.2*

ORDLISTE

Ligand: Et grunnstoff, ion eller molekyl som binder til et sentralatom og danner kompleksforbindelser.

Chelater: Kjemiske forbindelser hvor et flerverdige metallion er bundet til to eller flere separate funksjonelle grupper (ligander) i et større molekylion.

Tensider (Surfaktanter): Organiske overflateaktive forbindelser som blant annet reduserer grenseflatespenning mellom olje og vann.

Kjemisk spesie: En spesifikk form av et grunnstoff som er definert etter isotopisk sammensetning, elektronisk nivå/oksidasjonstilstand og/eller sammensetning/molekylær struktur.

Spesiering: Fordelingen av et stoff mellom ulike spesier.

INNHALDSFORTEGNELSE

FORORD	I
SAMMENDRAG	II
ABSTRACT	III
FORKORTELSER	IV
ORDLISTE	IV
1 INNLEDNING	1
1.1 Introduksjon	1
1.2 Formål med oppgaven	2
2 TEORI	3
2.1 Tunneldrift	3
2.1.1 Vask av tunneler	3
2.1.2 Rensing av tunnelvaskevann	4
2.2 Avrenning og forurensning	6
2.2.1 Forurensning fra trafikk	6
2.2.2 Tunnelvaskevann og bruk av vaskemiddel	8
2.3 Metaller og deres mobilitet i tunnelvaskevann	8
2.3.1 Spesiering av metaller	8
2.3.2 Mobilitet og biotilgjengelighet til metaller	10
2.3.3 Størrelsesfraksjonering av tunnelvaskevann	11
2.4 Vaskemidler brukt i tunnelvask	12
2.4.1 Stoffer i vaskemidler	12
2.4.2 Binding og nedbrytning av vaskestoffer	13
2.4.3 Spesifikke typer vaskestoffer	13
2.4.4 Vaskemiddelet TK601, Clean Extra Autovask m/voks	15
2.5 Lover, direktiver og retningslinjer	16
3 MATERIALE OG METODE	17
3.1 Pilotforsøk og forarbeid	17
3.2 Områdebeskrivelse	17
3.2.1 Nordbytunnelen	17
3.2.2 Prøvetaking	18

3.3	Fraksjoneringsmetode	18
3.4	Oppsett	19
3.5	Oppstart	21
3.6	Såpetilsetning	21
3.7	Prøveuttak gjennom forsøksperioden	22
3.8	Forbehandling av prøver og analysering på ICP-MS	24
3.8.1	Dekomponering av totalprøvene ved hjelp av UltraClave®	24
3.8.2	Forbehandling av filtrerte prøver	24
3.8.3	Sentrifugering av ultrafiltrert prøver (LMM fraksjon)	25
3.8.4	Analyse ved hjelp av ICP-MS	25
3.9	Andre analyser	26
3.9.1	Bestemmelse av DOC og TOC	26
3.9.2	Bestemmelse av anioner	26
3.9.3	Tensider	26
3.9.4	Konduktivitet og pH målinger	26
3.10	Statistikk	27
3.10.1	Behandling av rådata	27
3.10.2	Principal Component Analysis (PCA)	27
4	RESULTATER	28
4.1	Organisk materiale	28
4.2	Anioner	29
4.2.1	Fluorid	29
4.2.2	Klorid	29
4.2.3	Nitrat	30
4.2.4	Sulfat	30
4.3	Tensider og surfaktanter	30
4.4	pH og konduktivitet	31
4.5	Størrelsesfraksjonering av tunnelvaskevannet	32
4.5.1	Totalkonsentrasjoner av grunnstoff	32
4.5.2	Partikulær fraksjon	33
4.5.3	Kolloidal fraksjon	34
4.5.4	Lavmolekylærvekt (LMM) fraksjon	35
4.6	Størrelsesfraksjonering av utvalgte metaller og halvmetaller	36
4.6.1	Jern (Fe)	36
4.6.2	Aluminium (Al)	38
4.6.3	Magnesium (Mg)	39
4.6.4	Sink (Zn)	40
4.6.5	Kobber (Cu)	41
4.6.6	Wolfram (W)	42

4.6.7	Nikkel (Ni)	43
4.6.8	Bly (Pb)	44
4.6.9	Kadmium (Cd)	45
4.6.10	Arsen (As, halvmetall)	46
4.6.11	Antimon (Sb, halvmetall)	47
4.7	Rensegrad og miljørisiko	48
4.8	Observasjoner	49
5	DISKUSJON	51
5.1	Valg av metode	51
5.1.1	Vaskeprosedyren mellom målingene	51
5.1.2	Filtrering og ultrafiltrering for fraksjonering av prøve	51
5.1.3	Sedimentasjon i forsøkskarene kontra fullskala rensebasseng	52
5.1.4	Komplikasjoner med prøvetakingen i Vassum	53
5.1.5	Kvalitetskontroll	53
5.2	Forholdene i tunnelvaskevannet	56
5.2.1	Vannkjemi	56
5.2.2	Organisk materiale	58
5.3	Effekten av vaskemiddelet TK601 på metaller og halvmetaller i tunnelvaskevann fra Nordbytunnelen	59
5.3.1	Forurensningsgrad og rensegrad	59
5.3.2	Remobilisering og økt mobilitet av metaller og halvmetaller	60
5.3.3	Marginale effekter på mobilitet til metaller og halvmetaller	62
5.3.4	Ingen remobiliseringseffekt eller økning i mobilitet.	64
5.3.5	Andre effekter på metaller	64
5.4	Vurdering av utslippsmengder av utvalgte metaller og halvmetaller ved tilsetning av Vaskemiddelet TK601	65
5.5	Videre arbeid	65
6	KONKLUSJON	67
7	LITTERATUR	68
VEDLEGG		I

1 INNLEDNING

1.1 INTRODUKSJON

Avrenningsvann som er forurenset fra trafikkerte områder, inkludert tunnelvaskevann ved renhold av tunneler, skaper et problem ved at det bidrar til spredning av giftige stoffer til vannmiljøet. Flere undersøkelser i Norden, samt internasjonalt viser at miljøgifter spres til jord og vann i trafikkerte områder (Barbosa & Hvitved-Jacobsen 1999; Bækken et al. 2005; Davis et al. 2001; Kimaszewska et al. 2007; Meland 2012a; Meland 2012b; Roseth & Meland 2006; Schipper et al. 2007) Det er spesielt utslipp av metaller og organiske miljøgifter som er en potensiell fare for vannlevende organismer (Meland 2012a). Forsøk med tunnelvaskevann har vist at en rekke forurensningsstoffer i vaskevannet er biotilgjengelige og kan negativt påvirke vannlevende organismer (Damsgård 2011; Meland 2010; Meland 2012a; Meland 2012b). Typiske forurensningsstoffer fra veiavrenning og tunnelvaskevann er metaller som bly (Pb), kobber (Cu), nikkel (Ni) og sink (Zn), i tillegg til organiske miljøgifter som for eksempel polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og veisalt (natriumklorid, NaCl) (Meland 2010; Åstebøl 2005).

Statens vegvesen har identifisert avrenning fra vegnettet som en signifikant kilde til diffus forurensning og som følge av vannrammedirektivet innført i 2008 (Det kongelige utenriksdepartementet 2008) har Statens vegvesen anlagt flere renseanlegg for vegavrenning (Meland et al. 2010b; Åstebøl & Roseth 2006). Det finnes per dags dato omtrent 150 renseanlegg i Norge, hvor de fleste anleggene tar imot avrenning fra veier (Meland 2010). De fleste tunnelene i Norge har derimot ingen renseløsning. Det finnes flere enn 1000 tunneler i Norge med en samlet lengde på rundt 800 km (Meland 2012b). Vaskevann fra tunneler inneholder relativt lik type forurensning som vegavrenningsvann, men det er generelt betydelig mer forurensning fra tunnelvaskevann i forhold til avrenning fra veg. Tunnelvaskevannet kan i tillegg inneholde såpe av forskjellig type som er benyttet ved rengjøringsprosessen (Meland 2012b; Åstebøl et al. 2011). Såpestoffer fra benyttet vaskemiddel vil bli transportert til et eventuelt renseanlegg sammen med tunnelvaskevannet. Kunnskap om hvordan såpen eventuelt påvirker effektiviteten av renseanlegg for tunnel og vegavrenning er mangelfull (Åstebøl et al. 2011; Meland 2013). I dette mastergradsarbeidet er det spesielt fokusert på hvordan et bestemt såpeprodukt påvirker sedimentasjonsprosessen av metaller ved rensing av tunnelvaskevann.

1.2 FORMÅL MED OPPGAVEN

For å kunne optimalisere sedimentasjonsprosessen, og dermed minske negativ innvirkningen på miljøet, er det nødvendig å ha kunnskap om effekten til såpeprodukter. Renseeffektiviteten er avhengig av hvor stor andel av forurensningene som er partikkelbundet og hvor godt disse sedimenterer ned til bunnen av sedimentasjonsbassenget før vannet eventuelt blir sluppet ut til nærmest resipient. Metallenes mobilitet i et akvatisk miljø er avhengig av deres spesiering, som er avhengig av ulike faktorer slik som temperatur, ionestyrke, organiske/uorganiske ligander og spesielt pH. Såpeprodukter, som vanligvis er sterkt basiske, kan derfor påvirke spesieringen til metallene, og dermed forandre effektiviteten til renseprosessen for å fjerne skadelige stoffer.

Såpe er brukt for å lettere kunne løse forurensninger fra tunnelvegger og diverse tekniske infrastrukturer. Såpen har potensial til å kunne remobilisere partikkelbundne metaller (Roseth & Søvik 2005; Åstebøl et al. 2011), men dette er ikke undersøkt tidligere (Meland 2013). Det er stilt krav i Produktforskriften om at såpen nedbrytes etter 28 dager ved bruk av standard nedbrytningstester (Lovdata 2004). En god indikasjon på hvordan såpen kan påvirke spesieringen til metallene er å størrelsesfraksjonere vannløsningen. Det blir dermed mulig å bestemme om metalforurensningene er bundet til partikler, kolloider eller løst i tunnelsvaskevannet. Dette arbeidet er planlagt som et laboratorieforsøk og følgende mål og hypoteser er blitt undersøkt:

Mål:

- *Denne oppgaven har som mål å undersøke hvordan såpe i tunnellsvaskevann påvirker mobiliteten til metaller under sedimentasjonsprosessen ved å størrelsesfraksjonere vaskevannet som funksjon av tid og såpekonsentrasjon.*

Hypoteser:

1. *Såpen gjør metaller mobile, reduserer utfelling og bidrar til remobilisering.*
2. *Økende såpekonsentrasjon vil øke remobilisering av metaller i sedimentasjonsprosessen.*
3. *Remobiliseringseffekten vil avta over tid, med eventuell ny utfelling av metaller på grunn av nedbrytning av vaskemidlet.*

2 TEORI

2.1 TUNNELDRIFT

2.1.1 Vask av tunneler

Tunneler krever regelmessig renhold. Dette gjøres i form av feiing og vasking med vann (*Fig. 1*) som medfører utslipp av til dels svært forurenset vaskevann. Fast materiale slik som finkornet støv til grovere sand samt organiske stoffer fjernes først med suge-/feiebil som deretter følger selve vaskingen med vann (og som regel såpe). Vaskingen avsluttes med suge-og feiebiler som suger opp resten av skitt og udrenert overskuddsvann i tunnelen (Meland 2012b).



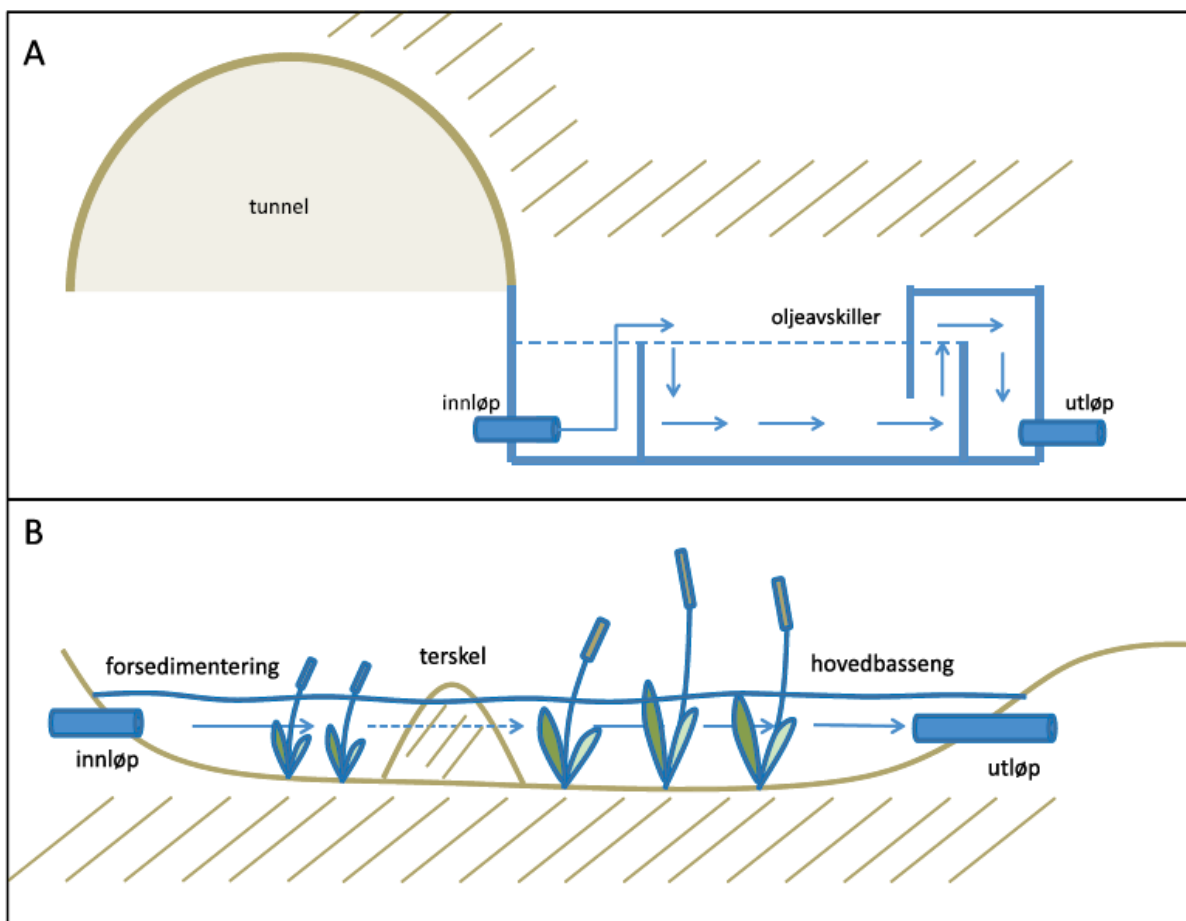
Figur 1: Rengjøring av Nøstvettunnelen (E6, Akershus) i 2011 (Foto: Kjersti Wike Kronvall).

Rengjøringshyppigheten, samt forurensmengden varierer betydelig mellom ulike tunneler, avhengig av trafikkmengde og lengden på tunnelen (Meland 2012b). Tunneler kan klassifiseres som høytrafikkerte tunneler med ÅDT (årsdøgntrafikk) på over 20 000 kjøretøy per tunnellopp eller lavtrafikkerte tunneler med ÅDT mindre enn 1 500 kjøretøy per tunnellopp (Meland 2012b). Høytrafikkerte tunneler vaskes gjerne 6 – 12 ganger per år, mens lavtrafikkerte tunneler vaskes sjeldnere enn én gang per år (Meland 2012b; Statens vegvesen 2012). Det skilles i tillegg mellom helvask og halvask. Helvask innebærer vask av alle flater samt teknisk utstyr, mens halvask inkluderer kun vask av vegger, skilt og lysrekker, etterfulgt av skylling av veien i tunnelen. Helvask gjennomføres vanligvis kun 1-2 ganger i året (Statens vegvesen 2012). Under selve rengjøringsprosessen kan også vannforbruket variere, avhengig av de ulike entreprenørene og valg av vaskeutstyr og fremdriftshastighet (Åstebøl et al. 2011). For eksempel, ved vasking med bruk av lavtrykkdyser (< 15 bar) vil det føre til et betydelig større vannforbruk sammenlignet med vannforbruket ved bruk av høytrykkdyser (75 – 150 bar) (Statens vegvesen 1997).

Bruken av såpe i rengjøringsprosessen er noe ulikt i praksis. I noen tunneler blir det benyttet såpe, mens i andre blir det bare brukt vann. I tillegg varierer bruken av såpe mellom forskjellige vask. Der det benyttes såpe i tunnelvasken vil den totale mengden såpe vanligvis ligge mellom 0,2 til 0,5 % (v/v) av det totale vannforbruket (Meland 2012b; Roseth & Sjøvik 2005; Åstebøl et al. 2011). De ulike såpeproduktene tilgjengelig for tunnelvask skal være godkjent i henhold til produktforskriften (Lovdata 2004) og derfor må inneholde miljøvennlige og fullstendig nedbrytbare såpestoffer (Roseth & Sjøvik 2005).

2.1.2 Rensing av tunnelvaskevann

Statens vegvesen har siden slutten av 1990-tallet bygget et betydelig antall renselanlegg i Norge for å redusere risikoen for skader på miljøet fra avrenningsvann fra vei og tunnelvaskevann, og majoriteten av disse løsningene har vært naturbaserte renselanlegg i form av såkalte sedimenteringsbassenger (Meland 2012a) (*Fig. 2*). Hensikten med rensedbassengene er å fjerne forurensninger bundet til partikler, samt fortynne den initiale konsentrasjonen av vannløselige og suspenderte forurensninger i vaskeperioden (Bækken et al. 2005). Sedimenteringsbassenger renses det forurenset vannet ved at forurensning bundet til partikler synker på grunn av gravitasjonseffekten og blir akkumulert i bunnen av bassenget (Meland et al. 2010a). Overflatevannet slippes ut igjen til en lokal resipient og forurensningen blir liggende igjen som slam i bunnen. De fleste av forurensningene fra avrenning av veg og tunnelvaskevann er partikkelbundet, og spredningen av disse stoffene blir dermed redusert ved bruk av sedimentasjonsbassenger (Meland 2012a; Vegdirektoratet 2006). Denne såkalte lavteknologiske løsningen kan betraktes som både enkel og billig i drift (Meland 2012b).



Figur 2: Prinsippkisse av A) et lukket sedimentasjonsbasseng inne i tunnelen og B) et åpent basseng, utendørs. Pilene angir vannstrømmen gjennom bassengene. Illustrasjon av fra Meland 2012b.

Sedimentasjonsbassenger som renseløsning for tunneler er enten bygget inne i tunnelen eller som åpne løsninger utenfor. Utendørsbassenger vil, sammenlignet med bassenger innendørs, i større grad også involvere biologiske prosesser, siden disse har en mer naturlig utforming med veletablerte organismesamfunn og tilgang til sollys. Slike prosesser vil påvirke og ha en større betydning for rensing og nedbrytning av organiske forurensninger og såpestoffer (Meland 2012b).

Det er anbefalt at slammet blir fjernet med jevne mellomrom for å forhindre for stor akkumulering av forurenset sediment, samt forhindre remobilisering av forureningsstoffer fra sedimentet (Meland 2012a). Dette blir gjort ved bruk av slamsugebil, eller eventuelt en gravemaskin hvis sedimentet er for kompakt. Forurenset sediment fra sedimenteringsbassenger tilsvarende Vassum rensedbasseng (*Vedlegg I*) kan i de fleste tilfeller levers til ordinære godkjente deponier (Meland 2012a).

Effektiviteten til åpne rensedbassengene til å filtrere ut forurensninger er avhengig av omgivelsene, nedbørsfelt og vedlikehold (Clozel et al. 2006; Karlsson et al. 2010a; Starzec et al. 2005). Ved for dårlig vedlikehold og tømning av slammet i sedimentasjonsbassenget kan opphoping av sediment virke som en barriere for innkommende forurenset vaske- og veiavrenningsvann, som kan medføre nedsatt renseseffekt (Meland 2012a). Rensegraden vil også variere i ulike tider på året (German et al. 2003; Westerlund et al. 2003; Westerlund 2007)

Andelen forurensninger bundet til partikler kan variere betydelig mellom de ulike stoffene som følge av deres ulike kjemiske og fysiske egenskaper (40 – 90 %) (Amundsen et al. 2002; Meland 2012b). Dagens renseløsninger er i all hovedsak basert på sedimentering av partikkelbundne forurensninger i sandfang og i sedimentasjonsbassenger på tross av denne variasjonen. Rensing av forureningsstoffer løst i vannfasen (kolloider, lavmolekylære forbindelser, ioner) er begrenset (Meland et al. 2010a). Siden de meste metallene er partikkelbundet blir konsentrasjonen av forurensningene betydelig redusert etter rensing i et sedimentasjonsbasseng (*Tabell 1*). Det er i dag ikke etablert noen permanente renseløsninger i Norge som har til hensikt å fjerne forureningsstoffer løst i vannfasen (Meland 2012b).

*Tabell 1: Konsentrasjoner av vegrelaterte forureningsstoffer i urensset og tunnelvaskevann (før og etter sedimentasjonsbasseng) sammenstilt mot verdier for overflatevann fra vanlig vegavrenning. Tabellen ble hentet fra Meland 2012b. *BaP = benzo(a)pyren.*

Utslippskilde	Forureningskomponenter (µg/L)							
	Bly	Kadmium	Krom	Kobber	Nikkel	Sink	PAH	BaP*
Veg ÅDT 5 000	14	0,3	1	38	1	62	0,3	0,01
Veg ÅDT 30 000	31	0,4	5	72	4	197	1,5	0,04
Nordbytunnelen, urensset	29	0,5	64	238	58	1281	2,8	0,2
Nordbytunnelen, rensset	10	0,2	7	56	13	909	0,9	0,02
Klifs tilstandsklasse V	>5	>0,4	>50	>6	>10	>100	-	-

2.2 AVRENNING OG FORURENSNING

2.2.1 Forurensning fra trafikk

Avrenning fra trafikkerte områder inneholder en kompleks blanding av ulike kjemiske stoffer, spesielt høye konsentrasjoner av organiske miljøgifter, metaller, suspendert materiale, næringsstoffer og salter (Amundsen et al. 2002; Damsgård 2011; Durand et al. 2005; Göbel et al. 2007; Meland 2012b; Ramakrishna & Viraraghavan 2005; Roseth & Mæhlum 2009; Torp 2011). Med unntak av salt er de fleste kjemikaliene i stor grad bundet til partikler (Amundsen et al. 2002; Sansalone & Buchberger 1997).

Det er stort fokus på metaller som kommer fra vegnettet, hvor de typiske metallene undersøkt er Pb, Cu, Cd, Zn, jern (Fe) og nikkel (Ni). I tillegg blir også krom (Cr) og Ni brukt ved karakterisering av miljøtilstand (Hvitved-Jacobsen et al. 2010). Fokus på andre metaller har økt i senere tid. Et oversikt over metaller fra vegavrenning og antatte hovedkilder er vist i **Tabell 2**. Avrenning fra trafikkerte områder har generelt konsentrasjonen av Zn på 20-5000 µg/l, Cu og Pb på 5-200 µg/l og Cd på < 12 µg/l (Davis et al. 2001).

Det er mange forskjellige kilder for forurensninger i forbindelse med trafikk. En kilde for forurensning er salting av vegnettet i vintervedlikeholdet, hvor de fleste land bruker NaCl (natriumklorid) (Nyheim 2011; Statens vegvesen 2011). Merkbar økning av spormetaller slik som Co (kobolt), W (wolfram), Pb, Cd og Zn blir observert på grunn av slitasje av piggdekk når det er vegsalt tilstedet (Bäckström et al. 2003; Helmreich et al. 2010). I tillegg vil økning av salt føre til mer korrosjon av kjøretøy (Corvo et al. 2005; National Research Council 1991; Weiner 2008). Det kan også forekomme næringsstoffer (hovedsakelig fosfor og nitrogen) og naturlig organisk materiale i trafikkerte områder. Dette skyldes hovedsakelig planterester som havner i vegbanen (Durand et al. 2005). Næringsstoffer kan føre til algeoppblomstring og økt vekst i resipienter og dermed danne oksygenfattige forhold på grunn av nedbryting av mye organisk materiale (vanLoon & Duffy 2011).

Det er mange faktorer som påvirker konsentrasjoner og massefluksen fra vegnettet, slik som variasjoner i trafikkparametere (for eksempel trafikk tetthet, kjørehastighet, asfalttype og bruk av piggdekk), variasjoner knyttet til vedlikeholdsarbeid på vegen (for eksempel salting og tunellvask), og klimavariasjoner (Amundsen et al. 2002; Meland et al. 2010a). Mengde forurensning fra trafikken er koblet til økt ÅDT (Opher & Friedler 2010; Kimaszewska et al. 2007). I tillegg vil forurensninger akkumuleres i perioder uten i vask i tunnelene, som resulterer i at tiden mellom disse hendelsene er avgjørende for konsentrasjonene av forurensning fra vegnettet. Konsentrasjoner og innhold av forurensning fra vegnettet varierer i tillegg med årstidene (Meland et al. 2010a; Westerlund 2007).

Tabell 2: Oversikt over metaller fra vegavrenning og deres kilder. Tabellen er hentet fra Meland 2010.

	Kilde	Forurensende stoff ¹	Referanser
Kjøretøy	Bremser	Ba, Cu, Fe, Mo, Na, Ni, Pb, Sb	Dongarra et al. 2009; McKenzie et al. 2009; Sternbeck et al. 2002; Thorpe & Harrison 2008
	Dekk (inkludert piggdekk)	Al, Zn, Ca, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, W, hydrokarboner, PAH	Glaser et al. 2005; Karlsson & Viklander 2008; McKenzie et al. 2009; Ravindra et al. 2008; Sternbeck et al. 2002; Thorpe & Harrison 2008
	Katalysatorer	Pt, Pd, Rh	Ek et al. 2004; Whiteley & Murray 2005
	Karosseri	Cr, Fe, Zn	Taylor & Robertson 2009
	Forbrenning	Ag, Ba, Cd, Cr, Co, Mo, Ni, V, Sb, Sr, Zn, PAH, MTBE, BTEX	Brown & Peake 2006; Desta et al. 2007; Glaser et al. 2005; Lin et al. 2005; Marr et al. 1999; Ravindra et al. 2008; Wang et al. 2003; Weckwerth 2001
	Olje- og petroleumsløp, drypping, brukt smøremiddelolje	PAH	Ravindra et al. 2008; Wang et al. 2003
Annet	Vegoverflate (asfalt)	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Pb, Si, Sr, Ti, PAH	Brandt and De Groot, 2001 Brown and Peake, 2006, Sternbeck et al., 2002, Thorpe & Harrison, 2008
	Avisende og støvdempende kjemikalier	Ca, Mg, Na, Cl, ferrocyanide	Aldrin et al. 2008; Novotny et al. 2008; Ramakrishna & Viraraghavan 2005; Viklander et al. 2003
	Vegutstyr (for eksempel trafikkskilt, midtrabatter og lignende)	Zn	Thorpe & Harrison 2008
	Vaskemidler i tunellvask	Tensider	Meland et al. 2010b

Forkortelser: Ag = sølv, Al = aluminium, Ba = barium, BTEX = benzen, toluen, etylbenzen, xylen, Ca = kalsium, Cd = kadmium, Cl = klor, Co = kobolt, Cr = krom, Cu = kobber, Fe = jern, K = kalium, Mg = magnesium, Mn = mangan, Mo = molybden, MTBE = metyl-tert-butyleter, Na = natrium, Ni = nikkel, PAH = polysykliske aromatiske hydrokarboner, Pb = bly, Pd = palladium, Pt = platina, Rh = rhodium, Sb = antimon, Si = silisium, Sr = strontium, Ti = titan, V = vanadium, W = wolfram, Zn = sink.

2.2.2 Tunnelvaskevann og bruk av vaskemiddel

Avrenningsvann fra tunnelvask inneholder for det meste de samme forurensende stoffene som også finnes i avrenningsvann fra andre deler av vegnettet, slik som avrenning fra veg på grunn av nedbør, i tillegg til potensielle såpekomponenter ved bruk av vaskemidler i tunnelvaskeprosedyren (Paruch & Roseth 2008a; Paruch & Roseth 2008b; Roseth & Søvik 2005). Konsentrasjonene til de forurensende stoffene er ofte høyere i tunnelvaskevann enn i avrenningsvann fra veg. Dette skyldes oppkonsentrering av de forurensende stoffene i tunnelene mellom hver vask (Meland et al. 2010a; Meland et al. 2010b). Det finnes også tungmetaller i berggrunn og jordsmonn i varierende konsentrasjoner som vil påvirke tungmetallinnholdet i tunnelvaskevannet sammen med antropogene kilder (Amundsen et al. 2002).

Bruken av vaskemidler til tunnelvask øker også stoffkonsentrasjonene i vaskevannet for de fleste forurensende stoffer, siden det løser forurensninger bedre fra tunnelvegger og annet teknisk utstyr (Stotz & Holldorb 2008). I det sentrale området av Østlandet er det anslagsvis rundt 10 mil med sterkt trafikkerte tunneler. Det brukes i størrelsesorden 100-300 m³ med konsentrerte rengjøringsmidler for å vaske disse tunnelene 5-6 ganger i året. Ved direkte utslipp vil vaskevann inneholde en blanding av såpeforbindelser, trafikkskapte tungmetaller og miljøgifter, og dermed kunne representere en betydelig og akutt forurensningsbelastning for mindre vassdrag (Roseth & Søvik 2005).

2.3 METALLER OG DERES MOBILITET I TUNNELVASKEVANN

2.3.1 Spesiering av metaller

Tungmetaller og spormetaller er en stor del av forurensningen fra vegnettet. Tungmetall og spormetall er betegnelser som ofte brukes om hverandre, men som har ulike betydninger for klassifisering av metaller. Begrepet "tungmetall" har ingen presis definisjon, og bruken av begrepet varierer i forskjellige tekster (Weiner 2008.) Tungmetaller kan være en betegnelse på metaller med tetthet på mer enn 5 g/cm og som er potensielt toksiske for akvatiske organismer (Damsgård 2011; Jonnalagadda & Rao 1993; Meland 2010; Walker et al. 2001). Betegnelsen blir også brukt om metaller med høyere eller lik atomnummer som Cu, nemlig 29, og spesielt for metallene som er sterkt toksiske (Weiner 2008). Flere tungmetaller kan være essensielle for organismer i små mengder (Fairbrother et al. 2007). Spormetaller er klassifisert som metaller som finnes i ekstremt små mengder med gjennomsnittskonsentrasjon mindre 1% i jordskorpen (Weiner 2008). Med denne betegnelsen er alle metaller definert som spormetaller, bortsett fra Na, K, Ca, Mg, Fe og Al. Begrepet spormetaller blir også brukt i sammenheng med biologi for metaller som finnes i ekstremt små konsentrasjoner i organismer. Spormetall spiller en viktig rolle for liv ved at noen av de, i små mengder, er essensielle for organismer. Spormetallene er en del av ulike enzymatiske og metabolske prosesser, men kan være giftige ved høyere doser for ulike livsformer

(Walker et al. 2001). Ettersom definisjonene varierer fra forskjellige kilder blir begrepene "tungmetall" og "spormetall" derfor unngått i dette arbeidet.

Metaller kan eksistere i forskjellige tilstandsformer, også kalt spesier (Templeton et al. 2000; vanLoon & Duffy 2011; Weiner 2008). De kjemiske formene til metallene varierer stort i toksisitet, evne til transformasjon og biotilgjengelighet (Jonnalagadda & Rao 1993). Kjemiske spesier er en spesifikk form av et grunnstoff som er definert etter isotopisk sammensetning, elektronisk nivå/oksidasjonstilstand og sammensetning/molekylær struktur (Templeton et al. 2000). De forskjellige tilstandsformene til metallene har spesifikke egenskaper som påvirker hvordan metallet opptrer i ulike miljøer, slik som et akvatisk miljø (**Tabell 3**) i sedimentasjonsbassenger.

De kjemiske tilstandsformene til metallene er avhengig av flere faktorer. To faktorer som sterkt påvirker spesiering av metaller er pH og redokspotensialet (Weiner 2008). Prosesser og stoffer som påvirker disse parameterne vil kunne forandre tilstandsformen til metallene. Metallets løselighet, mobilitet og transport i et sedimentasjonsbasseng er avhengig av tilstandsformen og kan derfor bli styrt av disse prosessene og stoffene (Karlsson 2009). Ved endret forhold vil den partikulære bindingsformen til metaller og deres transformasjoner bli påvirket (Calmano et al. 2005).

Tabell 3: Oversikt over teoretiske tilstandsformer av metall i et akvatisk miljø. Det er inkludert kun uorganisk spesier. Koordinasjon med vannmolekyler er ikke inkludert. Betegnelsen sw viser til at tilstandsformen finnes i sjøvann (sjøvann har tilnærmet pH 8). Tabellen kommer fra vanLoon & Duffy 2011.

	pH = 4		pH = 7		pH = 10	
	Oksiderende miljø	Reduserende miljø	Oksiderende miljø	Reduserende miljø	Oksiderende miljø	Reduserende miljø
Natrium	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺
Magnesium	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺ , MgSO ₄ ⁰ (sw)	Mg ²⁺ , MgSO ₄ ⁰ (sw)	Mg ²⁺	Mg ²⁺
Kalsium	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺ , CaSO ₄ ⁰	Ca ²⁺ , CaSO ₄ ⁰	Ca ²⁺	Ca ²⁺
Aluminium	Al ³⁺ , AlOH ²⁺	Al ³⁺ , AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₃ ⁰ , Al(OH) ₄ ⁻ (sw)	Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₃ ⁰ , Al(OH) ₄ ⁻ (sw)	Al(OH) ₄ ⁻	Al(OH) ₄ ⁻
Krom	HCrO ₄ ⁻	CrOH ²⁺	HCrO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻	CrOH ²⁺ , Cr(OH) ₂ ⁺	CrO ₄ ²⁻	Cr(OH) ₄ ⁻
Mangan	Mn ²⁺	Mn ²⁺	MnO ₂ ⁰ , MnCl ⁺ (sw)	Mn ²⁺ , MnCl ⁺ (sw) MnSO ₄ (sw)	MnO ₂ ⁰	MnCO ₃ ⁰
Jern	FeOH ²⁺ , Fe(OH) ₂ ⁺	Fe ²⁺	Fe(OH) ₃ ⁰	Fe ²⁺ , FeCO ₃ ⁰	Fe(OH) ₄ ⁻	FeOH ⁺ , Fe(OH) ₂ ⁰
Kobolt	Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺ , CoCO ₃	CoCO ₃	Co ₃ O ₄	CoCO ₃
Nikkel	Ni ²⁺ , NiSO ₄ ⁰	Ni ²⁺	Ni ²⁺ , NiHCO ₃ ⁺ CuCl ⁺ (sw)	Ni ²⁺ , NiHCO ₃ ⁺ CuCl ⁺ (sw)	NiOH ⁺ Ni(OH) ₂ ⁰ NiCO ₃	NiOH ⁺ Ni(OH) ₂ ⁰ NiCO ₃
Kobber	Cu ²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺ , CuOH ⁺ CuHCO ₃ ⁺ , CuCl ⁺ (sw)	Cu ²⁺ , CuOH ⁺ CuHCO ₃ ⁺ , CuCl ⁺ (sw)	Cu(OH) ₂ ⁰ , Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	Cu(OH) ₂ ⁰ , Cu(CO ₃) ₂ ²⁻
Sink	Zn ²⁺	Zn ²⁺	Zn ²⁺ , Zn(OH) ₂ ⁰ ZnCl ⁺ (sw)	Zn ²⁺ , Zn(OH) ₂ ⁰ ZnCl ⁺ (sw)	Zn(OH) ₂ ⁰	Zn(OH) ₂ ⁰
Bly	Pb ²⁺ , PbSO ₄ ⁰	Pb ²⁺	Pb ²⁺ , PbOH ⁺ PbHCO ₃ ⁺ , PbCl ⁺ (sw) PbSO ₄ ⁰ (sw)	Pb ²⁺ , PbOH ⁺ PbHCO ₃ ⁺ , PbCl ⁺ (sw), PbSO ₄ ⁰ (sw)	Pb(OH) ₂ , PbCO ₃ Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	Pb(OH) ₂ , PbCO ₃ Pb(CO ₃) ₂ ²⁻

2.3.2 Mobilitet og biotilgjengelighet til metaller

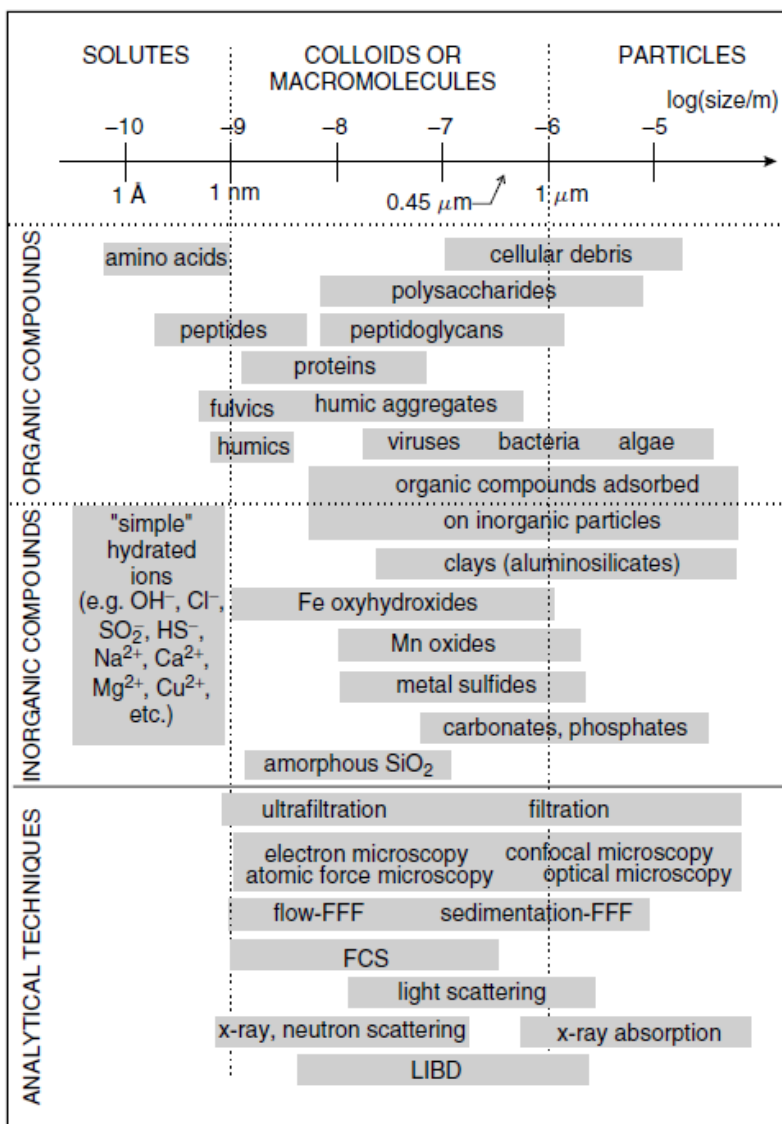
Det finnes forskjellige definisjoner av biotilgjengelighet. For eksempel definerer Fairbrother et al. 2007 biotilgjengelighet som “den andelen av et stoff som absorberes på, inn i og over biologiske membraner til organismer”, mens Hare 1992 definerer biotilgjengelighet som “den andelen av et stoff som potensielt kan bli tatt opp”. Biotilgjengeligheten til forurensende stoffer er avhengig av flere vannkvalitetsvariabler, som også påvirker tilstandsformen til stoffer. Toksisiteten, biotilgjengeligheten og mobiliteten til metallene er sterkt relatert til tilstandsformen (Fairbrother et al. 2007). I tillegg har organismer ulike morfologiske, fysiologiske og biogeokjemiske egenskaper som også forårsaker varierende kjemisk opptak (Erickson et al. 2008).

Partikkelbundne metaller er som regel ikke biotilgjengelige (Meland et al. 2010a). Oppløste eller svakt adsorberte metaller kan derimot være lett tilgjengelig for planter og akvatiske organismer, samt svært mobile. Det finnes i tillegg varierende amorfe (struktureløse), faste materialer som forandres gjennom fysiske, kjemiske og biologiske prosesser, samt kolloider som dannes eller aggregeres. En god del av metallene er bundet til disse reaktive partiklene. Dette gjør dem potensielt mobile og biotilgjengelige, siden metallene kan endre egenskaper under ulike forhold i miljøet (Calmano et al. 2005). Tilstanden til metaller er også påvirket av tilstedeværelsen av ligander, slik som organiske forbindelser og suspenderte stoffer, da disse kan danne komplekser med løste metaller i vann (Fairbrother et al. 2007; Karlsson et al. 2010b). Eksempler på disse stoffene er humus og fulvus-syrer, NTA (nitrilotriacetate) og EDTA (ethylenediaminetetraacetic) syre (Nowack et al. 2001).

