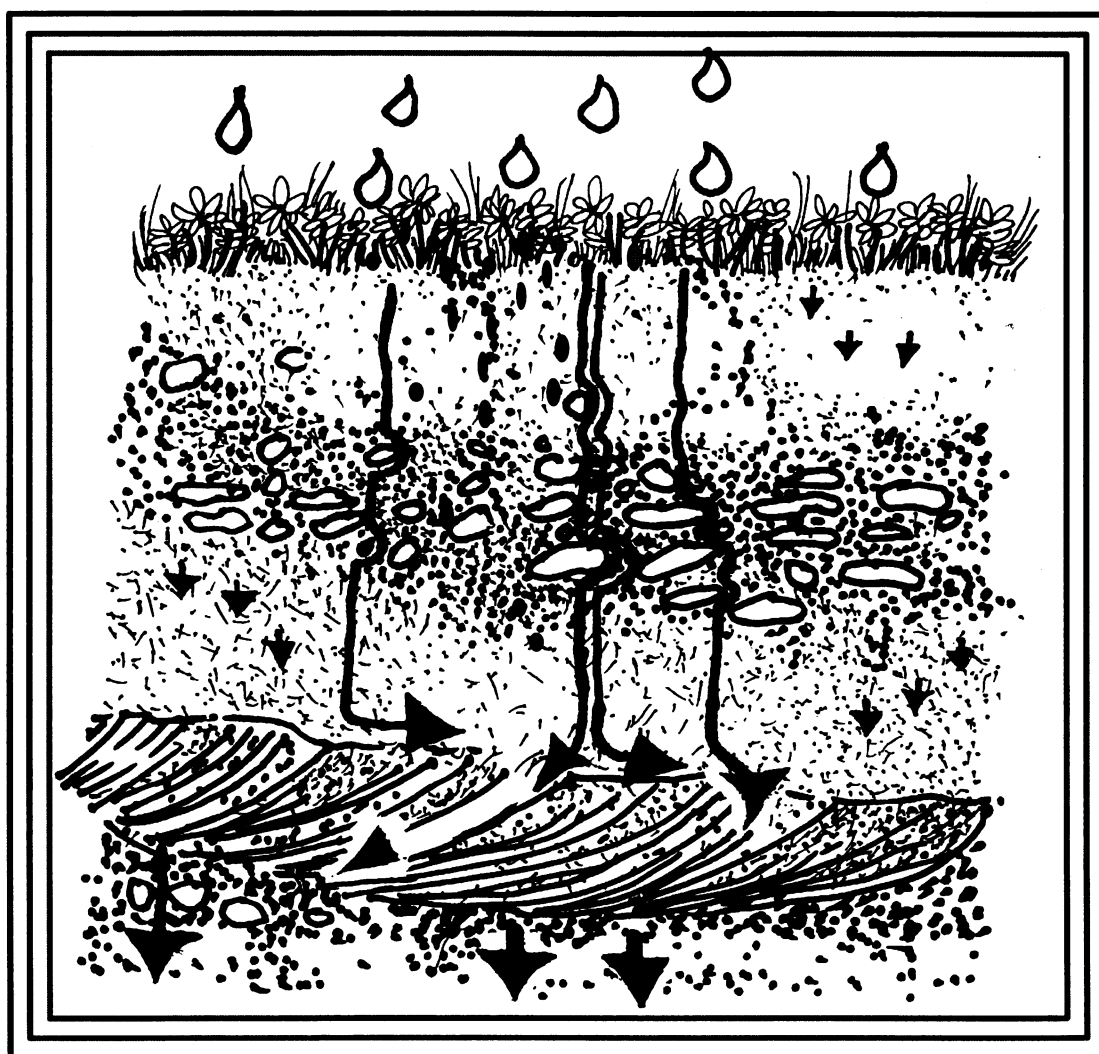


Oslo Hovedflyplass Gardermoen

Rensekapasitet i jord


Fagrapport: Avisningskjemikalier;
Transport og nedbrytning i jord



DOKUMENT TITTEL :

RENSEKAPASITET I JORD

FAGRAPPORT: Avisningskemikalier;
Transport og nedbrytning i jord

			LEVERANDØR			OSLO HOVEDFLYPLASS AS				
B01	30.09.94	Til OHAS for kommentar	<i>H.K.F.</i>	<i>J.O.E.</i>	<i>GA.</i>					
REV	DATO	TEKST	LAGET	SJEKKET	GODKJ	LAGET	SJEKKET	AKSEPT	STATUS	
			OMRÅDE			SYSTEM				
			UTGIVER	FAG	DOK.TYPE	LØPENR.	REV.			
			2064	V	RA	0002	B01			

Rensekapasitet i jord.

Fagrapport:

Avisingskjemikalier ; Transport og nedbryting i jord.

av:

Helen K. French*, Roger Roseth, Jens-Olaf Englund*,
Knut-Fredrik Meyer*, Berit Swensen*, og Dag Hongve*****

*** Institutt for jord og vannfag, NLH**

**** Senter for jordfaglig miljøforskning, JORDFORSK**

***** Statens institutt for Folkehelse, SIFF**

Sammendrag

Renseevnen til jord gjennom den umettede sone på Gardermoen er undersøkt ved både felt og laboratorieforsøk med avisningskjemikalier (Clearway 1, Kilfrost, samt ren kaliumacetat og propylenglykol). Feltforsøkene har foregått i lysimetergropa i Moreppen forsøksfeltet til Faneprojekt Gardermoen, og laboratorieforsøkene er utført på jordprøver fra Moreppen. Laboratorieforsøkene besto både av batch- og respirometerforsøk.

Gjennomsnittlig konsentrasjon av kaliumacetat (KAc) i vinterhalvåret er beregnet av NIVA til 1,5 g/l. For propylenglykol (PG) er konsentrasjonen i den diffuse avrenningen beregnet til 0,2 g/l. For begge kjemikalier forventes et større variasjonsområde. Ved konsentrasjoner under 5 g/l (0,5%) kommer nedbrytningen raskt i gang for begge komponenter. Begrensningene ligger hovedsakelig i oksygentilgang og muligens næringssalter ved lengre tids bruk. Konsentrasjoner større enn 50 g KAc/l (5%) fra Clearway 1 og 50 g PG/l (5%) fra Kilfrost virker tydelig hemmende på nedbrytningen.

Statistisk behandling av hele forsøksmateriale fra respirometerforsøket viser at overflatejord gir en 2-3 ganger mer effektiv nedbrytning av avisningskjemikalier enn undergrunnsand. En tilførsel over lengre tid vil kunne virke gunstig på reduksjonen av acetat fordi bakteriene i jorda får lengre tilpasningstid, og at de maksimale konsentrasjonene blir lavere.

Rimelige belastningsgrenser for avisningskjemikalier, hvis man ser disse isolert, kan settes ved 160-400 mg propylenglykol/l og 800 mg acetat/l. Disse grensene er basert på et NIVA forsøk (Laake og Efraimsen, 1992) og lysimeterforsøket. Det er da forutsatt at det skjer en videre fortykning i jorda. Både feltforsøk og laboratorieforsøk viste at ved høye konsentrasjoner nedbrytes Kilfrost nesten dobbelt så raskt som Clearway 1. Forskjellen antas å skyldes at Clearway 1 forårsaker saltstress hos mikroorganismene.

Nedbrytningshastigheten av acetat og propylenglykol ved konsentrasjoner ≤ 100 g/l for både kaliumacetat og propylenglykol er funnet å variere mellom 50 - 180 mg/kg jord/døgn avhengig av jordtype og konsentrasjon. For propylenglykol gjelder intervallet 17 - 216 mg/kg jord/døgn. Hastigheten av kaliumadsorpsjon er estimert utifra batchforsøk og kationebyttekapasitets verdier og vil i grov sandjord kunne variere mellom 1-36g/kg jord/døgn, mens den er høyere i humuslaget.

Innhold

Sammendrag.....	2
Forord.....	4
1. Innledning.....	5
1.1 Formålet med undersøkelsen.....	5
1.2 Undersøkelser ved andre flyplasser.....	7
2. Lysimeter forsøk på Gardermoen.....	8
2.1. Forsøksbetingelser.....	8
2.2. Materiale og metode.....	14
2.3. Resultater og diskusjon.....	17
3. Nedbrytningsforsøk i respirometer.....	38
3.1 Materialer og metoder.....	38
3. 2 Resultater og diskusjon.....	42
4. Adsorbsjonsforsøk i steril jord.....	59
4.1. Materiale og metode.....	59
4.2. Resultater og diskusjon.....	60
5. Sammenfattende diskusjon.....	62
Ordliste.....	66
Litteratur.....	68

Forord

Dette arbeidet kom igang som en følge av at Oslo hovedflyplass A/S hadde behov for større kunnskap om avisingskemikaliers transport gjennom grunnen. Dette var nødvendig for at riktige forhåndsregler kan taes i planleggingen av Oslo hovedflyplass, Gardermoen. Formålet med arbeidet er å komme fram til hvilke konsentrasjoner av propylenglykol og kaliumacetat som vil kunne belastes den umettede sonen uten at grunnvannet forurenses.

Feltforsøk er utført i et lysimeteranlegg på Faneprojekt Gardermoen's forskningsstasjon Moreppen, Gardermoen. Laboratorieforsøk er utført på Institutt for jord- og vannfag og på JORDFORSK. Det er også referert til undersøkelser ved andre flyplasser.

Eventuelle effekter på grunnvann og jordøkologi av en overbelastning er ikke undersøkt i disse forsøkene. Effekter av langvarig belastning har heller ikke vært undersøkt. Fordi modellsimuleringer ikke har fått høyest prioritet i denne omgang har vi konsentrert oss om ferdigbehandling av de rene forsøksresultatene. Forsøksperioden har vært relativt kort og intens og det fulle potensiale av forsøksdataene har ikke kunnet utnyttes. Det ligger nå godt tilrette for at modellsimuleringen på SUTRA som er igang fullføres og at videre simuleringer av effekter av ulike lagdelinger, konsentrasjons- belastninger m.m utføres.

En stor takk til gjesteforskere i Faneprojektet; Dr. S.E.A.T.M. Sjoerd van der Zee og Dr. Anton Lijjnse for god veiledning og hjelp med utregninger og forberedelser til modellarbeid. Også en stor takk til avd. ingeniør Edgardo Araneda ved laboratoriet på JORDFORSK for praktisk hjelp til respirometerforsøket, samt til alle andre som har hjulpet til på laboratoriesiden.

1. Innledning.

1.1 Formålet med undersøkelsen

Forurensning som skyldes avisingskjemikalier fra flyplasser har vært et problem i lengre tid (Stene-Johansen et al., 1991). Luftfartsverket engasjerte seg i dette problemet og ga støtte til Faneprosjekt Gardermoen (Englund et. al., 1992) som hadde som formål å øke kompetansen innen hydrogeologi i Norge. Det ble bestemt at transport og nedbrytning av avisingskjemikalier var et av temaene for prosjektet (Breedveld et al, 1992).

Når det gjelder litteratur på området er denne begrenset. Mye av arbeidet som har vært gjort er utgitt i interne rapporter og er vanskelig tilgjengelig. Forsøkene i denne rapporten er hovedsakelig gjort med bakgrunn i resultater fra kolonneforsøk utført på NIVA i 1991 (Laake & Efraimsen, 1992).

Det er alltid problematisk å overføre resultater fra laboratorieforsøk til feltskala. I laboratoriet arbeider man med forstyrrede og ofte homogeniserte prøver. Variasjonen i slike forsøk øker nødvendigvis ikke lineært med økende skala. Heterogenitet i naturlige jordprofil vil kunne gi foretrukne strømningsveier, som er vanskelige å fange opp i kolonne- og batchforsøk. (Gottchalk, 1992; van der Zee, 1992). Fordi man i et feltskala lysimeterforsøk kun kan gjøre et begrenset antall forsøk med liten kontroll på naturgitte forhold er det nødvendig med forsøk i mindre skala for å få en bredere forståelse av de prosessene som foregår. Utifra den tilgjengelige litteraturen (Efraimsen og Laake, 1992; Kaplan et al., 1982; Sabe & Narasiah, 1992; Ruddick, 1972; Yu & Sawchuk, 1987, samt en del rapporter utgitt av Luftfartsverket) mangler man detaljert kunnskap om hva som skjer i ulike deler av et jordprofil og hvordan et heterogent naturlig system påvirker transporten av kjemikalier. Vi har derfor valgt å gjøre et feltskalaforsøk i en lysimetergrop på Gardermoen, nedbrytningsforsøk i respirometer, og batchforsøk for å undersøke adsorpsjonsegenskapene til propylenglykol og kaliumacetat.

Lysimeterforsøket er utført i perioden 11.april - 8.juni, 1994. Stoffene kaliumacetat og propylenglykol ble tilsatt over to ulike lysimetervegger med naturlig lagdeling, og markvannet ble prøvetatt i ulike dyp. Et faktorielt forsøksdesign ble benyttet i nedbrytningsforsøket, utført ved JORDFORSK. Forsøkene ble utført med stedegne jordtyper samt ulike konsentrasjoner av Clearway 1 og Kilfrost innenfor sansynlig variasjonsområde. Adsorpsjonsforsøkene i steril jord ble utført med stedegne jordtyper og ulike konsentrasjoner av kaliumacetat og propylenglykol.

AVISINGSKJEMIKALIER; TYPER OG EGENSKAPER

Kilfrost; Propylenglykol (1,2 propandiol), er viktigste bestanddel i avisingskjemikaliet Kilfrost som brukes for avisning av fly. Den høyeste konsentrasjonen som brukes på fly er en 50% løsning av Kilfrost som igjen inneholder 80% propylenglykol. På grunn av en lav n-oktanol/vann koeffisient, $\log K_{ow} = -1.41$ forventes propylenglykol (heretter omtalt som PG) å ha lav til ingen adsorpsjon, men vil kunne brytes ned (Kaplan et al., 1982). Fra andre undersøkelser er det kjent at avisingsvæsker kan gi forurensing av jord (Sabeh & Narasiah, 1992). Avgjørende for nedbrytningsprosessen er vannets oppholdstid, temperatur samt tilgang på oksygen, bakterier og næringsstoffer (McGahey & Bouwer, 1992). Batch-forsøk utført i Canada (Klecka, Carpenter et al. 1993) har vist en effektiv nedbrytning av propylenglykol i jord ved temperaturer på mellom 8 og 25°C. Noe overraskende ble det målt nedbrytningsaktivitet også ved -2°C. I batch-forsøk med nedbrytning av etylenglykol i jord (McGahey and Bouwer 1992) ble det funnet redusert omsetningsaktivitet ved konsentrasjoner i jord på 1000 ppm. Ved 10 000 ppm var det nesten ingen nedbrytningsaktivitet. Propylenglykol anses som relativt ufarlig i små konsentrasjoner (Ruddick, 1972; Yu & Sawchuk, 1987), men kan gi forurensningsproblemer ved høye konsentrasjoner og anaerob nedbrytning med dannelse av giftige merkaptaner.

Clearway 1; er en 50 vekt% løsning av kaliumacetat (KAc). Denne løsningen brukes direkte på rullebanene. Naturlige selvrensingsprosesser vil kunne bidra til å redusere forurensningsbelastningen til grunnvann og overflatevann. Søyleforsøk ved NIVA viste effektiv nedbrytning av både Clearway 1 og Kilfrost. Indikasjoner på at nedbrytning av Clearway 1 finner sted i de øverste 70cm av et sandjordsprofil ved Arlanda flyplass i Sverige vises av foreløpige resultater (P. Vikström pers. med.). Fordi kalium acetat dissosierer fulstendig i konsentrasjonsområdet som er aktuelt her, vil kalium (K^+) og acetat (Ac^-) bli behandlet hver for seg. **Acetat** er en enkel karbonforbindelse som forventes å brytes ned lett, men fordi stoffet utgjør en del av et salt, vil høye konsentrasjoner virke forsinkende/inhiberende på nedbrytningsprosessen (R.A. Olsen pers.med).

Kalium vil ikke brytes ned, men kan adsorberes på ionebyttere (Bolt & Bruggenwert, 1978). Vannets oppholdstid er avgjørende også for denne prosessen.

Avisningsvæskenes teoretiske oksygenforbruk er gitt under:

Avisningsvæske	Konsentrasjon	Aktivt stoff	KOF aktivt stoff	KOF avisningsvæske
Clearway	50%	CH ₃ COOH	1,60 mg KOF/mgTS	800 g KOF/l
Kilfrost	80%	CH ₃ CHOHCH ₂ OH	1,77 mg KOF/mgTS	1416 g KOF/l

Nærmere spesifisering på bruken av begge avisingskjemikalier kan finnes i Stene-Johansen, 1991.

1.2 Undersøkelser ved andre flyplasser.

Undersøkelser ved andre flyplasser har i hovedsak konsentrert seg om avisningsvæskene propylenglykol (Kilfrost) og etylenglykol som brukes både på flykropper og rullebaner. Med unntak av enkle feltforsøk utført på Arlanda og nedbrytningsforsøk i jordsøyler utført av NIVA, er det lite dokumentasjon om transport og nedbrytning av kaliumacetat (Clearway 1).

I Canada og nordlige strøk av USA (bl.a. Montreal's Airports) er det gjort flere undersøkelser av transport og nedbrytning av ulike glykolbaserte avisningsvæsker. Undersøkelsene dokumenterer at avisningsvæskene brytes raskt ned i jord med mindre konsentrasjonene er så høye at mikrobiell aktivitet hemmes. Ved 8°C ble nedbrytningshastigheten beregnet til mellom 20 og 27 mg glykol /kg jord /døgn. Konsentrasjonene av avisningsvæsker i overvann fra rullebanene viste stor variasjon avhengig av fortykning (Klecka & Carpenter, 1993).

Heathrow og Calgary Airport samler opp overvann forurenset med avisningsvæsker og behandler dette i luftede biodammer med eller uten tilsetning av næringsstoffer. Renseevnen tilfredsstiller nasjonale krav med hensyn til utslipp av organisk stoff og glykol.

Ved flyplassen i München ble et jordbasert renseanlegg testet ut. På to infiltrasjonsflater med ulik oppbygging ble det tilført 250 g glykol/m². I fire observasjonsbrønner for grunnvann, 10 og 50 m fra feltene, ble det ikke observert endringer i innhold av oksygen eller organiske karbonforbindelser (Anon., 1987).

NIVA har gjort resipientvurderinger og kartlagt forurensning ved lufthavnene i Norge. Ved Gardermoen har avisingen av fly foregått på selvdrenerende plattformer. Konsentrasjoner av propylenglykol <50 g PG/l (5%) har vært tillatt drenert ut i en av ravinene langs vestsiden av Gardermoen. Utslipet har medført anaerobe forhold i ravinebekken, med dannelse av illeluktende merkaptan. Andre problemer som er observert er jern og manganutfelling, samt bakterie og soppvekst. De største problemene har oppstått ved lave vannføringer og høy vanntemperatur (Holtan og Stene-Johansen, 1991).

Et lysimeterforsøk på Arlanda ble utført ved lignende grunnforhold som på Gardermoen. På en avgrenset flate ble en 50% løsning av kaliumacetat (konsentrert Clearway 1) tilsatt 1 gang pr. uke fra november til april. Markvann ble prøvetatt på 3 ulike dyp fra 20-70cm. Resultatene er fortsatt under bearbeiding (Peter Vickström, pers. med.).

2. Lysimeter forsøk på Gardermoen

Formålet med lysimeterforsøket var å se på den faktiske feltskala transporten av propylenglykol og kalium acetat. Lysimetergropa er konstruert slik at man skal kunne følge horisontal og vertikal transport fra en stripekilde på overflaten.

2.1. Forsøksbetingelser

2.1.1. Lysimetergropa

Lysimetergropa, hvor feltskalaforsøkene er utført, er en del av forskningsstasjonen Moreppen, tilhørende Faneprosjek Gardermoen. Denne ligger ca. 1 km nord for eksisterende rullebane (Fig.2.1.1). Foruten lysimetergropa er det på forskningsstasjonen installert 22 rør for nøytrontermålinger (vanninnhold), 4 stk. BAT-sonder (punktuttak av markvann) og 11 grunnvannsbrønner. I tillegg registreres klimadata om nedbør, vindhastighet, lufttemperatur, luftfuktighet og global innstråling på en datalogger sammen med registreringer av grunnvannsnivået.

Lysimetergropa er 7,5 m lang, 3,0 m bred og 2,5 m dyp. Filterspisser i Teflon/kvarts (PRENART Super Quartz) er installert horisontalt i gropas vegger slik at jordvann fra uforstyrret profil kan suges ut gjennom disse. Filterene er plassert som vist i Fig.2.1.2 med 30 stk i sørveggen og 40 stk i nordveggen. Avstanden inn fra veggen øker med økende dybde for at hvert filter skal ha uforstyrret jordprofil over seg. Vifteformen gjør det mulig å følge både horisontal og vertikal transport fra en stripekilde på overflaten. Oppsettet skulle passe svært godt til å undersøke transporten av forurenset vann som renner av fra en rullebane langs en smal stripe. Sørveggen er brukt til forsøk med propylenglykol (Kilfrost) og nordveggen til kaliumacetat (Clearway 1). (For en mer gjennomgående beskrivelse av lysimetergropa, se French et al. 1994).

2.1.2. Jordas fysiske og kjemiske egenskaper

Undersøkelser på Nordmoen (Jørgensen et.al, 1991) viste følgende mineralogiske sammensetning; i vekt% (); kvarts(50), K-feltspat (18), muskovitt (13), plagioklas (8), kloritt (7), biotitt (2), amfibolitt (2). Nordmoen består av vindavsetninger, mens Moreppen er bygd opp som en breelvavsetning. Det er forventet at mineralogien er i nogenlunde overensstemmelse. Moreppen og Gardermoen har samme avsetningstype, det skulle derfor være mulig å benytte resultater fra Moreppen på Gardermoen. Mineralogiske undersøkelser bør foretaes både på Moreppen og på Gardermoen for å bekrefte sikkerheten av denne overførbarheten.

Temperaturmålinger i jord i lysimetergropa kom først igang etter den rapporterte forsøksperioden. Jordtemperaturmålinger er foretatt gjennom flere år på Norsk institutt for skogforsknings feltstasjon på Nordmoen på Romerike (Bjør og Huse, 1987). Den årlige temperaturvariasjonen i dyp på 0,25m er -1 til + 15°C, og i dyp på 2,5m er variasjonen på 2,5 til 7,5°C basert på gjennomsnittverdier fra 1965-67. Tidspunktet for det årlige temperaturmaksimum og -minimum forsinkes ned gjennom profilet, slik at minimum på 6 m inntreffer midt på sommeren og maksimum midt på vinteren. Fra ca.10 m dyp er det en tilnærmet konstant temperatur på 5°C. Temperaturvariasjoner over døgnet kan i mosedekket variere fra frost om natten til over 50°C om dagen. Allerede i dyp på 0,5 m er døgnvariasjonen så godt som utvisket. Gjennomsnittlige verdier for temperaturforholdene i jorda under forsøksperioden til Bjør og Huse, 1987, er vist i Fig.2.1.3. Tele har omtrent ikke vært registrert i disse undersøkelsene, det skyldes at det stort sett har vært snødekke. I områder uten snø, vil tele kunne opptre. Det forventes at forholdene er sammenliknbare med forholdene på Moreppen i samme tidsrom i 1994.

Under utgravingen av lysimetergropa ble lagdelingen av sedimentene registrert. Fra fotografier og beskrivelser ble det laget en tegning som viser heterogeniteten i avsetningen (Fig.2.1.4). Resultat av kornfordelingsanalyser fra de ulike lagene ble brukt for beregning av mettet hydraulisk ledningsevne. Beregninger ble gjort med både Hazen's og Gustafson's metode (Balk, 1994). Det grove laget på ca. 1 m dyp var vanskelig å prøveta og kornfordelinganalyse ble derfor ikke utført her. Verdiene beregnet med Gustafson's metode er vist i Tab.2.1.1. Tallene er gjennomsnitt av fem målinger. Standardavvikene antyder den variasjonen som finnes innen lagene.

Tab.2.1.1 : Hydraulisk ledningsevne (K) beregnet med Gustafsons metode (Balk, 1993).

Dyp, cm	K, m/h (Gustafson)	Std.avvik
-50	2.75	1.07
-60	2.49	1.73
-150	3.01	1.53
-200	3.06	1.12
-240	2.69	1.55

Fra et profil nær lysimetergropa ble det tatt ut prøver for bestemmelse av kationbyttekapasiteten (CEC). Disse verdiene er vist i Tab.2.1.2. Som forventet i en sandavsetning med lite leire og organisk materiale er kationbyttekapasiteten lav.

Tab.2.1.2: Kationbyttekapasitet (meq/100 g) i jord fra et profil nær lysimetergropa.

Dyp, cm	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Tot.CEC
Humuslag	34.3	0.185	<0.033	0.334	1.046	35.56
0-2	12.3	0.128	<0.033	0.246	0.887	13.56
2-36	4.5	0.068	<0.033	0.016	0.058	4.64
36-61	3.03	<0.064	<0.033	<0.006	0.040	3.07
61-73	2.63	<0.064	<0.033	<0.006	0.058	2.69
73-96	3.35	0.099	<0.033	0.015	0.067	3.53
96-126	2.45	<0.064	<0.033	<0.006	0.113	2.56

2.1.3. Klimatiske forhold og jordfuktighet under forsøket

Snøsmeltingsperioden kom i april og var kort og intens (ca. 3 uker). Denne perioden ble etterfulgt av en tørr periode. Det var kun 0,9 mm nedbør i mai. Ved forsøkets start (11/4) lå det snø tilsvarende 220 l vann pr. m² over nordveggen og 270 l vann pr. m² over sørveggen. Vanninnholdet i jorda måles regelmessig med nøytronmeter (UiO v/ Langsholt). Under snøsmeltingsperioden (7/4 - 28/4) ble målinger gjort i tre rør nær gropa to ganger pr. uke. Dette ga en indikasjon av fuktighetsforholdene i jorda under infiltrasjonen. I den samme perioden ble det også samlet opp smeltevann fra et kjent areal og gjort snøtakseringer ved siden av gropa. Det er gjort forsøk på å beregne daglig infiltrasjonshastighet ut i fra disse målingene. Tallene må sees på som gjennomsnittsverdier for området og er presentert i Tab.2.1.3. På den 14-dagersperioden det er beregnet fra, skulle 250 liter vann pr. m² forsvinne. Siden en viss fordampning forekommer, ser infiltrasjonsmengden ut til å gi et riktig estimat.

Tab. 2.1.3 : Beregnet daglig infiltrasjonshastighet.

