

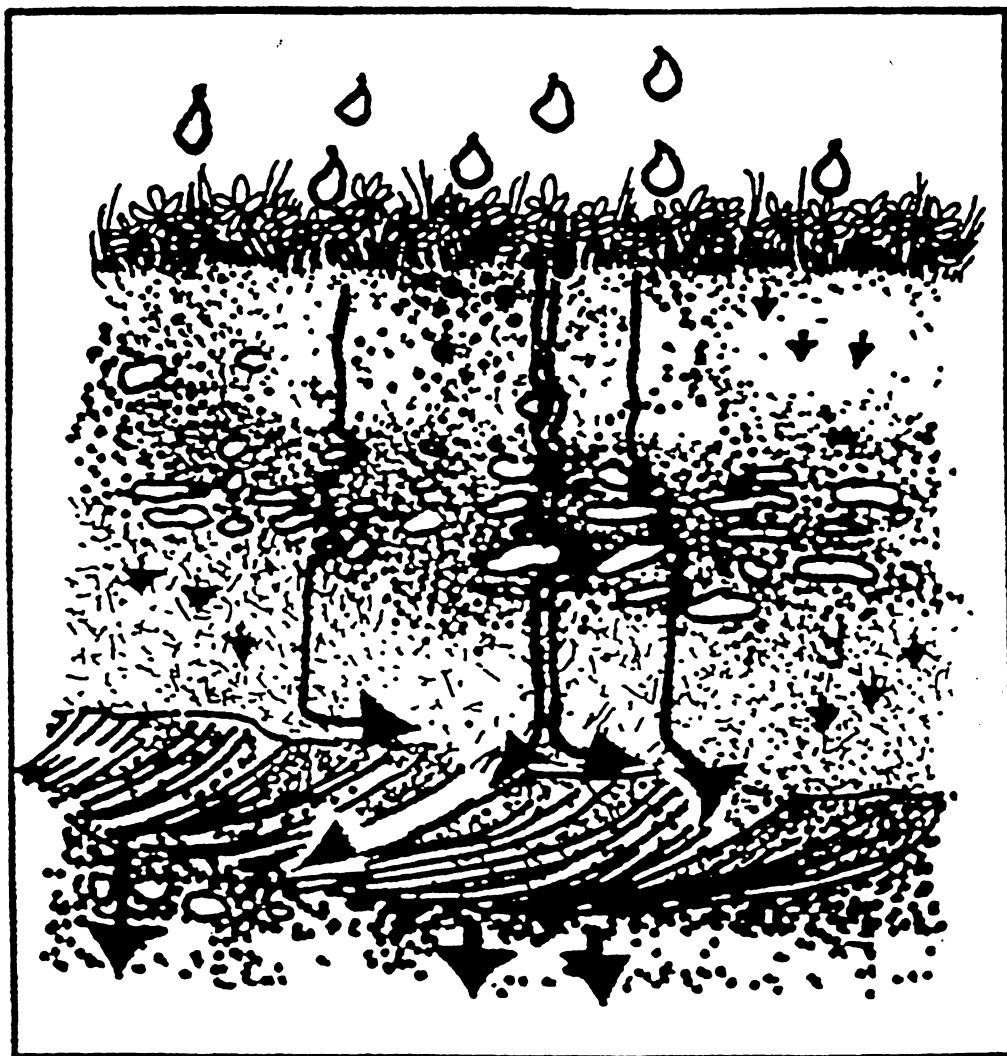
Oslo Hovedflyplass Gardermoen

Rensekapasitet i jord

Fagrapport:

Avisingskjemikalier; Transport og nedbrytning
av propylenglykol i jord.

Del 3






DOKUMENT TITTEL :

RENSEKAPASITET I JORD.

**FAGRAPPORT:
 AVISINGSKJEMIKALIER; TRANSPORT OG NEDBRYTNING
 AV PROPYLENGLYKOL I JORD.**

DEL 3

			LEVERANDØR			OSLO HOVEDFLYPLASS AS					
B01	1.10.95	Oversendelse til OHAS	HKF	JOE	MBH						
REV	DATO	TEKST	LAGET	SJEKKET	GODKJ	LAGET	SJEKKET	AKSEPT	STATUS		
 Forskningsparken i Ås			OMRÅDE				SYSTEM				
			UTGIVER		FAG		DOK.TYPE		LØPENR.		REV.
			2073		N		RA		0005	B01	

Rensekapasitet i jord

Fagrapport

Avisingskjemikalier; Transport og nedbrytning av propylenglykol i jord

Del 3

av:

Helen K. French*, Jens-Olaf Englund*, Knut-Fredrik Meyer*, Sjoerd E. A. T. M. van der Zee** & Anton Leijnse***

* Institutt for jord- og vannfag, Norges landbrukshøgskole (NLH), Norge

** Department of Soil Sciences and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, The Netherlands

*** Laboratory for Soil and Groundwater Research, National Institute of Public Health and Environmental Protection, The Netherlands

Sammendrag

Lysimeterforsøket som er gjennomført i 1995, er i store trekk et gjentak av belastningsforsøket som ble gjennomført med propylenglykol på Moreppen, Gardermoen i 1994. Belastningen i 1995 forsøket ble redusert til et mer realistisk nivå, mens spredearealet ble økt for å få et bedre inntrykk av den vertikale spredningen.

Reduksjonen i konsentrasjon av propylenglykol mellom ulike dyp var tilnærmet lik for 1994 og 1995. Dette tyder på at den horisontale spredningen var av liten betydning for fortyningen ettersom propylenglykol ble tilsatt på markoverflaten over hele lysimeteranlegget i 1995 i motsetning til i 1994.

Nedbrytningen tok til etter ca. 37 døgn i 1995 dette var sammenfallende med økningen i jordtemperatur gjennom jordprofilet. I 1994 kunne nedbrytningen først registreres etter 45 døgn fra forsøkets start. En viktig årsak er trolig at jordtemperaturene begynte å stige tidligere i 1995 enn i 1994.

100% av tilsatt propylenglykol var brutt ned etter 100 døgn fra forsøkets start i 1995. Restinnhold av nedbrytningsprodukter målt som totalt organisk karbon var i august i samme størrelsesorden som naturlige bakgrunnsverdier i jord nær overflaten. En kan derfor anta at også denne organiske resten vil bli brutt ned innen det når grunnvannet.

Nedbrytningen av propylenglykol skjedde raskere i 1995 enn i 1994. Nedbrytningskonstanten for 1994 var 0.015 mens den i 1995 var 0.047, dvs. en tredobling. Den mer effektive nedbrytningen ved annengangs belastning tyder på at propylenglykolnedbrytende bakteriepopulasjoner som bygde seg opp i 1994 overlevde gjennom vinteren 1994/95. Forskjeller i jordtemperatur de to årene kan også ha påvirket nedbrytningshastigheten. Mer detaljerte studier av temperaturfølsomhet ved aerob nedbrytning av propylenglykol i stedegne masser vil være nyttig.

Ved siste prøvetakingstidspunkt med målbare mengder propylenglykol (14.06.95) lå tyngdepunktet på ca. 180 cm dyp, mens fronten av plumen lå på ca. 275 cm dyp. Dette var i

god avstand fra grunnvannet som da lå på 5 m dyp. Transporthastigheten gjennom umettet sone lå i området 3 -8 cm/døgn i snøsmeltingsperioden (april) mens den lå i området 0 - 0.15 cm/døgn gjennom sommeren. Forsøkene i 1994 og i 1995 kan tyde på at systemet er lite følsomt for endringer i infiltrasjonsmengder når det gjelder plassering av tyngdepunktet. Dette betyr at forurensingens plassering ved slutten av snøsmeltingsperioden vil være nokså lik fra år til år uavhengig av forskjeller i infiltrasjonsforhold og nedbørsmengder.

Endringer i pH og mangankonsentrasjon i markvannet som følge av propylenglykoltilsetningen var mindre i 1995 enn i 1994 trolig som følge av lavere belastning. Utløsningen av jern var i samme størrelsesorden begge år. Det var langt mindre utløsning av jern enn mangan.

Mangankonsentrasjonen gikk tilbake til tilnærmet bakgrunnsverdier mot slutten av forsøksperioden, mens jerninnholdet steg på nytt mot slutten av perioden. Dette kan skyldes at jern reagerte med visse nedbrytningsprodukter av propylenglykol og dermed ble løst ut.

Innhold:

Sammendrag	4
Innhold:	6
Forord.....	7
1. Innledning	8
2. Metodikk	9
2.1. Forsøksbetingelser.....	9
2.2. Klimatiske forhold i forsøksperioden.....	10
2.3. Tilsetning av propylenglykol.....	13
2.4. Prøvetaking og analyseprogram	14
3. Resultater og diskusjon	16
3.1. Nedbrytningsgrad	22
3.2. Transporthastighet.....	26
3.3. Generell vannkjemi	28
4. Konklusjon.....	34
Litteratur.....	36
Vedlegg.....	35

Forord

Denne rapporten er den 3. i serien «Rensekapasitet i jord. Fagrapport: avisingskjemikalier; transport og nedbrytning i jord», men den tar kun for seg avisingskjemikaliet propylenglykol i motsetning til tidligere rapporter som også ser på kaliumacetat. Undersøkelsen av transport og nedbrytning av propylenglykol gjennom den umettede sonen på Moreppen, Gardermoen ved annen gangs belastning er utført av Institutt for jord- og vannfag.

Forsøket er for en stor del finansiert av Oslo Hovedflyplass AS, mens Institutt for jord- og vannfag har bidratt med en viss egenandel. En stor takk til Proff. Lars Bakken for nyttig diskusjon omkring nedbrytning av propylenglykol i jord på Moreppen, samt til laboratoriet ved instituttet for godt samarbeid.

1. Innledning

I 1994 utførte Institutt for jord- og vannfag, NLH, en studie av transport og nedbrytning av propylenglykol og kaliumacetat i et lysimeteranlegg i umettet sone på forskningsstasjonen, Moreppen, Gardermoen. Forsøkene ble utført for Oslo Hovedflyplass AS som en del av grunnlagsmaterialet til konsesjonssøknaden. Lysimeterforsøkene viste at det skjedde en fortykning av propylenglykol og kaliumacetat under snøsmeltingen, og at nedbrytningen først kom igang etter ca. 45 døgn. Etter 200 døgn var ca. 96 % av tilført propylenglykol og acetat brutt ned.

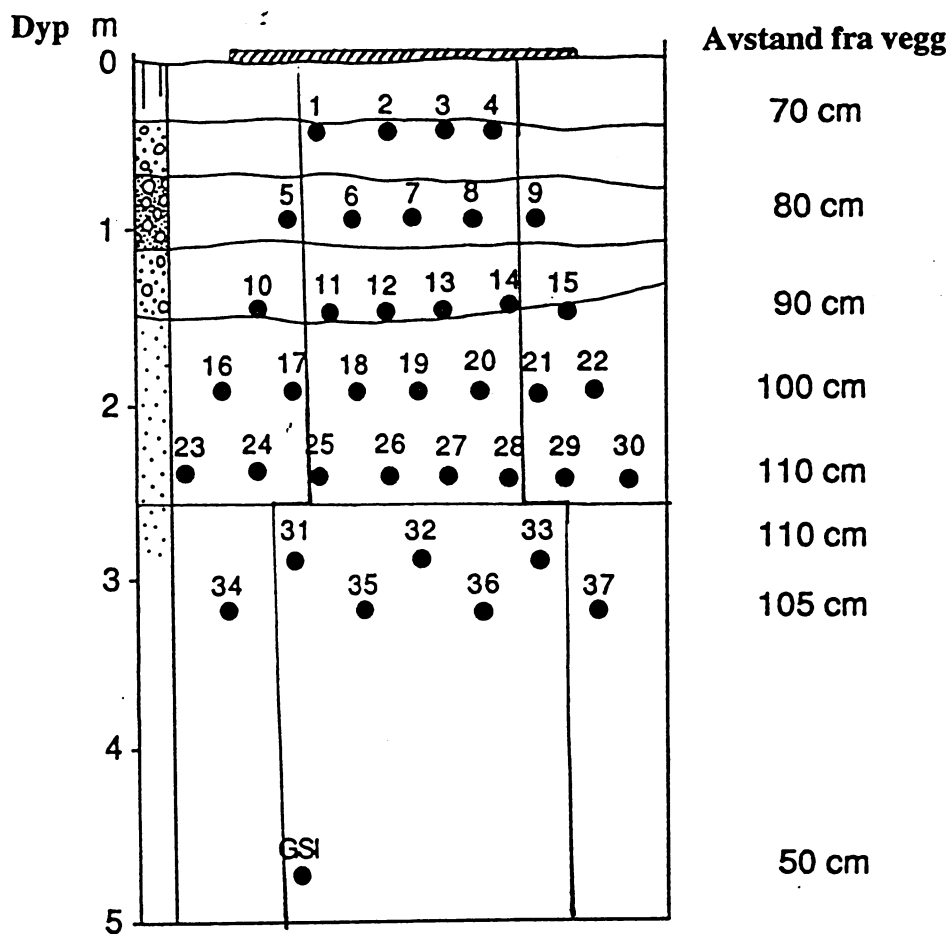
Ved bakteriell nedbrytning av et organisk stoff er det ofte en mer effektiv nedbrytning ved annen gangs belastning enn ved første gangs belastning fordi tilpassede bakteriepopulasjoner bygges opp i jorda. En underliggende hypotese for forsøket var at nedbrytningen av propylenglykol skulle gå raskere ved annen gangs belastning. Ved den høye belastningen av propylenglykol som ble benyttet i 1994 så det ut til at fortykning var en viktig prosess for å få igang nedbrytningen. I 1994 ble stoffene tilført som stripekilder på markoverflaten og man fikk både en vertikal og horisontal spredning. Ved å øke spredningsarealet i gjentak, 1995, ønsket man å få et bedre inntrykk av den vertikale spredningen samtidig som man ville få en indikasjon på betydningen av den horisontale spredningen.