Endring i fysisk-kjemiske parametere slik som pH, konduktivitet, oksygeninnhold og redokspotensial kan påvirke mobiliteten av metaller fra den faste fasen (partikler, kolloider) til den løste fasen (Calmano et al. 2005). Når metaller blir løst fra den faste fasen blir de remobilisert. En annen faktor som kan påvirke mobiliteten til metaller er konsentrasjonene til andre metaller. Store metallkationer kan konkurrere om bindingen til biologiske membraner. Disse store kationene binder lett, noe som kan resultere i redusert biotilgjengelighet for andre metaller (Fairbrother et al. 2007). Metaller kan også konkurrere mot binding på ligander og overflateaktive partikler. Ionestyrken til metallkationene er derfor viktig, spesielt på grunn av høye saltkonsentrasjoner i sammenheng med forurensning fra veg. Metaller kan gjennomgå ionebytteprosesser og kompleksdannelse med klorid (Cl⁻) (vanLoon & Duffy 2011). Andre løste spesier kan også danne komplekser med metallionene, som for eksempel sulfid og karbonat (Weiner 2008). Den generelle vannkjemien i tunnelvaskevann er derfor avgjørende for mobiliteten til metallene, og faktorer som påvirker mobiliteten kan ha forskjellige effekter på et metall, avhengig av konsentrasjon av andre metaller.

2.3.3 Størrelsesfraksjonering av tunnelvaskevann

Metaller og komponenter bundet med metaller i et akvatisk miljø kan være i en løst, kolloidal eller partikulær form (*Fig. 3*). Dette er avhengig av parametere i vannet slik som pH, redokspotensialet og. En god karakterisering på hvordan metallene er bundet i et akvatisk miljø er derfor å skille mellom størrelsen på molekylene og de bundne partiklene. Det finnes flere teknikker for å størrelsesfraksjonere vann. Noen eksempler er teknikker som sentrifugering, filtrasjon, ultrafiltrasjon, dialysis og field-flow fraksjonering (FFS) (Lead & Wilkinson 2007; Salbu & Steinnes 1995; Templeton et al. 2000).



Figur 3: Størrelsesfordeling av forskjellige typer kolloider og partikler, samt analytiske teknikker brukt for å karakterisere dem. Forkortelser: FFF = field-flow fraksjonering; FCS = fluorescens korrelasjonsspektroskopi; LIBD = laser-indusert nedbrytningsspektroskopi. Figuren er hentet fra Lead og Wilkinson (2007).

Det finnes forskjellige definisjoner på avgrensingen av partikkelstørrelser. Det er vanlig å skille mellom løst materiale og partikulære stoffer ved å filtrere vannløsningen gjennom et 0,45 µm filter. I tillegg har størrelser mellom 0,2 til 1,0 µm blitt brukt. (Lead et al. 1997; Lead & Wilkinson 2007; Weiner 2008). Mobilt materiale kan være helt løst eller i form av kolloidale partikler. IUPAC definerer den kolloidale størrelsesvariasjonen som har en diameter mellom 1 nm og 1 µm, mens partikler har diameter større enn 1 µm (Lead & Wilkinson 2007). Kolloidale partikler er dominert av overflateegenskaper slik som overflateareal og ladning, i stedet for den kjemiske sammensetningen av partikkelen. Kolloider er derfor veldig sterkt påvirket av forandringer i tilstanden i det akvatiske miljøet. I tillegg vil de være i en kontinuerlig forandring i en matris (Lead et al. 1997). For å skille mellom kolloidal og løst fraksjon blir det ofte brukt videre filtrering av prøvene, i form av ultrafiltrering. Spesier med molekylær masse mindre enn 1 – 10 kDa (diameter på mindre enn rundt 1 nm) er definert som lavmolekylærmasse (LMM) spesier. Disse spesiene er ansett som helt løst i vannløsningen (Salbu 2009). Definisjonen av kolloidale partikler ligger derfor mellom definisjonen av LMM spesier og partikler. Avhengig av forsøksmetoden kan avgrensningen for kolloidalt materiale variere mellom kilder (Guo & Santschi 2007).

2.4 VASKEMIDLER BRUKT I TUNNELVASK

2.4.1 Stoffer i vaskemidler

Såpene som brukes til tunnelvask i Norge har flere felles virkestoffer, i tillegg til mange ulike sammensetninger (Roseth & Søvik 2005). Hensikten med såpestoffene er å løsne urenheter fra overflater og holde de i vannfasen. Rengjøringsmidler brukt til tunnelvasking består ofte av tre hovedkomponenter; alkaliske vaskestoffer, overflateaktive såpestoffer (tensider/surfaktanter) og, for det meste, miljøvennlige løsemidler (Roseth & Søvik 2005). De vanligste brukte såpestoffene er, selv om de fleste brytes raskt ned i vann, akutt giftige for vannlevende organismer ved høye konsentrasjoner (Corneliussen et al. 2007; Roseth & Søvik 2005). Såpestoffene i vaskevann fra tunneler må derfor brytes ned eller fjernes før vaskevannet kan slippes til nærmeste resipient. Siden såpen brytes ned biologisk har det vært uklart om behandling i betongstøpte rensebasseng gir tilstrekkelig fjerning og nedbrytning av disse såpestoffene (Roseth & Søvik 2005).

Såpestoffer (surfaktanter/tensider) blir ofte delt opp i gruppene anioniske, ikke-ioniske, kationiske og amfotære (Corneliussen et al. 2007; Roseth & Søvik 2005). Tensider er organiske, overflateaktive stoffer. De har lett for å sedimenteres ved binding til sand og slampartikler. (Dyer et al. 2006; Roseth & Søvik 2005). De fleste tensider er mer eller mindre giftige for vannlevende organismer og skader kan oppstå ved konsentrasjoner på 1-200 mg/L på grunn av deres overflateaktive egenskaper (Corneliussen et al. 2007). Siden ulike såpestoffer har litt ulike egenskaper kan vaskemidler gjerne inneholder flere forskjellige såpestoffer for å oppnå ønsket effekt. I tillegg tilsettes det ofte kompleksdannende stoffer for å forbedre effekten av såpestoffene (Roseth & Søvik 2005).

2.4.2 Binding og nedbrytning av vaskestoffer

Nedbrytningsstudier av Roseth & Søvik 2005 utført ved 20°C har vist at med 0,5 - 1 % såpe i vann med omrøring, god næringstilgang og pH mellom 7 og 8, så kan de overflateaktive og giftige såpestoffene brytes ned til mindre giftige metabolitter. Ved høy pH (9-10) skjedde det ingen nedbrytning av såpeforbindelsene i vaskemidlet de brukte (CW 613). Det spekuleres at dette skyldes at pH-nivået er toksisk for mikroorganismene som bryter ned såpestoffene. Forsøket har også vist at en del av såpestoffene kan binde seg til vegstøv fra tunneler og fjernes gjennom sedimentasjon av disse partiklene. Binding og nedbrytning av såpestoffer i vaskevann fra Smihagentunnelen i Ås ble undersøkt gjennom mørk lagring av vaskevann i 10 liters kanner ved henholdsvis 4 og 15 °C. Det ble dokumentert at det skjedde en gradvis reduksjon av opprinnelig mengde såpestoffer (alkoholetoksilater), og at dette skjedde raskere ved 15 °C enn 4 °C. Totalt organisk karbon endret seg lite gjennom forsøket.

2.4.3 Spesifikke typer vaskestoffer

Det brukes forskjellige typer løsemidler slik som White Spirit forbindelser, vegetabiliske estere av raps/kokos, appelsinskallolje/limonen (sitronavfetting), glykoleter og alkoholer som isopropanol, etanol og butanol (Roseth & Søvik 2005). Av kompleksbindere brukes NTA, EDTA, fosfater og salter av organiske syrer. Av alkaliske stoffer dominerer metasilikat og andre silikater (Roseth et al. 2005). Nedenfor forklares forskjellige stoffer som blir ofte brukt i vaskemidler. De merket med * brukes i vaskemidlet TK 601, Clean Extra Autovask m/voks brukt i dette forsøket.

*Trinatrium nitrilotriacetat (NTA)** tilhører gruppen chelater som er organiske syrer som blant annet kan binde kationiske metaller og andre forbindelser med positiv ladning. Giftighet er relativt lav, og stoffet er ikke forventet å være miljøskadelig eller bioakkumulerende. Flere bakteriestammer isolert fra kloakk, jord og sediment er i stand til å vokse på NTA. Disse bakteriene mineraliserer stoffet fullstendig etter at primær nedbrytning har funnet sted (Corneliussen et al. 2007).

*Natriumkarbonat** tilsettes som buffer og alkalisk vaskestoff og gir sterkt basisk vannløsning med pH mellom 10 og 11. Det er også brukt i universalrengjøringsmidler og i kosmetikk. Vurdert som lite miljøskadelig for akvatiske organismer og det antas som ikke relevant å vurdere bioakkumulering og nedbrytning av stoffet (Roseth & Søvik 2005).

*Alkoholetoksilater (AEO)** er såpestoffer som er vanlig å bruke i rengjøringsmidler for tunneler, industri og biler. De er ikke-ioniske tensider som er lite reaktive og dermed mindre giftig enn andre tensider. Miljøegenskapene til disse stoffene varierer mye med kjedelengder og grad av etoksilering (EO), hvor for eksempel lange kjedelengder og stor grad av etoksilering gir generelt lengre

nedbrytningstid og økt giftighet for vannlevende organismer. Det anbefales at alkoholetoksilater som er akutt giftige for vannlevende organismer ved konsentrasjoner under 1 mg/L, ikke brukes i rengjøringsmidler for vask av tunneler og annet vegvedlikehold (Roseth & Søvik 2005).

Et stoff i TK 601, Clean Extra Autovask m/voks er et fettalkoholetoksilat C9-11. Dette er et stoff som har kjeder med 9, 10 og 11 karbonatomer og varierende etoksilering (EO). Giftigheten er for så vidt lav, men høyere enn andre stoffer i såpen (Corneliussen et al. 2007).

2(2-butoxyetoxy)etanol* brukes som løsemiddel i rengjøringsmidler og har lav giftighet for vannlevende organismer, er ikke bioakkumulerende og brytes raskt ned både i renseanlegg og overflatevann. Stoffet har ikke vist tegn på mutagene, kreftfremkallende, fosterskadende eller fertilitetsnedsettende effekter (Roseth & Søvik 2005).

D-limonen er et ikke vannløselig løsemiddel. Det danner en mikrosuspensjon i rengjøringsmidler med såpestoffer som vil bidra til å løse olje- og tjæreforbindelser. Stoffet er relativt giftig for vannlevende organismer. Løsemiddelet kan skape hudirritasjoner, spesielt dersom oljen er gammel og oksidert. Ved lav pH og under påvirkning av sollys kan vandige løsninger med limonen bidra til å danne polyklorerte forbindelser som ligner pesticidet toksafen. Det er funnet at slike forbindelser også blir dannet ved høyere pH-verdier og under mørke forhold, men da i noe mindre omfang (Roseth & Søvik 2005).

Appelsinskallolje (2(2-butoxyetoxy)etanol og D-limonen) er et mindre miljøskadelig løsemiddel som er vanlig brukt i rengjøringsmidler. Det framstilles gjennom pressing av appelsinskall. Appelsinskallolje løses ikke i vann, men er lett løselig i alkohol. I vann vil løsemiddelet sammen med tensider danne en mikrosuspensjon. Hovedingrediensen i appelsinskallolje er D-limonen (omtrent 90 %) (Roseth & Søvik 2005).

Kvartært kokosalkylaminetoksilat er et vanlig brukt kationisk vaskestoff. Stoffet er en kvarternær ammoniumforbindelse som er akutt giftig for vannlevende organismer og bakterier. Ved høy pH er stoffet ekstra giftig for bakterier, og i tillegg antas det at fullstendig nedbrytning krever lang tid (Roseth & Søvik 2005).

Natriumkapryliminoetoksylat, også kalt 2-etylhexylamindipropionat. Dette stoffet er et vanlig brukt amfotært såpestoff (elektrisk ladning varierer med pH-verdi). Som mange andre amfotære tensider har dette propionatet relativt lav giftighet for vannlevende organismer, og det brytes raskt ned under både aerobe og anaerobe forhold (Roseth & Søvik 2005).

2.4.4 Vaskemiddelet TK601, Clean Extra Autovask m/voks

Det blir brukt forskjellige såpeprodukter ved vasking av tunneler i Norge. Eksempel er tunnelvaskemidlet CW613, som brukes i store volumer. Det brukes også Smart 50, Extra tunnelvask, Kraft tunnelvask, WM-rens, Basol HK og flere andre produkter (Roseth & Sjøvik 2005). I denne oppgaven ble det forsket på vaskemiddelet TK 601, Clean Extra Autovask m/voks, produsert av Teknisk Kjemisk Produksjon AS. Dette produktet blir per i dag brukt av entreprenørselskapet Mesta som i dag vasker de fleste tunnelene i Østfoldsområdet, samt Södra lenken i Stockholm (Meland 2013). Såpen blir brukt under fullvask av Nordbytunnelen (**Kap. 3.2.1**). Sammensetningen av vaskemiddelet er vist i **Tabell 4**. Alle opplysningene i tabellen er for konsentrert produkt. Vaskemiddelet inneholder maksimalt 35 g/l flyktige organiske løsemidler. Klassifiseringene for fareidentifikasjon ligger i sikkerhetsdatabladet (**Vedlegg 13**).

Tabell 4: Sammensetning/opplysninger om innholdsstoffer i TK601, Clean Extra Autovask m/voks hentet fra Sikkerhetsdatabladet fra TKP AS (Kapstad 2013). Alle opplysningene i tabellen er for konsentrert produkt.

Komponentnavn	Identifikasjon	Klassifisering	Innhold
Trinatriumnitilotriacetat (NTA-NA3)	CAS-nr.: 5064-31-3 EC-nr.: 225-768-6	Xn; R22, R36	5 - 10 %
Natriumkarbonat	CAS-nr.: 497-19-8 EC-nr.: 207-838-8	Xi; R36	1 - 5 %
2(2butoxyetoxy)etanol	CAS-nr.: 112-34-5 EC-nr.: 203-961-6	Xi; R36	1 - 5 %
Fettalkohol C12-C14 + 1-10 mol EO	CAS-nr.: 68439-50-9	Xn, N; R22, R41, R50	1 - 5 %
C9-C11 pareth 8	CAS-nr.: 68439-46-3	Xn; R22, R38, R41	1 - 5 %

2.5 LOVER, DIREKTIVER OG RETNINGSLINJER

Statens vegvesen har gjennom planlegging, bygging og drift av alle Europa- og riksveger i Norge et sektoransvar for miljøet. Stortingsmeldinger og Nasjonal transportplan beskriver nasjonale føringer for miljøarbeid (Statens vegvesen 2013). EUs rammedirektiv for vann gir strenge krav til vannkvalitet som har ført til økt fokus for å redusere spredning av forurensning. Det ble tatt opp i norsk lov fra 1.1.2007, og gjennom vannforvaltningsforskriften setter dette krav til Statens vegvesen om kontroll over utslipp til ulike vannforekomster. Dette er for at norsk lov overholdes og for at miljø ikke belastes mer enn høyst nødvendig. Vanndirektivet ble gjort gjeldende for medlemslandene 22. desember 2000, og ble innlemmet i EØS-avtalen i 2008 (St.prp. nr. 75 2007-2008) (Det kongelige utenriksdepartementent 2008; Vanndirektivet 2000; Vannportalen 2013).

EU innførte regler for vaske- og rengjøringsmidler i 2004 (regulation (EC) No 648/2004) (EU 2004). Norge var forpliktet til å implementere dette regelverket gjennom EØS-avtalen og har inkludert kravene til vaske- og rengjøringsmidler i Produktforskriften (Lovdata 2004). Disse reglene setter strenge krav til nedbrytbarheten av de organiske stoffene i rengjøringsmidlene. Dette vil si at 60 % av stoffene skal være brutt ned til karbondioksid og vann i løpet av 28 døgn ved en standardisert nedbrytningstest. Overflateaktive stoffer (tensider og surfaktanter) må også være fullstendig biologisk nedbrytbare. Det vil si omdannet til CO₂ og vann (Roseth & Søvik 2005).

Følgende tester av de overflateaktive stoffene i vaske- og rengjøringsmidler må gjennomføres i henhold til EU-reglene (Roseth & Søvik 2005).

1. Primær bionedbrytbarhet av overflateaktive stoffer i vaskemidler: Reference method (beskrevet i Annex VIII i Regulation (EC) No 648/2004). Skal oppnå minst 80 % nedbrytning for godkjenning.
2. Fullstendig bionedbrytning av overflateaktive stoffer i vaskemidler (mineralisering): Referansemetoden er ISO 14593: 1999 (CO₂, headspace test) eller andre tilsvarende metoder som er angitt i Regulation (EC) No 648/2004. Kravet er minst 60 % mineralisering i løpet av 28 døgn.

3 MATERIALE OG METODE

3.1 PILOTFORSØK OG FORARBEID

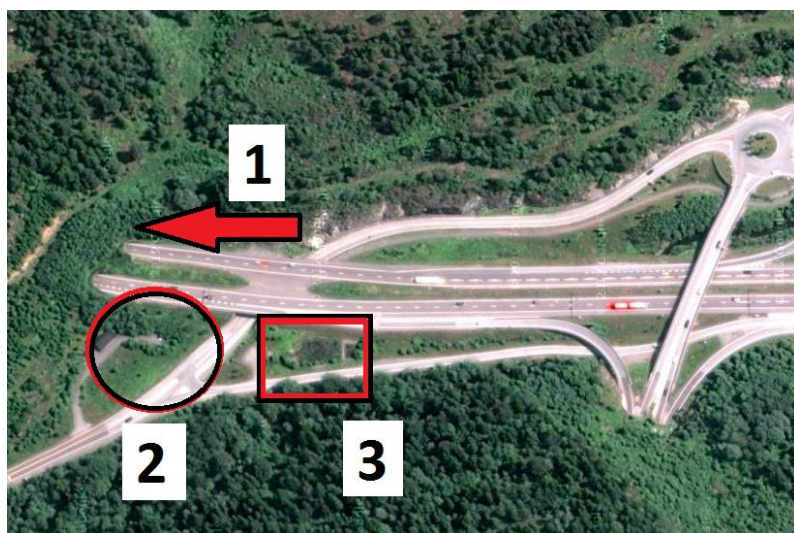
For å få en vurdering av oppsettet til forsøket og forventet konsentrasjoner i tunnelvaskevannet ble det utført et pilotforsøk. Ut ifra pilotforsøket ble oppsettet og endelig metode utviklet.

3.2 OMRÅDEBESKRIVELSE

3.2.1 Nordbytunnelen

Norbytunnelen er en 38,5 km lang tunnel langs E6, sør for Oslo i Ås Frogn kommune. Den består av to løp, med til sammen 4 kjørefelt. Tunnelen er klassifisert som en høytrafikkert tunnel med ÅDT på 41 000 og andel tungtrafikk på 11 % (NVDB 2013). Denne informasjonen gjelder for året 2011 og er den siste oppdaterte opplysningen funnet i Nasjonal Veidatabank med vegreferanse EV6-HP3-m0->4923 (Vegkart 2013). Det har blitt utført flere undersøkelser på vaskevannet fra Nordbytunnelen (Amundsen et al. 2002; Damsgård 2011; Meland 2012a; Torp 2011; Åstebøl 2005).

Nøkkelopplysninger om Nordbytunnelen er hentet ifra Roseth og Meland (2006). Tunnelen har dimensjonene 3840 m lengde og 20 m bredde med 1 % midlere hellingsgrad. Gjennomsnittshastigheten er 89 km/t, hvor det er 90 km/t fartsgrense. Dreneringssystemet er separat fra overvannsdrenering fra veg og vannet ender opp i pumpehuset som sender det videre til sedimentasjonsbassenget (*Fig. 4*). Antall vask per år er fordelt slik: 5 veggvask, 1 helvask og ingen teknisk vask. Prøvetakingen til dette forsøket oppstod ved en veggvask av tunnellopet med nordgående trafikk.



Figur 4: Bilde fra Google Earth som viser søråpningen til Nordbytunnelen (1) med pumpehuset (2) som sender tunnelvaskevannet til Vassum rensbasseng (3).

3.2.2 Prøvetaking

Prøvetakingen ble utført fra pumpehuset som lå mellom Nordbytunnelen og Vassum rensebasseng (*Fig. 5*). Datoen var 13. februar 2013 og prøvetakingen begynte kl.22:40. Vannet ble samlet opp fra veggvask i tunnellopet med nordgående kjøreretning i Nordbytunnel og sendt videre til pumpehuset, som pumper det til rensebassenget.

Prøvene ble hentet opp fra utløpet nede i pumpehuset ved bruk av plastikk bøtter og tau. Tunnelvaskevannet ble totalt fordelt mellom 9 vandunker (Asaklitt 15 L vandunk). Forsøket gikk ut på å ha tre paralleller med varierende såpemengder som ble senere tilsatt på laboratoriet. Hver parallell besto av 3 vandunker. For å oppnå relative like utgangskonsentrasjoner for parallellene ble vannet fordelt likt mellom 3 vandunker om gangen. Tunnelvaskevannet ble helt over fra bøtten i de tre vandunkene i varierende rekkefølger. Dermed fikk hver vandunk litt av topp, middels, og sluttdelen av vannet i bøttene. Dette ble gjort til vandunkene var fylt opptil 15 L merket på dunkene. Løkkene ble dermed satt godt på. Det ble benyttet en logger under prøvetakingen som målt diverse parametere.



Figur 5: Pumpehuset til Nordbytunnelen. Foto: Jon-Henning Aasum

3.3 FRAKSJONERINGSMETODE

For å skille mellom en løst, kolloidal og partikulær fraksjon kreves det flere fraksjoneringssteg av tunnelvaskevannet, samt en klar definisjon av "cut-off" punktene mellom de forskjellige fraksjonene (*Kap. 2.3.3*). I dette forsøket ble fraksjonene definert på følgende måter:

1. **Partikulær fraksjon:** Den partikulære fraksjonen blir fjernet fra tunnelvaskevannet ved filtrering gjennom et 0,45 μm filter. Forskjellen mellom målte totalkonsentrasjoner og filtrerte konsentrasjoner gir mengde partikulært bundne spesier.
2. **Kolloidal fraksjon:** Filtrerte prøver vil bli videre ultrafiltrert med 10 kDa porestørrelse for å fjerne den kolloidale fraksjonen. Den kolloidale fraksjonen er derfor definert som partikler med størrelsesvariasjon mellom 0,45 μm og 10 kDa (rundt 1 nm). Forskjellen mellom filtrerte prøver, og ultrafiltrerte prøver vil gi denne fraksjonen.
3. **LMM fraksjon:** Filtrerte prøver blir videre ultrafiltrert med størrelse 10 kDa. Målte konsentrasjoner av grunnstoffer i denne fraksjonen blir ansett som spesier med lavmolekylærmasse (LMM), og derfor fullstendig oppløst i vannløsningen.

3.4 OPPSETT

Instrumenter, utstyr og materiale brukt til prøvetaking, oppsett av forsøket, prøveopparbeiding og analyse finnes i *Vedlegg 2*. Oversikt over sertifiserte referansematerialer og kontrollprøver for bestemmelse av nøyaktighet i analysemetodene finnes i *Vedlegg 3*. Et prøvetakingssystem ble laget for å unngå kontaminering og omrøring i prøvedunkene under forsøket (*Fig. 6 og 7*). Oppsettet og fullstendig liste over materialene brukt vises i *Fig. 8* og *Tabell 6*. Systemet besto av slanger som førte vannet ut av vandunkene via en peristaltisk pumpe og ført til en treveisventil. Denne ventilen kunne da føre prøven direkte ut til prøvetaking, eller videre til en 0,45 µm filter (GWV High Capacity Groundwater Sampling Capsules with 0.45 µm Versapor membrane, Pall Life Sciences). Hver del (unntatt filtrene) ble syrevasket før bruk for å forhindre eventuelle forurensninger. Syrevasken besto av en blanding av ultrapure salpetersyre og mq-vann og ble pumpet gjennom delene i minst 10 minutter.



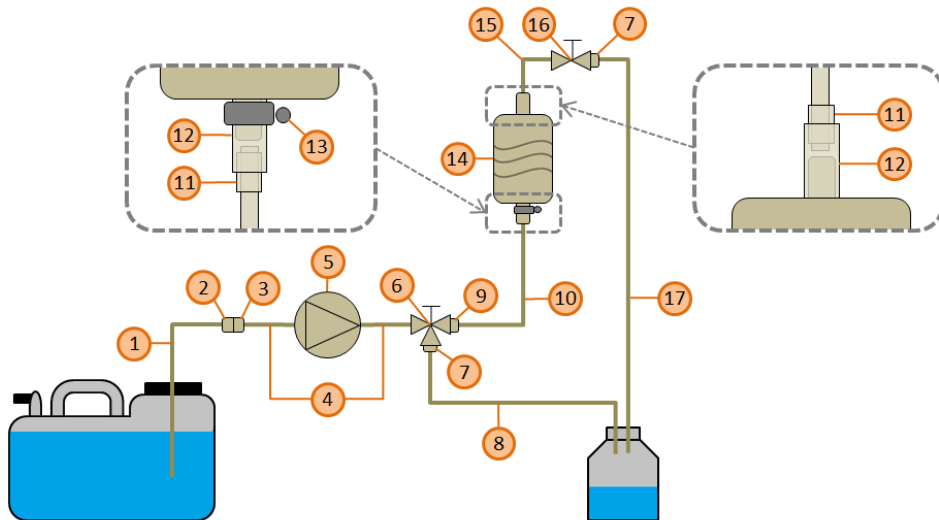
Figur 7: Oppsettet til prøvetakingssystemet. Vandunkene kan ses i bakgrunnen. Foto: Jon-Henning Aasum.



Figur 6: Kjølerommet med vandunkene brukt i prøvetakingssystemet. Foto: Jon-Henning Aasum.

Ved bruk av dette systemet var det mulig å ta ut prøvevannet fra en spesifikk dybde i vannvandunken. Dette var 12 cm ned i vandunken, som tilsvarte halvparten av dybden til den initiale mengden med tunnelvaskevann. Slangen ble holdt på plass ved at den sto oppi et trangt hull boret ut på toppen av lokket ved bruk av en elektrisk bor. Dette hullet ble skyldt med mq-vann og tørket ved bruk av en lufttrykkspistol. Røret ble dermed merket med svart teip etter 12 cm fra utløpet. Siden slangen bøyde seg litt ble den aktuelle dybden i vannet variert litt mellom vandunkene (rundt 1-2 cm).

Hele prøvetakingssystemet og vandunkene var plassert i et kjølerom som holdt en temperature på rundt 4 °C for å simulere forholdene i et innendørs rensbasseng en tunnel. Det var mørkt i kjølerommet når det ikke pågikk arbeid.



Figur 8: Oversikt over oppsettet brukt i forsøket. Delene er beskrevet i tabell 6. Dette oppsettet ble gjentatt 10 ganger; En for hver forsøkskar. Skissen ble tegnet av forfatteren, Jon-Henning Aasum, ved bruk av Microsoft Word.

Tabell 5: Utstyr og materiale benyttet for oppsettet av prøvetakingsystemet. Hver av overgangene benyttet ble brukt fra et sett fra Bio-Rad laboratories, med produktnr. 731-8220 (fittings kit, 250 pieces).

Nr.	Utstyr og materiale	Produsent/leverandør	Lengde (cm)
1	Slange PTFE 4,0x5,0mm	VWR	100
2	Stor overgang «male»	Bio-Rad laboratories	
3	Middels overgang «female»	Bio-Rad laboratories	
4	Pumpeslange R3607 ID: 3,17mm	VWR	25
5	Peristaltisk pumpe		
6	Discofix® 3-veisventiler	B. Braun	
7	Liten overgang «female»	Bio-Rad laboratories	
8	Tygon slange ID: 2 mm		70
9	Stor overgang «female»	Bio-Rad laboratories	
10	Slange PTFE 4,0x5,0mm	VWR	25
11	Kort middels tygon slange		2
12	Kort stor tygon slange		4
13	Klampe (av metal, skrue fester)		
	GWV High Capacity Groundwater	Pall Life Sciences	
14	Sampling Capsules with 0.45 µm Versapor membrane		
15	Slange PTFE 4,0x5,0mm	VWR	4
16	Discofix® 2-veisventil	B. Braun	
17	Teflon slange ID: 2 mm		70

3.5 OPPSTART

Prøvetakingssystemet ble først skylt med vann tilsatt salt. Det ble tilsatt 6 g NaCl (natriumklorid) i en vanddunk med 15 L mq-vann, som ga en konsentrasjon på 0,4 g/L. Dette var for å ha tilnærmet lik forhold i filteret som prøven. Prøven var forventet å inneholde mye salt på grunn av salting av E6 i vintertiden. Det ble skylt gjennom 300 ml mq-vann med tilsatt salt gjennom hver innløp i systemet. Dette tilsvarer rundt 3 ganger så mye væske som prøvetakingssystemet inneholdt (undersøkt i forforsøket).

I tillegg til de 9 vanddunkene som inneholdt tunnelvaskevann ble det brukt en vanddunk som inneholdt kun mq-vann. Dette var blankprøven og ble brukt gjennom hele forsøket. Vanddunkene ble ristet opp ved å snu dem opp ned 10 ganger. Det ble brukt en liten gummipropp i borehullet på lokket får å unngå at vannet rant ut. Etter ristingen ble vanddunkene plassert i hyller langs veggen i kjølerommet. Hver slange fra prøvetakingssystemet ble plassert i sin tilsvarende vanddunk, hvor teipen indikerte at slangen var dypt nok nedi dunken.

3.6 SÅPETILSETNING

Etter den første prøvetakingen (*Kap. 3.6*) ble vanddunkene tatt ut av hyllen i kjølelageret og tilsatt en satt mengde såpe. Såpen som ble brukt var TK 601, Clean Extra Autovask m/ voks, produsert av Teknisk Kjemisk Produksjon AS. De tre først vanddunkene ble ikke tilsatt noe såpe (utgangsprøver). Vanddunk nummer 4, 5 og 6 ble tilsatt 75 ml såpe. Dette tilsvarte 0,5 % v/v såpekonsentrasjon. Vanddunk nummer 7, 8 og 9 ble tilsatt 450 ml såpe, som tilsvarte 3% volum/volum såpekonsentrasjon. Såpen ble målt opp ved bruk av en 1 L målesylinder. Vanddunk nummer 10 ble ikke tilsatt noe såpe og inneholdt kun mq-vann. *Fig. 9* viser oppsettet til tilføringen.



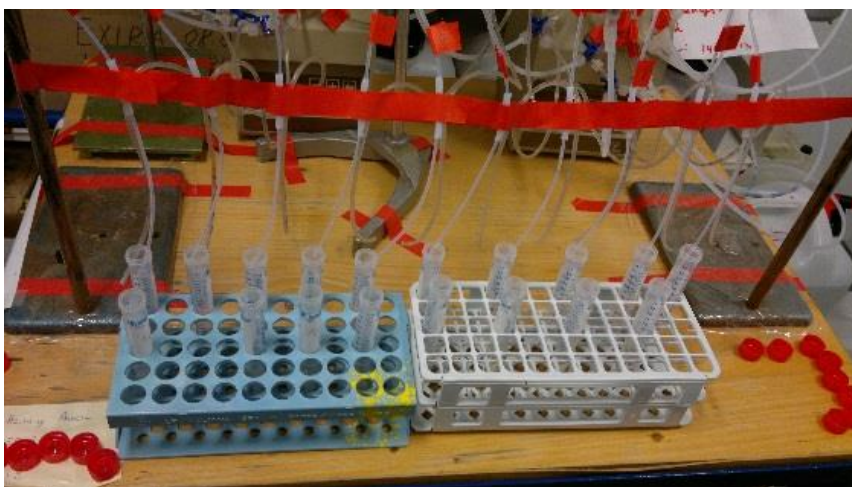
*Figur 9: Oppsette for tilførsel av såpe i vanddunkene med tunnelvaskevann.
Foto: Jon-Henning Aasum.*

Vanndunkene ble deretter ristet opp ved å snu dem opp ned minst 10 ganger. Det ble brukt en liten gummipropp i borehullet på slik at vannet ikke rant ut. Det ble brukt kun én propp for alle vanndunkene, så får å unngå såpeforurensning ble den først brukt på vanndunk nummer 10 (destvann), så parallellene uten såpe, så de med 0,5% såpe, og til slutt de med 3% såpe. Etter ristingen ble vanndunkene plassert tilbake i hyllene i kjølerommet og slangene ble plassert tilbake i hver sin dunk. På hver vanndunk fantes det en ventil bakerst over dunken. Denne var åpnet for å gi tilgang til luft, og dermed unngå undertrykk eller oksygenmangel i vanndunkene.

3.7 PRØVEUTTAK GJENNOM FORSØKSPERIODEN

Oppstarten til forsøket og den første prøvetakingen ble utført som beskrevet i tidligere, og representerte Tid 0 og dermed upåvirket av såpe og sedimentering. Etter såpen ble tilsatt og alle vanndunkene ble ristet igjen ble tiden til forsøket startet. Nye prøvetakinger ble gjennomført etter 30 minutter, 1, 3, 9 og 21 dager. Berøring av vanndunkene ble unngått etter siste ristingen for å ikke forstyrre sedimenteringsprosessen.

Prøveuttakene ble gjort i rekkefølgen beskrevet i *Tabell 6*. Vanndunk nummer 1, 2 og 3 var koblet til samme pumpe, så prøveuttakene ble gjort simultant. Resten av vanndunkene (4, 5, 6, 7, 8, 9 og 10) var koblet til den andre pumpen, så prøveuttakene ble gjort rett etter, eller simultant med den andre pumpen (*Fig. 10*). Siden pumpehastigheten varierte litt mellom hver uttak ble pumpen stoppet når riktig mengde prøve ble målt opp for en av dem. Utgangsslangen ble dermed plassert i et avfallsrør (50 eller 15 ml sentrifugerør). Avfallsrørene ble brukt under hele forsøket og ble kun brukt for samme prøvenummer. Resten av prøvene ble dermed fylt helt til enda en prøve var målt opp riktig, hvor den også ble erstattet med et avfallsrør. Dette ble gjentatt til alle prøverørene ble fylt opp til riktig mengde.



Figur 10: Prøvetaking av filtrerte prøver. Bildet ble tatt 19/2-2013 av Jon-Henning Aasum.

Tabell 6: Gjennomgang av prøveuttakene utført ved tid = 0, 30 min, 1, 3, 9 og 21 dager ut fra vandunker som inneholdt tunnelvaskevann fra Nordbytunnelen 0, 0,5 % og 3% såpekonsentrasjoner. Såpeproduktet ble tilsatt etter første prøvetaking.

Steg	Hensikt	Beskrivelse
1	Klargjøring	I begynnelsen av hver prøveuttaking ble alle pumpe slangene strukket på plass i pumpene og klemmene ble satt på. Disse er alltid av når det ikke blir utført prøvetaking for å unngå at slangene blir slitte og mister pumpeeffekten. Strømmen til pumpene ble dermed slått på.
2	Vask utløp uten filter	Treveisventillene ble justert slik at væsken kunne pumpes ut uttaket uten filteret. Før prøveuttaking ble ca 100 ml av prøvevæsken skyldt gjennom delen av systemet som ikke gikk gjennom filteret. Siden denne delen ikke var lang (inneholdt ca 2 ml væske i slangene) ville dette vaske ut gammel prøve fra forrige gang. Dette ble målt opp i 500 ml glassflasker og kastet i en bøtte.
3	Totalkonsentrasjon (ICP-MS)	Nøyaktig 10,0 ml prøve ble pumpet ut til en 15 ml sentrifugerør (målt i sentrifugerøret) gjennom uttaket uten filteret.
4	Vask utløp med filter	Treveisventilen ble justert for å føre væsken til filtreringsdelen av systemet. I tillegg ble toveisventilen over filteret åpnet. Ca 300 ml prøvevæske ble dermed skyldt gjennom systemet og målt opp av 500 ml glassflasken kastet i en bøtte.
5	Filtrerte prøver (ICP-MS)	Nøyaktig 10 ml prøve ble pumpet ut gjennom utløpet med filter til en 15 ml sentrifugerør (målt i sentrifugerøret).
6	Ultrafiltrerte prøver (ICP-MS)	Nøyaktig 12 ml prøve ble pumpet ut gjennom uttaket med filteret inn i en 50 ml sentrifugerør med et 10 kDa filter (Amicon® Ultra-15 10K Centrifugal Filter Devices, Merck Millipore Ltd.). Det var en strek på toppen som indikerte at den var fylt med 12 ml (testet på forhand med mq-vann og en pipette). Prøvene ble sentrifugert senere, som beskrevet i kapittel 3.8.1.
7	DOC	Rundt 50 ml filtrert prøve ble fylt opp i en 50 ml sentrifugerør.
8	Justering av ventiler	Treveisventillen ble justert tilbake til uttaket uten filter. Toveisventilen over filteret ble stengt for å unngå at væske rant ut og at luft kom inn i filteret.
9	TOC	Rundt 50 ml prøve ble dermed fylt opp i en 50 ml sentrifugerør.
10	Anioner	Rundt 50 ml prøve ble dermed fylt opp i en 50 ml sentrifugerør.
11	Konduktivitet og pH	Rundt 50 ml prøve ble fylt opp i en 50 ml sentrifugerør.
12	Tensider*	Rundt 15 -20 ml prøve ble fylt opp i en 50 ml sentrifugerør.
13	Avslutning og oppbevaring av prøver	Treveisventillen ble justert til å stenge for alle uttakspunktene. Klemmene på pumpen ble løsnet og pumpe slangene ble tatt av festet. Strømmen til pumpene ble slått av. Alle prøvene ble oppbevart i et mørkt kjølerommet på rundt 4 °C før prøveforberedning eller analysering (beskrevet senere).
14	Gjentagelser	Steg 1-10 ble gjentatt for hver prøvedag ved tid: 0, 0,021, 1, 3, 9 og 21 dager. Steg 11, merket med stjerne (*), ble gjentatt for kun dag 0, 9 og 21, samt bare for forsøkskarene 1, 4 og 7.

3.8 FORBEHANDLING AV PRØVER OG ANALYSERING PÅ ICP-MS

3.8.1 Dekomponering av totalprøvene ved hjelp av UltraClave®

Nøyaktig 4,0 ml fra hver prøve ble tatt ut i to forskjellige posisjonsbeholdere av teflon ved bruk av en pipette. Dette var fordi hver prøve måtte dekomponeres på to forskjellige måter for å ta hensyn til de forskjellige grunnstoffene som skulle analyseres ved hjelp av ICP-MS. Alle teflonrørene ble dermed satt i et varmeskap på 60 °C i 4 døgn for å tørke inn prøvene. Det ble også nøyaktig veid opp ca 1,0 g av to forskjellige referansemateriale (*Vedlegg 3*) i seks forskjellige teflonrør hver (tre for hver dekomponeringsmetode). Fem tomme teflonrør ble tilsatt mq-vann, internstandard og syre for hver dekomponeringsmetode og ble brukt som blankprøver som fulgte hele prosedyren.

I den ene rekken med teflonrør ble tilsatt 2,0 ml ultrapure salpetersyre (HNO_3) og 150 μl fortynnet internstandard (Rh (Rhodium), In (Indium), Te (Tellurium) og Tl (Thallium)) (1 + 1 fortynnet) ved bruk av en automatpipette. Den andre rekken ble tilsatt 2,5 ml HNO_3 , 0,1 ml flussyre (HF) og 250 μl internstandard. Prøvene ble dekomponert i Ultraclaven ved 250 °C i 20 minutter, i load bestående av 320 mL vann, 25 mL 30 % (vekt/vekt) H_2O_2 og 3 mL 96 % (w/w) H_2SO_4 . Før dekomponering ble kammeret trykksatt med 50 bar ved hjelp av nitrogengass.

Etter dekomponering ble prøvene uten HF overført til 15 ml sentrifugerør og fortynnet til 15 ml med mq-vann. Prøvene med HF ble overført til 50 ml sentrifugerør og fortynnet til 50 ml. Når prøvene ble overført fra teflonrørene ble det brukt en spruteflaske med mq-vann for å skylle veggene i røret før prøven ble overført til sentrifugerøret. Teflonrøret ble også konstant rotert i hånden når prøven ble overført for å unngå at noe av prøven satt igjen i veggen. Dette ble gjentatt minst 2 ganger. For prøvene med HF var roteringen ikke så viktig siden den ble fylt opp med mer mq-vann før overføringen til 50 ml sentrifugerøret. Etter overføringen ble prøvene ristet opp ved å snu dem opp ned 10 ganger.

