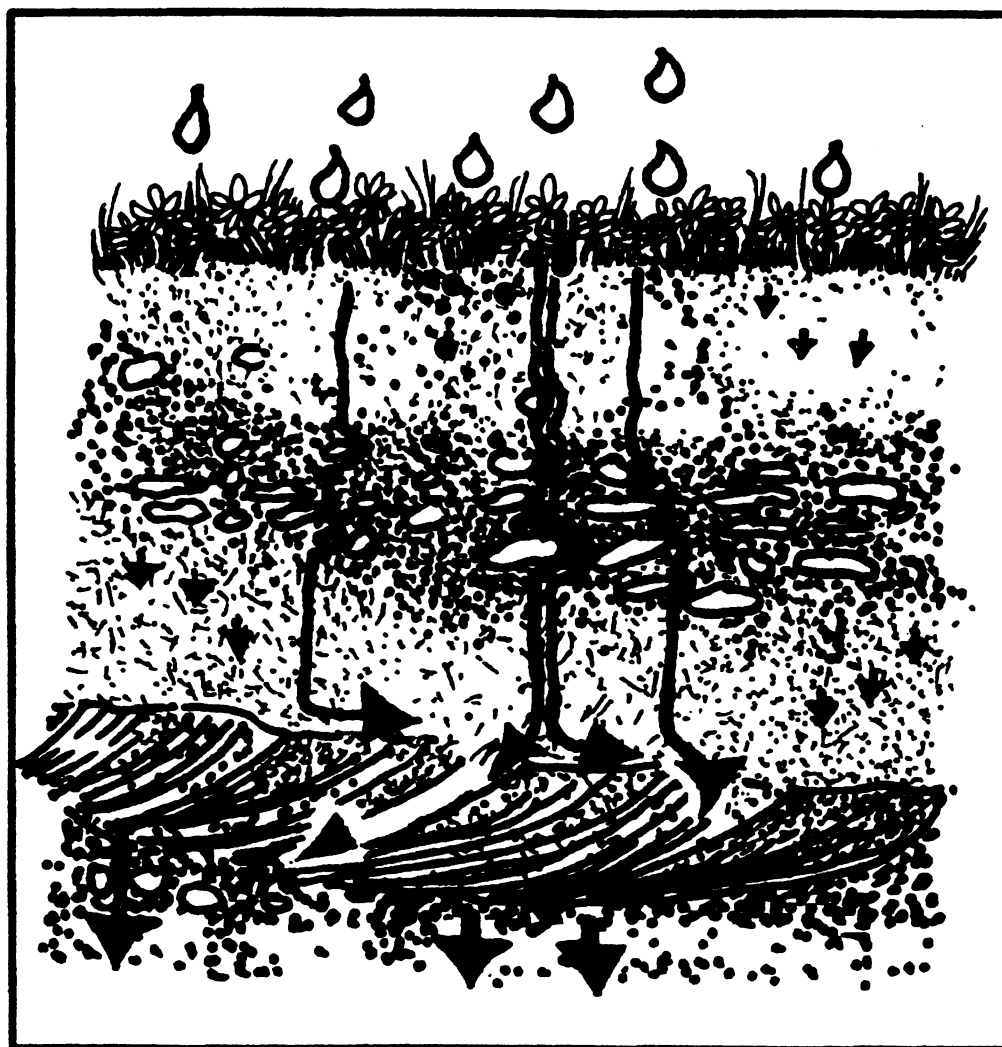


Oslo Hovedflyplass Gardermoen

Rensekapasitet i jord

Fagrapport: Avisningskjemikalier;
Transport og nedbrytning i jord

Del 2



Rensekapasitet i jord

Fagrapport

Avisningskjemikalier; Transport og nedbrytning i jord

Del 2

av:

Helen K. French*, Roger Roseth** og Jens-Olaf Englund*

* Institutt for jord- og vannfag, NLH

** Senter for jordfaglig miljøforskning, JORDFORSK

Sammendrag

Når tålegrenser for renskapasitet i jord skal beregnes er det flere faktorer som vil spille inn. Renskapasiteten er helt avhengig av bakterienes evne til å bryte ned stoffene som tilføres. Oksygen-, næringstilgang samt temperatur er svært avgjørende. Hensyn til disse forholdene må derfor tas i betraktning ved overføring av laboratorieforsøk til feltforhold. Gjentatte belastninger kan gi en positiv effekt, dersom tiltetting pga. slimdannelse unngås. Forsøk over lengre tid er derfor viktig. Prøvetaking av avisningskemikalier fra filtere i lysimeteranlegget på Moreppen ble fortsatt utover sommeren og høsten 1994. Flere filtere ble installert for å følge transporten til grunnvannet. Analyseresultatene har vist at propylenglykol tilsatt på sørveggen nådde grunnvannet i oktober. Acetat og kalium derimot er adsorbent og ser ikke ut til å ha forurenset grunnvannet. Forhøyede manganverdier er et resultat av lavere oksygenmengde i jorda. Dette ble funnet i feltforsøket og tyder på at en stor del av nedbrytningen foregikk mellom 20 -100 døgn. På grunn av de nevnte usikkerhetene ved å beregne tålegrenser er 5 ulike beregningsmetoder benyttet for å vise hvordan metoden er svært avgjørende for hvilken tålegrense man oppnår. Reviderte tålegrenser er beregnet å være i intervallet 0.36 - 12.5 kg/m²/år for acetat og 0.10 - 15 kg/m²/år for propylenglykol. Dersom man setter som kriterie at konsentrasjonene skal være < 5 g/l, og nedbør i den aktuelle perioden settes til 300 l/m², bør en øvre grense settes til 3 kg/m² for begge komponenter. Ulike beregningsmetoder gir forskjellige tålegrenser, felles for alle vil være at de er avhengige av avstand til grunnvannet og næringssituasjonen i løsmassene. Litteratur som tar for seg transport og nedbrytning av kalsium-magnesium-acetat tilsier at en kartlegging av hvilke ioner som vil lekke ut som følge av ionebytting med kalium på Gardermoen bør utføres.

Innhold:

Sammendrag.....	2
Innhold:	3
Forord.....	4
1. Innledning.....	5
2. Metodikk	5
Klimatiske forhold.....	6
3. Resultater og diskusjon	7
Kaliumacetat	7
Propylenglykol	10
Påvirkning av grunnvannet.....	13
Under nordveggen (tilsatt kaliumacetat).....	13
Under sørveggen (tilsatt propylenglykol)	14
Generell vannkjemi	14
4. Oppholdstider og tålegrenser.....	17
5. Andre undersøkelser av acetat- og glykolnedbrytning.	25
6. Konklusjon.	27
Litteratur.....	28

Forord

Denne rapporten er et supplement til "Rensekapasitet i jord. Fagrapport: Avisningskjemikalier; Transport og nedbrytning i jord, del 1". I den nevnte rapporten ble resultater rapportert frem til 8. juni 1994. Supplementet må sees i sammenheng med hovedrapporten. Etter 8. juni ble flere prøver tatt og nye filtere ble plassert lenger ned i jordprofilet for å se om noen av kjemikaliene nådde ned til grunnvannet. Prøver er tatt gjennom hele sommeren og høsten. Da det ikke har vært budsjett til å analysere alle disse for acetat og propylenglykol er de fleste av resultatene fra 09.11.94. Da det har vært en del diskusjon omkring tålegrenser for avisningskjemikalier er det tatt med et eget kapittel med ulike beregningsmetoder. En stor takk til Proff. Lars Bakken for nyttige innspill og diskusjoner til dette kapittelet.

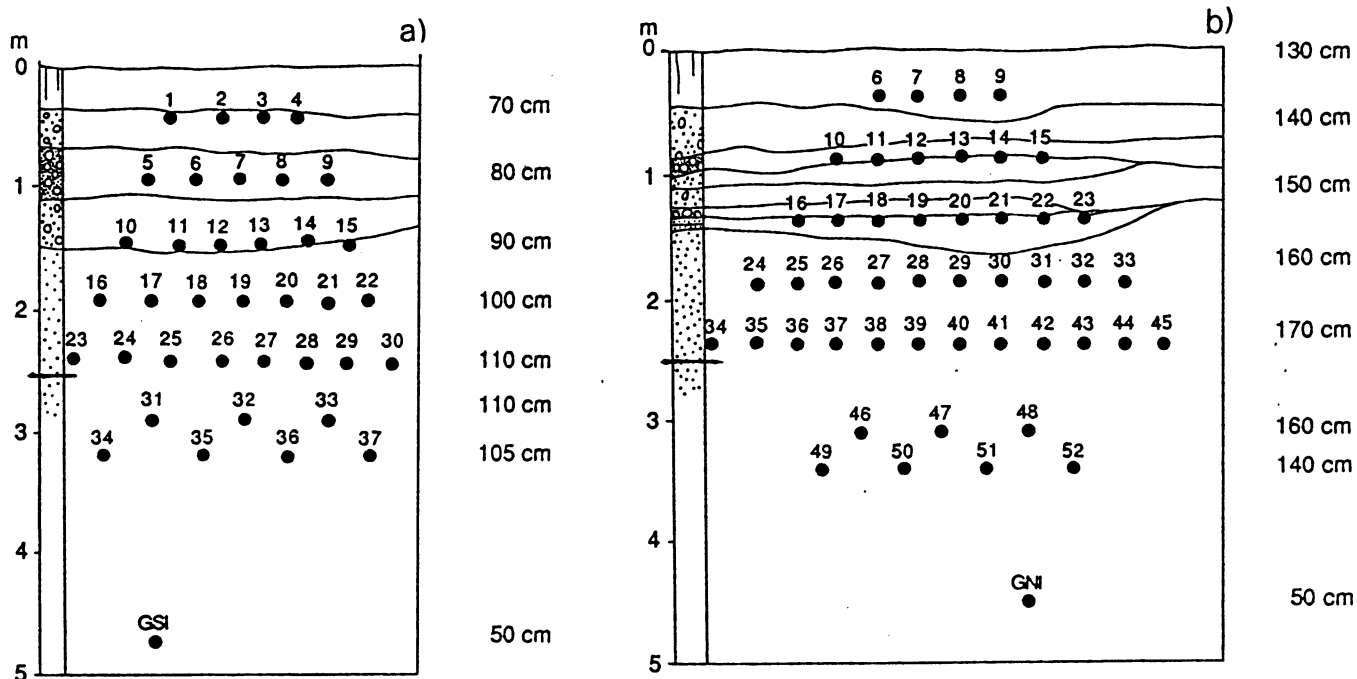
1. Innledning

Ved sluttrapportering av prosjektet "rensekapasitet i jord" (prøvetaking frem til 08.06.94) var nedbrytningsgraden 37 % for acetat og 36 % for propylenglykol. For å se på den videre nedbrytningen og eventuelle endringer i oksygenforhold fortsatte prøvetakingen utover sommeren og høsten. Det var også ønskelig å følge transporten videre nedover i profilet, helt ned til grunnvannet (på ca 4 m dyp). Nye filtere ble derfor installert under 2.4 m.