Transporten og nedbrytningen av propylenglykol gjennom den umettede sonen er avhengig av en rekke forhold. Nedbørmengde og snøsmelteforløp er viktig for transporten, mens jordtemperaturen er viktig for nedbrytningen av organisk stoff. For å få et bilde av hvordan klimatiske forhold påvirker transporten og nedbrytningen av propylenglykol var det nødvendig å gjenta forsøkene fra 1994. Propylenglykol regnes som mer problematisk enn kaliumacetat med hensyn på faren for grunnvannsforurensing p.g.a. rask transport gjennom umettet sone og faren for dannelse av merkaptaner ved anaerob nedbrytning. Gjentak i 1995 ble derfor bare utført med tilsetning av propylenglykol.

2. Metodikk

2.1. Forsøksbetingelser

Forsøket beskrevet i denne rapporten ble utført i feltlysimeteranlegget på Moreppen, Gardermoen. Moreppen er forsøksstasjonen til Faneprojekt Gardermoen. Lysimeteranlegget benyttet for å undersøke transport og nedbrytning av propylenglykol besto av 38 sugefiltere av typen Prenart Super Quarts. Filterene ble installert horisontalt i ulike avstander fra lysimeterveggen i en vifteform i ulike dyp ned til 2.4 m dyp (fig. 2.1). Det ble satt et sug på filterene slik at markvann i ulike deler av det naturlige jordprofilet kunne prøvetas.



Figur 2.1. Prenart filterenes plassering i sørveggen av lysimetergropa på Moreppen. Strek på ca 2,5 m dyp indikerer bunn-nivå i gropa. Avstand mellom vegg og filtere er vist. Tilsetningsområde for propylenglykol er indikert på overflaten. Sentrale filtre mellom vertikale markeringslinjer ble prøvetatt i dette forsøket.

Detaljert beskrivelse av lagdelingen i det naturlige jordprofilen, jordartsegenskaper, installasjoner m.m. er utførlig beskrevet i French et al. (1994, A og B). Syv nye filtere ble høsten 1994 installert under det allerede eksisterende oppsettet (dvs. under 2.4 m). Plasseringen av disse er vist i fig. 2.1. Filterene under 2.4 m dybde var plassert med større mellomrom enn filterene over 2.4 m. Man fikk derfor ikke en fullgod beskrivelse av hva som foregikk under 2.4 m, men filterene fungerte som kontrollpunkter.

2.2. Klimatiske forhold i forsøksperioden

Forsøksperioden begynte 28.03.95 og varte frem til 10.08 95 (135 døgn). På forskningsstasjonen Moreppen ble snødybden målt ved forsøkets start og gjennom smelteperioden, og nedbør ble målt kontinuerlig i perioden august 1994 til juni 1995. Nedbørsverdier er supplert med, og kontrollert mot, nedbørsmålinger fra Gardermoen utført av Meteorologisk institutt (MI). Lufttemperaturer ble også målt kontinuerlig på Moreppen.

Generelt sett hadde vinteren 94/95 en større variasjon i temperatur- og nedbørsforhold enn vinteren 93/94. Dette ga seg bl.a. utslag i mindre snømengder ved forsøkets start. Snødybden ved tilsetning av propylenglykol 28.03.95 var ca. 70 cm og tilsvarte en vannmengde på 240 mm (240 l/m^2). Ved tilsetning av avisingskemikalier i 1994 var nedbørsmengden lagret som snø lik 270 mm. Snøsmeltingsperioden ble etterfulgt av en normal mai måned (gjennomsnitt for siste 30 år) i motsetning til i 1994 der mai var særdeles nedbørfattig. Nedbørsmengdene lå jent over nærmere normalverdiene i 1995 enn i 1994. August måned skilte seg imidlertid fra normalen ved en langt lavere månedsnedbør. I 1994 var nedbøren i august langt over normalen (fig. 2.2).

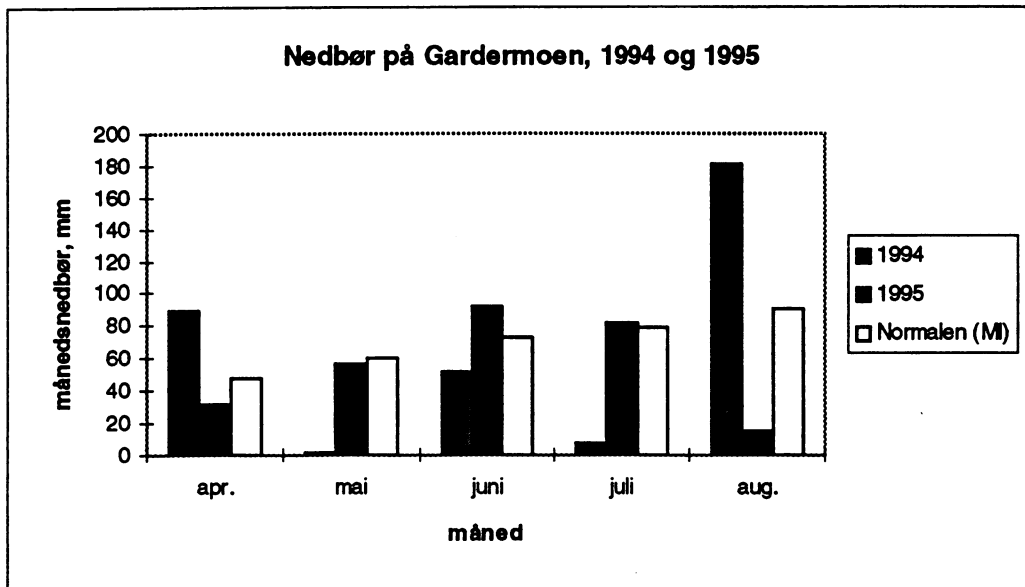


Fig. 2.2. Nedbør på Gardermoen i perioden april - august 1994 og i 1995, samt normalverdier beregnet fra siste 30 år (Meteorologisk Institutt, 1995).

Samlet mengde nedbør lagret som snø og nedbør som regn fra tilsetningstidspunkt og frem til 150 døgn er vist i tab.1.1. I snøsmeltingsperioden i 1994 ble det registrert en større mengde lagret snø samt nedbør enn i 1995. Infiltrasjonsmengden ble i 1994 beregnet til mellom 5 - 30 mm/døgn. Infiltrasjonsforløpet ble ikke beregnet for 1995 men lå trolig i det samme området. Infiltrasjonsmengden/døgn under snøsmeltingen tilsvarte mengdene benyttet ved testing av jordreanlegg i kolonne- og karforsøk ved JORDFORSK (Kraft og Roseth, 1995). Forskjellen mellom felt- og laborieforsøk var at de høyeste belastningene i felt, i motsetning til i laboratoriet, kun opptrådte over få dager.

Tabell 1.1. Nedbør fordelt på ulike perioder og gjennomsnittlig døggnedbør i 1994 og 1995.

Nedbørsperiode og/eller nedbørstype:	1994 (mm)	1995 (mm)	Fordelt på døgn (mm/døgn) -94	Fordelt på døgn (mm/døgn) -95
Snøsmeltingsperiode, 30 døgn:			12	9
Lagret som snø ved forsøkets start	270	240		
Nedbør i april	89	31		
Regn, Mai-August, 120 døgn	241	245	2	2
Sum for forsøksperioden:	600	516		

I tillegg til nedbør som faller direkte på grøntarealene på flyplassen vil disse arealene også tilføres overflatevann fra rullebanene. Den normale nedbørsmengden på Gardermoen gjennom vinterhalvåret (november - april) er 363 l/m^2 . Dersom vi regner med en rullebanebredde på 38 m og at vannet drenerer likt ut til begge sider, vil det ved en normal nedbørsmengde drenere $5.808 \text{ l/rullebanemeter}$ til hver side. Dersom denne mengden fordeles på hele vinterhalvåret (180 døgn) gir dette en drenering fra rullebanen på $32.2 \text{ l/rullebanemeter/døgn}$. Dersom vi forutsetter at all nedbøren som faller på rullebanen spres ut på grøntarealene i et 40 m belte, vil dette utgjøre en tilleggsbelastning av ren nedbør på $0.8 \text{ l/m}^2/\text{døgn}$. Den normale nedbørsmengden om vinteren fordelt på 180 døgn gir $2 \text{ l/m}^2/\text{døgn}$. Vi må altså regne med en tilleggsbelastning av vann på grøntarealene lik nedbør $\cdot 3/2$. Gjennomsnittlige infiltrasjons/nedbørsmengder under snøsmeltingen (30 døgn) ville i 1994 og 1995 vært h.h.v. 18 og $14.5 \text{ l/m}^2/\text{døgn}$ (mm /døgn).

Jordtemperaturene ble ved hjelp av Thermistor sonder plassert i 5 ulike dyp målt kontinuerlig f.o.m. juli 1994 t.o.m. juni 1995. Jordtemperaturregistreringene viste at telen i jorda ved lysimetergropa gikk ned til 40 cm i perioden februar-mars, jordtemperaturen på 90 cm dyp var 0°C . Ved 40 cm dyp varierte jordtemperaturen mellom -1°C og $+18^\circ\text{C}$, mens variasjonen ved 240 cm dyp var, $+2^\circ\text{C}$ til $+10^\circ\text{C}$ (fig. 2.3). Jordtemperaturen for perioden mars -juni 1994 ble ikke registrert på Moreppen. For å kunne sammenlikne forholdene under snøsmeltingen i 1994 med 1995 ble jordtemperaturdata for perioden mars -juli fra Hvam, Akershus benyttet (Statens Plantevern, 1994 og 1995). Denne målestasjonen for jordtemperatur ligger nærmest Gardermoen. Jordtypen på Hvam er mer siltholdig enn på Moreppen og verdier kan ikke overføres direkte. Lokaltetene skulle likevel være nære nok til at det kan sies noe om den relative forskjellen mellom årene. Jordtemperaturer fra 20 cm dyp ble sammenliknet for de to årene. I april steg jordtemperaturen over 0°C ca. 6 dager tidligere i 1995 enn i 1994. Temperaturen i 1994 steg jevnt, mens den i 1995 var noe varierende. I mai og juni hadde jorda en høyere temperatur i 1995 enn i 1994, mens juli var relativt lik. Lufttemperaturene målt på Hvam i samme periode viste at frostnettene opptrådte hyppigere og over en lengre periode i 1995 enn i 1994. Det var også her en mer varierende utvikling over tid i 1995 enn i 1994.