3.8.2 Forbehandling av filtrerte prøver

De filtrerte prøvene ble tilsatt nøyaktig 1,0 ml konsentrert HNO_3 og 100 μl fortynnet internstandard (1 + 1 fortynnet). Dette ble gjort minst 2 uker før dekomponeringen for å ta hensyn til adsorbering av stoffer på veggen av prøvebeholderene.

3.8.3 Sentrifugering av ultrafiltrert prøver (LMM fraksjon)

Sentrifugering av prøvene ble utført dagen etter prøvetakingen. Dette var på grunn av dårlig tid på første dagen, hvor det ikke var mulig å utføre sentrifugeringen i tide. For å beholde lik metode gjennom forsøket ble derfor sentrifugeringen utført dagen etter for hver prøvetakingsdag.

Sentrifugerørene brukt inneholdt et 10 kDa filter (Amicon® Ultra-15 10K Centrifugal Filter Devices, Merck Millipore Ltd). Fire sentrifugerør ble sentrifugert om gangen i en Allegra™ 64R sentrifuge fra Beckman Coulter. Prøvene ble sentrifugert i 15 minutter på 5000 x g. Filteret ble dermed tatt ut av sentrifugerøret. Rester i filteret ble tømt og selve filteret ble kastet. Mengde prøve som ble filtrert varierte fra forskjellige prøvebeholdere. Dette blir nevnt i diskusjonen. På grunn av dette ble forskjellige mengder konsentrert HNO₃ tilsatt i sentrifugerørene får å oppnå 5 % syrekonsentrasjon (volum/ volum). Mengden syretilsetning i de forskjellige rørene står i *Vedlegg 4*. Syretilsetningen ble gjort minst 2 uker før dekomponeringen.

Det ble overført 5 ml av prøven i et nytt 15 ml sentrifugerør ved bruk av en pipette. Prøvene ble tilsatt 100 µl fortynnet internstandard (1 + 3 fortynnet). Dette ble gjort rett før dekomponeringen.

3.8.4 Analyse ved hjelp av ICP-MS

Totalprøvene, filtrerte prøvene og ultrafiltrerte prøvene ble analysert ved bruk av ICP-MS (AGILENT 8800 QQQ ICP-MS instrument). Den instrumentelle analysen ble utført av Karl Andreas Jensen ved UMB-IPM.

Det ble brukt kalibreringsstandard av ABC-standard (20 µg/L ABC-standard (multistandard), 200µg/L bor) og kalibreringsblank med internstandard, begge med samme syrekonsentrasjon som prøvene. Det ble i tillegg benyttet kalibreringsstandard og Ba/Mo-standard for å kunne korrigere for drift og interferenser. Som kontrollprøve ble det brukt en standard 1643h som er kontrollert opp mot standard referansemateriale 1643, Trace Elements in Water (National Institute of Standards and Technology 2004).

Oversikt over hvilke grunnstoff som ble bestemt ved hjelp av ICP-MS, samt metoden brukt, finnes i *Vedlegg 5*.

3.9 ANDRE ANALYSER

3.9.1 Bestemmelse av DOC og TOC

Prøvene ble analysert for DOC (Dissolved Organic Carbon) og TOC (Total Organic Carbon) ved hjelp av en Total Karbon Analysator (TOC-V CPM, Total Carbon Analyzer, Shimadzu).

Den instrumentelle analysen ble utført av Johnny Kristiansen ved UMB-IPM.

3.9.2 Bestemmelse av anioner

Prøvene ble analysert for konsentrasjoner av klorid, sulfat, nitrat og fluorid ved bruk av en ionekromatograf (IonPac® AS22-Fast, 4 x 150 mm kolonne, RFIC™) med en prøveveksler (XYZ AutoSampler, ASX-500 Series, Zellweger analytics).

Den instrumentelle analysen ble utført av Johnny Kristiansen ved UMB-IPM.

3.9.3 Tensider

Prøvene som ble analysert for tensider ble sendt til Ramboll Analytics i Finland. Analysen ble utført av ALS Laboratory Group ved bruk av fotometrisk metode.

3.9.4 Konduktivitet og pH målinger

Måling av konduktivitet og pH i prøvene ble utført dagen etter prøvetakingen. Dette var på grunn av dårlig tid på første dagen, hvor det ikke var mulig å utføre sentrifugeringen i tide. For å beholde lik metode gjennom forsøket ble derfor analysene utført dagen etter for hver prøvetakingsdag.

Konduktiviteten i prøvene ble målt av en stasjonær konduktivitetsmåler (712 Conductometer, Metrohm). Det ble brukt en referanseløsning for å sjekke nøyaktigheten til instrumentet (*Vedlegg 3*). Elektroden ble først vasket med mq-vann og tørket av forsiktig med tørkepapir. Den ble deretter dyppet 5 ganger ned i prøveløsningen før målingen. Konduktiviteten ble målt etter 10 sekunder i løsningen. Elektroden ble holdt på plass ved bruk av et stativ for å unngå kontakt med sentrifugerøret.

Prøvene ble målt for pH ved bruk av en stasjonær pH-måler (Orion Digital Temperature, pH & mV Benchtop Meter model SA 720). For målinger under pH 7 ble instrumentet kalibrert ved bruk av en pH 4 og dermed pH 7 standardløsninger. For pH over 7 ble det brukt pH 7 og pH 10 løsninger.

Elektroden ble først vasket med mq-vann og tørket forsiktig av med tørkepapir. Den ble holdt på plass ved bruk av et stativ for å unngå kontakt med sentrifugerøret. Målingen ble notert etter instrumentet hadde stabilisert seg og indikatoren sluttet å blinke.

3.10 STATISTIKK

3.10.1 Behandling av rådata

For konsentrasjoner av grunnstoff målt ved bruk av ICP-MS som hadde verdier under LOD (standardavvik * 3) og LOQ (standardavvik * 10) ble verdiene ved videre bruk av statistikk erstattet med henholdsvis LOD/2 og LOQ/2. Denne metoden er vanlig brukt av mange ved statistikk på data med verdier under LOD og LOQ (Helsel 2006). Konsentrasjoner til et grunnstoff som hadde over 15 % av verdiene målt under LOQ ble ikke brukt videre i statistikken. Metoden kan ha sine begrensninger (Helsel 1990) som skal diskuteres senere.

3.10.2 Principal Component Analysis (PCA)

Det ble utført multivariat statistikk av typen Prinipal Component Analysis (PCA) på konsentrasjonen av grunnstoff målt på ICPMS ved bruk av programvaren XLSTAT som ble integrert i Excel 2012 i windows 8. Dette ble gjort for å vurdere overordnede trender i datamaterialet.

Dataene ble først log-transformert ($\text{LOG}_{10}(X + 1)$) for å minimere effekten av store forskjeller mellom konsentrasjoner av ulike grunnstoff og for å normalfordele det multivariate datasettet mest mulig. PCA analysen fungerer ved å summere data med mange uavhengige variabler (i dette tilfelle de forskjellige grunnstoffene analysert) til et mindre sett av variabler (akser) (Meland 2010). Ved bruk av dette kan man dermed finne korrelasjoner mellom metaller med hensyn til såpekonsentrasjon og sedimentering over tid.

PCA er en transformasjon for å konvertere et sett av observasjoner av muligens korrelert variabler til et sett av verdier av lineært ukorrelerte variabler kalt komponenter. Antallet komponenter er mindre enn eller lik antall opprinnelige variable. Denne transformasjonen er definert på en slik måte at den første hovedkomponent har den største mulige varians (det vil si utgjør så mye av variasjonene i dataene som mulig), og at hver etterfølgende komponent i sin tur har den høyeste variasjon mulig under begrensningen at det skal være vinkelrett på (dvs., ukorrelerte med) de foregående komponenter (Chahouki 2011). Ved å plote disse komponentene mot tid er det mulig å finne trender som de fleste grunnstoffer er korrelert med.

Grunnstoffene plottes som piler i et "loading plot" ved bruk av egenvektorene. Piler som er nær hverandre er positivt korrelerte, mens piler i motsatt retning er negativt korrelerte. Derfor blir piler tilnærmet vinkelrett på hverandre ukorrelert. Ordinasjonsscores er den beste måten å se dataen på (med hensyn på hvor dataen viser mest variasjon) og for å generere n prinsipielle akser. Ordinasjonsscores vises som koordinater i "score plot". Første prinsipielle komponent er akse som går gjennom dataen hvor den største trenden i dataen ligger. Andre komponent er antikorrelert med første komponent og viser derfor en helt annen trend som ligger innen dataene (Chahouki 2011).

4 RESULTATER

4.1 ORGANISK MATERIALE

Mengde Totalt organisk materiale (TOC) og løst organisk materiale (DOC) målt i de forskjellige prøvene med tunnelvaskevann som inneholdt varierende såpekonsentrasjoner er vist **Tabell 7**. Målingene for DOC og TOC var veldig like. De initiale mengdene med DOC i de forskjellige prøvene ved tid = 0 var på mellom 160 mg/L og 513 mg/L, og TOC verdiene ved tid = 0 var på mellom 127 mg/L og 461 mg/L TOC. DOC konsentrasjoner økte betydelig ved tilsetning av vaskemiddelet TK601 (tid = 30 min). Ved 0,5 (v/v) % såpe økte DOC konsentrasjonen fra 405 mg/L til 670 mg/L, og med 3,0 % såpe økte DOC konsentrasjonen fra 513 mg/L til 1430 mg/L. Det var ingen betydelig reduksjon av DOC eller TOC konsentrasjoner etter 21 dager.

Tabell 7: Gjennomsnittskonsentrasjoner med standardavvik av DOC (dissolved organic carbon) og TOC (total organic carbon) i tunnelvaskevannprøvene. Hver verdi er en gjennomsnitt av 3 prøver med lik mengde såpekonsentrasjoner. Tilsetningen av vaskemiddelet TK601 til de forskjellige prøvene ble utført etter det første målepunktet (tid=0).

Såpekonsentrasjon (v/v)	Tid (dager)	DOC (mg/L)	TOC (mg/L)
Ingen såpe	0	160 ±7,6	127±4,4
	30 min	170 ±11	129 ±5,4
	1	166 ±11	120 ±4,3
	3	163 ±8,7	139 ±8,8
	9	158 ±8,3	146 ±4,1
	21	141 ±8,7	136 ±5,9
	0,5 % såpe	0	405 ±2,4
30 min		670 ±14	674 ±8,0
1		680 ±37	610 ±68
3		650 ±17	663 ±7,3
9		620 ±13	650 ±23
21		620 ±13	670 ±51
3 % såpe		0	513 ±5,1
	30 min	1430 ±41	1530 ±11
	1	1540 ±31	1530 ±28
	3	1510 ±10	1510 ±38
	9	1550 ±44	1510 ±22
	21	1513 ±6,7	1530 ±20

4.2 ANIONER

Informasjon om mengde anioner i tunnelvaskevannet kan gi en indikasjon på eventuelle endringer i redoksforholdet over tid i tunnelvaskevannet. Anioner kan danne komplekser med metaller ved forandringer i pH. I tillegg kan det tyde på biologiske aktiviteter. Konsentrasjoner av anionene fluorid, klorid, nitrat og sulfat ble målt i prøvene med tunnelvaskevannet og er vist i **Tabell 8**.

Tabell 8: Gjennomsnittskonsentrasjon og standardavvik av anionene fluorid, klorid, nitrat og sulfat målt i prøver av tunnelvaskevann tilsatt forskjellig mengde såpe. Hver gjennomsnitt er av 3 prøver med lik mengde såpekonsentrasjoner. Tilsetningen av vaskemiddelet TK601 til de forskjellige prøvene ble utført etter det første målepunktet (tid= 0).

Såpekonsentrasjon (v/v)	Tid (dager)	Fluorid (F ⁻) mg/L	Klorid (Cl ⁻) g/L	Nitrat (NO ₃ ⁻) mg/L	Sulfat (SO ₄ ⁻²) mg/L
Ingen såpe	0	<0,8	8,58 ±0,099	0,17 ±0,023	164 ±1,9
	30 min	<0,8	8,8 ±0,15	0,14 ±0,020	167 ±2,4
	1	<0,8	8,8 ±0,11	<0,05	167 ±2,1
	3	<0,8	8,91 ±0,12	<0,05	168 ±2,4
	9	<0,8	8,82 ±0,087	<0,05	166 ±2,0
	21	<0,8	8,8 ±0,12	<0,05	133 ±5,0
0,5 % såpe	0*	<0,8	6,71 ±0,031	0,75 ±0,076	143,3 ±0,63
	30 min	<0,8	6,65 ±0,034	<0,05	141 ±1,7
	1	<0,8	6,79 ±0,047	<0,05	143,8 ±0,60
	3	<0,8	6,8 ±0,16	<0,05	143 ±1,7
	9	<0,8	6,8 ±0,16	<0,05	145 ±2,5
	21	<0,8	6,88 ±0,013	<0,05	145 ±1,4
3 % såpe	0	<0,8	5,67 ±0,012	1,22 ±0,020	135,1 ±0,27
	30 min	<0,8	5,64 ±0,063	1,23 ±0,031	133 ±1,1
	1	<0,8	5,7 ±0,12	1,24 ±0,020	134 ±1,0
	3	<0,8	5,62 ±0,092	1,20 ±0,053	132,0 ±0,28
	9	<0,8	5,71 ±0,023	0,3 ±0,033	134 ±1,3
	21	<0,8	5,8 ±0,12	<0,05	136 ±2,2

4.2.1 Fluorid

Mengde fluorid i tunnelvaskevannet ble målt som under kvantifiseringsgrensen gjennom hele forsøket, altså <0,8 mg/L fluorid. Det var derfor ikke mulig å fastslå noen spesifikk konsentrasjoner eller trender.

4.2.2 Klorid

Det var målt høye konsentrasjoner av klorid i tunnelvaskevannet, med konsentrasjoner mellom 5,67 g/L til 8,58 g/L klorid ved starten av forsøket. Klorid konsentrasjonene forandret seg ikke gjennom forsøksperioden for alle prøvene med forskjellige såpekonsentrasjoner.

4.2.3 Nitrat

Nitrat er en viktig faktor for biologiske aktivitet, hvor bakterier kan utnytte den kjemiske energien under prosessen denitrifikasjon. Konsentrasjoner av nitrat varierte mellom prøvedunkene ved tid = 0. Prøvene som ikke ble tilsatt såpe hadde til å begynne med lite nitrat med konsentrasjon på 0,17 mg/L. Denne konsentrasjonen ble redusert veldig fort og var under kvantifikasjonsgrensen på 0,05 mg/L etter bare en dag. Ved tilsetning av såpe opp til 0,5 % såpe ble konsentrasjon målt etter 30 minutter mindre enn 0,05 mg/L i forhold til en konsentrasjonen på 0,75 mg/L før tilsetningen av såpe (tid = 0). Ved 3,0 % såpekonsentrasjon ble det ingen reduksjon i nitratkonsentrasjonen før det hadde gått mellom 3-9 dager. Alle prøvene ente opp med nitratkonsentrasjoner under 0,05 mg/L ved slutten av forsøksperioden.

4.2.4 Sulfat

Konsentrasjonen av sulfat var konstant for prøvene med 0,5 % og 3,0 % såpe, mens i prøvene uten såpe ble konsentrasjonen redusert fra 166 mg/L til 133 mg/L mellom dag 9 og dag 21.

4.3 TENSIDER OG SURFAKTANTER

Prøvene som ble analysert for tensider ble sendt til Ramboll Analytics i Finland og analysert ved bruk av fotometrisk metode (*Tabell 9*). Det var målt høye konsentrasjoner av ikke-ioniske tensider ved tilsetning av vaskemiddelet TK601. Konsentrasjoner av kationiske og anioniske tensider var målt i alle prøvene og varierte en del gjennom forsøksperioden. Prøven for 0,5 % såpekonsentrasjon ved dag 9 ble ødelagt under transportering av prøvene.

Tabell 9: Konsentrasjon av tensider og surfaktanter i prøvene med tunnelvaskevann. Resultatene kommer fra Ramboll Analytics i Finland som analysert prøvene ved fotometrisk metode.

Såpekonsentrasjon (v/v)	Tid (dager)	Kationisk	Anionisk	Ikke-ionisk
Ingen såpe	0	0,22	2	1,1
	9	0,22	2	0,96
	21	1,9 ±0,30	<0,20	0,37 ±0,049
0,5 % såpe	0	0,65	1,9	0,86
	9	-	-	-
	21	2,3 ±0,36	0,68 ±0,17	280 ±37
3 % såpe	0	<0,20	2	2,2
	9	5,3	0,27	1300
	21	2,1 ±0,33	5,1 ±1,3	1700 ±220

4.4 PH OG KONDUKTIVITET

Prøvene med tunnelvaskevann som inneholdt varierende såpekonsentrasjoner ble målt for pH og konduktivitet (*Tabell 10*) for å finne mulige effekter vaskemiddelet hadde på forholdene i tunnelvaskevannet.

Tabell 10: Gjennomsnittsmåling av pH og konduktivitet til prøvene. Hver verdi er en gjennomsnitt av 3 prøver med lik mengde såpekonsentrasjoner (n = 3). Tilsetningen av vaskemiddelet TK601 til de forskjellige prøvene ble utført etter det første målepunktet (tid= 0). I tidspunktene merket med stjerne () ble det ikke benyttet noe CRM, samt kalibreringen på pH instrumentet ble ikke kalibrert for verdier over 7 (Det ble brukt bare 4 og 7 standarder som var tilgjengelig). I resten av prøvene ble dette rettet opp. 1: På grunn av mangel på kontrollstandard samt dårlig kalibrering i de tre første målingene blir pH verdiene oppgitt i to gjeldende sifre, selv om standardavvikene tilsier tre gjeldende sifre*

Såpekonsentrasjon (v/v)	Tid (dager)	Konduktivitet (mS/cm)	pH ¹
Ingen såpe	0 *	24,0 ±0,27	7,4
	30 min*	23,9 ±0,15	7,4
	1*	23,6 ±0,12	7,3
	3	23,8 ±0,20	7,4
	9	24,0 ±0,16	7,3
	21	23,9 ±0,030	7,0
0,5 % såpe	0*	19,69 ±0,060	7,4
	30 min*	18,63 ±0,058	8,1
	1*	19,0 ±0,20	8,8
	3	19,2 ±0,13	8,8
	9	19,6 ±0,16	7,5
	21	19,49 ±0,053	6,9
3 % såpe	0*	17,0 ±0,12	7,5
	30 min*	17,61 ±0,051	9,8
	1*	17,6 ±0,19	9,8
	3	17,7 ±0,10	10
	9	17,93 ±0,015	10
	21	17,87 ±0,085	9,7

Konduktiviteten til de forskjellige prøvene var relativt konstant gjennom hele forsøket. Resultatene viste en forskjell mellom prøvene før tilsetningen av forskjellig såpemengder, altså målingene ved tid = 0. De initiale konduktivitetmålingene før tilsetningen av såpe var på 24,0 mS/cm, 19,69 mS/cm og 17,0.

Tilsetning av såpe økte pH verdiene i tunnelvaskevannet betydelig. I dette tilfelle var pH til tunnelvaskevannet i de forskjellige parallellene tilnærmet lik før tilsetning av såpe (tid = 0), med rundt pH 7,4 for alle prøvene. Tunnelvaskevannet uten såpetilsetning holdt en relativ lik pH måling gjennom hele forsøket med litt lavere verdi etter 21 dager (fra pH 7,4 til pH 7,4). Med 0,5 % såpe viste pH en

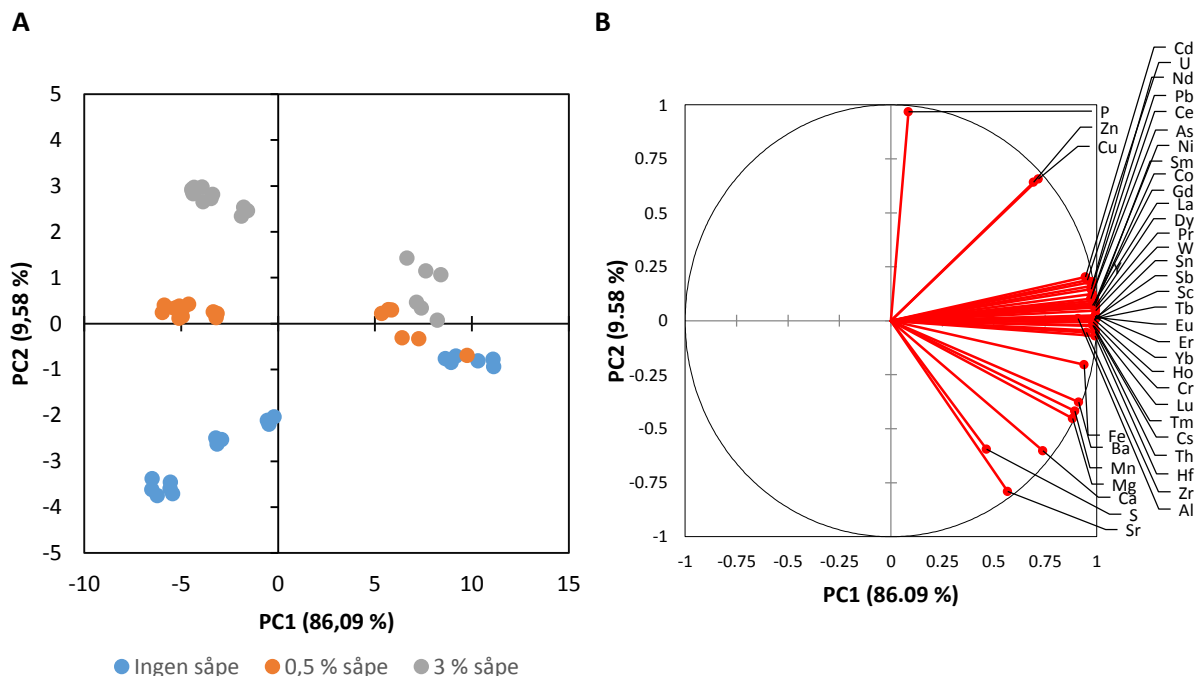
økning fra 7,4 til 8,1 en halvtime etter tilsetningen av såpe (tid = 30 min). Etter 9 dager sank pH ned til 7,5 som er tilnærmet lik verdi som før vaskevannet ble tilsatt såpe. Etter 21 dager var pH en enda lavere med verdi på 6,9. En halvtime etter tilsetting av såpe tilsvarende 3,0 % (v/v) konsentrasjon økte pH opp til 9,8 i verdi. Denne pH verdien holdt seg stabil gjennom resten av forsøket, hvor pH endte opp som 9,7. Igjen var det en liten reduksjon i verdi mot slutten, men mye mindre sammenlignet med andre prøvene. For grafisk framstilling av pH og konduktivitetmålingene, samt målinger av blank prøver se **Vedlegg 6**.

4.5 STØRRELSESFRAKSJONERING AV TUNNELVASKEVANNET

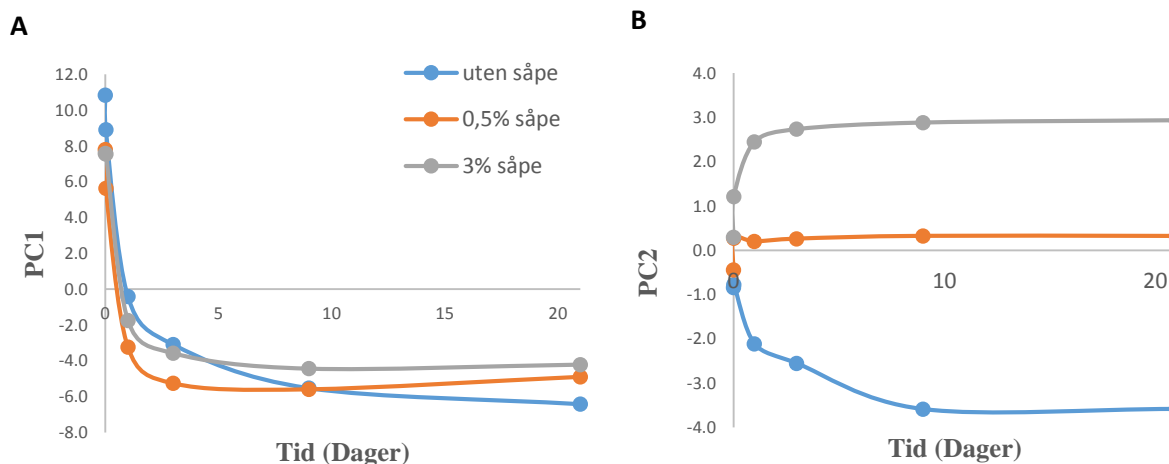
Rådataen fra analysering av metallkonsentrasjoner i forskjellige fraksjoner av tunnelvaskevann ved bruk av ICP-MS henvises i **Vedlegg 7**.

4.5.1 Totalkonsentrasjoner av grunnstoff

Resultatene fra PCA analysen av totalkonsentrasjonene til grunnstoffene er vist i **Fig. 11**. Kun PC1 (prinsipal komponent 1) og PC2 ble vurdert i denne analysen da de til sammen forklarte 96 % av variasjonene. Det var mulig å bruke totalkonsentrasjonen til 40 av de 47 målte grunnstoffene i PCA analysen, hvor de andre ble fjernet på grunn av krav til prosentandel av verdiene målt under LOQ (**Kap. 3.10.1**). Sample score som funksjon av tid er vist i **Fig. 12**.



Figur 11: Resultater fra PCA utført på totalkonsentrasjoner. Dataene er logtransformerte. A) Score-plot B) Loading-plot Det ble brukt kun grunnstoffene som hadde mindre enn 15% av målingene under kvantifiseringsgrensen

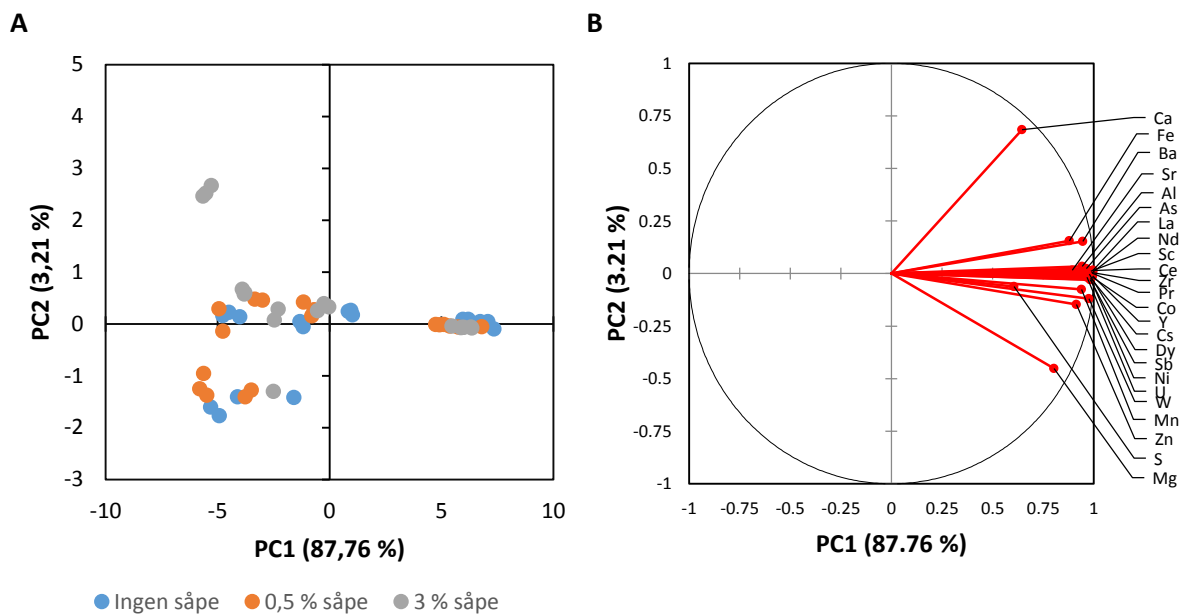


Figur 12: Gjennomsnitt av A) PC1 og B) PC2 for tre paralleller fra PCA analysen utført på logtransformerte data av totalkonsentrasjoner av grunnstoff i tunnelvaskevannprøvene analysert på ICP-MS plottet mot tid. Forsøket varte 21 dager.

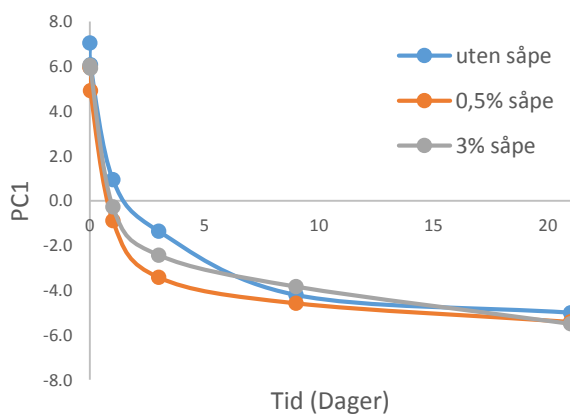
De fleste målte grunnstoffene var sterkt korrelert med PC1-aksen (86 %), som var en tydelig reduksjon av totalkonsentrasjonene av målte grunnstoffer på grunn av sedimentasjonsprosessen. Det tyder på en liten forskjellen mellom prøvene med forskjellige såpekonsentrasjoner, hvor prøvene uten såpe ble mest redusert. Andre grunnstoff slik som fosfor (P), Zn og Cu var korrelert med PC2 (9,9 %) og derfor ikke følger det samme mønsteret som de andre stoffene ved at de ikke sedimenterer like godt ved tilsetning av såpe. Ved tilsetningen av såpe økte totalkonsentrasjonen målt ved halvdybde i vanddunken tilsatt 3,0 % såpe, mens og ved ingen tilsetning av såpe avtar totalkonsentrasjonen av målte grunnstoffer. Andre stoffer slik som Mg og Fe var funnet til å være negativt korrelert med PC2.

4.5.2 Partikulær fraksjon

Den generelle fordelingen av de ulike grunnstoffene i den partikulære fraksjonen er vist i **Fig. 13**. Hovedtrenden er at de ulike stoffene er sterkt korrelert med PC1-aksen (88%). Kun PC1 ble vurdert i denne analysen, siden få stoffer var sterkt korrelert med PC2. I denne analysen var det bare mulig å bruke 24 av 47 grunnstoffer målt på ICP-MS på grunn av krav til prosentandel av verdiene målt under LOQ (**Kap. 3.10.1**). Sample score som funksjon av tid er vist i **Fig. 14** og viser at det var en rask sedimentering av partikkelbundne stoffer. Det var noe forskjell mellom de ulike såpekonsentrasjonene tidlig i forsøket, men etter dag 9 og 21 var konsentrasjonene tilnærmet lik.



Figur 13: Resultater fra PCA utført på konsentrasjoner i den partikulære fraksjonen. Dataene er logtransformerte. A) Score-plot. B) Loading-plot. Det ble brukt kun grunnstoffene som hadde mindre enn 15% av målingene under kvantifiseringsgrensen



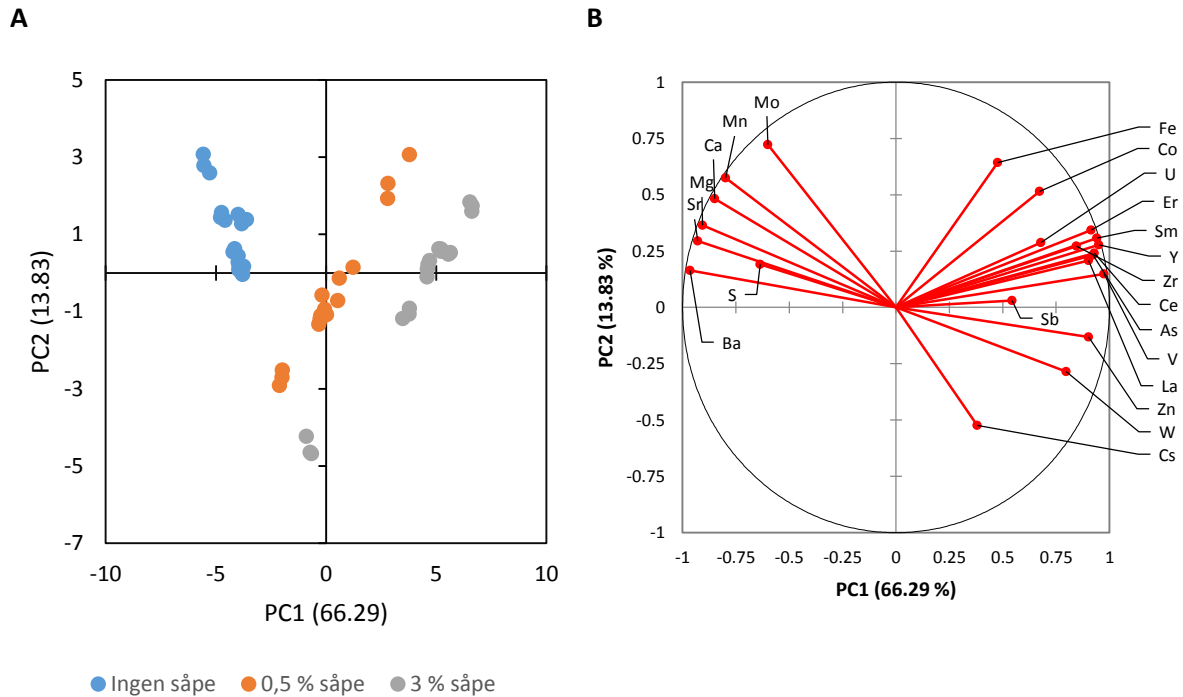
Figur 14: Gjennomsnitt av PC1 for tre paralleller fra PCA analysen utført på logtransformerte data av totalkonsentrasjoner av grunnstoff i tunnelvaskevannprøvene analysert på ICP-MS plottet mot tid. Forsøket varte 21 dager.

4.5.3 Kolloidal fraksjon

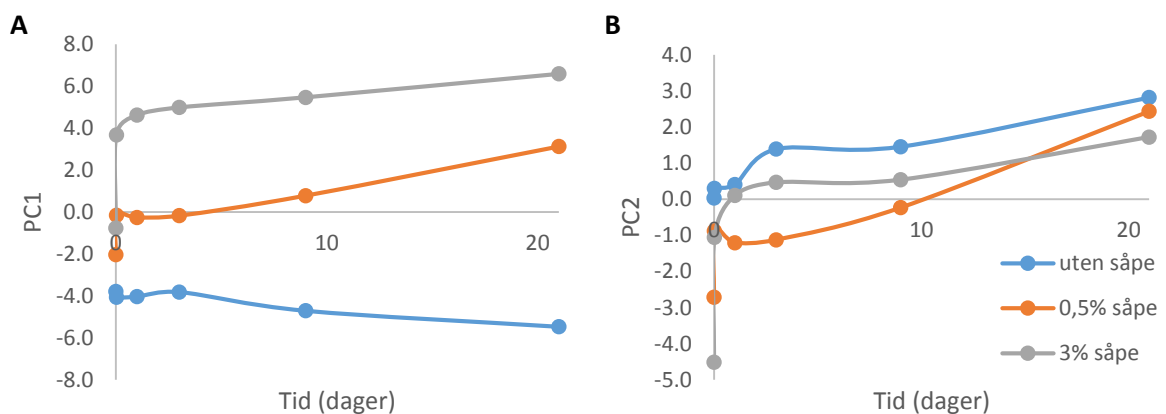
Den kolloidale fraksjonen inneholdt lave konsentrasjoner av de fleste grunnstoffene. Kun 19 ut av 47 av de målte grunnstoffene var mulig å bruke i denne analysen. I tillegg var de utregnede konsentrasjonene mye mindre i forhold til konsentrasjonene målt i de filtrerte prøvene og de ultrafiltrerte prøvene, som førte til store usikkerheter. På grunn av dette ga PCA analysen lite betydning for tolkningen av trender i tunnelvaskevannet. Variasjonene kan også skyldes at den kolloidale fraksjonen er ustabil og ikke i likevekt. PCA analysen ligger i **Vedlegg 8**.

4.5.4 Lavmolekylærvækt (LMM) fraksjon

Den generelle fordelingen av de ulike grunnstoffene i LMM fraksjonen er vist i **Fig. 15**. Tilsammen forklarte PC1 og PC2 80 % av variasjonene. Det ble benyttet 22 ut av 47 grunnstoffer målt på ICP-MS på grunn av krav til prosentandel av verdiene målt under LOQ (**Kap. 3.10.1**). Sample score for PC1 og PC2 som funksjon av tid er vist i **Fig. 16**.



Figur 15: Resultater fra PCA utført på konsentrasjoner i LMM fraksjonen. Dataene er logtransformerte. A) Score-plot. B) Loading-plot. Det ble brukt kun grunnstoffene som hadde mindre enn 15% av målingene under kvantifiseringsgrensen.



Figur 16: Gjennomsnitt av A) PC1 og B) PC2 for konsentrasjoner av grunnstoff i LMM fraksjonen plottet mot tid.. Gjennomsnittsverdiene kommer fra tre paralleller fra PCA analysen utført på logtransformerte data av konsentrasjoner av grunnstoffi LMM fraksjonen i tunnelvaskevannprøvene analysert på ICP-MS. Forsøket varte 21 dager.

Stoffer slik som W, Zn og As var sterkt korrelert med PC1 som representerte en tydelig forskjell mellom de forskjellige såpekonsentrasjonene. Trenden viser en raskt økning i konsentrasjonen til grunnstoffene ved tilsetning av såpen og økningen har en sammenheng med mengde såpe tilsatt. Økningen har en sammenheng med mengde såpe tilsatt, som betyr at økende mengde såpekonsentrasjon har en økende effekt på mobiliteten til grunnstoffene analysert som var korrelert med PC1. Grunnstoff som er positivt korrelert med PC1 blir mer mobile, mens de negativt korrelerte blir mindre mobile ved tilsetning av såpe. Konsentrasjonene til prøvene med forskjellige såpekonsentrasjoner viser også forskjellige initiale konsentrasjoner. Metaller slik som Mg, Ca og Mn var negativt korrelert med PC1. Flere grunnstoff var positivt korrelert med PC2 som viser en økning i konsentrasjonen i alle prøvene. Det var en del forskjell mellom de ulike såpekonsentrasjonene ved tid = 0, men konsentrasjonene ble relativt like mot slutten av forsøksperioden.