Oppfølgingsstudiene har gitt svært viktig informasjon når det gjelder transport og videre nedbrytning av acetat og propylenglykol. Dette viser at man bør være forsiktig med å trekke sikre konklusjoner om tålegrenser ut i fra et kortvarig feltforsøk.

2. Metodikk

Prøvetakingsprosedyrene beskrevet i French et al. (1994) ble fulgt også under den oppfølgende studien, men prøvetakingen ble redusert til 1 gang per 2-3 uker. Nye Prenart filtere, identiske med dem som var installert tidligere, ble plassert under eksisterende filtere 12.10.94 og fordelt slik at 7 filtere lå i umettet sone og ett filter i grunnvannet (fig.2.1). Grunnvannsfilterene ble plassert noe forskjøvet i forhold til midtpunktet av filterene. Dette var for å ta hensyn til grunnvannsbevegelsen som går fra vest mot øst under gropa. Fordi gropa ikke kunne graves dypere ble filterene installert på skrå. PVC rørene med påmonterte filter hadde en helning på hhv. 20° og 30° i forhold til horisontalplanet. Røret ned til grunnvannet har en helning på ca 70°. Det er ikke utført kornfordelingsanalyser av massene under 2,5 m dyp. Masser som kom opp ved drilling av hull, ble vurdert til å være relativt homogen medium grov sand.



Figur 2.1. Prenart filterenes plassering i a) sørveggen og i b) nordveggen. Strek på ca 2.5 m dyp indikerer bunn-nivå i gropa. Avstand mellom vegg og filter er vist.

Klimatiske forhold

Snøsmeltingsperioden ble etterfulgt av en tørr mai måned, månedsnedbøren i den etterfølgende perioden frem til november er vist i fig. 2.2. I forhold til et normal år var dette en realtivt tørr sommer etterfulgt av en nedbørrik høst. Vanninnholdet i sedimentene i lysimetergropa er målt med tensiometere og vises for tre datoer i høstperioden (fig. 2.3.).

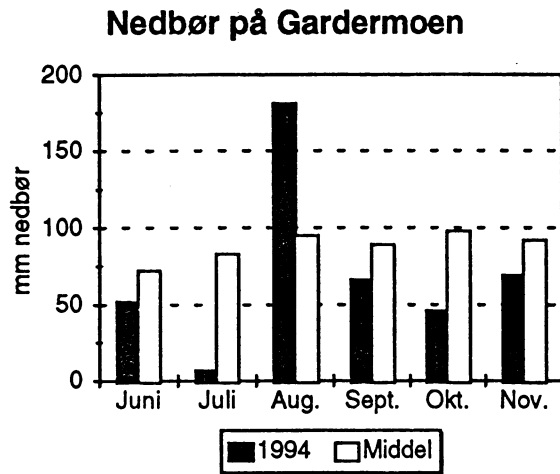


Fig. 2.2. Nedbør på Gardermoen i perioden juni - november 1994 og gjennomsnittsverdier for 30 år (MI).

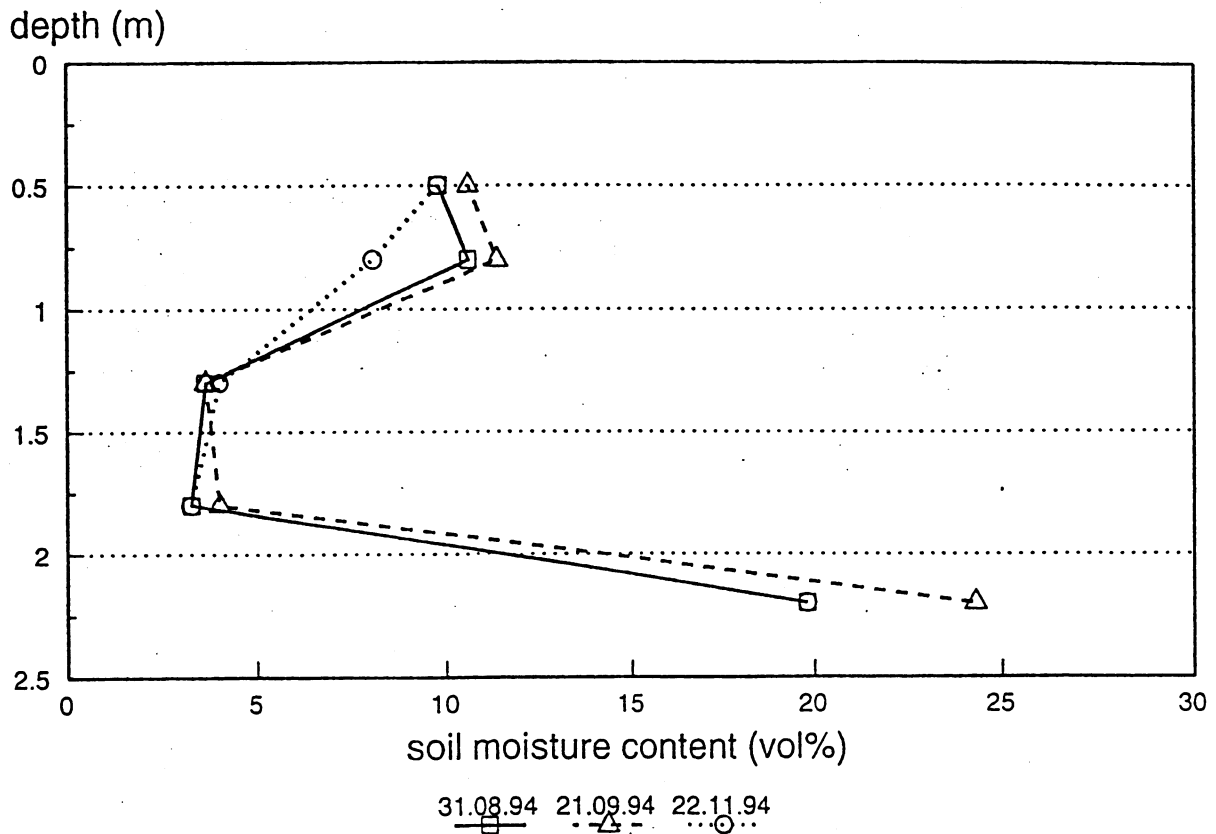


Fig. 2.3. Jordas vanninnhold (vol%) i lysimetergropa målt ved tre ulike datoer (E. Langsholt, UiO).

3. Resultater og diskusjon

Kaliumacetat

Vannprøver fra filtere i nordveggen er kun analysert 9. november 94. Sammenliknet med verdier funnet frem til 8. juni er konsentrasjonene svært lave (fig. 3.1). Det er ikke funnet acetat i grunnvannet. Tyngdepunktet for acetat ligger på ca 130 cm dyp (fig.3.2). Klorid har beveget seg betydelig lengre og har et tyngdepunkt på 180 cm dyp. Tyngdepunktet for kalium ligger dypere enn for acetat ved siste måling, noe som er overraskende i forhold til resultater oppnådd under selve snøsmeltingen. Årsaken kan muligens være at nedbrytningsforholdene varierer gjennom profilet.

Variierende nedbrytningsforhold kan også være en forklaring på at det horisontale tyngdepunktet for acetat ligger 40 cm vest for tyngdepunktet til klorid og kalium.

Kaliumadsorpsjonen er beregnet til 83%. Ved hjelp av tyngdepunktsberegningene får man at den samlede effekten av adsorpsjon og nedbrytning utgjør 97% av tilsatt acetatmengde. For å undersøke om nedbrytningen er fullstendig er det nødvendig å se om det totale kjemiske oksygenforbruket (KOF) tilsvarer det teoretiske oksygenforbruket ut i fra acetatmengden. Kjemisk oksygenforbruk (KOF) ble målt i 8 samleprøver tatt i 7 dyp under tilsettingsområdet for kaliumacetat og klorid. Resultatene presenteres i tabell 3.1.

Tabell 3.1. Acetat konsentrasjoner målt 9.11.94 sammen med teoretiske og målte KOF verdier.

Prøvepunkt, dyp	Acetat kons. mg/l	Teor. utr. KOF mgO/l	Målt KOF mgO/l	Nedbrytnings grad %
N7, 35 cm	2.56	4.10	200	trolig humusutv.
N11, 85 cm	1.33	2.12	130	trolig humusutv.
N12, 85 cm	2.43	3.89	21	18.5% (ev. utv.)
N20, 135 cm	1.82	2.92	79	3.7% (ev utv.)
N29, 185 cm	3.15	5.04	10	50%
N47, 290 cm	2.88	4.61	<5	100%
N50, 330 cm	0	0	<5	
N52, grunnvann	-	0	29	

De høye KOF-verdiene målt i de to øverste lagene skyldes trolig utvasking av humussyrer. Målbare fargeforandringer (brun/gul) kunne observeres i vann fra filtere direkte under tilsettingsområdet for kaliumacetat. Dette fenomenet er kjent som en effekt av pH-økning i jorda (Schnitzer et al, 1958; Marshall, 1964). Kaliumacetat er som kjent en buffer som i vannløsning gir en pH på 8.4 - 8.8. Senere prøvetaking har vist at brunfargen forsvinner etter hvert, noe som antakelig skyldes at humussyrene felles ut. Verken acetat eller

nedbrytningsprodukter av acetat gir fargeforandring hos jordvannet, derfor er humusutvasking den mest sannsynlige forklaringen på de høye KOF-verdiene. Lenger ned i profilet er det fortsatt en noe høyere KOF-verdi enn den teoretiske, dette skyldes antageligvis metabolitter produsert på grunnlag av acetat. Fargeforandring kunne ikke observeres i de dypere lagene. Nedbrytningsprodukter av acetat inngår i karbohydrater (glukose), aminosyrer samt noen uløste komponenter (Sørensen & Paul, 1971).