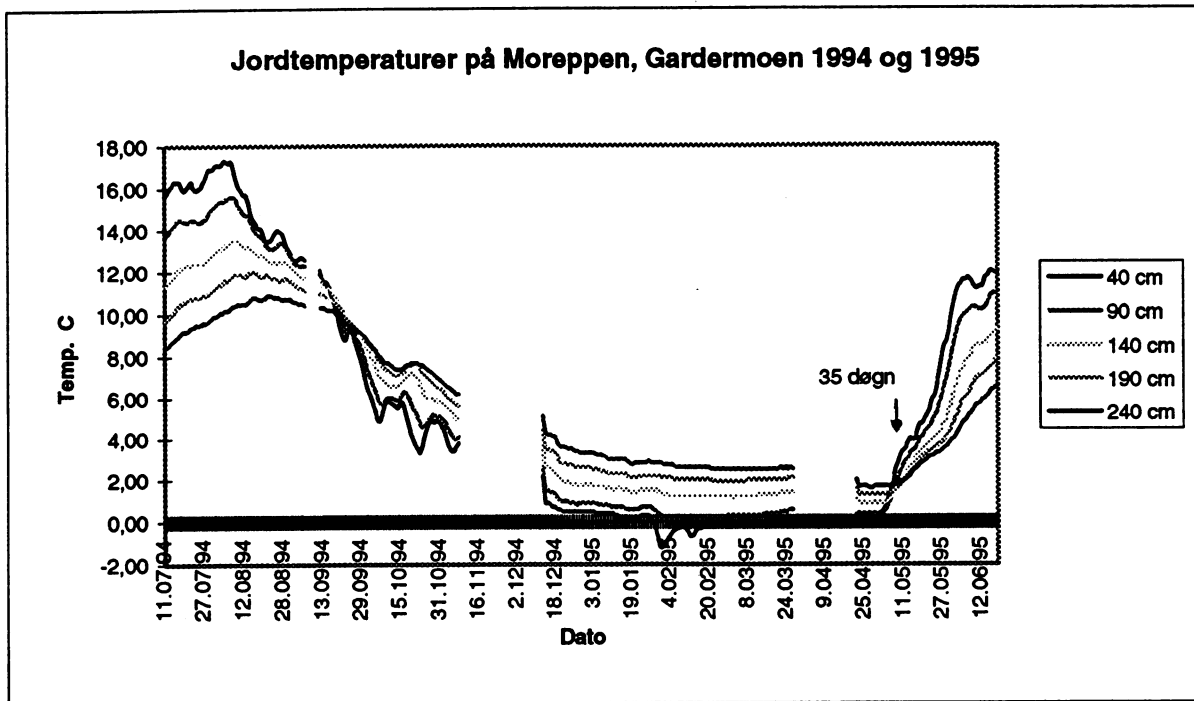


Fig. 2.3. Jordtemperatur registrert i perioden juli 1994 - juni 1995 ved 5 ulike dyp i jord ved lysimetergrova på Moreppen, Gardermoen

2.3. Tilsetting av propylenglykol

Lysimeterforsøket som ble utført i snøsmeltingsperioden i 1995 var i grove trekk et gjentak av forsøket utført våren 1994 (French et al., 1994). Kun transport av propylenglykol ble fulgt i 1995. Da belastningen av propylenglykol i 1994 var langt høyere enn det som kan forventes av belastning på grøntarealene på flyplassen, ble belastningen i 1995 redusert. Tilsettingen av propylenglykol og tracer ble foretatt etter samme prosedyre som i 1994. En løsning bestående av avionisert vann, propylenglykol og natriumbromid (NaBr) ble frosset ned i PVC rør (-18°C). Issøylene ble 28.03.95 skjøvet inn under et uforstyrret snøprofil på markoverflaten ved sørveggen av lysimetergrova. Dimensjonen på rørene var 63 mm i indre diameter og lengden var 150 cm. Løsningen inneholdt 15.65 g propylenglykol/l og 1.87 g NaBr/l. Bromid ble valgt som tracer i dette forsøket da det fortsatt var rester av klorid i profilet fra året før, samt at klorid ikke så ut til å være en ideel tracer.

Forsøkene i 1994 ga et godt bilde av den horisontale spredningen av forurensninger i denne jordtypen. I dette forsøket ønsket vi å få et sikrere bilde av den vertikale spredningen, fordi dette er mer avgjørende for om stoffene når grunnvannet. Løsningen ble derfor tilsatt over et større areal i 1995 enn i 1994. Bredden på det belastede arealet var 1.5 m og lengden (parallelt med gropa) var 2.0 m, dvs. et areal på 3 m² (fig. 2.4). Totalt 20 rør ble ført inn under snøprofilet. Dette ga en arealbelastning på ca. 0.5 kg propylenglykol / m². I konsesjonssøknaden ble det søkt om et maksimalt årlig utslipp på 1 kg propylenglykol / m².

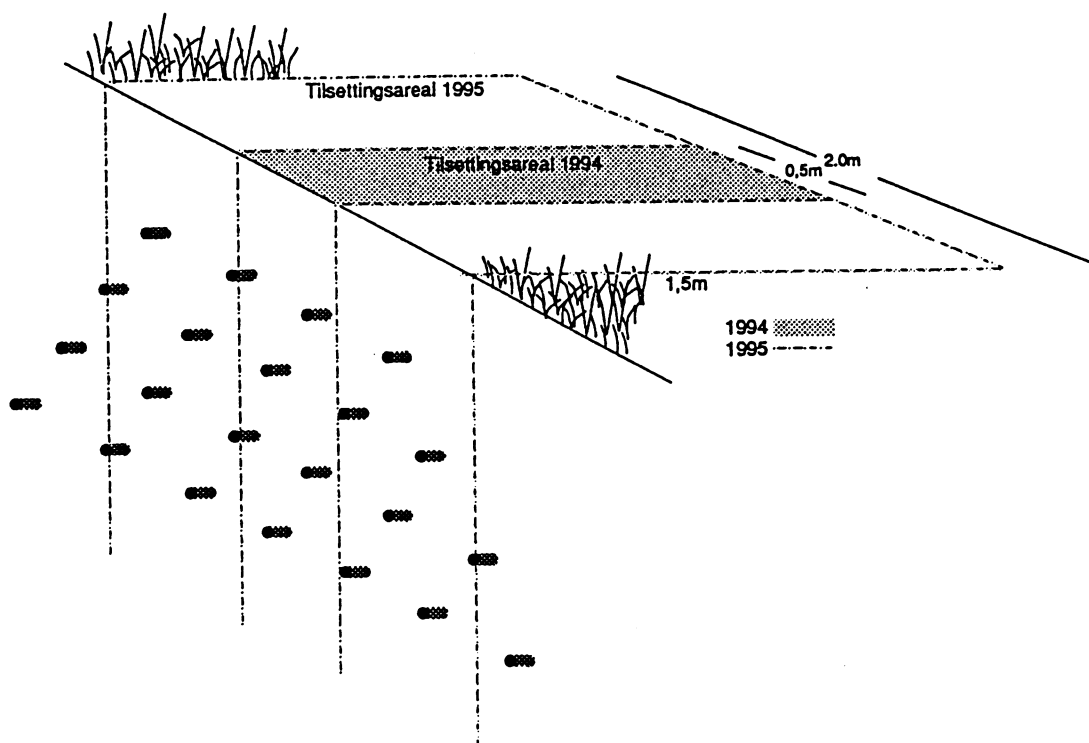


Fig. 2.4. Skjematisk fremstilling av tilsetningsområde for propylenglykol og tracer. Belastet areal er vist for både 1994 og 1995

2.4. Prøvetaking og analyseprogram

Samleprøver av markvann fra ulike dyp fra perioden mellom to prøvetakingsrunder, ble tatt ut ved et konstant sug på -0.1 Bar og samlet på 250 ml flasker. Samleprøvene ble analysert for ledningsevne, bromid, pH, jern, mangan og totalt organisk karbon (TOC). Analysene ble utført av Institutt for jord- og vannfag umiddelbart etter innsamling (vedlegg 1A). Overskuddsvannet

ble lagret på kjølerom. Ved hver prøvetakingsrunde ble det også tatt ut dagprøver (samlet i løpet av 3-4 timer) i reagensrør. Det ble da benyttet et sug på -0.25 Bar. Disse prøvene ble frosset ned inntil de ble analysert ved JORDFORSK for innhold av propylenglykol (vedlegg 1B). Vannprøvetakingen ble gjennomført med en ukes mellomrom f.o.m. 28.03.95 t.o.m. 18.05.95, i perioden 18.05.95 - 14.06.95 ble det prøvetatt med 2 ukers mellomrom og i juli og august med 1 måneds mellomrom. Kun de sentrale filterene, dvs filtere som var plassert direkte under tilsetningsområdet (fig. 2.1), ble prøvetatt ved hver analyserunde. Dette ble gjort fordi vi nå hadde et større spredeareal og kun var interessert i den vertikale spredningen.

3. Resultater og diskusjon

Det var godt samsvar mellom konsentrasjonsforløpet av propylenglykol og tid (gjennombruddskurvene) for årene 1994 og 1995 (fig. 3.1). I forhold til de opprinnelige tilsetningstidspunktene for kjemikalier ble den maksimale konsentrasjonen på 40 cm dyp registrert noe senere i 1995 enn i 1994. Dette har sammenheng med at tilsetningen skjedde på ulik dato de to årene og smelteforløpet var ulikt. Det vil aldri være mulig å gjøre et identisk gjentak i felt over to år fordi klimatiske forhold endres fra år til år. Fordi det nøyaktige starttidspunkt for infiltrasjonen i 1994 og 1995 ikke er kjent er starttidspunktet for forsøket i 1995 justert slik at den maksimale konsentrasjonen ved 40 cm dyp opptrådte etter like mange døgn i 1994 som i 1995. Den korrigerte datoen for 1995 ble da 03.04.95, dette regnes heretter som forsøkets start (faktisk tilsetning skjedde 28.03.95). Tilsetningsdato i 1994 var 11.04. I 1994 var snøsmeltingen kort og intens (ca. 11. - 29. mai), og temperaturen var jevnt økende. I 1995 var temperaturen mer varierende og snøsmeltingen varte lenger (ca. 28. mars - 5. mai) snøsmeltingen var preget av avbrudd som følge av midlertidig lavere temperaturer. Ut fra målinger av propylenglykolkonsentrasjonen i de to årene så det imidlertid ut til at infiltrasjonen tok til tidligere i 1994 enn i 1995. Den 13. april ble det i 1994 registrert propylenglykol ved 40 cm dyp, mens dette ikke var tilfelle ved samme dato i 1995. Da ble propylenglykol ved 40 cm dyp først registrert den 19.04.95.

Belastningen av propylenglykol i 1995 var 0.5 kg/m^2 mot 4 kg/m^2 i 1994 og ga seg utslag i lavere målte konsentrasjoner. For å motvirke fortykningseffekten ved horisontal spredning var tilsetningsarealet i 1995 bredere enn i 1994. Man skulle derfor forvente mindre fortykning mellom lagene i 1995 enn i 1994. Etersom reduksjonen i konsentrasjon mellom hvert dyp var tilnærmet lik for begge årene så horisontal spredning ut til å være av liten betydning. En må imidlertid være oppmerksom på at prøvetakingen var mindre hyppig i 1995 enn i 1994, noe som kan ha ført til at den høyeste konsentrasjonen i hvert dyp ikke ble målt. Dette kan også være årsaken til lavere maksimalkonsentrasjon i 90 cm dyp enn i 140 cm dyp (1995). En inhomogen infiltrasjonsflate, som følge av terreforhold i overflaten, og transport gjennom foretrukne strømningsveger (snarveger), kan være en annen årsak.