Del av smelteperiode	Innfiltrasjon i mm / døgn	Liter vann/m ² *døgn, smeltevann /snøtaksering
Start	5	5 (6 døgn)
Midt	15	15 (6 døgn)
Slutt	30	30 (4 døgn)
Totalt		240 l/m ²

Jordas vanninnhold ved forsøkets start (Langsholt, UiO) viser at noe infiltrasjon allerede har begynt før forsøkets start (fig.2.1.5). Fordi det ikke har vært tele i jorda vil temperaturen under snølaget ha vært ca. 0°C og gitt en begynnende avsmelting før forsøket tok til.

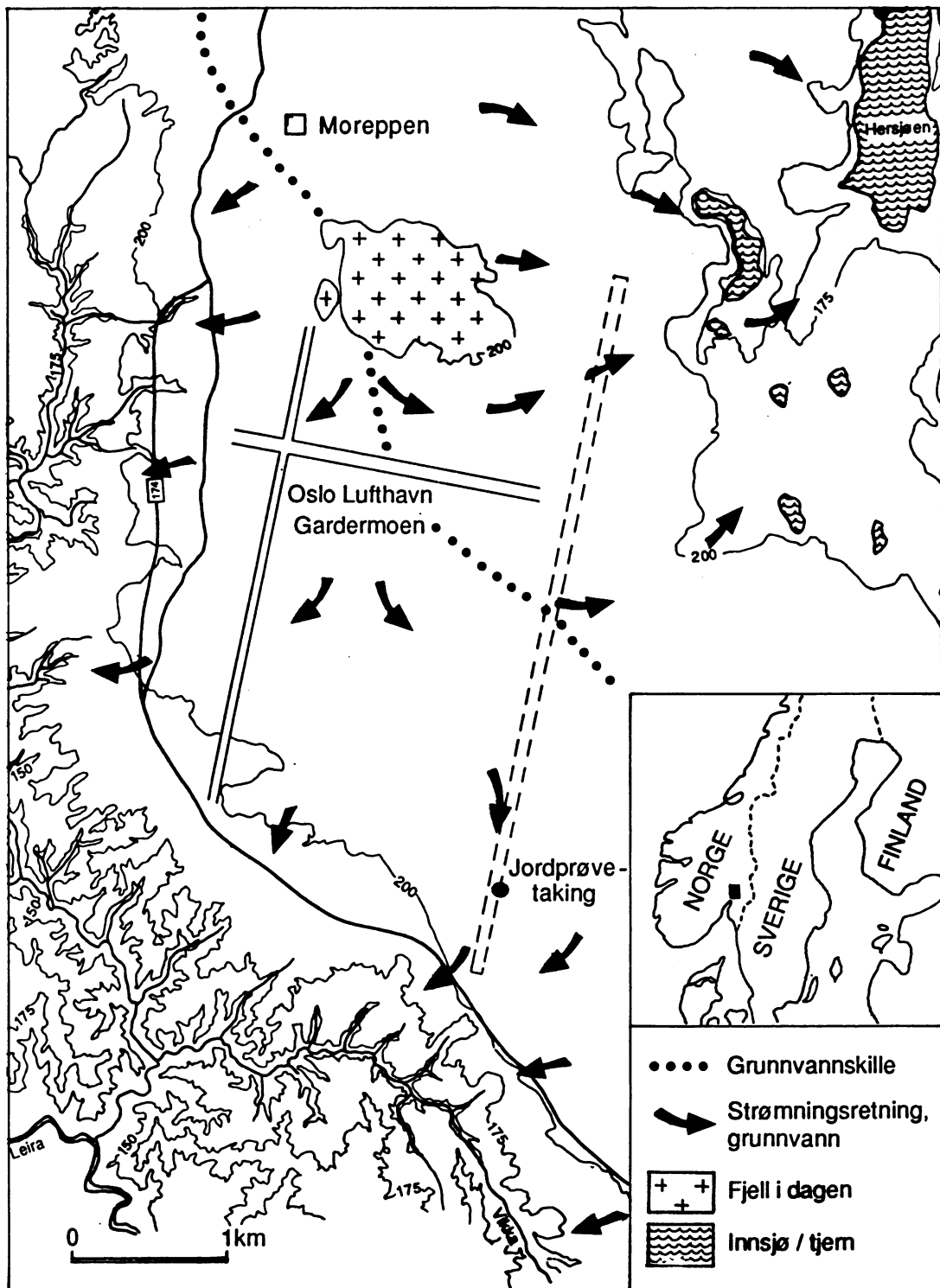
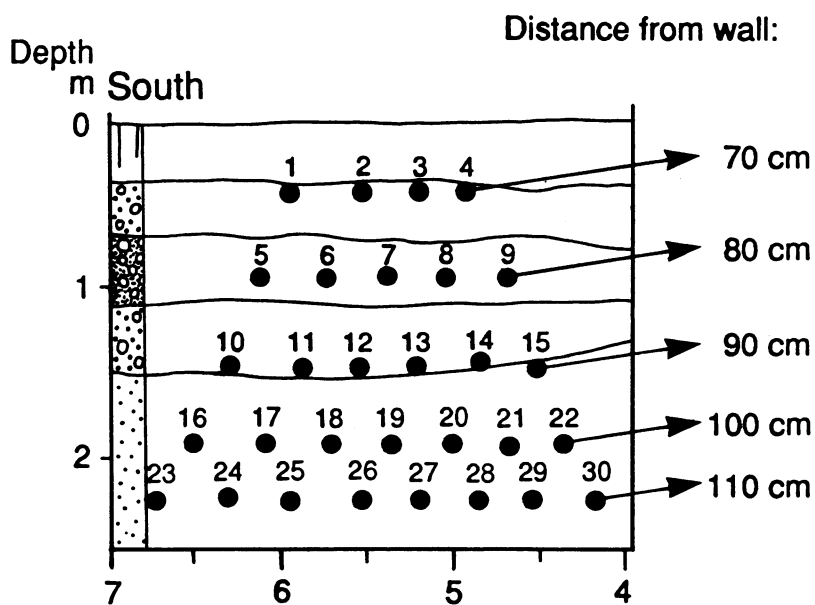


Fig. 2.1.1. Kart over Hauer seter deltaet. Eksisterende og planlagte rullebaner er indikert. Forskningsstasjonen "Moreppen" er plassert like nord for den eksisterende rullebanen. Grunnvannsskillet vises med den prikkete linjen.

a



b

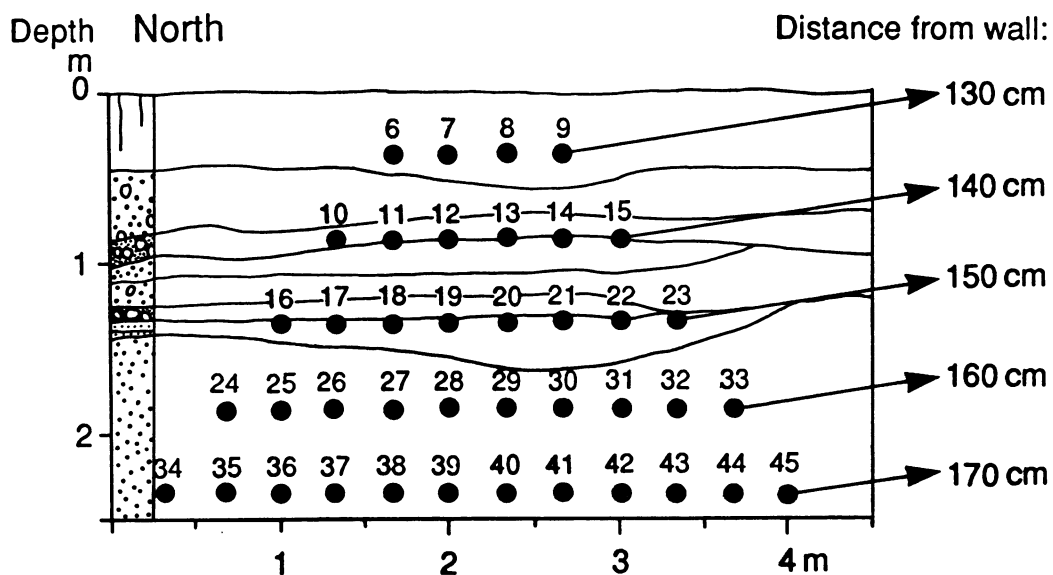


Fig. 2.1.2. PRENART-filterenes plassering i sør-(a) og nordveggen (b). Avstand fra veggen vises med piler. Lagdelingen er også indikert.

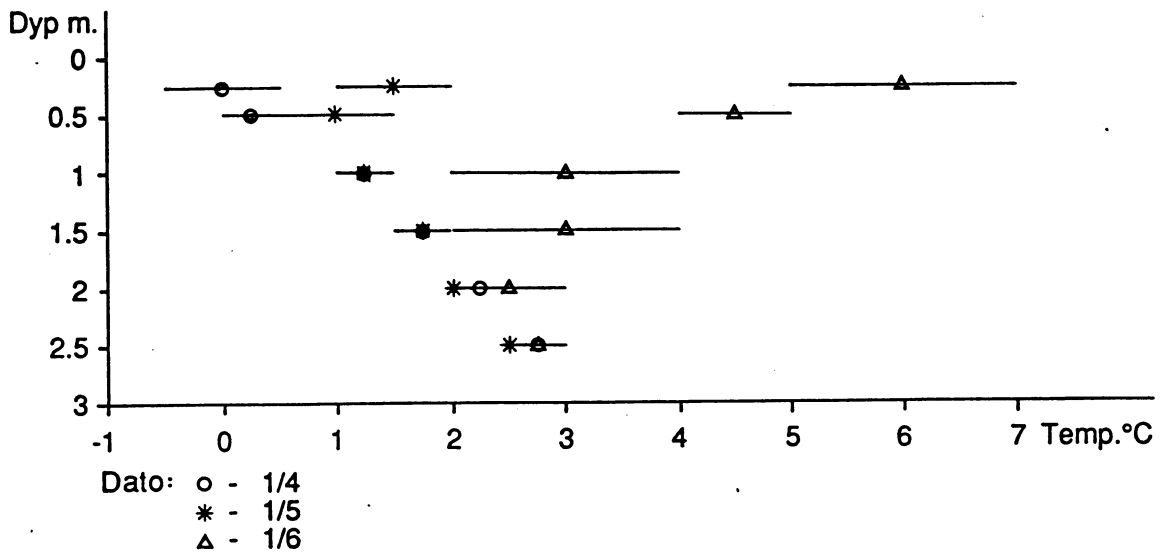


Fig.2.1.3. Temperaturvariasjon i ulike jorddyb, målt ved tre ulike datoer. Høyeste og laveste temperatur målt iløpet av årene 65, 67 og 68, er indikert med en linje utenfor gjennomsnittsverdien (basert på Bjor og Huse, 1987).

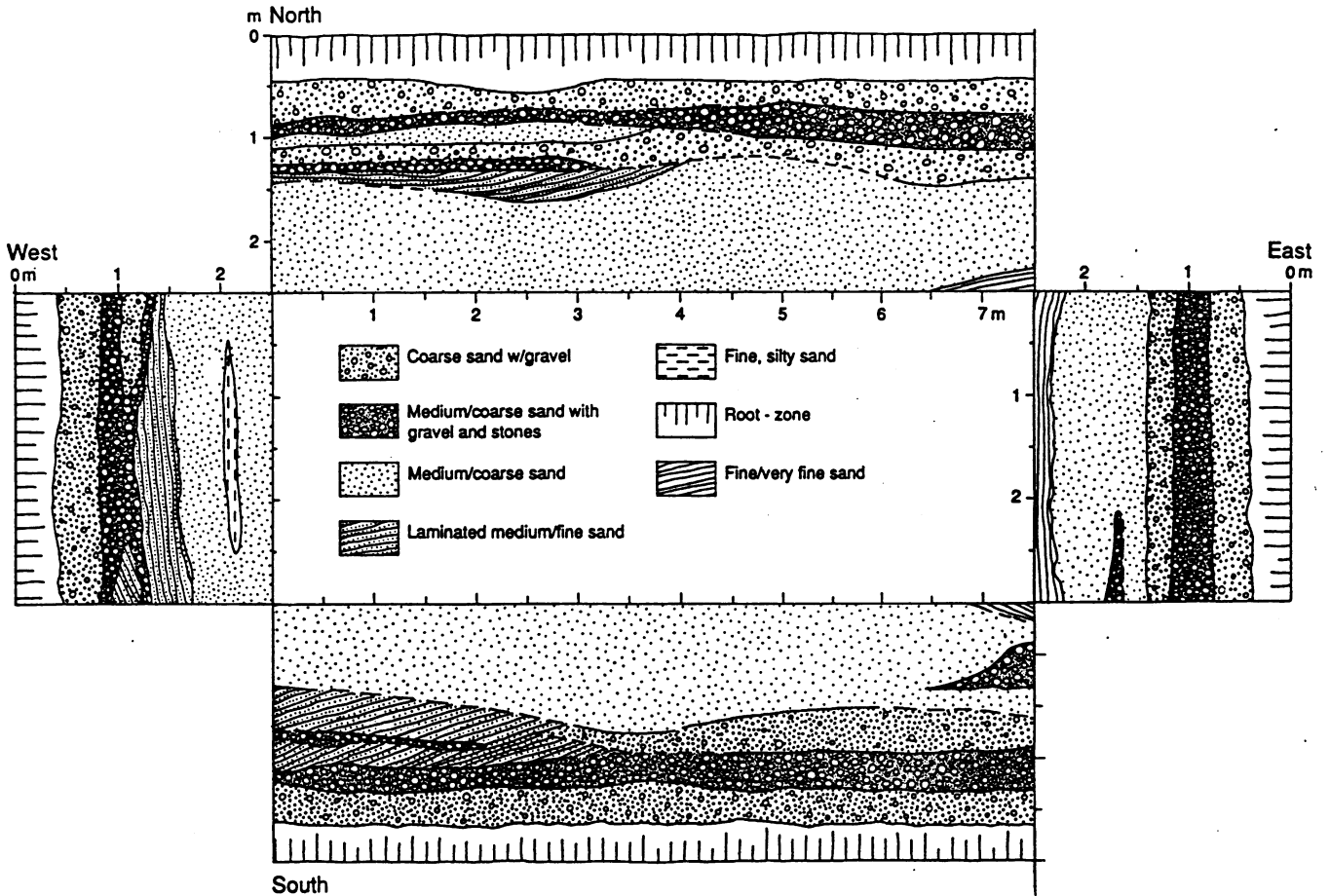


Fig. 2.1.4. Den naturlige lagdelingen i lysimetergropa vist for alle veggene utbrettet.

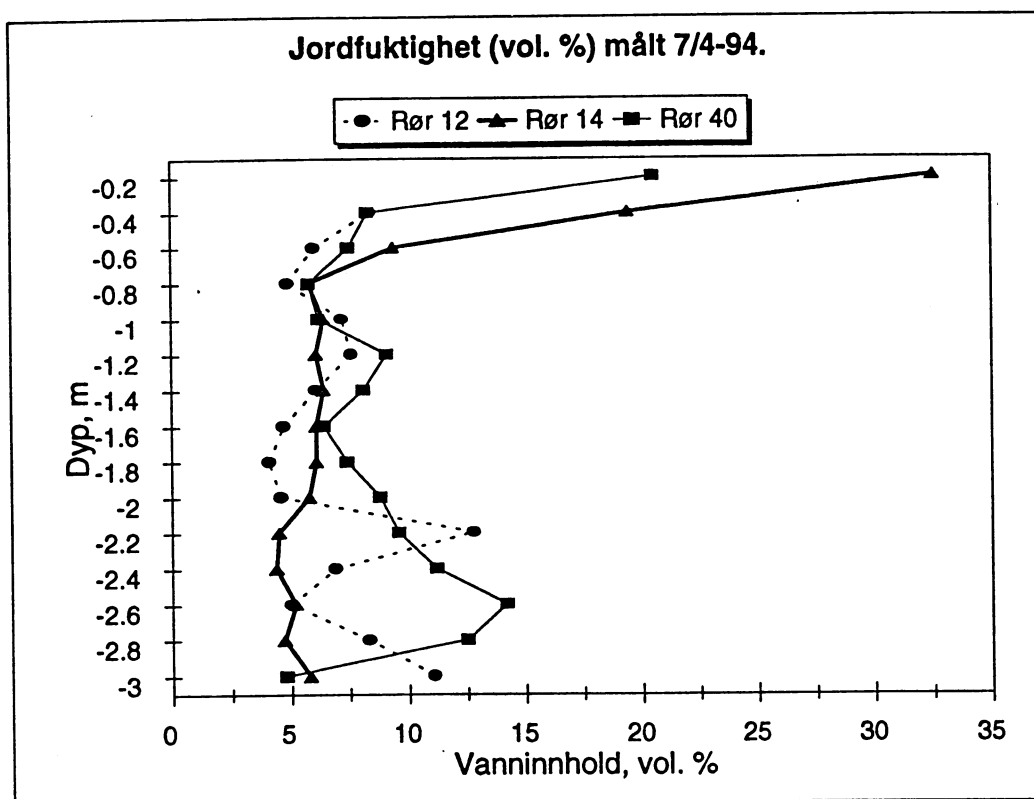


Fig.2.1.5. Jordas vol-% vanninnhold 7/4-94 i ulike dyp i nærheten av lysimetergropa, målt med nøytrontermålinger i tre rør (Langsholt, UiO)

2.2. Materiale og metode

2.2.1. Tilsetning av kjemikalier

Lysimetergropas sørside ble tilsatt propylenglykol, mens kaliumacetat ble tilsatt på nordsiden. Konsentrasjon og mengde av tilsatt stoff er vist i tabell 2.2.1. Konsentrasjonen av bestanddelene i løsningene Clearway 1 og Kilfrost slik de brukes direkte på rullebaner og på fly er også oppgitt (Stene-Johansen, 1991).

Tabell 2.2.1. Konsentrasjoner og mengder tilsatt kalium, acetat og propylenglykol samt innholdet av disse bestanddelene i løsninger som brukes direkte på rullebaner og fly.

	Nordvegg	Clearway 1	Sørvegg	Kilfrost
Volum av tilsatt væske	24 liter		30 liter	
Kons. propylenglykol g/l	0	0	100	400
Kons. kalium g/l	42	199	0	0
Kons. acetat g/l	63	301	0	0
Kons. Cl ⁻ g/l	4	0	3.5	0

Anvendte konsentrasjoner av avisningsvæsker i lysimeter- og respirometerforsøk ble valgt på bakgrunn av opplysninger om forbruk av avisningsvæsker og aktuell fortynning i ulike situasjoner. Valgte verdier skulle dekke spekteret av sannsynlige konsentrasjoner. På bakgrunn av NIVA's beregninger av forbruk av avisningskjemikalier i år 2010 vil gjennomsnittlig konsentrasjon (120 vinterdøgn) bli 0,2 g propylenglykol og 1,2-2 g kaliumacetat pr. liter. Ved infiltrasjon av alt overvannet i et 0,5 m bredt belte langs rullebanen, vil dette gi en årlig belastning på 30 kg kaliumacetat /m² og 4 kg propylenglykol /m². I lysimeterforsøket var den totale belastningen på 4 kg kaliumacetat/m² og 4 kg propylenglykol /m². Praktiske årsaker gjorde at en høyere totalbelastning av kaliumacetat ikke kunne brukes i lysimeterforsøket. Rene løsninger av kaliumacetat og propylenglykol ble benyttet for å ha størst mulig kontroll over forsøksbetingelsene. I de kommersielle produktene Kilfrost og Clearway 1 er innholdet av tilsetningsstoffer ikke definert fra produsent. I tillegg vil en forvente at det totale innholdet av acetat/propylenglykol kan variere noe.

Løsningene ble frosset ned i PVC rør ved -18°C. På nordveggen ble det brukt 4 rør (1,4m lange og 7,5 cm i indre diameter). På sørveggen ble det benyttet 3 rør (1,4m lange og 11cm i.d.). Issøylene ble plassert under snøen den 11. april 1994, på denne tiden hadde snøen begynt å synke sammen og endre struktur. Noe infiltrasjon var allerede igang. Det tilsatte arealet var plassert direkte over filterene loddrett på lysimeterveggen og var på 1,4 m * 0,45 m (0,63m²) på begge vegger (fig. 2.2.1.)

Pumpa som suger ut jordvannsprøver fra Prenart-filtre ble satt igang samme dag som tilsetting av kjemikaliene. På sørveggen ble benyttet et sug på -0.15 bar, mens det på nordveggen var et sug på -0.17 bar. Årsaken til at vi måtte benytte et større sug på nordveggen var at disse filterene nylig var installert og fungerte noe dårligere enn filterene som var installert året før. Under snøsmeltingen (frem til 28.april) og to uker senere ble det prøvetatt 2 -3 ganger pr uke. Senere ble det prøvetatt med 1 -2 ukers mellomrom. Ved hver prøvetaking ble det samlet inn "samleprøver" som var samlet kontinuerlig i dagene mellom prøvetaking. Det ble også tatt "dagprøver", der mindre volum (0-10ml) ble samlet i løpet av 3 -4 timer. I sørveggen ble samme sug benyttet hele tiden, mens det i nordveggen ble økt til -0.3 bar under "dagprøve"-innsamlingen p.g.a. ovennevnte årsak.

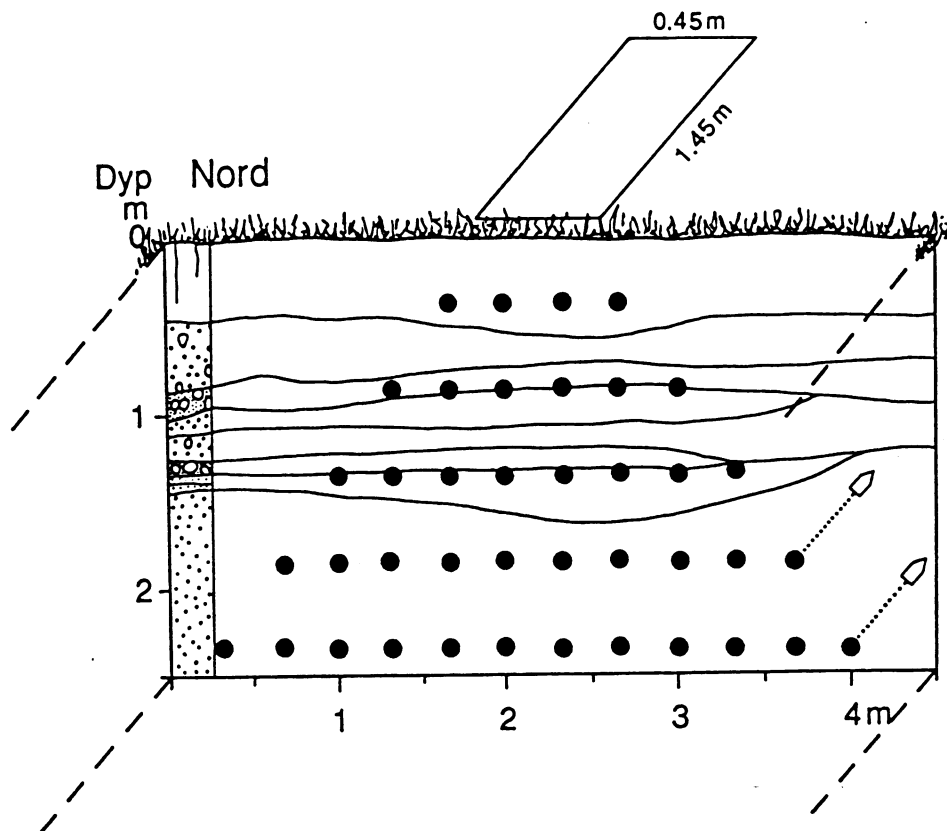


Fig. 2.2.1. Skjematisk fremstilling av tilsetningsareal for avisingkjemikalie og klorid over lysimeterveggen.

2.2.2. Kjemiske analyser

I nordveggen ble "dagprøvene" kun benyttet til acetatanalyser, fordi volumet ikke tillot flere analyser. Klorid- og kaliumkonentrasjoner ble målt i "samleprøvene". På grunn av kapasitetsproblemer ved Statens institutt for Folkehelse (SIF) ble innholdet av DOC, Fe, Mn, pH tot-N og tot-P i samleprøvene kun målt ved forsøkets slutt (8 juni). Ledningsevnen ble også målt i "samleprøvene" og ble utført i felt. I sørveggen ble dagprøver benyttet til analyser av propylenglykol og klor. Ledningsevnen ble også her målt i felt. DOC, Fe, Mn, pH tot-N og tot-P ble målt i samleprøver fra de første 5 ukene (1 sett med prøver pr. uke).

Bakgrunnsverdier av disse parameterene samt viktigste kationer og anioner finnes også fra tidligere prøvetaking.

Acetat analysene ble utført på ionekromatograf (Dionex m. selvregulerende supressor) ved Norsk institutt for luftforskning (NILU). Propylenglykol ble analysert på gasskromatograf, (HP-5890 serie-2 med Fid, DB-5 kolonne 30m lang og 0.32 i i.d. 17m stasjonær fase) ved JORDFORSK. 1,3 butandiol ble brukt som internstandard. Kaliumkonentrasjoner er bestemt på en 405 flammefotometer (Corning medical instruments), og kloridkonentrasjoner ved hjelp av FIA (flow injection analyser, Star 5010 analyser), begge analysene er utført ved Institutt for jord- og vannfag.

2.3. Resultater og diskusjon

Programpakker benyttet for å presentere og behandle resultatene statistisk er Quatro.pro, Excel og SYSTAT.5.2

2.3.1. Vannets oppholdstid

Vanntransport i umettet sone er et trefaset system, der både vann og luft transporteres samtidig. Vannets spesifikke gjennomstrømnings mengde (q) er avhengig av jordas ledningsevne (k) og den hydraulisk gradienten ($\partial h/\partial x$). Den generelle likningen for strømning i jord er uttrykt i Darcy's lov:

$$q = -k * \frac{\partial h}{\partial x}$$

Jordas ledningsevne er avhengig av tetthet av væsken, vanninnholdet i jorda, porestørrelser og fordelingen av disse samt jordpartiklenes spesifikke overflate.

For å følge den rene vanntransporten er Cl^- fra NaCl benyttet som tracer. I hvert lag er oppholdstiden beregnet utifra den tiden klor når sin høyeste konsentrasjon i det enkelte laget. Konsentrasjonskurver for klor fra 40cm dyp i sørveggen målt i 4 prøvepunkter er vist som illustrasjon i figur 2.3.1. På grunn av større lagret snømengde over sørveggen, samt et noe ulikt smelteforløp, har de øverste lagene i sørveggen noe lengre oppholdstider enn i nordveggen. Ved større dyp har nordveggen den lengste oppholdstiden. Hvordan oppholdstiden varierer med dyp i de to veggene er vist i figur 2.3.2. Oppholdstiden til vannet i de dypeste lagene er lengre enn forsøksperioden og må derfor sees på som et mulig alternativ.