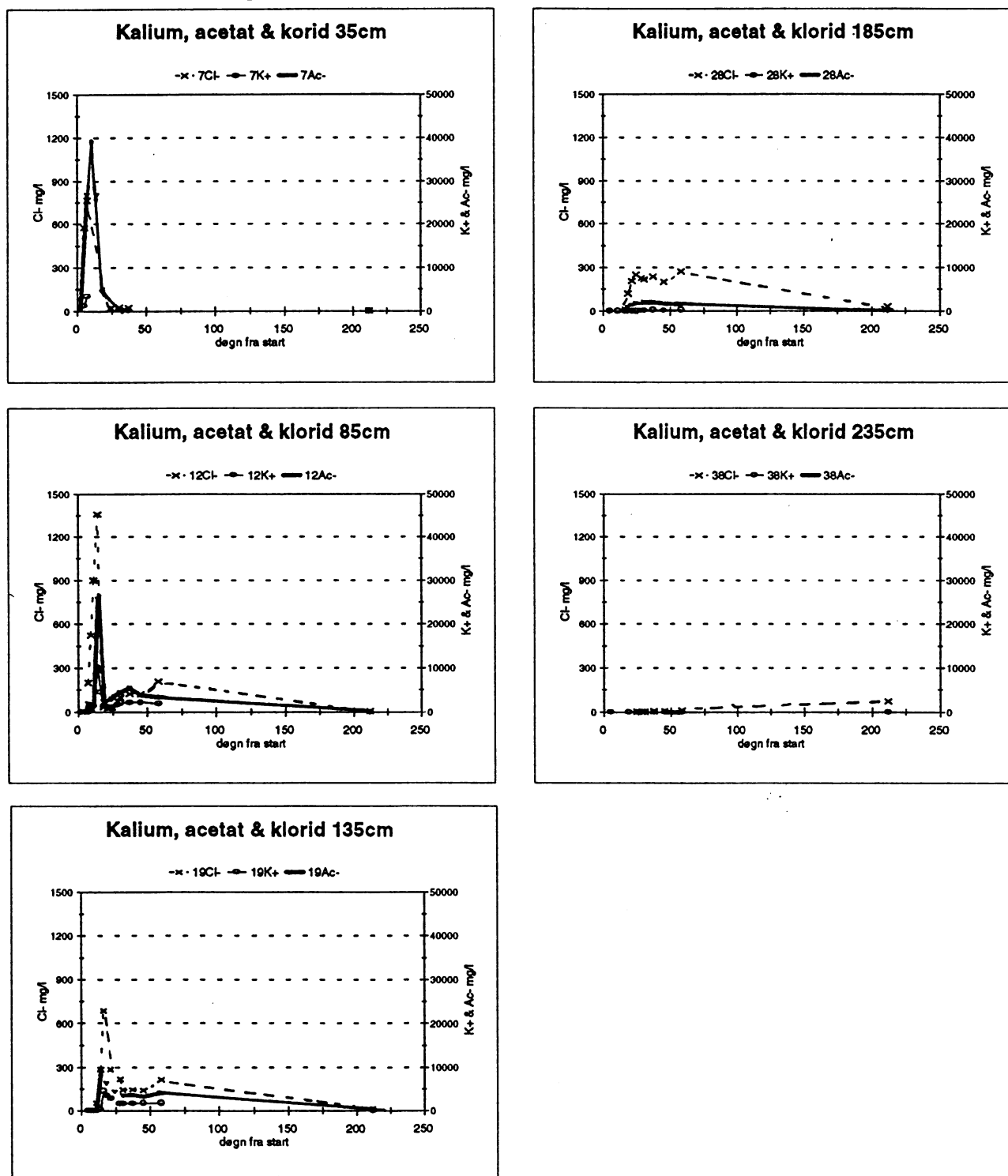


Fig. 3.1. Gjennombruddskurver for kalium, acetat og klorid frem til 9.11.94.

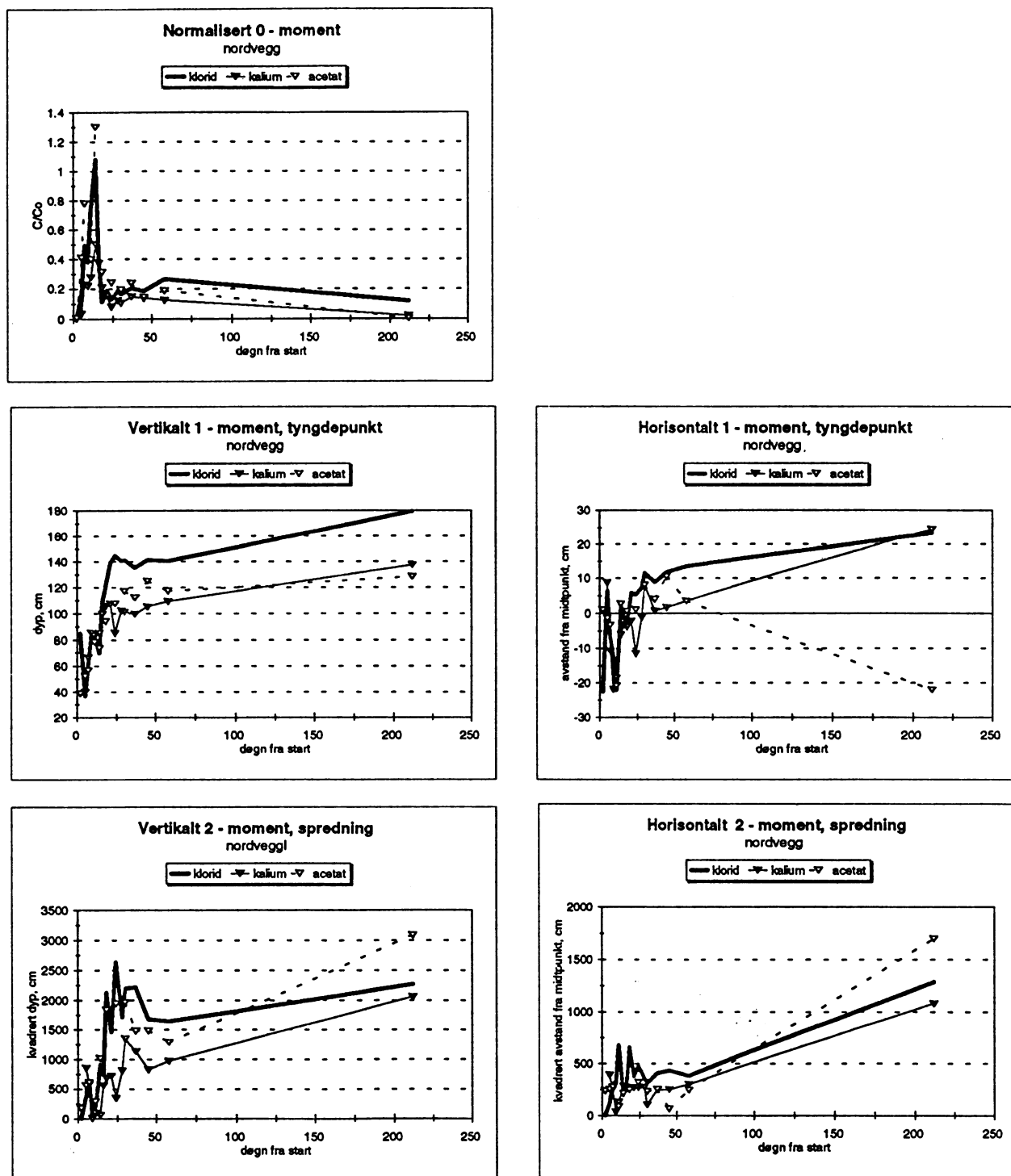


Fig. 3.2. Totale relative konsentrasjoner (0-moment), vertikalt og horisontalt tyngdepunkt (1-moment) og variansen omkring dette (2-moment) av kalium, acetat og klorid frem til 9.11.94.

Propylenglykol

Propylenglykol ble tilsatt over sørveggen. Denne lysimeterveggen ble også benyttet til et tracerforsøk høsten 1994. I dette forsøket ble en løsning med tritiert vann, propylenglykol og klorid tilsatt. Det var forutsatt at den nye pulsen kunne skilles fra tidligere tilsetning.

Propylenglykolkonsentrasjoner ble målt 31. august, 13. oktober og 9. november. Klorid ble målt hyppigere.

Konsentrasjonsforløpet fra igangsettingen av snøsmeltingsforsøket 11. april og frem til 9. november vises i fig. 3.3. Tidspunktet for tracertilsetningen (31.08.94) vises med en pil. Dersom ikke ny tilsetning hadde skjedd ville konsentrasjonen i alle lagene være like lave som i nordveggen. I tyngdepunktsberegningene for sørveggen er kurvene fra den første pulsen forlenget slik at den andre pulsen ikke er med i beregningene. Normaliserte 0-momentverdier viser at nedbrytningen av propylenglykol var ca 60% 31. august (fig.3.4). (Korrigert nedbrytning 08.06.94 var 36%). Den 9. november var nedbrytningen i den umettede sonen tilnærmet 96%. Dette er i godt samsvar med resultatene fra nordveggen. Lysimeterveggen er utformet for å følge transporten ned til 2.5 m. Når en stor del av ploomen har beveget seg dypere enn dette vil estimater av nedbrytning, tyngdepunkt og varians bli mer usikre. Det vil si estimater fra 13.10 og 9.11. Maksimale konsentrasjoner av propylenglykol i de ulike dypene sammen med tilhørende klorid-konsentrasjon målt 13.10.94 er vist i fig.3.5. Det er ikke korrigert for ny puls (tilsatt etter 142 døgn). Om nedbrytningen er fullstendig vises i tab. 3.2., der propylenglykolkonsentrasjoner er satt opp sammen med teoretiske og målte KOF verdier målt i 7 punkter.

Tab.3.2. propylenglykolkonsentrasjoner målt 9.11.94 sammen med teoretiske og målte KOF og DOC verdier.

Prøvepunkt, dyp	Propylenglykol-kons. mg/l	Teor. utr. KOF mgO/l	Målt KOF mgO/l	Nedbrytnings grad %
S3, 40 cm	0	0	*9	ny tilsetning
S7, 90 cm	0	0	<5	100%
S13, 140 cm	*2.52	4.45	15	ny tilsetning
S18, 190 cm	*126.92	224.64	120	ny tilsetning
S27, 240 cm	6.37	11.28	240	4.7%
S35, 310 cm	0	0	<5	100%
S38, grunnvann	0	0	<5	100%

* Propylenglykol konsentrasjonen her skyldes trolig ny puls fra tracerforsøket.

Fordi den nye propylenglykolpulsen virker noe forstyrrende legges det størst vekt på KOF målt i punkt S27, denne er langt høyere enn man skulle forvente ut i fra den teoretisk beregnede verdien. Høye KOF-verdier (tab.3.2) indikerer en betydelig produksjon av mellom-

produkter. Slike mellomprodukter kan være oksalsyre, melkesyre, og acetat (Efraimsen & Laake, 1992). Disse stoffene er stort sett de samme som dannes under normal nedbrytning i jord.