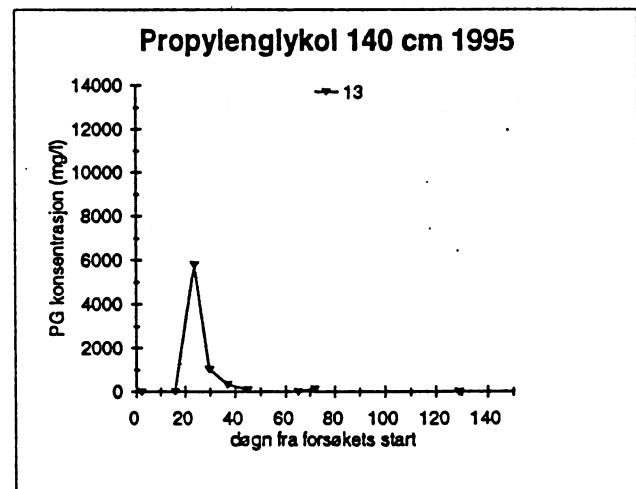
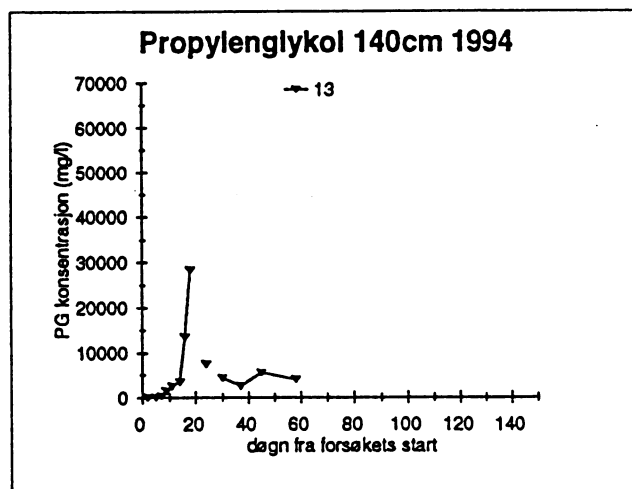
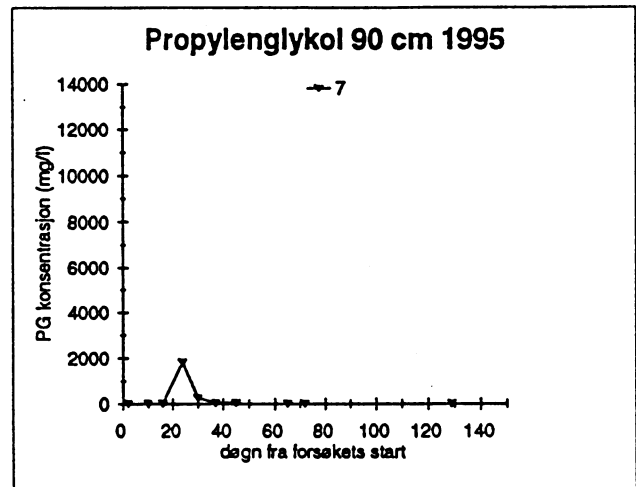
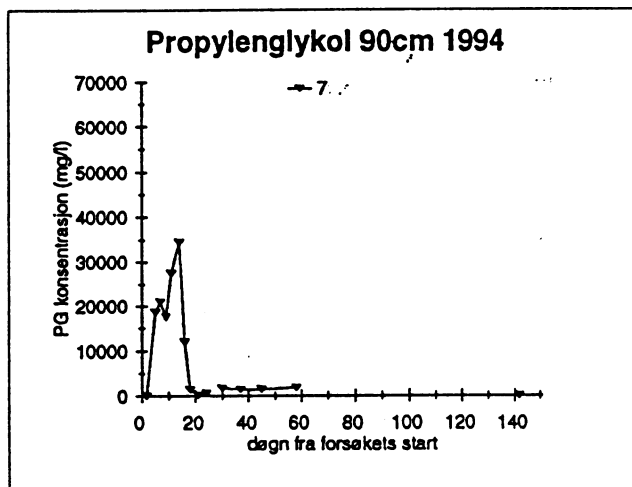
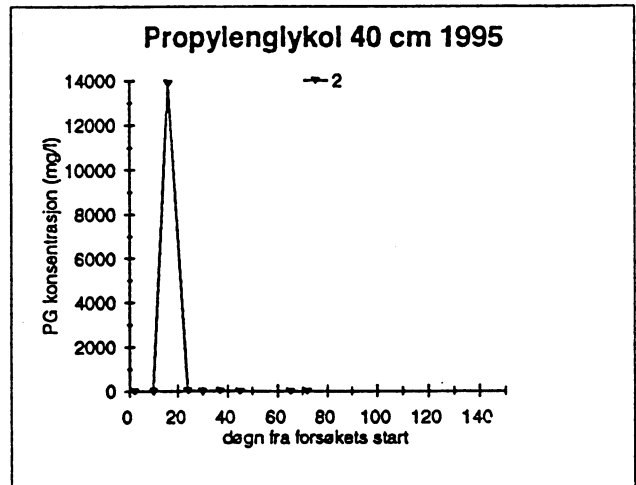
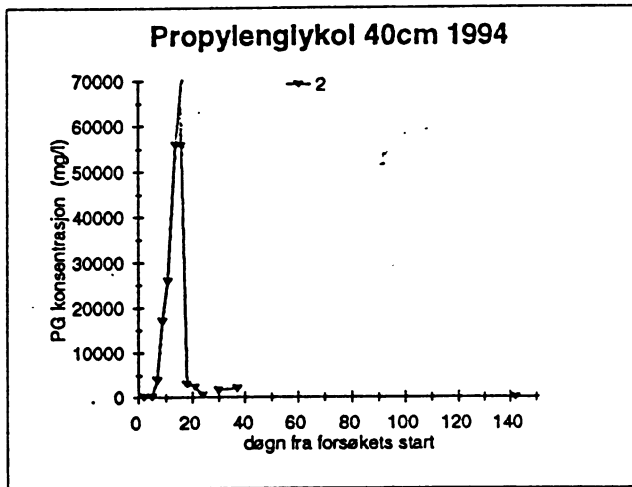


Fig. 3.1. Gjennombruddskurver for propylenglykol (PG) i ulike dyp for årene 1994 og 1995. Kun punkt med høyest målte konsentrasjon i hvert dyp er vist. Belastning i 1994 var på 4 kg propylenglykol/m², mens den i 1995 var på 0.5 kg PG/m².

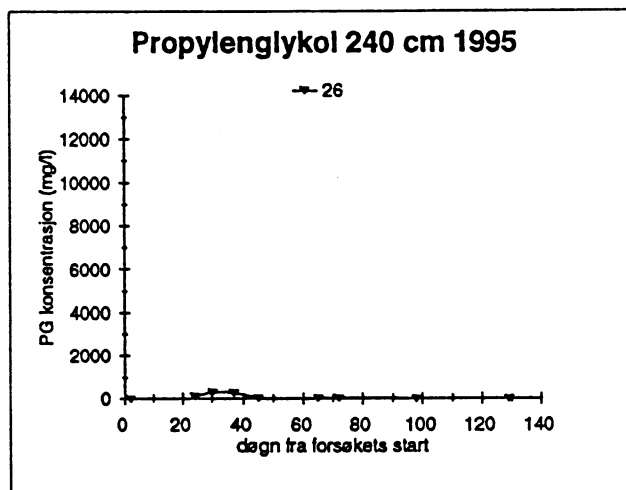
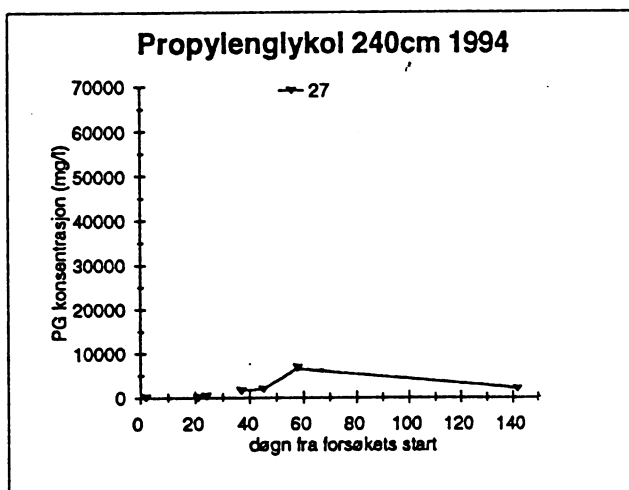
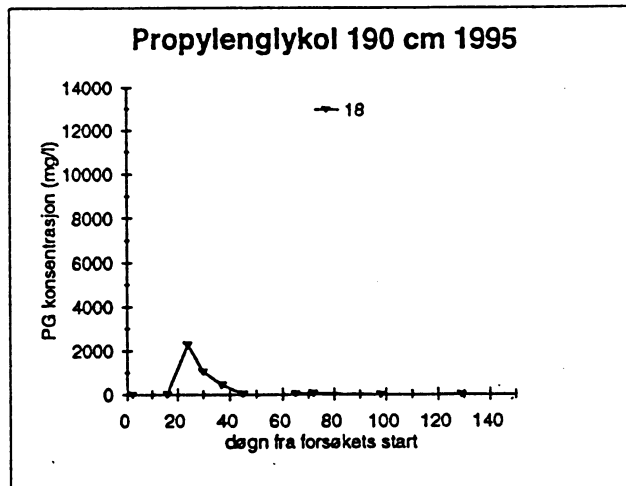
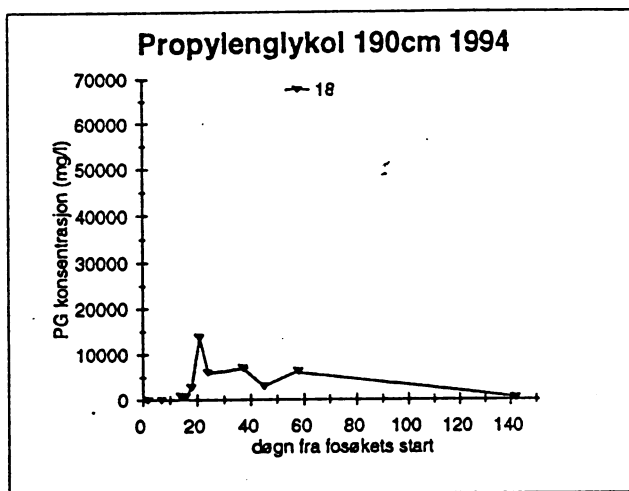


Fig. 3.1. Fortsetter Gjennombruddskurver for propylenglykol (PG) i ulike dyp for årene 1994 og 1995. Kun punkt med høyest målte konsentrasjon i hvert dyp er vist. Belastning i 1994 var på 4 kg propylenglykol/m², mens den i 1995 var på 0.5 kg PG/m².

Konsentrasjonsområdet for propylenglykol i jordprofilen etter 16, 24, 30 og 37 døgn er vist vist i fig. 3.2. De sentrale filtrerene ble prøvetatt ved hver prøvetakingsrunde (fig. 2.4), og kun denne delen av profilen er presentert. De sentrale filtrerene utgjør et område på 1 m i horisontal retning og 2.5 m i dybde retning. Etter 16 døgn fra start ble de høyeste konsentrasjonene målt omkring posisjon -30 cm i forhold til midtpunktet av infiltrasjonsområdet, mens høyeste konsentrasjon i tilsvarende dyp etter 24 døgn ble målt omkring posisjon +30 cm fra midtpunktet. Dette har sannsynligvis sammenheng med infiltrasjonsforholdene under snøsmeltingen. I en undersøkelse av snøsmelteforløpet på Moreppen, vinteren 1995, så det ut

til at infiltrasjon i jord skjedde gjennom «dreneringssluk» som varierte i plassering gjennom snøsmeltingsperioden (French et al., 1995). Mot slutten av snøsmeltingen (april/mai) ble ujevne teleforhold registrert. Dette kan ha ført til at propylenglykol tilsatt på overflaten infiltrerte på ulike tidspunkt. Etter 37 døgn skjedde det en kraftig reduksjon i konsentrasjonen av propylenglykol. Konsentrasjonsområdet for disse tidspunktene er vist i fig. 3.3. men er ikke presentert i samme skala (0 - 14.000 mg/l), Denne figuren viser en mer flekkvis utbredelse av propylenglykol, noe som kan ha sammenheng med ujevn infiltrasjon og at vannet følger snarveger under snøsmeltingen, samt at nedbrytningspotensialet er ujevnt fordelt i profilet. Etter 100 døgn (dvs. 10. juli) er ikke propylenglykol lenger målbart i markvannet.

