

Hvordan bestemme miljøkvaliteten til avisingsvæsker og andre kjemikalier.

Gjennomføring av miljørisikovurderinger som en del av anskaffelsesprosessen for kjemikalier

Av Mona Weideborg

Mona Weideborg er seniorforsker ved Aquateam - Norsk vannteknologisk senter AS

Innlegg på seminar i Norsk vannforening 14. oktober 2008

Sammendrag

Oslo Lufthavn (OSL) har som intensjon å benytte miljøvennlige produkter som samtidig er gunstigst i forhold til flysikkerheten. De viktigste kjemikaliene som er relatert til lufthavner, er flyavisingskjemikalier (glykol med tilsetningsstoffer) og baneavisingskjemikalier (formiat). Det benyttes også andre kjemikalier i betydelige mengder ved lufthavnene, slik som brannskum. OSL ønsker å minimere miljøproblemer som tilførsel av oksygenforbrukende og giftige stoffer til resipientene. OSL har utarbeidet en egen kravspesifikasjon for anskaffelse av kjemikalier. Det kreves data fra øko-

toksikologisk testing av produkter og enkeltstoffer i produktene. OSL avviser nå tilbud som ikke er komplette mht miljødata. Det benyttes fortsatt flyavisingskjemikalier med ett giftig, ikke bioakkumulerende tilsetningsstoff. Dette stoffet er lett bionedbrytbart i biologiske renseanlegg, men ikke nødvendigvis i naturen. Stedsspesifikk miljørisikovurdering er nødvendig ved lufthavner der glykolholdig overvann ikke renses biologisk. Kontroll av innholdet av enkeltstoffer i kjemikalier er meget viktig. Miljøgiften PFOS er bla funnet i høyere konsentrasjoner i slam fra Gardermoen renseanlegg enn fra andre norske renseanlegg, noe som skyldes rester av et kjemikalium benyttet for 6 år siden.

Innledning

Aquateam har vært engasjert av Oslo Lufthavn (OSL) til å vurdere miljøkvaliteten av avisingsvæsker og andre kjemikalier i forbindelse med innkjøp av kjemikalier til Oslo lufthavn og andre av Avinors lufthavner. OSL har som intensjon å benytte miljøvennlige produkter som samtidig er gunstigst i forhold til flysikkerheten. De viktigste kjemikaliene som er relatert til luft-havner, er flyavisingskjemikalier og baneavisingskjemikalier.

Flyavisingsvæsker til de-icing benyttes for å fjerne is og snø fra flyene. Preventiv anti-icing benyttes for å hindre isdannelse. Slike avisingsvæsker består i hovedsak av glykol i en blanding med vann (enten 80 eller 50 % glykol). I disse produkter er det også en del nødvendige tilsetningsstoffer.

Baneavisingsmidler benyttes for å fjerne is på rullebanen. Det har vært vanlig å benytte kjemikalier basert på formiat, acetat eller urea. Nå benyttes kun formiat ved OSL og Avinors lufthavner. Det er i dag ikke giftige tilsetningsstoffer i disse baneavising-sproduktene.

Det benyttes selvfølgelig en lang rekke andre kjemikalier ved lufthavnene. Det blir f.eks benyttet store

mengder brannskum ved jevnlige brannøvelser.

Potensielle miljøproblemer med avisingsmidler

Oksygenforbruk

De aktive stoffene i fly- og baneavisingsmidler (f.eks glykol, formiat, acetat og urea) er lett nedbrytbare og oksygenforbrukende stoffer som kan forverre vannkvaliteten ved utslipp til vann. Oksygenvikt i vannet kan forårsake miljøskade på organismer som lever i vannet, kan føre til ubehagelig lukt (løklukt pga nedbrytning av glykol til merkaptaner), bakterievekst og uklart og lite estetisk vann. Nitrogen fra urea kan foruten å føre til økt algevekst ved utslipp til sjø, også danne giftig ammoniakk-gass ved høy pH.

Et viktig kriterium for valg av kjemikalium til avising er oksygenforbruket. Tabell 1 viser oksygenforbruket for ulike typer avisingsmidler.

Som vist i tabell 1 er formiat det avisingsmiddelet med lavest oksygenforbruk (0,35 mg/l KOF) og urea det avisingsmiddelet med høyest oksygenforbruk (2,13 mg/l KOF). Det betyr at formiat er det mest miljøvennlige, og at man kan bruke 6 ganger så mye av rent formiat som for

Organisk stoff	Molekylformel	DOC (mg/l)	KOF (mg/l)	BOF (mg/l)
Monopropylenglykol	$C_3H_8O_2$	0,47	1,68	0,9
Formiat	CHO_2^-	0,4	0,35	0,27
Acetat	$CH_3O_2^-$	0,26	1,07	0,7
Urea	NH_4	-	2,13	2,0

Tabell 1. Oksygenforbruk ved ulike typer avisingsmidler ved oksidasjon av 1 mg/l av stoffet (Hem et al, 2000; Weideborg, 2007)

urea før man får det samme oksygenforbruket. Når det gjelder mengde av kjemikalium som benyttes, er forskjellen ennå større ettersom man i praksis benytter formiatholdig produkt som salter i en blanding av vann, mens urea benyttes i konsentrert form.