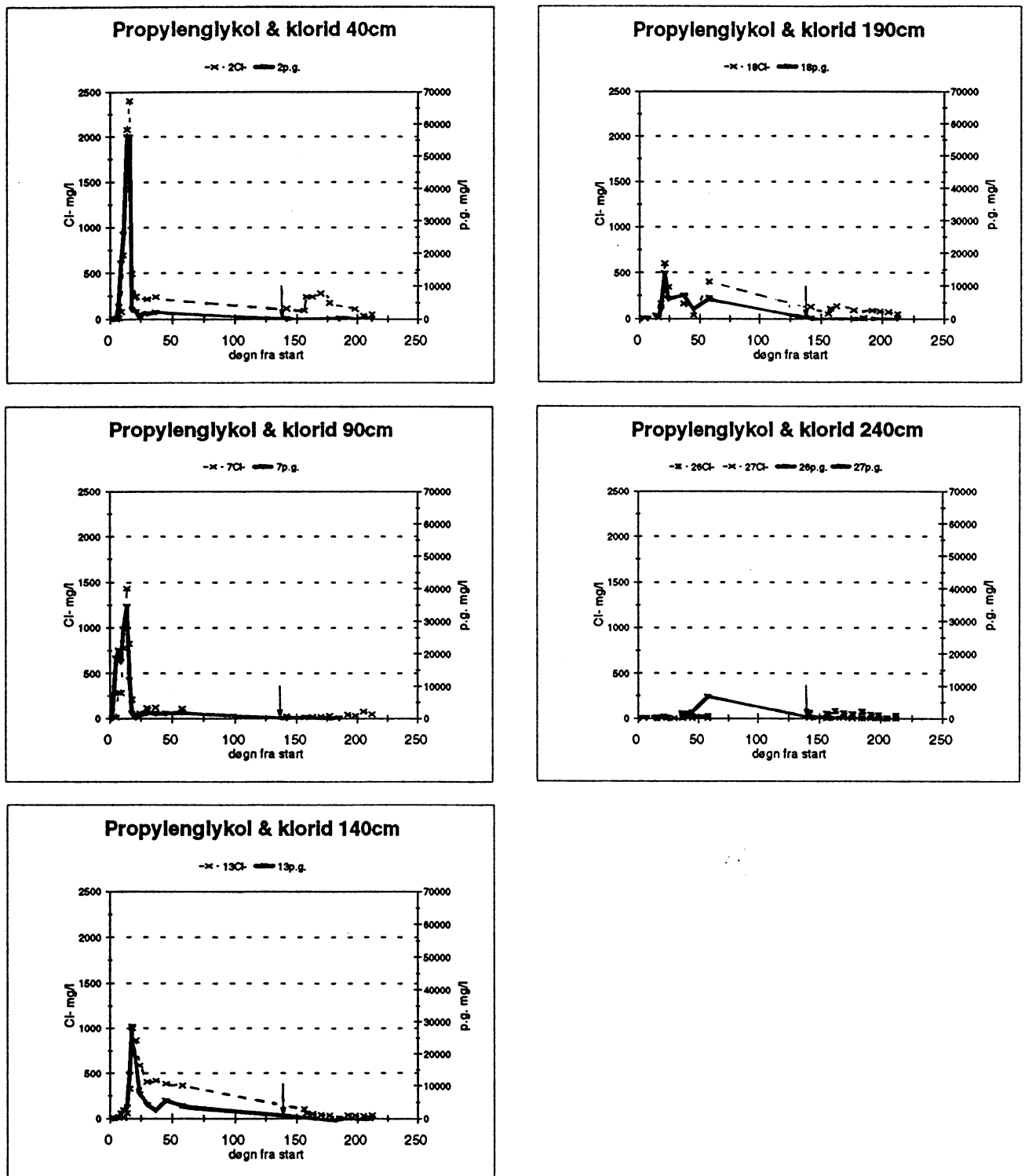


Fig. 3.3. Gjennombruddskurver for propylenglykol og klorid frem til 9.11.94.

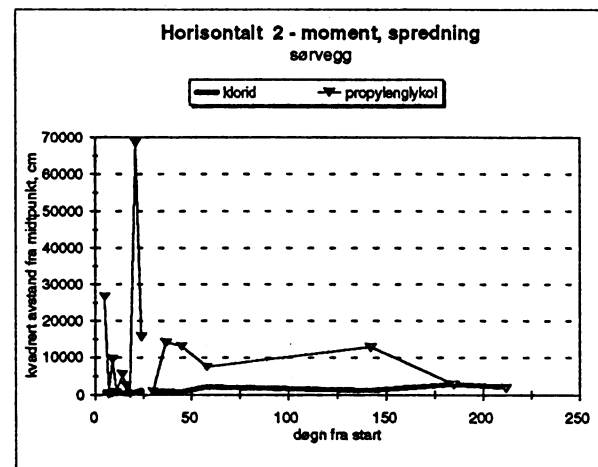
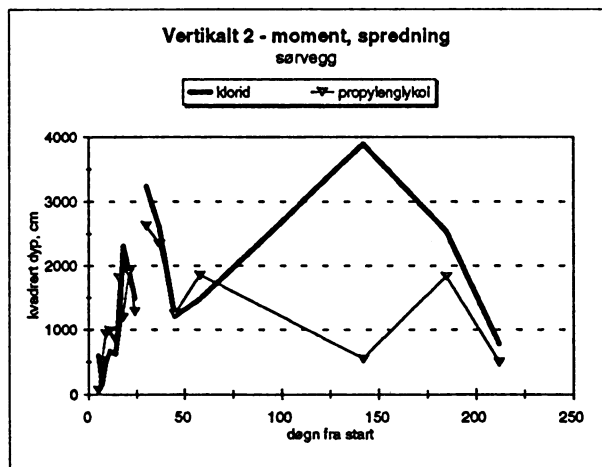
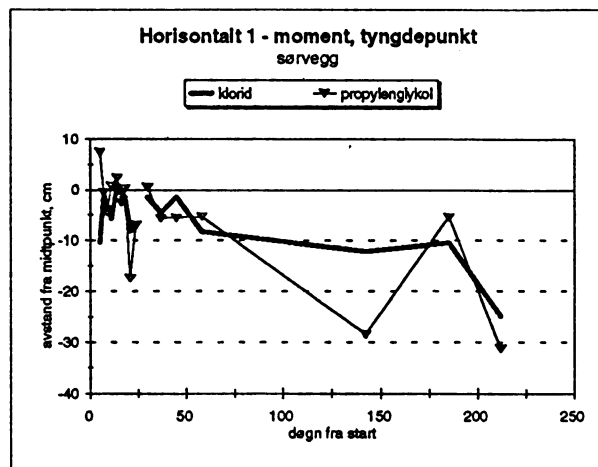
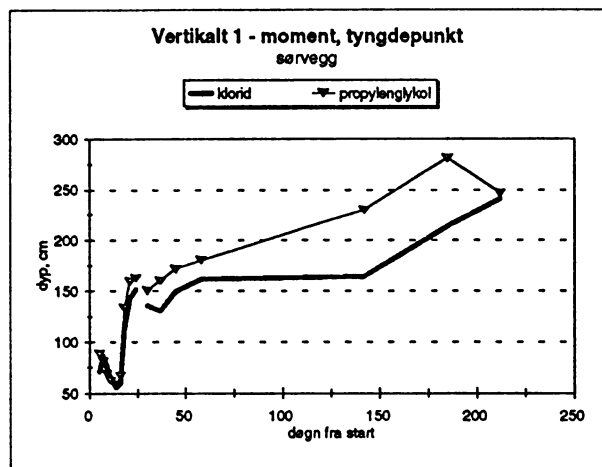
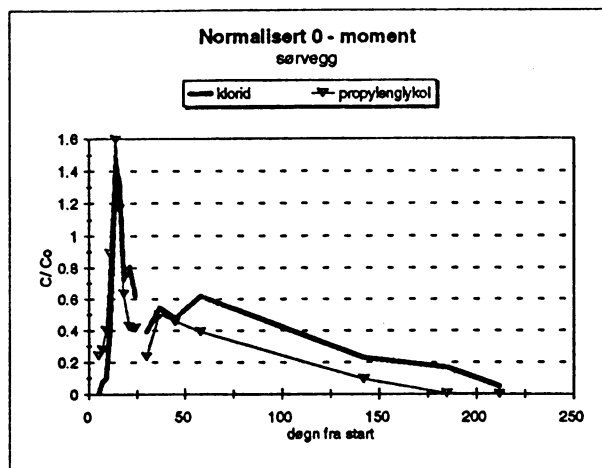


Fig. 3.4. Totale relative konsentrasjoner (0-moment), vertikalt og horisontalt tyngdepunkt (1-moment) og variansen omkring dette (2-moment) av propylenglykol og klorid frem til 9.11.94.

Konsentrasjonsprofiler 13.10.94 Sørvegg

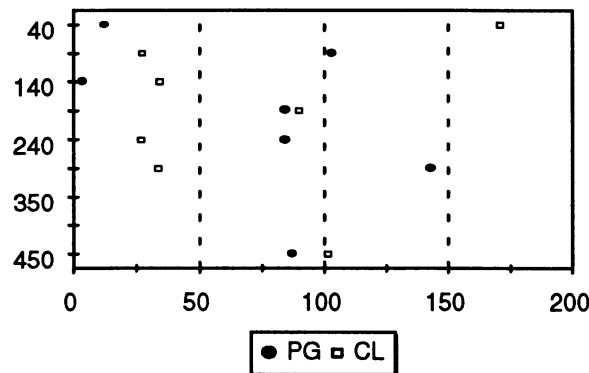


Fig. 3.5. Maksimale konsentrasjoner av propylenglykol og klorid målt i de ulike dypene 13.10.94. Det er ikke trukket linje mellom konsentrasjoner som skyldes ny puls.

Det er overraskende at det ikke ble målt høyere KOF-verdier på 3 m dyp, ettersom propylenglykol hadde passert dette dypet. En forklaring kan være at filterene som ga vann lå utenfor transportområdet. Filtere direkte under tilsetningsområdet ga ikke nok vann til at analyser kunne utføres. En annen årsak kan være at en stor del av nedbrytningen foregikk på 2.4 m dyp og at nedbrytningsproduktene hang igjen i dette dypet mens propylenglykol ble fraktet videre. Det første alternativet synes å være mest sannsynlig.

Påvirkning av grunnvannet

Under nordveggen (tilsatt kaliumacetat)

Klorid målt i grunnvannet under nordveggen var ca fem ganger høyere enn bakgrunnsverdiene. Det ble målt relativt høyt KOF i grunnvannet, 29 mg/l. Mindre enn 5 mg/l kan regnes som bakgrunnsverdier i denne jorda. Det ble ikke analysert for acetat i denne samleprøven. Med utgangspunkt i de lave konsentrasjonene av de ulike parameterene målt på 3 m dyp, er det noe overraskende at høyere verdier måles i grunnvannet. Sett i forhold til spredningen omkring det vertikale tyngdepunktet er det også overraskende at acetat skal ha nådd grunnvannet.