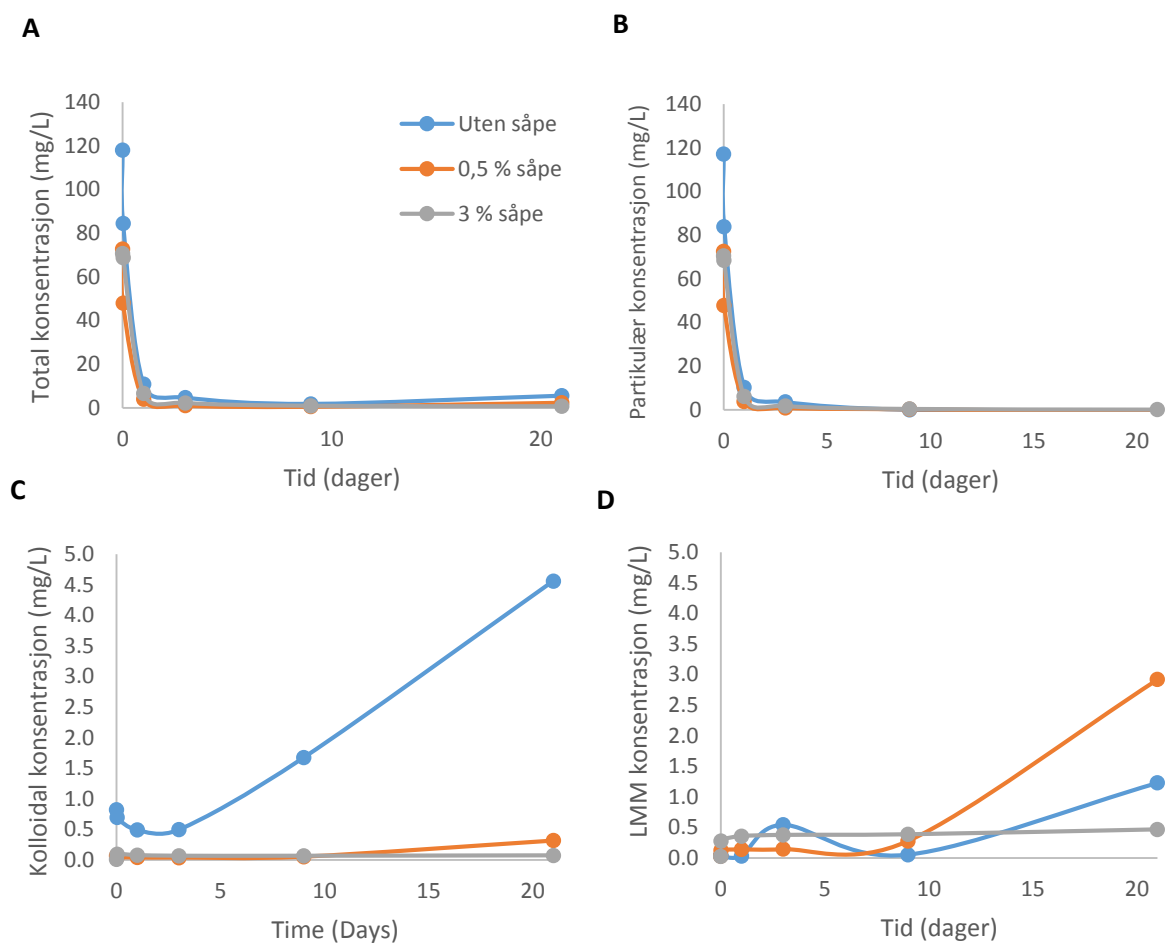
4.6 STØRRELSESFRAKSJONERING AV UTVALGTE METALLER OG HALVMETALLER

Konsentrasjoner av de utvalgte metallene i de forskjellige fraksjonene vises i *Vedlegg 9*. De utvalgte metallene er nevnt i minkende totalkonsentrasjoner. Metallene Zn, Cu, Ni, Pb, Cd og halvmetallet As ble valgt på grunn av deres fokus i sammenheng med forurensning fra vegnettet samt bruk for karakterisering av miljøtilstand (Hvitved-Jacobsen et al. 2010; Weideborg et al. 2012). Metallene Fe, Al, Mg, W og halvmetallet Sb ble valgt på grunn av resultatene i PCA analysene som tydet på at såpen hadde forskjellige effekter på disse stoffene, i tillegg til at de kommer fra forskjellige kilder i vegavrenning (*Tabell 2*).

4.6.1 Jern (Fe)

Konsentrasjonen av Fe var stort sett i den partikulære fraksjonen, men det var signifikant mengde som ble remobilisert til den kolloidale og LMM fraksjonene (*Fig. 17*). Jerninnholdet i tunnelvaskevannet var relativt høyt, med konsentrasjoner på 118 mg/L, 70 mg/L og 71 mg/L. Uten tilsetning av såpe ble en betydelig mengde partikulært Fe sedimentert bort (*Fig. 17B*), slik at totalkonsentrasjonen ble redusert fra 118 mg/L til 5.5 mg/L ved slutten av forsøksperioden (*Fig. 17A*).

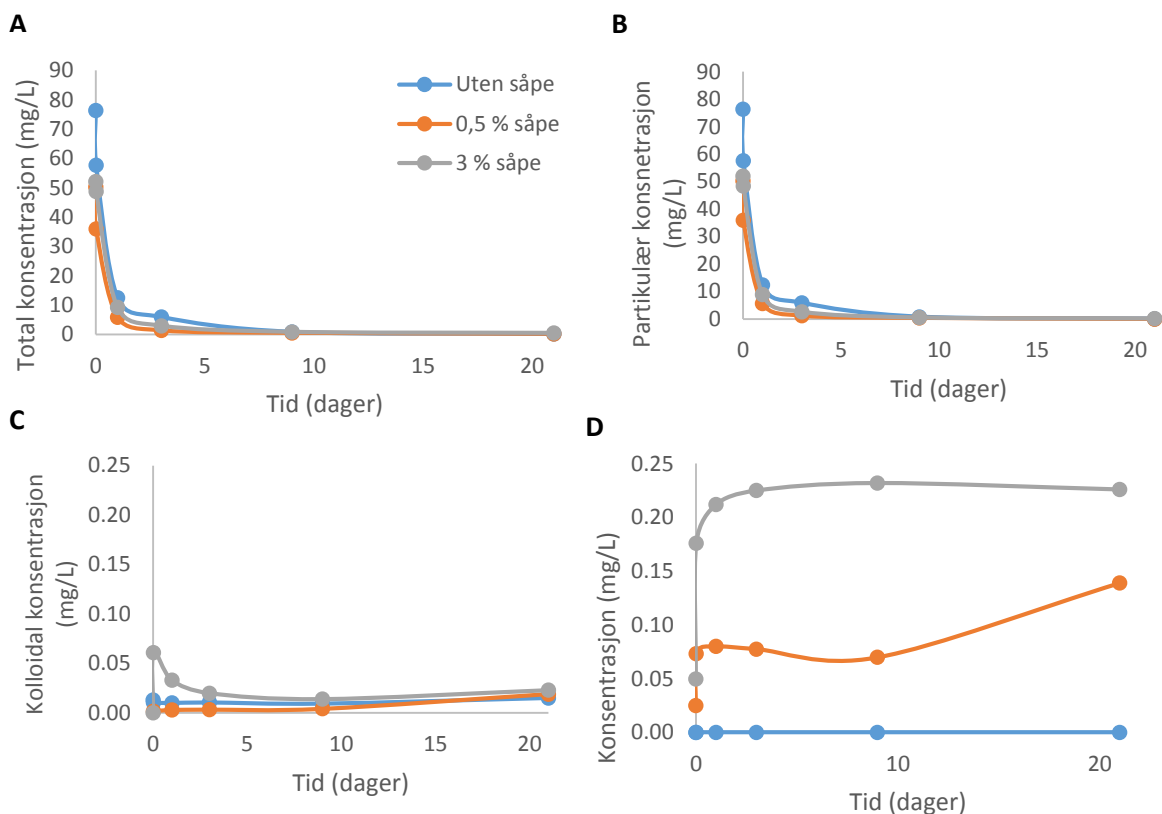
Remobiliseringen av Fe ble observert i kolloidale fraksjonen (**Fig. 17C**). Rundt 4 mg/L Fe ble remobilisert fra den partikulære fraksjonen. Rundt 1 mg/L Fe ble også remobilisert til LMM fraksjonen (**Fig. 17D**). Ved 0,5 % såpekonsentrasjon ble remobilisering av Fe til den kolloidale fraksjon redusert, mens remobilisering økte i LMM fraksjonen. Konsentrasjonen økte bare opp til rundt 3 mg/L. Det var derfor fortsatt mye Fe som sedimenterte bort, hvor totalkonsentrasjonen gikk fra 70 mg/L til 2.4 mg/L (**Fig. 17A**). Remobiliseringseffekten ble fjernet ved 3,0 % såpekonsentrasjon. Totalkonsentrasjon ved 3,0 % såpekonsentrasjon ble redusert fra 71 mg/L helt ned til 0.70 mg/L i forsøksperioden.



Figur 17: Konsentrasjonen av jern (Fe) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøks tiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Grafene C og D har mindre maksgrænse i y-aksen for å understreke forskjeller mellom såpekonsentrasjonene. Verdier under LOQ ble plottet som 2/LOQ. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i **Vedlegg 9**.

4.6.2 Aluminium (Al)

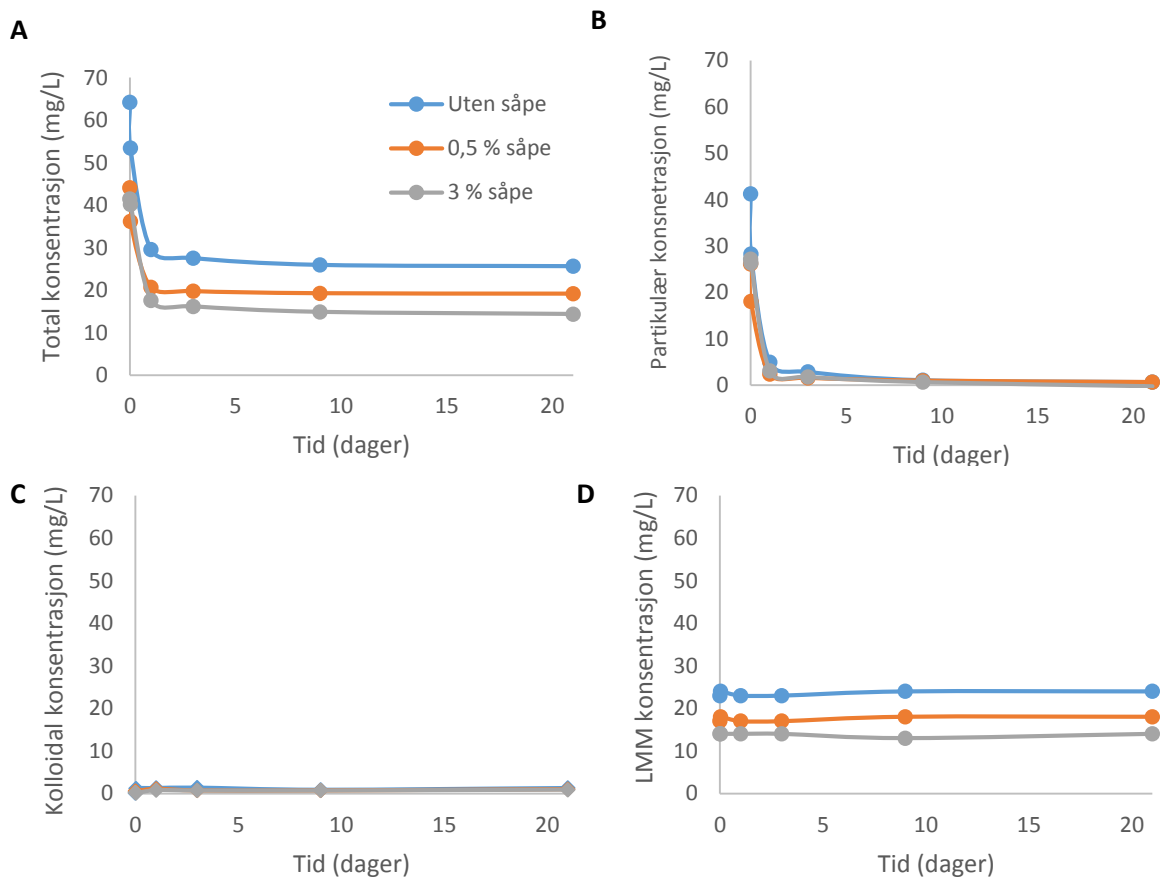
Aluminium ble også målt i relativt høye konsentrasjoner. Totalkonsentrasjonen til Al i alle prøvene ble redusert betraktelig på grunn av sedimentasjonsprosessen. I prøvene uten såpetilsetning ble Al konsentrasjonen redusert fra 76 mg/L til 0,17 mg/L. Med 0,5 % såpe ble konsentrasjonen redusert betraktelig fra 50 mg/L til 0,19 mg/L, mens med 3,0 % såpekonsentrasjon ble det igjen litt mer og reduksjonen gikk fra 52 mg/L til $0,472 \pm 0,016$ mg/L (**Fig. 18A**). Selv om totalkonsentrasjonene ble betydelig redusert ble det fortsatt målt at en liten andel som ble remobilisert til LMM fraksjonen. Ved høy såpekonsentrasjoner blir dermed en liten andel av Al remobilisert til LMM fraksjonen (**Fig. 18D**). Det ble også dannet en liten mengde kolloidalt Al ved tilsetningen av såpe, men denne konsentrasjonen ble senere redusert (**Fig. 18C**). Det partikulære Al ble effekt sedimentert bort til under målbarheten i utregningen (**Fig. 18B**).



Figur 18: Konsentrasjonen av aluminium (Al) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøktiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Grafene C og D har mindre maksgrænse i y-aksen for å understreke forskjeller mellom såpekonsentrasjonene. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i Vedlegg 9.

4.6.3 Magnesium (Mg)

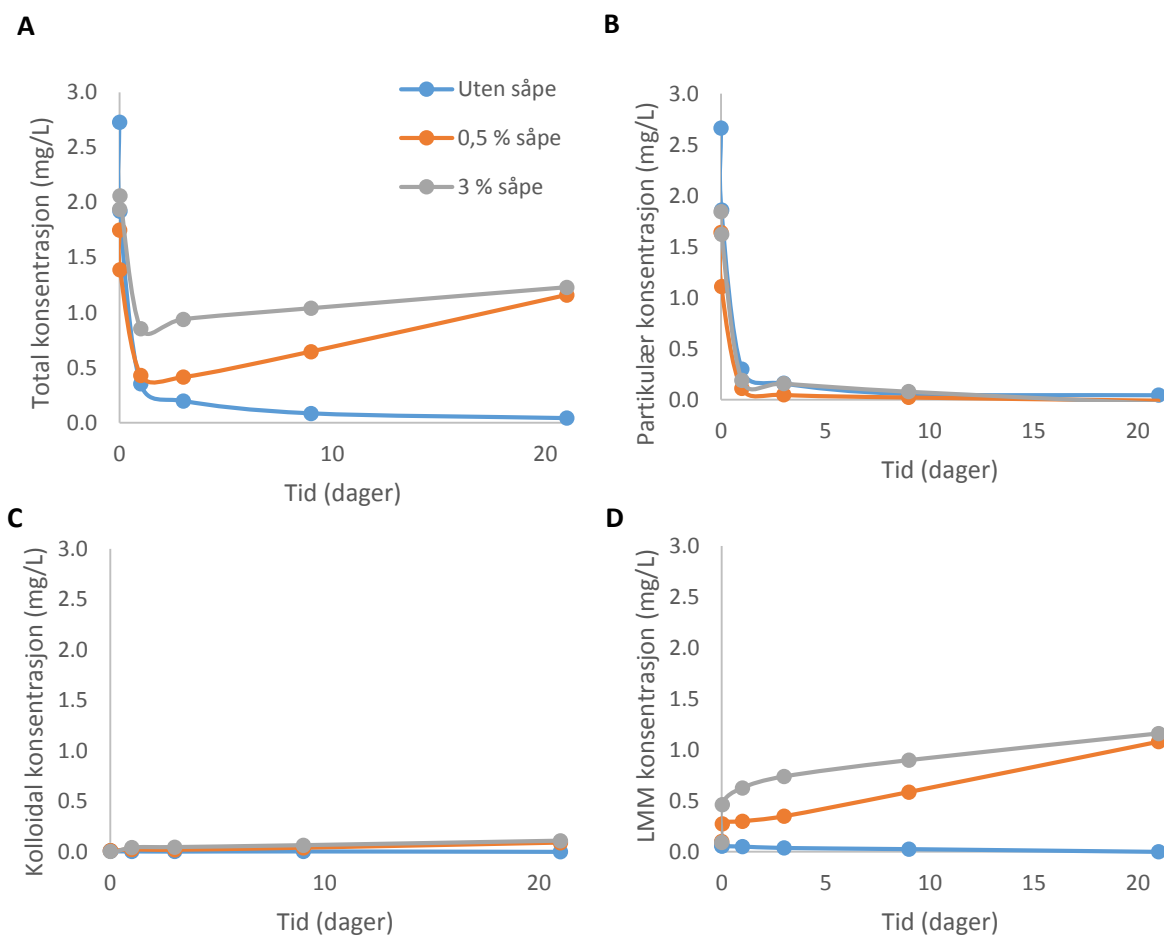
Det var funnet høye konsentrasjoner av Mg i tunnelvaskevannet, både i den partikulære og LMM fraksjonen (**Fig. 19**). Prøvedunkene med tunnelvaskevann inneholdt totalt 64 mg/L, 44 mg/L og 42 mg/L Mg ved start av forsøket. Etter 21 dager var det veldig lite partikulært bundet Mg igjen på grunn av sedimentasjonsprosessen (**Fig. 19B**). Det var derimot mye løst Mg i tunnelvaskevannet, og denne konsentrasjonen var stabil gjennom hele forsøket (**Fig. 19D**). Totalkonsentrasjonen viser derfor at relativt lite av den totale mengden Mg i tunnelvaskevannet ble fjernet av sedimentasjonsprosessen (**Fig. 19A**). Det var lite forskjell mellom filtrerte prøvene og de ultrafiltrerte prøvene, som betyr at det var veldig lite kolloidalt Mg (**Fig. 19C**).



Figur 19: Konsentrasjonen av magnesium (Mg) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøkestiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i Vedlegg 9.

4.6.4 Sink (Zn)

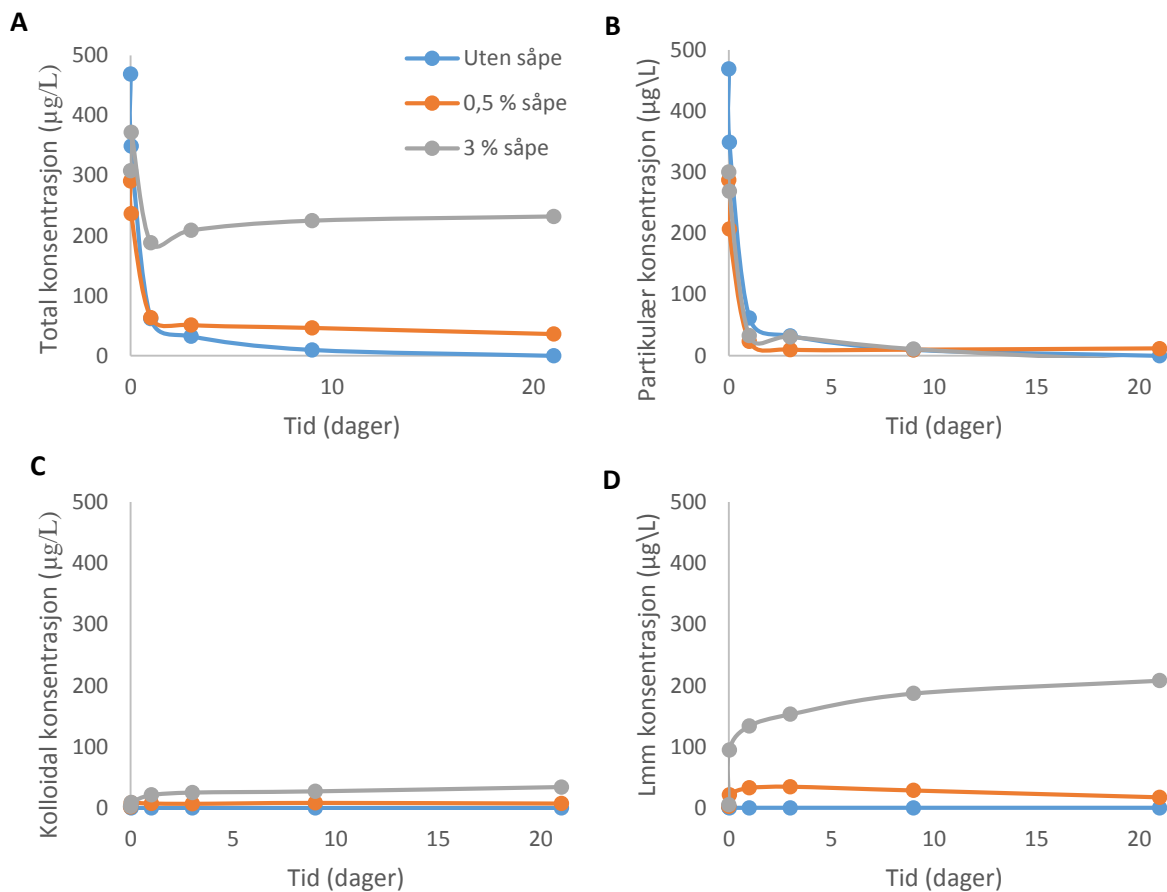
Tunnelvaskevannet inneholdt mellom 2,7 mg/L 1,8 mg/L Zn ved begynnelsen av forsøket (*Vedlegg 9*). Sedimentasjonsprosessen var effektive til å fjerne mesteparten av den totale konsentrasjonen av Zn i tunnelvaskevannet som ikke ble tilsatt såpe (*Fig. 20A*). Etter 21 dager var det bare totalt 0,043 mg/L Zn igjen, i forhold til 2.7 mg/L i begynnelsen av forsøket. Derimot, ved tilsetning av såpe ble renseseffektiviteten drastisk nedsatt. Ved 0,5 % såpekonsentrasjon gikk totalkonsentrasjonen fra 1.8 ± 0.28 mg/L til bare 1.2 ± 0.14 mg/L etter 21 dager. I LMM fraksjonen økte konsentrasjonen gjennom forsøksperioden, som reflekterer en økning i mobiliteten til Zn (*Fig. 20D*). De samme resultatene ble observert i tunnelvaskevannet med 3,0 % såpe. Ved sedimentering ble konsentrasjonen nedsatt fra 1.9 mg/L til bare 1.23 mg/L etter 21 dager (*Fig. 20A*). Remobiliseringen skjedde fortere i disse prøvene enn de med 0,5 % såpe, men det endte opp med tilnærmet lik mengde oppløst Zn ved slutten av forsøket. Det var målt relativt lite Zn i kolloidal fraksjonen (*Fig. 20C*). Partikulært Zn ble effektivt redusert til for alle prøvene (*Fig. 20B*).



Figur 20: Konsentrasjonen av sink (Zn) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøks tiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i *Vedlegg 9*.

4.6.5 Kobber (Cu)

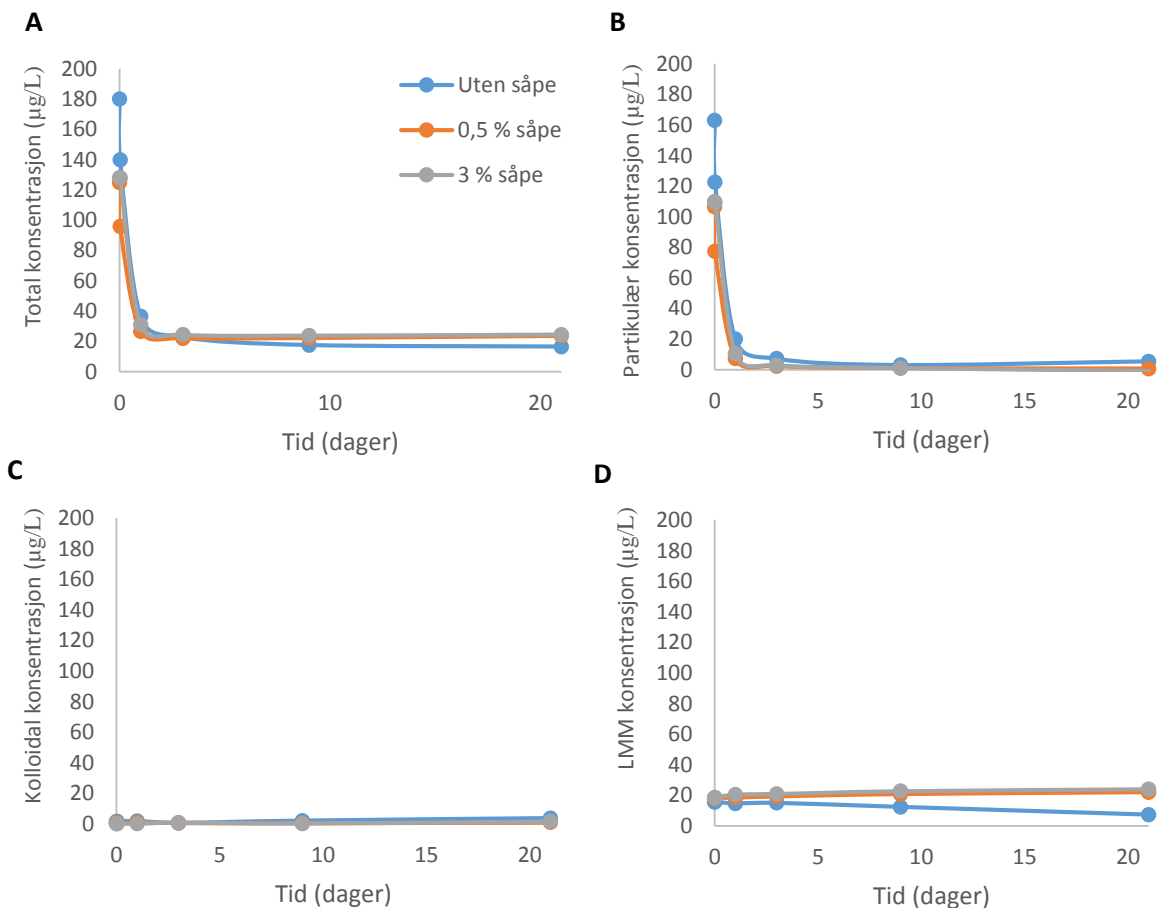
Totalkonsentrasjoner ved begynnelsen av forsøket lå på 470 µg/L, 290 µg/L og 310 µg/L. En betraktelig mengde partikulært Cu ble fjernet av sedimentasjonseffekten (**Fig. 21B**). Uten såpetilsetning ble totalkonsentrasjonen av Cu effektivt nedsatt på grunn av sedimentasjonseffekten (**Fig. 21A**), hvor konsentrasjonen gikk fra 470 µg/L til <5.8 µg/L. Ved 0,5 % såpe ble litt Cu remobilisert til LMM fraksjonen, hvor totalkonsentrasjonen gikk ned fra 290 µg/L til 36 µg/L (**Fig. 21D**). Totalkonsentrasjonen nærmet seg kvantifiseringsgrensen (5,8 µg/L) etter 21 dager. Det var relativt lite i den kolloidale fraksjonen (**Fig. 21C**). Tunnelvaskevannet med 3,0 % hadde derimot en større effekt på Cu konsentrasjonene hvor rundt 200 µg/L Cu remobilisert til LMM fraksjonen (**Fig. 21D**). En liten andel av remobilisering skjedde også til den kolloidale fraksjonen (**Fig. 21C**).



Figur 21: Konsentrasjonen av kobber (Cu) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøktiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i **Vedlegg 9**.

4.6.6 Wolfram (W)

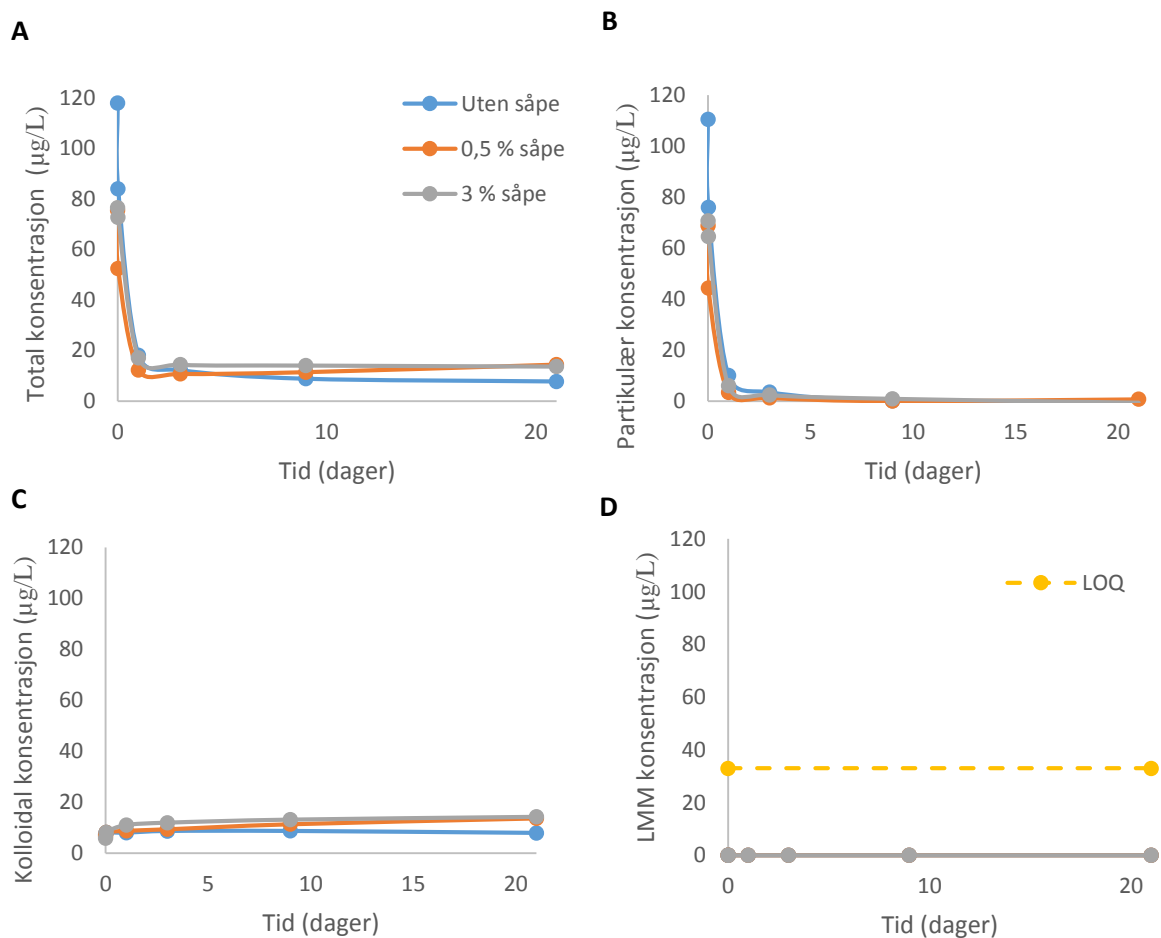
Det ble målt totalkonsentrasjoner av W på 180 µg/L, 125 µg/L og 128 µg/L i prøvene med tunnelvaskevann ved begynnelsen av forsøket (tid = 0). Totalkonsentrasjonen av W ble ikke fullstendig redusert i alle prøvene (**Fig. 22A**). Konsentrasjonen av partikulært W ble effektivt redusert på grunn av sedimentasjonseffekten (**Fig. 22B**), slik som de andre utvalgte metallene. Det var derimot opp mot 20 µg/L W som allerede var løst i tunnelvaskevannet i begynnelsen av forsøket. Mobiliteten til W ble redusert i tunnelvaskevannet uten tilsatt såpetilsetning, siden i LMM fraksjonen til ble det målt en nedgang i konsentrasjon (**Fig. 22D**). Konsentrasjonen av W i LMM fraksjonen ble ikke redusert ved i prøvene med såpetilsetning, hvor det var lite forskjell mellom såpekonsentrasjonene. Det var målt relativt lite kolloidalt W (**Fig. 22C**).



Figur 22: Konsentrasjonen av wolfram (W) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøkestiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i Vedlegg 9.

4.6.7 Nikkel (Ni)

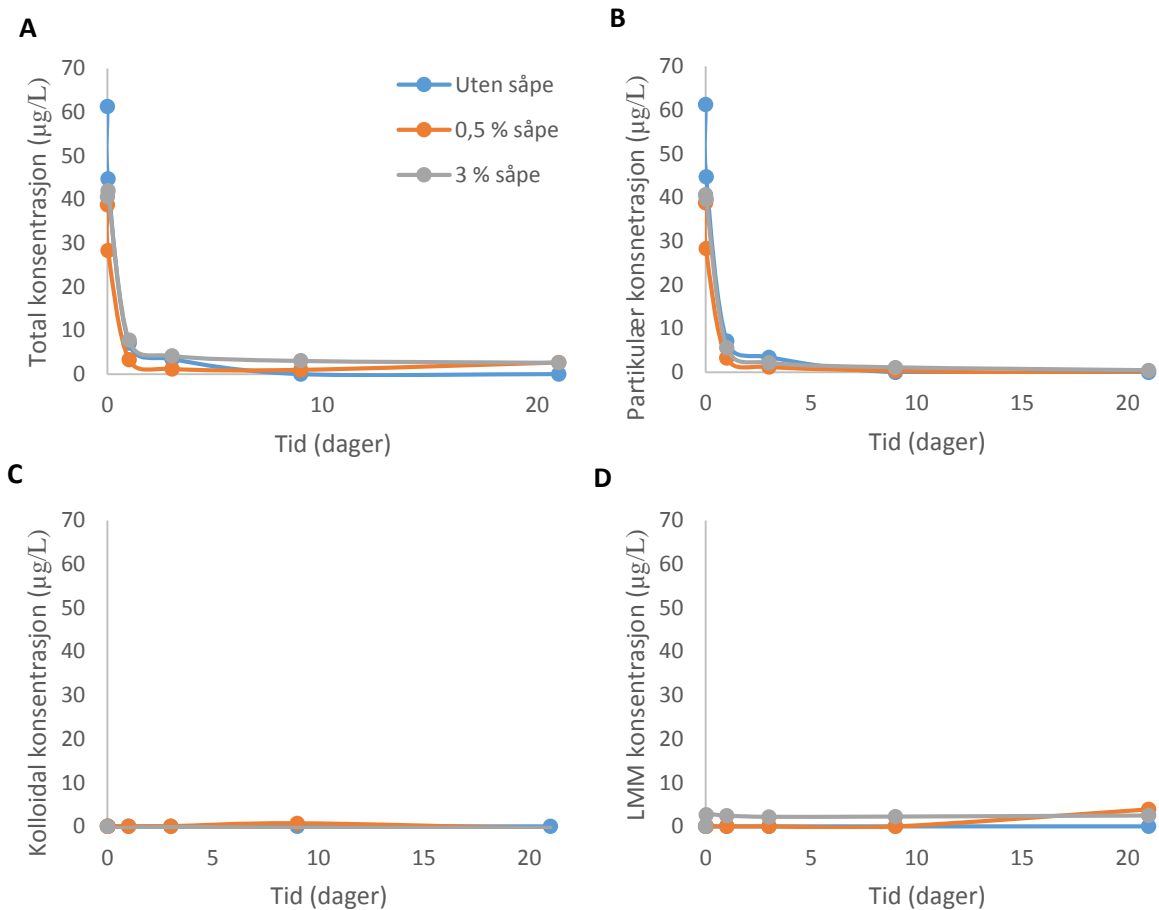
Ved tid = 0 var totalkonsentrasjonene til Ni på 120 µg/L, 76 µg/L og 77 µg/L (**Vedlegg 9**). Partikulært Ni ble effektivt fjernet fra tunnelvaskevannet (**Fig. 23B**). Nikkelkonsentrasjonen var mest fordelt i den partikulære fraksjonen, men det ble også målt opp mot 10 µg/L mobilt Ni i alle prøvene ved starten av forsøket (**Fig. 23C**). Det var usikkert hvor mye av mobilt Ni som var kolloidalt eller LMM på grunn av høy LOQ på 33 µg/L i LMM fraksjonen (**Fig. 23D**). Siden ikke alt Ni var partikkelbundet ble ikke totalkonsentrasjonen redusert mer enn til rundt 15 µg/L i alle prøvene (**Fig. 23A**). Det var en relativt liten forskjell mellom prøvene uten og med såpetilsetning.



Figur 23: Konsentrasjonen av nikkel (Ni) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøkestiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i **Vedlegg 9**.

4.6.8 Bly (Pb)

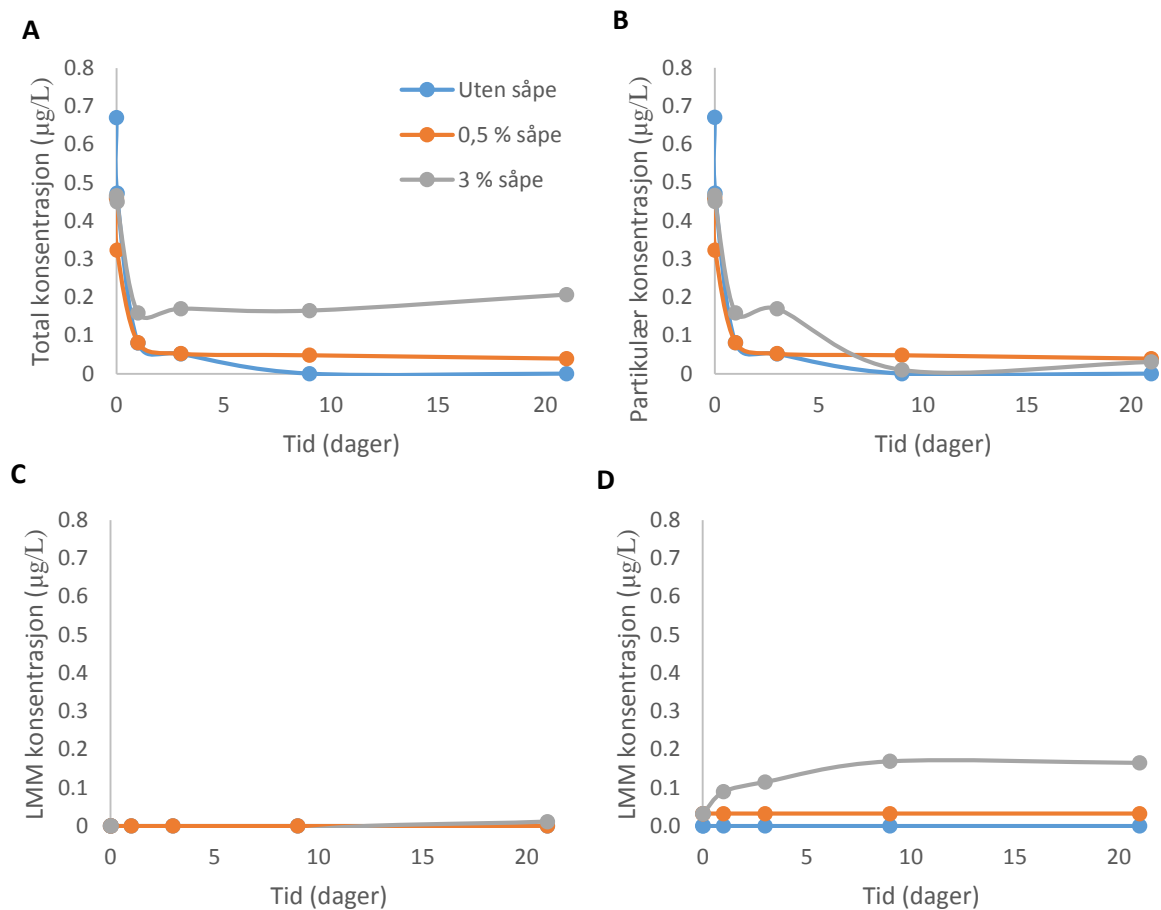
De målte totalkonsentrasjonen av Pb i tunnelvaskevannet ved starten av forsøket var på 61 $\mu\text{g/L}$, 39 $\mu\text{g/L}$ og 41 $\mu\text{g/L}$ (*Vedlegg 9*). Totalkonsentrasjonene ble redusert betraktelig på grunn av sedimentasjonsprosessen og ble lite påvirket av såpekonsentrasjonen (*Fig. 24A*). Slik som de andre metallene var det meste av Pb partikulært bundet og ble effektivt fjernet fra tunnelvaskevannet ved halvdybde i forsøkskaret (*Fig. 24B*). Det var relativt lite Pb i både kolloidale fraksjonen (*Fig. 24C*) og i LMM fraksjonen (*Fig. 24D*). Det var relativt liten remobilisering av Cd til LMM fraksjonen ved både 0,5 % og 3,0 % såpekonsentrasjoner, men i forhold til totalkonsentrasjonen ved tid = 0 var dette lite. De fleste målingene var under kvantifiseringsgrensen i kolloidalt og LMM fraksjonene (*Vedlegg 9*).



Figur 24: Konsentrasjonen av bly (Pb) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøks tiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i *Vedlegg 9*.