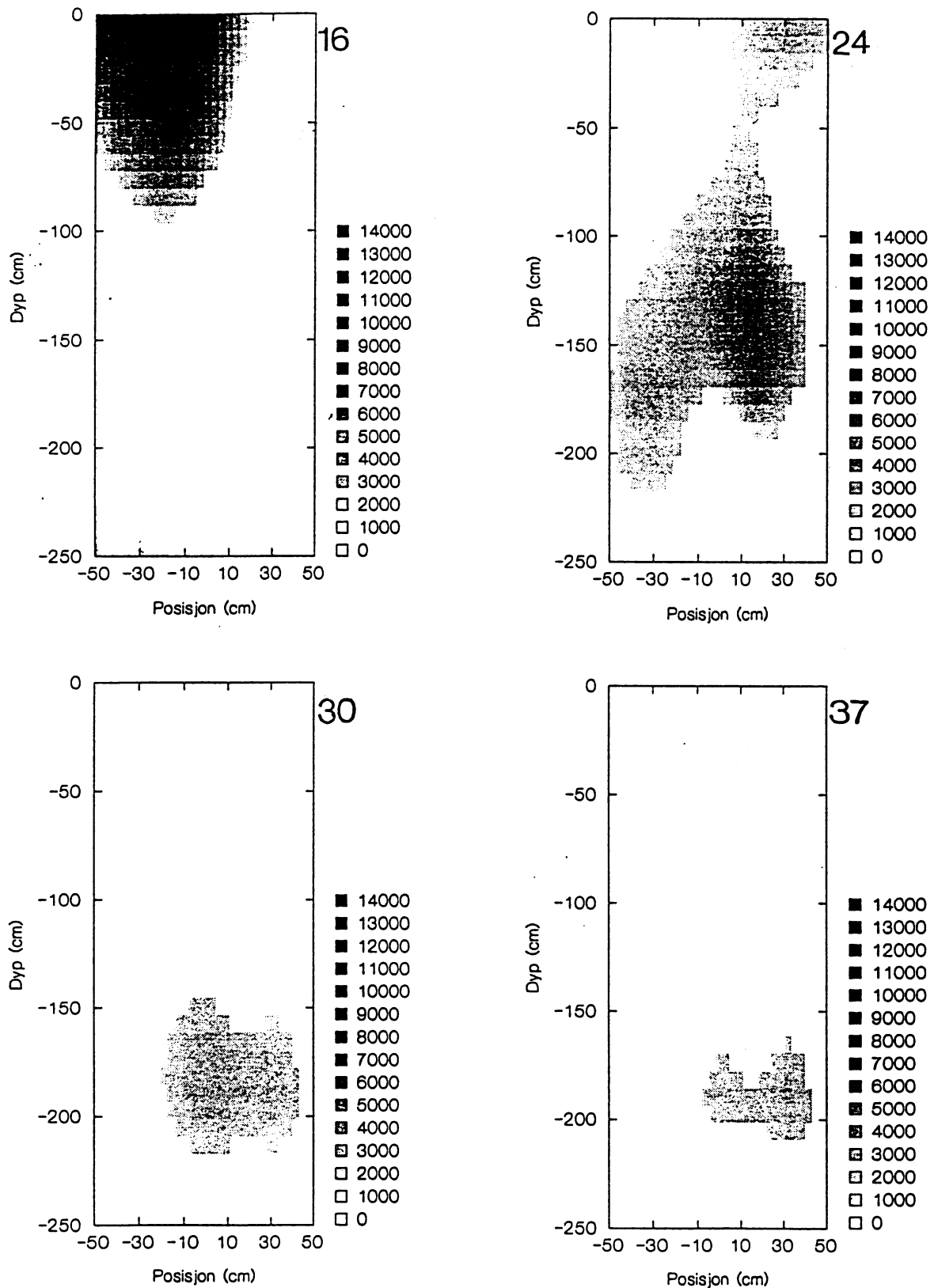


Fig. 3.2. Konturplott som viser konsentrasjonsutbredelsen av propylenglykol etter 16, 24, 30 og 37 døgn. Skravuren viser intervaller av konsentrasjon av propylenglykol opp til 14.000 mg/l. Posisjon i forhold til midtpunktet av tilsetningsområdet er vist langs x-aksen og dyp er vist langs y-aksen. Kun området som er prøvetatt ved alle prøvetakingstidspunkt er presentert.

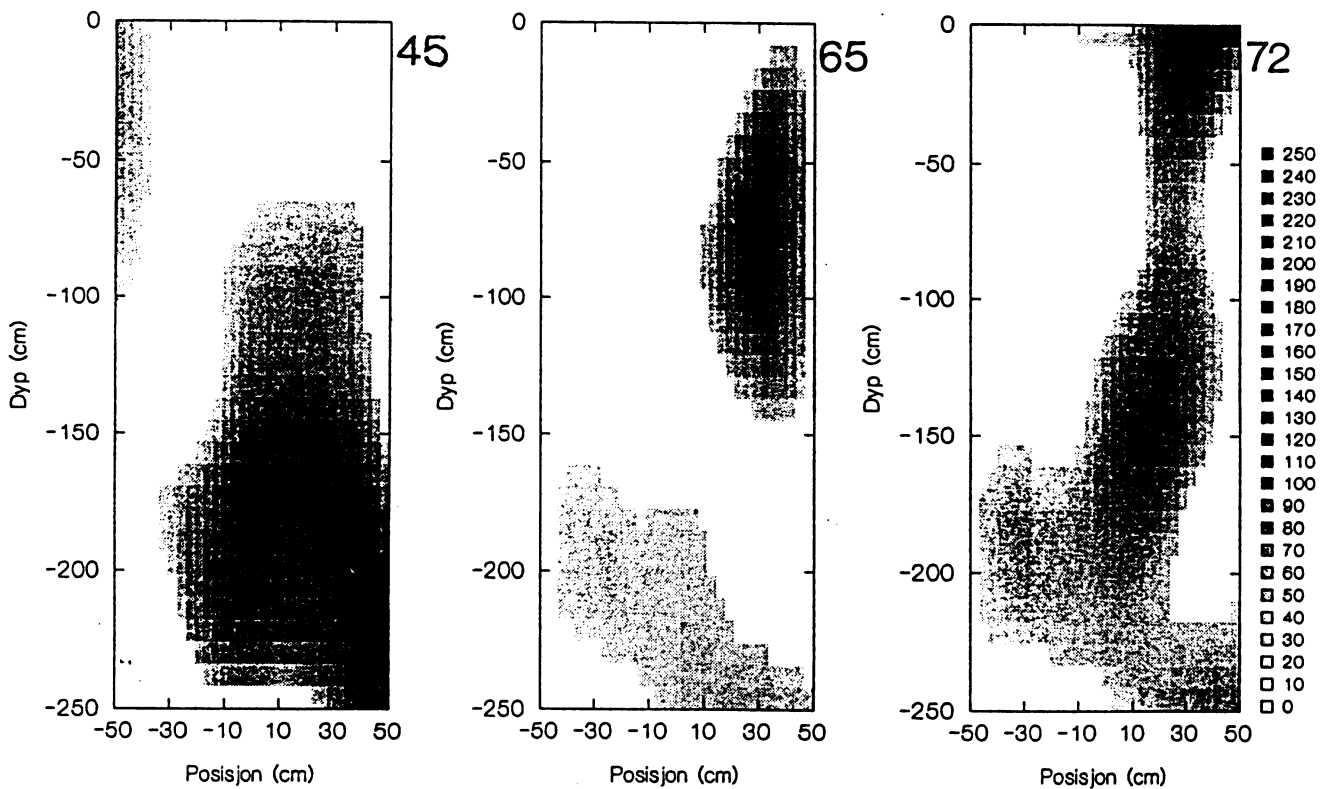


Fig. 3.3. Konturplott som viser konsentrasjonsutbredelsen av propylenglykol etter 45, 65 og 72 døgn. Skravuren viser intervaller av konsentrasjon av propylenglykol opp til 250 mg/l. Posisjon i forhold til midtpunktet av tilsetningsområdet er vist langs x-aksen og dyp er vist langs y-aksen. Kun området som er prøvetatt ved alle prøvetakingstidspunkt er presentert.

3.1. Nedbrytningsgrad

For å tolke konsentrasjonsutviklingen (plumeutviklingen), vannets transporthastighet og nedbrytningen er momentberegninger benyttet.

Den totale mengden forurensning i profilet, C og $m(t)$, kan beskrives av 0- momentet:

$$(1) \quad C = m(t) = \int \int c(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}$$

der $c(\mathbf{x}, t)$ er en sannsynlighetsfunksjon som beskriver den totale konsentrasjonen/mengden forurensning som funksjon av posisjon og tid. Det relative 0-momentet, relativ totalmengde, (M) beskriver oppfangingsandelen av et stoff (C) i forhold til tilsetningsmengden (C_0):

$$(2) \quad M = C / C_0$$

Ved å sammenlikne den relative totalmengden for et stoff (M_1) med en inaktiv tracer (M_2) (sporstoff) kan vi beregne summen av nedbrytning (N) og adsorpsjon (A).

$$(3) \quad N + A = M_1 / M_2$$

Tyngdepunktet av en forurensning kan finnes ved 1-moment:

$$(4) \quad \bar{x}_i(t) = \frac{1}{m(t)} \int x_i c(\mathbf{x}, t) dx_i$$

der i beskriver vertikal eller horisontal retning. 2-momentet ($var(x)$) er et uttrykk for spredningen omkring tyngdepunktet av forurensningen:

$$(5) \quad var(x)_i = \frac{1}{m(t)} \int (x_i - \bar{x}_i)^2 c(\mathbf{x}, t) dx_i$$

Resultatet av 0-momentsberegningen, relativ totalmengde, er vist i fig. 3.4. Bromid-konsentrasjonen ble målt i samleprøvene, mens propylenglykolkonsentrasjonen ble målt i dagprøvene. Dette innebærer at vannprøven som bromid ble målt i, ble samlet over flere dager i motsetning til propylenglykol. I fig.3.4. er gjennomsnittlig mengde bromid vist.

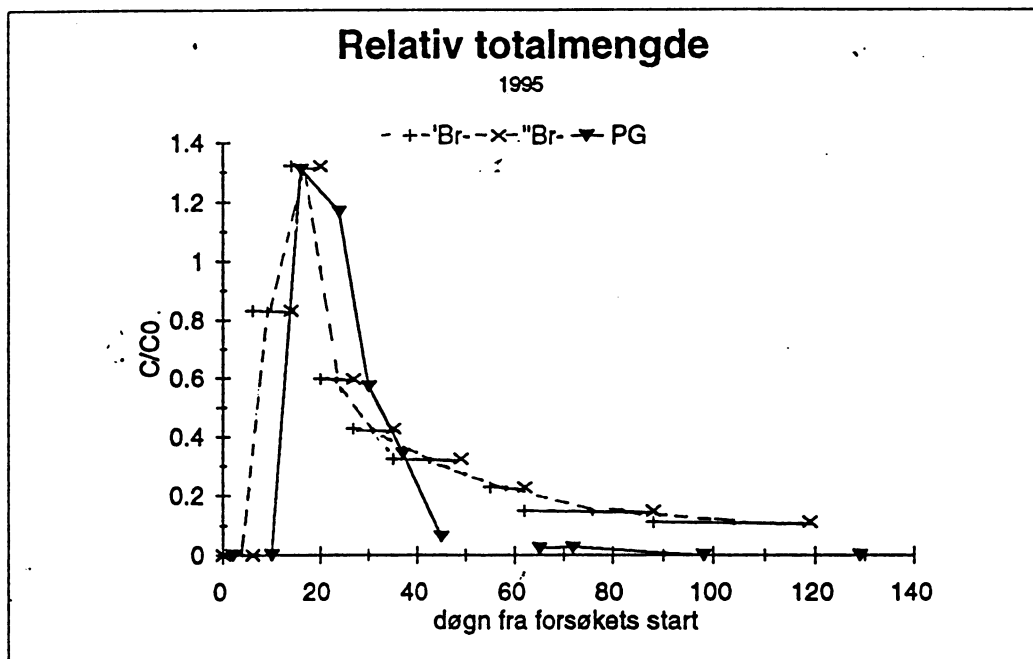


Fig. 3.4. Den relative totalmengden av propylenglykol (PG) og bromid (Br) i 1995 (basert på 0-momentsberegninger). Gjennomsnittelig bromidkonsentrasjon er målt i samleprøver fra indikerte antall døgn.

Dersom vi forutsetter at propylenglykol ikke adsorberes vil all endring i forholdet mellom relativ totalmengde propylenglykol og relativ totalmengde bromid skyldes nedbrytning, likning (3). Tidligere erfaring fra felt og laboratorieforsøk (French et al., 1994 (B)), samt en lav oktanol-vannkoeffisient for propylenglykol ($\log P_{ow} = -1.41$) tilsier at propylenglykol ikke adsorberes. Ut fra beregningene begynte nedbrytningen ved 37 døgn. Dette var noe tidligere enn i 1994 da nedbrytning først kunne registreres etter 45 døgn. Denne forskjellen kan skyldes ulik jordtemperatur i de to årene. Jordtemperaturmålinger fra 20 cm dyp målt på Hvam, viste at temperaturen steg over 0°C ca. 6 dager tidligere i 1995 enn i 1994.

En annen årsak til at nedbrytningen kom raskere igang i 1995 kan være at dette var annen gangs belastning. Propylenglykolnedbrytende bakterier hadde bygd seg opp og overlevd gjennom vinteren.