Ca 80 cm av nordveggen raste ut under graving av lysimetergropa; massene ble tilbakefylt, men det er sannsynlig at dette kan ha gitt foretrukne strømningsveier i denne avstanden fra veggen. Grunnvannsfilteret er plassert 50 cm fra veggen og det er mulig at vannet rundt dette filtere er påvirket av slike foretrukne strømningsveier. Sig av vann langs det skråstilte røret kan også ha gitt en raskere transport av de ulike komponentene ned til filteret. Usikkerhetene knyttet til denne ene grunnvannsmålingen gjør at det ikke er mulig å konkludere med at grunnvannet har blitt forurenset av kaliumacetat.

Under sørveggen (tilsatt propylenglykol)

Den første analysen av grunnvann tatt under sørveggen 13.10.94 (fig.3.5.) hadde en konsentrasjon av propylenglykol på 87.24 mg/l. Vann fra et av filterene på 310 cm dyp hadde en konsentrasjon på 142.87 mg/l. Høye klorid-verdier ble også målt i disse punktene. Konsentrasjonene avtok gradvis men var fortsatt over bakgrunnsverdien etter 13.10.94. Dette gir målingene under sørveggen større sikkerhet. Det kan altså konkluderes med at det har skjedd en utlekking av propylenglykol til grunnvannet.

9. november inneholdt prøvene verken propylenglykol eller mellomprodukter (tab. 3.2). Den utlekkingen som skjedde i oktober ser altså ut til å ha blitt fraktet vekk med grunnvannet. Det er umulig å si hvilken nedbrytning denne forurensningen har blitt utsatt for. Det er mulig at stofftransporten ut av filterområdet har hatt en større andel propylenglykol enn klorid og at dette har gitt overestimerte verdier av den totale nedbrytningen mot slutten av forsøket (fra 31.8.94). Trolig er propylenglykol mer mobilt enn klorid, men forskjellen er antakelig mindre enn det som kommer frem av tyngdepunktene til stoffene. En ujevn fordeling av nedbrytningspotensiale i profilet (høyest nedbrytning i topplagene) kan ha gitt et dypere tyngdepunkt av propylenglykol enn i et profil uten nedbrytning.

Generell vannkjemi

Som beskrevet i forrige rapport øker mengden løst jern (Fe^{2+}) og mangan (Mn^{2+}) ved mer reduserende forhold og lavere pH. Ved bakteriell nedbrytning fjernes oksygen og pH reduseres pga. dannelsen av organiske syrer. Mangan løses ut først og ser ut til å være en god indikator for nedbrytningsaktiviteten (fig.3.6 og 3.7). Data fra perioden mellom 110 og 200 døgn mangler slik at det nøyaktige forløpet ikke kan beskrives, men det ser ut til at hoveddelen av nedbrytningen skjer mellom 20 og 100 døgn etter tilsetting. Det vil si perioden mai-juli. I sørveggen kan den nye propylenglykolpuls fra tracerforsøket observeres ved at mangankonsentrasjonen øker igjen etter 142 døgn (dato for ny tilsetting). Årsaken til at Mn-verdiene generelt ligger høyere i nordveggen enn i sørveggen er trolig at kaliumacetat er en buffer med høy pH. Nedbrytningen er meget merkbar på 240 cm dyp i sørveggen mens lite nedbrytning ser ut til å ha skjedd i nordveggen på dette dypet. Dette kan være en indikasjon på at acetatmengden som har passert dette dypet må være svært liten. Årsakene til forskjellen mellom de to veggene kan være flere; propylenglykol beveger seg raskere enn acetat, den totale mengden løsning tilsatt på sørveggen var større enn på nordveggen. Snømengden over sørveggen var større enn over nordveggen.

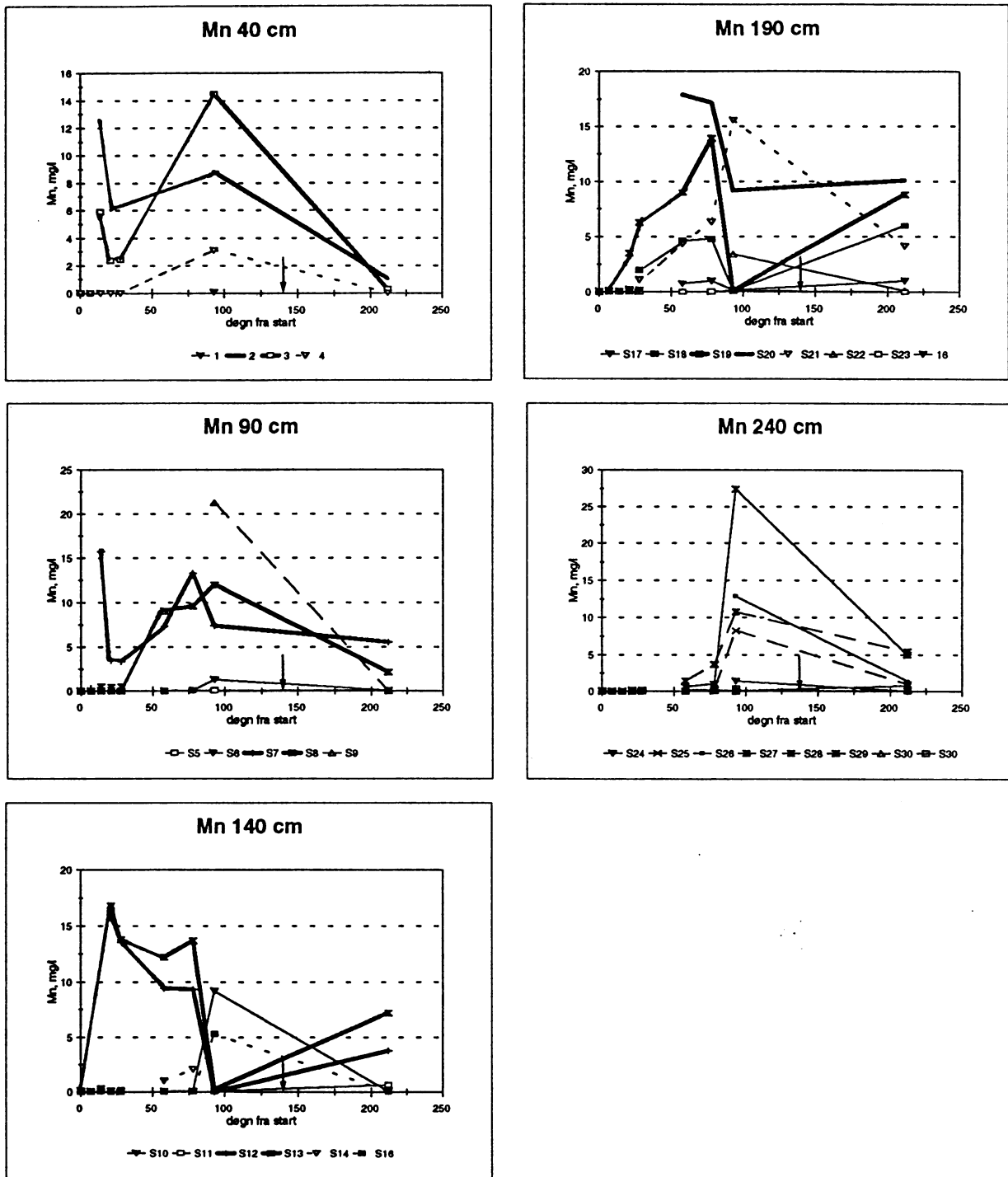


Fig. 3.6. Utvikling av manganinnhold i markvannet fra sørveggen, som funksjon av tid fra forsøkets start.

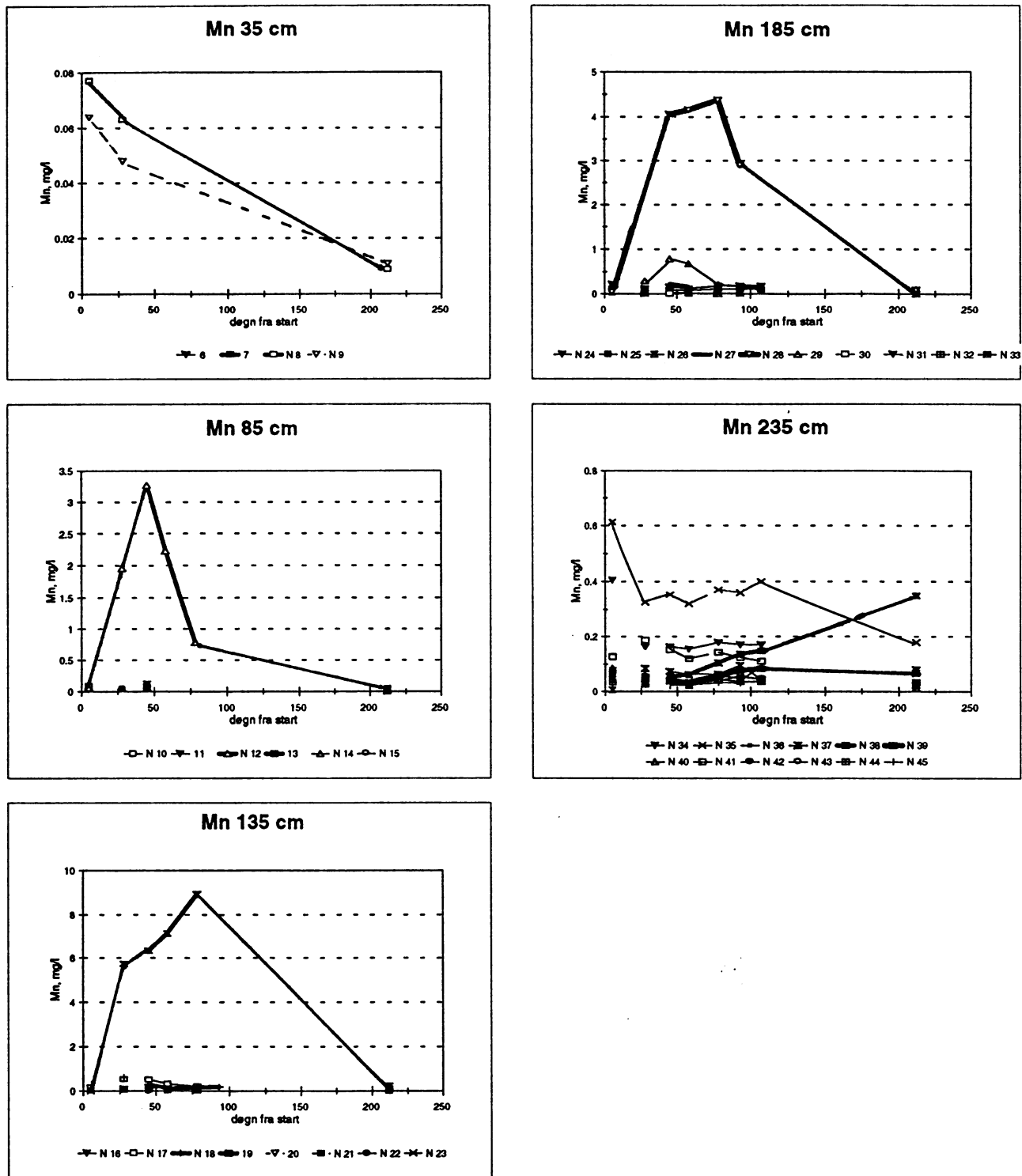


Fig. 3.7. Utvikling av manganinnhold i markvannet fra nordveggen, som funksjon av tid fra forsøkets start.