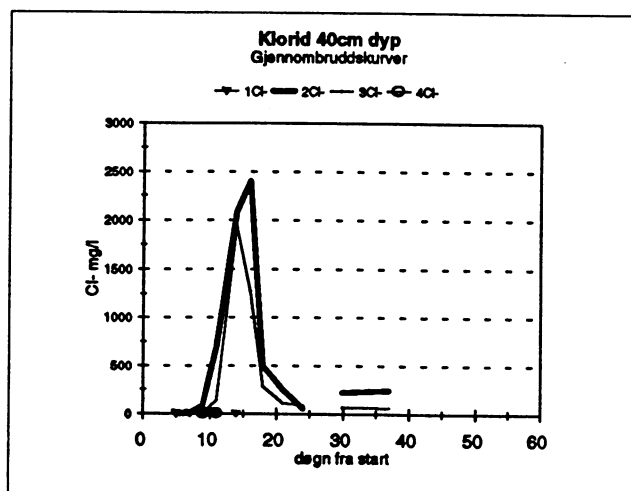


Fig. 2.3.1. Gjennombruddskurver (breakthrough curves), for klorid målt i fire punkter ved 40cm dyp i sørveggen.

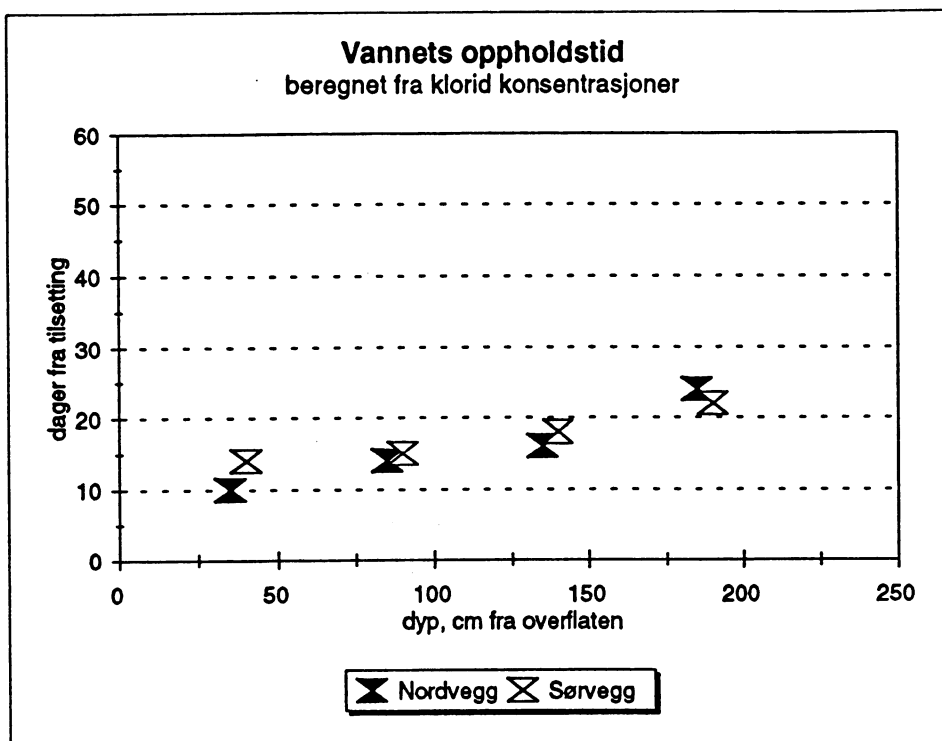


Fig.2.3.2. Vannets oppholdstid, ved ulike dyp i nord og sørveggen.

2.3.2. Transport av avisingskjemikalier

Der forurensningen løses i vannfasen vil forurensningen spres som en følge av vannets bevegelse, dette kalls konvektiv transport og uttrykkes:

$$j_{conv} = q\theta c$$

der θ = vanninnhold og c = konsentrasjon. Diffusjon- (eller dispersjons-) koeffisienten er uttrykt ved

$$j_{dif} = -\theta D \frac{\partial c}{\partial z}$$

der D er sammensatt av molekylær og mekanisk diffusjon, $\partial c/\partial z$ er konsentrasjonsgradienten.

Bestemmende for transport av avisingskjemikaliene vil altså være:

- * vannets hastighet
- * stoffenes reaksjon med omgivelsene: adsorpsjon
nedbrytning

Forurensningen tilsatt på overflaten beveger seg noe uregelmessig nedover i profilet, men holder seg stort sett langs en vertikal linje under tilsetningsstripen. Konsentrasjonsområder for propylenglykol i sørveggen er vist etter 9, 16, 37 og 45 døgn fra tilsetting av kjemikalier,

tilsetningsområdet er indikert på overflaten (fig.2.3.3.). Med konsentrasjonsområder som vist med ulike skraveringer, var ingen forurensning synlig, dvs. > ca.5000 mg/l, etter 58 døgn. En betydelig nedbryning/fortynning ser dermed ut til å ha skjedd i løpet av de siste to ukene av forsøket. Konsentrasjonsområdene for kalium og acetat i nordveggen er vist etter 7, 18, 30 og 58 døgn (fig.2.3.4.). Generelt ser acetat ut til å brytes ned langsommere enn propylenglykol i og med at konsentrasjoner > ca.5.000mg/l fortsatt er synlige etter 58 døgn. Dette til tross for at acetat ble tilsatt i en lavere konsentrasjon enn propylenglykol. Kalium viser et noe liknende forløp som acetat (fig.2.3.5), men med en noe forsinket front. En større spredning i horisontal retning kan observeres i løpet av de to siste ukene. Dette skyldes at all infiltrasjon har stoppet opp. En stor del av vannet i profilet er etter 58 døgn bundet opp av kapillære krefter, og videre transport nedover hindres. Den kjemiske diffusjonsprosessen får dermed større betydning. Sammenliknes forløpet i de to veggene ser vi at forurensningen i nordveggen er plassert høyere opp i profilet enn i sørveggen. Dette kan både skyldes ulik infiltrasjonsmengde i de to veggene, samt at stoffene kan ha ulik retardasjon i forhold til den rene vanntransporten (klorid). Figurene omtalt i dette avsnittet er ment som en visualisering av det som skjer i profilet.

Propylenglykolkonsentrasjon mg/l

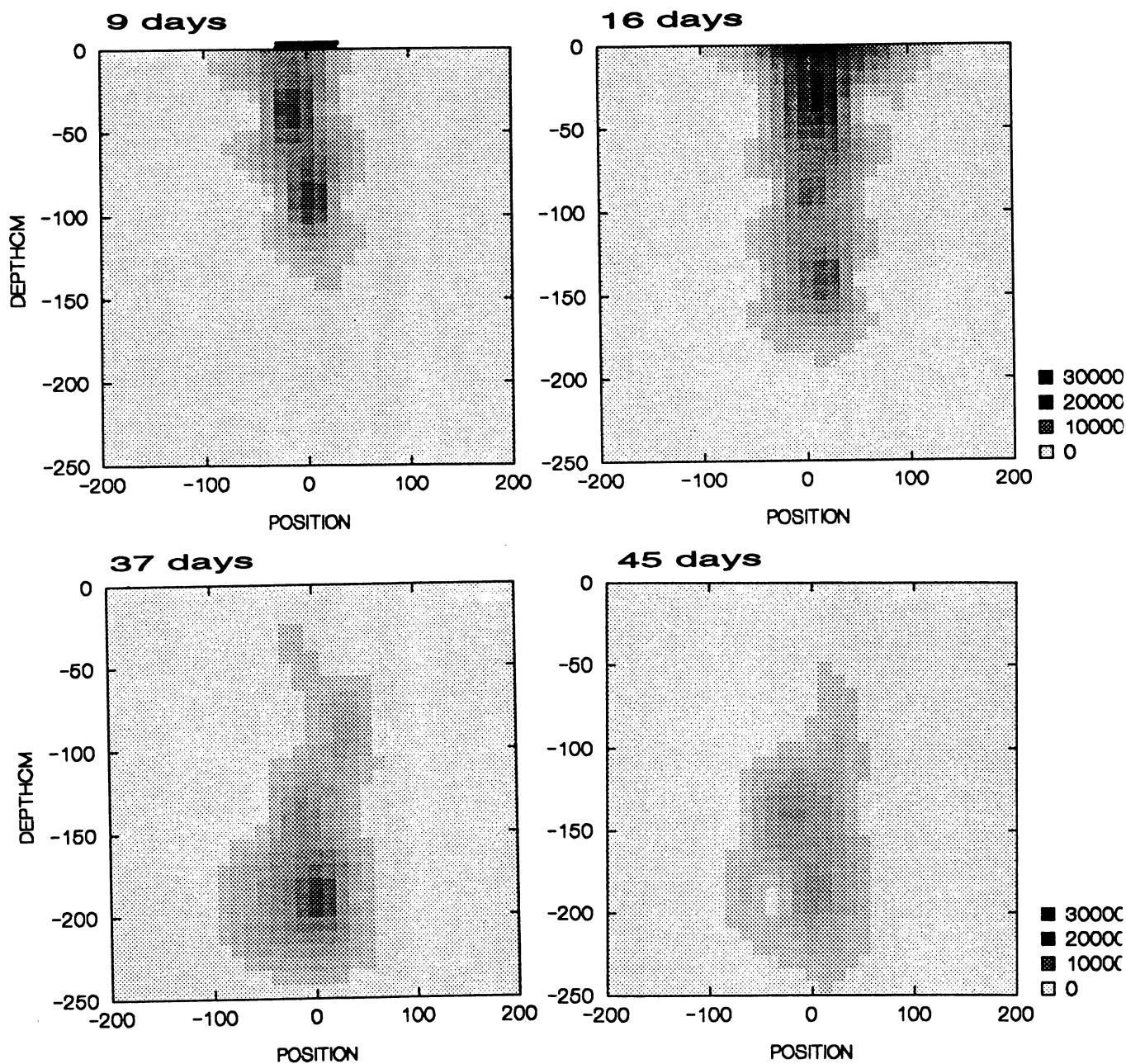


Fig. 2.3.3. Konsentrasjonsområder for propylenglykol i sørveggen etter 9, 16, 37 og 45 døgn. Dyp er vist langs Y-aksen, posisjon er definert utifra midtpunktet av filterene. Plassering av tilsatt stoff vises på overflaten.

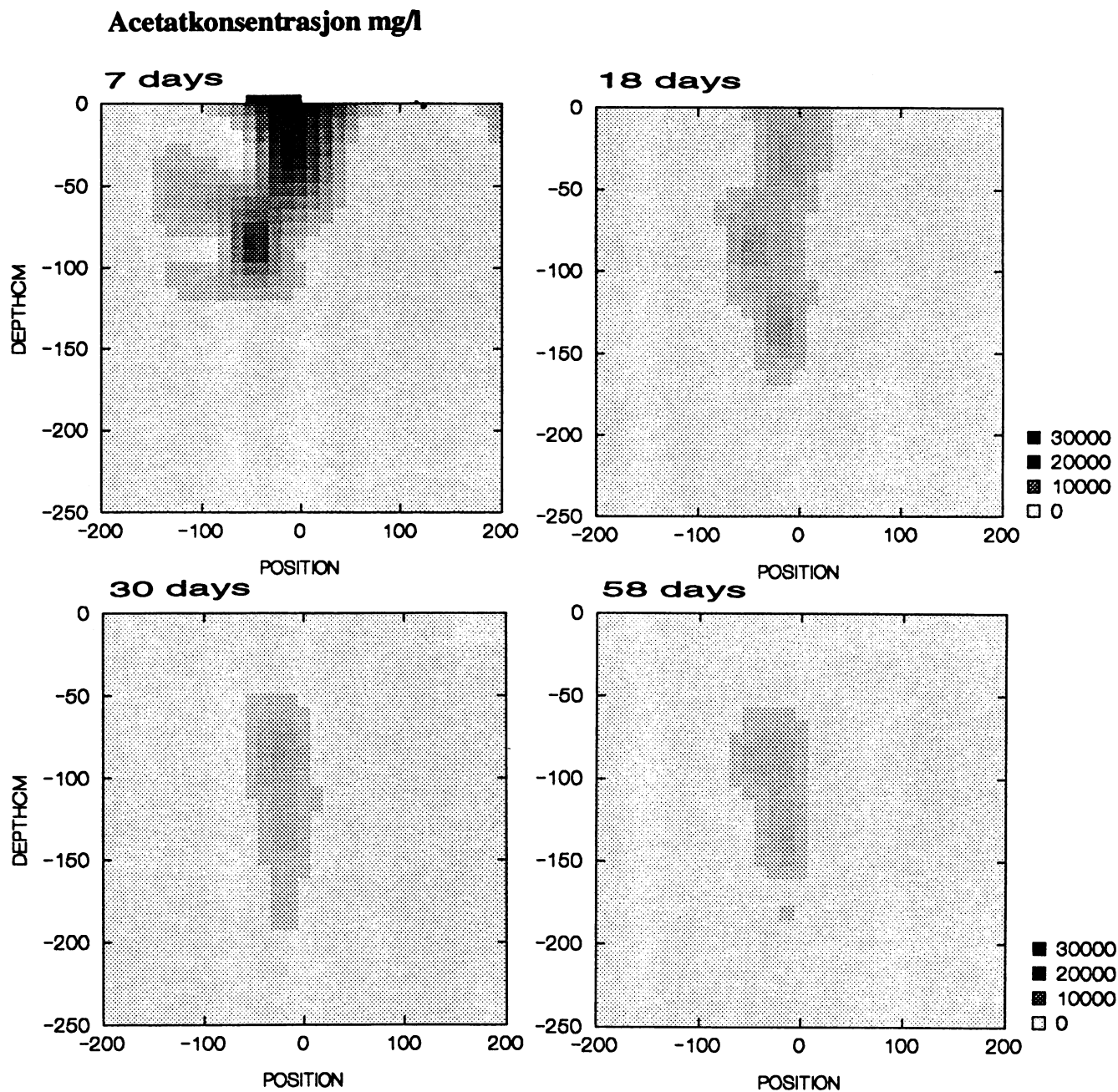


Fig. 2.3.4. Konsentrasjonsområder for acetat i nordveggen etter 7, 18, 30 og 58 døgn. Dyp er vist langs Y-aksen, posisjon er definert utifra midtpunktet av filterene. Plassering av tilsatt stoff vises på overflaten.

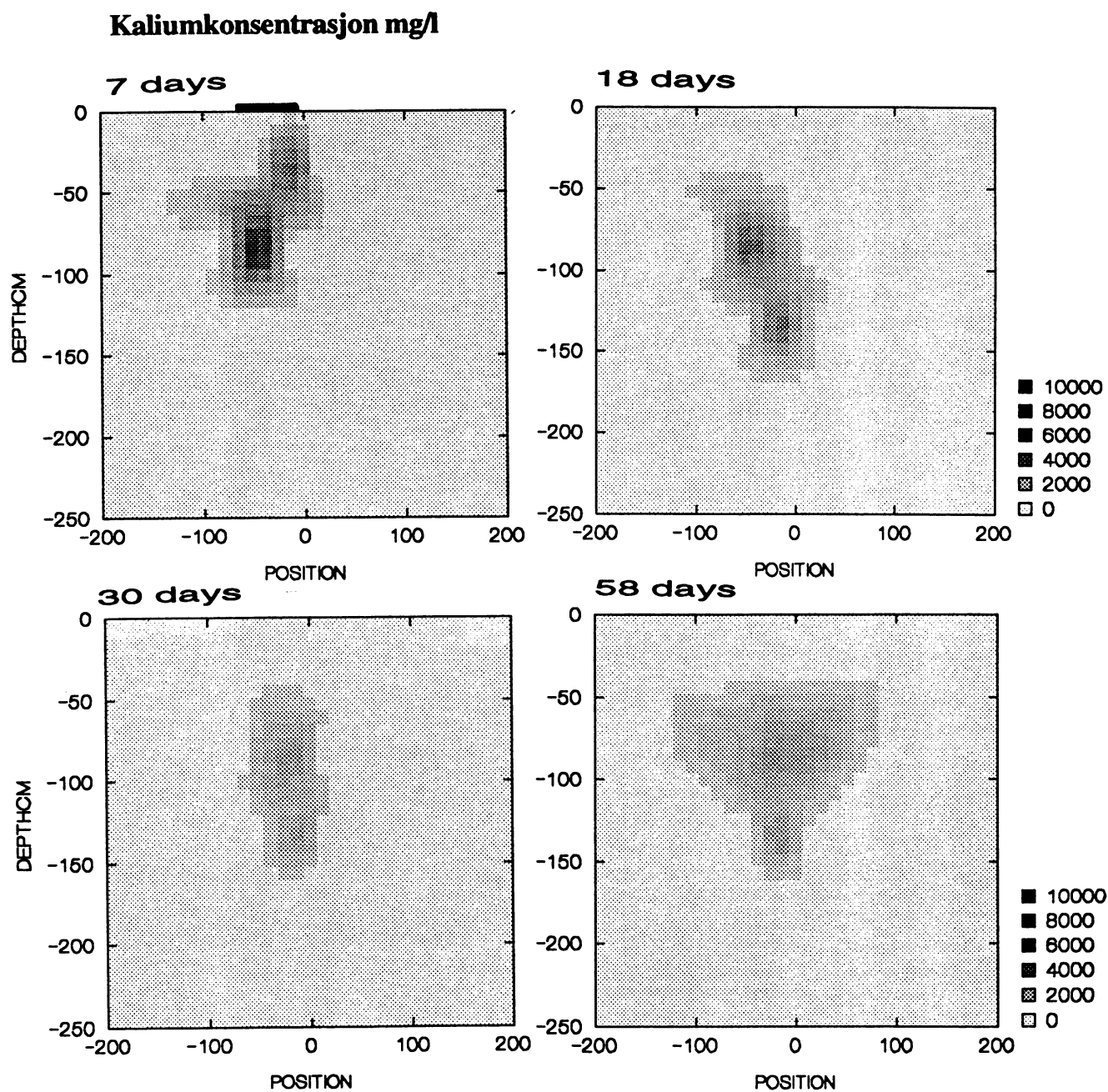


Fig. 2.3.5. Konsentrasjonsområder for kalium i nordveggen etter 7, 18, 30 og 58 døgn. Dyp er vist langs Y-aksen, posisjon er definert utifra midtpunktet av filterene. Plassering av tilsatt stoff vises på overflaten.

2.3.3. Tyngdepunkt i forurensningen

Jorda på Moreppen er svært heterogen, dette vil gi seg utslag i en ujevn spredning av forurensningen i jordprofilet. Det er derfor problematisk å tolke forurensningsforløpet utifra de enkelt observasjonspunktene. "Spatial moments" er en metode for å beskrive tyngdepunktet i forurensningen og dermed kunne trekke ut hovedtrekkene i forurensningens bevegelse gjennom jorda (Freyberg, 1986; Bosma & van der Zee, 1993; Bosma et al, 1993; Valocchi, 1989; Dagan, 1989). Tyngdepunktsmetoden er også nyttig for sammenlikning av forsøksresultater og modell simuleringer. Metoden tar utgangspunkt i følgende utregninger, der $c(x,t)$ er en funksjon av tid og konsentrasjonen x :

Total mengde forurensning (C) i hele profilet (0-moment):

$$C = m(t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(x,t) dx$$

der det normaliserte 0-momentet (M) er uttrykt ved:

$$C / C_0$$

der C_0 er konsentrasjonen av den tilsatte løsningen.

Midtpunktet i observasjonene, gjennomsnitt (1-moment):

$$\bar{x}_1(t) = \frac{1}{m(t)} \int_{-\infty}^{\infty} x_i c(x,t) dx$$

Variasjonen omkring midtpunktet, varians (2-moment):

$$\text{var}(x) = \frac{1}{m(t)} \int_{-\infty}^{\infty} (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j) c(x,t) dx$$

Ved at 1. og 2. momentsutregningene gjøres for hvert lag og multipliseres med dyp får vi forurensningens tyngdepunkt i vertikal retning. Det samme kan gjøres for horisontale seksjoner, der verdiene multipliseres med posisjon (definert utifra senter av forurensning ved tilsetting). Dersom momentene for de ulike kjemikaliene plasseres i samme figur, kan avisingskjemikaliens transport sammenliknes med klorid og vi kan få globale uttrykk for retardasjon, nedbryting og adsorpsjon.

I sørveggen ser man ingen tydelig stabilisering av den normaliserte totalkonsentrasjonen (0-moment), men propylenglykol og klorid følger hverandre godt frem til ca. 45 døgn. Etter dette synker PG mengden betraktelig i forhold til klorid. Dette tyder på at nedbrytningen begynner å bli merkbar (fig.2.3.6.). Det vertikale tyngdepunktet tyder på at PG beveger seg noe raskere enn klorid. Dette kan skyldes to ting, enten skjer det en frastøting av PG fra jordpartikler slik at PG beveger seg raskere enn vannet, dette anses som lite sansynlig. Mer sansynlig er det at klorid ikke er en helt ideel tracer. PG er et nøytralt molekyl, selv om det har en polar karakter, klorid derimot er et anion og kan bindes elektrostatiske til jordpartikler. Dette kan forsinke transporten noe i forhold til vannets bevegelse.

I nordveggen finner vi en stabilisering av totale konsentrasjoner etter ca. 30 døgn (fig. 2.3.7.). Kalium ligger noe under klorid og acetat, hvilket tyder på adsorpsjon. Acetat holder seg på samme nivå som klorid inntil ca. 45 døgn. Etter dette blir acetat mengden liggende noe under klorid, hvilket skulle indikere at nedbrytning er i ferd med å skje. Både kalium og acetat er forsinket i forhold til klorid. Dette kan sees i det vertikale tyngdepunktet (1-moment) der klorid ligger på ca. 140cm dyp etter 30 døgn, acetat på ca 120cm og kalium på ca 100cm dyp (fig. 2.3.7.). Det horisontale tyngdepunktet tyder også på retardasjon av kalium og acetat. At kalium adsorberes er kjent fra litteraturen, selv om dette har vært undersøkt mest i leirjord (Bolt & Bruggenwert, 1978). At acetat forsinkes i forhold til klorid kan skyldes at acetat kan bindes både elektrostatiske (som klorid) og ved hydrogenbindinger.

Variansen (2-moment) eller spredningen omkring tyngdepunktet, er noe ulik for de to veggene (fig. 2.3.6.og fig. 2.3.7.). Den vertikale variansen stabiliserer seg på et lavere nivå i nordveggen (400-700 cm²) enn i sørveggen (1500 cm²), årsaken til dette kan ligge i infiltrasjonsmengde og forløp. Når det gjelder den horisontale variansen går den ned i nordveggen, mens den øker i sørveggen. Etter ca 30 døgn er den omtrent lik for de to veggene (12 cm²). Denne forskjellen i starten kan skyldes at forurensningen over nordveggen ble plassert noe skjevt i forhold til midtpunktet av filterene, den store variansen i nordveggen kan derfor skyldes at det ene ytterpunktet i forurensningsområdet ikke registreres. Et forløp som det som vises i sørveggen er mest ventelig fordi vi vet at den horisontale spredningen øker etter en tid fordi vannet står omtrent stille i profilet, og diffusjon blir mer fremtredende.

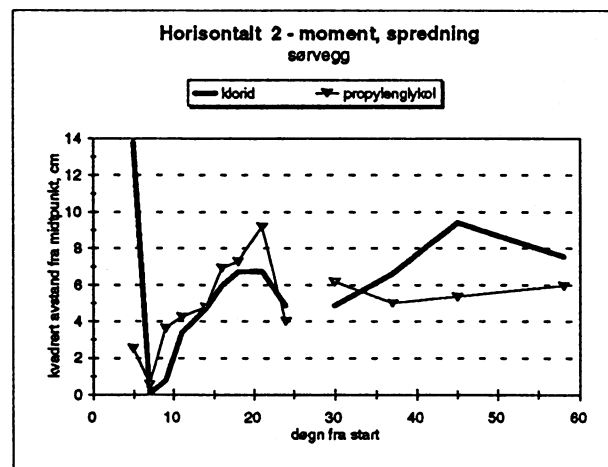
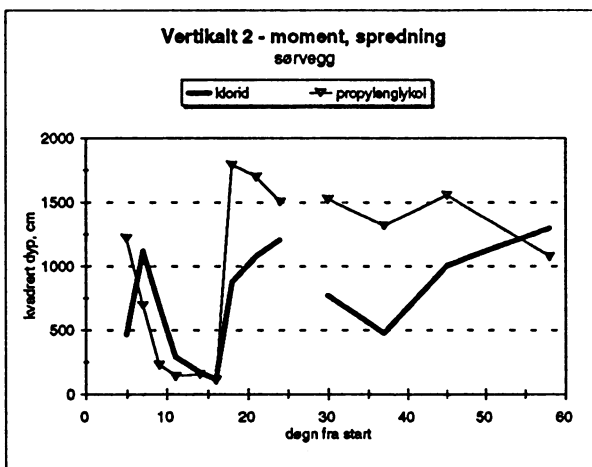
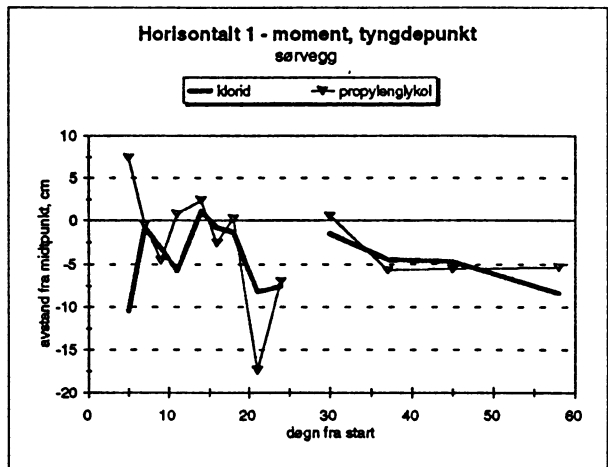
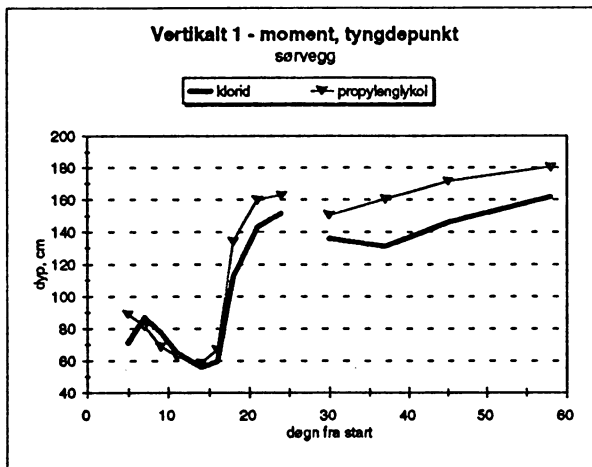
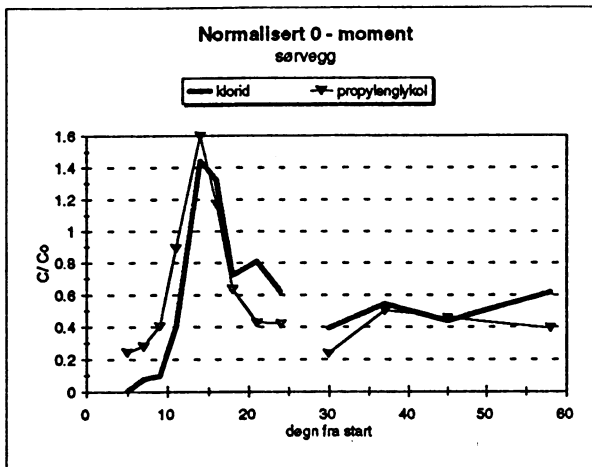


Fig. 2.3.6. Normalisert total konsentrasjon (Normalisert 0-moment), vertikalt og horisontalt tyngdepunkt (1-moment) og spredning omkring tyngdepunktene, variansen (2-moment) for propylenglykol og klorid.