Konsentrasjonen benyttet i 1994 var langt høyere enn i 1995. Nedbrytningsforsøkene utført av JORDFORSK i 1994 (French et al., 1994) viste at nedbrytningen kom raskt igang ved konsentrasjoner lavere enn 5 g/l. McGahey & Bower (1992) fant at ved konsentrasjoner av etylenglykol høyere enn 100 g/l skjedde liten til ingen nedbrytning. Det er mulig at høye konsentrasjoner tidlig i snøsmeltingen i 1994 virket hemmende på bakteriene, i 1995 kom konsentrasjonene under det kritiske nivået på et tidligere tidspunkt slik at nedbrytningen kom raskere igang dette året.

I 1995 var nedbrytningsgraden 86 % etter 72 døgn og 100% etter 100 døgn. Starttidspunktet for nedbrytning var sammenfallende med økningen i jordtemperatur som opptrådte ved ca. 35 døgn (fig. 2.3), dette er den mest sannsynlige årsaken til at nedbrytning begynte etter ca. 35 døgn. Feltundersøkelsen i 1995 tyder altså på at jordtemperaturen var avgjørende for nedbrytningsaktiviteten. Skaarnæs (1992) har vist ved laboratorieforsøk at anaerob nedbrytning av propylenglykol var svært følsom for temperatur. Effekten av temperatur på nedbrytningen i jord fra Gardermoen under aerobe forhold bør også kartlegges nærmere.

Nedbrytningsforsøk utført på proylenglykol (Sabeh & Narasiah,1992) og på etylenglykol (McGahey & Bower,1992), samt egne resultater fra lysimeterforsøkene på Moreppen i 1994 (French et al., 1994) og 1995, tyder på en 1. ordens nedbrytningsfunksjon av propylenglykol. Dersom man forutsetter at dette er riktig, dvs. at vi har en eksponensielt avtakende nedbrytningsfunksjon (1. ordens kinetikk), kan denne beskrives som:

$$(6) \quad S_t = S_0 * e^{-kt}$$

Der: S_t = konsentrasjon av substrat (PG)

S_0 = Startkonsentrasjon av substratet

k = nedbrytningskonstant, i døgn⁻¹

$t = \text{tid}$

Dersom vi benytter oss av momentberegningene ovenfor (3) blir uttrykket:

$$(7) \quad M_1 / M_2 = e^{-kt}$$

Nedbrytningskonstanten, k , kan finnes ved å utføre regresjonsanalyse på naturlige logaritmer av nedbrytningsandeler mot tid. I 1994 ble nedbrytningskonstanten beregnet til 0.015 dersom hele perioden frem til november 1994 ble tatt i betraktning. I 1995 ble denne beregnet til 0.047, altså en tredobling (fig. 3.5). Den underliggende hypotesen om at nedbrytningskapasiteten øker ved gjentatte belastninger ser derfor ut til å være riktig. Høyere jordtemperaturer kan også være årsaken til større nedbrytningskonstant. Jordtemperaturmålingene fra Hvam indikerer at temperaturene i mai og juni var høyere i 1995 enn i 1994.

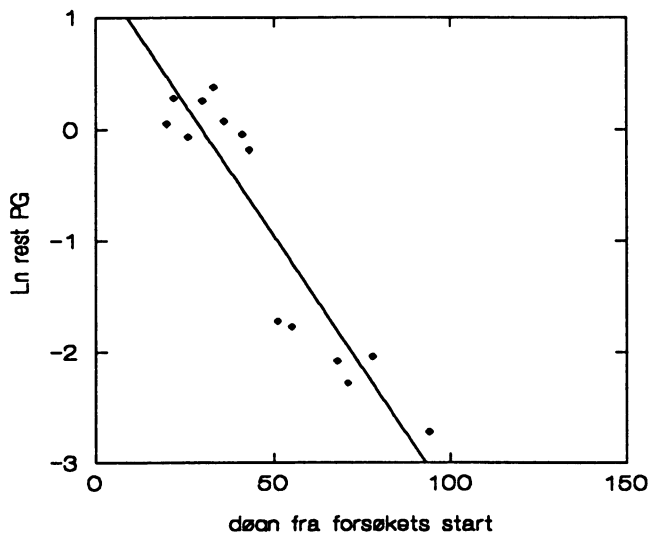


Fig.3.5. Den naturlige logaritmen av nedbrytningsandelen av propylenglykol mot tid fra forsøkets start. Helningen på kurven er lik $-k$, nedbrytningskonstanten.

Ved en 1.ordens kinetikk vil substratkonsentrasjonen være avgjørende for nedbrytningshastigheten. En lavere konsentrasjon av propylenglykol ble benyttet i 1995 enn i

1994, noe som skulle ha resultert i en redusert nedbrytningshastighet. Dette var ikke tilfelle, og vi kan konkludere med at positive virkninger av temperatur og oppbygd bakteriepopulasjon oppveier «negativ» effekt av lavere substratkonsentrasjon.

Konsentrasjoner av totalt organisk karbon (TOC) i belastede punkter gjennom hele profilet målt 10 august var høyere enn bakgrunnsverdiene for undergrunnsjord, hvilket tyder på at propylenglykol ikke er fullstendig nedbrutt. Ved 40 cm dyp steg TOC konsentrasjonen mot slutten av sommeren p.g.a. den naturlige tilførselen av organisk materiale. Disse konsentrasjonene var sammenliknbare (maksimum 36 mg/l) med konsentrasjoner funnet lenger nede i profilet (maksimum 81 mg/l). En kan derfor anta at også denne organiske resten vil bli brutt ned innen det når grunnvannet.

3.2. Transporthastighet

Fordi spredningsarealet dekket hele det observerte feltet er kun det vertikale tyngdepunktet, samt spredningen, beregnet. Plasseringen av tyngdepunktet i plumen ved ulike tidspunkt ble beregnet ved 1- momentutregninger, likning (4). Resultatene er presentert sammen med døgnnedbørsdata for samme periode (fig. 3.6). Spredningen av forurensningen omkring tyngdepunktet kan beskrives av 2-momentet, likning (5). Roten av 2-momentet er lik standardavviket (St.av.). Dersom vi for enkelhetsskyld forutsetter at spredningen av forurensningen omkring tyngdepunktet er normalfordelt, kan man forvente at 95% av forurensningen befinner seg mellom tyngdepunktet $\pm 2 \cdot \text{St.av.}$ Det skraverte området omkring det vertikale tyngdepunktet i fig.3.6 viser utbredelsen av propylenglykolplumen. Den vertikale spredningen etter 90 døgn var ca. 1.75 m i 1994 mens den i 1995 var ca. 2.12 m. Denne forskjellen kan ha sammenheng med forskjeller i infiltrasjonsforhold de to årene (ulik teletbredelse), men kan også skyldes færre målinger gjennom sommeren i 1994 og derfor større usikkerhet omkring verdiene ved 90 døgn. Fordi tilsetningsarealet i 1995 var bredere enn i 1994 ble det vertikale tyngdepunktet og fronten av plumen beskrevet av flere målepunkter. Dette gjør også dataene fra 1995 sikrere enn dataene for 1994. Ved siste prøvetakingstidspunkt med målbare mengder av propylenglykol, var fronten av plumen på ca. 275 cm dyp dvs. godt over grunnvannsspeilet som da lå på 5.0 m dyp.

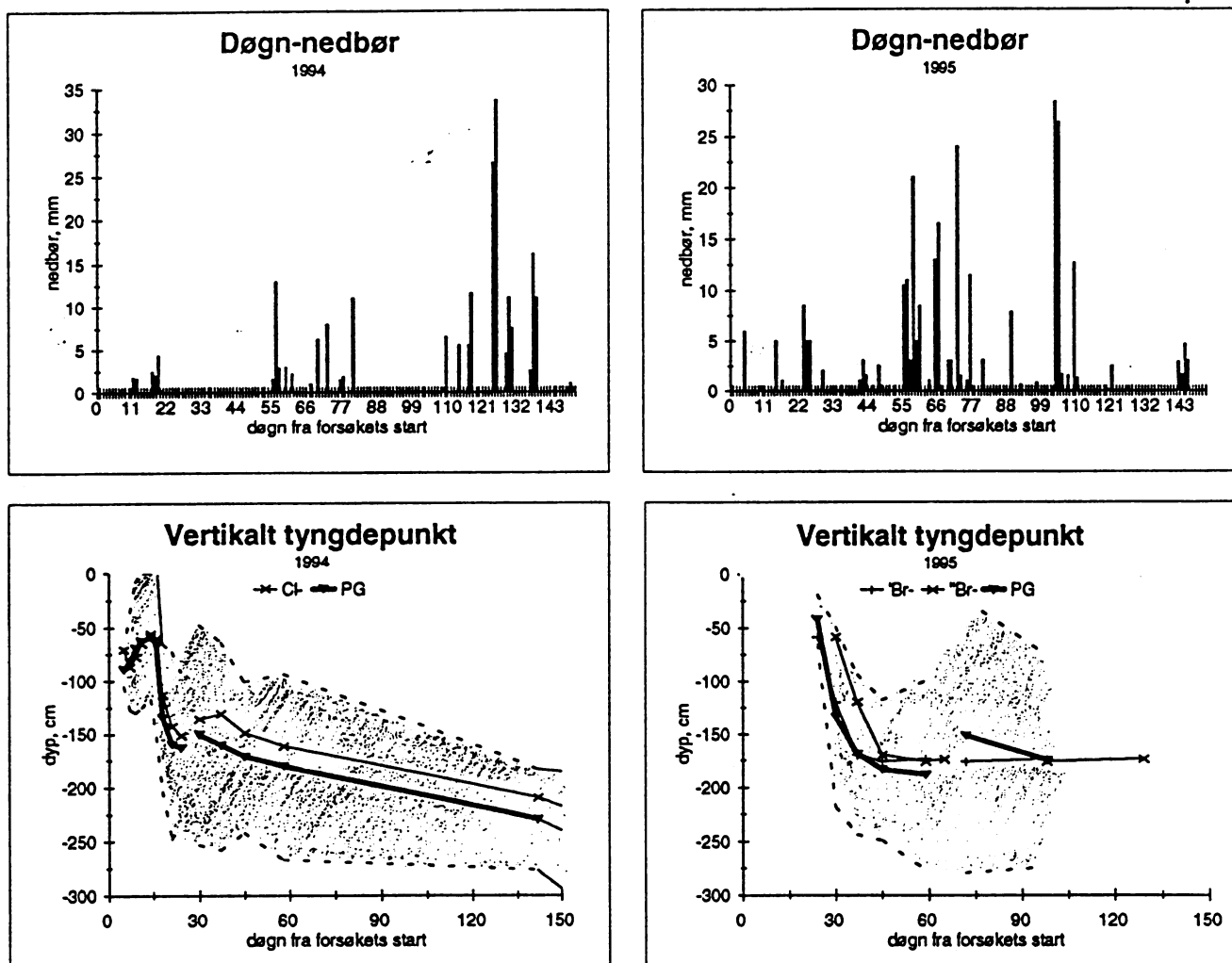


Fig. 3.6. Døgnnedbørsdata fra Gardermoen i 1994 og 1995, samt vertikale tyngdepunkt for propylenglykol (PG) og klorid (Cl) i 1994 og propylenglykol og bromid (Br) i 1995. Det skraverte båndet omkring tyngdepunktet viser utbredelsen av forurensingsplumen.

Når det gjelder vannets hastighet gjennom den umettede sonen er denne beregnet ved regresjonsanalyse av tyngdepunkt mot tid for 1994 og 1995. Tyngdepunktets plassering over tid hadde et markert knekkpunkt etter snøsmeltingen. Vannets hastighet er derfor beregnet for snøsmeltingsperioden (0-30 døgn) og for den resterende perioden (30-150 døgn).

Transporthastighetene beregnet for propylenglykol, klorid og bromid for årene 1994 og 1995 er vist i tab.3.1.

Tabell 3.1. Transporthastighet gjennom umettet sone basert på tyngdepunktene av propylenglykol, klorid og bromid over tid for 1994 og 1995.