4.6.9 Kadmium (Cd)

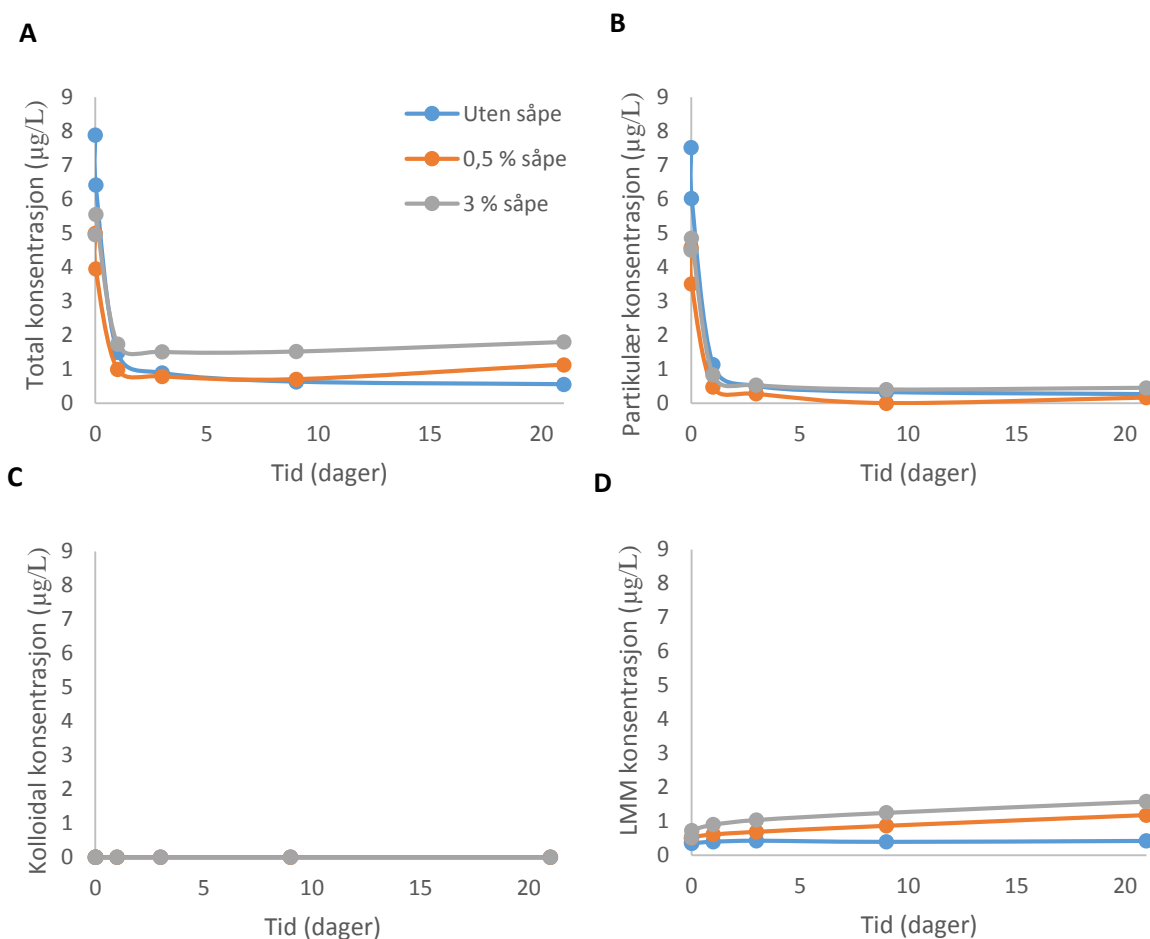
Totalkonsentrasjon av Cd i tunnelvaskevannet var relativt lite ved starten av forsøket, med totalkonsentrasjoner på 0,67 µg/L, 0,46 µg/L og 0,47 µg/L (*Vedlegg 9*). Relativt mye partikulært Cd ble fjernet, med det var fortsatt en målbar mengde i prøvene med tilsatt såpe (*Fig. 25B*). Totalkonsentrasjonen i tunnelvaskevannet uten såpetilsetning ble redusert fra 0,67 til <0,036 µg/L etter 21 dager, som var under deteksjonsgrensen. Ved tilsetning av såpe minket renseseffektiviteten til sedimentasjonsprosessen (*Fig. 25A*). Cd ble løst opp til LMM fraksjonen ved såpekonsentrasjon på 3,0 % (*Fig. 25D*). Det var nesten ikke noe kvantifiserbar Cd i den kolloidale fraksjonen (*Fig. 25C*). Det meste var enten under deteksjonsgrensen eller under kvantifiseringsgrensen i kolloidale og LMM fraksjonene (*Vedlegg 9*).



Figur 25: Konsentrasjonen av kadmium (Cd) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøkestiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i *Vedlegg 9*.

4.6.10 Arsen (As, halvmetall)

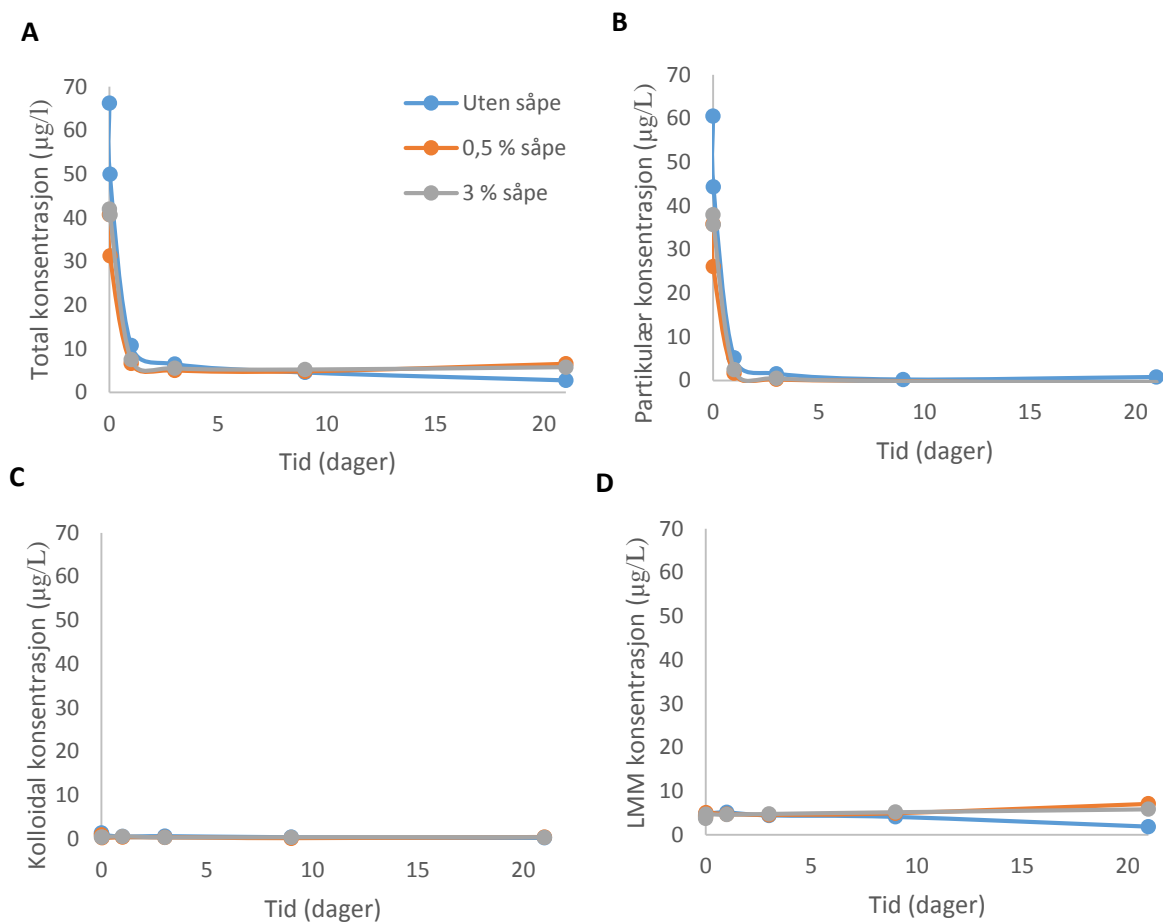
Totalkonsentrasjonen til As i prøvene med tunnelvaskevann var mellom 5 og 7,9 $\mu\text{g/L}$ (*Vedlegg 9*). Den partikulære konsentrasjonen av As ble betydelig redusert på grunn av sedimentasjonseffekten (*Fig. 26B*). Det ble funnet ingen målbar mengde As i den kolloidale fraksjonen (*Fig. 26C*). I LMM fraksjonen, derimot, ble det målt en liten mengde As ved begynnelsen av forsøket (*Fig. 26D*). Denne konsentrasjonen var relativt konstant i prøvene uten tilsatt såpe, men økt gradvis gjennom forsøksperioden i prøvene med tilsatt såpekonsentrasjon. På grunn av dette ble totalkonsentrasjonen av As ikke redusert like mye for prøvene med tilsatt såpekonsentrasjon, samt at økt såpekonsentrasjon førte til mer mobilt As (*Fig. 26A*)



Figur 26: Konsentrasjonen av arsen (As) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøksperioden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i *Vedlegg 9*.

4.6.11 Antimon (Sb, halvmetall)

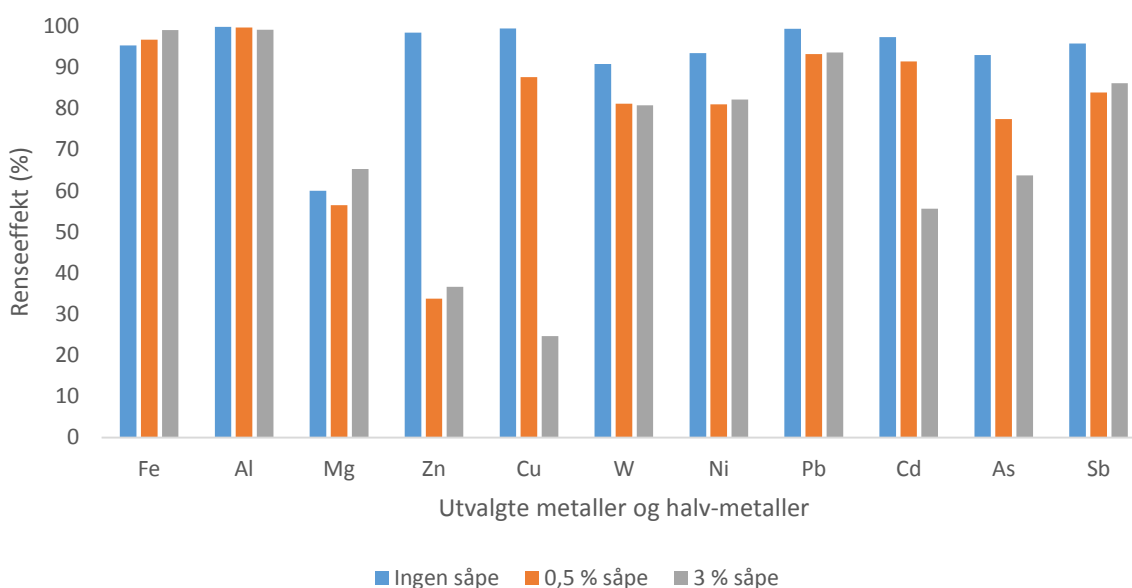
Totalkonsentrasjonen til Sb i prøvene med tunnelvaskevann var på 66 µg/L, 41 µg/L og 42 µg/L (*Vedlegg 9*). Totalkonsentrasjonen av Sb ble sterkt redusert i alle prøvene på grunn av sedimentasjonseffekten (*Fig. 27A*) siden konsentrasjonen av partikulært Sb ble sedimentert bort (*Fig. 27B*). Det var veldig relativt lite mengde kolloidal Sb, så dette hadde ikke noe stor effekt på totalkonsentrasjonen (*Fig. 27C*). Det var derimot rundt 5 µg/L løst Sb i LMM fraksjonen ved begynnelsen av forsøket Denne konsentrasjonen ble redusert litt i prøvene uten såpetilsetning, og økte litt i prøvene med såpetilsetning (*Fig. 27D*).



Figur 27: Konsentrasjonen av antimon (Sb) i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt forskjellige mengder såpe mot forsøkestiden i fraksjonene: A) Totalt B) Partikulær C) Kolloidal D) LMM. Hvert punkt er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe. Verdiene for LOQ og LOD samt konsentrasjoner (med standardavvik) de forskjellige fraksjonene ligger i *Vedlegg 9*.

4.7 RENSEGRAD OG MILJØRISIKO

En oppsummering av resultatene som viser prosent totalkonsentrasjoner av de utvalgte metallene og halvmetallene som ble sedimentert bort vises i **Fig. 28**. Såpetilsetningen påvirket de utvalgte metallene på forskjellige måter. Som antatt i hypotesen ble mobiliteten til flere metaller økt, og dermed renseeffekt nedsatt. De utvalgte metallene Zn, Cu og Cd, samt halvmetallet As hadde en betydelig nedsatt renseeffekt ved tilsetning av vaskemiddelet TK601 etter forsøksperioden, sammenlignet med prøvene uten såpetilsetning. Andre metaller slik som W, Ni og Pb samt halvmetallet Sb hadde også nedsatt renseeffekt, men forskjellene var relativt små. Metallet Al ble lite påvirket av såpetilsetningen, men siden det var høye totalkonsentrasjoner av metallet var det fortsatt målt betraktelig mengder med remobilisert Al i tunnelvaskevannet. Det utvalgte metallet Mg ble tydelig ikke påvirket av såpetilsetningen, hvor renseeffekten var lav for alle såpekonsentrasjonene. En annen uforventet effekt såpetilsetningen hadde var å redusere mobiliteten til Fe og dermed økte renseeffekten i tunnelvaskevannet (**Fig. 28**). Alle disse effektene vaskemiddelet TK601 hadde på de forskjellige utvalgte metallene blir fokusert på senere i diskusjonen.



Figur 28: Prosent renseeffekt på utvalgte metallene og halv-metallene etter 21 dager i et forsøkskar og påvirket av sedimentasjonseffekten. Prosentene er utregnet fra gjennomsnittsverdiene av totalkonsentrasjoner i tid = 0 og tid = 21, som finnes i **Vedlegg 9**.

Ved vurdering av effekten vaskemiddelet TK601 har på renseeffektiviteten til sedimentasjonseffekten på metaller i tunnelvaskevannet er det nødvendig å vektlegge de metallene som har størst potensial for miljøskader. Totalkonsentrasjonene ved slutten av forsøksperioden av utvalgte metallene blir derfor klassifisert i forhold Klifs veiledning til klassifisering av miljøkvalitet beskrevet i Weideborg et al. (2012), som rangerer metallutslippene ut ifra fem tilstandsklasser (I-V) (*Vedlegg 10*). Klassifiseringen vises i *Tabell 11*.

Tabell 11: Klassifisering av totalkonsentrasjoner av utvalgte metaller og halvmetaller ut ifra Klifs tilstandsklasser (Weideborg et al. 2012). Beskrivelsen av tilstandsklassene ligger i *Vedlegg 10*.

Metall/ halvmetall	Ingen såpe		0,5 % såpe		3 % såpe	
	Kons.	Klassifisering	Kons.	Klassifisering	Kons.	Klassifisering
Fe (mg/L)	5,5	-	2,4	-	0,70	-
Al (mg/L)	0,17	-	0,19	-	0,472	-
Mg (mg/L)	26	-	19	-	14	-
Zn (µg/L)	43	Dårlig (IV)	1200	Svært dårlig (V)	1230	Svært dårlig (V)
Cu (µg/L)	<5,8	Moderat (III)	36	Dårlig (IV)	232	Svært dårlig(V)
W (µg/L)	17	-	23,6	-	24,6	-
Ni (µg/L)	7,7	Moderat (III)	14	Moderat (III)	13,7	Moderat (III)
Pb (µg/L)	<0,81	God (II)	2,7	Moderat (III)	2,6	Moderat (III)
Cd (µg/L)	<0,036	God (II)	0,039	God (II)	0,207	God (II)
As (µg/L)	0,56	God (II)	1,1	God (II)	1,8	God (II)
Sb (µg/L)	2,8	-	6,6	-	5,8	-

4.8 OBSERVASJONER

Som vist i *Fig. 5* var det et tynt snødekke ved pumpehuset (1 -2 cm) natten til 14. februar 2013. Selve hovedveien E6 var bar før vaskeprosedyren begynte som tydet på mye trafikk og salting av veien. Selve vaskevannet var veldig mørk, i tillegg til at det luktet som asfalt (*Fig. 30*). Det var observert litt skumming i tanken til pumpehuset, som kan tyde på eventuelle såperester fra tidligere vask. Det var litt variasjon på hvordan vannet så ut når den ble hentet med bøttene i forhold til hvor mørk den var og mengde observert lette materialer sånn som småkvister og blader.

Under forsøksperioden ble det observert synlige forskjeller mellom prøvene. Det mest opplagte forskjellene var at prøvene med tilsatt såpe skummet mer og luktet som såpe. Det var også en del fargeforskjell mellom prøvene etter 300 ml ble pumpet gjennom filtrene for vasking (*Fig. 31*).

Tunnelvaskevannet som ikke ble tilsatt såpe var klare etter filtreringen, men kunne være litt melkefarget uten filtrering. Prøvene med tilsatt såpe hadde en gul/ grønn farge i vannet, som skyldes mest sannsynlig vaskemiddelet . Denne fargen var til stedet for både filtrert og ikke filtrerte prøver.



Figur 30: Tunnelvaskevannet etter filtrering. Det ble samlet opp 300 ml for vasking av prøvetakingssystemet. Foto: Jon-Henning Aasum



Figur 29: Uttaket fra Nordbytunnelen til pumpehuset. Foto: Jon-Henning Aasum

Etter 21 dager var det betydelig mengder med forurensning observert i selve prøvetakingssystemet. Filtrene var veldig mørke fra all den partikulære forurensningen som ble igjen. Disse partiklene ble også liggende igjen i veggene til noen av slangen. Det ble ikke observert at disse forurensningene ble løst opp fra veggene under prøvetaking. Vaskingen av systemet passet også på at disse forurensningene ikke forurenset prøvene. Filtrene ble veldig mørke etter 21 dager (**Fig. 32**), som tyder på mye oppsamling av partikler i filteret. I tillegg ble deler av slangen brun ved enden av filteret. Dette ble observert flere steder i prøvetakingssystemet, slik som ved inntaket til filteret og ved 3-veis ventilen.

Etter forsøket var fullført ble prøvetakingssystemet demontert. Ved tømning av filtrene ble det observert mye partikulær forurensning som ble igjen (**Fig. 33**). Det luktet sterkt asfalt og forråtnelse, samt litt såpe lukt fra de prøvene med tilsatt såpe. Det var ikke stor forskjell i misfarging av vannet i filtrene.



Figur 32: Bilde av filterene brukt i forsøket etter forsøksperioden (21



Figur 31: Tømning av filterene etter forsøksperioden (21 dager).

5 DISKUSJON

5.1 VALG AV METODE

5.1.1 Vaskeprosedyren mellom målingene

Områdene i prøvetakingssystemet hvor det var rustbrune flekker (*Fig. 32*) kunne ha kommet fra metaller slik som jern (treverdi jern har denne fargen). Det var funnet mye jern i tunnelvaskevannet. Avsetningen på slangene kan skyldes at gammel prøve ble liggende igjen i prøvetakingssystemet mellom hver tidspunkt hvor det ble tatt prøver. Det var nødvendig å ha prøve i filtrene i denne perioden siden filtrene ikke kunne bli tørre, da dette ødelegger filtrene. De brune områdene kan også komme fra biologisk vekst, men siden det var kalt og mørkt i kjølerommet var dette lite sannsynlig.

I dette forsøket ble det antatt at å vaske prøvetakingssystemet med minimum 300 mL prøve var nok til å fjerne gammelprøve, samt nok til å fjerne potensiell forurensninger som satt løst i slangene. I pilotforsøket ble det testet at prøvetakingssystemet med filtret og slangene holdt på rundt 100 mL, som betyr at vaskingen besto av å skylle gjennom væske tilsvarende 3 ganger volumet til systemet. I pilotforsøket ble det antydnet at dette var nok til at den nye målingen var representative til prøven, men det var noen komplikasjoner rundt dette. For det første var tunnelvaskevannet benyttet ikke like forurenset som tunnelvaskevannet benyttet i forsøket. Dette vannet var gammelt tunnelvaskevann som ble liggende igjen i pumpehuset, så mye av forurensningene hadde blitt fjernet eller utvannet.

5.1.2 Filtrering og ultrafiltrering for fraksjonering av prøve

Det finnes publikasjoner som kritiserer bruken av filtre for å fraksjonere vannprøver i forhold til partikkelstørrelsene (Buffle & Leppard 1995; Gimbert et al. 2005; Guo & Santschi 2007; Lead et al. 1997; Lead & Wilkinson 2007). De fleste metodene for størrelsesfraksjonering av prøver har noen ulemper. En felles feilkilde, uavhengig av fraksjoneringsmetode, er definisjonen for avgrensningen for partikulært, kolloidalt og løst materiale. Disse kan variere fra forskjellige kilder, som betyr at konsentrasjonene i de forskjellige fraksjonene ikke er sammenlignbare med andre forsøk med forskjellige definisjoner (Guo & Santschi 2007).

Porestørrelsen i et filter kan variere i forhold til den aktuelle avgrensningsområdet (Guo & Santschi 2007; Salbu 2009; Weiner 2008). Generelt kan både større og mindre partikler og molekyler komme gjennom et filter, eller ultrafilter (Guo & Santschi 2007). For ultrafiltrering kan også selve avgrensede vekten på molekylene (nominal molecular weight cut-off, målt i kDa) variere avhengig av forskjellige molekylære egenskaper og konfigurasjoner (Buffle & Leppard 1995; Guo & Santschi 2007). Det kan også oppstå koagulering av kolloider på overflaten til filtrene (Buffle & Leppard 1995). Dette er

avhengig av hastigheten og trykket gjennom filteret. I tillegg kan kolloidene reagere med selve filteret og kan for eksempel binde seg i porene (Buffle & Leppard 1995). Filtre har også en fare for å klogge igjen, som fører til drastiske forskjeller i partikkelstørrelser som kommer gjennom. På grunn av disse faktorene kan filtreringsmetoder estimere feil konsentrasjoner i de forskjellige fraksjonene (Gimbert et al. 2005).

I dette forsøket ble det brukt filtre med høy kapasitet og overflateareal for å motvirke ulempene med metoden. Overflatearealet til filteret er på 700 cm² og er laget av Versapor® membran (acrylic copolymer on a non-woven support) (PALL 2013). Det ble antatt at dette ville motvirke tetting av hele filteret, samt gi nok område for de partiklene under "cut-off" punktet i tørrelse til å komme gjennom. Filteret ble også plassert opp ned, slik at vannet ble pumpet nedenifra og opp. Dette var for å unngå luftbobler i filteret, som ville minske filtreringseffektiviteten, samt unngå partikkulært sedimentering på filteret. Forhåpentligvis minsket dette også effekten partiklene hadde på eventuelle kolloidalt masse. Væskestrømmen gjennom filteret var også sakt (det ble bare brukt små peristaltisk pumper), som forhindret for stort trykk, og dermed forhindre at partikler ble sugd fast til filteret.

Selv om selve filtreringsmetoden kan være unøyaktig, vil resultatene gi et godt grunnlag for å måle effekten vaskemiddelet hadde på grunnstoffene i tunnelvaskevannet. Alle prøvene ble behandlet likt, så variasjon mellom de forskjellige prøvene kan derfor forklares av såpetilsetningen. Det kan enkelt bestemmes om vaskemiddelet remobiliserte et grunnstoff eller ikke, men det kan hende at den målte mengden remobilisert metall til den løse fasen ikke representerer konsentrasjonen i selve forsøkskaret. Mengde remobilisert grunnstoff er også sterkt avhengig av totalmengden av dette stoffet i tunnelvaskevannet, samt matriksen. Derfor, mengde målt remobilisert metaller i tunnelvaskevannet er spesifikt for akkurat disse prøvene, og kan variere sterkt fra aktuelle effekter i andre tunnelvasker. Unøyaktigheten i fraksjoneringsmetoden blir derfor mindre betydelig for tolkningen av remobiliseringseffekten.

5.1.3 Sedimentasjon i forsøkskarene kontra fullskala rensebasseng

I dette forsøket ble det benyttet 15 L vandunker, altså forsøkskar, for å simulere sedimentasjonsbassenger i tunneler. Forsøkskarene har relative lik form som bassengene (rektangulære) og har tilgang til luft (ventilen øverst). Forsøket simulerte forholdene i et innendørs rensebasseng, hvor tunnelvaskevannet ble holdt ved rundt 4 °C i et mørkt kjølerom. Forholdene i dette forsøket var derfor veldig forskjellig fra forholdene i utendørsbassenger, som er påvirket av forskjellige naturlige forekomster, slik som regn, sollys, vind, også videre. Statens vegvesen planlegger å bygge fremtidige bassenger inne i tunnelen eller lukket på utsiden (Meland 2013).

Siden forsøkskarene var laget av plastikk kan dette ha påvirket partiklene i tunnelvaskevannet, ved at de adsorberer til veggene annerledes enn for eksempel betong i et innendørs sedimentasjonsbasseng. I tillegg blir ikke sedimentasjonsbassengene tømt etter hver vask. Gamle sedimenter kan derfor også bli påvirket av vaskemiddelet, men det ble ikke forsket på i dette forsøket. Ved remobilisering av metaller i tunnelvaskevannet kan effekten være større på grunn av remobilisering av metaller i gammelt sediment.

5.1.4 Komplikasjoner med prøvetakingen i Vassum

I de fleste analysene ble det funnet systematiske forskjeller mellom parallellene med forskjellige såpekonsentrasjoner i målingene. De initiale prøvemålingene (tid=0) har merkbare forskjeller i utgangskonsentrasjoner av analyttene. Forskjellen mellom prøvene skyldes mest sannsynlig prøvetakingen i pumpehuset til Nordbytunnelen. Tunnelvaskevannet ble fordelt mellom 3 vandunker om gangen for å redusere forskjeller mellom prøver som skulle inneholde samme såpekonsentrasjoner, og dermed kunne bedre dokumentere og måle effekten vaskemiddelet hadde på tunnelvaskevannet. Ved at prøvene innenfor en målegruppe hadde veldig like startmålinger så ville presisjon øke og mulighet for identifisering av tilfeldige uteliggere øke. Det var generelt vanskelig å unngå forskjeller mellom målegruppene siden det var observert store variasjoner i vannkvaliteten under prøvetakingen. Det ble brukt en logger for å kartlegge disse forskjellene under vaskesedyren av tunnelen. Målingene ligger i *Vedlegg 11*.

Forskjellene kan også skyldes tidsforskjellen mellom ristingen av prøvedunkene ved start av forsøket. Siden alle måtte plasseres og kobles til slangene i prøvetakingssystemet, ville tiden det tok mellom ristingene føre til forskjellige mengder uønsket sedimentering før prøvetaking. Sedimenteringen skjedde veldig fort, så en liten tidsforskjell kan føre til store konsentrasjonsforskjeller ved begynnelsen av forsøket.

5.1.5 Kvalitetskontroll

Nøyaktigheten i metoden ble kontrollert ved bruk av sertifiserte referansematerialer (CRM) som er definert som materialer som er stabile, homogene og har kjente egenskaper, som for eksempel konsentrasjon av spesifikke grunnstoffer. De sertifiserte referansematerialene skal være klassifisert ved validerte målemetoder, og skal komme med et sertifikat som opplyser om usikkerheten forbundet med konsentrasjonen og om sporbarhet følger med dem.

For ICP-MS ble det benyttet referansematerialer med så sammenlignbar matriks og analyttinnhold som tunnelvaskevannprøvene som mulig. Disse ble behandlet på samme måte som og analysert sammen med prøvene som ble målt for totalkonsentrasjoner. Det ble kontrollert at konsentrasjonen som ble

bestemt i de sertifiserte referansematerialene lå innenfor det sertifiserte området (*Vedlegg 5*). Referansemateriale varierte litt fra matriks og analyttinnhold som tunnelvaskevannet, og derfor ble det ansett som gyldig for hvert grunnstoff om minst ett av de sertifiserte referansematerialene traff. Denne forskjellen, samt ulik dekomponeringsteknikk med hensyn til temperatur og reagensbruk kan forklare manglende samsvar mellom sertifiserte verdier for referansematerialene og bestemte verdier. Verdier innenfor to standardavvik av det som ble oppgitt i sertifikatet til referansematerialet ble ansett som akseptabelt. For prøver med dårlig nøyaktighet var det derimot fortsatt relevant å observere forskjeller mellom prøvene med forskjellige såpekonsentrasjoner. Det ble brukt en blankprøve gjennom hele forsøket og fulgte hele metoden, som resulterte til 6 blankmålinger for hver fraksjon. Dette ble regnet som metodeblank. I dekomponeringsmetoden ble det benyttet 5 analyseblank. Dette var for å kunne korrigere for systematiske feil, siden god nøyaktighet i metoden viser at det er korrigert for interferenser. Blankprøvene ble ved hver fraksjon benyttet til å bestemme deteksjonsgrense (Limit of Detection, LOD) og kvantifiseringsgrense (Limit of Quantification, LOQ) for konsentrasjonen til grunnstoffene. Deteksjonsgrensen ble definert som tre ganger standardavviket til blankprøvene. Under denne grensen anses det som at det ikke er sikkert nok for å differensiere analyttkonsentrasjonen fra bakgrunnsverdiene, og dermed er det ikke mulig å påvise analytten. Kvantifiseringsgrensen ble i dette forsøket definert som ti ganger standardavviket til blankprøven og betegner den minste mengde analytt som ved tilfredsstillende nøyaktighet bestemmes i prøven.

Det var generelt lite variasjon i parallellene som førte til lite usikkerheter, og dermed god presisjon for målinger. De fleste målingene på ICP-MS instrumentet hadde minst tre gjeldende sifre. Den gode presisjonen skyldes prøvetakingen, tunnelvaskevannet ble godt fordelt mellom de tre parallellene i hver såpekonsentrasjonsgruppene.

Det var også lite variasjon i pH-målingene og konduktivitetmålingen i parallellene som førte til lite usikkerheter, og dermed god presisjon for begge type målinger. Alle målingene hadde minst tre gjeldende sifre. På grunn av mangel på kontrollprøve ble det kun benyttet to gjeldende sifre for pH-verdiene. Nøyaktigheten var god for konduktivitetmålingene, hvor målingene fra referansematerialet ligger i *Vedlegg 6*. Referansematerialene ble dessverre ikke brukt for de tre første målingene (tid = 30 min og 1 dag), men siden målingene har vært relativt like gjennom hele forsøket så antas de resultatene som fortsatt gunstige. Det var ingen referansemateriale eller kontrollprøve tilgjengelig på laboratoriet dagene pH målingene ble utført, men instrumentet ble kalibrert før hver start, i tillegg til kalibrering etter hver 10. prøve. Med prøver under pH 7 ble det kalibrert med buffer pH 4 og 7, mens over disse verdiene ble det kalibrert med bufferløsning pH 7 og pH 10. Dessverre var ikke bufferløsning med pH 10 tilgjengelig på laboratoriet den første dagen pH målingen ble utført, så den riktige kalibreringen ble ikke utført for de tre første pH målingene. Heldigvis var det ikke noe betydelig forskjell mellom målingene med riktig kalibrering og feil kalibrering. Siden det ble observert store forskjeller i pH ble det antatt at resultatene var gode nok til å fastslå forskjeller, selv på mangel av referansemateriale.

Tunnelvaskevannet uten såpetilsetning hadde en litt nedsatt pH verdi etter 21 dager. Blank prøven hadde også en nedsatt pH verdi (fra 6,21 til 5,44), som betyr at dette kunne skyldes en systematisk feil. Selv om alle prøvene ble behandlet likt kunne dette ha en betydning at prøvene ikke ble målt før dagen etter prøvetakingen (maks 18 timer).

Selv om det er usikkerheter bak nøyaktigheten til pH og konduktivitetsmålingen på grunn av metoden og mangel på referanse materialet, så ble alle prøvene behandlet så likt som mulig. Derfor var økningen av pH en tydelig effekt vaskemiddelet TK601 hadde på tunnelvaskevannet, selv om det er usikkert hvor mye den ble økt i forhold til såpekonsentrasjon.

Ved analysering av DOC og TOC blir prøvene satt på en prøveveksler. Siden analyseringen av en prøve tok minst 15 minutter ble de andre prøvene i prøveveksleren stående en stund uten omrøring (homogenisering). Under prøveopptaket til instrumentet ble det derfor begrenset for hvor mye av partikkelene som ble tatt opp. DOC og TOC prøvene var i tillegg to separate prøver som ble tatt ut i litt forskjellige tider, samt gikk gjennom forskjellige deler av prøvetakingssystemet (gjennom filteret = DOC, rett ut = TOC). Denne forskjellen kunne også forårsake at DOC ble i noen tilfeller høyere enn TOC målingene. Det er uansett tydelig at det meste av organisk karbon i tunnelvaskevannet var mobilt siden DOC målingene er så høye.

Det ble ikke benyttet noen referansematerialer for måling av anioner. Det ble kun brukt kalibreringsstandarder for å unngå drift i målingene. Standardavvikene til målingene var relative små og ga gjennomsnitt med mellom to til tre gjeldende sifre. Dette betyr at det var god presisjon i målingene. Det er i tillegg visse faktorer som kunne ha påvirket målingene av anioner. Prøvene ble oppbevart i samme forhold som i prøvedunkene, nemlig i et mørkt kjølelager på 4°C, som betyr at det var mulig for biologisk aktivitet etter prøvetakingen, samt en kjemisk forandring i forholdene i prøvene. Alle prøvene ble analysert noen dager etter selve forsøket var ferdig. Prøvene ble også utsatt for romtemperatur og lys under analyseringen. For å unngå forandringer i prøvene skulle prøvene derfor heller blitt konserverte på en måte at den unngår både biologisk aktivitet, samt forandring i forholdene i prøven. Dette kunne ha blitt oppnådd ved nedfrysing av prøvene, for eksempel. Det er mulig at de oppnådde målingene av anioner i prøvene med tunnelvaskevann ikke reflekterer de reelle konsentrasjonene i vandunkene under forsøksperioden. I tillegg var det ikke benyttet referansemateriale under analysen, som gjør at nøyaktigheten i målingene ikke er kjent. Målingene ga derimot en indikasjon på hvordan såpen kan ha påvirket konsentrasjonene til anionene nitrat og sulfat, som dermed påvirker nedbrytningen av såpekomponentene, samt forandringer i biologisk aktivitet og redoksforholdene.

5.2 FORHOLDENE I TUNNELVASKEVANNET

5.2.1 Vannkjemi

Konduktivitet

Konduktiviteten til tunnelvaskevannet med forskjellige såpekonsentrasjoner var relativt konstant gjennom hele forsøket. Vaskemiddelet TK601 inneholdt mye ikke-ioniske tensider slik som fettalkoholer (Kapstad 2013) som ikke påvirker konduktiviteten. Et vaskemiddel som inneholder mye ioniske tensider og såpestoffer kan ha en effekt på konduktiviteten, men det ble ikke utforsket i dette forsøket. Ved benyttelse av spesielt anioniske såpeforbindelser vil disse kunne binde til kationiske metaller (Roseth & Sjøvik 2005) og dermed ha en større effekt enn de ikke-ioniske tensidene benyttet i vaskemiddelet TK601. Vaskemidlet har et stoff som blant annet kan binde kationiske metaller, nemlig NTA, som kan ha gitt samme effekt som anioniske såpeforbindelser (Corneliussen et al. 2007). Selv om konduktivitetsresultatene til tunnelvaskevannet var en indikasjon at det ikke ble en stor forandring i ionestyrken i tunnelvaskevannet, er det derfor fortsatt flere forbindelser som kan påvirke binding og dermed mobiliteten til metaller.

pH

Tunnelvaskevannet uten såpetilsetning holdt en relativ konstant pH måling på rundt pH 7 gjennom hele forsøket, med litt nedsatt verdi etter 21 dager. Tilsetning av såpen TK601 til 0,5 % konsentrasjon resulterte i økning av pH fra 7,4 til 8,1 etter en halvtime. Dette er en tydelig effekt av såpestoffet natriumkarbonat benyttet i vaskemiddelet. Dette stoffet tilsettes som buffer og alkalisk vaskestoff i såpen og gir en sterkt basisk løsning med pH mellom 10 og 11 (Corneliussen et al. 2007). Ved 0,5 % såpekonsentrasjon var det ikke nok av dette stoffet til å øke pH mer enn opp til rundt pH 8. Såpekonsentrasjoner er derfor en viktig faktor for økningen av pH verdien i tunnelvaskevann.

Etter 9 dager ble pH i tunnelvaskevannet med 0,5 % såpekonsentrasjon betydelige redusert, som kan tyde på en nedbrytning av de alkaliske såpestoffene (natriumkarbonat) i vaskemiddelet, eller en generell forandring i redoksforholdene i vannet på grunn av biologisk aktivitet. Nedbrytning av såpestoffer er mulig ved pH mellom 7 og 8 (Roseth & Sjøvik 2005). Antydning til nedbrytning av såpestoffer støtter at remobiliseringseffekten vil kunne avta over tid, med eventuell ny utfelling av metaller på grunn av nedbrytning av vaskemidlet, men resultatene viste at det var liten tegn til reduksjon av konsentrasjonene av de utvalgte metallene i kolloidale og LMM fraksjonen ved 0,5 % såpekonsentrasjon, så en nedgang av pH hadde liten sammenheng med mobiliteten til metallene.

Resultatene tyder på at ved 3,0% såpekonsentrasjon så var det nok buffer i form av natriumkarbonat til å holde pH stabilt over 9,7. Ved denne såpekonsentrasjonen var det nok natriumkarbonat til å øke pH til nesten pH 10. Derfor, ved økende såpekonsentrasjon vil pH øke. Det er i tillegg dokumentert at vaskemidler med pH 9-10 minsker nedbrytning av såpestoffene, som antas fordi det er toksisk for de

nødvendige bakteriene (Roseth & Søvik 2005). Det tyder på at såpestoffene i vaskemiddelet ikke ble fullstendig nedbrutt under forsøket.

Fluorid

Mengde fluorid i tunnelvaskevannet ble målt som under kvantifiseringsgrensen gjennom hele forsøket, altså <0,8 mg/L fluorid. Det var derfor ikke mulig å fastslå noen trender for det anionet. Det var ikke forventet store mengder med fluorid fra tunnelvaskevann, siden det meste av forurensningene er metaller som kommer fra trafikk. Det er heller ikke detektert fluorid i tidligere målinger av vaskevann fra Nordbytunnelen (Meland et al. 2010a).

Klorid

Det ble målt store mengder med klorid i alle prøvene, som var forventet på grunn av veisalting i vintertid i Norge. Tunnelvaskingen i Nordbytunnelen, som danner grunnlag for dette arbeidet, ble utført i februar. De målte konsentrasjonene var imidlertid relativt høye i forhold til tidligere målte saltkonsentrasjoner fra vask av Nordbytunnelen. Andre forsøk viser kloridkonsentrasjoner på rundt 0,1 – 2 g/L i juni 2012 (Johansen & Thygesen 2013) og 0,8 g/L i april 2006 (Meland et al. 2010a) i Vassum rensebasseng etter vask i Norbytunnelen. I dette forsøket lå det mellom rundt 8 – 5,5 g/L klorid. Dette kan skyldes stor mengde salting av vegnettet eller oppkonsentrering av salt mellom vaskeperiodene. Mengde salting er selvfølgelig sterkt avhengig av årstiden, så store saltkonsentrasjoner i februar var forventet. Den store forskjellen mellom prøvene brukt i forsøket skyldes at det ble vasket ut mindre salt av tunnelen i løpet av vaskeprosedyren. Klorid konsentrasjonene forandret seg ikke gjennom forsøksperioden, som betyr at såpetilsetningen hadde ingen effekt på saltkonsentrasjonen.

Sedimentasjonsprosessen hadde ingen renseeffekt på klorid, dermed også veisalt. Dette blir også observert i andre kilder slik som Johansen og Thygesen (2013). Løst salt i vannfasen kan påvirke adsorpsjonen av metallioner i sedimentet ved ionebytteprosesser og lede til kompleksbinding av metaller med klorid. Kloridkomplekser vil holde metaller i løsning og hindre at metallene sedimenteres (Stead-Dexter & Ward 2004). Siden det var målt høy konsentrasjon av klorid var det videre forventet høye konsentrasjoner av metaller som dannet kloridkomplekser. Høy kloridinnhold kan derfor øke mobiliteten til metaller (Amundsen & Roseth 2004).

Nitrat

Nitrat er en viktig faktor for biologiske aktivitet, hvor bakterier kan utnytte den kjemiske energien under prosessen denitrifikasjon i oksygenfattige forhold slik som i stillestående ferskvann (vanLoon & Duffy 2011). Tilsetningen av såpen hadde en tydelig effekt på nitrat konsentrasjonen i tunnelvaskevannet. Prøvene som ikke ble tilsatt såpe samt prøvene med 0,5 % såpe ble betydelig redusert etter bare en dag. Reduksjon av nitrat tyder på biologisk aktivitet ved anaerobe forhold i tunnelvaskevannet (vanLoon & Duffy 2011).

Ved 3,0 % såpe ble det ingen reduksjon i nitratkonsentrasjonen før det hadde gått mellom 3-9 dager. Tidligere forsøk av Roseth et al. (2005) viste at pH-verdier på rundt 10 hemmet biologisk vekst og nedbrytning av såpestoffene i et vaskemiddel. I tillegg er konsentrasjoner av såpe på over 2% akutt skadelig for mikroorganismer (Corneliussen et al. 2007). Med 3,0 % såpekonsentrasjon var prøvene på tilnærmet pH 10. Dette, i samsvar med lite reduksjon av nitrat, tyder på at såpen kan ha hemmet den biologiske aktiviteten i tunnelvaskevannet ved 3,0 % konsentrasjon. Nitrat-konsentrasjonen ble redusert til under deteksjonsgrensen mot slutten av forsøket (etter 21 dager), som betyr at det fortsatt var litt biologisk aktivitet til slutt.