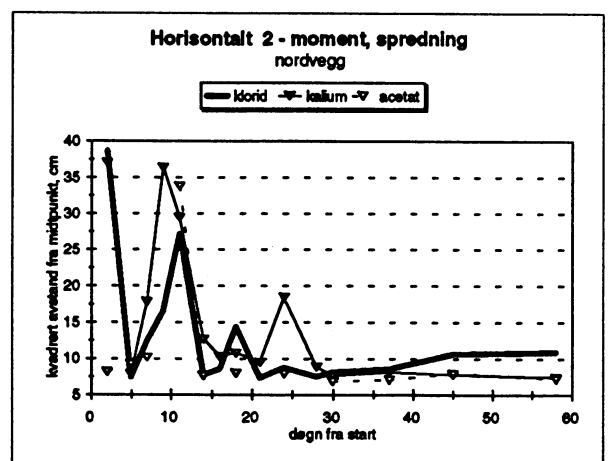
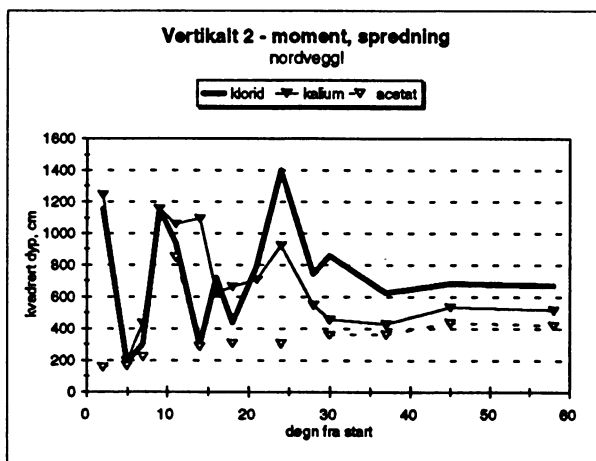
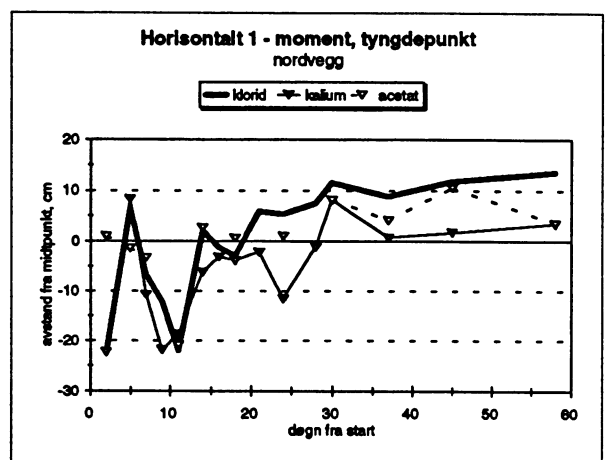
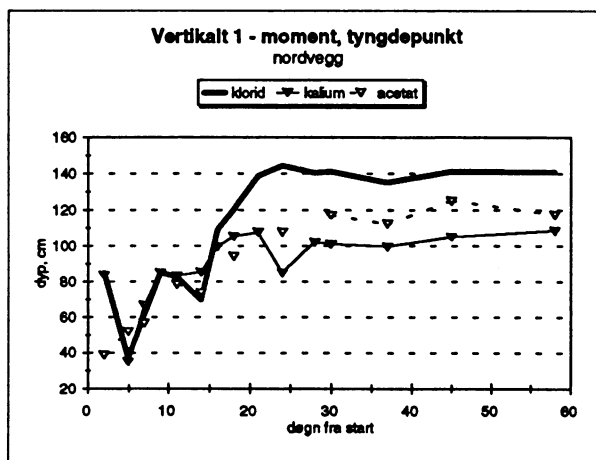
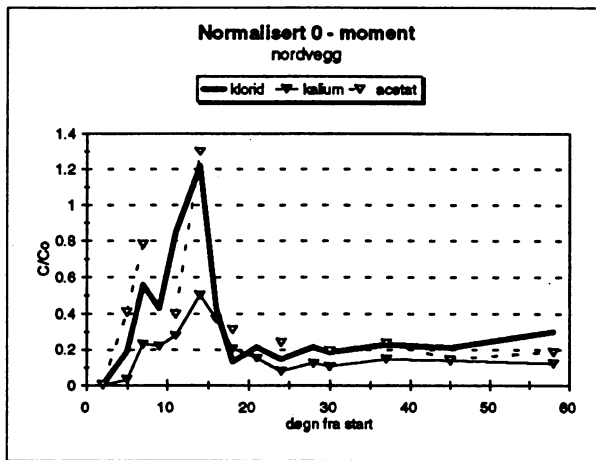


Fig. 2.3.7. Normalisert total konsentrasjon (Normalisert 0-moment), vertikalt og horisontalt tyngdepunkt (1-moment) og spredning omkring tyngdepunktene, variansen (2-moment) for kalium, acetat og klorid.

RETARDASJONSFAKTOR

Stoffer som reagerer med overflaten av jordpartikler vil forsinkes i forhold til vannets bevegelse. Den totale retardasjonsfaktoren i jordprofilene kan bestemmes utifra 1- moment utregninger (tyngdepunkt).

I dette forsøket er det forventet at kalium forsinkes i forhold til klorid. Retardasjonsfaktoren (R), finnes ved:

$$R = \frac{\bar{x}_a dyp}{x_a dyp}$$

der \bar{x}_a er tyngdepunktets dyp for forsinket stoff, og \bar{x}_a er tyngdepunktets dyp for klorid.

Retardasjonsfaktoren for kalium er etter 30 dager 1,4. Batchforsøket (se senere kapittel) indikerte også at adsorpsjon finner sted. Modellberegninger er nødvendig for å finne ut om adsorpsjonen i batchforsøket vil gi den retardasjonen som er funnet i feltforsøket. Acetat som utifra batch forsøk ikke forventes og adsorberes har likevel en retardasjonfaktor på 1,2.

NEDBRYTNING OG ADSORPSJON

Dersom et stoff brytes ned eller adsorberes, kan nedbrytning/adsorpsjon regnes ut på tilsvarende måte vha normaliserte 0-moments beregninger, d.v.s. andel av tilsatt mengde som finnes igjen. Her må man også sammenlikne med klorid:

$$N + A = \frac{M_b}{M_a}$$

der M_b er den totale konsentrasjon av stoff b og M_a er den totale konsentrasjon av klor, (der

Nedbrytningen (N) etter 58 døgn er for acetat ca.37%, mens den for propylenglykol er ca 36%. I sørveggen er det i motsetning til tilfellet i nordveggen fortsatt en viss vertikal bevegelse av vannet etter 40 døgn. Det må understrekes at nedbrytningen av acetat og propylenglykol først tok til etter ca 45 døgn.

Det kan være flere årsaker til dette;

- * En viss fortykning må til før nedbrytningen tar til.
- * Bakteriekolonier på jordpartiklenes overflate må tilpasse seg næringssubstratet.
- * Bakteriene må "rekke" å bryte ned stoffet.

Fordi DOC-verdiene ikke har vært klare for sørveggen etter 9.mai, kan vi ikke si om nedbrytningen er fullstendig. I nordveggen der DOC-verdier finnes for 8.juni, ser vi at disse stort sett motsvarer acetatinnholdet, bortsett fra på 135cm dyp. Der tyder DOC mengden på en stor konsentrasjon av nedbrytningsprodukter. Den %-vise reduksjonen kan derfor ikke settes lik med % fullstendig nedbrytning.

Nedbrytningen (N) settes lik 0 for kalium og adsorpsjon (A) av kalium er da etter 45 døgn ca. 40% og etter 58 døgn ca. 60%. Den økte spredningen og oppholdstiden gir altså økt adsorpsjonsandel.

2.3.4. Konsentrasjonsforløp i de enkelte lag

For å vurdere hva som skjer i de enkelte lagene er det tatt utgangspunkt i maksimale konsentrasjoner av avisingskjemikalier og klorid observert i de ulike lagene. Det er godt samsvar mellom propylenglykol og klorid. Gjennombruddskurvene (breakthrough curves) viser at maksimalkonsentrasjoner opptrer omtrent samtidig i de to øverste lagene (40cm og 90cm dyp) (fig. 2.3.8.). Hvilke observasjonspunkt kurven vises for kommer frem av figurene. I sørveggen er punkt 7 (90cm) plassert midt under tilsetningsstripes mens punkt 2 (40cm) ligger noe lenger til venstre. Dette er antageligvis årsaken til at topp-punktene kommer omtrent samtidig. I følge infiltrasjonsberegningene (snøsmelting/snøtaksering) varer infiltrasjonsperioden 16 døgn (Tab. 2.1.3.), utifra endringer i jordvannsinhold kan infiltrasjonen observeres i 21 døgn. Dette stemmer godt med vannets oppholdstid i de forskjellige dypene både for sør- og nordveggen. Når det gjelder nordveggen følger stoffene noe av det samme forløpet som i sørveggen, men forskjellen i transportert avstand nedover i dypet er merkbar (fig. 2.3.9.). Utifra 1-moments beregningene (forrige avsnitt), er nedbrytningsprosessen av liten til ingen betydning de første 21 dagene hvor infiltrasjonen skjer. Kalium adsorpsjon derimot ser ut til å forekomme helt fra infiltrasjons start. Dette kommer tydelig fram i konsentrasjonsreduksjonen av kalium sammenliknet med de andre komponentene (Tab. 2.3.1). For alle de tilsatte stoffene ser det ut til at den største fortykningen skjer i de øverste 85-90cm av jordprofilet. Dette kan skyldes et høyere vanninnhold øverst i jordprofilet ved forsøkets start enn lenger ned. Adsorpsjonen av kalium er også størst i topplagene, dette er ventelig i og med at vi finner den høyeste kationbyttekapasiteten her. Selv om lagdelingen i de to veggene er noe ulik ser ikke dette ut til å ha påvirket fortykningsgraden noe særlig.

Tab. 2.3.1. Konsentrasjonsreduksjon av kalium, acetat og klorid i ulike dyp i nordveggen regnet uifra konsentrasjonen i den tilsatte løsningen, reduksjon markert med ? er usikre fordi det er mulig at høyeste konsentrasjon ennå ikke har opptrådd.

Konsentrasjonsreduksjon mellom enkelte lag i ().

Dyp, cm	K ⁺ reduksjon utifra tilsatt k.	Ac- reduksjon utifra tilsatt k.	Cl- reduksjon utifra tilsatt k.	døgn fra tilsetning	infiltrasjon liter /m ²
35cm	–	29%	–	10	90
85cm	76%	59% (30)	62%	14	180
135cm	90% (14)	76% (17)	80% (18)	16	240
185cm	–	96% ?	93% ?	24+	240

Tab. 2.3.2. Konsentrasjonsreduksjon av propylenglykol og klorid i ulike dyp i sørveggen regnet uifra konsentrasjonen i den tilsatte løsningen, reduksjon markert med ? er usikre fordi det er mulig at høyeste konsentrasjon ennå ikke har opptrådd.

Konsentrasjonsreduksjon mellom enkelte lag i ().

Dyp, cm	PG reduksjon utifra tilsatt konsentrasjon	Cl- reduksjon utifra tilsatt konsentrasjon	døgn fra tilsetning	infiltrasjon liter /m ²
40cm	32%	37%	14	180
90cm	58% (26)	62% (25)	14	180
140cm	70% (12)	75% (13)	17	240
190cm	85% (15)	85% (10)	21	240+
240cm	99% ?	99% ?	21+	240+

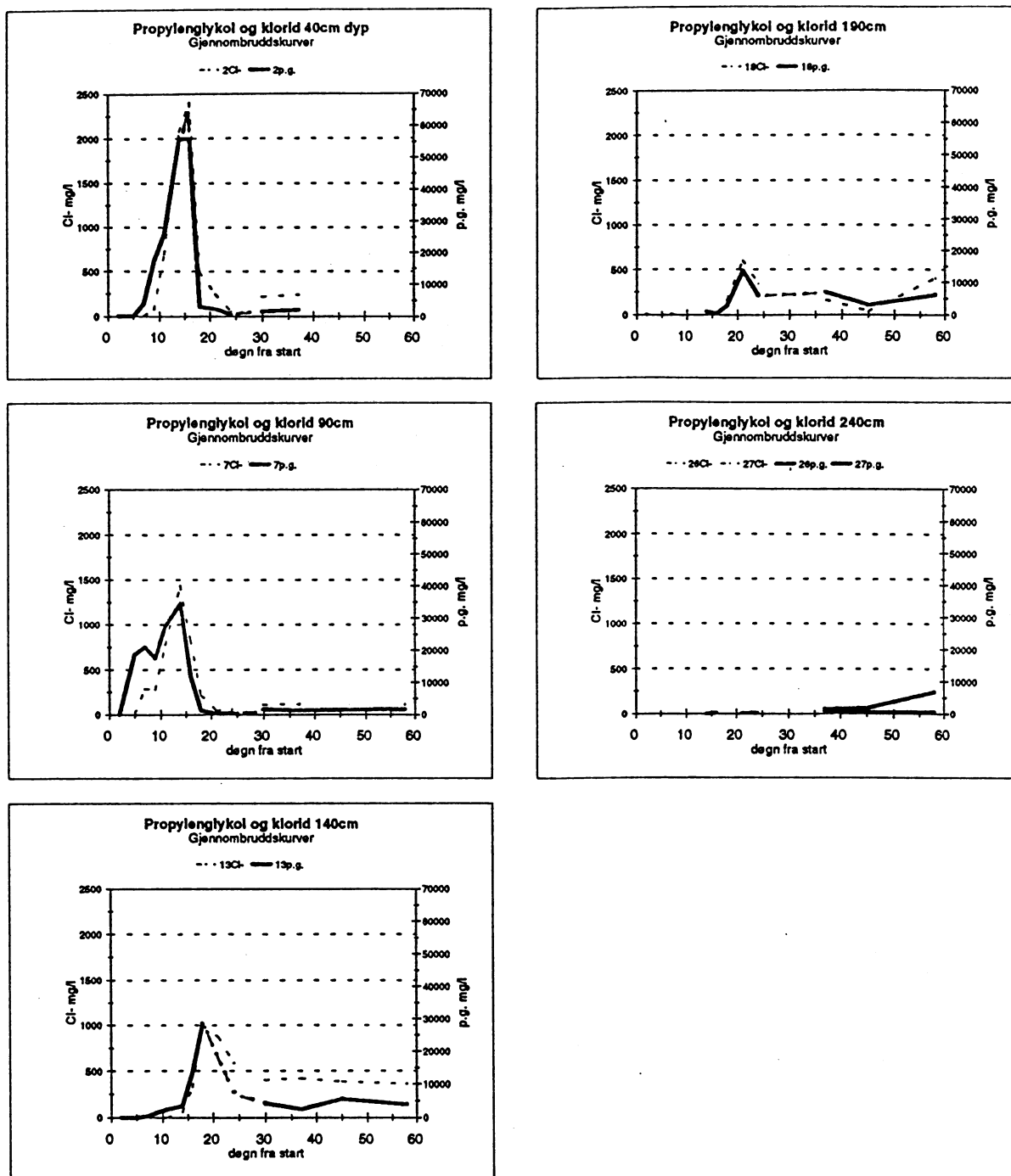


Fig. 2.3.8. Gjennombruddskurver (breakthrough curves) for klorid og propylenglykol i utvalgte filterpunkter nedover i sørveggen. Tid (dager fra tilsetning) vises langs X-aksen.

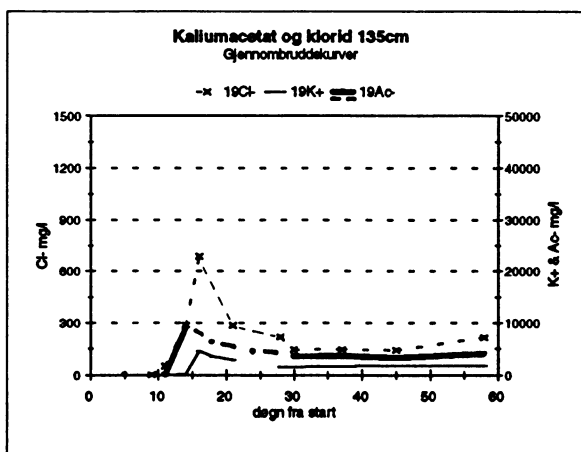
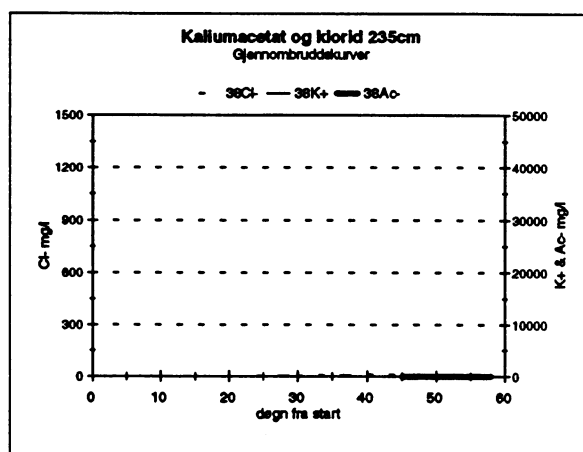
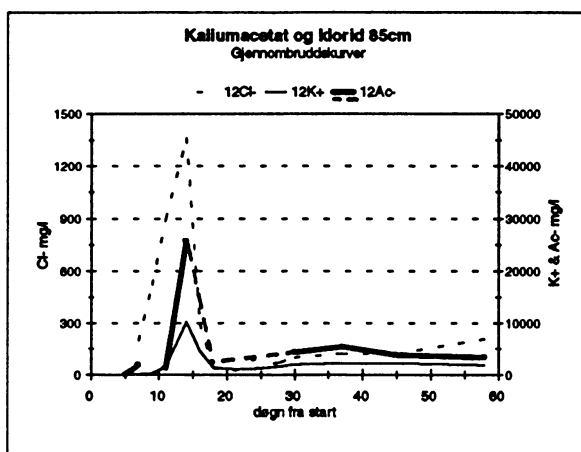
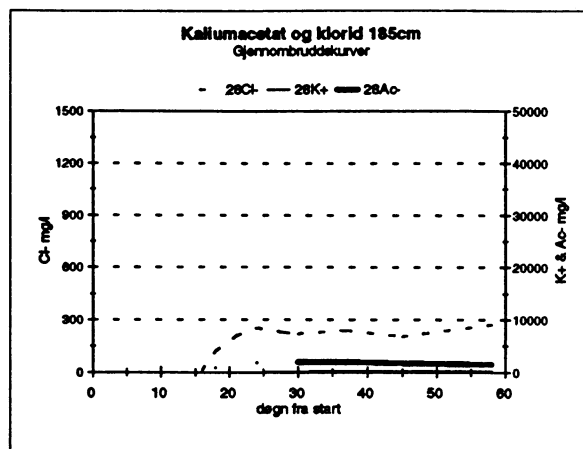
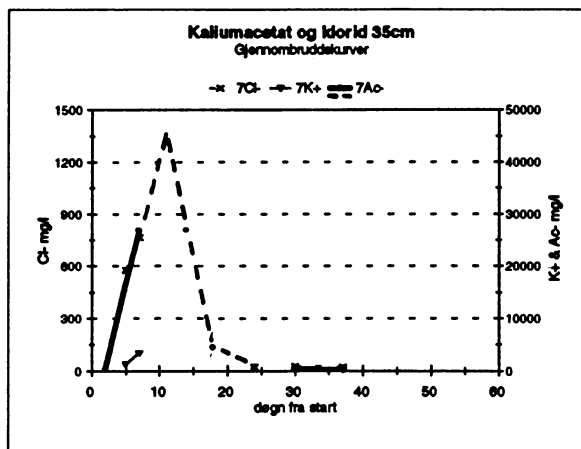


Fig. 2.3.9. Gjennombruddskurver (breakthrough curves) for klorid, kalium og acetat i utvalgte filterpunkter nedover i nordveggen. Tid (dager fra tilsetning) vises langs X-aksen.

2.3.5. Virkninger på jordvannets kjemi

På grunn av kapasitetsproblemer ved SIFF der måling av DOC, pH, Fe, Mn, tot-N og tot-P har blitt foretatt, har vi kun resultater fra to datoer på nordveggen (9.05 og 8.06). Fra sørveggen har vi resultater fra 5 datoer. Den første prøverunden er tatt 11.05 og disse regnes som bakgrunnsverdier for sørveggen. Punkter som ikke tilføres kalium kan sees på som bakgrunnsverdier for nordveggen. På grunn av ufullstendige målinger, er dette en foreløpig vurdering.

PH

Markvannet i sørveggen viste følgende hovedutvikling i pH i perioden 11.april - 9.mai; Avtagende eller svakt avtagende pH de første 21 døgn i filtere som hadde høye belastninger av PG (filter nummer; 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18, 19, 20, 24, 26, 27, 28). Deretter vises en svak tendens til økende pH (fig. 2.3.10.). PG oppløst i vann gir en svakt basisk reaksjon, men nedbrytes aerobt til organiske syrer (Rossiter et al., 1984). Dette kan forklare tendensen til avtagende pH. Filtere som ikke mottok PG viste stabil eller avtagende pH de første 7-8 døgn, for deretter å øke. Synkende pH verdier først i perioden kan skyldes infiltrasjon av surt smeltevann, den senere økningen kan tilskrives forvitring og ionebytting.

Markvannet i nordveggen viste i samme periode ingen entydige endringer i pH (Tab. 2.3.3.). Kaliumacetat er imidlertid en effektiv pH-buffer som i vannløsning innstiller pH til 8.4 - 8.8. Søyleforsøk med Clearway 1 utført på NIVA (Laake & Efraimsen, 1992) ga en rask og kraftig alkalisering ved økt belastning.

Generelt er bakgrunnsverdiene i pH i jordvannet omlag 5.5 - 6.0, mens i sørveggen er den ca. 4.6 - 5.0. De høyere verdiene i nordveggen skyldes antagelig at sedimentene her har et større innhold av kalkholdige skiferfragmenter. Disse forvitrer lett og forbruker hydrogenioner, som gir økt pH.

Tab.2.3.3 Kjemiske parametere i nordveggen målt ved slutten av forsøket.

Dyp, cm	Filternr.	Doc	pH	Fe	Mn	TN
85 cm	10					
	11					
	12	1300,0		0,80	2,240	
	13					
	14	1,0				
135cm	15					
	16	1,4	4,7	0,01	0,135	0,11
	17	15,5	5,2	0,01	0,330	
	18	6,6	5,6	0,02	0,125	
	19	19000,0	5,0	0,02	7,130	4,02
	20					
	21	0,6	5,9	<0,01	0,048	0,09
	22	0,5	6,3	<0,01	0,048	0,12
185cm	23	1,5	6,2	<0,01	0,096	0,05
	24	1,2	4,5	<0,01	0,124	0,07
	25	1,0	4,8	0,12	0,076	0,07
	26	1,0	6,1	<0,01	0,017	0,05
	27	6,1	5,1	<0,01	0,165	0,08
	28	720,0		0,06	4,150	
	29	60,0		0,02	0,680	
	30	0,5	5,8	<0,01	0,026	0,04
	31	1,4	5,9	<0,01	0,038	0,03
	32	0,9	6,0	<0,01	0,087	0,03
235cm	33	0,8	5,9	<0,01	0,148	0,05
	34	1,0	6,2	<0,01	0,154	0,24
	35	0,8	5,0	0,01	0,320	0,17
	36	0,9	6,0	<0,01	0,059	0,12
	37	0,7	6,1	<0,01	0,062	0,09
	38	2,5	5,4	<0,01	0,061	0,03
	39	0,7	6,1	0,01	0,035	0,09
	40	0,3	6,2	<0,01	0,022	0,03
	41	1,0	6,3	<0,01	0,121	0,05
	42	0,7	5,7	<0,01	0,031	0,05
	43	0,6	6,1	<0,01	0,029	0,06
	44	0,5	6,2	<0,01	0,030	0,05
	45	0,6	6,4	0,01	0,022	0,09

JERN OG MANGAN

I vann fra sørveggen er jerninnholdet stabilt de første 10 -12 døgnene, deretter skjer en markert økning i filtere som mottok PG. En synkende jernkonsentrasjon ble registrert etter ca. 30 døgn (fig. 2.3.11.). Dette variasjonsmønsteret kan forklares ved endring av oksydasjonsforholdene i løpet av forsøksperioden. Ved tilførsel av PG blir forholdene mer reduserende og forflytter seg i et jern likevekts diagram (Hem, 1985). Opp mot 0.1mg Fe/l kan her løses i vannfasen. Etter ca. 30 dager er situasjonen tilbake til utgangspunktet igjen, fordi PG har passert filterene.

Variasjonsmønsteret for mangan er svært likt det som er beskrevet for jern. Også mangan viser høyest konsentrasjon ved reduserende forhold (fig. 2.3.12.).