Tilsetningsstoffer

Flyavisingsvæsker inneholder en rekke tilsetningsstoffer som er nødvendige, ikke minst for flysikkerheten. Eksempler på typer og funksjoner av slike stoffer er:

- Emulgeringsmiddel
- Poleringsmiddel
- Fettfjerner
- Korrosjonshemmer
- Flammehemmer
- Stabilisator
- pH-justerer
- Biocider
- Fargestoff

Ett stoff kan ha flere av disse egenskapene. Utfordringen for kjemikalieprodusentene har vært å finne stoffer som har disse egenskapene og som samtidig er miljøvennlige. Disse stoffene finnes i meget lave konsentrasjoner (alle stoffene til sammen utgjør mindre enn 1 % av produktet), men på flyplasser benyttes betydelige mengder av flyavisingsvæsker, slik at det årlige utslippet av hvert av tilsetningsstoffene kan likevel utgjøre en miljørisiko (høy konsentrasjon i jord- vannresipienter).

OSL har lagt ned mye arbeid i å finne fram til kjemikalier med enkeltstoffer som ikke er giftige for vann- og jordlevende organismer, som ikke er bioakkumulerende i vannlevende organismer og som akkumulerer videre

i næringskjeden, og stoffer som er brytes lett ned i naturen og i biologiske renseanlegg. Man vil også unngå stoffer med fosfor og nitrogen som kan øke eutrofieringen i resipientene. Enkelte stoffer inneholder polymerer som kan akkumuleres i utslippsområdet, og som f.eks kan redusere nedbrytningen av glykol i jord. Det er vanskelig å unngå slike stoffer helt.

Overflateaktive stoffer er nødvendige i flyavisingsvæsker, men de kan være problematiske. De er vanskelig å teste og analysere, da de festes på flater, på partikler, etc., og kan dess-uten endre egenskapene til andre stoffer dersom de forekommer i en stoffblanding.

Hvordan bestemmes miljøkvaliteten på kjemikalier

Amerikanerne var først ute med standarder for luftfart, og alle slike standarder bygger på disse. Det foreligger internasjonale standarder: Aerospace Material Specification (AMS). Disse standardene er imidlertid ikke særlig omfattende når det gjelder krav til miljødata. OSL har derfor utarbeidet en egen kravspesifikasjon på basis av AMS-standardene, og har modernisert disse og utvidet miljødelen. Hensikten med dette arbeidet er å få satt i gang en prosess for å få utviklet mer miljøvennlig kjemikalier. Man ønsker også å luke ut kjemikalieleverandører som ikke vil opplyse om sammensetningen av produktet. OSLs erfaring er at de europeiske leverandørene er mer åpne enn de amerikanske.

OSLs kravspesifikasjon (OSL, 2007) omfatter følgende krav til informasjon:

- Nøyaktig produktsammensetning oppgis (alle stoffer angis med CAS nr)
- Kjemiske egenskaper oppgis (produkt, enkeltstoffer)
- Økotoksisitet (enkelstoffer, produkt). Giftighet for:
 - o Ferskvannsorganismer
 - o Sjøvannsorganismer
 - o Screening tester for jordlevende organismer, mutagenitet
- Giftighet i biologiske renseanlegg (produkt)
- Humantoksisitet (enkelstoffer, produkt)
- Bioakkumulering (enkelstoffer)
- Bionedbrytbarhet (enkelstoffer)

Tidligere ble det benyttet produkter som inneholdt triazolener (stoffer som er giftige og persistente). Disse er nå forbudt iht kravspesifikasjonen.

Det har tatt tid og ressurser å få kjemikalieleverandørene til å akseptere at de må gi slik informasjon. OSL avviser nå tilbud som ikke er komplette mht miljødata.

Hvert av tilsetningsstoffene skal ha gjennomgått en økotoksikologisk testing hvor økosystemet i resipienten er kopiert i laboratoriet. Det benyttes standardiserte og internasjonalt aksepterte metoder. Det testes for 3 nivåer i næringskjeden: alge, frittlevende krepsdyr og fisk. Marine organismer bør brukes ved utslipp til sjøvann og ferskvannsorganismer ved utslipp til elv/bekk eller innsjø.