4. Oppholdstider og tålegrenser

Da rapporten "Rensekapasitet i jord" ble skrevet var det fortsatt acetat og propylenglykol igjen i jorda. Det var derfor vanskelig å beregne tålegrenser for den årlige belastningen ut fra dette feltforsøket. Fortsatt ville en simulering med en transportmodell som inkluderte nedbrytning gi bedre estimater på tålegrenser. I dette kapittelet er det likevel forsøkt å gi noen tålegrenser på grunnlag av de ulike forsøkene som har vært gjennomført. Ulike alternative beregningsmetoder er beskrevet slik at disse kan sammenholdes og dermed gi en større sikkerhet.

Beregningsmetode 1.

I konsesjonssøknaden utarbeidet av OHAS (november 1994), er tålegrenser for arealbelastning beregnet av Berdal Strømme AS, på grunnlag av nedbrytningshastigheter oppnådd i respirometerforsøket (French et al., 1994). Belastningsmengdene er kommet frem ved å multiplisere nedbrytningshastighet (mg/kg jord/døgn) med jordmengde i 1/2 m jord og en oppholdstid på 365 dager. Dette betyr at man har forutsatt en lineær nedbrytningsfunksjon. Det er tatt utgangspunkt i en jordtetthet på 1000 kg/m³ for jord der propylenglykol brytes ned og en tetthet på 1400 kg/m³ der acetat brytes ned.

Feltforsøkene viste at transporthastigheten under snøsmeltingen er rask og at oppholdstiden i umettet sone vil være mindre enn ett år. En gjennomsnittlig hastighet for stofftransporten gjennom umettet sone kan beregnes ved å utføre en regresjonsanalyse på den vertikale tyngdepunktsutviklingen over tid. Hele forsøket skulle ideelt sett vært delt inn i tre faser avhengig av infiltrasjonsforhold; vår/snøsmelting, sommer og høst.

På bakgrunn av tilgjengelige data er perioden delt inn i to; vår/snøsmelting og høst. I sørveggen ga dette en vertikal hastighet på 3 cm/døgn frem til 8.6.94 og 1.5 cm/døgn i høst sesongen. Det vil si at oppholdstiden ned til grunnvannet (dersom grunnvannet ligger på ca 4 m dyp) blir 133 -266 døgn. Variansen omkring det vertikale tyngdepunktet gir et bilde av spredningen. I en normalfordeling vil 68% av observasjonene befinne seg mellom gjennomsnittsverdien ± standardavviket.

Resultatene fra feltforsøket gir et standardavvik på mellom 22 og 65 cm og en 1/2 m høyde benyttes som aktiv nedbrytningssone også for de videre beregningene. Da mye av nedbrytningen foregår i mineraljorda settes jordtettheten til 1400 kg/m³. Dersom 133 døgn benyttes som oppholdstid for å legge inn en sikkerhetsmargin oppnår man tålegrensene presentert i tab.4.1. (kolonne 3).

Respirasjonsforsøkene ble utført ved 8°C mens den reelle temperaturen nede i profilet under infiltrasjon og frem til juni er mellom 2 - 3°C. Vi kan gå ut fra at ved en temperaturøkning på 10°C får man en fordoblet nedbrytningshastighet (Bunnell et al., 1972). Tålegrensene kan på dette grunnlag korrigeres for temperatur med en faktor på 0.7. Disse tallene er presentert i Tab.4.1.(kolonne 4).

Tabell. 4.1. Tålegrenser beregnet på grunnlag av respirometerforsøk.

Komponent	Respirometerforsøk	Tidl. tålegrenser	Korrigert for:	Korrigert for:
	JORDFORSK	Berdal Strømme AS	oppholdstid	temperatur
	mg/kg jord/døgn	kg/m ² /år	kg/m ² /år	kg/m ² /år
Propylenglykol	17 - 216	3 - 40	1.5 - 20	1 - 14
Acetat	50 - 180	13 -33 (46)	4.5 - 17	3.2 - 12

Man kan argumentere med at økte oppholdstider vil kunne gi økte tålegrenser. Ved en avstand ned til grunnvannet på 10 m vil oppholdstiden i umettet sone, forutsatt samme hastigheter som nevnt ovenfor, kunne settes til 333 - 666 døgn. Dette kan man ta hensyn til når det gjelder hvor infiltrasjonen skal skje.

Fordi forsøkene som er utført er av et såpass begrenset omfang, er det ikke mulig å ekstrapolere seg frem til reelle tålegrenser. Det er derfor valgt relativt ugunstige forhold både når det gjelder oppholdstid og temperatur.

Beregningsmetode 2.

På bakgrunn av respirometerforsøkene kan vi sette som kriterie at den gjennomsnittlige konsentrasjonen både av propylenglykol og acetat i smeltevann skal være <5 g/l. Høyere konsentrasjoner ga merkbart redusert nedbrytningsaktivitet. Ved jevn tilførsel av propylenglykol og kaliumacetat oppheves fortykningseffekten av vertikal spredning. Tilførsel over et bredere areal vil hindre fortykningseffekten av horisontal spredning under de sentrale delene av belastningsområdet. En normal snømengde før snøsmelting inneholder 250 -300 l vann/m². Dersom belastningen skjer over lengre tid og over et større areal forutsettes det at all fortykning skyldes blanding med snø. Ut fra denne betraktningen bør ikke den øvre årlige belastningen overstige **1.2 - 3 kg/m²/år (gjelder både acetat og propylenglykol)**. Selv med en fordobling av snømengdene vil de øvre belastningsgrensene bli lavere enn det som er foreslått under beregningsmetode 1.

Beregningsmetode 3.

Her forutsettes det at overflaten tilføres en støtbelastning med høy konsentrasjon og det skjer en kraftig fortykning nedover i profilet. Når det gjelder acetat er det tvilsomt om noe har nådd

grunnvannet under nordveggen i lysimeterropa. Belastningen over nordveggen i lysimeterforsøket var **2.3 kg acetat /m²/år**. Da vi ikke har sikre data fra grunnvannet kan vi bare antyde at denne belastningen er under tålegrensen for acetat i det studerte profilet.

Under sørveggen er det konstatert propylenglykol i grunnvannet etter ca 180 døgn. Det betyr at en støtbelastning med en konsentrasjon på 100 g/l (dvs. en arealbelastning på 4.4 kg/m²/år) er for høy i dette området. Alternative nedbrytningsforløp for propylenglykol er beskrevet i fig. 4.1. Det er forutsatt at nedbrytningen først kommer i gang etter ca. 20 døgn (konsentrasjon < 5g/l). Ved en normal 1. ordens kinetikk-modell vil nedbrytningen avta eksponensielt og asymptotisk nærme seg 100%. Denne funksjonen gjelder i de fleste tilfeller og det er sannsynlig at dette gjelder nedbrytningen av propylenglykol. Dersom nedbrytningskurven hadde vært lineær (kurve 1) skulle all propylenglykol vært brutt ned i løpet av 100 døgn (fig. 4.1). Dette er ikke tilfelle og vi må trekke den slutningen at nedbrytningskurven bøyer av (kurve 2). Da de to siste nedbrytningsverdiene kan være overestimert (pga. ploomens plassering i forhold til filteroppsettet) er disse ikke tatt med i kurvetilpasningen.

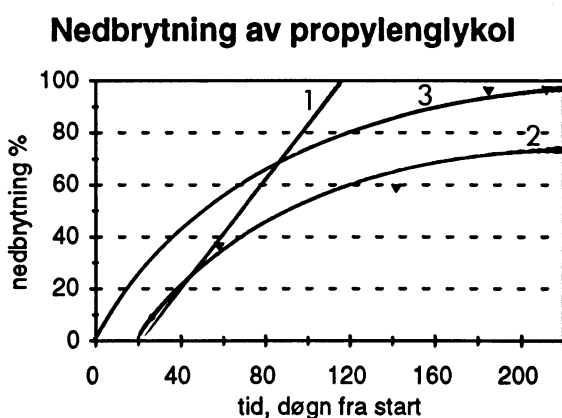


Fig. 4.1. Prosent nedbrutt propylenglykol over tid. Kurve 1) er lineær nedbrytning bestemt 8.6.94 med start etter 20 døgn. Kurve 2) er en eksponensielt avtakende nedbrytningskurve på basis av nedbrytning 8.6 og 31.8.1994. Kurve 3) er kurve 2 forskjøvet slik at nedbrytning begynner ved forsøkets start.

En grov utregningsmetode baserer seg på at det er en lineær sammenheng mellom tilsatt dose og konsentrasjon tilført grunnvannet:

$$\frac{D_1}{Tg_1} = \frac{D_2}{Tg_2}$$

Der D = tilført dose g/m² og Tg = konsentrasjon tilført grunnvannet (mg/l)

Dersom vi setter at den maksimale konsentrasjonen målt i grunnvann (T_{g_1}) skal være < 2 mg/l og at den målte verdien (T_{g_2}) er 87 mg/l når den tilførte konsentrasjonen (D_2) var 100 g/l, får vi at den tilførte dosen (D_1) skulle vært 1/43 av den tilsatte belastningen dvs. 102 g propylenglykol /m². Denne beregningsmetoden gir trolig en undervurdering av nedbrytningskapasiteten i jorda fordi forurensningen i feltforsøket ble tilført som en puls med svært høy konsentrasjon. En støtbelastning på 100 g/m² vil fortynnes svært raskt.

En årsak til at denne tålegrensen kan være for lav er at det i dette tilfellet tok ca. 20 døgn før nedbrytningen kom skikkelig i gang. Dersom konsentrasjonene hadde vært < 5 g/l etter kortere tid og en tilpasset bakteriekultur hadde vært tilstede ved start, kunne man tenke seg en forskjøvet kurve (kurve 3). Etter 180 døgn er den estimerte nedbrytningen ved en eksponensielt avtakende kurve lik 65% (96% er estimert ut fra 0-momentsberegninger, men er sannsynligvis for høy fordi kun få filtere er installert under 2.5 m). Ved en forskjøvet kurve (kurve 2 fig.4.1) skulle nedbrytningen ved 180 døgn være 90%. Dette skulle ha gitt en konsentrasjon i grunnvannet på 13 mg PG/l. Dersom vi igjen setter som kriterie at konsentrasjonen bør være < 2 mg/l, er den antatte konsentrasjonen en faktor 6.7 for høy dvs. **arelabelastningen på overflaten kunne ha vært 777 g propylenglykol/m²** (ved en tilbakeregning som ovenfor).