I markvannet fra nordveggen er jernkonsentrasjonene jevnt over lave (<0.01 mg Fe/l), men i filtere der kaliumacetat passerer finner man jern konsentrasjoner opp mot 0.8 mgFe/l (Tab. 2.3.3.). Dette harmonerer bra med resultatene fra NIVA (Laake & Efraimsen, 1992), hvor en markert økning i jerninnholdet fant sted ved økt belastning med Clearway 1. Dette kan forklares ved at forholdene blir mer reduserende ved tilsetning av kaliumacetat, som igjen gir økt jernløselighet. Selv om en reduksjon i oksydasjonsforhold kan registreres, vil anaerobe forhold først kunne sees dersom en høyere konsentrasjon av løst jern intreffer. Innholdet av mangan viser også en klar økning ved høye innhold av kaliumacetat (Tab. 2.3.3.), dvs. når forholdene er mer reduserende.

Innholdet av mangan i markvannet fra lysimetergropa er nesten alltid høyere enn jerninnholdet (med en faktor på 2 - 10) (Tab. 2.3.3). Dette viser at forholdene i de to veggene har vært relativt oksyderende under hele forsøket. Redox- potensialet Mn^{4+}/Mn^{2+} er høyere enn for Fe^{3+}/Fe^{2+} , slik at reduksjon og oksydasjon av mangan skjer ved et høyere oksygeninnhold enn for jern. Når vannets innhold av oksygen avtar vil Mn^{4+} i sedimentene reduseres og Mn^{2+} avgis til vannfasen før Fe^{2+} lekker ut. Manganreservene tømmes før jernreservene, men etterhvert som innholdet av oksygen avtar, øker jern/mangan forholdet i vannfasen. Det vanlige er at jerninnholdet i grunnvann er minst 10 ganger høyere enn manganinnholdet.

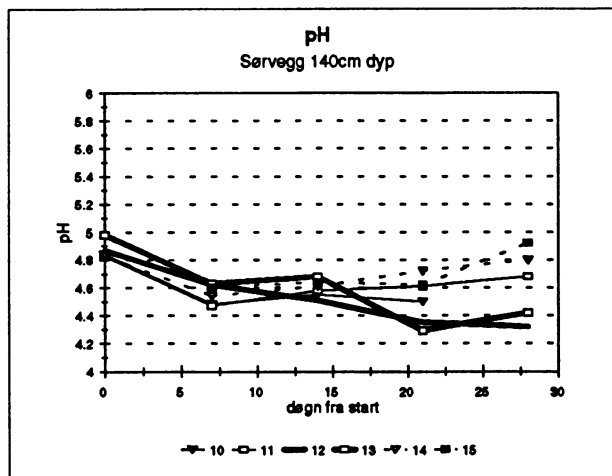
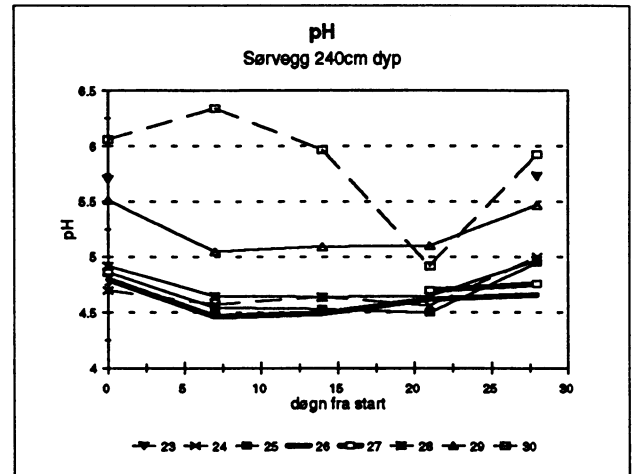
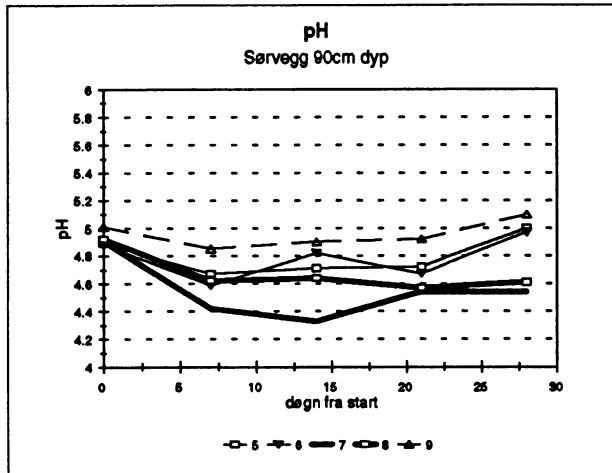
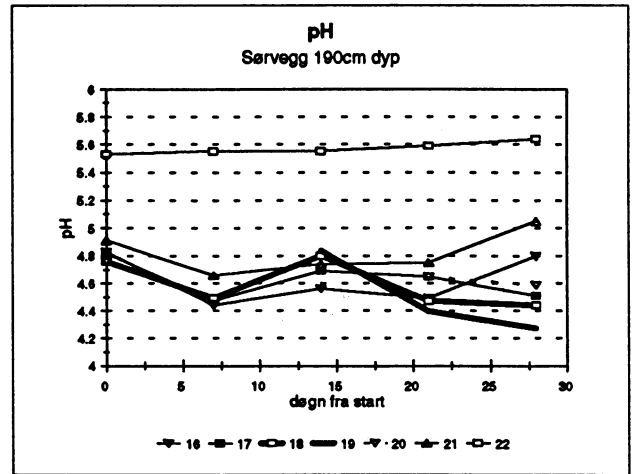
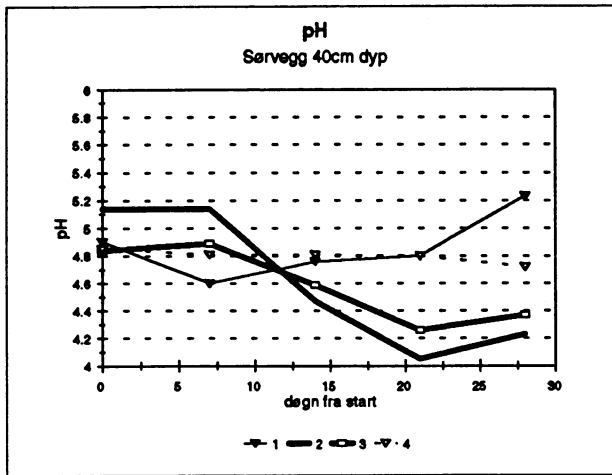


Fig.2.3.10. pH utvikling som funksjon av tid fra forsøket start, i sørveggen.

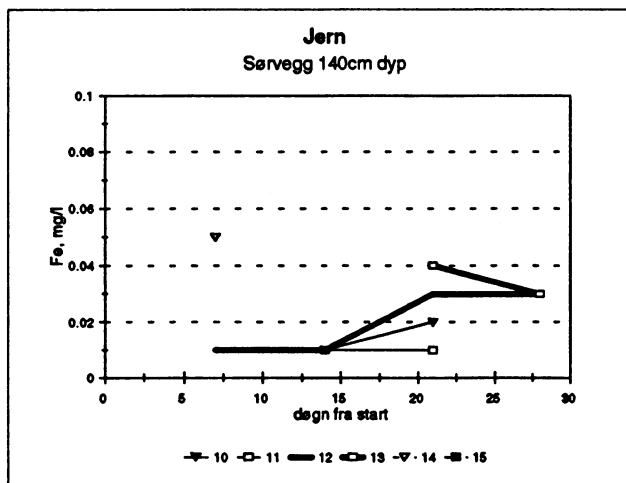
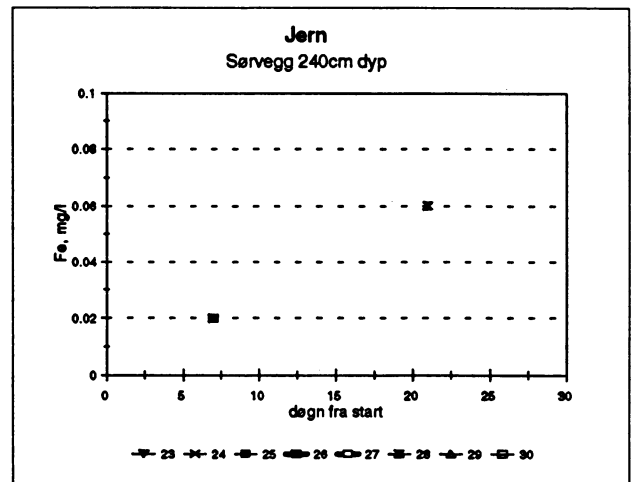
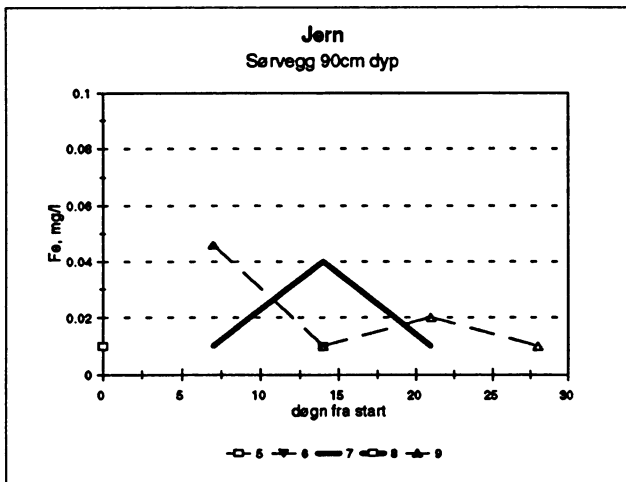
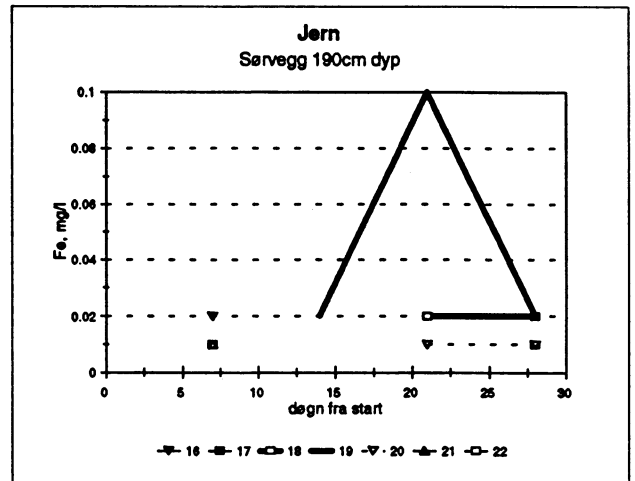
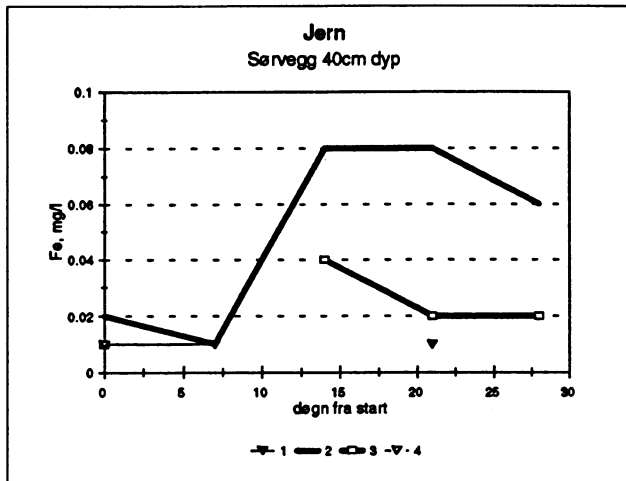


Fig.2.3.11. Utvikling av jerninnhold i markvannet som funksjon av tid fra forsøkets start, fra sørveggen.

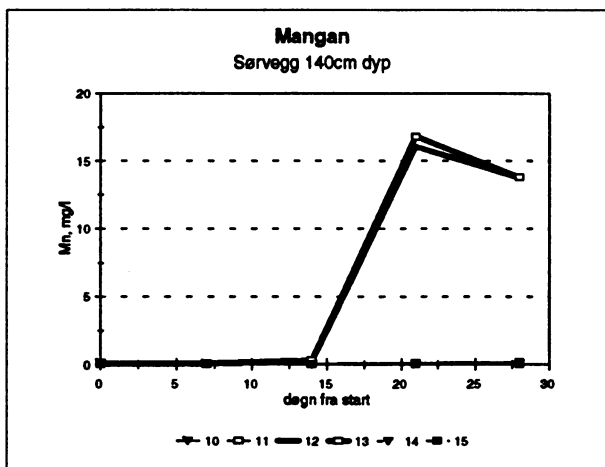
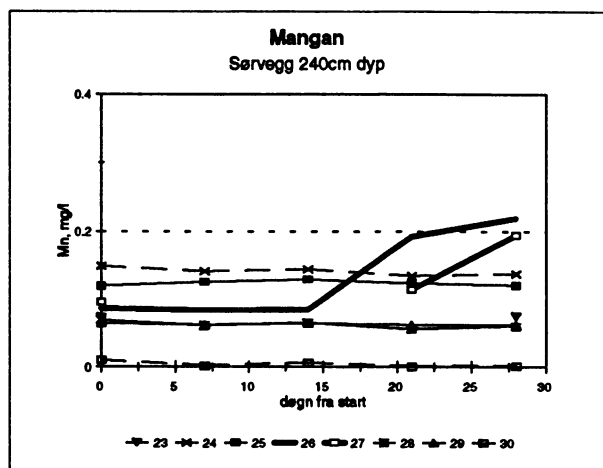
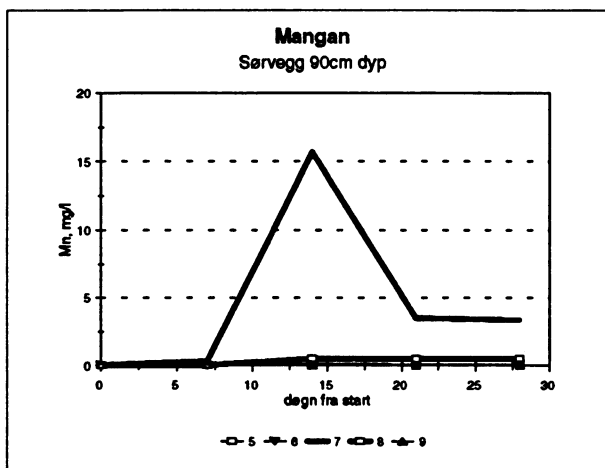
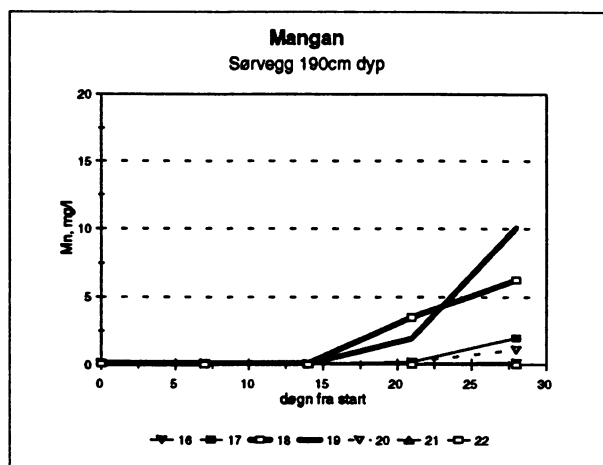
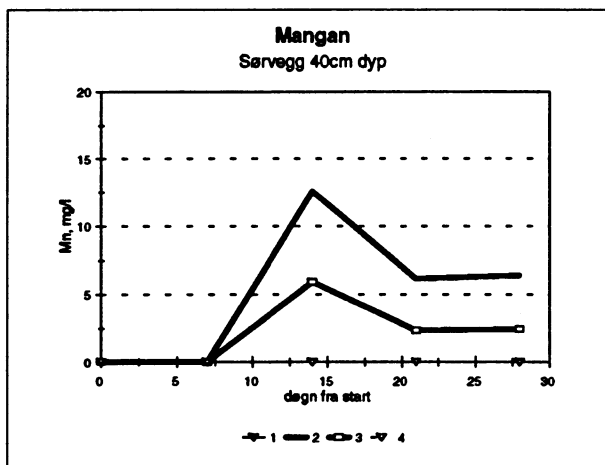


Fig. 2.3.12. Utvikling av manganinnhold som funksjon av tid fra forsøket start, i markvannet fra sørveggen.

3. Nedbrytningsforsøk i respirometer

3.1 Materialer og metoder

3.1.1 Forsøksdesign og gjennomføring

Kartlegging av effekt og samspill mellom jordtyper, blandinger og konsentrasjoner av avisningsvæsker og tilsetning av næringsstoffer ble gjort gjennom faktorielle forsøk i respirometer. Forsøkene omfattet følgende faktorer:

- Tre jordtyper (undergrunnssand, overflatejord og silt)	J 1, J 2 og J3
- Tre konsentrasjoner av Clearway 1	K1, K2 og K3
- To blandinger Clearway 1/Kilfrost og en konsentrasjon av Kilfrost	B1, B2 og B3
- Forsøk med næringsstofftilsetning	C1, C2 og C3

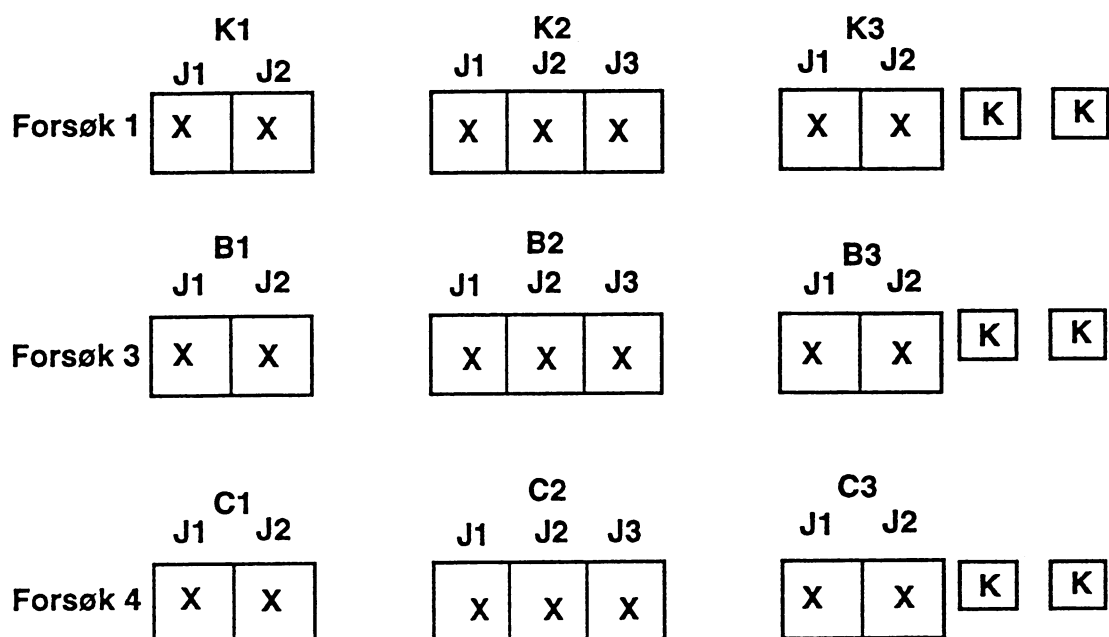
Betydningen av å bruke ulike jordarter, ulike konsentrasjoner/blandinger av avisningsvæsker samt tilsetning av næringsstoffer ble analysert ved hjelp av faktoriell statistikk i programmet SYSTAT. Det ble gjennomført tre forsøk med varighet 1, 2 og 3 uker (figur 3.1.1). Forsøkene ble kjørt ved en temperatur på 8 °C. Hver behandling ble kjørt med to gjentak slik at forsøkene omfattet tilsammen 16 nedbrytningskamre. Ved oppstart ble nedbrytningskamrene tilført fuktig jord tilsvarende 20 g tørrvekt, dvs. 21 g fuktig sand og 26 g fuktig overflatejord og silt. Deretter ble det tilsatt 2 ml av ønsket konsentrasjon/blanding av Clearway og 0,5 ml inokolum. Til ulike typer kontroller ble det tilsatt 2,5 ml med destillert vann eller 2 ml destillert vann og 0,5 ml av ulike typer inokolum.

Tre typer inokolum ble lagd for tilsetning til ulike typer/blandinger av avisningsvæsker:

- med kaliumacetat (KAc)
- med propylenglykol (PG)
- med kaliumacetat og propylenglykol (KAc+PG)

Ved tilsetning av næringsstoffer ble nitrogen og fosfor tilsatt slik at forholdet C:N:P ble 100:10:1 (McGahey and Bouwer 1992). Næringsstoffene ble tilsatt som NH_4Cl og KH_2PO_4 .

Ferdig preparerte forsøkskamre ble satt inn i respirometeret hvor nedbrytningsaktiviteten ble registrert som oksygenforbruk. Ved avslutning av forsøkene ble jorda tilsatt 20 ml destillert vann og satt på skaking i 30 minutter. Sentrifugering i 10 minutter ved 12 000 rpm skilte vann og jord. Vann med ekstraherte avisningskemikalier ble frosset ned før analyse av restinnhold av kaliumacetat og propylenglykol på ione- og gasskromatograf.



Figur 3.1.1 Forsøksdesign for nedbrytningsstudier av avisningsvæskene Clearway og Kilfrost.

En nærmere beskrivelse av faktorer som inngår i forsøkene er gitt under:

Jordtyper					
Faktor	Navn	Kornstørrelse	Sjikt	Våtskttin g	TS- innhold
J1	Undergrunnssand	Mellomsand	C	4 mm	95%
J2	Overflatejord	Mellomsand	A,B	4 mm	77%
J3	Silt	Siltig sand	B,C	2 mm	77%

Avisningsvæsker

Faktor	Avisningsvæske	Inokolum	Jordmengde	Konsentrasjon i jord
K1	2 ml 50% KAc(Clearway)	0,5 ml Kac	20 g TS	50000 ppm
K2	2 ml 5% KAc (Clearway)	0,5 ml Kac	20 g TS	5000 ppm
K3	2 ml 0.5%KAc(Clearway)	0,5 ml Kac	20 g TS	500 ppm
B1	1 ml 10% KAc(Clearway)			5000 ppm
	1 ml 10% PG (Kilfrost)	0,5 ml Kac/P	20 g TS	5000 ppm
B2	1 ml 10% KAc(Clearway)			5000 ppm
	1 ml 1% PG (Kilfrost)	0,5 ml Kac/P	20 g TS	500 ppm
B3	2 ml 5% PG (Kilfrost)	0,5 ml P	20 g TS	5000 ppm

Avisningsvæsker med næringsstofftilsetning

Faktor	Tilsvarende	N-tilsetning	P-tilsetning	Forhold C/N/P	Inokolum	Jordmengde
C1	K2+næring	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄	100/10/1	0,5 ml Kac	20 g TS
C2	B1+næring	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄	100/10/1	0,5 ml Kac/P	20 g TS
C3	B3+næring	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄	100/10/1	0,5 ml P	20 g TS

3.1.2 Respirometer

Nedbrytningsforsøkene ble gjort på et respirometer av typen Bioscience Electrolytic Respirometer (BI 1000). Instrumentet har 16 ulike kamre der nedbrytningsforsøk kan kjøres parallelt. Ved dette forsøket ble det brukt kamre med volum 100 ml . Biologisk aktivitet i hvert kammer beskrives gjennom måling av oksygenforbruket hver annen time. Nytt oksygen blir produsert elektrolytisk ved forbruk. Produsert CO₂ blir fanget i lut for å forhindre hemmende effekt på mikroorganismene.

3.1.3 Jord

Jorda ble samlet inn fra lysimetergropa på Moreppen. Det ble kjørt med tre ulike jordtyper fra ulike deler av lagdelingen beskrevet for lysimetergropa (fig. 2.1.4):

- Overflatejord fra lag A/B (0-20cm dyp)
- Undergrunnsand fra lag C (100 cm dyp)
- Silt fra lag C (200cm dyp)

For at forsøkene skulle kjøres med så lik jord som mulig ble jordtypene våtsiktet gjennom sifter på 2 mm (silt) og 4 mm (sand og overflatejord). Tørrstoffinnholdet ble bestemt gjennom innveing av 100 g jord, tørking ved 105 °C i 24 timer og ny veiing. Sandjorda hadde et tørrstoffinnhold på 95%, mens silt- og overflatejorda hadde et tørrstoffinnhold på 77%. Ved innveing av 20 g TS ble det derfor veid inn 21 g sandjord og 26 g overflate- og siltjord. Jorda ble analysert med hensyn på kornfordeling (tabell 3.1.1), innhold av næringsalter samt et utvalg andre parametre (tabell 3.1.2). Analysene ble gjort ved Landbrukets analysesenter - JORDFORSK.

Tabell 3.1.1 Jordartenes kornfordeling angitt som prosent innen ulike kornstørrelser (mm)

Jordart	Vekt (g)	Vekt > 2m	2-0,6	0,6-0,2	0,2-0,06	0,06-0,02	0,02-0,006	0,006-0,002
Sand	92	9	31	61	2	2	1	1
Overflate	81	10	23	54	3	6	5	3
Silt	78	0	1	40	20	30	4	2

Tabell 3.1.2 Jordartenes totale innhold av næringsstoffer samt andre parametre (mg/kg)

Jordart	NH ₄ -N	NO ₃ -N	P	Løsl. P	Na	K	Ca	Mg	S	Fe
Sand	25,6	3,5	444	<5	213	2350	2360	5020	481	19300
Overflate	81,3	19,2	723	<5	153	1560	1590	3270	161	18200
Silt	28,8	1,3	507	<5	230	2060	2910	3620	31,9	16500

3.1.4 Avisningsvæsker

Clearway og Kilfrost brukt i respirometerforsøkene ble skaffet fra Fornebu lufthavn, der de ble tappet fra beholdere brukt ved avisning av rullebaner og flykropper. Clearway 1 brukes til avisning av rullebaner mens Kilfrost aviser flykropper.

Prøver av Clearway 1 ble sendt til analyse ved Landbrukets analysesenter, JORDFORSK (tab. 3.1.3). Noe overraskende inneholdt Clearway 1 en del nitrogen, hovedsaklig som nitrat. Det ble også funnet en del fosfor. Nitrogen og fosformengden gir et C:N:P forhold på 100:0,8:0,5. Sammenlignet med et antatt optimalt C:N:P-forhold på 100:10:1, er nitrogen i minimum. Clearway inneholdt naturlig nok betydelige mengder kalium. Det ble også funnet noe svovel, sink og arsen.