Hastighetsberegninger basert på:	1994 (cm/døgn)	1995 (cm/døgn)
Snøsmeltingsperioden (0-30)		
propylenglykol	4.19	9.16
klorid (-94), bromid (-95)	2.85	7.9
Gjennomsnitt:	3.25	8.53
Vår-sommer (30 -150)		
klorid (-94), bromid (-95)	0.05	0.15

Vannmengdene som infiltrerte i jorda under snøsmeltingen i 1994 var 1.3 ganger høyere enn i 1995 (tab.1.1), dersom man ikke tar hensyn til fordampning. Dette skulle tilsi høyere transporthastighet i 1994 enn i 1995. Propylenglykol hadde imidlertid tilnærmet likt tyngdepunkt (ca. 180 cm dyp) gjennom sommeren i 1994 og 1995. Det ser derfor ut til at forskjeller i infiltrasjonsmengde ikke gir store utslag i transporthastighet og plassering av tyngdepunktet gjennom sommeren. Fordi målingene er gjennomført med ulik hyppighet i 1994 og 1995, samt at det reelle startpunktet for infiltrasjonen er ukjent, er det en del usikkerhet omkring hastighetene i tabell 3.1. Vi kan imidlertid antyde at vannhastigheten gjennom den umettede sonen under naturlige forhold i snøsmeltingsperioden lå i området 3 - 8 cm/døgn. Gjennom sommeren var det svært liten vertikal transport, og vannets hastighet lå i området 0 - 0.15 cm/døgn. Tyngdepunktet for propylenglykol etter snøsmeltingen ble trolig påvirket av inhomogeniteter i nedbrytningspotensialet gjennom jordprofilet og kan derfor ikke vektlegges i særlig grad.

3.3. Generell vannkjemi

Som beskrevet i tidligere rapporter (Eframsen & Laake, 1992, French et.al., 1994 (B), French et al., 1995) øker mengden løst jern og mangan ved økende belastning av propylenglykol. En slik reaksjon har ofte sammenheng med mer reduserende forhold og lavere pH. Ved bakteriell nedbrytning brukes oksygen og pH reduseres p.g.a. dannelsen av organiske syrer.

I 1994 kunne en markert nedgang i pH registreres samtidig, eller noe forsinket, i forhold til maksimale propylenglykolkonsentrasjoner. Dette var ikke like markert i 1995. Nedgangen i pH

i 1995 var mest tydelig i punktene 1, 2, 11, 12, 13 og 14 (fig. 3.7). Fallet i pH var sammenfallende med økningen i propylenglykolkonsentrasjon. Nedbrytningen av propylenglykol, som bidrar til produksjon av organiske syrer, kunne ikke registreres ved hjelp av relative totalmengder. Sammenhengen mellom endringer i pH og tilførselen av propylenglykol er derfor noe uklar. Muligens skjer det en viss nedbrytning av propylenglykol og dermed endringer i markvannskjemi, men nedbrytningen er ikke stor nok til å gi signifikant utslag på nedbrytningsberegninger på samme tidspunkt.

Ved mer reduserende forhold og lavere pH øker løseligheten av jern og mangan. Mangan (Mn) løses ut før jern (Fe) og kan trolig være en god indikator på nedbrytningsaktiviteten. Under forhold med lavt oksygeninnhold vil Mn^{3+} og Fe^{3+} reduseres til Mn^{2+} og Fe^{2+} . Deyt er uklart hvilken form jern og mangan har i samleprøvene fra lysimetergropa. Selv om det kan ha oppstått oksygenfattige områder lokalt kan i den umettede sonen på grunn av nedbrytning, skulle man forvente at redusert jern og mangan ble oksydert under ekstraksjonen fra jord ut til prøveflaska. Ettersom både jern og mangan holder seg løst i vannfasen er det mulig at metallene er bundet i organokomplekser eller liknende.

Manganverdiene ved forsøkets start var høyere enn normale bakgrunnsverdier. Dette kan skyldes etterslep fra forsøkene i 1994. Dersom det er en sammenheng mellom red-oks forholdene i jorda og mengden løst jern og mangan, kan de høye utgangskonsetrasjonene av mangan i 1995 skyldes at det gjennom vinteren var dårlig gassutveksling mellom den umettede sonen og overflaten p.g.a. tett snødekke. Som i 1994 økte mangankonsentrasjonen i markvannet i forbindelse med økningen av propylenglykol (fig. 3.8). Maksimale konsentrasjoner registrert i 1995 var ca. 7 mg/l, mens de i 1994 var ca. 30 mg/l. Denne reduksjonen skyldes trolig en lavere propylenglykolbelastning i 1995 enn i 1994. Dersom høye mangankonsentrasjoner er et indirekte mål på nedbrytningsaktiviteten, vil store deler av nedbrytningen ha skjedd på 190 cm dyp. Dette stemmer bra med tyngdepunktet for propylenglykol i perioden fra snøsmelting fram til 100% nedbrytning.

Utviklingen av løst jern, viste noe av det samme forløpet som mangan (fig. 3.9). Økningen som ble registrert på 40 cm dyp etter 70 døgn kunne ikke forklares ut fra propylenglykoltilsetningen fordi propylenglykol ikke er målbart ved dette dyppet etter 70 døgn. Konsentrasjonen av totalt

organisk karbon stiger imidlertid mot slutten av sommeren som følge av nedbrytning av naturlig organisk materiale i overflaten, og kan være forklaringen på økt jernkonsentrasjon. På 190 og 240 cm dyp kan økningen av jern trolig forklares med fortsatt nedbrytning av propylenglykol eller dets nedbrytningsprodukter. I motsetning til mangan var maksimale konsentrasjoner av jern i samme størrelsesorden i 1994 som i 1995, ca 1 mg/l. Konsentrasjonene var likevel lave sett i forhold til f.eks. resultatene fra søyleforsøk på NIVA (Efraimsen & Laake, 1992).

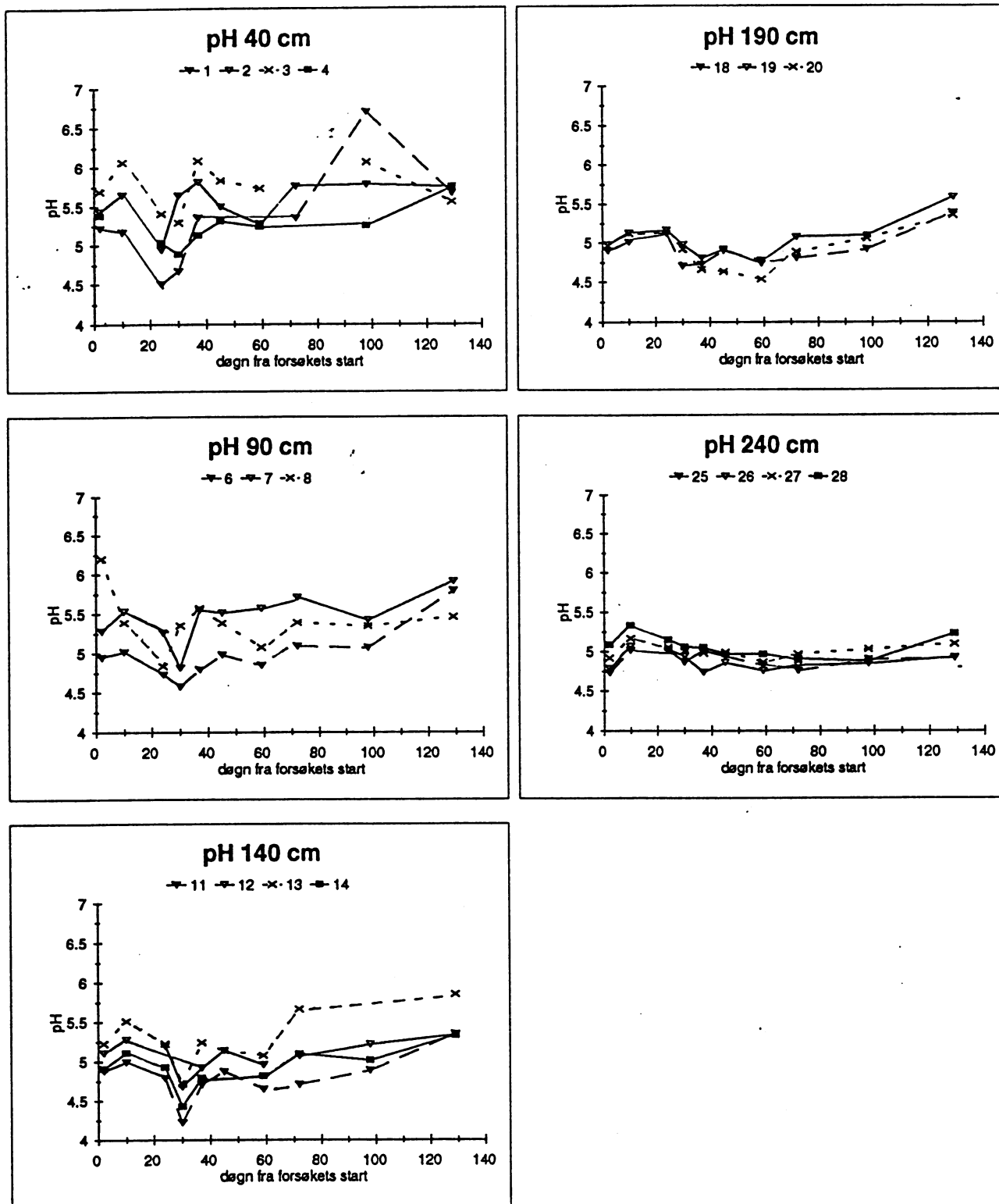


Fig. 3.7. Utvikling av pH i markvann som funksjon av tid fra forsøkets start for ulike filtre vist for hvert dyp.

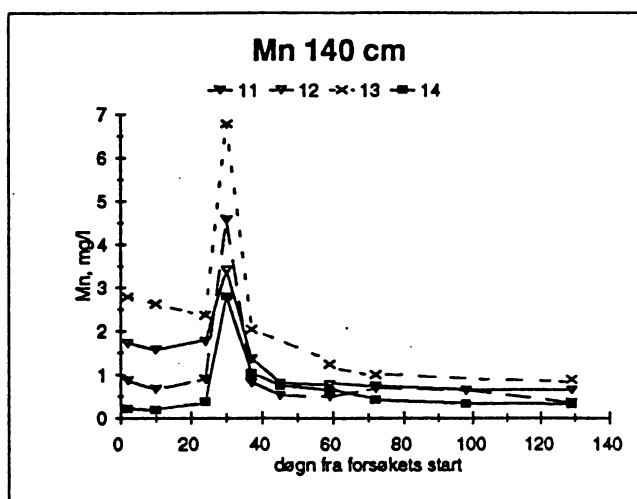
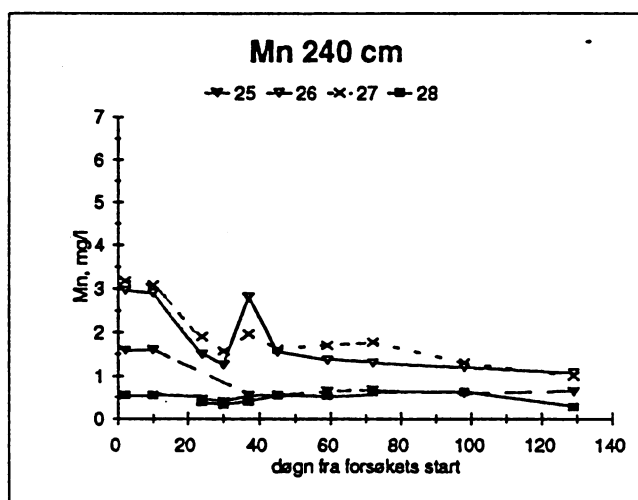
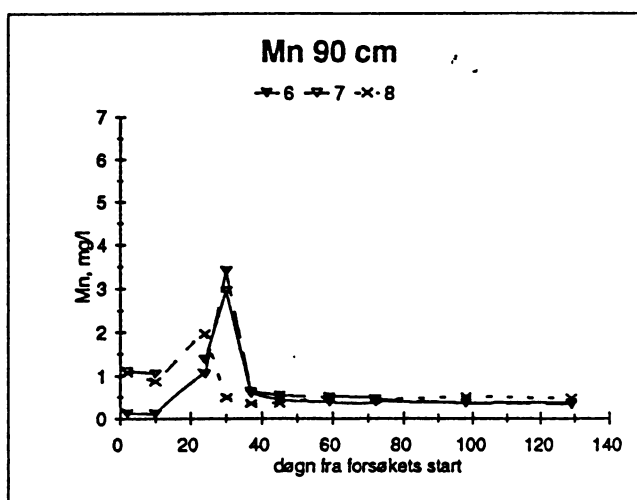
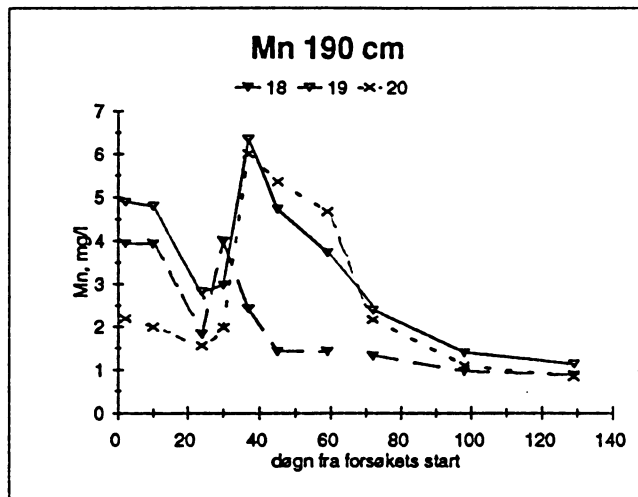
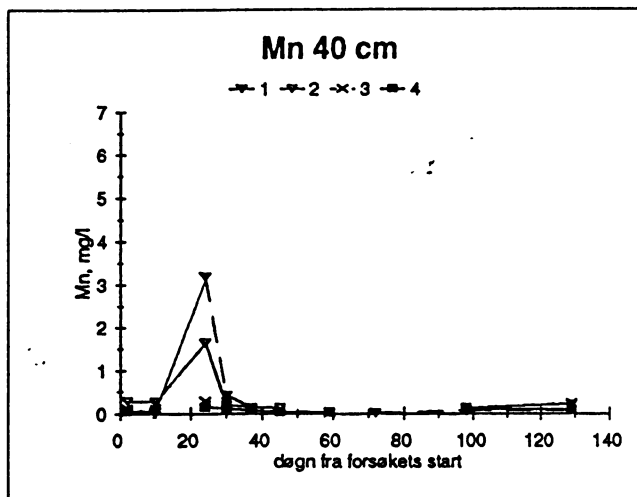