Sulfat

Konsentrasjonen av sulfat var konstant for prøvene med 0,5 % og 3,0 % såpe, mens i prøvene uten såpe ble konsentrasjonen litt redusert mellom dag 9 og dag 21. Sulfat har også en tendens til å danne komplekser med metaller i et akvatisk miljø (vanLoon & Duffy 2011). Ved mangel på oksygen og nitrogen kan sulfat også benyttes av mikrobiologisk oksidasjon av organisk materiale (vanLoon & Duffy 2011). Siden det var målt en stor reduksjon av nitrat, kan reduksjonen av sulfat tyde på at all nitrat ble brukt opp av biologisk aktivitet i tunnelvaskevannet uten såpetilsetning. Biologisk aktivitet er et viktig tegn for nedbrytning av såpestoffer.

5.2.2 Organisk materiale

Konsentrasjonen av organisk materiale i tunnelvaskevannet var for det meste i løst form, og dermed mobilt. Ved tilsetning av vaskemiddelet TK601 økte konsentrasjonen av løst organisk karbon betraktelig. Ved 0,5 % såpe økte DOC konsentrasjonen med rundt 270 mg/L og med 3,0 % såpe økte DOC konsentrasjonen med rundt 920 mg/L. Vaskemiddelet TK601 skal inneholder maksimalt 35 g/L organiske løsemiddel. Løsningsmiddelet er i såpen er 2(2-butoxyetoxy)etanol. Maksimalt burde tunnelvaskevannet inneholde 175 mg/L organiske løsemidler ved 0,5 % og 1050 mg/L ved 3,0 % såpekonsentrasjon. Disse tallene vil være mindre ved måling av kun organisk karbon. Dette betyr at konsentrasjonen av løst organisk karbon ligger mest sannsynlig over disse grensene. Dette skyldes trolig at det er mer organisk materiale i vaskemidlet TK601 enn løsningsmiddelet 2(2-butoxyetoxy)etanol, nemlig NTA og fettalkoholene, som kan dermed binde seg til metallioner (Corneliussen et al. 2007).

Til tross for usikre målinger av tensider og surfaktanter viste resultatene at det ble hovedsakelig målt ikke-ioniske tensider. Dette stemmer godt overens med produktdatabladet, hvor det står at vaskemiddelet TK601 inneholder for det meste alkoholetoksilater som er ikke-ioniske tensider, i tillegg til NTA (Kapstad 2013). Det var også detektert målbare mengder av ikke-ioniske, kationiske og anioniske i prøvene uten såpetilsetning, som viser at det ligger igjen en rester fra forrige tunnelvask som benyttet såpeprodukter, samt eventuell forurensning fra trafikk (nyvasket biler for eksempel). Disse konsentrasjonene var betraktelig mindre enn konsentrasjonen av ikke-ioniske tensider påført av

såpetilsetningen. Økt konsentrasjon av ikke-ioniske tensider kan ha en stor betydning på økt mobilitet for metaller i tunnelvaskevannet.

Det var ingen betydelig reduksjon i konsentrasjonen av TOC eller DOC etter 21 dager, som tyder på at de organiske såpestoffene ikke ble fullstendig brutt ned til CO₂ og H₂O av biologisk aktivitet. Roseth og Søvik (2005) viser at det tar lang tid for såpekomponentene i vaskemidler til å brytes ned fullstendig og at de blir heller brutt ned til mindre organiske komponenter etter 21 dager. Egenskapene til disse mindre organiske komponentene vil være avgjørende for remobiliseringseffekten og mobiliteten til metaller (Roseth & Søvik 2005).

5.3 EFFEKTEN AV VASKEMIDDELET TK601 PÅ METALLER OG HALVMETALLER I TUNNELVASKEVANN FRA NØRDBYTUNNELEN

5.3.1 Forurensningsgrad og rensegrad

Resultatene viste at sedimentering var effektivt for å fjerne de fleste metallene. Dette skyldes at mye av metallene i tunnelvaskevann er bundet til partikler. Dette er i samsvar med undersøkelser av vegavrenning og tunnelvaskevann (Byman 2012; Davis et al. 2001; Hares & Ward 1999; Meland 2012b; Stead-Dexter & Ward 2004; Tuccillo 2005). På grunn av ulike kjemiske og fysiske egenskaper kan andelen forurensninger bundet til partikler variere betydelig mellom de ulike grunnstoffene (40 – 90 %) (Amundsen et al. 2002; Meland 2012b). Det ble målt betraktelig høyere konsentrasjoner av utvalgte metallene i den partikulære fraksjonen i forhold til den kolloidale og LMM fraksjonene. Et unntak for dette var metallet Mg som hadde en relativt stor andel konsentrasjon i LMM fraksjonen ved begynnelsen av forsøket (rundt 40 % av totalkonsentrasjonen). Metallene W og Ni, samt halvmetallene As og Sb målte relative små mengder i LMM fraksjonen ved begynnelsen av forsøket og ble dermed også ikke rensert bort like effektivt som de andre utvalgte metallene.

Mobiliteten av metaller er avhengig av matriks innholdet til vannet (Fairbrother et al. 2007) slik at størrelsen på effekt vaskemiddelet TK601 hadde på de utvalgte metallene kan variere i forhold til andre tunnelvaskevannsprøver. Det ble satt større fokus på de utvalgte metallene med høye konsentrasjoner (over 1 mg/L), siden en liten effekt vil forårsake et relativt stort utslipp av det metallet. Det var målt relativt høye konsentrasjoner av de fleste utvalgte metallene og halvmetallene i tunnelvaskevannet. Totalkonsentrasjonene ved begynnelsen av forsøket sammenlignet med andre publikasjoner vises i *Tabell 12*. Dette blir diskutert for hver av de utvalgte metallene senere i oppgaven.

Tabell 12: Totalkonsentrasjonene av utvalgte metaller ved begynnelsen av forsøket (interval på grunn av ulike konsentrasjoner i de ulike vandunkene) sammenlignet med nivå gitt i tidligere publiserte arbeider Meland (2012b) og Davis et al.(2001). Totalkonsentrasjoner av de utvalgte metallene ligger i **Vedlegg 9**.

	Totalkonsentrasjon	Urenset Nordbyttunnelen (Meland 2012b)	Generelt fra trafikkerte områder (Davis et al. 2001)
Fe (mg/L)	70-118	-	-
Al (mg/L)	50-76	-	-
Mg (mg/L)	42-64	-	-
Zn (µg/L)	1800-2700	1281	20-5000
Cu (µg/L)	300-470	238	5-200
W (µg/L)	125-180	-	-
Ni (µg/L)	76-120	58	-
Pb (µg/L)	39-61	29	5-200
Cd (µg/L)	0,46-0,67	0,5	< 12
As (µg/L)	5-7,9	-	-
Sb (µg/L)	41-66	-	-

5.3.2 Remobilisering og økt mobilitet av metaller og halvmetaller

I PCA analysen av LMM fraksjonen ble det observert at konsentrasjoner av grunnstoffer i LMM fraksjonen var avhengig av forskjellige komponenter. Denne diversiteten kan være forårsaket av de forskjellige egenskapene til grunnstoffene og deres spesiering.

Metallene som ble sterkt remobilisert og hadde en økt mobilitet på grunn av såpen var Zn og Cu. Det var vanskelig å avgjøre om den økte mobiliteten til metallene skyldes økningen av pH i tunnelvaskevannet på grunn av såpetilsetning, siden effekten på mobiliteten av metallene er sterkt avhengig av sammensetningen i det partikulære systemet (Town & Fililla 2002). I tidligere arbeid har det blitt rapportert økt mobilitet ved lavere pH (Calmano et al. 1994), mens andre har rapportert ingen sammenheng (Town & Fililla 2002). Effekten av vaskemiddelet TK601 må trolig være basert på flere faktorer enn forandringen av pH. Tidligere arbeid har vist at Zn og Cu varierer betydelig mellom partikulær og løst fraksjon i avrenninger fra vegnettet og er avhengig av vannkjemien, konkurranse mot binding på ligander og overflateaktive partikler og kompleksdannelse med løst organisk materiale (Tuccillo 2005). Resultatene tydet på at såpen påvirket mobiliteten til metallene Al og Cd, samt halvmetallet As også.

Aluminium

Tilsetningen av såpe viste relativ liten forskjell i totalkonsentrasjonen til Al mellom prøvene med såpe og uten såpe gjennom sedimentasjonsprosessen. Det var målt mye Al i tunnelvaskevannet med konsentrasjon på mellom 50 til 76 mg/L. Resultatene viste at mesteparten av Al i alle prøvene ble fjernet på grunn av sedimentasjonsprosessen. Det var observert relevante forskjell i Al konsentrasjonen i LMM fraksjonen ved tilsetning av såpe. Relativ til totalkonsentrasjonene var forskjellen små, men siden Al konsentrasjonene var høye, var forskjellene betydelige. I tillegg hadde økende såpekonsentrasjon en økende remobiliseringseffekt på Al, slik som antatt i hypotesen. Tidligere arbeid har også målt Al hovedsakelig i den partikulære fraksjonen og dermed lite i LMM fraksjonen i avrenning fra veg (Tuccillo 2005).

Sink

Totalkonsentrasjonene av Zn i tunnelvaskevannet lå på rundt 1,8–2,7 mg/L som var høyere enn målt i tidligere undersøkelser av vaskevann fra Nordbytunnelen, der det ble funnet konsentrasjoner på rundt 1,3 mg/L. Renseeffektiviteten til Zn i Vassum rensedbasseng er lav, hvor rensset vann fra Nordbytunnelen fortsatt inneholdt store mengder Zn, nemlig rundt 0,9 mg/L (Meland 2012b). Resultatene fra dette arbeidet viste at ved laboratorieforhold og ingen såpetilsetning var sedimentasjonsprosessen effektiv til å fjerne nesten all Zn i tunnelvaskevannet. Ved tilsetning av såpe ble derimot effektiviteten drastisk redusert. Konsentrasjonen av Zn i LMM fraksjonen økte gjennom forsøksperioden som betyr at Zn ble mer mobilt, samt remobilisert etter sedimentering. Remobiliseringen skjedde fortere for prøvene med 3 % enn de med 0,5 % såpetilsetning, men det endte opp med tilnærmet lik mengde oppløst Zn ved slutten av forsøket. Denne begrensningen av remobilisert Zn kan skyldes at det var bare en viss mengde Zn tilgjengelig for remobilisering, avhengig av hvor godt de var bundet til partikler. Det kan også tyde på at det er en spesifikk Zn forbindelse som er mottakelig til remobilisering.

Kobber

Totalkonsentrasjoner av Cu ved begynnelsen av forsøket lå på rundt 300–470 µg/L. Fra tidligere forsøk var det funnet rundt 240 µg/L Cu i urensset vaskevann og 56 µg/L Cu i rensset vaskevann fra Nordbytunnelen (Meland 2012b), så konsentrasjonene av urensset tunnelvaskevann i dette laboratorieforsøket var litt høyere enn forventet. Dette viser hvor stor variasjonen i sammensetningen av tunnelvaskevann kan være. I tunnelvaskevannet uten såpetilsetning ble Cu konsentrasjonen effektivt redusert til under 5,8 µg/L på grunn av sedimentasjonseffekten, som er en betraktelig bedre renseseffekt enn i Vassum rensedbasseng. Ved 3,0 % såpekonsentrasjonen ble rundt 200 µg/L Cu remobilisert til LMM fraksjonen. En liten del av denne remobilisering skjedde også til den kolloidale fraksjonen. **Tabell 2** fra vanLoon et al. 2005 viser at Cu danner forskjellige komplekser ved pH 7 og pH 10. Spesieringen av Cu er tydelig sterkt avhengig av redoksforholdene, og dermed pH nivået. Dette stemmer med de målte pH verdiene, hvor pH økte opp til ca 10 ved 3,0 % såpekonsentrasjon. Ved såpekonsentrasjon på 0,5 % var remobiliseringseffekten betraktelig mindre.

Kadmium

Konsentrasjonen av Cd var på rundt 0,45-0,70 µg/L i tunnelvaskevannet. Dette stemmer overens med tidligere målte konsentrasjoner, slik som i **Tabell 1** fra Meland (2012b) hvor det var målt 0,5 µg/L Cd i urensset vaskevann fra Nordbytunnelen. Kilden viser også til 0,2 µg/L Cd i rensset vann fra Nordbytunnel. I dette laboratorieforsøket ble totalkonsentrasjonen av Cd i tunnelvaskevannet uten såpetilsetning effektivt redusert til under 0,036 µg/L som er betraktelig bedre enn rensebassenget for Nordbytunnelen. Siden det er brukt såpe ved helvask av Nordbytunnelen (Meland 2013) kan det tyde på at såpe er en av faktorene som forårsaker dårlig renseseffektivitet i Vassum rensebasseng som renser vannet fra Nordbytunnelen.

I tunnelvaskevannet uten såpetilsetning ble totalkonsentrasjonen av Cd redusert betraktelig, mens ved 3,0 % ble det fortsatt igjen Cd opp mot rundt 0,2 µg/L. Med 0,5 % såpe ble totalkonsentrasjonen redusert til nesten 0,040 µg/l, som er veldig nærme kvantifiseringsgrensen, og det er derfor ikke mulig å differensiere mellom sluttkonsentrasjonen mellom 0,5 % såpe og ingen såpe. På grunn av lave konsentrasjoner av Cd i kolloidal og LMM fraksjonene var det vanskelig å tolke resultatene, siden mange av de målte konsentrasjonene havnet under deteksjon- og kvantifikasjonsgrensen. Det var derfor ikke mulig å bruke Cd i mange av PCA analysene.

Arsen

Totalkonsentrasjonen til As i prøvene med tunnelvaskevann var på 5-7,9 µg/L, med en liten andel i LMM fraksjonen ved begynnelsen av forsøket. Totalkonsentrasjonen av As ble betydelig redusert på grunn av sedimentasjonseffekten, men rensegraden av As ble redusert ved tilsetning av såpen (**Fig. 32**). Økt såpekonsentrasjon førte til mer mobilt As.

5.3.3 Marginale effekter på mobilitet til metaller og halvmetaller

Det var flere metaller som viste små konsentrasjonsforskjeller mellom prøvene med og uten såpetilsetning. Siden totalkonsentrasjonene til metallene var relativt høye i forhold til totalkonsentrasjonene etter sedimentasjonsprosessen var disse forskjellene sett som marginale. Sedimentasjonseffekten er en relativ effekt som er avhengig av hvor mye av metallet som er partikkelbundet i tunnelvaskevannet. Siden totalkonsentrasjonen i de forskjellige vandunkene var ofte forskjellig fra hverandre ved begynnelsen av forsøket var det vanskelig å bestemme om forskjellene kom fra forskjeller i matriksen, eller såpetilsetningen, selv om presisjonen ofte var god. På grunn av dette ble det bestemt at de utvalgte metallene W, Pb og Ni og halvmetallet Sb ikke viste nok forskjeller til å tydelig bekrefte at såpen hadde en effekt på mobiliteten til metallene. Videre statistiske analyser som tar hensyn til de forskjellige konsentrasjonene ved begynnelsen av forsøket er nødvendig for bekreftelse på remobiliseringen, så metallene blir bare nevnt som å ha vært potensielt påvirket av såpen. Konsentrasjonene av andre metaller i tunnelvaskevannet kunne også ha konkurrert mot disse metallene

og føre til mindre interaksjoner med såpestoffene, og dermed mindre remobiliseringseffekt (Fairbrother et al. 2007).

Wolfram

I tunnelvaskevannet var det målt rundt 125–180 µg/L W. Denne konsentrasjonen ble betraktelig redusert på grunn av sedimentasjonsbassenget, men en liten andel løst W var i tunnelvaskevannet gjennom hele forsøksperioden i prøvene med både uten og med såpetilsetning.

Nikkel

I tunnelvaskevannet var det målt rundt 76–120 µg/L Ni ved begynnelsen av forsøket. Ni ble ikke fjernet mer effektivt i rensbassenget til Norbytunnelen, siden det var målt rundt 15 µg/L Ni i tunnelvaskevannet etter forsøksperioden og rundt 13 µg/L i utløpet til Vassum rensbasseng etter en vask i Nordbytunnelen. Konsentrasjonen var målt i både de filtrerte prøvene og ultrafiltrerte prøvene. De ultrafiltrerte prøvene hadde veldig høy kvantifiseringsgrense for Ni, så det var ikke mulig å bestemme om denne konsentrasjonen var kolloidalt eller fullt løst (LMM). Rundt 10 µg/L Ni var allerede i de mobile fraksjonene ved begynnelsen av forsøket, som tyder på at forurensning fra tunnelvask vil inneholde en andel mobilt Ni i tillegg til partikkelbundet Ni. Rensing av Ni kan derfor være mer utfordrende. Konsentrasjonene var høyere enn målte konsentrasjoner funnet i tidligere arbeid (Meland 2012b), hvor det var målt 58 µg/L Ni fra Nordbytunnelen.

Bly

Det var målt rundt 39–61 µg/L Pb i tunnelvaskevannet ved begynnelsen av forsøket. Konsentrasjonene var høyere enn målte konsentrasjoner funnet i tidligere arbeid (Meland 2012b), hvor det var målt 29 µg/L Pb. Sedimentasjonsprosessen på laboratoriet fjernet Pb mer effektivt fra tunnelvaskevannet enn i rensbasseng i Vassum. Uten såpetilsetning ble totalkonsentrasjonen av Pb redusert til under 0,036 µg/L i forhold til 10 µg/L fra rensbassenget i Vassum rensbasseng.

Antimon

Totalkonsentrasjonen av Sb var på 41–66 µg/L ved begynnelsen av forsøket og ble effektivt redusert til rundt 5 µg/L for alle såpekonsentrasjonene. Resultatene tyder på at Sb i tunnelvaskevannet ut såpetilsetning bindet seg til partikler gjennom forsøksperioden, og hadde derfor en liten reduksjon i LMM fraksjonen. Tilsetning av såpe hemmer denne effekten, og holder mengde mobilt Sb relativt konstant gjennom forsøksperioden.

5.3.4 Ingen remobiliseringseffekt eller økning i mobilitet.

Magnesium

Det var funnet et utvalgt metall som var tydelig ikke remobilisert av såpetilsetningen, nemlig Mg. Dette metallet hadde en relativt konstant konsentrasjon i både den kolloidale fraksjonen og LMM fraksjonen i hele forsøksperioden. Det var funnet rundt 20 mg/L Mg i LMM fraksjonen i alle prøvene. Dette betyr at selv om ikke såpen remobiliserte Mg, så eksisterer det allerede en betydelig mengde løst Mg i tunnelvaskevannet som kan potensielt være skadelig for akvatiske organismer. Magnesium er kjent for å eksistere for det meste i LMM fraksjonen i ferskvann (Town & Fililla 2002). Siden det var store forskjeller på pH verdiene mellom tunnelvaskvannene med forskjellige såpekonsentrasjoner tyder det på at Mg ikke ble påvirket av dette. Mg forblir i form av Mg^{2+} i både pH 7 og pH 10 i et akvatisk miljø (*Tabell 2*).

I tunnelvaskevannet var det stor variasjon mellom totalkonsentrasjonene av Mg i begynnelsen av forsøket, samt variasjoner mellom konsentrasjonene i LMM fraksjonen. Dette førte til at selv om det var god presisjon, så var det betydelige forskjeller mellom prøvene med og uten såpetilsetning. Det var ingen relative forandring på konsentrasjonene ved tilsetningen av såpe, så forskjellen skyldes derfor prøvetakingen. Konsentrasjonene i både LMM fraksjonen og kolloidale fraksjonen var relativt konstant.

5.3.5 Andre effekter på metaller

Jern

Tilsetningen av såpe forandret mobiliteten til Fe på en helt annen måte enn de andre utvalgte metallene. Relativt sett ble mye Fe sedimentert bort, men siden det var så mye Fe i tunnelvaskevannet så var det viktig å se på de små forskjellene i konsentrasjonene i kolloidale og LMM fraksjonen. Det ble målt en økning i kolloidale fraksjonen fra rundt 1 mg/L opp til rundt 4 mg/L etter 21 dager. Jern er kjent for å enkelt danne kolloider (Town & Fililla 2002), for eksempel ved sorpsjon av metaller med Fe-oksider, spesielt ved nøytral pH (Calmano et al. 1994). Det ble ikke målt noe økningen i den kolloidale fraksjonen med 3,0 og 0,5 % såpekonsentrasjon. Ved tilsetningen av såpe ble formasjonen av kolloidal Fe hemmet, og dermed mindre Fe ble remobilisert. Det var også en økning i LMM fraksjonen for prøvene uten såpetilsetning. Denne økningen var større ved 0,5 % såpetilsetning. Dette tyder på at Fe ble remobilisert fra partikulær til LMM fraksjonen ved 0,5 % såpetilsetning. Ved 3,0 % såpekonsentrasjonen blir det ingen remobilisering av Fe siden konsentrasjonene i både kolloidale og LMM fraksjonene forblir konstant.

5.4 VURDERING AV UTSLIPPSMENGDER AV UTVALGTE METALLER OG HALVMETALLER VED TILSETNING AV VASKEMIDDELET TK601

Renseeffekten av Fe var relativt høy i alle prøvene ved enden av forsøksperioden (tid = 21 dager), så effekten vaskemiddelet TK601 hadde ved å forhindre økt mobilitet var relativt liten. Metallet Fe er midlertidig generelt ikke vurdert som en forurensning i sammenheng med urban avrenning (slik som avrenning fra vegnett) siden grunnstoffet ofte forekommer i høye konsentrasjoner og i tillegg kan, i fast fase slik som sedimenter, adsorbere andre forurensninger (Hvitved-Jacobsen et al. 2010).

De utvalgte metallene Ni og Pb var funnet til å være potensielt påvirket av såpetilsetningen. Metallet Ni forandret ikke tilstandsklassen fra "Moderat III", mens Pb gikk fra "God (II)" til "Moderat (III)". De små forskjellene i rensesgraden er derfor av relevans for miljøet. Det utvalgte halvmetallet As viser til å ha en ubetydelig konsentrasjon for miljøkvaliteten.

De metallene som økte mest i mobilitet ved tilsetning av vaskemiddelet TK601 var Zn og Cu. Konsentrasjonene av disse metallene økte betydelig LMM fraksjonen som resulterte i økt totalkonsentrasjoner ved slutten av forsøksperioden (tid = 21). Mengde Zn og Cu var allerede klassifisert som "Dårlig (IV)" og "Moderat (III)", mens såpetilsetningen økte dette opp til " Svært dårlig (IV)". I forhold til de andre utvalgte metallene kan mobilisert Zn og Cu derfor forårsake mest skade på miljøet ved utslipp, og vaskemiddelets effekt på disse metallene er av størst bekymring.

Ved utslipp til en resipient vil konsentrasjonene av metallene bli redusert, og tilstandsklassene blir dermed også redusert. Totalkonsentrasjonene av Zn og Cu er fortsatt av stor bekymring på grunn av de dårlige tilstandsklassene og vil være akutt skadelig for akvatiske organismer ved utslippspunktet (Bakke et al. 2007).

5.5 VIDERE ARBEID

Dette arbeidet hadde som mål å undersøke hvordan såpe påvirker sedimentasjonsprosessen for rensing av tunnelvaskevann og utførte dette ved spesifikke tilstander for å utelukke variasjon slik som temperatur og behandling. Det er derfor mulig at effekten til såpen kan variere ved andre tilstander. Det er også flere aspekter av forsøket som kan forbedres. Det er derfor anbefalt at forsøket blir gjentatt eller etterlignet med forskjellige forandrede faktorer for å bedre dokumentere effekten såpe har på fraksjonere. Disse foreslåtte arbeidene er som følger:

- Eksponer forsøkskarene med lys. Dette kan oppfordre mer biotisk aktivitet, og dermed mer nedbrytning av såpestoffer.

- Ha forskjellig temperatur, slik som ved 15 °C. Det er dokumentert at ved denne temperaturen blir såpestoffene lettere nedbrutt enn ved 0 °C.
- Bruke tunnelvaskevann fra forskjellige tider av året, samt fra forskjellige tunneler. Tunnelvaskevann inneholder svært varierende matriks av metaller og andre forurensninger som vil påvirke hverandres egenskaper slik som mobilitet og muligens interaksjon med såpestoffene. Ved sommeren er det mye mindre saltinnhold i tunnelvaskevannet, og dette fører til mindre kloridkomplekser, for eksempel.
- Ta *in situ* prøver fra fullskala rensebasseng. Ta prøver fra et sedimentasjonsbasseng som ikke har blitt eksponert til såpe før og se renseeffektiviteten til bassenget etter en vask uten såpe og ved bruk av såpe.
- Gjenta forsøket med forskjellige såpeprodukter. Dette forsøket dokumenterte kun effekten av vaskemiddelet TK601, Clean Extra Autovask/ voks. Dette vaskemiddelet hadde for det meste ikke-ioniske tensider. Ved å sammenligne sammensetning med dette vaskemiddelet med andre er det mulig å forutsi effektene til andre vaskemidler også, men det er usikkert hvordan forskjellig såpeprodukter vil påvirke de forskjellige metallene. Det var Zn og Cu som hadde mest økt mobilitet ved såpetilsetning, så det kan bli satt størst fokus på disse metallene, særlig å forhold til miljørisiko.
- Sett opp metode for å finne forholdet mellom mengde såpe og remobilisering av Cu og Zn for å finne maksimum mengde såpekonsentrasjon før en betydelig mengde av metallene blir remobilisert.
- Videre forsøk kan utnyttes for å fastsette forholdet mellom såpekonsentrasjoner og pH i tunnelvaskevann for å finne en maks mengde såpekonsentrasjoner før pH nivået blir skadelig for akvatiske organismer, samt for bakterier som bryter ned såpeproduktet.
- Videre forsøk for å bestemme remobiliseringseffekten til såper på selve sedimentasjoner i renseanlegg kan være en betydelig kunnskap for å vurdere den helhetlige påvirkningen av såpe på renseeffekten til disse anleggene. Ved å benytte informasjonen fra dette arbeidet er det mulig forvente at metaller slik som Cu og Zn blir mest remobilisert fra sedimentene.

6 KONKLUSJON

Metallene Zn, Cu, Al, Cd og halvmetallet As, samt potensielt også W, Pb, Ni og halvmetallet Sb ble remobilisert fra den partikulære fraksjonen til LMM fraksjonen og økte i mobilitet på grunn av tilsetning av vaskemiddelet TK601 Clean Extra Autovask m/vosk, slik som antatt i hypotese nr. 1. Eventuelle andre metaller som var korrelerte med disse metallene (i PCA analysene) kan bli betraktet som potensielt påvirket av såpetilsetningen. Hypotese nr. 1 ble forkastet ved analysering av metallene Mg og Fe. Magnesium ble ikke påvirket av såpetilsetningen og forandret dermed ikke på mobiliteten. Jern fikk derimot redusert mobilitet ved såpetilsetning, som er det motsatte av den forventede effekten. Vaskemiddelet TK601 øker derfor ikke mobiliteten til alle metaller.

Metallene Al, Cu og Cd samt halvmetallet As var eksempler på tilfeller hvor det var en sammenheng mellom økende såpetilsetning og økende remobiliseringseffekt, slik som antatt i hypotese nr. 2. Andre metaller slik som Zn, W, Ni, Pb og halvmetallet Sb hadde økt mobilitet ved såpetilsetning, men forskjeller mellom såpekonsentrasjonene var relativt marginale. Effekten av vaskemiddelet TK601 på mobiliteten var avhengig av en kombinasjon av faktorer slik som vannkjemi (for eksempel økt pH-nivå), konkurranse mellom metaller for binding på ligander (for eksempel klorid) og overflateaktive partikler (tensider) samt kompleksdannelse med løst organisk materiale.

Det var ikke funnet noen tilfeller av redusert mobilitet over tid etter økt mobilitet ved tilsetningen av vaskemiddelet TK601 slik som antatt i hypotese nr. 3. De målte forholdene i tunnelvaskevannet kunne tyde på biologisk aktivitet og potensiell nedbrytning av såpestoffer, men dette var relativt lite. I tillegg tydet TOC målingene på at såpestoffene ikke ble fullstendig nedbrutt til CO₂ og H₂O etter 21 dager.

Denne oppgaven oppnådde målet om å skaffe mer kunnskap om hvordan såpe påvirker mobiliteten til metaller i tunnelvaskevannet under sedimentasjonsprosessen. Effekten er spesifikk for vaskemiddelet TK601 samt sammensetningen i tunnelvaskevannet fra Nordbyttunnelen, men ved å sammenligne såpestoffene i andre vaskemidler, samt forurensningsmengder i andre tunnelvaskevannskilder i forhold til dette arbeidet, er det mulig å bedre forutsi effekten såpe har på spesifikke metaller.

Metallene Zn og Cu var av størst bekymring på grunn av høye konsentrasjoner i LMM fraksjonen, økt mobilitet ved såpetilsetning og konsentrasjoner som var akutt skadelig for akvatiske organismer. I miljøsammenheng vil derfor såpetilsetning kunne skape en betydelig risiko for akvatiske organismer på grunn av nedsatt renseeffekt i renseanleggene. Eventuell remobilisering av disse metallene fra gamle sedimenter er også en potensiell risiko.

7 LITTERATUR

- Amundsen, C. E., Roseth, R. & Snilsberg, P. (2002). Naturbaserte behandlingsanlegg for vegavrenning - undersøkelse av rensegrad og anleggfunksjon for tre anlegg langs ny E6 Korsegården - Vassum i Ås kommune i 2000 og 2001. *Avrenning fra veg og tunnel Rapportkatalog*.
- Amundsen, C. E. & Roseth, R. (2004). Utslippsfaktor for forurensning fra veg til vann og jord i Norge: Vegdirektoratet, Utbyggingsavdelingen, Miljøseksjonen. pp. 71 s.
- Bakke, T., Breedveld, G., Källquist, T., Oen, A., Eek, E., Ruus, A., Kibsgaard, A., Helland, A. & Hylland, K. (2007). Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann – Revisjon av klassifisering av metaller og organiske miljø i vann og sediment.: Norsk institutt for vannforskning Norges geotekniske Institutt. pp. 12 s.
- Barbosa, A. E. & Hvitved-Jacobsen, T. (1999). Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal. *The science of The Total Environment*, 235 (1-3): 151-159.
- Buffle, J. & Leppard, G. G. (1995). Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results. *Environmental Science & Technology*, 29 (9): 2176-2184.
- Byman, L. (2012). *Treatment of wash water from road tunnels*. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology (KTH), Department of Land and Water Resources Engineering. pp. 40 s.
- Bäckström, M., Nilsson, U., Håkansson, K., Allard, B. & Karlsson, S. (2003). Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total deposition. *Water, Air, & Soil Pollution*, 147 (1-4): 343-366.
- Bækken, T., Avolio, M. C., Veidel, A. & Willberg, M. (2005). PORECA- Forurensningsreducerende effekt av Nygård rense- og fordrøyningsbasseng for vegavrenning, samt vegavrenning til Kjeksrudbekkene og Brekkebekken. *NIVA for Statens vegvesen (4935-2005)*: pp. 69.
- Calmano, W., Hiong, J. & Forstner, U. (1994). Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected by pH and Redox Potential.
- Calmano, W., von der Kammer, F. & Schwartz, R. (2005). Characterization of redox conditions in soils and sediments: heavy metals. *Soil and Sediment Remediation: find out*.
- Chahouki. (2011). Multivariate Analysis Techniques in Environmental Sciences. I: Dar, I. A. (red.) *Earth and Environmental Sciences*, s. 539-564.
- Clozel, B., Ruban, V., Durand, C. & Conil, P. (2006). Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, 21 (10): 1781-1798.
- Corneliussen, C. H., Meland, S., Hanssen, J. F. & Rosseland, B. O. (2007). *Effekter av tunnelvaskemiddel (Remikraft 703) på vekst hos bakterier isolert fra fangdam*: Statens vegvesen. pp. 16 s.
- Corvo, F., Minotas, J., Delgado, J. & Arroyave, C. (2005). Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime. *Corrosion Science*, 47 (4): 883-892.
- Damsgård, M. B. (2011). Akkumulering av tungmetaller i bunnlevende invertebrater og frosk fra rensebasseng langs E6. 80.
- Davis, A. P., Shokouhian, M. & Ni, S. (2001). Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 44 (5): 997-1009.
- Det kongelige utenriksdepartementet. (2008). *Om samtykke til godkjenning av EØS-komiteens beslutning nr. 125 av 28. september 2007 om innlemmelse i EØS-avtalen av direktiv 2000/60/EF av 23. oktober 2000 om fastsettelse av rammer for Fellesskapets vannpolitikk (vanndirektivet)*. pp. 16 s.
- Durand, C., Ruban, V. & Ambles, A. (2005). Characterisation of complex organic matter present in contaminated sediments from water retention ponds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73 (1): 17-28.

- Dyer, S. D., Sanderson, H., Waite, S. W., Van Compernelle, R., Price, B., Nielsen, A. M., Evans, A., Decarvalho, A. J., Hooton, D. J. & Sherren, A. J. (2006). Assessment of alcohol ethoxylate surfactants and fatty alcohols mixtures in river sediments and prospective risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 120 (1-3): 45-63.
- Erickson, R., Nichols, J., Cook, P. & Ankley, G. (2008). Bioavailability of Chemical Contaminants in Aquatic Systems. *The toxicology of Fishes*: 9-54.
- EU. (2004). *REGULATION (EC) No 648/2004 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 31 March 2004 on detergents*. Union, T. E. P. a. t. C. o. t. E. pp. 35 s.
- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K. & Wood, W. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 68 (2): 145-227.
- German, J., Svensson, G., Gustafsson, L.-G. & Vikström, M. (2003). Modelling of temperature effects on removal efficiency and dissolved oxygen concentrations in stormwater ponds. *Water Science and Technology*, 48 (9): 145-154.
- Gimbert, L. J., Haygarth, P. M., Beckett, R. & Worsfold, P. J. (2005). Comparison of Centrifugation and Filtration Techniques for the Size Fractionation of Colloidal Material in Soil Suspensions Using Sedimentation Field-Flow Fractionation. *Environmental Science & Technology*, 39 (6): 1731-1735.
- Guo, L. & Santschi, P. H. (2007). Ultrafiltration and its Applications to sampling and Characterisation of Aquatic Colloids. I: Wilkinson, K. J. & Lead, J. R. (red.) *Environmental Colloids and Particles*: IUPAC.
- Göbel, P., Dierkes, C. & Coldewey, W. C. (2007). Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91 (1-2): 26-42.
- Hare, L. (1992). Aquatic Insects and Trace Metals: Bioavailability, Bioaccumulation, and Toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 22 (5-6): 327-369.
- Hares, R. J. & Ward, N. I. (1999). Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London Orbital (M25) motorway. *The science of The Total Environment*, 235 (1-3): 169-178.
- Helmreich, B., Hilliges, R., Schriewer, A. & Horn, H. (2010). Runoff pollutants of a highly trafficked urban road – Correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere*, 80 (9): 991-997.
- Helsel, D. R. (1990). Less than obvious - Statistical treatment of data below the detection limit. *Environmental Science & Technology*, 24 (12): 1766-1774.
- Helsel, D. R. (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65: 2434-2439.
- Hvitved-Jacobsen, T. H., Vollertsen, J. & Nielsen, A. H. (2010). *Urban and Highway Stormwater Pollution - Concepts and Engineering*: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Johansen, S. L. & Thygesen, H. (2013). Økologisk risikovurdering med biotisk ligandmodell - En feltstudie av tunnelvaskevann og vegavrenning i rensebasseng: Trafikksikkerhet, miljø- og teknologiavdelingen. pp. 54 s.
- Jonnalagadda, S. B. & Rao, P. V. V. P. (1993). Toxicity, bioavailability and metal speciation. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, 196 (3): 585-595.
- Kapstad, J. L. (2013). Sikkerhetsdatatablad TK 601 Clean Autovask m/ Voks: Teknisk Kjemisk Produksjon AS. pp. 6 s.
- Karlsson, K. (2009). *Characterisation of Pollutants in Stormwater Treatment Facilities*. Luleå: Luleå University of Technology, Division of Architecture and Infrastructure, Department of Civil, Mining and Environmental Engineering. pp. 51 s.
- Karlsson, K., German, J. & Viklander, M. (2010a). Stormwater Pond Sediments: Temporal Trends in Heavy Metal Concentrations and Sediment Removal. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 19 (2): 217-230.

- Karlsson, K., Viklander, M., Scholes, L. & Revitt, M. (2010b). Heavy metal concentrations and toxicity in water and sediment from stormwater ponds and sedimentation tanks. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1-3): 612-618.
- Kimaszewska, K., Polkowska, Z. & Namiesnik, J. (2007). Influence of mobile sources on pollution of runoff waters from roads with high traffic intensity. *Polish journal of environmental studies*, 16 (6): 889 - 897.
- Lead, J. R., Hamilton-Taylor, J. & Buffle, J. (1997). Characterizing Colloidal Material in Natural Waters. *Aquatic Geochemistry*, 3: 213-232.
- Lead, J. R. & Wilkinson, K. J. (2007). Environmental Colloids and Particles: Current Knowledge and Future Developments. I: b. 10 *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, s. pp. 16.
- Lovdata. (2004). FOR 2004-06-01 nr 922: Forskrift om begrensning i bruk av helse- og miljøfarlige kjemikalier og andre produkter (produktforskriften). Tilgjengelig fra: <http://www.lovdata.no/cgi-wift/ldles?doc=/sf/sf/sf-20040601-0922.html> (lest 05.03).
- Meland, S. (2010). *Ecotoxicological effects of highway and tunnel wash water runoff*. Doktorgradsavhandling ved Universitetet for Miljø og Biovitenskap, Ås: Norwegian University of Life Sciences, Department of Plant and Environmental Sciences. pp. 86 s.
- Meland, S., Borgstrøm, R., Heier, L. S., Rosseland, B. O., Lindholm, O. & Salbu, B. (2010a). Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream. *Science of The Total Environment* (408): 4107-4117.
- Meland, S., Heier, L. S., Salbu, B., Tollefsen, K. E., Farmen, E. & Rosseland, B. O. (2010b). Exposure of brown trout (*Salmo trutta* L.) to tunnel wash water runoff - Chemical characterisation and biological impact. *Science of The Total Environment* (408): 2646-2656.
- Meland, S. (2012a). Kjemisk karakterisering av sediment fra Vassum sedimenteringsbasseng. *Statens vegvesens rapporter* (94): 19.
- Meland, S. (2012b). Tunnelvaskevann - En kilde til vannforurensning. *VANN* (02).
- Meland, S. (2013). *Pers. meld.* UMB, Ås.
- National Research Council, U. (1991). Highway Deicing: Comparing Salt and Calcium Magnesium Acetate.
- Nowack, B., Kari, F. G. & Krüger, H. G. (2001). The Remobilization of Metals from Iron Oxides and Sediments by Metal-EDTA Complexes. *Water, Air, & Soil Pollution*.
- Nyheim, M. T. (2011). *Biotilgjengelighet og opptak av antimon, kadmium, kobolt og sink i øyestikkernymfer (Odonata, Anisoptera) som funksjon av økende veisaltkonsentrasjoner - Et tracereksperiment*. Ås: Universitet for Miljø og Biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap. 94 s.
- Opher, T. & Friedler, E. (2010). Factors affecting highway runoff quality. *Urban Water Journal*, 7 (3): 155-172.
- PALL. (2013). *GWV High Capacity Groundwater Sampling Capsules - Speciations*: Pall Corporation. Tilgjengelig fra: <http://www.pall.com/main/laboratory/product.page?id=20031> (lest 01.08).
- Paruch, A. M. & Roseth, R. (2008a). Treatment of tunnel wash waters - experiments with organic sorbent materials. Part 1: Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and nonpolar oil. *Journal of Environmental Sciences-China*, 20 (8): 964-969.
- Paruch, A. M. & Roseth, R. (2008b). Treatment of tunnel wash waters - experiments with organic sorbent materials. Part II: Removal of toxic metals. *Journal of Environmental Sciences-China*, 20 (9): 1042-1045.
- Ramakrishna, D. M. & Viraraghavan, T. (2005). Environmental impact of chemical deicers - A review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 166 (1-4): 49-63.
- Roseth, R. & Søvik, A. K. (2005). *Nedbrytning av såper til tunnelvask*. Utbyggingsavdelingen. Oslo. pp. 33 s.
- Roseth, R. & Meland, S. (2006). Forurensning fra sterkt trafikkerte vegtunneler. *Bioforsk og Statensvegvesen rapport 2006*.