Tabell 3.1.3 Analyseresultater for 50% løsning av Clearway (mg/l)

NO ₃	NH ₄	Tot-N	P	K	Mg	Ca	S	Zn	Cr	As
1080	0	1600	339	67800	0	2,7	83,1	1,2	0,44	1,37

For Kilfrost har vi tatt utgangspunkt i opplysninger fra importør samt informasjon og analyser gjengitt i Laake and Efraimsen (1992).

3.1.5 Inokolum

Det ble lagd tre typer inokolum tilpasset nedbrytning av Clearway 1, Kilfrost eller en blanding av disse. Grunnløsningene bestod av 100 ppm kaliumacetat , 100 ppm propylenglykol og 50 ppm kaliumacetat sammen med 50 ppm propylenglykol. Alle ble startet med utgangspunkt i bakteriepopulasjon fra aktivt slam (Kambo renseanlegg), tilsatt nødvendige næringsstoffer og substrat og stod med røring i romtemperatur en uke før bruk. Mellom hvert forsøk ble løsningene oppbevart på mørkt kjølerom.

3.1.6 Analyser restinnhold avisningsvæsker

Ved avslutning av forsøkene ble resterende avisningsvæske ekstrahert ved tilsetning av 20 ml destillert vann og påfølgende sentrifugering. Innhold av avisningsvæske i supertenanten ble analysert. Analyser av kaliumacetat ble gjort på ionekromatograf av typen DIONEX på NILU's laboratorium. Propylenglykol ble analysert på en GC av typen HP-5890 på JORDFORSK's laboratorium. I kapittel 2 er det en mer detaljert beskrivelse av analysemetodene.

3.1.7 BOF-tester

BOF-testene ble kjørt på et instrument av typen AQUALYTIC AL214. Oksygenforbruket ble målt over 7 dager. 2 ml med inokolum ble tilsatt ved start. Nitrifikasjonshemmende middel ble ikke tilsatt.

3. 2 Resultater og diskusjon

3.2.1 Forsøk 1 - Clearway 1

RESPIRASJONSMÅLINGER

Nedbrytningen av acetat fra tre konsentrasjoner av Clearway 1 ble studert i jordtypene sand, overflatejord og silt fra Gardemoen. I jord var konsentrasjonene 50000, 5000 og 500 ppm. Hver behandling ble kjørt med to gjentak. Sammenligning av gjentakene med enveis variansanalyse viste at disse kunne beskrives som like (vedlegg). Ved videre framstilling og behandling av resultatene har vi derfor valgt å bruke middelverdien av gjentakene. Statistisk analyse av forsøksdata viste at både jordtype (undergrunnssand eller overflatejord) og

konsentrasjon av Clearway 1 (50000, 5000 og 500 ppm) ga signifikant forskjellig nedbrytningshastighet på 1% nivå (tabell 3.2.1). Analysen viste også signifikante samspill effekter mellom jordtype og konsentrasjon på 1% nivå. Tabell 3.2.2 viser relative forskjeller i nedbrytningsaktivitet mellom overflatejord og sand samt ulike konsentrasjoner av Clearway.

Tabell 3.2.1 Variansanalyse effekt av jordtype (J1 og J2) og konsentrasjon av Clearway (K1, K2 og K3) samt samspill mellom disse.

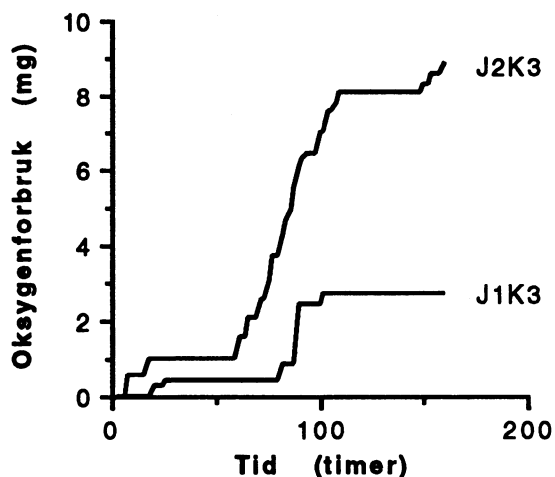
Faktor	Kvadratsum	Frihetsgr.	Middelkv. sum	F-verdi	Signifikansnivå (P)
Tid	405,74	1	405,74	378,26	0,00
Jordtype	107,99	1	107,99	100,67	0,00
Konsentrasj.	141,28	2	70,64	65,86	0,00
Jordt.* kons.	86,25	2	43,13	40,20	0,00
Feil	256,36	239	1,07		

Tabell 3.2.2 Relative forskjeller i nedbrytningsaktivitet (adjusted least squares means)mellom ulike jordtyper og ulike konsentrasjoner av Clearway.

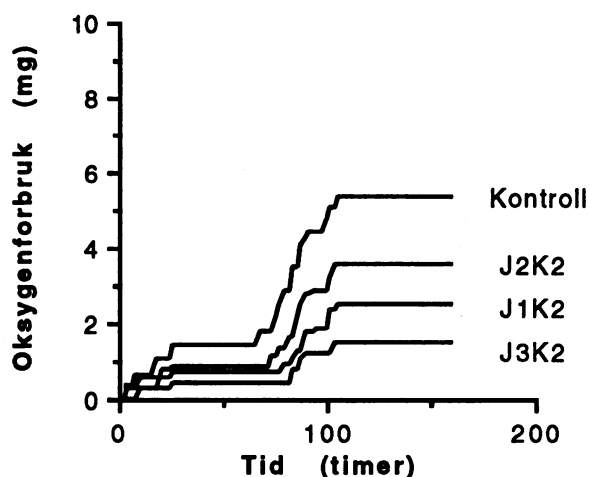
Undergr. sand	Overflatej.	50000 ppm	5000 ppm	500 ppm
1,27	2,59	1,09	1,77	2,92

Sammenligning av oksygenforbruket i forsøkskamre tilsatt Clearway med kontroll (fig. 3.21 og fig. 3.2.2) viser at tilsetning av Clearway 1 også virker hemmende på naturlig jordrespirasjon. Et unntak er lav konsentrasjon (500 ppm) av kaliumacetat fra Clearway 1 i overflatejord som gir høyere respirasjon enn kontrollen. Graden av respirasjon varierer tydelig med både jordtype og konsentrasjon. Respirasjonen er tydelig større i overflatejord enn i undergrunns sand. Høye konsentrasjoner av Clearway 1 gir mindre respirasjon enn lave konsentrasjoner. Forsøket begrensede varighet gjør det vanskelig å si om respirasjonen forblir lav, eller om den tar seg opp som følge av oppvekst av mere "hardføre" bakteriepopulasjoner. Resultater fra forsøk 3 og 4 indikerer imidlertid at middels konsentrasjon (5000 ppm i jord) av Clearway 1 kun gir en midlertidig hemming av nedbrytningsaktiviteten. Ved enda høyere konsentrasjon er det naturlig å forvente en mere langvarig/permanent hemming av nedbrytningen. Hemming pga. høy konsentrasjon av avsningsvæsker skjer selv om det er tilsatt inokulum med antatt tilpassede bakteriestammer.

A. Lav kons. av Clearway 1

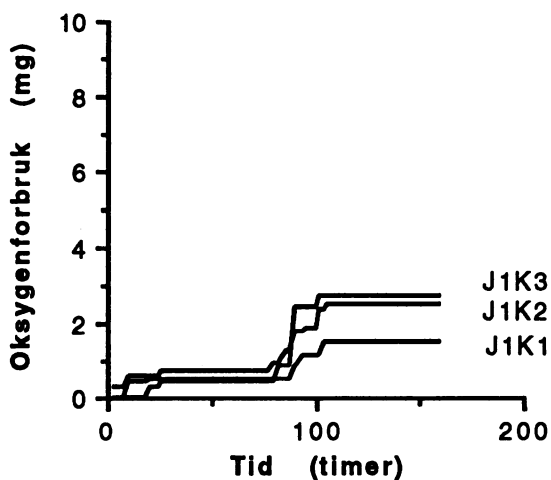


B. Middels kons. av Clearway 1

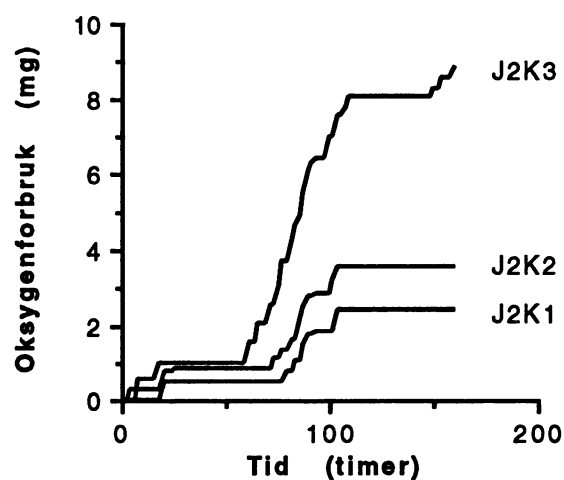


Figur 3.2.1 Oksygenforbruk ved nedbrytning av lav (A) og middels (B) konsentrasjon av Clearway (K3 og K2) i undergrunnsand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3).

A. Undergrunnsand



B. Overflatejord



Figur 3.2.2 Oksygenforbruk ved nedbrytning av høy (K1), middels (K2) og lav (K3) konsentrasjon av Clearway i undergrunnsand (A) og overflatejord (B)

Sammenligning av akkumulert oksygenforbruk i forsøkskamre tilsatt Clearway med kontroll indikerer liten eller ingen nedbrytning av avsningsvæske (tab. 3.2.3). Tvert imot synes

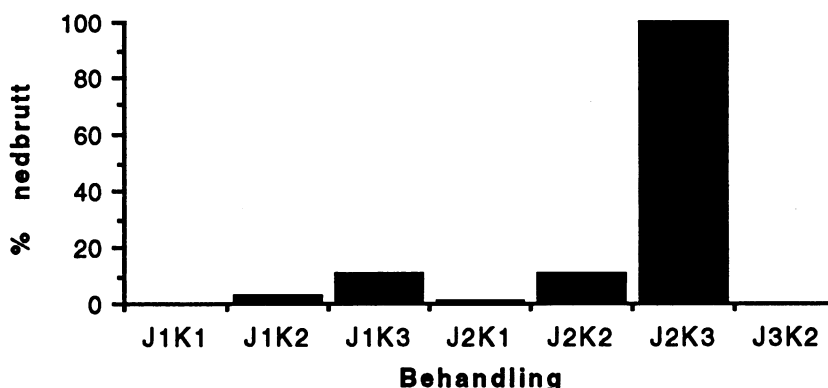
innholdet av Clearway 1 å hemme naturlig jordrespirasjon. Et unntak er lav konsentrasjon (500 ppm) i overflatejord som har klart høyere respirasjon enn kontrollen. Sammenligning av registrert oksygenforbruk med teoretisk oksygenforbruk i tilsatt mengde Clearway 1 indikerer at 23% av avisningsvæska er nedbrutt.

Tabell 3.2.3 Oksygenforbruk i ulike forsøkkamre sammenlignet med teoretisk oksygenforbruk for tilsatt mengde Clearway.

Kons. Clearway	Teor. O ₂ -forbruk (mg)	Målt O ₂ -forbruk (mg)				Andel nedbrutt (%)		
		J1	J2	J3	K	J1	J2	J3
50000 ppm	1600	1,5	2,4			-	-	
5000 ppm	160	2,5	3,6	1,5		-	-	
500 ppm	16	2,7	8,9			-	23	
Kontroll					5,3	-	23	

RESTINNHOLD AV AVISNINGSVÆSKER

Ved avsluttet forsøk ble jorda i forsøkkamrene tilsatt 20 ml destillert vann, rystet i 30 minutter og sentrifugert. Innholdet av acetat i væskefasen ble analysert. Analyseresultatene multiplisert med total væskemengde ga restmengden i hvert forsøkkammer. Nedbrytningsprosent for de ulike behandlingene ble beregnet (fig. 3.2.3). Beregningene viste at det hadde skjedd en fullstendig nedbrytning av Clearway 1 i overflatejord med lav konsentrasjon (500 ppm i jord). For overflatejord med middels konsentrasjon (5000 ppm i jord) og undergrunnssand med lav konsentrasjon ga beregningene ca. 10% nedbrytning. Ved høy konsentrasjon (50000 ppm i jord) var nedbrytningen ubetydelig. Beregnet restinnhold av avisningsvæsker bekrefter resultatene fra respirasjonsmålingene, dvs. større nedbrytning i overflatejord og ved lave konsentrasjoner av Clearway 1.

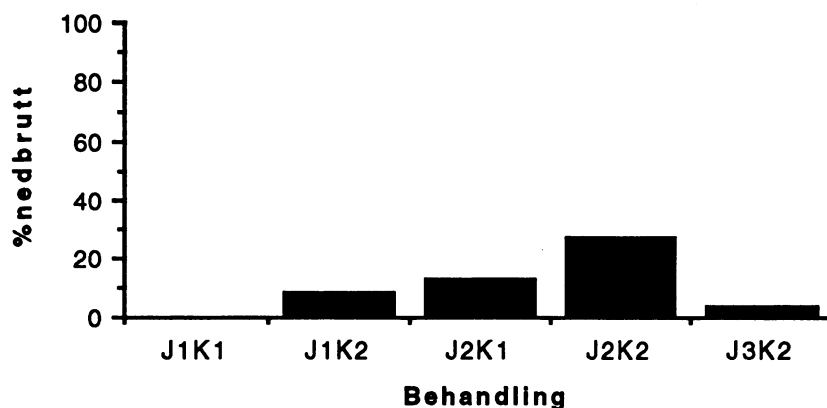


Figur 3.2.3 Nedbrytning (%) av kaliumacetat ved ulike behandlinger etter forsøk 1

3.2.2 Forsøk 2 - Clearway 1 ved lav temperatur

RESTINNHOLD AV AVISNINGSVÆSKER

Ved dette forsøket varierte temperaturen mellom 1 og 5°C. Trykkforskjeller skapt av temperaturvariasjoner gjorde resultatene fra respirometeret usikre. Tallene indikerer imidlertid lav nedbrytningsaktivitet. Analyser av restinnhold av acetat ved forsøkets avslutning bekrefter resultatene fra forsøk 1, dvs. raskere nedbrytning i overflatejord og ved lave konsentrasjoner av Clearway 1 (fig. 3.2.4). Pga. usikkerhet knyttet til forsøksgjennomføringen er det lagt liten vekt på resultatene fra dette forsøket.



Figur 3.2.4 Nedbrytning (%) av kaliumacetat ved ulike behandlinger etter forsøk 2

3.2.3 Forsøk 3 - Clearway 1 og Kilfrost

RESPIRASJONSMÅLINGER

Nedbrytning av to blandinger av Clearway 1 og Kilfrost (B1 og B2) samt en konsentrasjon av Kilfrost (B3) ble studert i jordtypene undergrunnssand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3) fra Gardemoen. Forsøket ble kjørt i to uker. Hver behandling ble kjørt med to gjentak. Sammenligning av gjentakene med enveis variansanalyse viste at disse kunne beskrives som like. Middelerdien er derfor brukt ved videre framstilling og behandling av resultatene.

Statistisk analyse av forsøksdata viste at både jordtype og blanding/type avisningsvæske ga signifikant forskjellige nedbrytningshastigheter på 1 % nivå (tab. 3.2.4). Det ble funnet samspillseffekter mellom jordtyper og blandinger/typer av avisningsvæsker ($p < 0,01$). Tabell 3.2.5 viser relative forskjeller i nedbrytningshastighet mellom overflatejord og sand, samt ulike blandinger/typer av avisningsvæsker.

Tabell 3.2.4 Variansanalyse effekt av jordtype (J1 og J2) og blandinger/typer av avisningsvæsker (B1, B2 og B3) samt samspill mellom disse.

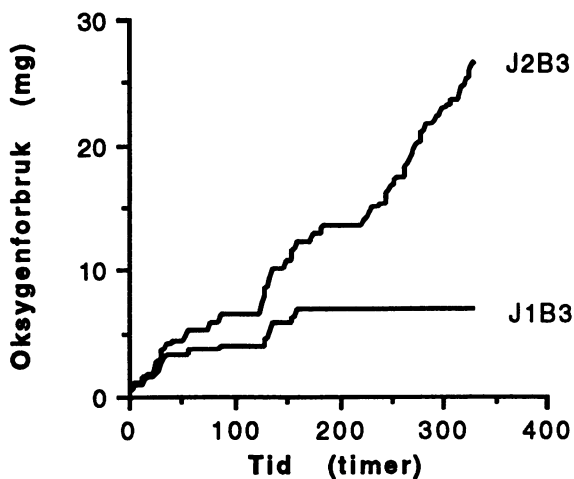
Faktor	Kvadratsum	Frihetsgr.	Middelkv. sum	F-verdi	Signifikansnivå (P)
Tid	4265,32	1	4265,32	964,33	0,00
Jordtype	1747,41	1	1747,41	395,07	0,00
Blandinger	1256,55	2	628,27	142,04	0,00
Jordt.* bland.	484,14	2	242,07	54,73	0,00
Feil	2171,74	491	4,42		

Tabell 3.2.5 Relative forskjeller i nedbrytningsaktivitet (adjusted least squares means)mellom ulike jordtyper og blandinger/typer av avisningsvæsker.

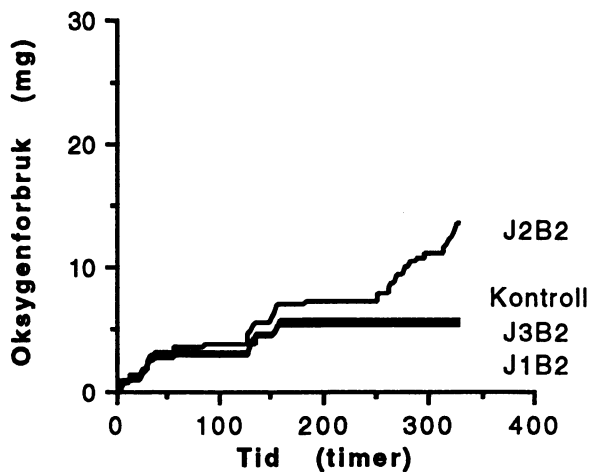
Undergrunns-sand	Overflate-jord	50/50 Cl.w+Kil.	90/10 Cl.w+Kil.	Kilfrost
4,41	8,16	5,21	5,11	8,53

Som i forsøk 1 skjedde nedbrytning raskere i overflatejord enn i undergrunns-sand (figur 3.2.5). De to blandinger av Clearway 1 og Kilfrost (B1 og B2) ga nesten like oksygenforbrukskurver selv om teoretisk oksygenforbruk var betydelig høyere i B1 enn i B2 (figur 3.2.6). Forsøkskamre tilsatt ren Kilfrost hadde klart høyere oksygenforbruk enn kamre tilsatt blandinger med kaliumacetat. Resultatene viser at Kilfrost brytes raskere ned enn Clearway 1 ved samme konsentrasjon, dvs. 5000 ppm i jord. Lavere nedbrytningshastighet for Clearway 1 antas å skyldes saltstress for mikroorganismene.

A. Kilfrost

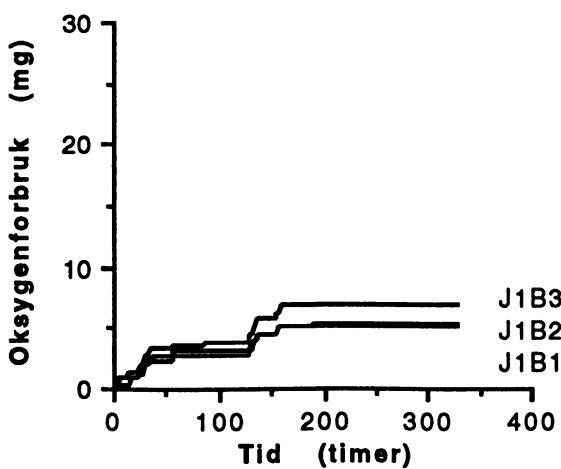


B. Clearway+Kilfrost (90:10)

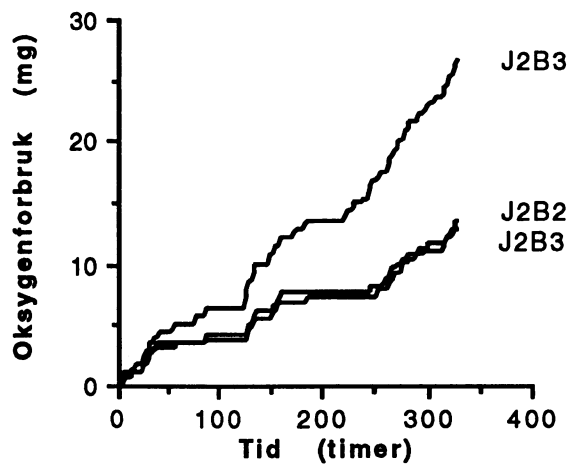


Figur 3.2.5. Oksygenforbruk ved nedbrytning av Kilfrost (A) og blanding av Clearway og Kilfrost i forholdet 90/10 (B) i undergrunnsand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3).

A. Undergrunnsand



B. Overflatejord



Figur 3.2.6 Oksygenforbruk ved nedbrytning to blandinger av Clearway og Kilfrost (B1 og B2) samt ren Kilfrost (B3) i undergrunnsand (A) og overflatejord (B).

For undergrunnssand (J1) viste akkumulert oksygenforbruk i forsøkskamre tilsatt blandinger av Clearway 1 og Kilfrost ingen økning sammenlignet med kontrollen (tab. 3.2.6). For ren Kilfrost var akkumulert oksygenforbruk høyere enn kontrollen og økningen tilsvarte en nedbrytning av 1% av teoretisk oksygenforbruk. I overflatejord (J2) var oksygenforbruket (nedbrytningsaktiviteten) høyere, spesielt for Kilfrost der akkumulert oksygenforbruk tilsvarte 12% nedbrytning av teoretisk oksygenforbruk.

Tabell 3.2.6 Oksygenforbruk i ulike forsøkskamre sammenlignet med teoretisk oksygenforbruk for tilsatt mengde avisningsvæske.

Kons. avisn.væske (ppm)	Teor. O ₂ -forbruk (mg)	Målt O ₂ -forbruk (mg/100g jord)				Andel nedbrutt (%)		
		J1	J2	J3	K	J1	J2	J3
5000 Cl.w + 5000 Kilf.	337	5,1	12,8			-	2	
5000 Cl.w + 500 Kilf.	178	5,2	13,4	5,5		-	4	-
5000 Kilf.	177	6,9	26,7			1	12	
Kontroll					5,6			

RESTINNHOLD AV AVISNINGSVÆSKER

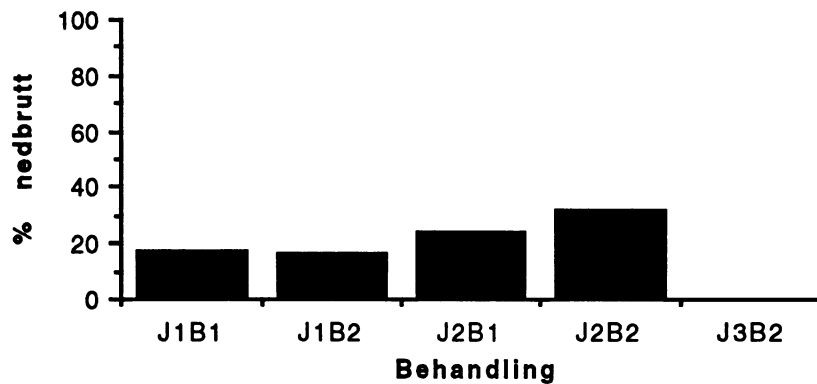
Ved avsluttet forsøk ble jorda i forsøkskamrene ekstrahert som beskrevet tidligere.

Nedbrytningsprosent for Clearway og Kilfrost ved de ulike behandlingene er vist i figur 3.2.7 og 3.2.8. Tilsvarende resultatene fra respirometermålingene skjer nedbrytningen mest effektivt i overflatejorda (J2) og Kilfrost (B3) brytes lettest ned. For blandinger av Clearway 1 og Kilfrost (B1 og B2) i undergrunnssand ble henholdsvis 16 og 17 % av acetatinnholdet nedbrutt. Tilsvarende tall for overflatejord var 24 og 32. I silt (J3) ble det ikke påvist nedbrytning av acetat.

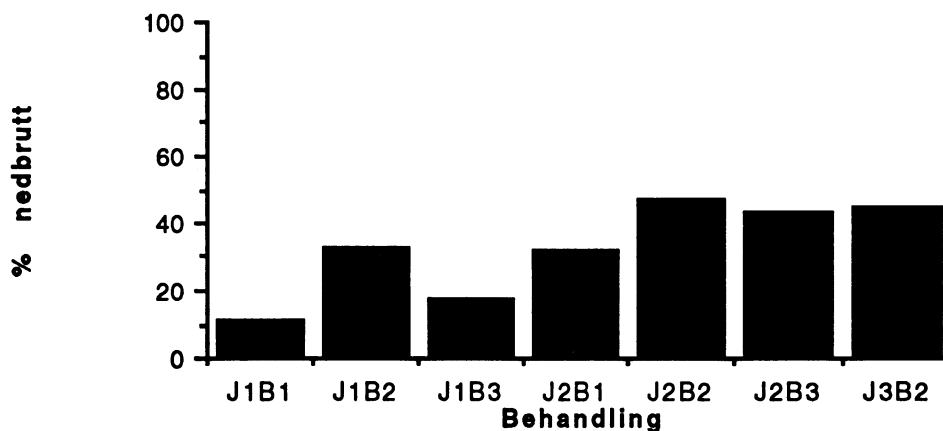
Også i blanding med Clearway 1 ble Kilfrost brutt raskere ned. I undergrunnssand ble henholdsvis 11 (B1) og 33% (B2) av propylenglykolen brutt ned. I overflatejord var tilsvarende tall 32 og 47%. Større nedbrytning for blandingen 90:10 mellom Clearway 1 og Kilfrost indikerer positiv effekt av lav konsentrasjon av Kilfrost. For forsøkskamre med ren Kilfrost var nedbrytningen 18% for undergrunnssand og 43% for overflatejord. For Kilfrost viste silt (J3) en overraskende stor nedbrytning på 45%.