Fig. 3.8. Utvikling av manganinnholdet (Mn) i markvann som funksjon av tid fra forsøkets start for ulike filtre vist for hvert dyp.

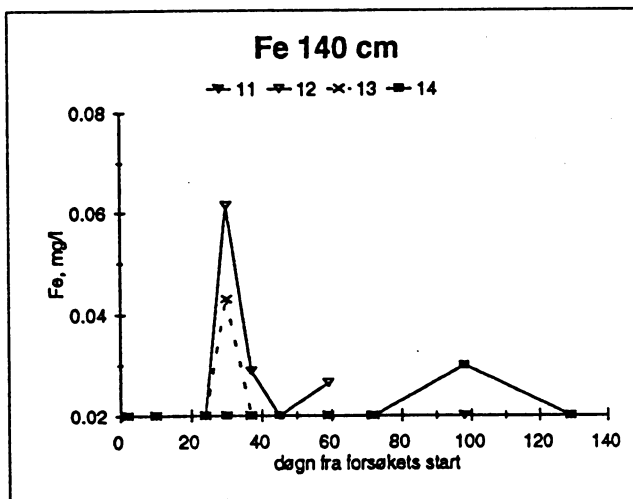
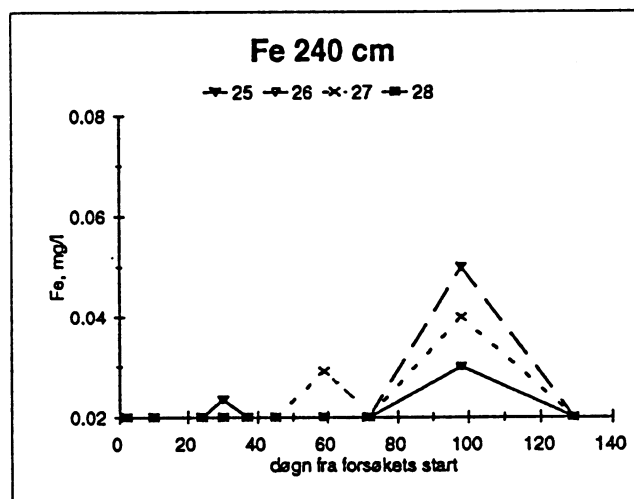
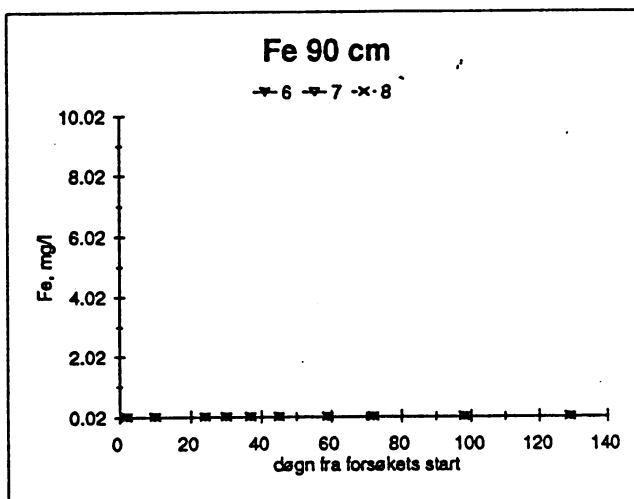
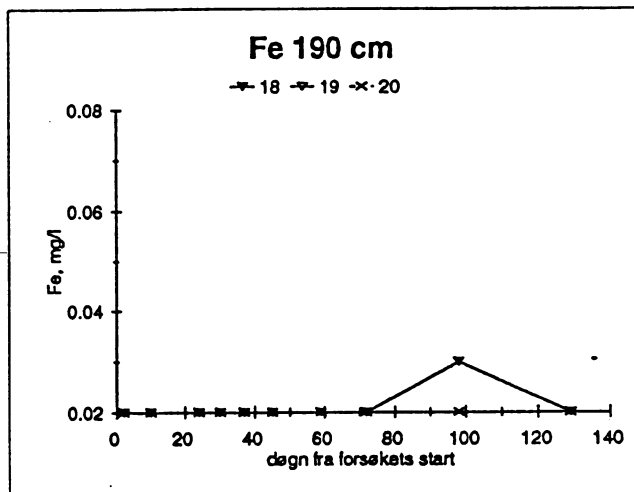
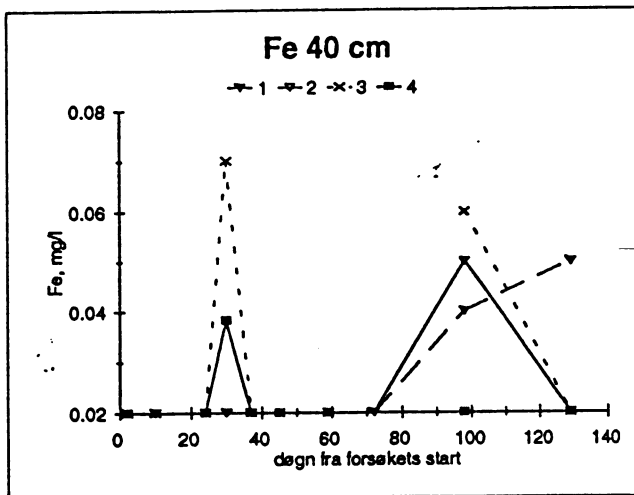


Fig. 3.9. Utvikling av jerninnholdet (Fe) i markvann som funksjon av tid fra forsøkets start for ulike filtre vist for hvert dyp.

4. Konklusjon.

Reduksjonen i konsentrasjon av propylenglykol mellom ulike dyp var tilnærmet lik for 1994 og 1995. Dette tyder på at den horisontale spredningen var av liten betydning for fortyningen ettersom propylenglykol ble tilsatt på markoverflaten over hele lysimeteranlegget i 1995 i motsetning til i 1994.

Nedbrytningen tok til etter ca. 37 døgn i 1995 dette var sammenfallende med økningen i jordtemperatur gjennom jordprofilet. I 1994 kunne nedbrytningen først registreres etter 45 døgn fra forsøkets start. En viktig årsak er trolig at jordtemperaturene begynte å stige tidligere i 1995 enn i 1994.

100% av tilsatt propylenglykol var brutt ned etter 100 døgn fra forsøkets start i 1995. Restinnhold av nedbrytningsprodukter målt som totalt organisk karbon var i august i samme størrelsesorden som naturlige bakgrunnsverdier i jord nær overflaten. En kan derfor anta at også denne organiske resten vil bli brutt ned innen det når grunnvannet.

Nedbrytningen av propylenglykol skjedde raskere i 1995 enn i 1994. Nedbrytningskonstanten for 1994 var 0.015 mens den i 1995 var 0.047, dvs. en tredobling. Den mer effektive nedbrytningen ved annengangs belastning tyder på at propylenglykolnedbrytende bakteriepopulasjoner som bygde seg opp i 1994 overlevde gjennom vinteren 1994/95. Forskjeller i jordtemperatur de to årene kan også ha påvirket nedbrytningshastigheten. Mer detaljerte studier av temperaturfølsomhet ved aerob nedbrytning av propylenglykol i stedegne masser vil være nyttig.

Ved siste prøvetakingstidspunkt med målbare mengder propylenglykol (14.06.95) lå tyngdepunktet på ca. 180 cm dyp, mens fronten av plumen lå på ca. 275 cm dyp. Dette var i god avstand fra grunnvannet som da lå på 5 m dyp. Transporthastigheten gjennom umettet sone lå i området 3 - 8 cm/døgn i snøsmeltingsperioden (april) mens den lå i området 0 - 0.15 cm/døgn gjennom sommeren. Forsøkene i 1994 og i 1995 kan tyde på at systemet er lite følsomt for endringer i infiltrasjonsmengder når det gjelder plassering av tyngdepunktet. Dette

betyr at forurensingens plassering ved slutten av snøsmeltingsperioden vil være nokså lik fra år til år uavhengig av forskjeller i infiltrasjonsforhold og nedbørsmengder.

Endringer i pH og mangankonsentrasjon i markvannet som følge av propylenglykoltilsetningen var mindre i 1995 enn i 1994 trolig som følge av lavere belastning. Utløsningen av jern var i samme størrelsesorden begge år. Det var langt mindre utløsning av jern enn mangan.

Mangankonsentrasjonen gikk tilbake til tilnærmet bakgrunnsverdier mot slutten av forsøksperioden, mens jerninnholdet steg på nytt mot slutten av perioden. Dette kan skyldes at jern reagerte med visse nedbrytningsprodukter av propylenglykol og dermed ble løst ut.

Litteratur

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

French, H.K., Swensen, B., Englund, J.-O., Meyer, K.-F. & van der Zee, S.E.A.T.M.,(1994) (A) A lysimeter trench for reactive pollutant transport studies. I: Soveri, J. & Suokko, T. (eds.). Future Groundwater Resources at Risk. IAHS Publication (1994) 222, 131-138.

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

French, H. K., Englund, J.-O. & Meyer, K.-F. (1995) Spredning av avisingskjemikalier langs rullebaner og fordelingen av kjemikalier i ulike faser av snøsmeltingen. Oslo Hovedflyplass AS/ Forskningsparken i Ås (Foreløpig utgave)

Kraft, P.I & Roseth, R. (1995) Rensekapasitet i jord. Fagrapport: Avisingskjemikalier; Jordreanseanlegg for avisingskjemikalieholdig overvann. Laboratorieforsøk. Oslo Hovedflyplass AS/ Forskningsparken i Ås. (Foreløpig utgave)

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.

Skaarnæs, K. (1992). Anaerobic Degradation of Deicing Chemicals, a Diploma work, The Department of Biotechnology, University of Lund, Sweden / Norwegian Institute for Water Research (NIVA), June-December 1992, 21 pp.

Vedlegg 1 A, Analyseappatur ved Institutt for jord- og vannfag.

pH

- måles med en kombinasjonselektrode av typen Ross-Orion

Totalt organisk karbon (TOC)

- Analyseres ved hjelp av: Total organic carbon analyzer, Modelø TOC-5000, Shimadzu

Jern (Fe) og mangan (Mn)

- Analyseres ved hjelp av Inductively coupled Plasma (ICP) av typen Thermo Jarell Ash, Polyscan 61E

Br-

- måles med en ioneselektiv elektrode: Orion Model 94 - 35 Bromide electrode, sammen med med en referanselektrode: Orion Model 90 - 02, double junction reference electrode for bromide and iodide.

Vedlegg 1 B, Analyseapparatur ved JORDFORSK

Propylenglykol

- Analyseres ved hjelp av en en gaskromatograf av typen: HP-5890 serie 2 med Fid, DB-5 kapillær kolonne 30 m lang, og 0.32 i indre diamerer, med 17 m stasjonær fase.