Beregningsmetode 4.

Mikrobiell nedbrytning kan beskrives som lineære eller eksponensielt avtakende kurver (likning 1 og 2). Ved konstant nedbrytningshastighet uavhengig av substrat-konsentrasjon (0. ordens kinetikk) beskrives nedbrytningen ved:

$$(1) \quad S_t = S_0 - kt$$

Der: S_t = konsentrasjon av substrat (PG eller Ac)

S_0 = Utgangskonsentrasjon av substratet

k = nedbrytningskonstant, i mg l⁻¹ døgn⁻¹

t = tid

Ved en eksponensielt avtakende nedbrytningsfunksjon (1. ordens kinetikk) får vi en nedbrytningskuve beskrevet av:

$$(2) \quad S_t = S_0 * e^{-kt}$$

der k = er nedbrytningskonstant, i døgn⁻¹

Oppholdstiden blir det kritiske punkt i tålegrenseberegningene for propylenglykol. Ovenfor er oppholdstider beregnet ut fra tyngdepunktets hastighet nedover i profilet. Dersom dette var tyngdepunktet i en normalfordeling (forenkling av problemstillingen, sannsynligvis dreier det seg om en skjev fordeling - Gumbel, Lognormal el.) kan vi vise fordelingen av forurensning nedover i profilet ved ulike tider som vist for 13.10.94 i fig. 4.2. Normalfordelingen er tilpasset tungdepunktet i sørveggen (275 cm dyp) 13.10.94 og et standardavvik på 65 cm.

Fra kurven ser vi at fronten av ploomen begynner ved 5 m dyp (dette kan virke rimelig ut fra konsentrasjon målt i grunnvannet). Fra denne normalfordelingen får vi følgende oppholdstider i umettet sone for de ulike delene av ploomen dersom grunnvannet ligger på 4 m dyp. Oppholdstider i umettet sone er beregnet på grunnlag av gjennomsnittlige hastigheter frem til 13.10.94:

1. øverste 16% > 345 døgn
2. neste 34% 263 -345 døgn
3. neste 34% 212 - 263 døgn
4. nederste 16% 144 - 212 døgn

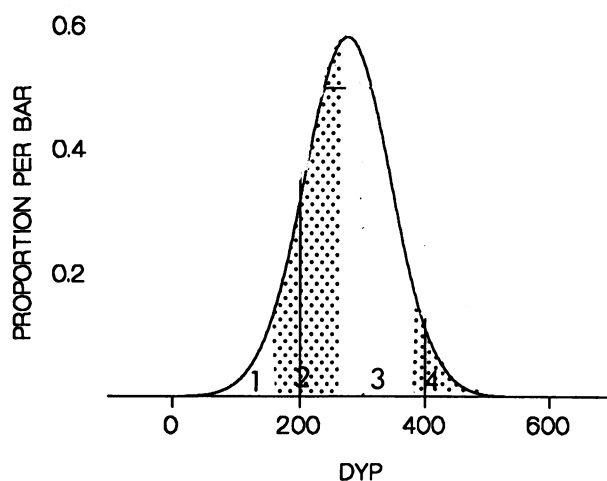


Fig. 4.2. Normalfordeling tilpasset momentberegninger fra 13.10.94 i sørveggen. Et standardavvik på 65 cm er benyttet. Figuren viser fordelingen av propylenglykolmengde nedover i profilet. De ulike %-vise sonene er skravert.

Det er målt en konsentrasjon på 87 mg PG/l i grunnvannet etter 180 døgn. Dersom det forutsettes at en 1. ordens kinetikk holder for hele konsentrasjonsområdet kan vi benytte likning 2 til å regne ut hvilken utgangskonsentrasjon dette teoretisk skulle tilsvare.

Ved regresjonsanalyse av $\ln(\text{rest-propylenglykol})$ mot tid kan man komme frem til k -verdien (nedbrytningskonstanten i likning 2 ovenfor) for propylenglykol (fig.4.3). Kurve 1 (tilfellet 1) er basert på en k -verdi beregnet ut fra alle data, kurve 2 (tilfellet 2) er basert på en k -verdi der de to siste nedbrytningsandelene ikke er inkludert. Dette gir $k_1 = 0.015 \text{ d}^{-1}$ og $k_2 = 0.005 \text{ d}^{-1}$.

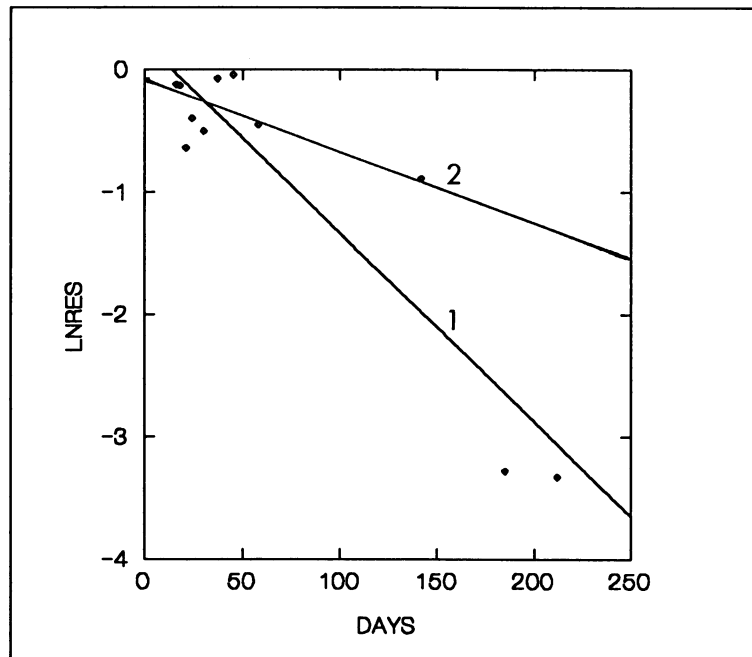


Fig. 4.2. $\ln(\text{rest-propylenglykol})$ funnet i sørveggen ved ulike datoer. Regresjonslinjer er lagt inn 1) alle verdier er tatt med. 2) to siste målinger er utelatt. k -verdien i likning 2 tilsvarer gradienten til linjene.

Man kan nå regne seg tilbake til teoretiske utgangskonsentrasjoner ved bruk av likning 2.

Vi setter at $S_t = 87 \text{ mg/l}$

$S_0 = x_1$ og x_2

$k_1 = 0.015$ og $k_2 = 0.005$

$t = 180$ døgn (tidspunktet da 87mg/l ble målt i grunnvannet)

Vi får at $x_1 = 1294.5 \text{ mg PG/l}$ (tilfellet 1) og at $x_2 = 214 \text{ mg PG/l}$ (tilfellet 2). Den reelle konsentrasjonen brukt i feltforsøket var 100 g/l. Dette viser betydningen av fortynning. En korreksjonsfaktor kan beregnes for å kompensere for fortynningseffekten. I tilfellet 1 blir denne $F_1 = 77$ i tilfellet 2 blir korreksjonsfaktoren $F_2 = 467$.

Dersom vi setter som krav at S_i (målt konsentrasjon i grunnvannet) skal være <2 mg PG/l, får vi tålegrenser på $x_1 < 29.7$ mg/l for $k = 0.015$ d⁻¹ og $x_2 < 4.9$ mg/l for $k = 0.005$ d⁻¹. Dette vil være belastningsgrenser forutsatt at det ikke skjer noen fortykning gjennom profilet. Dersom korreksjonsfaktor F1 og F2 benyttes på henholdsvis x_1 og x_2 får vi $x_1 = x_2 < 2287$ mg/l. Det forutsettes her at vi har en fortykning lik den i lysimeterforsøket. For å beregne hva dette vil tilsvare i arealbelastning kan vi som ovenfor multiplisere med 300 l/m², hvilket gir **686 g PG/m²/år**. Denne belastningen er omtrent lik den funnet ved beregningsmetode 3.

Beregningsmetode 5.

I kolonneforsøkene utført av NIVA (Efraimsen & Laake, 1992) ved lave temperaturer (2-4° C), kom man frem til at ved en hydraulisk belastning på 10 mm/døgn ville 40 -100 mg/l propylenglykol og 100 mg/l acetat brytes fullstendig ned gjennom en 80 cm jordsøyle. Oppholdstiden var da ca. 17 døgn.

I respirometerforsøket (French et al., 1994) fant man at nedbrytningshastigheten var 2-3 ganger større i toppjord enn i sandjord. Dersom det forutsettes at nedbrytningshastigheten halveres (i forhold til NIVAs forsøk) i de underliggende lagene og at dybden ned til grunnvannet er 4 m, vil man kunne øke belastningen med en faktor på 3. Dersom vi fortsatt forutsetter en snømengde på 300 l/m² og kun fortykning med snø, gir disse betraktningene belastningsgrenser på 36 - 90 g/m²/år for propylenglykol og 90 g/m²/år for acetat.

I og med at det totalt er brukt en langt høyere infiltrasjonsmengde i NIVAs forsøk kan vi beregne arealbelastningen ut fra en nedbrytning på 0.4 - 1 g/m²/døgn for propylenglykol og 1 g/m²/døgn for acetat og at begge verdier kan økes med en faktor på 3 som ovenfor. Dersom vi regner med en infiltrasjon på 10 mm/døgn i 120 døgn (regnes som lengden på den mest aktive avisningsperioden, Dagestad et al., 1994) gir denne betraktningen **tålegrenser på 144 - 360 g PG/m²/år og 360 g Ac/m²/år**. En infiltrert mengde på 1200 l/m² er da benyttet.

Den maksimale renskapasiteten beregnet på grunnlag av NIVAs forsøk, på årsbasis, vil være 438 - 1095 g PG/m²/år og 1095 g Ac/m²/år. Det forutsetter en infiltrasjon av stoffene gjennom hele året (10 mm/døgn) og en total vannmengde på 3650 mm/år (dvs. 3650 l/m²). I et eventuelt rensanlegg kan dette være nyttige grenser å forholde seg til.

En rekke faktorer vil føre til at renskapasiteten i felt er dårligere enn det man teoretisk skulle forvente ut fra respirometerforsøkene. Temperaturen i profilet under infiltrasjonen er i området 1 - 3°C sammenliknet med 8°C som er benyttet i respirometerforsøkene.

Forurensningen tilføres i en puls med høy konsentrasjon. Oksygentilførsel kan være begrenset ved enkelte tidspunkt og til enkelte nedbrytningsposisjoner/"sites". Næringsmangel kan ha

oppstått. Gjentatte belastninger virker trolig positivt på nedbrytningen på grunn av oppbygging av mikrobiell biomasse på grunnlag av tilført substrat. Tiltetting av porer som følge av slimdannelse vil virke i motsatt retning. I et jordreanseanlegg vil man ha muligheten til å optimalisere forholdene slik at en ugunstig slimtømming ikke oppstår. Tålegrensene kan trolig oppjusteres ved økende dyp til grunnvannet og med optimalisering av næringstilgang.