Sammenlignet med nedbrytningsaktivitet beregnet på bakgrunn av akkumulert oksygenforbruk gir beregninger på bakgrunn av restnivå langt større nedbrytning. Dette er naturlig på bakgrunn

av at respirometeret ikke registrerer nedbrytning ved hjelp av oksygenreserver i jord og væske. Beregninger på bakgrunn av restnivåer gir derfor det sikreste anslaget for nedbrytning. Metoden kan imidlertid gi en viss overestimering av nedbrytningsaktiviteten gjennom noe nedbrytning ved opptining av jordvæske før analyse samt ved et mindre tap ved overføring av jordsuspensjon fra forsøkskamre til sentrifugerør.



Figur 3.2.7 Nedbrytning av acetat i to blandinger av Clearway og Kilfrost (B1 og B2) i undergrunnsand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3) .



Figur 3.2.8 Nedbrytning av propylenglykol i to blandinger av Clearway og Kilfrost (B1 og B2) samt ren Kilfrost (B3) i undergrunnsand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3) .

BEREGNET NEDBRYTNINGSHASTIGHET FOR FORSØK 3

Nedbrytningshastighet for propylenglykol og acetat i ulike jordtyper og for ulike blandinger av avisningsvæsker kan beregnes på bakgrunn av analyser av restinnhold. I tabell 3.2.7 er nedbrytningshastighetene for de ulike behandlingene angitt som mg avisningsstoff pr. kg jord og døgn.

Nedbrytningshastigheten for propylenglykol varierer mellom 17 og 155 mg/ kg jord /døgn, mens nedbrytningen av acetat varierer mellom 0 og 98 mg/kg jord /døgn. De beregnede nedbrytningshastighetene er middelveier og fanger ikke opp variasjon i hastighet over forsøket. Verdiene for nedbrytningshastighet kan ikke brukes for å regne ut omsetningshastigheter i naturlige jordprofiler, men gir en indikasjon på maksimal nedbrytningshastighet. under naturlige forhold

Tabell 3.2.7 Nedbrytningshastighet for propylenglykol og acetat ved ulike kombinasjoner av jord og avisningsvæsker. Angitt som mg propylenglykol eller acetat pr. kg jord og dag.

Behandling	J1B1	J1B2	J1B3	J2B1	J2B2	J2B3	J3B2
Nedbr. hastighet propylenglykol	53	18	86	86	19	155	17
Nedbr. hast acetat	52	50		73	98		0
Totalt	105	68	86	159	117	155	17

3.2.4 Forsøk 4 - tilsetning av næringsstoffer

RESPIRASJONSMÅLINGER

Nedbrytning av en konsentrasjon av Clearway (C1), en blanding mellom Clearway 1 og Kilfrost (C2) og en konsentrasjon av Kilfrost (C3) tilsatt næringsstoffer ble studert i undergrunnssand (J1) , overflatejord (J2) og silt (J3). Hver behandling ble kjørt med to gjentak. Enveis variansanalyse viste at gjentakene kunne beskrives som like. Middelveier av gjentak er derfor brukt ved videre behandling og framstilling av resultatene.

Som for forsøk 1 og 3 viste faktoriell analyse av forsøksdata at både jordtype (undergrunnssand eller overflatejord) og blanding/type avisningsvæske ga signifikant forskjellig (på 1% nivå) oksygenforbruk (tab. 3.2.8). Analysen viste også signifikante samspillseffekter mellom jordtype og blanding/type avisningsvæsker. Tabell 3.2.9 viser relative forskjeller i nedbrytningsaktivitet mellom overflatejord og sand samt ulike blandinger/typer av avisningsvæsker.

Tabell 3.2.8 Variansanalyse effekt av jordtype (J1 og J2) og ulike blandinger/typer av avisningsvæsker med næringsstofftilsetning (C1, C2 og C3) samt samspillseffekter.

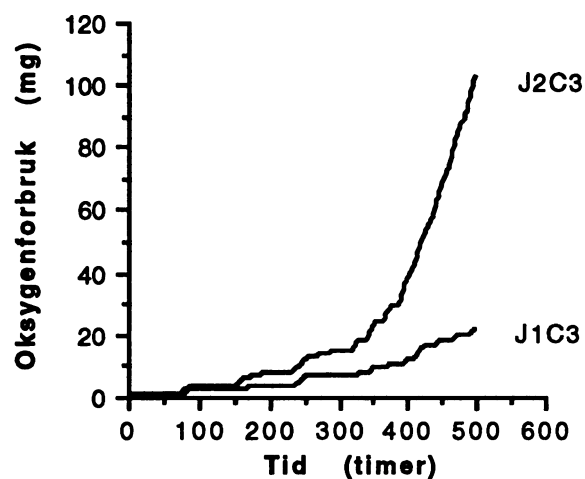
Faktor	Kvadratsum	Frihetsgr.	Middelkv. sum	F-verdi	Signifikansnivå (P)
Tid	47046,178	1	47046,178	516,817	0,00
Jordtype	10921,269	1	10921,269	119,974	0,00
Kons.	4582,624	2	2291,312	25,171	0,00
Jordt.* kons.	2843,083	2	1421,541	15,616	0,00
Feil	45242,224	497	91,031		

Tabell 3.2.9 Relative forskjeller i nedbrytningsaktivitet (adjusted least squares means)mellom ulike jordtyper og ulike typer/blandinger av avisningsvæsker tilsatt næringsstoffer.

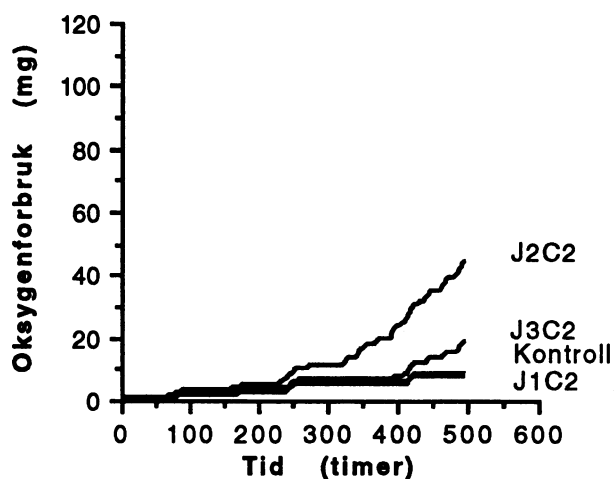
Undergr. sand	Overflatej.	Clearway	90/10 Cl.w+Kilf	Kilfrost
5,95	15,26	8,39	8,55	14,87

Som i forsøk 1 og 3 var oksygenforbruket klart større i overflatejord enn i undergrunnsand og silt (figur 3.2.10). Tilsvarende ga Kilfrost (C3) et betydelig større oksygenforbruk enn Clearway 1 (C1) og blanding Clearway/Kilfrost (fig. 3.2.11). Sammenligning av oksygenforbruk med forsøk 3 viser at tilsats av næringsstoffer påvirker oksygenforbruket (nedbrytningsaktiviteten) i liten grad. Under feltforhold hvor jorda tilføres stadig ny avisningsvæske må en likevel forvente at det vil oppstå mangel på næringsstoffer. Forsøket viser at nedbrytningen av Clearway i høy konsentrasjon (5000 ppm i jord) kan akselerere etter en tilpassingsfase på 2-3 uker. Nedbrytningen av Kilfrost øker eksponielt i uke 3. Økt omsetning av både Clearway 1 og Kilfrost i uke 3 viser betydningen av lang oppholdstid i umettet sone.

A. Kilfrost

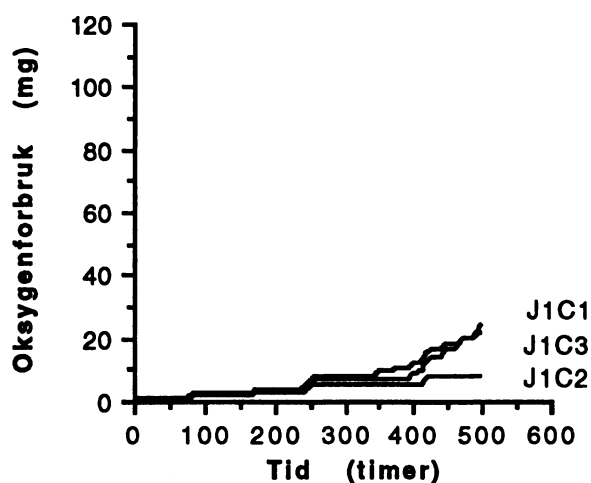


B. Clearway 1+Kilfrost (50/50)

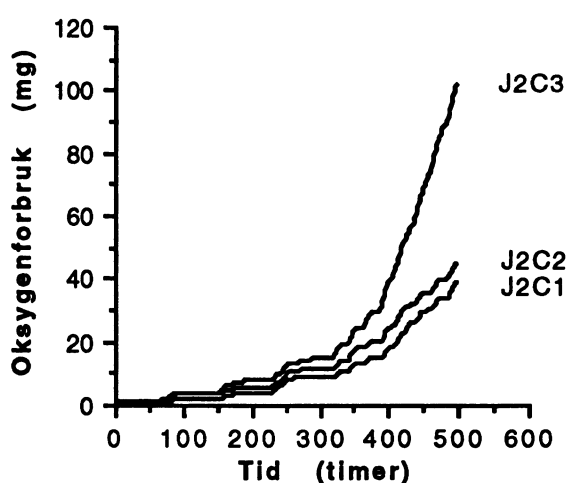


Figur 3.2.10 Oksygenforbruk ved nedbrytning av Kilfrost(A) tilsatt næringsstoffer og blanding av Clearway og Kilfrost (B) tilsatt næringsstoffer i undergrunnsand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3).

A. Undergrunnsand



B. Overflatejord



Figur 3.2.11 Oksygenforbruk ved nedbrytning av Clearway (C1), blanding av Clearway og Kilfrost (C2) og Kilfrost(C3) tilsatt næringsstoffer i undergrunnsand (A) og overflatejord (B) .

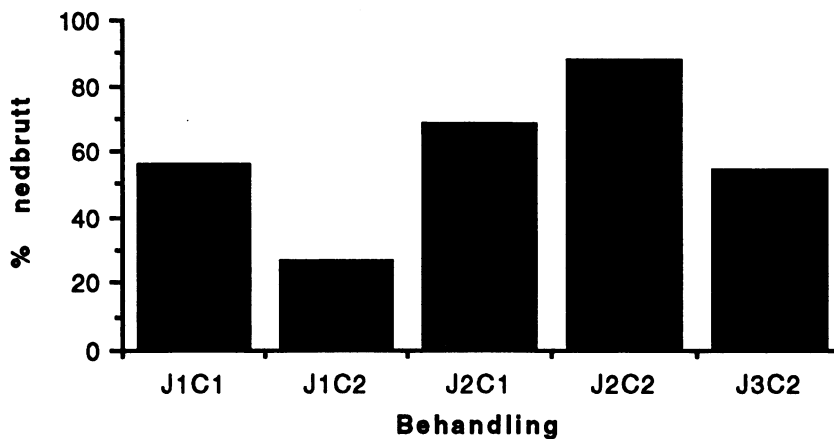
Akkumulert oksygenforbruk i forsøkskamre tilsatt avisningsvæske sammenlignet med kontroll og teoretisk oksygenforbruk gir en indikasjon på hvor stor andel av avisningsvæska som er nedbrutt (tabell 3.2.10). Beregningene gir en omsetning på under 10% for alle blandinger/konsentrasjoner i undergrunnsand (J1). For overflatejord (J2) viste beregningene klart høyest nedbrytning av Kilfrost (53%), mens Clearway og 50/50 blanding av Clearway ga en nedbrytning på ca. 11%. Denne beregningsmetoden forventes å gi et dårligere anslag av andel avisningsvæske nedbrutt enn beregninger basert på restinnhold av avisningsvæske.

Tabell 3.2.10 Oksygenforbruk i ulike forsøkskamre sammenlignet med teoretisk oksygenforbruk for tilsatt mengde avisningsvæske.

Kons. avisn.væske (ppm)	Teor. O ₂ - forbruk (mg)	Målt O ₂ -forbruk (mg)				Andel nedbrutt (%)		
		J1	J2	J3	K	J1	J2	J3
5000 Cl.w	160	23,6	38,6		8,8	9	18	
5000 Cl.w + 5000 Kilf.	337	8,1	44,8	18,7		-	11	3
5000 Kilf.	177	21,7	102,4			7	53	

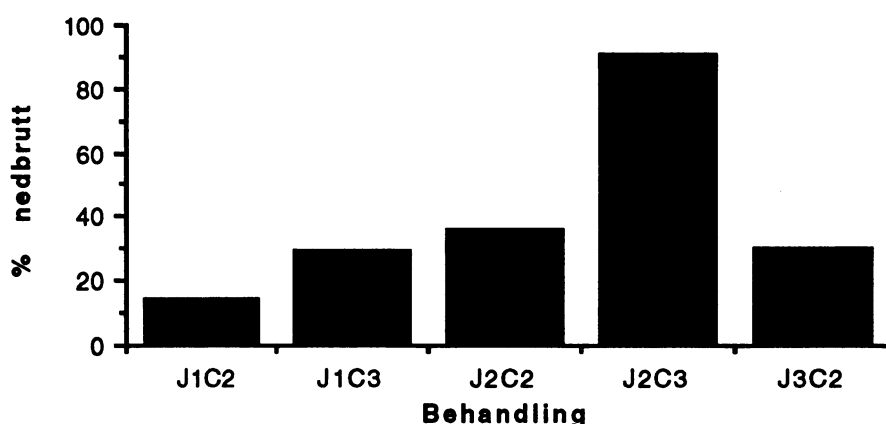
RESTINNHOLD AVISNINGSVÆSKER

Ved avsluttet forsøk ble jorda i forsøkskamrene ekstrahert. Nedbrytningsprosent for acetat fra Clearway 1 og propylenglykol fra Kilfrost ved de ulike behandlingene er vist i figur 3.2.12 og 3.2.13. Nedbrytningen var mest effektiv i overflatejorda (J2), men det er mindre forskjell på overflatejord og undergrunnsand (J2) enn forventet på bakgrunn av respirometerresultatene. For ren Clearway 1 og 50/50 blanding av Clearway 1 og Kilfrost brytes henholdsvis 56 og 27% av tilsatt acetat ned i undergrunnsand. Tilsvarende tall for overflatejord er 69 og 88%. Siltjorda ga en nedbrytning på 55%.



Figur 3.2.12 Nedbrytning (%) av acetat i Clearway (C1) og blanding Clearway 1 og Kilfrost (C2) i sand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3) ved tilsetning av næringsstoffer.

For blandingen 50/50 med Clearway 1 og Kilfrost var nedbrytningen i undergrunnsand, overflatejord og silt på henholdsvis 14, 36 og 30%. Som for de andre forsøkene viste overflatejorda raskest nedbrytning. For ren Kilfrost skjedde nedbrytningen av propylenglykol betydelig raskere. Overflatejorda viste en nedbrytning på hele 91%, mens undergrunnsand viste en nedbrytning på 36%. Beregningene av nedbrytning på bakgrunn av restnivåer i jorda samsvarer bra med tendensen i respirasjonsmålingene. Nedbrytningstallene er imidlertid høyere enn de som beregnes på bakgrunn av akkumulert respirasjon og teoretisk oksygenforbruk. Bakgrunnen for dette er diskutert tidligere. Relativt langsom nedbrytning for blandingen mellom Clearway og Kilfrost kan forklares med svært høy konsentrasjon av avsningsvæsker i jorda (5000 ppm Clearway + 5000 ppm Kilfrost), noe som hemmer mikrobiell nedbrytning. Dette samsvarer med resultater og diskusjon under forsøk 1 og 3.



Figur 3.2.13 Nedbrytning (%) av propylenglykol i blanding Clearway og Kilfrost (C2) og i Kilfrost (C3) i sand (J1), overflatejord (J2) og silt (J3) ved tilsetning av næringsstoffer.

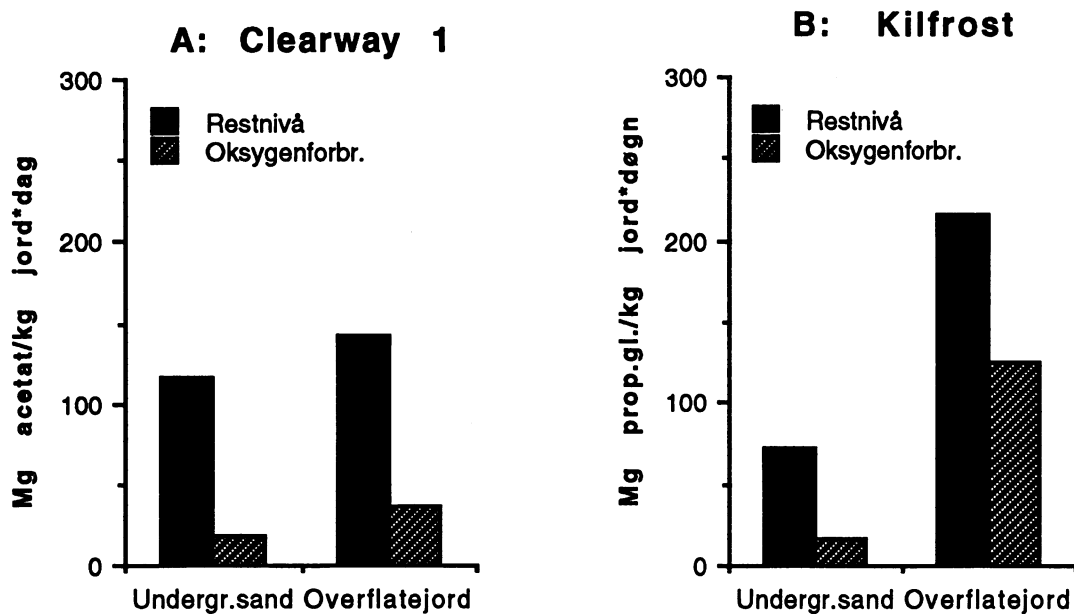
Nedbrytningshastighet for propylenglykol og acetat ble beregnet på bakgrunn av analyser av restinnhold. I tabell 3.2.11 er nedbrytningshastighetene for de ulike behandlingene angitt som mg avisningsstoff pr. kg jord og døgn. Nedbrytningshastigheten for propylenglykol varierte mellom 70 og 216 mg/kg jord*døgn, mens nedbrytningen av acetat varierer mellom 55 og 181 mg/kg jord *døgn. Nedbrytningshastighetene er middelerverdier og viser ikke variasjonen over forsøket. Verdiene kan gi en indikasjon på maksimal nedbrytningshastighet under naturlige forhold.

Tabell 3.2.11 Nedbrytningshastighet for propylenglykol og acetat ved ulike kombinasjoner av jord og avisningsvæsker. Angitt som mg propylenglykol eller acetat pr. kg jord og dag.

Behandling	J1C1	J1C2	J1C3	J2C1	J2C2	J2C3	J3C2
Nedbr. hast. propylenglykol		70	72		85	216	72
Nedbr. hast acetat	116	55		142	181		112
Totalt	116	125	72	142	266	216	184

Nedbrytningshastigheten kan også beregnes ved å sammenligne målt oksygenforbruk med teoretisk oksygenforbruk. Denne metoden ansees som mere usikker enn metoden basert på restnivåer. Store forskjeller mellom metodene kan indikere i hvilken grad det har skjedd en ufullstendig nedbrytning av avisningsvæskene. En sammenligning av disse metodene for forsøk 4 viser store forskjeller mellom metodene (fig. 3.2.14). Resultatet indikerer derfor at det skjer en ufullstendig nedbrytning der

avisningsvæskene spaltes ned til mellomprodukter. Spesielt gjelder dette for Clearway 1. Ufullstendig nedbrytning vil bl.a. skje ved manglende oksygendiffusjon til det indre jordvolumet.



Figur 3.2.14 A. Nedbrytningshastighet for 5% Clearway i undergr. sand og overflatejord beregnet på bakgrunn av restnivå ved avslutning av forsøk og på bakgrunn av totalt oksygenforbruk.

B. Nedbrytningshastighet for 5% Kilfrost i undergr. sand og overflatejord beregnet på bakgrunn av restnivå ved avslutning av forsøk og på bakgrunn av totalt oksygenforbruk.

Beregninger basert på restnivåer for både forsøk 3 og 4 viser at nedbrytningen av Kilfrost varierer mellom 17 og 216 mg propylenglykol / kg jord /døgn. Tilsvarende tall for Clearway viser en variasjon mellom 0 og 180 mg acetat / kg jord /døgn. Generelt forventes en dobling av nedbrytningshastigheten ved en temperaturøkning på 10°C. De beregnede nedbrytningshastighetene kan kun gi en indikasjon på den maksimale nedbrytningskapasiteten i jordprofiler under naturlige forhold. Dette skyldes at det produseres nytt oksygen i respirometerkamrene parallelt med registrering av oksygenforbruk.

3.2.5 BOF-forsøk

For å få en bedre forståelse av nedbrytning av Clearway 1 og Kilfrost samt evt. hemming ved høye konsentrasjoner, ble det kjørt supplerende BOF-forsøk. Disse forsøkene omfattet konsentrasjoner på 500, 50 og 5 g/l (50, 5 og 0,5%) fra Clearway 1, Kilfrost, kaliumacetat og propylenglykol (tabell 3.2.11 og 3.2.12). Tilsvarende konsentrasjoner av Clearway 1 og

Kilfrost ble også kjørt med næringsstofftilsetning for å se hvordan dette påvirket nedbrytningshastigheten.

Både Clearway og Kilfrost var tydelig toksiske ved høye konsentrasjoner. For den laveste konsentrasjonen av Clearway kom nedbrytningen imidlertid godt igang og oksygenforbruket var betydelig. Ved løsnings på 5 gKAc/l (0,5%) fra Clearway 1 med næringsstofftilsetning var oksygenforbruket enda høyere. En løsning på 5 g/l av ren kaliumacetat viste ingen aktivitet. For Clearway 1 utgjør oksygenforbruket målt ved 0,5% løsning mellom 10 og 15% av teoretisk mengde KOF tilsatt. Omsetningen var dermed betydelig tatt i betraktning av at oksygentilførselen antas å være begrensende samt med en forsøksperiode begrenset til 7 dager.

For Kilfrost og propylenglykol var oksygenforbruket lite ved alle konsentrasjoner. De høyeste verdiene ble imidlertid funnet ved lave konsentrasjoner. Tilsvarende konsentrasjoner av Clearway tilsatt næringsstoffer viste en betydelig økning i oksygenforbruk. Målt oksygenforbruk for 0,5% Kilfrost med næringsstofftilsetning utgjorde også ca. 10% av tilsatt mengde KOF.

Tabell 3.2.11 Oksygenforbruk (mg/l) ved BOF-test med Clearway 1 og kaliumacetat i konsentrasjonene 500, 50 og 5 g kaliumacetat/l (50, 5 og 0,5%) samt tilsvarende konsentrasjoner av Clearway 1 med næringsstofftilsetning.

Clw 50%	Clw 5%	Clw 0,5%	KAc 50%	KAc 5%	KAc 0,5%	Clw 50%+N	Clw 5% +N	Clw 0,5%+N
20	30	960	0	0	0	0	0	1150

Tabell 3.2.12 Oksygenforbruk (mg/l) ved BOF-test med Kilfrost og propylenglykol i konsentrasjonene 500, 50 og 5 g propylenglykol/l (50, 5 og 0,5%) samt tilsvarende konsentrasjoner av Kilfrost med næringsstofftilsetning.

Kilfrost 50%	Kilfrost 5%	Kilfrost 0,5%	Prop.gl. 50%	Prop.gl. 5%	Prop.gl. 0,5%	Kilfrost 50%+N	Kilfrost 5%+N	Kilfrost 0,5%+N
0	110	110	10	36	270	10	480	900

4. Adsorbsjonsforsøk i steril jord.

I januar 1992 ble batchforsøk utført for å teste de rene adsorbsjonsprosessene av propylen-glykol og kaliumacetat. Fordi både acetat og propylen-glykol er lett nedbrytbare (Kaplan et al., 1982; Sabeih & Narasiah, 1992; McGahey & Bouwer, 1992), ble forsøkene gjort i bakteriefrie jordprøver.

4.1. Materiale og metode

Jord fra ulike dyp (Tab. 4.1.1) ble veid inn i et 100 ml prøveglass som kunne stenges med et tett membranlokk. For å fjerne bakteriene ble glassene med jordprøver gammasterilisert på Kjeller. Vann som skulle etterlikne jordvann fra ca. 30cm dyp (Tab. 4.1.2), sammen med det aktuelle avisingskjemikaliet ble tilsatt gjennom et 0.2 m filter. Propylen-glykol og kaliumacetat ble tilsatt i konsentrasjoner fra 2,5 mg/l opp til 10 g/l. Glassene ble satt til resting på en ristemaskin i tre døgn. Ristingen foregikk i romtemperatur ca. 20°C. Enkelte prøver ble tatt ut tidligere fordi det var usikkert når likevekt var innstilt. Prøvene ble så sentrifugert og den avskilte vannprøven ble frosset ned for senere å bli analysert for enten propylen-glykol eller kalium og acetat (analyser beskrevet tidligere). Prøvene lå nedfrosset (-18°C) i ca. 1,5 år.

Tabell 4.1.1. Jord brukt i forsøket.

Jordtype/dyp:	Antall prøver	Mengde jordprøve	Vannmengde
humuslag	23	5g	25 ml
30cm dyp	76	10g	50 ml
110cm dyp	96	10g	50 ml
uten jord	12	0	50 ml

Tabell 4.1.2. "jordvann" brukt i forsøket.

kationer (mg/l):		anioner (mg/l):	
Ca	1.12	SO ₄	1.72
Mg	0.16	NO ₃	0.02
Na	0.82		
K	0.19		

pH ble justert til 5 med H₂SO₄

4.2. Resultater og diskusjon

Det ble ikke funnet signifikant adsorpsjon av propylenglykol i noen av jordtypene. Dette er ventelig p.g.a. lav K_{ow} verdi. Kalium viste adsorpsjon i sjikt B (20cm dyp) og i sjikt C (100cm dyp) (fig. 4.2.1. og fig. 4.2.2.). Adsorpsjonen ser ut til å nå sin maksimumsverdi på 2mg/g jord (2meq/100g) i jordtype B, mens adsorpsjonen i C flater ut ved en adsorpsjon på ca. 1mg/g jord (1meq/100g). Dette betyr at det meste av kationekapasiteten i de ulike jordtypene er brukt opp, se Tab.2.1.2 . I humuslaget der kun lave konsentrasjoner av kaliumacetat ble benyttet, var bakgrunnsverdiene høyere enn det som ble tilsatt og ingen adsorpsjon kunne påvises. Acetat analysene tyder på en stor variasjon i bakgrunnsverdier, eller at prøvene er blitt forurenset under lagring i fryser. Ingen signifikant adsorpsjon kunne dermed påvises. Utifra dette forsøkene er det kun kalium som sikkert kan forventes å adsorberes i denne typen jord. På grunn av usikkerhet med hensyn på acetatkonsentrasjoner, kan ikke adsorpsjon utelukkes.