- Roseth, R. & Mæhlum, T. (2009). *Avrenning fra samferdselssektoren - Avrenning fra veier, flyplasser og urbane områder.*: Bioforsk. Tilgjengelig fra: http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/fagomrader/fagomrade/omrade/tema/tema?p_dimension_id=16619&p_dimension_under=16619 (lest 05.08.).
- Salbu, B. & Steinnes, E. (1995). *Trace Elements in Natural Waters*.
- Salbu, B. (2009). Fractionation of Radionuclide Species in the Environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100 (4): 283-298.
- Sansalone, J. & Buchberger, S. G. (1997). Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 123 (2): 134-143.
- Schipper, P. N. M., Comans, R. N. J., Dijkstra, J. J. & Vergouwen, L. (2007). Runoff and windblown vehicle spray from road surfaces, risks and measures for soil and water. *Water science and technology*, 55 (3): 87-96.
- Starzec, P., Lind, B. O. B., Lanngren, A. & Svenson, T. (2005). Technical and environmental functioning of detention ponds for the treatment of highway and road runoff. *Water Air and Soil Pollution*, 163 (1-4): 153-167.
- Statens vegvesen. (1997). Renhold i tunneler. Oslo: Vegdirektoratet, Driftteknisk avdeling. pp. 38 s.
- Statens vegvesen. (2011). *Finnes det alternativer til salt? saltSMART- spørsmål og svar om vegsalting*. Tilgjengelig fra: <http://www.vegvesen.no/Fag/Fokusomrader/Forskning+og+utvikling/SaltSMART/Sporsmal+og+svar+om+vegsalting/Alternativer+til+salt>.
- Statens vegvesen. (2012). *Håndbok 111 Standard for drift og vedlikehold av riksveger*. Vegdirektoratet.
- Statens vegvesen. (2013). *Statens vegvesen miljøansvar* (lest 05.08.).
- Stead-Dexter, K. & Ward, N. I. (2004). Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater. *Science of The Total Environment*, 334-335: 271-277.
- Stotz, G. & Holldorb, C. (2008). Highway tunnel washing and its effect on water quality. *11th International Conference on Urban Drainage, Edinburg, Scotland, UK*: pp. 9.
- Templeton, D., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P. & Lobinski, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciations and fractionation of elements: definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72 (8): 1453-1470.
- Torp, M. (2011). *Mobilitet og potensiell biotilgjengelighet av metaller i et sedimentasjonsbasseng for vegavrenning og vaskevann fra tunneler lengs E6 i Vassum, Ås kommune, Akershus*: Universitet for Miljø og Biovitenskap, Ås, IPM. pp. 95 s.
- Town, R. M. & Fililla, M. (2002). Size fractionation of trace metal species in freshwaters: implications for understanding their behavior and fate - Metal size fractionation and speciation. *Environmental Science & Technology*, 1: 277-297.
- Tuccillo, M. E. (2005). Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm sewers. *Science of The Total Environment*, 355 (2006): 288-300.
- vanLoon, G. W. & Duffy, S. J. (2011). *Environmental Chemistry a global perspective*. 3rd ed. utg.: Oxford University Press.
- Vanndirektivet. (2000). *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000*.
- Vannportalen. (2013). *Om vanndirektivet - EUs rammedirektiv for vann*: Vannportalen. Tilgjengelig fra: <http://www.vannportalen.no/hovedEnkel.aspx?m=31147&amid=1249408> (lest 07.05).
- Vegdirektoratet. (2006). *Vannbeskyttelse i vegplanlegging og vegbygging*. Statens. Oslo: Statens vegvesent. pp. 52 s.
- Vegkart. (2013). Tilgjengelig fra: <https://www.vegvesen.no/vegkart/vegkart/> (lest 12.08).
- Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M. & Peakall, D. B. (2001). *Principles of Ecotoxicology*. 3. utg. utg.: CRC Press. pp. 308 s.

- Weideborg, M., Blytt, L. D., Stang, P., Henninge, L. B. & Vik, E. A. (2012). Bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljøkvalitetsstandarder og klassifisering av miljøgifter i vann, sediment og biota: Aquateam- Norsk vannteknologisk senter AS. pp. 105 s.
- Weiner, E. R. (2008). *Applications of Environmental Aquatic Chemistry*. 2nd ed. utg.: CRC Press Taylor & Francis group.
- Westerlund, C., Viklander, M. & Bäckström, M. (2003). Seasonal variations in road runoff quality in Luleå, Sweden. *Water Science Technology*, 48 (9): 93-101.
- Westerlund, C. (2007). *Road Runoff Quality in Cold Climates*. Luleå, Sweden: Luleå University of Technology, Department of Civil, Mining and Environmental Engineering, Division of Architecture and Infrastructure.
- Åstebøl, S. O. (2005). *Overvåkning av resnebasseng for overvann fra E6 Skullerudkrysset i Oslo, 2003-2004*. Utbyggingsavdelingen, V. Oslo: Statens Vegvesen.
- Åstebøl, S. O. & Roseth, R. (2006). *Håndbok 261 -Vannbeskyttelse i vegplanlegging*. vegvesen, S. pp. 52 s.
- Åstebøl, S. O., Hvitved-Jacobsen, T. & Kjølholt, J. (2011). NORWAT -Nordic Road Water, Veg og Vannforurensning - En litteraturegjennomgang og identifisering av kunnskapshull. *Vegdirektoratet, VD rapport (46)*: pp. 69.

VEDLEGG

VEDLEGG 1. OMRÅDEBESKRIVELSE FOR VASSUM RENSEBASSENG

Vassum rensebasseng ligger langs E6, sør for Oslo i Ås kommune (**Fig. 33 og 34**). Rensebassenget har vært i drift siden år 2000 og mottar vaskevann fra tre tunneler; Nordy- (3,8 km, 4 felt, to løp), Smihagen- (0,95 km, 2 felt, ett løp) og Vassumtunnelen (0,85 km, 4 felt, to løp), samt avrenning fra vegareal (Meland 2012). Hensikten med dette rensenanlegget er å rense overvann og vaskevann før det renner ut til nærmest resipient (Amundsen et al. 2002), som er da Årungselsva og innsjøen Årungen. Den 2,5 km lange Årungselsva har en levedyktig bestand av laks (*Salmo salar*) og ørret (*Salmo trutta*) og er derfor sårbar for tilførsler av skadelige og biotilgjengelige forurensninger (Meland et al. 2010a, Meland 2012).



Figur 33: Bildet av Vassum rensebasseng langs E6. Hente fra Corneliusen 2007.



Figur 34: Bilde ble hentet fra Meland 2012. Det er et oversiktsbilde over E6 (Frogn kommune, Akershus) med sedimenteringsbasseng og omkringliggende tunneler. Sedimenteringsbassenget mottar vaskevann fra tre tunneler (Nordby-, Vassum- og Smiehagentunnelen) samt avrenningsvann fra vegarealet i mellom tunnelene. Etter rensprosessen blir vaske- og avrenningsvann drenert ut i Årungselsva. Innsjøen Årungen ligger til høyre i bildet.

Vassum rensbasseng består av et separat forsedimenteringsbasseng og et hovedbasseng. Spesifikasjoner rundt bassenget ligger i **Tabell 13**. Bunnen i sedimentasjonsbassenget er støpt i betong for å kunne samle opp slammet produsert av sedimentasjonsprosessen. Hovedbassenget er bestående av pukk, sand og leire. Det er til tider mye vegetasjon rundt bassenget. På grunn av nedbryting av organiske materiale, sånt som døde planterester, samt høye saltkonsentrasjoner i avrenning fra veg er det registrert til tider anaerobiske forhold i sedimentet og bunnvann (Meland 2012a). Mengde forurensning fra Nordbyttunnel og hvor de havner i sedimentasjonsbassenget vises i **Tabell 14**.

Tabell 13: Oversikt over spesifikasjoner til Vassum rensbasseng og avrenningsareal på veg som drenerer til den. Hentet fra Amundsen et al. 2002.

Spesifikasjon	Sedimentasjonsbasseng	Hovedbasseng	Totalt
ÅDT	-	-	26 000
Avrenningsareal (daa)	-	-	17
Dybde (m)	0,2 – 1,2	0,6 – 1,2	-
Overflateareal (m ²)	50	500	550
Volum ved tørrvær (m ³)	40	500	440

Tabell 14: Beregnet årsproduksjon (total) av trafikkskapt forurensningskomponenter per km tunnel (begge løp) for Festnings- (6 felt, ÅDT 80 000), Granfoss- (4 felt, ÅDT 29 000) og Nordbyttunnelen (4 felt, ÅDT 25 000). I tillegg viser tabellen prosentvis fordeling (%) av forurensningsproduksjonen på vaskevann (V), sandfangmasser (S) og masser tatt opp av suge- og feiebil (SF). Tabellen er modifisert etter Meland 2012b.

Forurensningskomponent	Nordbyttunnelen ÅDT 25 000 km/år	% V - S - SF
Fosfor (kg)	17	40-12-49
Kobber (kg)	1	39-12-49
Sink (kg)	15	28-8-64
Bly (g)	234	33-23-44
Kadmium (g)	6	39-25-36
Nikkel (g)	324	28-13-59
Krom (g)	411	26-16-58
Tot. nitrogen (kg)	16	37-10-54
Tot. org. karbon (kg)	15	22-17-61
Benzo(a)pyren (g)	2	9-13-78
Tot. 16 PAH (g)	67	31-16-53
Tot. olje (kg)	3601	80-4-16

¹⁾ Tall som vurderes som ikke representative for normal forurensningsproduksjon.

VEDLEGG 2. INSTRUMENTER, UTSTYR, KJEMIKALIER OG MATERIALE

BENYTTET I ARBEIDET

Dette vedlegget inneholder tabeller som lister opp instrumenter, utstyr og materiale benyttet i forskjellige deler av forsøket (*Tabell 15-17*). Liste over materiale benyttet i prøvetakingssystemet er beskrevet i *Kap. 3.4* i masteroppgaven, mens ekstra materiale brukt under byggingen av systemet ligger i *Tabell 18*. Kjemikalier benyttet under arbeidet vises i *Tabell 19*.

Tabell 15: Instrumenter, utstyr og materiale benyttet for prøvetaking i pumpehuset til Nordbytunnelen.

Instrument, materiale og utstyr	Produsent/leverandør	Antall (hvis flere enn en)
15 L plastikk vandunker	Asaklitt	9
Bøtte	-	3
Tau	-	-
Måleinstrument- Logger		-

Tabell 16: Materiale og utstyr benyttet under gjennomkjøringen av forsøket og prøvetaking.

Materiale og utstyr	Produsent/leverandør	Antall (hvis flere enn en)
Maskinbor med 6 mm bor		-
Trykkluftpistol		-
Gummipropp		-
500 ml glassflasker		10
15 ml polyeten sentrifugerør	VWR	120
50 ml polyeten sentrifugerør	VWR	240
Sentrifugerør med 10 kDa filtere: Amicon® Ultra-15 10K	Merck Millipore Ltd.	60
Centrifugal Filter Devices		
Bøtte		-
Prøvetakingsystem	Jon-Henning Aasum	-

Tabell 17: Instrumenter, material og utstyr benyttet i dekomponering, sentrifugering og analysering av prøvene.

Instrument, materiale og utstyr	Produsent/leverandør	Antall (hvis flere enn en)
Allegra™ 64R sentrifuge	Beckman Coulter	
Teflonrør	Milestone	142
Toppvekt med 3 desimaler	Sartius	
Elektronisk pipetter	BioHit	
Pipetter 1-5 ml og 100 – 1000 µl	Thermo	
50 ml polyeten sentrifugerør	VWR	142
Varmeskap		
Ultralydbad Elma® 660/H .35 kHz	Transsonic	
UltraClave 3	Milestone	

Tabell 18: Materiale benyttet i byggingen av prøvetakingssystemet.

Materiale og utstyr
3 Metallstativ
Rød teip
Tusj
Saks i rusfri stål
Tommerstokk
Svart teip
Rød teip

Tabell 19: Kjemikalier og gasser benyttet i dekomponering, sentrifugering og analysering av prøvene ved bruk av ICP-MS.

Kjemisk navn	Kjemisk formel	Konsetrasjon	Kvalitet	Produsent
Hydrogenperoksid	H ₂ O ₂	30% (vekt/vekt)	Pro analysi	Merck
Svovelsyre	H ₂ SO ₄	96% (vekt/vekt)	Pro analysi	Merck
Salpetersyre	HNO ₃	65% (vekt/vekt)	Sub boiled	IPM, destillert
Flussyre	HF	30% (vekt/volum)	Pro analysi	Merck
Nitrogengass	N ₂		2,6	Yara
Milli-Q vann	H ₂ O			IPM, destillert

VEDLEGG 3. REFERANSEMATERIALE BENYTTET I ARBEIDET.

Tabell 20: Sertifiserte referansemateriale (CRF) benyttet i forsøket.

Navn	Produsent	Analyse
12.88 mS/cm Conductivity Standard (Order no. 51 302 050)	Mettler-Toledo GmbH	Konduktivitet
NCS DC73324 Soil	WSC	ICP-MS
NCS DC73325 Soil	WSC	ICP-MS

VEDLEGG 4. SYRETILSETNING AV ULTRAFILTRETE PRØVER

Tabell 21: Mengde syretilsetning i ultrafiltrerte prøvene etter sentrifugering. Mengde prøve i sentrifugerørene var 12 ml ved begynnelsen av sentrifugering, og det var variasjon på hvor mye som ble filtrert gjennom etter sentrifugeringen. Resulterende syrekonsentrasjon var på 5 % HNO_3 .

Tid (dager)	Prøvenr.	Mengde væske etter sentrifugering (ml)	Syretilsetning (ml HNO_3)
0	1	11	0,550
	2	10	0,500
	3	10	0,500
	4	9,5	0,475
	5	9,5	0,475
	6	9,5	0,475
	7	8,5	0,425
	8	9,5	0,475
	9	9,5	0,475
	10	8,5	0,425
30 min	1	8,5	0,425
	2	9,5	0,475
	3	8,5	0,425
	4	11	0,550
	5	10	0,500
	6	11	0,550
	7	10	0,500
	8	9,5	0,475
	9	10	0,500
	10	10	0,500
1 dag	1	7,5	0,375
	2	7,5	0,375
	3	7,5	0,375
	4	9,5	0,475
	5	10	0,500
	6	10	0,500
	7	9,5	0,475
	8	9,5	0,475
	9	8,5	0,425
	10	9,5	0,475
3 dager	1	9,5	0,475
	2	9,5	0,475
	3	10	0,500
	4	10	0,500
	5	10	0,500
	6	10	0,500
	7	7,5	0,375
	8	7,5	0,375
	9	8,5	0,425
	10	9,5	0,475
9 dager	1	8,5	0,425
	2	8,5	0,425
	3	8,5	0,425
	4	10	0,500
	5	10	0,500
	6	10	0,500
	7	9,5	0,475
	8	9,5	0,475
	9	10	0,500
	10	9,5	0,475
21 dager	1	9,5	0,475
	2	8,5	0,425
	3	8,5	0,425
	4	11	0,550
	5	10	0,500
	6	10	0,500
	7	10	0,500
	8	9,5	0,475
	9	9,5	0,475
	10	8,5	0,425

VEDLEGG 5. LISTE OVER GRUNNSTOFFER ANALYSERT VED ICP-MS SAMT NØYAKTIGHETSMÅLINGENE

Tabell 22: Liste med grunnstoffer analysert og dekomponeringsmetoden av totalprøver valgt for videre analysering. Valg av metode er basert på CRM prøvene, hvor metoden med mest godkjente verdier (innenfor xxx) ble valgt. Hvis begge metoden ga relativt like resultater ble metoden med minst LOQ og LOD valgt. Hvis alt var veldig likt ble HNO₃ valgt som standard metode.. Grunnstoff merket grønt er de utvalgte grunnstoffene diskutert i dette arbeidet. Fargekoden står for at konsentrasjon er innenfor sertifisert referanseverdi med: ± standardavvik * 1 (Grønt), ± standardavvik * 2 (Gult), ± standardavvik * 3 (Rødt).

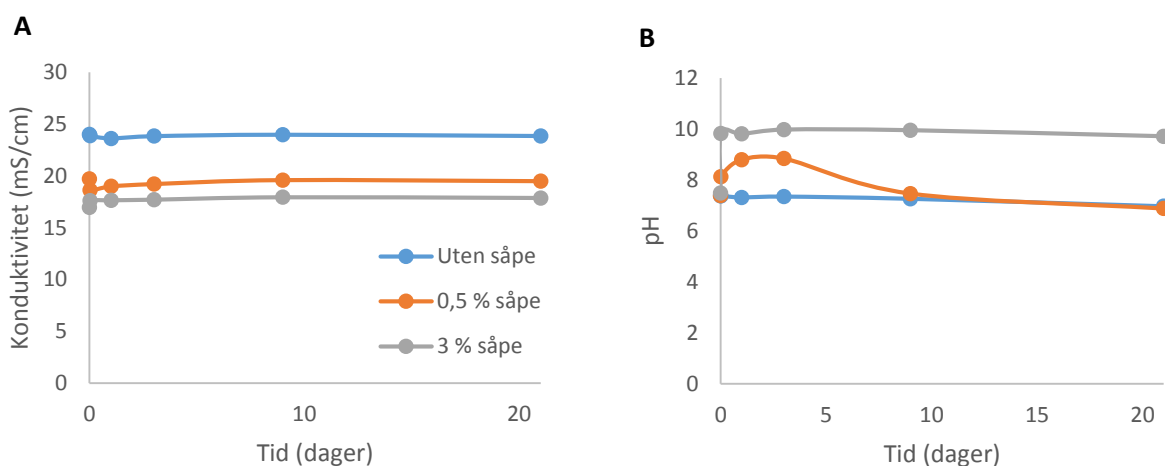
Grunnstoff	Dekomponerings- metode valgt for videre analysering	Sertifisert referansemateriale, og metode			
		NCS DC73324		NCS DC73325	
		HNO ₃	HF	HNO ₃	HF
Be	HNO ₃	2.25	3.4	2.39	2.2
Mg	HNO ₃	1533.64	624.3	1087.29	518.7
Al	HNO ₃	97068.93	1951.3	171192.46	3143.2
P	HF	200.41	152.0	1005.23	656.2
S	HNO ₃	234.00	259.1	254.29	253.0
Ca	HNO ₃	1033.88	1190.7	790.06	826.1
Sc	HNO ₃	12.22	0.8	25.69	1.6
V	HF	91.57	117.4	156.09	223.6
Cr	HF	60.24	70.9	432.65	489.4
Mn	HNO ₃	1403.69	1587.5	1964.36	2007.4
Fe	HNO ₃	53185.63	56190.8	140943.63	125399.8
Co	HNO ₃	6.20	6.2	115.40	85.4
Ni	HNO ₃	51.37	52.2	331.60	258.9
Cu	HNO ₃	374.96	426.1	106.96	99.5
Zn	HF	86.72	93.2	147.23	150.3
As	HF	177.88	199.8	3.14	5.2
Sr	HF	31.03	35.3	25.39	24.5
Y	HNO ₃	14.18	5.2	24.93	7.9
Zr	HF	29.14	76.5	132.00	258.8
Nb	HNO ₃	0.03	14.8	0.03	29.9
Ag	HNO ₃	0.17	0.20	0.049	0.08
Cd	HF	0.12	0.13	0.08	0.074
Sn	HNO ₃	4.55	46.8	0.13	2.1
Sb	HF	0.47	44.3	0.00	0.25
Cs	HF	8.70	9.9	2.39	2.3
Ba	HF	93.91	108.9	181.79	189.6
La	HNO ₃	23.91	13.9	43.98	23.1
Ce	HNO ₃	57.05	36.7	100.98	64.3
Pr	HNO ₃	4.07	3.1	10.67	6.6
Nd	HNO ₃	14.12	11.1	43.77	28.1
Sm	HNO ₃	2.71	2.1	10.03	6.3
Eu	HNO ₃	0.46	0.4	3.34	2.1
Gd	HNO ₃	2.33	1.6	9.31	5.3
Tb	HNO ₃	0.36	0.2	1.24	0.7
Dy	HNO ₃	2.26	1.5	6.36	3.6
Ho	HNO ₃	0.45	0.3	1.04	0.6
W	HF	0.15	57.0	0.01	0.3
Er	HF	1.35	0.9	2.52	1.4
Tm	HNO ₃	0.20	0.1	0.31	0.2
Yb	HNO ₃	1.38	1.0	1.82	1.0
Lu	HF	0.20	0.1	0.25	0.1
Hf	HF	0.96	2.6	3.15	5.6
Ta	HF	0.0010	2.6	0.00	1.5
Pb	HNO ₃ eller HF	235.88	310.2	12.07	12.3
Th	HNO ₃	15.91	6.3	7.93	2.3
U	HF	3.98	5.7	1.52	1.9

VEDLEGG 6. EKSTRA DATA FOR pH OG KONDUKTIVITETSMÅLINGENE

Dette vedlegget viser mer informasjon om konduktivitets- og pH-målingene av tunnelvaskevannsprøvene enn det som ble vist i resultat delen av oppgaven. Konduktivitets- og pH-målingene av blankprøver vises i *Tabell 23*. Grafer av pH og konduktivitetsmålingene som ligger i *Tabell 10* vises i *Fig. 35*.

Tabell 23: Måling av pH og konduktivitet til blank prøven. Konduktiviteten ble sjekket med en CRM prøven i de tre siste måledagene. Temperaturen til prøvene var mellom 21 og 22 °C.

Såpekonsentrasjon (v/v)	Tid (dager)	Konduktivitet (mS/cm)	pH
Blank	0	0,002960	6,21
	0,0208	0,002808	5,74
	1	0,002800	5,80
	3	0,002666	5,51
	9	0,003145	5,50
	21	0,003646	5,44
	CRM prøven 12,88 mS/cm ved 25 °C	0	
0,0208			
1			
3		12,60	
9		12,48	
21		12,32	



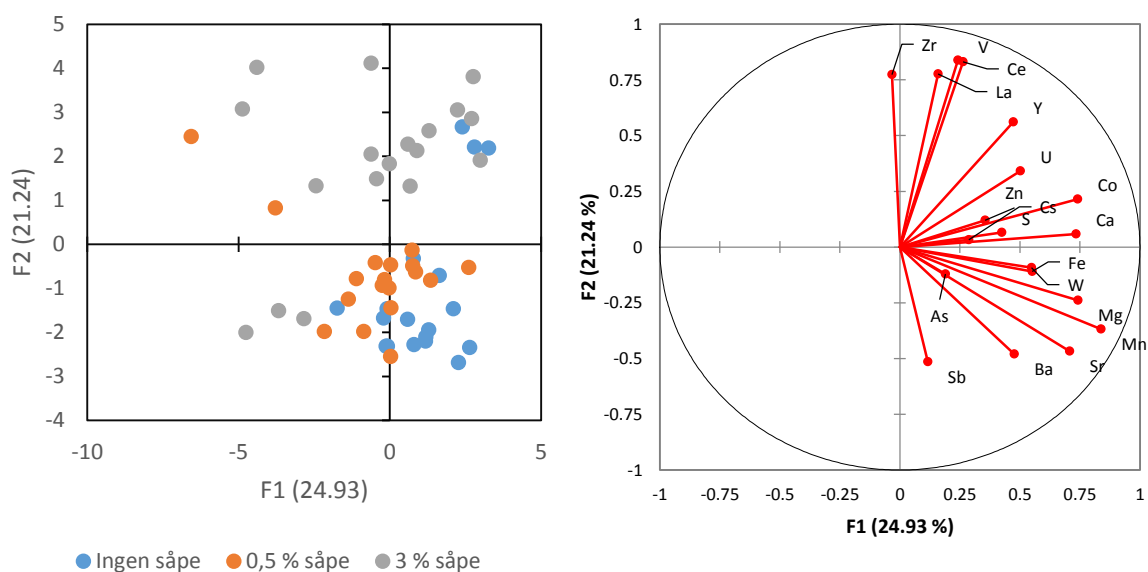
Figur 35: Graf av A) konduktivitet og B) pH til prøvene over tid. Forsøket varte 21 dager. Verdiene er hentet fra *Tabell 10*.

VEDLEGG 7. RÅDATA FOR MÅLTE KONSENTRASJONER AV GRUNNSTOFF

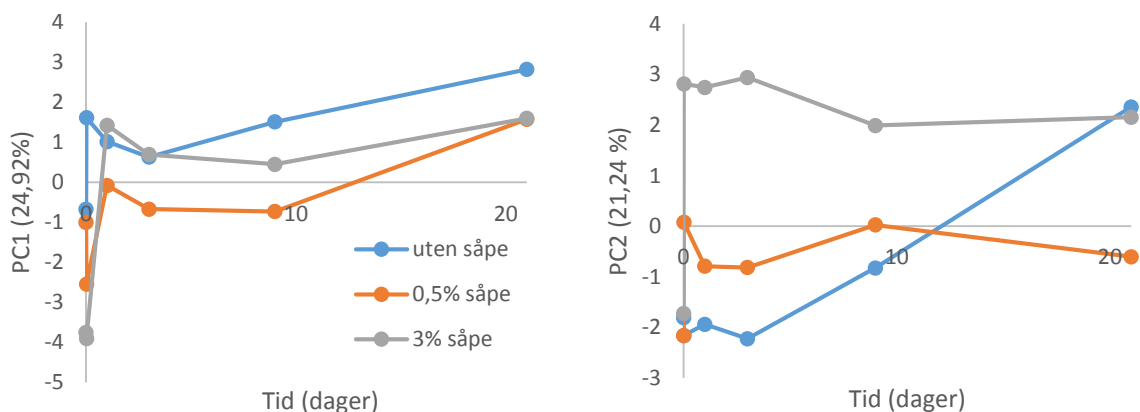
Rådata for målte konsentrasjoner av grunnstoff ved bruk av ICP-MS er lagret elektronisk på UMBS server (R katalogen).

VEDLEGG 8. PCA ANALYSE AV KOLLOIDAL FRAKSJON

Resultatene av PCA analysen av den kolloidale fraksjonen i prøvene med tunnelvaskevann tilsatt varierende mengde såpe.



Figur 36: Resultater fra PCA utført på konsentrasjoner i den kolloidale fraksjonen. Dataene er logtransformerte. A) Score-plot. B) Loading-plot. Det ble brukt kun grunnstoffene som hadde mindre enn 15% av målingene under kvantifiseringsgrensen



Figur 37: Gjennomsnitt av A) PC1 og B) PC2 for tre paralleller fra PCA analysen utført på logtransformerte data av totalkonsentrasjoner av grunnstoff i tunnelvaskevannprøvene analysert på ICP-MS plottet mot tid. Forsøket varte 21 dager

VEDLEGG 9. KONSENTRASJONER AV UTVALGTE METALLER I FORSKJELLIGE FRAKSJONER

De målte totalkonsentrasjonene av utvalgte metaller ved halvdybde i forsøkskar med tunnelvaskevann og varierende såpekonsentrasjoner vises i **Tabell 24 og 25**.

Tabell 24: Totalkonsentrasjoner av utvalgte metaller i tunnelvaskevannet fra Nordbytunnelen med varierende såpetilsetning av vaskemiddelet TK601. Hver verdi er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe (n=3). LOD og LOQ ble bestemt fra 10 blankprøver (fra samme blankløsning i et forsøkskar) som ble behandlet likt som tunnelvaskevannsprøvene gjennom hele forsøksperioden.

Såpekons, (v/v)	Tid (dager)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (µg/L)	W (µg/L)
Ingen såpe	0	118 ±9,1	76 ±5,2	64 ±2,2	2,7 ±0,22	470 ±29	180 ±10
	0,0208	85 ±3,6	58 ±2,5	54 ±0,77	1,92 ±0,073	350 ±16	140 ±4,0
	1	10,8 ±0,66	12,5 ±0,61	30 ±0,85	0,35 ±0,019	62 ±3,4	36,5 ±0,59
	3	4,7 ±0,27	5,9 ±0,23	28 ±0,68	0,20 ±0,010	33 ±1,2	22,8 ±0,84
	9	1,8 ±0,50	0,86 ±0,015	26 ±0,59	0,086 ±0,0065	9,8 ±0,46	17,6 ±0,49
	21	5,5 ±0,90	0,17 ±0,053	26 ±0,54	0,043 ±0,0063	<5,8	17 ±1,1
0,5 % såpe	0	70 ±20	50 ±12	44 ±5,97	1,8 ±0,28	290 ±49	125 ±24
	0,0208	48 ±2,1	36 ±1,2	36 ±0,77	1,39 ±0,057	237 ±6,4	96 ±3,3
	1	4,0 ±0,32	5,8 ±0,38	21 ±0,25	0,431 ±0,0077	63,6 ±0,92	26,7 ±0,66
	3	1,0 ±0,12	1,3 ±0,25	20 ±0,36	0,42 ±0,032	51 ±1,0	22,1 ±0,41
	9	0,6 ±0,31	0,5 ±0,47	19 ±0,11	0,60 ±0,11	46 ±4,6	22 ±1,2
	21	2,4 ±0,74	0,19 ±0,016	19 ±0,07	1,2 ±0,14	36 ±3,4	23,6 ±0,30
3 % såpe	0	71 ±6,9	52 ±5,0	42 ±2,81	1,9 ±0,17	310 ±24	128 ±9,4
	0,0208	70 ±11	49 ±6,4	40 ±3,80	2,1 ±0,25	370 ±37	128 ±13
	1	6,6 ±0,21	9,2 ±0,45	18 ±0,13	0,86 ±0,032	188 ±5,5	31,0 ±0,72
	3	2,2 ±0,25	2,9 ±0,33	16 ±0,15	0,94 ±0,062	209 ±9,2	24,5 ±0,57
	9	0,91 ±0,050	0,829 ±0,035	15 ±0,13	1,04 ±0,028	225 ±6,1	23,9 ±0,55
	21	0,70 ±0,022	0,472 ±0,016	14 ±0,15	1,23 ±0,032	232 ±7,4	24,6 ±0,37
LOD		0,017	0,0057	0,0028	0,0081	1,7	0,25
LOQ		0,057	0,019	0,0093	0,027	5,8	0,82

Tabell 25: Totalkonsentrasjoner av utvalgte metaller i tunnelvaskevannet fra Nordbytunnelen med varierende såpetilsetning av vaskemiddelet TK601. Hver verdi er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe (n=3). LOD og LOQ ble bestemt fra 10 blankprøver (fra samme blankløsning i et forsøkskar) som ble behandlet likt som tunnelvaskevannsprøvene gjennom hele forsøksperioden. Krom (Cr) er inkludert på grunn av relevans for miljørisiko.

Såpekons, (v/v)	Tid (dager)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Cd (µg/L)	As (µg/L)	Sb (µg/L)	Cr (µg/L)
Ingen såpe	0	120 ±11	61 ±4,1	0,67 ±0,061	7,9 ±0,54	66 ±4,9	190 ±15
	0,0208	84 ±3,2	45 ±1,9	0,47 ±0,039	6,4 ±0,44	50 ±1,8	141 ±4,6
	1	18,1 ±0,36	7,1 ±0,50	0,08 ±0,011	1,5 ±0,10	10,8 ±0,27	18 ±1,1
	3	12,2 ±0,63	3,4 ±0,41	0,052 ±0,0081	0,89 ±0,067	6,5 ±0,20	6,9 ±0,51
	9	8,8 ±0,74	<0,81	<0,036	0,6 ±0,10	4,6 ±0,54	<4
	21	7,7 ±0,28	<0,81	<0,036	0,56 ±0,088	2,8 ±0,69	<LD
0,5 % såpe	0	76 ±20	39 ±8,6	0,46 ±0,12	5 ±1,1	41 ±7,6	120 ±34
	0,0208	53 ±2,6	28 ±1,3	0,32 ±0,021	4,0 ±0,41	31 ±1,9	83 ±4,9
	1	12,2 ±0,24	3,3 ±0,31	0,08 ±0,023	1,0 ±0,21	6,7 ±0,36	6,8 ±0,83
	3	10,7 ±0,17	1,18 ±0,032	0,052 ±0,0059	0,8 ±0,17	5,1 ±0,51	<4
	9	11,4 ±0,74	1,0 ±0,28	0,048 ±0,0018	0,7 ±0,20	4,9 ±0,28	<LD
	21	14 ±3,4	2,7 ±0,58	0,039 ±0,0095	1,1 ±0,18	6,6 ±0,61	<4
3 % såpe	0	77 ±8,4	41 ±3,6	0,47 ±0,017	5,0 ±0,42	42 ±3,6	120 ±11
	0,0208	73 ±9,1	42 ±5,4	0,45 ±0,020	5,6 ±0,63	41 ±4,8	120 ±18
	1	17 ±1,2	7,72 ±0,054	0,16 ±0,025	1,74 ±0,059	7,6 ±0,40	11,8 ±0,48
	3	14,4 ±0,40	4,2 ±0,28	0,17 ±0,032	1,5 ±0,13	5,57 ±0,095	4,4 ±0,50
	9	14,1 ±0,56	3,0 ±0,14	0,17 ±0,010	1,52 ±0,075	5,29 ±0,079	<4
	21	13,7 ±0,66	2,6 ±0,12	0,207 ±0,0049	1,8 ±0,11	5,8 ±0,12	<4
LOD		0,37	0,24	0,024	0,10	0,023	1,2
LOQ		1,2	0,81	0,079	0,35	0,078	4,0

Konsentrasjonene av utvalgte metaller i filtrerte prøvene (0,45 µm) fra halvdybde i forsøkskar med tunnelvaskevann og varierende såpekonsentrasjoner vises i **Tabell 26 og 27**.

Tabell 26: Konsentrasjoner av utvalgte metaller i filtrerte prøver (0,45 µm) av tunnelvaskevannet fra Nordbyttunnelen med varierende såpetilsetning av vaskemiddelet TK601. Hver verdi er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe (n=3). LOD og LOQ ble bestemt fra 10 blankprøver (fra samme blankløsning i et forsøkskar) som ble behandlet likt som tunnelvaskevannsprøvene gjennom hele forsøksperioden.

Såpekons. (v/v)	Tid (dager)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (µg/L)	W (µg/L)
Ingen såpe	0	0,87 ±0,054	0,013 ±0,0019	22,9 ±0,48	0,067 ±0,0052	<3,5	17,0 ±0,22
	0,0208	0,73 ±0,068	0,0106 ±0,00083	25,2 ±0,47	0,061 ±0,0043	<3,5	17,3 ±0,28
	1	0,53 ±0,041	0,010 ±0,0015	24,6 ±0,64	0,057 ±0,0043	<3,5	16,5 ±0,12
	3	1,0 ±0,20	0,011 ±0,0017	24,7 ±0,86	0,041 ±0,0035	<LD	15,6 ±0,26
	9	1,7 ±0,20	0,010 ±0,0021	24,9 ±0,11	0,031 ±0,0022	<LD	14,5 ±0,98
	21	5,8 ±0,67	0,015 ±0,0020	25,0 ±0,59	<LD	<LD	11,1 ±0,97
0,5 % såpe	0	0,11 ±0,029	0,0240 ±0,00092	17,9 ±0,42	0,112 ±0,0056	3,8 ±0,27	18,5 ±0,41
	0,0208	0,18 ±0,015	0,075 ±0,0024	18,1 ±0,75	0,28 ±0,040	30 ±1,4	18,5 ±0,47
	1	0,18 ±0,010	0,083 ±0,0049	18,3 ±0,12	0,321 ±0,0081	39,9 ±0,68	19,5 ±0,20
	3	0,19 ±0,016	0,081 ±0,0051	18,2 ±0,19	0,37 ±0,037	41 ±1,6	19,8 ±0,50
	9	0,33 ±0,083	0,074 ±0,0018	18,3 ±0,31	0,63 ±0,091	36,7 ±0,57	21,2 ±0,16
	21	3 ±1,0	0,16 ±0,026	18,5 ±0,42	1,2 ±0,16	24 ±1,1	22,9 ±0,51
3 % såpe	0	0,041 ±0,0046	0,049 ±0,0042	14,3 ±0,53	0,097 ±0,0061	7,42 ±0,07	18,2 ±0,35
	0,0208	0,37 ±0,016	0,24 ±0,011	13,8 ±0,14	0,44 ±0,014	103 ±2,1	18,6 ±0,22
	1	0,44 ±0,011	0,245 ±0,0073	14,5 ±0,31	0,67 ±0,028	155 ±6,4	20,6 ±0,61
	3	0,45 ±0,024	0,245 ±0,0036	14,4 ±0,15	0,78 ±0,056	178 ±7,8	21,7 ±0,06
	9	0,458 ±0,0026	0,25 ±0,014	14,2 ±0,19	0,96 ±0,033	210 ±10	22,9 ±0,10
	21	0,54 ±0,016	0,249 ±0,0065	14,6 ±0,17	1,27 ±0,038	242 ±3,7	25,5 ±0,89
LOD		0,0020	0,0019	0,0019	0,0018	1,0	0,012
LOQ		0,0067	0,0062	0,0064	0,0061	3,5	0,041

Tabell 27: Konsentrasjoner av utvalgte metaller i filtrerte prøver (0,45 µm) av tunnelvaskevannet fra Nordbyttunnelen med varierende såpetilsetning av vaskemiddelet TK601. Hver verdi er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe (n=3). LOD og LOQ ble bestemt fra 10 blankprøver (fra samme blankløsning i et forsøkskar) som ble behandlet likt som tunnelvaskevannsprøvene gjennom hele forsøksperioden. Krom (Cr) er inkludert på grunn av relevans for miljørisiko.

Såpekons. (v/v)	Tid (dager)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Cd (µg/L)	As (µg/L)	Sb (µg/L)	Cr (µg/L)
Ingen såpe	0	7,5 ±0,49	<0,45	<LD	0,37 ±0,011	5,8 ±0,26	<LD
	0,0208	8,1 ±0,42	<LD	<LD	0,39 ±0,051	5,7 ±0,27	<LD
	1	8,1 ±0,17	<LD	<LD	0,35 ±0,045	5,6 ±0,20	<LD
	3	8,8 ±0,17	<LD	<LD	0,38 ±0,021	4,99 ±0,064	<LD
	9	8,8 ±0,30	<LD	<LD	0,30 ±0,031	4,4 ±0,22	<LD
	21	8,0 ±0,31	<LD	<LD	0,29 ±0,026	2,04 ±0,075	<0,5
0,5 % såpe	0	6,8 ±0,30	<LD	<LD	0,43 ±0,045	5,0 ±0,22	<LD
	0,0208	8,2 ±0,69	<0,45	<LD	0,44 ±0,040	5,2 ±0,19	<LD
	1	8,9 ±0,41	<0,45	<0,13	0,52 ±0,061	5,04 ±0,069	<LD
	3	9,4 ±0,58	<0,45	<0,13	0,51 ±0,066	4,85 ±0,081	<LD
	9	11,4 ±0,32	0,7 ±0,16	<0,13	0,73 ±0,054	5,0 ±0,21	<LD
	21	13,7 ±0,69	3,3 ±0,38	<LD	0,97 ±0,096	7,4 ±0,71	<LD
3 % såpe	0	6,0 ±0,21	<LD	<0,13	0,46 ±0,029	4,08 ±0,071	<0,5
	0,0208	8,2 ±0,40	2,4 ±0,22	<0,13	0,69 ±0,014	5,0 ±0,12	0,89 ±0,041
	1	11,1 ±0,61	2,11 ±0,081	<0,13	0,90 ±0,042	5,1 ±0,18	1,1 ±0,16
	3	12,0 ±0,81	2,1 ±0,11	<0,13	0,98 ±0,042	5,1 ±0,24	0,89 ±0,037
	9	13,2 ±0,16	1,94 ±0,090	0,155 ±0,014	1,12 ±0,070	5,46 ±0,045	0,89 ±0,021
	21	14,3 ±0,39	2,2 ±0,21	0,176 ±0,052	1,35 ±0,054	6,1 ±0,12	1,1 ±0,11
LOD		0,29	0,14	0,038	0,027	0,018	0,15
LOQ		0,95	0,45	0,13	0,090	0,059	0,50

Konsentrasjonene av utvalgte metaller i ultrafiltrerte prøvene (10 kDa) fra halvdybde i forsøkskar med tunnelvaskevann og varierende såpekonsentrasjoner vises i **Tabell 28 og 29**. Dette representerte LMM fraksjonen.

Tabell 28: Konsentrasjoner av utvalgte metaller i ultrafiltrerte prøver (10 kDa μm) av tunnelvaskevannet fra Nordbytunnelen med varierende såpetilsetning av vaskemiddelet TK601. Hver verdi er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe (n=3). LOD og LOQ ble bestemt fra 10 blankprøver (fra samme blankløsning i et forsøkskar) som ble behandlet likt som tunnelvaskevannsprøvene gjennom hele forsøksperioden.