5. Andre undersøkelser av acetat- og glykolnedbrytning

Flere undersøkelser av acetat- og glykolnedbrytning har vært gjennomgått siden den forrige rapporten ble skrevet. Denne litteraturen var ikke tilgjengelig tidligere. Korte resymé av resultatene fra disse er tatt med i dette kapittelet.

I en amerikansk undersøkelse er det foretatt en miljøkartlegging og evaluering av kalsium magnesium acetat (CMA) som brukes som avisingskjemikalie på veier, (Horner, 1988). Flere vitenskapelige institusjoner har deltatt. Undersøkelsene er utført for "Transportation Research Board". Da forfatterne av de ulike delene ikke kommer frem i rapporten er det kun referert til appendix nummer i rapporten i parentes. Undersøkelsene ble gjort før CMA ble tatt i bruk som avisningskjemikalie på motorveier. Normale konsentrasjoner fra veibanen ble beregnet å ligge mellom 10 og 100 mg CMA/l, med ekstremtilfeller på opptil 5000 mg/l. Årlig belastning ble beregnet til 5.5 tonn /km.

Undersøkelser av acetatkonsentrasjoner i porevann fra umettet sone viste at en tilnærmet fullstendig nedbrytning skjedde i løpet av noen uker. Hvis det derimot skulle skje at små konsentrasjoner nådde den mettede sonen, kunne acetat måles i grunnvannet i flere måneder. Man fant også at vegetasjonsdekke hadde evne til å holde tilbake acetat (C).

Effekten av CMA infiltrasjon på jordas fysiske egenskaper ble også undersøkt. Fire ulike jordtyper ble testet. Alle jordartene hadde noe leire 3-9% og en stor del silt slik at de ikke uten videre kan sammenliknes direkte med jorda på Gardermoen. Jorda ble behandlet med CMA i opp til 49 døgn. Det viste seg at lagring ved 20°C ga signifikant reduksjon i permeabilitet over tid, mens dette ikke var tilfellet ved 2°C. Reduksjonen i permeabilitet regnet man med skyldes tetting av porer som følge av mikrobiell vekst. Ved behandling med CMA (5000 ppm) var reduksjonen i permeabilitet ofte mindre enn i kontrollen. Dette kan skyldes endringer i jordstruktur som følge av reaksjoner mellom kationer og leirpartikler (D). Inkubasjonsforsøk ga nedbrytning av acetat ved konsentrasjonene 125 mg CMA/l og 1250 mg CMA/l på henholdsvis 95% og 99,5% etter 14 dager ved 2°C. Nedbrytningen ved en konsentrasjon på 5000 mg CMA/l var kun 1% etter 14 dager ved 2°C. Ved 20°C var nedbrytningen 100% ved de to laveste konsentrasjonene og 95,3% ved den høyeste konsentrasjonen (E).

Jorda med lavest innhold av organisk karbon (2,3%) hadde en acetat-adsorpsjon på mindre enn 30% av tilsatt mengde. I andre jordarter var acetatadsorpsjonen mellom 40 og 65% (E).

Ved tilsetning av CMA skjedde det en utvasking av metallioner som Fe og Al (F). Ved langvarig og høy belastning med kalium kan man ikke utelukke at slike uheldige effekter

også kan oppstå ved bruk av kaliumacetat. Kartlegging av hvilke ioner som vil lekke ut som følge av ionebytting på Gardermoen bør utføres.

Rapporten konkluderer med at CMA miljømessig er et bedre alternativ enn tradisjonelle avsningskemikalier som NaCl. Den største ulempen med acetat er faren redusert oksygeninnhold dersom acetat når ned i grunnvannet. CMA anbefales ikke brukt dersom jorda inneholder store mengder lagrede tungmetaller, da disse kan vaskes ut ved ionebytting med kalsium og magnesium. Vegetasjonsdekket er med på å holde acetat og andre forurensningskomponenter tilbake.

Det er nylig utført en undersøkelse av acetatbaserte baneavsningsmidler for det danske forsvarrets bygningstjeneste (Sørensen, 1994). Der konkluderes det med at nedsiving av acetat eventuelt i kombinasjon med tidligere benyttet urea har gitt lavere oksygeninnhold i overflatenært grunnvann. Man kan ikke adskille effekten av de to stoffene, men det er ikke målt forhøyede verdier av totalt organisk karbon (TOC) i forbindelse med det reduserte oksygeninnholdet i overflatenært grunnvann. Hverken korrosjonsinhibitorer eller nedbrytningsprodukter av disse ble funnet i grunnvannet. Mengden organisk karbon i porevann tatt på 1-3 m dyp varierte mellom 0 og 12 mg TOC/l. Acetatforbindelsene på Tistrup spres i et infiltrasjonsanlegg, renner av langs rullebanen (drenerende asfalt benyttes) eller spres på et utsprøytningssområde for oppsamlet regnvann. Det må understrekes at mengdene acetat som benyttes (3,7 kg acetat per baneløpemetere) er langt lavere enn dem som tenkes brukt på Gardermoen.

Ved måling av DOC-konsentrasjoner i 3 ulike dyp i et feltforsøk på Arlanda, er foreløpige konklusjoner at kaliumacetat ikke er fullstendig nedbrutt ved 70 cm dyp i mai måned (tilførsel av kaliumacetat gjennom hele vinterhalvåret) med en belastning på 1,9 l Clearway 1/m² per sesong (570 g Ac/m²/sesong). Kalium beveger seg langsommere enn de organiske komponentene. Den samlede effekten av nedbrytning, adsorpsjon og fortynning ned til 70 cm dyp er betydelig (ca. 80-90 %). Da det kun er ett filter i hvert dyp understrekes det at resultatene må sees på som en indikasjon (P. Vickström, pers. medd., 1995).

6. Konklusjon.

Feltforsøk i perioden april 1994 - november 1994, viser at propylenglykol har nådd grunnvannet til tross for rask nedbrytning av propylenglykol frem til 08.06.94. Det betyr at nedbrytningen ikke øker lineært med tiden. Total belastning av propylenglykol var 5.2 kg/m^2 og av acetat 2.3 kg/m^2 . Tilsatt som støtpuls er dette for høy belastning av propylenglykol til at den umettede sonen kan ta hånd om stoffet. Acetatmengden som ble tilsatt ser ut til å være av en størrelse som den umettede sone kan ta hånd om selv som støtbelastning. Dette skyldes for en stor del at acetat adsorberes i jorda.

Den raske infiltrasjonen på Moreppen gir til en oppholdstid ned til grunnvannet (på 4m dyp) i området 133 -266 døgn. Ulike beregningsmetoder for tålegrenser gir intervaller for acetat på $0.36 - 12 \text{ kg/m}^2$ og for propylenglykol $0.10 - 14 \text{ kg/m}^2$. Dersom man setter som kriterie at konsentrasjonene skal være $< 5 \text{ g/l}$ bør en øvre grense settes til 3 kg/m^2 for begge komponenter.

Modellsimuleringer der temperaturavhengig nedbrytning er lagt inn vil kunne gi en bedre estimat på hvilke belastninger som vil nå grunnvannet ved ulike vann-, temperaturregimer og lagdelinger.

Det er vanskelig å forklare at en høy KOF-verdi er målt i grunnvannet under nordveggen i lysimetergropa. En forklaring kan være at komponenter renner gjennom forstyrrede jordmasser og videre langs skråstilte PVC rør. Dette bør granskes og flere analyser av vann fra de dypeste lagene bør utføres. Filteret i grunnvannet bør omplasseres eller et nytt bør installeres direkte under de øvrige filterene.

Konklusjoner fra andre undersøkelser tilsier at den umettede sonen har god nedbrytningskapasitet for acetat og propylenglykol også ved lave temperaturer. Andre studier konkluderer også med at acetat og propylenglykol er miljømessig gunstige avisningsmidler sammenliknet med alternativer som NaCl, urea og etylenglykol.

Tungmetallinnholdet langs rullebanene bør kartlegges da en ionebytting med kalium kan vaske ut slike komponenter.

Litteratur

Bunnell, F. L., Tait, D. E. N., Flanagan, P. W. & Van Cleve, K. (1977). Microbial respiration and substrate weight loss. I. A general model of the influences of abiotic variables. *Soil Biol. Biochem.*, 9: 33 - 40.

Dagestad, K., Mørkved, K., Aasgaard, G. (1994). Avløpsløsninger hovedflyplass Gardermoen. 2. Delrapport. Dimensjoneringsgrunnlag og vurdering av prosessløsninger for rensing av avløp fra ny hovedflyplass. NIVA Rapport (Løppenr. 2995), ISBN 82-577-2442-4.

Efraimsen, H. & Laake, M. (1992). Nedbrytning av avisningsvæskene Kilfrost og Clearway 1 i lysimeterforsøk med jord som resipient. NIVA.

French, H. K., Roseth, R., Englund, J.-O., Meyer, K.-F., Swensen, B. & Hongve, D. (1994). Rensekapasitet i jord. Fagrapport. Avisningskemikalier; Transport og nedbrytning i jord (del 1). Oslo Hovedflyplass AS / Forskningsparken i Ås.

Horner, R. R. (Ed) (1988). Environmental monitoring and evaluation of calcium magnesium acetate (CMA), National Cooperative Highway Research Program Report 305., Transportation Research Board, National Research Council, Washington D.C.

Langsholt, E. M. (1995). Personlig meddelelse, Institutt for geofysikk, UiO.

Marshall, C. E. (1964). *The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. Volume 1: Soil materials.* 388pp.

Rossiter Jr., W.J., Godette, McClure, 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, North Holland, Amsterdam.

Scnitzer, Wright & Desjardins, (1958). A comparison of the effectiveness of various extractors for organic matter from two horizons of a podzol profile. *Can. J. Soil Sci.* vol. 38, 49-53.

Sørensen, J. B. (1994). Acetatbaserede baneafisningsmidler,. Påvirkning af jord og grundvand, Overvågning Flyvestation Tistrup/Århus Lufthavn 1993-1994. Forsvarets Bygningstjeneste, Danmark.

Sørensen, L. H. & Paul, E.A. (1971). Transformation of acetate carbon into carbohydrate and aminoacid metabolites during decomposition in soil. *Soil Biol. Biochem.*, Vol 3, pp 173-180.

Vickström, P. (1995). Personlig meddelelse. Luftfartsverket Arlanda.

Tidligere referert litteratur om acetat og propylenglykolnedbrytning:

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.

McGahey, C. and E. J. Bouwer (1992). "Biodegradation of ethylene glycol in simulated subsurface environments." *Wat. Sci. Tech.* **26**(1-2): 41-49.

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.