K+ adsorpsjon, Jordtype B

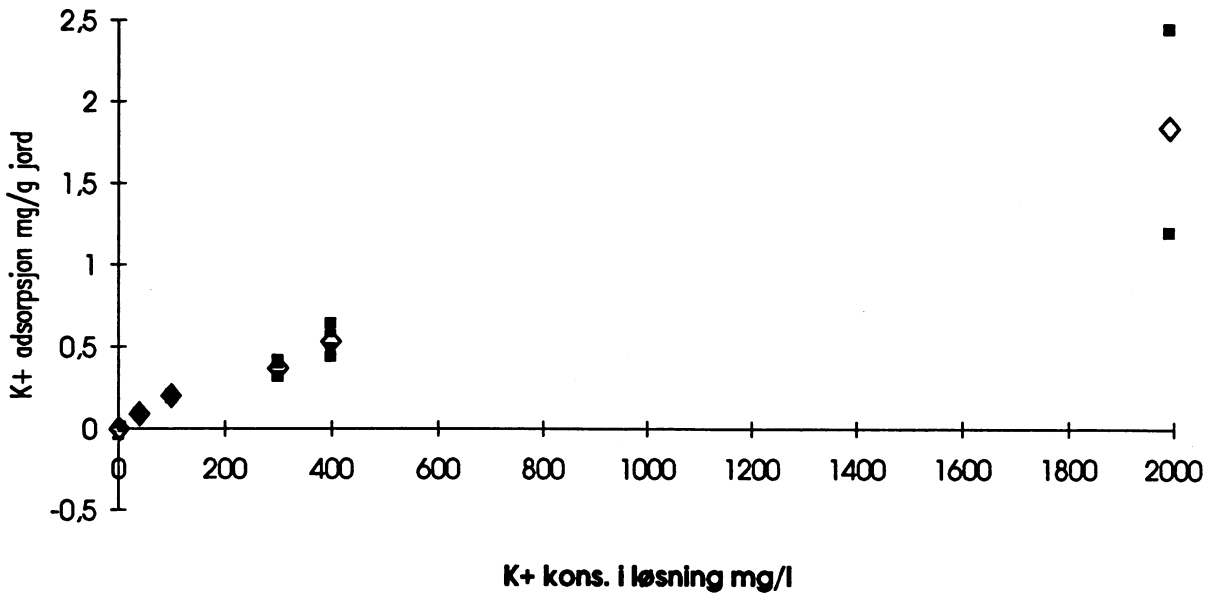


Fig. 4.2.1. Kaliumadsorpsjon mot konsentrasjoner i tilsetningsvannet i jordtype B, fra 20cm dyp.

K+ adsorpsjon, Jordtype C

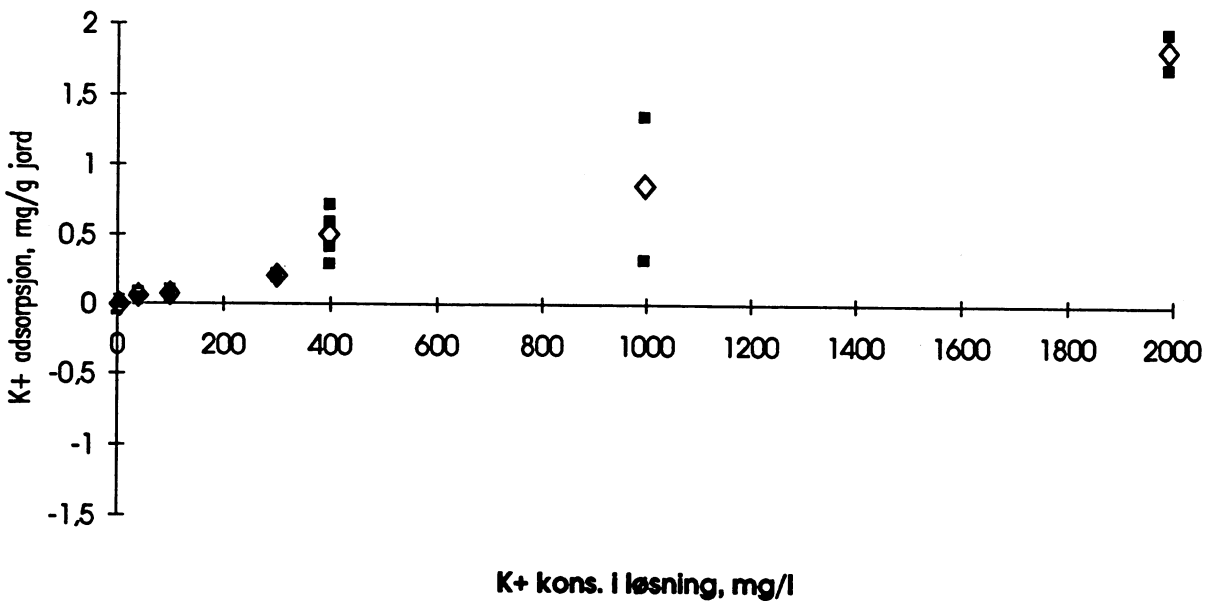


Fig. 4.2.2. Kaliumadsorpsjon mot konsentrasjoner i tilsetningsvannet i jordtype C, fra 100cm dyp.

5. Sammenfattende diskusjon.

Lysimeterforsøket på Moreppen har demonstrert forløpet til en avisingskjemikaliepuls infiltrert på overflaten av en grov sandjord. Konsentrasjonene tilsatt på overflaten var omlag 4 ganger så lav som den som benyttes direkte på fly og rullebaner. Forsøket har vist at fortykning er den viktigste konsentrasjonsreducerende prosessen under den raske infiltrasjonen som skjer under snøsmeltingen. Nedgang i pH og økte jern- og mangankonsentrasjoner i markvannet under denne infiltrasjonen indikerer at en viss nedbrytning finner sted også her. I søyleforsøkene utført på oppbygde jordprofil fra de øverste 80cm (Laake & Efraimsen, 1992) fant man nedbrytning ved tilsvarende infiltrasjonsmengder og oppholdstider som i feltforsøket. Årsaken til at denne nedbrytningen ikke er registrerbar i feltforsøket, kan være at konsentrasjonene her var langt høyere enn dem benyttet på NIVA. Dette virker som en sansynlig forklaring også ut i fra resultatene i respirometerforsøket.

I motsetning til nedbrytningsprosessen ser adsorpsjon av kalium ut til å forekomme allerede under den raske infiltrasjonen som varte i ca. 21 dager. Ca.14 dager etter at infiltrasjonen stanset var adsorpsjonen av kalium 40%, etter 58 dager var den økt til 60%. Hvor stor del av ionebyttekapasiteten som her er brukt opp er ikke forsøkt beregnet, men fordi denne jordtypen har relativt lav kationbytte kapasitet er det mulig at denne vil brukes opp etter lengre tids belastning. Kalium vil da kunne lekke ut til grunnvannet. Beregninger av når dette vil kunne skje krever grundigere undersøkelser av kaliumadsorpsjon i denne type jord. Ut i fra den målte kationbyttekapasiteten i denne jorda vil adsorpsjonen i topplaget (6-10 cm tykt) være ca. 15 ganger høyere enn i den underliggende jorda.

Infiltrasjonsperioden etterfølges av en særdeles tørr periode. Det er svært liten infiltrasjon i perioden 1. mai til 8. juni. Markvannet blir stående relativt stille. Først etter ca. 35-40 dager fra tilsetting begynner nedbrytningen av acetat og propylenglykol. Dette kan ha sammenheng med at konsentrasjonene er redusert betraktelig og at jordtemperaturen stiger etter avsluttet snøsmelting. Nedbøren i mai-94 var 2% av normalen. Den normale nedbøren i mai er likevel relativt liten sammenliknet med den mengden som infiltreres under snøsmeltingen (ca. 20%). I mai vil også evapotranspirasjonen øke slik at nettoinfiltrasjonen blir enda mindre. I et "normal-år" vil en forvente en noe større nedbørmengde etter snøsmeltingen enn i dette forsøket men transportert dyp bør ikke øke med mer enn ca. 40 cm.

Propylenglykol begynner å brytes ned noe tidligere enn acetat. Nedbrytningen av acetat begynner først en tid etter at konsentrasjonen har nådd 5000mg/l (dvs.0.5%) i punktene med høyeste belastning. Respirometerforsøket viste at høye konsentrasjoner av acetat fra

Clearway 1 ga redusert nedbrytningsaktivitet. Den laveste konsentrasjonen (5 g/l, tilsv. 500 ppm i jord) viste den høyeste nedbrytningsaktiviteten. Ved de to høyeste konsentrasjonene (500 og 50 g/l) var nedbrytningsaktiviteten lavere enn for kontrollen uten tilsetning av avisningsvæske. Høye konsentrasjoner ga dermed en hemming av nedbrytningen innenfor en forsøksperiode på en uke. Tilsvarende resultater ble oppnådd ved å kjøre BOF-tester (7 dager) med ulike konsentrasjoner av Clearway og Kilfrost tilsatt inokolum.

Den maksimale konsentrasjon av acetat funnet på 70 cm dyp i et infiltrasjonsforsøk utført på Arlanda, var bare ca. 1/10 av konsentrasjonen funnet på tilsvarende dyp i lysimeterforsøket på Moreppen (omregnet i tilsvarende belastning). Dette er ikke helt overraskende siden Clearway 1 er tilsatt over lengre tid ved Arlanda-forsøket, 1 gang pr. uke gjennom hele vintersesongen. Permeabiliteten er ca. halvparten av hva den er på Moreppen og temperaturen er noe høyere (men varierer mer pga. mangel på snødekke). Forventningsvis ville dette gi en utflating av konsentrasjonskurven og en lavere maksimalverdi. Lengre oppholdstid og mindre jordpartikkelstørrelser (større overflate) kan også bidra til økt nedbrytning. Det viktigste å trekke ut av denne sammenlikningen er at en tilførsel over lengre tid vil kunne virke gunstig på reduksjonen av acetat fordi bakteriene i jorda får lengre tilpasningstid, og at de maksimale konsentrasjonene blir lavere.

Resultatet fra lysimeterforsøket viser at nedbrytningen av acetat er 37 % etter 58 døgn. Fordi ingen total nedbrytning skjer de første 38 døgnen er nettotiden for denne nedbrytningen ca. 20 døgn. Analyser av restnivå av avisningsvæsker i respirometerforsøket viste at 30-90% av Clearway 1 ble brutt ned over en periode på 21 dager, altså noe høyere verdi enn det som ble funnet i lysimeterforsøket. Analyser av Clearway 1 viste overraskende et betydelig innhold av nitrogen sammen med fosfat som korrosjonsinhibitor i tillegg til kaliumacetat. Dette har antageligvis gitt gunstigere nedbrytningsforhold, og dermed større nedbrytning.

Grove jordarter med lite innhold av organisk materiale må forventes å være spesielt utsatt for næringsmangel. I et BOF-forsøk med 5 g KAc/l (0,5%) fra Clearway 1 og 5 g PG/l (0,5%) fra Kilfrost med og uten næringsstoffer øker nedbrytningen av Kilfrost klart ved tilførsel av nitrogen og fosfor (NH₄-N og PO₄-P). For Clearway 1 er det liten/ingen respons. Innholdet av næringsstoffer i produktet er en naturlig forklaring på manglende respons i BOF-forsøket. For respirometerforsøket ble det imidlertid ikke funnet noen klar positiv effekt ved tilsetning av næringsstoffer. Innholdet av nitrogen og fosfor i både Clearway 1 og Kilfrost bør undersøkes videre, da dette er viktig informasjon vedrørende drift av evt. naturbaserte renseløsninger for nedbrytning av avisningsvæsker.

I lysimeterforsøket er nedbrytningen av propylenglykol ca 36% etter 58 dager. Statistisk behandling av totalt oksygen-forbruk i respirometerforsøket viste at nedbrytningen av propylenglykol (Kilfrost) skjedde omtrent dobbelt så raskt som nedbrytningen av acetat (Clearway 1). Denne forskjellen var ikke like klar ved beregning av nedbrytningshastighet på bakgrunn av restnivåer av avisningsvæsker. På bakgrunn av analysene viste beregningene at 14-90% av Clearway 1 var nedbrutt over en periode på 21 dager. Den store variasjonen skyldes ulik nedbrytningshastighet i undergrunnssand og overflatejord samt ved ulike konsentrasjoner og blandinger av avisningsvæsker. Lavere nedbrytningshastighet for acetat (Clearway 1) antas å skyldes saltstress hos mikroorganismene. Ved lavere konsentrasjoner forventes betydningen av slikt saltstress å avta slik at acetat nedbrytes like effektivt som propylenglykol, noe som ble funnet i søyleforsøk ved NIVA (Laake og Efraimsen, 1992).

Tilsetningsstoffer i Clearway 1 og Kilfrost reduserer ikke nedbrytningshastigheten som følge av giftvirkning. I et BOF-forsøk (biologisk oksygenforbruk) ble ulike konsentrasjoner av Clearway 1 og Kilfrost sammenlignet med tilsvarende konsentrasjoner av ren kaliumacetat og propylenglykol. Nedbrytningen av Clearway 1 og Kilfrost gikk stort sett raskere enn for de rene løsningene, bl.a. pga. innhold av næringsstoffer i kommersielle produkter.

Både respirometerforsøket og lysimeterforsøket har vist at nedbrytning også forekommer i jord på 1-2 meters dyp. Belastningsgrenser behøver dermed ikke nødvendigvis settes ut i fra det som kan omsettes i de øverste 15 cm av jordprofilen, slik det er foreslått i NIVA's rapport (Laake og Efraimsen, 1992). Belastningsgrensene vil være avhengig av lagdeling og avstand til grunnvannet. Jo større avstand til grunnvannet jo gunstigere er det for nedbrytningen.

Respirometerforsøket gir muligheter for å beregne nedbrytningshastigheter for Kilfrost og Clearway 1. Den antatt sikreste beregningsmetoden tar utgangspunkt i restnivåer av avisningsvæsker ved forsøkenes avslutning. En svakhet ved denne metoden er at den ikke fanger opp ufullstendig nedbrytning der avisningskjemikaliene spaltes opp i mellomprodukter. Nedbrytningshastigheten kan også beregnes ut fra måling av totalt oksygenforbruk sammenlignet med teoretisk oksygenforbruk. Usikkerheten i denne metoden ligger i at målingene av totalt oksygenforbruk ikke omfatter nedbrytning på bakgrunn av naturlige oksygenreserver i jord og jordvæske. Nedbrytningshastigheten er beregnet både på bakgrunn av restnivå av avisningsvæsker og totalt oksygenforbruk. Den store forskjellen mellom metodene indikerer at nedbrytningen kan ha vært ufullstendig med dannelse av energirike mellomprodukter. Ufullstendig nedbrytning kan forårsakes av oksygenbegrensning som skyldes langsom diffusjon.

Beregninger basert på restnivåer for hele forsøksmaterialet viser at nedbrytningen av propylenglykol fra Kilfrost varierer mellom 17 og 216 mg propylenglykol / kg jord /døgn. Tilsvarende tall for acetat fra Clearway 1 viser en variasjon mellom 0 og 180 mg acetat / kg jord /døgn. Generelt forventes en dobling av nedbrytningshastigheten ved en temperaturøkning på 10°C. De beregnede nedbrytningshastighetene kan kun gi en indikasjon på den maksimale nedbrytningskapasiteten i jordprofiler under naturlige forhold. Dette skyldes at det produseres nytt oksygen i respirometerkamrene parallelt med registrering av oksygenforbruk.

Kaliumadsorpsjon er et kjent fenomen, men er lite undersøkt i denne typen jord. Både lysimeterforsøket og et tidligere utført batchforsøk viser at slik adsorpsjon finner sted også i denne jordtypen. Det ser ut til at den maksimale adsorpsjonen er lik kationbyttekapasiteten (CEC). I sandjord som på Gardermoen vil CEC være på ca. 2-4 meq/100 g jord. I humuslaget er CEC ca. 35 meq/100 g jord.

Adsorpsjonshastigheten vil kunne variere med jordtype, temperatur og konsentrasjon av kalium i løsningen. Sannsynlig adsorpsjonshastighetsintervall for sandjord vil være 1-36 mg K⁺ pr. g jord og døgn avhengig av kalium-konsentrasjonen. I humuslaget vil hastigheten være ca. 14-336 mg K⁺ pr. g jord og døgn avhengig av kaliumkonsentrasjonen. De høyeste K⁺ konsentrasjonene vil gi den raskeste adsorpsjonen. Generelt vil finere jordarter kunne adsorbere større mengder, men adsorpsjonen vil kreve lengre tid.

Lagdelingen vil ha stor betydning for oppholdstiden, men også for nedbrytningen. En jordtype med små partikler vil ha større spesifikk overflate og kan huse langt større kolonier av bakterier. Dette vil kunne gi økt nedbrytning, men dermed også økt oksygenforbruk som kan gi anaerobe forhold. Fordi værforholdene kan variere en del fra år til år har vi valgt å se på reduksjonen i de enkelte lag i løpet av snøsmeltingen for å bestemme belastningskonsentrasjonene. Det er tatt utgangspunkt i forhold tilsvarende de på Moreppen. I NIVA's konklusjon (Laake og Efraimsen, 1992) er Kilfrost belastningsgrensen satt til 40 - 100 mg propylenglykol/l (omregnet fra DOC), mens den for Clearway 1 er satt til 200 mg acetat/l (omregnet fra DOC). Denne grensen kan nok økes noe, da det skjer betydelig nedbrytning også i de dypere lagene. Faktorielle analyser av respirasjonskurvene i forsøk 1, 3 og 4 viser at både ulike jordtyper og ulike konsentrasjoner/blandinger av Clearway 1 og Kilfrost har signifikant påvirkning på omsetningshastigheten. Omsetningshastigheten er raskere i overflatejord enn i undergrunnsand. Silt ligger på omtrent samme nivå som undergrunnsand. Nedbrytning i overflatejord (humus) er 2-3 ganger høyere enn i sandjord.

Dersom vi regner med at det meste av nedbrytningen tar til etter at snøsmeltingen er avsluttet bør konsentrasjonen være nede på belastningsgrensen foreslått av NIVA, der infiltrasjonshastigheten var på 10mm/d. Vi går da ut i fra at konsentrasjoner på 40 -100 mg propylenglykol/l og 200 mg Ac/l vil være fullstendig nedbrutt ved passering av 80 cm jord. Dersom vi lar de 80 cm dype søylene i NIVA-forsøket representere topplaget kan vi gå ut i fra

at nedbrytningen under transport i de dypere lagene er ca.halvparten av den funnet i søyleforsøkene, en fullstendig nedbrytning skulle da ved disse de nevnte konsentrasjonene skje ved passering av 160 cm jord. Under lysimeterforsøket var det en fortykning på 75% ned til 1,4 m dyp. Ved en jevn belastning (10mm/d) på overflaten og en konsentrasjon lik 160-400 mg propylenglykol /l og 800 mg acetat /l skulle en fullstendig nedbrytning ha skjedd ved 3 m dyp (ca. 1 m fra grunnvannsoverflaten på Moreppen). Når det gjelder hensynet til grunnvannet skulle det være mulig å øke konsentrasjonsgrensene ved større tykkelser av den umettede sonen. Fordi det er usikkert når anaerobe forhold intreffer og hvilke konsekvenser dette vil gi, kan ikke belastningsgrensene økes lineært med dybden til grunnvannet.

Langtidseffektene er ikke undersøkt i disse forsøkene. Erfaring fra andre forsøk med organiske forbindelser forteller hvilke effekter som kan oppstå. Ved en bakteriell nedbrytning skjer det ofte en slimdannelse som kan tette porene i jorda og hindre effektiv transport av både væske- og gassfasen. Anaerobe forhold og infiltrasjonsproblemer kan oppstå ved en for høy og langvarig belastning. Andre jordøkologiske faktorer som ikke er undersøkt kan også påvirke nedbrytningshastigheten. Jorda har en begrenset kapasitet for kaliumadsorpsjon og etter lengre tids belastning vil det kunne skje en utvasking.

ORDLISTE

Batchforsøk	Forsøk utført med fuktig jord plassert i små lukkede kammer.
BOF	Biologisk oksygenforbruk, dvs. et uttrykk for mengden organisk materiale som finnes i løsnings.
Clearway 1	Avisningskemikalium brukt på rullebaner bestående av 50% kaliumacetat samt tilsetningsstoffer.
DOC	Løst organisk karbon.
Faktorielt	Forsøk hvor en varierer flere faktorer samtidig og får maksimal informasjon om betydning av faktorene og samspill mellom dem.
Filtere	Prøvetakingssonder for utsuging av jordvæske.
Inokolum	Løsning med tilpasset bakteriekultur.
Ionebyttekapasitet	Jordarters evne til å binde til seg positive ioner (CEC).
Kilfrost	Avisningskemikalium brukt på flykropper bestående av 80% propylenglykol samt tilsetningsstoffer.
Lysimeter	Forsøksanlegg i et naturlig jordprofil med mulighet for prøvetaking av jordvann.
Respirometer	Instrument som kan måle oksygenforbruk ved biologiske nedbrytningsprosesser.

Litteratur

- Anon. (1987). "Abbausystem im Gelände (ASG)" Ingenieurbüro für Hydrogeologie im Bawesen, Flughafen München GmbH, 1987
- Balk, J.A.M. (1993). "Unsaturated water flow and solute transport through a natural soil. Field experiments compared with computer simulations." Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University. 132p.
- Bjor, K. and Huse, M. (1987). "Soil temperature variations at the field station Nordmoen." Communications of the Norwegian Forest Research Institute. 40.2.
- Bolt, G.H. (1978). "Adsorption of anions by soil" i Bolt, G.H. and Bruggenwert, M.G.M.(red.) Soil Chemistry A. Basic Elements, Developments in Soil Science 5 A. 91-95.
- Bolt, G.H., Bruggenwert, M.G.M. & Kamphorst, A. (1978). "Adsorption of cations by soil" i Bolt, G.H. and Bruggenwert, M.G.M.(red.) Soil Chemistry A. Basic Elements, Developments in Soil Science 5 A. 54-90.
- Bosma, W.J.P., van der Zee, S.E.A.T.M. (1993). "Transport of reacting solute in a one-dimensional, chemically heterogeneous porous medium." Water Resources research. 29. 1. 117-131.
- Bosma, W.J.P., Bellin, A., van der Zee, S.E.A.T.M., Rinaldo, A. (1993). "Linear equilibrium adsorbing solute transport in physically and chemically heterogeneous porous formations 2. Numerical results." Water Resources research, 29. 12. 4031-4043.
- Breedveld, G.D., Laake, M. & Englund, J.-O. (1992). "Contaminants which will be studied in this project" I: Englund, J.O. and Moseid, T. (red.) Introductory Report: The Gardermoen Project. Literature Review and Project Catalogue. 7.1-7.14.
- Dagan, G. (1989). "Flow and transport in porous formations", Springer-Verlag, Berlin, 1989

- Englund, J.-O. and Moseid, T. (red.) (1992). Introductory Report: The Gardermoen Project. Literature Review and Project Catalogue. The Norwegian National Committee for Hydrology (NHK).
- French, H., Swensen, B., Englund, J.-O., Meyer, K.-F. & van der Zee, S. E. A. T. M. (1994). "A lysimeter trench for reactive pollutant transport studies". I: Soveri, J. and Suokko, T. (red.) Future Groundwater Resources at Risk, IAHS Publication 222. 131-138.
- Freyberg, D.L. (1986). "A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer 2. Spatial Moments and the Advection and Dispersion of Nonreactive Tracers". Water Resources research, 22. 13. 2031-2046.
- Gottschalk, L. (1992). "Spatial variability in hydraulic properties of field soils and aquifers" I: Englund, J.O. and Moseid, T. (red) Introductory Report: The Gardermoen Project. Literature Review and Project Catalogue. 9.1-9.11.
- Holtan, H. & Stene-Johansen, S. (1991). "Glykolavrenning ved lufthavnene, fase 2. Vurdering av resipienter og behov for reparerende- forebyggende tiltak". NIVA rapport.
- Jørgensen, P., Stuanes, A. O. & Østmo, S. R. (1991). "Aqueous geochemistry of the Romerike area, southern Norway". NGU Bulletin 420, 57-67.
- Kaplan, D. L., Walsh, J. T. & Kaplan, A. M. (1982). "Gas Chromatographic Analysis of Glycols To Determine Biodegradability". Environ.Sci.Technol. 16, 723-725.
- Klecka, G. M., C. L. Carpenter, et al. (1993). "Biodegradation of aircraft deicing fluids in soil at low temperatures." Ecotoxicology and environmental safety 25: 280-295.
- Laake, M. & H. Efraimsen (1992). Nedbrytning av avisningsvÆskene Kilfrost og Clearway 1 i lysimeterforsøk med jord som resipient. NIVA.

- McGahey, C. and Bouwer, E.J. (1992). "Biodegradation of ethylene glycol in simulated subsurface environments". Wat. Sci. Tech. 26,(1-2), 41-49.
- Valocchi, A.J.(1989). " Spatial moment analysis of the transport of kinetically adsorbing solutes through stratified aquifers, Water Resources research, 25. 273-279.
- van der Zee, S.E.A.T.M. (1992). "Batch and column experiments in the laboratory".I: Englund, J.O. and Moseid, T. (red.) Introductory Report: The Gardermoen Project. Literature Review and Project Catalogue. 16.1-16. 6.
- Rossiter, J. W., Godette, M, Brown, P. W. & Galuk, K. G. (1985). "An investigation of the Degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography". Solar Energy Materials 11, 455-467.
- Ruddick, J. A. (1972). "Toxicology, Metabolism, and Biochemistry of 1,2-Propanediol". Toxicology and applied pharmacology, 21, 102-111.
- Sabeh, Y. and K. S. Narasiah (1992). "Degradation rate of aircraft deicing fluid in a sequential biological reactor." Wat. Sci. Tech. 26, (9-11): 2061-2064.
- Stene-Johansen, S., Holtan, H., Damhaug, H. & Trandem, J. (1991). "Glykolavrenning ved lufthavnene, fase 1". NIVA rapport
- Vickstrøm, P. (1994). Personlig meddelelse. Luftfartsverket Arlanda.
- Yu, D. K. and Sawchuk, R. J. (1987). "Pharmacokinetics of Propylene Glycol in the Rabbit". J. of Pharmacokin. Biopharm. 15. 5, 453-471.