Såpekons. (v/v)	Tid (dager)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	W ($\mu\text{g/L}$)
Ingen såpe	0	0,043 \pm 0,0022	<0,011	22,8 \pm 0,48	0,057 \pm 0,0038	0,98 \pm 0,088	15,7 \pm 0,35
	0,0208	0,035 \pm 0,0011	<0,011	24,0 \pm 0,50	0,056 \pm 0,0082	<0,93	15,7 \pm 0,35
	1	0,034 \pm 0,0010	<0,011	23,3 \pm 0,18	0,052 \pm 0,0031	<0,93	14,7 \pm 0,35
	3	0,54 \pm 0,081	<0,011	23,3 \pm 0,37	0,038 \pm 0,0028	<0,93	15,0 \pm 0,26
	9	0,054 \pm 0,0066	<0,011	24,0 \pm 0,62	0,027 \pm 0,0037	<0,93	12,4 \pm 0,89
	21	1,2 \pm 0,36	<0,011	23,7 \pm 0,23	<0,0041	<LD	7 \pm 1,2
0,5 % såpe	0	0,034 \pm 0,0014	0,025 \pm 0,0039	17,3 \pm 0,26	0,102 \pm 0,0036	2,5 \pm 0,19	17,7 \pm 0,35
	0,0208	0,13 \pm 0,015	0,073 \pm 0,0026	17,6 \pm 0,19	0,28 \pm 0,027	21,4 \pm 0,54	18,3 \pm 0,61
	1	0,141 \pm 0,0087	0,08 \pm 0,011	17,2 \pm 0,27	0,30 \pm 0,013	33 \pm 1,3	18,5 \pm 0,55
	3	0,15 \pm 0,015	0,078 \pm 0,0014	17,5 \pm 0,20	0,35 \pm 0,036	35 \pm 1,2	19,3 \pm 0,40
	9	0,28 \pm 0,064	0,070 \pm 0,0016	17,6 \pm 0,41	0,59 \pm 0,077	28 \pm 1,4	20,8 \pm 0,48
	21	2,9 \pm 0,85	0,14 \pm 0,020	17,5 \pm 0,17	1,1 \pm 0,15	17,2 \pm 0,82	22,0 \pm 0,21
3 % såpe	0	0,029 \pm 0,0019	0,050 \pm 0,0036	14,0 \pm 0,59	0,093 \pm 0,0057	5,2 \pm 0,19	18,1 \pm 0,64
	0,0208	0,28 \pm 0,014	0,176 \pm 0,0051	13,7 \pm 0,15	0,46 \pm 0,025	94 \pm 3,5	18,5 \pm 0,28
	1	0,36 \pm 0,013	0,21 \pm 0,013	13,70 \pm 0,078	0,63 \pm 0,031	134 \pm 6,6	20,5 \pm 0,47
	3	0,38 \pm 0,022	0,225 \pm 0,0060	13,7 \pm 0,20	0,74 \pm 0,046	153 \pm 5,6	20,9 \pm 0,17
	9	0,387 \pm 0,0072	0,232 \pm 0,0053	13,50 \pm 0,070	0,90 \pm 0,018	187 \pm 5,5	22,7 \pm 0,64
	21	0,467 \pm 0,0079	0,226 \pm 0,0059	13,7 \pm 0,20	1,16 \pm 0,039	208 \pm 6,5	24,0 \pm 0,68
LOD		0,00097	0,0034	0,0045	0,0012	0,280	0,033
LOQ		0,0032	0,011	0,015	0,0041	0,93	0,11

Tabell 29: Konsentrasjoner av utvalgte metaller i ultrafiltrerte prøver (10 kDa) av tunnelvaskevannet fra Nordbytunnelen med varierende såpetilsetning av vaskemiddelet TK601. Hver verdi er et gjennomsnitt av tre prøver med lik konsentrasjon av såpe (n=3). LOD og LOQ ble bestemt fra 10 blankprøver (fra samme blankløsning i et forsøkskar) som ble behandlet likt som tunnelvaskevannsprøvene gjennom hele forsøksperioden. Krom (Cr) er inkludert på grunn av relevans for miljørisiko.

Såpekons. (v/v)	Tid (dager)	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)	Cd ($\mu\text{g/L}$)	As ($\mu\text{g/L}$)	Sb ($\mu\text{g/L}$)	Cr ($\mu\text{g/L}$)
Ingen såpe	0	<33	<LD	<LD	0,38 \pm 0,053	4,42 \pm 0,050	<LD
	0,0208	<33	<LD	<LD	0,35 \pm 0,042	4,78 \pm 0,052	<LD
	1	<33	<LD	<LD	0,40 \pm 0,053	5,1 \pm 0,16	<LD
	3	<33	<LD	<LD	0,43 \pm 0,014	4,40 \pm 0,086	<LD
	9	<33	<LD	<LD	0,39 \pm 0,065	4,1 \pm 0,29	<LD
	21	<33	<LD	<LD	0,42 \pm 0,025	1,8 \pm 0,11	<LD
0,5 % såpe	0	<33	<LD	<0,064	0,50 \pm 0,048	4,1 \pm 0,21	<LD
	0,0208	<33	<1	<0,064	0,54 \pm 0,068	5,0 \pm 0,13	<LD
	1	<33	<1	<0,064	0,61 \pm 0,037	4,7 \pm 0,13	<LD
	3	<33	<1	<0,064	0,691 \pm 0,0080	4,5 \pm 0,11	<LD
	9	<33	<1	<0,064	0,87 \pm 0,079	4,90 \pm 0,093	<LD
	21	<33	3,9 \pm 0,33	<0,064	1,2 \pm 0,12	7,1 \pm 0,81	<LD
3 % såpe	0	<33	<LD	<0,064	0,52 \pm 0,015	3,70 \pm 0,064	<LD
	0,0208	<33	2,7 \pm 0,16	<0,064	0,72 \pm 0,061	4,7 \pm 0,10	<LD
	1	<33	2,43 \pm 0,042	0,0897 \pm 0,0047	0,90 \pm 0,022	4,6 \pm 0,11	<1,9
	3	<33	2,18 \pm 0,078	0,115 \pm 0,014	1,04 \pm 0,087	4,76 \pm 0,038	<1,9
	9	<33	2,24 \pm 0,075	0,169 \pm 0,043	1,25 \pm 0,047	5,15 \pm 0,068	<1,9
	21	<33	2,5 \pm 0,25	0,165 \pm 0,013	1,58 \pm 0,091	5,81 \pm 0,075	<1,9
LOD		9,9	0,31	0,019	0,065	0,099	0,56
LOQ		33	1,0	0,064	0,22	0,33	1,9

VEDLEGG 10. KLIFS MILJØKLASSIFISERINGSSYSTEM.

Dette vedlegget viser miljøklassifiseringssystem til Klif (*Tabell 29*) og miljøklassifisering for ferskvann (*Tabell 30*) benyttet for vurdering av utslippsmengdene i dette arbeidet. Grensene for klassene (I-V) i klassifiseringen er beskrevet som følger:

"Klassifiseringen er gjennomført på samme måte som tidligere i Klifs veileder for risikovurdering av forurenset sediment (TA-2802/2011) og bakgrunnsmateriale (TA-2803/2011). Det er så langt det lar seg gjøre utarbeidet et 5-delt klassifiseringssystem (I, II, III, IV, V) for alle stoffene i alle matrikser det er utarbeidet miljøkvalitetsstandarder for. Grensen mellom Miljøkvalitetsstandard - årlig gjennomsnitt (AA-EQS) er grensen mellom klasse II og klasse III og miljøkvalitetsstandard for maksimum årlig konsentrasjon (MAC-EQS) er grensen mellom klasse III og IV. Grensen mellom klasse I og II representerer bakgrunnsverdier (naturlilstanden der slike data foreligger). For en rekke stoffer har det vært vanskelig å finne tilstrekkelig datamateriale for å bestemme klasse I. Dette skyldes delvis mangel på undersøkelser og delvis at deteksjonsgrensen for analysene er for høye. Grensen mellom klasse IV og V er basert på akutt toksisitet uten sikkerhetsfaktor." (Weideborg et al. 2012)

Tabell 30: Klifs miljøklassifiseringssystem for kystvann, ferskvann og sedimenter hentet fra Weideborg 2012.

I Bakgrunn	II God	III Moderat	IV Dårlig	V Svært dårlig
Bakgrunnsnivå	Ingen toksiske effekter	Kroniske effekter ved langtids eksponering	Akutte toksiske effekter ved korttidseksponering	Omfattende toksiske effekter
Øvre grense bakgrunn	Øvre grense: AA-QS, PNEC	Øvre grense: MAC-QS, PNEC _{akutt}	Øvre grense: PNEC _{akutt} * AF ₁)	

Tabell 31: Klifs miljøklassifisering for ferskvann hentet fra Weideborg 2012. Stoffe prioritert av EU er merket med *. LOD: nedre deteksjonsgrense ved kommersielle laboratorier. Grenseverdiene er oppgitt i µg/l.

Metaller	Cas nr.	Klasse I Bakgrunns- data	Klasse II AA-EQS	Klasse III MAC-EQS	Klasse IV Akutt tox uten AF	Klasse V Omfattende akutt tox eff.
Kadmium	7440-43-9	0,03	0,19	1,5	15	>15
hardt vann *						
Kadmium	7440-43-9	0,03	0,08	0,45	4,5	>4,5
bløtt vann *						
Nikkel *	7439-92-1	0,5	1,7	34	67	>67
Kvikksølv *	231-16-7	0,001	0,05	0,07	0,7	>0,7
Bly *	7440-02-0	0,05	1,3	14	57	>57
Sink	7440-50-8	1,5	11	11	60	>60
Kobber	7440-66-6	0,3	7,8	7,8	78	>78
Arsen	7440-38-2	0,15	4,8	8,5	85	>85
Krom-tot	1333-82-0 7775-11-3 10588-01-9 7789-09-5 7778-50-9	0,2	3,4	3,4	360	>360

VEDLEGG 11. RÅDATA FRA LOGGEREN BENYTTET UNDER PRØVETAKING AV NORDBYTUNNELEN.

Tabell 32: Rådataen fra loggeren xxx under veggvask av Nordbytunnelen 14-15 februar.

DateTime M/D/Y	Kl	ODO Conc mg/L	Temp C	SpCond mS/cm	Depth m	pH	ORP mV	ODO% %	Turbidity+ NTU
02.14.13 22:30:52	22:30	12.14	4.18	2.409	0.255	7.96	111	93.8	6.1
02.14.13 22:35:52	22:35	12.1	4.18	2.391	0.264	7.96	111	93.5	6
02.14.13 22:40:52	22:40	11.12	3.44	14.179	0.521	7.57	-28	88.2	279.2
02.14.13 22:45:52	22:45	10.99	3.21	30.384	0.199	7.74	-33	93	545.6
02.14.13 22:50:52	22:50	11.59	3.31	33.611	0.541	8.03	7	99.8	540.1
02.14.13 22:55:52	22:55	12.15	3.86	16.684	0.197	8.08	17	98.6	508.1
02.14.13 23:00:52	23:00	11.27	4.02	28.929	0.195	8.12	19	96.8	422.5
02.14.13 23:05:52	23:05	11.28	4.08	27.567	0.239	8.13	23	96.4	385.8
02.14.13 23:10:52	23:10	11.31	4.11	25.785	0.336	8.14	25	96	309
02.14.13 23:15:52	23:15	11.23	4.1	25.877	0.414	8.13	29	95.3	286.6
02.14.13 23:20:52	23:20	11.23	4.08	25.77	0.472	8.13	32	95.3	257.6
02.14.13 23:25:52	23:25	11.2	4.09	25.854	0.517	8.13	34	95	205.6
02.14.13 23:30:52	23:30	11.17	4.09	25.895	0.552	8.13	36	94.9	220.7
02.14.13 23:35:52	23:35	11.11	4.08	25.845	0.581	8.12	39	94.3	166.7
02.14.13 23:40:52	23:40	11.11	4.07	25.814	0.607	8.11	41	94.2	173.8
02.14.13 23:45:52	23:45	11.2	4.06	28.571	0.496	8.43	40	96.2	761.2
02.14.13 23:50:52	23:50	11.79	4.06	34.417	0.684	9.04	43	103.9	454.2
02.14.13 23:55:52	23:55	11.69	4.26	33.948	0.935	8.87	41	103.3	413.8
02.15.13 00:00:52	00:00	12.66	3.73	22.89	1.433	9.04	34	105.1	397.1
02.15.13 00:05:52	00:05	13.45	3.72	14.973	1.319	9.14	29	107.9	499.4
02.15.13 00:10:52	00:10	12.75	4	17.275	0.493	9.15	34	104	763.9
02.15.13 00:15:52	00:15	12.97	3.96	19.415	0.599	9.25	38	106.7	758.8
02.15.13 00:20:52	00:20	12.78	4.04	19.57	0.206	9.24	40	105.4	828.9
02.15.13 00:25:52	00:25	12.68	4.01	26.676	0.605	9.18	47	107.8	773.2
02.15.13 00:30:52	00:30	12.48	3.96	29.146	0.829	9.18	49	107.2	778.9
02.15.13 00:35:52	00:35	12.7	3.97	25.138	0.877	9.22	47	107.1	798.9
02.15.13 00:40:52	00:40	12.93	3.94	20.331	0.86	9.2	45	106.8	823.9
02.15.13 00:45:52	00:45	13.17	3.89	14.736	0.537	9.18	41	106.1	729.4
02.15.13 00:50:52	00:50	13.22	3.89	14.017	0.391	9.12	43	106.2	679.5
02.15.13 00:55:52	00:55	13.01	3.86	18.39	0.39	9	52	106.3	761.5
02.15.13 01:00:52	01:00	12.69	3.84	23.497	0.246	8.93	59	105.9	852.9
02.15.13 01:05:52	01:05	12.72	3.85	27.904	0.726	8.95	62	108.3	926
02.15.13 01:10:52	01:10	12.76	3.87	22.865	0.421	9.02	59	106.3	1029.6
02.15.13 01:15:52	01:15	12.6	3.87	26.161	0.663	8.96	64	106.5	944.7
02.15.13 01:20:52	01:20	12.4	3.84	28.807	0.566	8.89	67	105.9	973.2
02.15.13 01:25:52	01:25	12.22	3.78	32.63	0.479	8.82	71	106.1	952.1
02.15.13 01:30:52	01:30	12.34	3.7	31.118	0.416	8.84	71	106.2	762.9
02.15.13 01:35:52	01:35	12.28	3.63	32.608	0.29	8.86	73	106.2	755.9
02.15.13 01:40:52	01:40	12.46	3.61	31.382	0.647	8.86	74	107.1	726.4
02.15.13 01:45:52	01:45	12.46	3.6	29.656	0.626	8.85	74	106.2	768.6
02.15.13 01:50:52	01:50	12.58	3.58	26.658	0.251	8.83	73	105.7	559.7
02.15.13 01:55:52	01:55	13.29	3.59	14.085	0.209	8.82	73	105.9	460.6
02.15.13 02:00:52	02:00	12.8	3.61	23.931	0.519	8.81	74	106.4	634.6
02.15.13 02:05:52	02:05	12.81	3.6	21.288	0.29	8.82	74	105.2	434.8
02.15.13 02:10:52	02:10	13.04	3.59	19.715	0.678	8.82	74	106.4	601.5
02.15.13 02:15:52	02:15	12.9	3.55	19.276	0.294	8.81	75	105	570.3
02.15.13 02:20:52	02:20	12.91	3.48	18.969	0.193	8.78	77	104.7	439.3
02.15.13 02:25:52	02:25	13.06	3.46	18.832	0.421	8.76	78	105.8	594.5
02.15.13 02:30:52	02:30	13.19	3.48	15.587	0.6	8.75	74	105.4	558.5
02.15.13 02:35:52	02:35	12.85	3.41	20.502	0.206	8.65	81	104.7	247.9
02.15.13 02:40:52	02:40	12.89	3.37	23.857	0.599	8.6	85	106.4	308.4
02.15.13 02:45:52	02:45	12.37	3.23	32.328	0.747	8.43	91	105.7	487
02.15.13 02:50:52	02:50	12.39	3.03	34.478	0.873	8.35	92	106.3	588.1
02.15.13 02:55:52	02:55	12.53	2.82	30.243	0.442	8.34	88	104.9	533
02.15.13 03:00:52	03:00	12.78	2.69	27.949	0.694	8.28	86	105.6	550.4
02.15.13 03:05:52	03:05	12.71	2.56	26.752	0.192	8.23	84	104.1	399.2
02.15.13 03:10:52	03:10	13.1	2.52	25.228	0.424	8.17	81	106.4	303.7
02.15.13 03:15:52	03:15	13	2.52	23.833	0.593	8.13	77	105	481.5
02.15.13 03:20:52	03:20	12.79	2.52	22.262	0.282	8.13	73	102.6	389.8
02.15.13 03:25:52	03:25	12.84	2.53	21.5	0.314	8.13	70	102.7	324.4
02.15.13 03:30:52	03:30	12.97	2.56	20.171	0.444	8.14	68	103.2	426.1
02.15.13 03:35:52	03:35	13.23	2.57	17.633	0.973	8.21	63	104.2	163.5
02.15.13 03:40:52	03:40	13.62	2.51	15.384	1.279	8.28	61	106	167.4
02.15.13 03:45:52	03:45	13.67	2.36	14.955	1.587	8.35	60	105.8	153.1
02.15.13 03:50:52	03:50	13.58	2.35	14.652	1.932	8.56	57	104.9	168.5
02.15.13 03:55:52	03:55	13.83	2.51	10.76	1.955	9	46	105.6	136.5
02.15.13 04:00:52	04:00	14.06	2.78	8.498	2.019	9.13	42	107.2	15.3
02.15.13 04:05:52	04:05	14.2	2.85	8.416	1.99	9.07	44	108.4	28.5
02.15.13 04:10:52	04:10	13.88	2.66	8.171	1.734	9.06	44	105.3	82.8
02.15.13 04:15:52	04:15	13.74	2.65	7.51	1.051	9.01	43	104	141.6
02.15.13 04:20:52	04:20	13.65	2.74	7.101	0.243	8.95	43	103.4	117.4
02.15.13 04:25:52	04:25	13.7	2.76	7.016	0.377	8.93	43	103.7	114
02.15.13 04:30:52	04:30	13.88	3.39	7.604	0.536	8.89	49	107.2	25
02.15.13 04:35:52	04:35	13.63	3.04	6.97	0.196	8.88	47	103.9	106.4
02.15.13 04:40:52	04:40	13.51	3.03	6.951	0.523	8.86	47	103.1	338.8
02.15.13 04:45:52	04:45	13.67	3.31	8.191	0.186	8.85	53	105.6	12
02.15.13 04:50:52	04:50	13.68	3.31	8.201	0.413	8.86	55	105.6	61.7
02.15.13 04:55:52	04:55	13.56	3.31	8.197	0.622	8.87	57	104.7	63.1

VEDLEGG 12. SIKKERHETSATABLAD FOR TK601 CLEAN EXTRA AUTOVASK M/VOKS

Sikkerhetsdatabladet for vaskemiddelet TK601 Clean Extra Autovask m/voks ligger som vedlegg i de seks neste sidene.

VEDLEGG 13. POSTER AV RESULTATER FRA MASTEROPPGAVEN PRESENTERT I CSI 2013 (XXXVIII COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE) I TROMSØ.

Posteren er lagt som vedlegg i den siste siden av dette arbeidet, etter Sikkerhetsdatablad for TK601 (*Vedlegg 12*).

SIKKERHETSDATABLAD

TK 601 Clean Autovask m/ Voks

Seksjon 1: Identifikasjon av stoffet / blandingen og av selskapet / foretaket

Utgitt dato 19.12.2002

Revisjonsdato 05.12.2013

1.1. Produktidentifikasjon

Kjemikaliets navn TK 601 Clean Autovask m/ Voks

1.2. Relevant identifiserte bruksområder for stoffet eller blandingen og bruk det frarådes mot

Produktgruppe Lavalkalisk vaskemiddel.

Kjemikaliets bruksområde Vannbasert rengjøringsmiddel m/voks for kjøretøy, tog, fly o.l.

1.3. Nærmere opplysninger om leverandøren av sikkerhetsdatabladet

Produsent

Firmanavn Teknisk Kjemisk Produksjon AS

Besøksadresse Strandveien 6

Postadresse Pb.123

Postnr. 3051

Poststed Mjøndalen

Land Norge

Telefon 32-231280

Telefaks 32-270416

E-post post@tkproduksjon.no

Hjemmeside http://www.tkproduksjon.no

Org. nr. 986479821

Kontaktperson Jan L. Kapstad

1.4. Nødtelefon

Seksjon 2: Fareidentifikasjon

2.1. Klassifisering av stoff eller blanding

Klassifisering i henhold til Xi; R22, R36, R41
67/548/EEC eller 1999/45/EC

2.2. Etikettinformasjon

Faresymbol



Irriterende

R-setninger R41 Fare for alvorlig øyeskade. R36 Irriterer øynene. R22 Farlig ved svelging.

S-setninger S24/25 Unngå kontakt med huden og øynene..

26 Får man stoffet i øynene, skyl straks grundig med vann og kontakt lege hvis irritasjon vedvarer.

36 Bruk egnede verneklær.

EC-etikett Ja

Sammensetning på merkeetiketten	Trinatriumnitrilotriacetat (NTA-NA3):5 - 10 %, Natriumkarbonat:1 - 5 %, 2(2butoksyetoksy)etanol:1 - 5 %, Fettalkohol C12-C14 + 1-10 mol EO:1 - 5 %, C9-C11 pareth 8:1 - 5 %
VOC	Maksimalt innhold av flyktige organiske løsemidler: 35 g/l

2.3 Andre farer

Farebeskrivelse	Fare for alvorlig øyeskade. Farlig ved svelging. Irriterer øynene.
-----------------	--

Seksjon 3: Sammensetning / opplysning om innholdsstoffer

3.2. Blandinger

Komponentnavn	Identifikasjon	Klassifisering	Innhold
Trinatriumnitrilotriacetat (NTA-NA3)	CAS-nr.: 5064-31-3 EC-nr.: 225-768-6	Xn; R22, R36	5 - 10 %
Natriumkarbonat	CAS-nr.: 497-19-8 EC-nr.: 207-838-8	Xi; R36	1 - 5 %
2(2butoxyetoksy)etanol	CAS-nr.: 112-34-5 EC-nr.: 203-961-6	Xi; R36	1 - 5 %
Fettalkohol C12-C14 + 1-10 mol EO	CAS-nr.: 68439-50-9	Xn, N; R22, R41, R50	1 - 5 %
C9-C11 pareth 8	CAS-nr.: 68439-46-3	Xn; R22, R38, R41	1 - 5 %
Komponentkommentarer	Alle opplysninger i databladet er for konsentrert produkt.		

Seksjon 4: Førstehjelpstiltak

4.1. Beskrivelse av førstehjelpstiltak

Generelt	Kontakt lege ved ubehag, irritasjon eller andre vedvarende symptomer.
Innånding	Sørg for frisk luft og hvile. Kontakt lege. Frisk luft og hvile
Hudkontakt	Fjern tilsølt tøy. Vask med såpe og mye vann. Kontakt lege.
Øyekontakt	Skyll øynene lenge med vann, kontakt lege hvis vedvarende plage Skyll med mye vann i 15 minutter, til lege om fortsatt problem.
Svelging	Drick vann eller melk, til lege om vedvarende ubehag.

4.2. Viktigste symptomer og effekter, både akutt og forsinket

4.3. Informasjon om umiddelbar legehjelp og spesiell behandling som eventuelt er nødvendig

Seksjon 5: Tiltak ved brannslukning

5.1. Brannslukningsmidler

Passende brannslukningsmidler	Bruk slukningsmiddel som for omgivende brann.
-------------------------------	---

5.2. Spesielle farer som stoffet eller blandingen kan medføre

Brann- og eksplosjonsfarer	Produktet er ikke klassifisert som brannfarlig.
----------------------------	---

5.3. Anvisninger for brannmannskaper

Personlig verneutstyr	Normalt brannvernustyr og åndedrettsbeskyttelse med frisklufttilførsel anbefales.
-----------------------	---

Seksjon 6: Tiltak ved utilsiktet utslipp

6.1. Personlige forholdsregler, verneutstyr og nødprosedyrer

Sikkerhetstiltak for å beskytte personell	Hold mennesker og dyr unna det forurensede området. Sørg for god ventilasjon. Unngå all kontakt med stoffet.
---	--

6.2. Sikkerhetstiltak for å beskytte ytre miljø

Sikkerhetstiltak for å beskytte ytre	Ved spill av store mengder, skal det grøftes i betryggende avstand fra spilt
--------------------------------------	--

miljø	område for senere avskaffelse. Stopp utstrømmingen av væske hvis mulig. Demm opp for videre spredning. Vær observant på mulige vanninntak og varsle impliserte brukere.
-------	---

6.3. Metoder for opprydding og rengjøring

6.4. Referanse til andre seksjoner

Andre anvisninger	Absorber små søl i egnet absorberingsmiddel, f.eks sagspon eller sand. Spyl rent med store mengder vann.
-------------------	---

Seksjon 7: Håndtering og lagring

7.1. Forholdsregler for sikker håndtering

Håndtering	Unngå søl, hud-og øyekontakt. Vask hendene etter hvert skift og før røyking, spising, drikking eller toalettbesøk.
------------	--

7.2. Betingelser for sikker oppbevaring, inklusiv eventuelle uforenligheter

Oppbevaring	Lagres på et frostfritt, tørt sted i lukket originalemballasje. Oppbevares utilgjengelig for barn.
Spesielle egenskaper og farer	Dette produktet er et konsentrat. Helsefaren minsker ved fortykning.

7.3 Spesifikk bruk

Seksjon 8: Eksponeringskontroll / personlig verneutstyr

8.1. Kontrollparametere

Administrative normer

Komponentnavn	Identifikasjon	Verdi	Norm år
2(2butoksyetoksy)etanol	CAS-nr.: 112-34-5 EC-nr.: 203-961-6	8 t.: 10 ppm 8 t.: 68 mg/m ³	2007

8.2 Begrensning av eksponering på arbeidsplassen

Begrensning av eksponering på arbeidsplassen	Sørg for tilstrekkelig ventilasjon.
--	-------------------------------------

Åndedrettsvern

Åndedrettsvern	Åndedrettsvern er ikke nødvendig ved normalt bruk. Dersom bruk av produktet medfører oppvarming og dampdannelse eller ved sprøyting må bruk av gassmaske med kombinasjonsfilter A/P2 vurderes.
----------------	--

Håndvern

Håndvern	Ved fare for hudkontakt; bruk værnehansker av neopren, nitril, polyetylen eller PVC. Gjennomtrengningstiden må sjekkes med hanskeleverandør. Gjennomtrengningstid >8 timer.
----------	--

Øye- / ansiktsvern

Øyevern	Unngå kontakt med øynene. Øyespylingsutstyr skal være tilgjengelig, helst også dusjmulighet.
---------	---

Hudvern

Annet hudvern enn håndvern	Arbeidsklær. Klær som er gjennomtrukket av stoffet, bør skiftes straks. Vask godt med vann umiddelbart etter hudkontakt for å unngå uttørring.
----------------------------	--

Seksjon 9: Fysiske og kjemiske egenskaper

9.1. Informasjon om grunnleggende fysiske og kjemiske egenskaper

Tilstandsform	Væske
Farge	Gulbrun
Lukt	Svak
pH (handelsvare)	Verdi: ~ 9
pH (bruksløsning)	ca. 7,5(10% løsning)
Smeltepunkt/smeltepunktintervall	0
Smeltepunkt/smeltepunktintervall	Verdi: °C
Kokepunkt / kokepunktintervall	100
Kokepunkt / kokepunktintervall	Verdi: °C
Relativ tetthet	1,03
Relativ tetthet	Verdi: cm3
Løselighet i vann	Ubegrenset

9.2 Annen informasjon

Seksjon 10: Stabilitet og reaktivitet

10.1. Reaktivitet

10.2. Kjemisk stabilitet

Stabilitet Stabil under normale forhold.

10.3. Risiko for farlige reaksjoner

10.4. Forhold som skal unngås

Forhold som skal unngås Unngå for store temperaturforskjeller. Stabil under normale forhold.

10.5. Materialer som skal unngås

10.6 Farlige spaltningsprodukter

Farlige spaltningsprodukter Ved brann utvikles CO₂ og CO og andre farlige gasser.

Seksjon 11: Toksikologisk informasjon

11.1 Informasjon om toksikologiske effekter

Øvrige helsefareopplysninger

Generelt Opplysningene ovenfor er for konsentrert produkt.

Potensielle akutte effekter

Innånding	Ved normal bruk vill innånding ikke være et problem. Innånding av sprøytetåke kan irritere luftveier/lunger.
Hudkontakt	Gjentatt eksponering virker irriterende. Hyppig eller langvarig kontakt kan virke avfettende og tørke ut huden.
Øyekontakt	Øyekontakt vil kunne medføre forbigående irritasjon.
Svelging	Kan gi irritasjon og kvalme

Forsinket / Repeterende

Allergi	Allergifremkallende egenskaper er ikke kjent.
Kroniske effekter	Komponentene i produktet har ingen kjente akutte eller kroniske toksiske effekter.

Kreftfremkallende, mutagene og reproduksjonstoksiske

Kreft	Stoffet er ikke oppført i kreftlista.
Arvestoffskader	Arvestoffskader (mutagene) er ikke kjent.
Fosterskadelige egenskaper	Effekter på fosterutvikling er ikke kjent.
Reproduksjonsskader	Reproduksjonsskader er ikke kjent.

Seksjon 12: Miljøopplysninger

12.1. Toksitet

Økotoksisitet Det forventes ingen økologiske effekter ved normal bruk.

Akvatisk, kommentarer Bioakkumulerer ikke.

12.2. Persistens og nedbrytbarhet

Persistens og nedbrytbarhet Biologisk nedbrytbarhet iflg. OECD 310 c. BOD 28: 75 % lett nedbrytbar.

12.3. Bioakkumulasjonspotensial

12.4. Mobilitet i jord

Mobilitet Produktet er flytende

12.5. Resultater av PBT og vPvB vurdering

12.6. Andre skadevirkninger

Seksjon 13: Fjerning av avfall

13.1. Metoder for avfallsbehandling

Egnede metoder til fjerning av kjemikaliet	Større ubrukte mengder leveres nærmeste deponi for destruksjon. Utstyr kan vaskes med vann. Små mengder tørkes opp og deponeres sammen med husavfall.
Avfallskode EAL	EAL: 12 03 01 vandige rengjøringsvæsker
NORSAS	7133 Rengjøringsmidler.
Annen informasjon	Koden for farlig avfall (EAL-koden) er veiledende. Bruker må selv angi riktig EAL-kode hvis bruksområdet avviker. Behandles i henhold til lokale eller statlige bestemmelser.

Seksjon 14: Transportinformasjon

14.1. UN-nummer

14.2. UN varenavn

14.3. Transport fareklasse

14.4. Emballasjegruppe

14.5. Miljøfarer

14.6. Spesielle forholdsregler for bruker

14.7. Transport i bulk i henhold til vedlegg II til MARPOL 73/78 og IBC-koden

Andre relevante opplysninger

Andre relevante opplysninger Produktet er ikke klassifisert som farlig gods iflg. ADR

Seksjon 15: Opplysninger om lover og forskrifter

YL-gruppe	0
YL-tall	92

15.1. Forskrift / regelverk om stoff eller blanding i forhold til sikkerhet, helse og miljø

Referanser (Lover/Forskrifter)	Forskrift om registrering, vurdering, godkjenning og begrensning av kjemikalier (REACH). Forskrift om liste over farlige stoffer (stofflisten) (Miljøverndepartementet). Administrative normer for forurensning i arbeidsatmosfære. 2007. (Arbeidstilsynet). Forskrift om begrensning i bruk av helse- og miljøfarlige kjemikalier og andre produkter. Vedlegg VI: Vaskemiddelforordningen. Transportmerkingen er utført i henhold til bestemmelsene i ADR/RID/IMDG.
Kvitteringsnr. fra Produktregisteret	120157

15.2. Vurdering av kjemikaliesikkerhet

Seksjon 16: Andre opplysninger

Leverandørens anmerkninger	Opplysningene i dette Sikkerhetsdatabladet er i henhold til vår informasjon, og så vidt vi vet korrekt på den angitte dato for siste revisjon. Di gitte opplysningene er ment å være retningsgivende for sikker håndtering, anvending, bearbeiding, lagring, transport, avhengig av utslipp. De må ikke anses og være en garanti eller kvalitetsspesifikasjon.
Utgått dato	31.12.2013
Liste over relevante R-setninger (i seksjon 2 og 3).	R22 Farlig ved svelging. R36 Irriterer øynene. R36 Irriterer øynene. R38 Irriterer huden R41 Fare for alvorlig øyeskade. R50 Meget giftig for vannlevende organismer.
Viktigste kilder ved utarbeidelsen av Sikkerhetsdatabladet (ikke norske)	Opplysninger fra råvareleverandør og produsent.
Ansvarlig for Sikkerhetsdatablad	Teknisk Kjemisk Produksjon AS
Utarbeidet av	Jan L. Kapstad

SIZE CHARACTERISATION OF METALS IN TUNNEL WASH WATER AS A FUNCTION OF TIME AND DETERGENT



Statens vegvesen
Norwegian Public Roads
Administration

Jon-Henning Aasum¹, Sondre Meland^{1,2} and Elin Gjengedal¹

¹Norwegian University of Life Sciences, Department of Plant and Environmental Sciences, N-1432 Ås

²Norwegian Public Roads Administration, Environmental Assessment Section, N-0033 Oslo

Introduction

Tunnels are washed by using detergent and high pressure cleaning leading to large volumes of highly contaminated water [1]. Treatment of tunnel wash water is based on sedimentation removing particle-associated contaminants. Thus, removal of dissolved contaminants, i.e. the mobile and assumed bioavailable fraction, is considered low. Currently, there is, however, little information on how the detergent affects the sedimentation processes. Hence, the present study aimed to investigate how the detergent influenced this process by size fractionating elements in tunnel washing water as a function of time and detergent concentrations.

Materials and Methods

The conditions of a sedimentation basin used to remove contaminants from tunnel wash water was simulated in the laboratory using 15 L rectangular plastic water tanks. The experiment was conducted in a dark cooling room at 4 °C. Detergent (TK 601, Teknisk Kjemisk Produksjon AS) in 0, 0.5 and 3.0 (v/v)% was added to tunnel wash water free from detergents collected from a 3.8 km long tunnel (E6; Nordby, south of Oslo). Two pumps pumped water from the water tanks at a set depth to a three-way valve. This sent the water through for sample collection, or to a 0.45 µm filter (GWV High Capacity Groundwater Sampling Capsules with 0.45 µm Versapor membrane). The filtered samples were transferred to centrifugal tube with a 10 kDa filter (Amicon® Ultra-15 10K Centrifugal Filter Devices) and centrifuged at 5000g for 15 minutes. Obtained size fractions were: particulate (>0.45 µm), colloidal (0.45 µm - 10 kDa) and low molecular mass fractions (LMM < 10 kDa). The water tanks were left still for 21 days after the addition of the detergent to allow sedimentation. Water samples were collected after 0, 30 minutes, 1 day, 3 days, 9 days and 21 days. The total, filtered and centrifuged samples were then analysed for concentrations of elements using ICP-MS (AGILENT 8800 QQQ).

Results and Discussion

By using XLSTAT to run a Principal Component Analysis (PCA) on the fractionated element concentrations, it was possible to determine trends (Factors) which explained the changes during the sedimentation process (Fig. 1a-d).

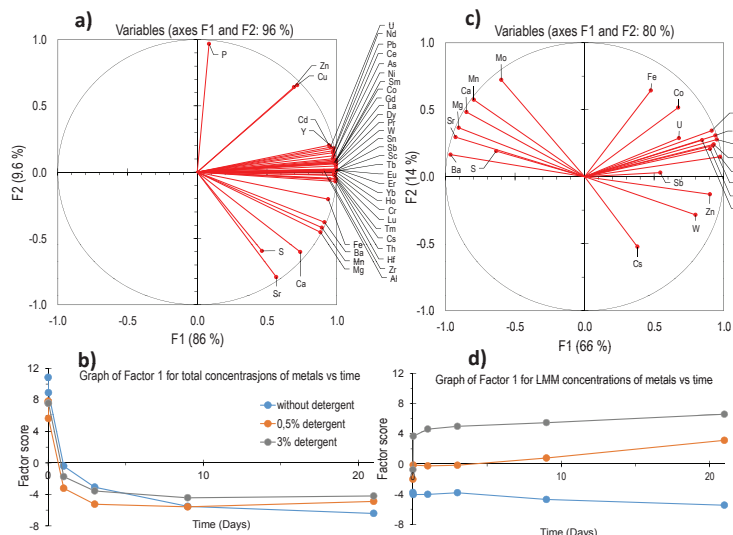


Figure 1a-d: PCA graphs. Graphs a-b derives from the total concentrations of the elements in the tunnel wash water, and graphs c-d derives from the LMM concentrations of elements. The correlation circle show the elements and their relevance to Factor 1 and 2 (a,c). Graphs (b,d) show the sample scores from Factor 1 vs time. For total concentrations, Factor 1 describes 86%, and for LMM concentrations, Factor 1 describes 66% of the observations.

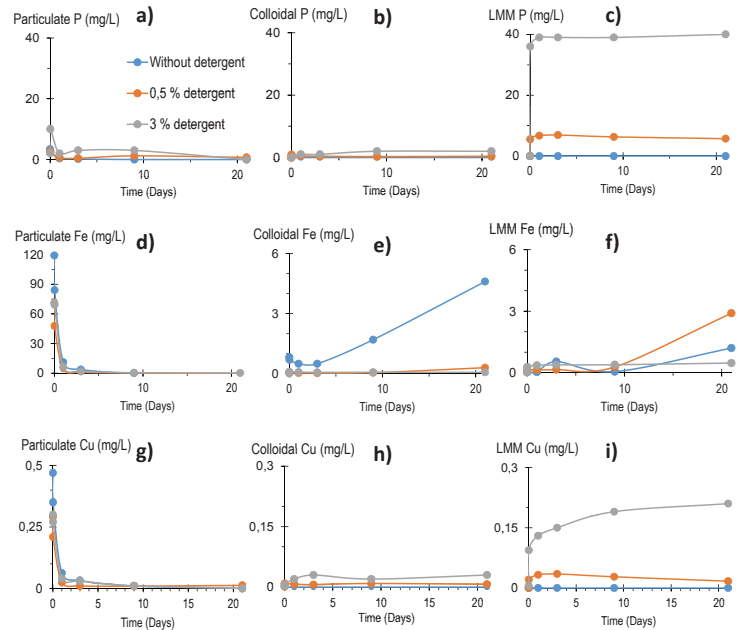


Figure 2a-i: Size fractionated concentrations of phosphorus, iron and copper vs time. Fractions: particulate (>0.45 µm), colloidal (0.45 µm - 10 kDa) and low molecular mass fractions (< 10 kDa).

The total concentrations of most of the elements analyzed were strongly reduced during the sedimentation process (Fig. 1a-b), indicating strong element association to particles. Compared to the initial concentrations in the tunnel wash water, the addition of detergents had a very small effect on this trend. After about 9 days most particles have settled from the water (e.g. particulate Fe and Cu; Fig. 2d and 2g). Exception to this trend occurs; the detergent is a source of effluent elements such as P (Fig. 2a-c).

The concentrations of elements in the LMM fraction decreased over time in tunnel wash water without the detergent (Fig. 1c-d). In contrast, most LMM elements in wash water with detergent increased in concentrations over time, indicating a mobilization from particles to LMM species. This increase mostly occurred quickly after the addition of the detergent. The addition of 3 (v/v)% detergent increased the concentration of Cu in the LMM fraction to around 200 µg/L after 21 days, compared to <0.93 µg/L without the detergent. A few elements (Fig. 1c) had an exception to this trend.

Concentrations in the colloidal fraction were shown to be insignificantly low for most of the elements. However, there were a few special cases. Without detergent the concentration of colloidal Fe increased, while this effect was inhibited by the addition of detergent (Fig. 2e). This shows how the detergent has a strong effect on the speciation of elements and the redox state of the water.

Conclusion

- The sedimentation process strongly decreased the concentration of the metal contaminants.
- The addition of detergent remobilized LMM species of several environmentally important metals, such as copper.
- The addition of detergent decrease the mobility of some metals, such as iron.
- The detergent is a source of mobile elements such as phosphorus.
- The high concentrations of several elements in the LMM fraction are of concern as they are considered highly mobile and bioavailable.

References

- [1] Meland, S. (2010) Ecotoxicological Effects of Highway and Tunnel Wash Water Runoff. 2010:25. PhD Thesis 2010:25, Norwegian University of Life Sciences, Norway, pp. 86.