Miljøriskovurdering

Der man ikke kan unngå å benytte

kjemikalier som kan klassifiseres som giftige eller skadelige for miljøet, skal det gjennomføres en miljørisikovurdering. En miljørisikovurdering er en sammenlikning av eksponering i miljøet og effekt på de organismene som lever i miljøet. Ved en slik vurdering er det vanlig å velge et "worst case" scenario og et normalsituasjons scenario. En slik risikovurdering gjennomføres i henhold til EUs regelverk for slike miljørisikovurderinger (TGD, EC, 2003). Et viktig begrep her er PEC/PNEC:

- PEC: Predicted environmental concentration. Stipulerte eller målte verdier, f.eks konsentrasjon av tilsetningsstoff i avrenningsvann fra lufthavn forfynnet i resipienten.
- PNEC: Predicted no Effect Concentration: Nulleffektverdier funnet ved testing med vannlevende organismer i laboratorium:
 - o Enten EC₅₀ fra akutte giftighetstester med frittlevende krepsdyr, alger, fisk eller sedimentlevende organismer
 - o Eller NOEC (No Observed Effect Concentration) fra kroniske testing
 - o Sikkerhetsfaktorer inkludert for å ta høyde for usikkerhet.
- PEC/PNEC >1: uakseptabel risiko for miljøet
- Opplysninger om bionedbrytbarhet og bioakkumulering (log P_{OW} eller BCF, eller teoretiske beregninger) inkluderes i risikovurderingen

PEC kan også stipuleres ved hjelp av standard fortynningsfaktorer ut fra hvor mye som er brukt av kjemikaliet, og hvor stor del av dette som kan komme ut i resipienten. Beregningen blir imidlertid mer nøyaktig der man har resipientdata:

- Vannkvalitet:
 - o Målt konsentrasjon av tilsetningsstoffer i avrenningsvannet til resipienten
 - o Målt konsentrasjon av tilsetningsstoffer i resipienten

- Vannføring i elver/bekker:
 - o Minimums vannføring
 - o Middelvannføring
- Vannvolum/teoretisk oppholdstid i innsjøer og grunnvannsmagasiner
- Andre forurensninger i nedbørfeltene:
 - o Oksygenforbrukende stoffer
 - o Miljøgifter

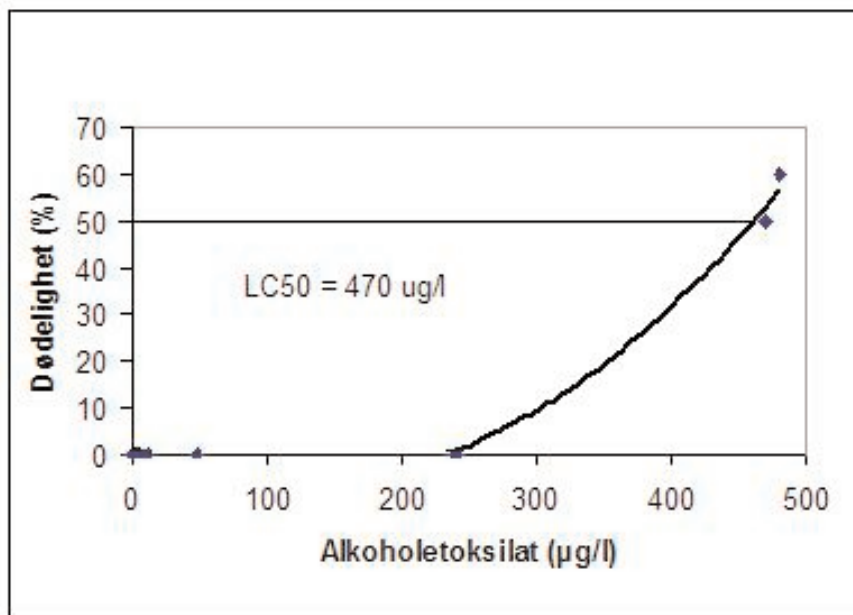
Eksempler på miljødata fra noen kjente tilsetningsstoffer er vist i tabell 2.

Stoffer	Giftighet	Bionedbrytbarhet i vann	Bioakkumulering	Nedbrytning i biologisk rens-anlegg (%)
Alkohol-etoksilater	PNEC: 0,002 mg/l	Lett bionedbrytbar	Sannsynligvis ikke bioakk.	100
Benzotriazol	PNEC: 0,06 mg/l	Ikke lett bionedbrytbar	Ikke bioakkumulert	0
Natrium petroleum sulfonat	PNEC: 0,002 mg/l	Nedbrytes langsomt	Sannsynligvis ikke bioakk.	10

Tabell 2. Eksempler på miljødata fra noen kjente tilsetningsstoffer i flyavisingsvæsker (Hem og Weideborg, 1999)

Et eksempel på giftighetstesting av "first flush" avrenningsvann fra OSL er vist i figur 1. Dette er avrenningsvann som er testet med fritlevende krepsdyr i ferskvann (*Daphnia magna*). Dette vannet inneholder ca 0,5 mg/l av alkohol-

etoksilat. Etter innblanding av vannet i resipienten (elva Sogna) vill ikke dette vannet være akutt giftig, men kan være kronisk giftig "First flush" av smeltevann går i dag ikke til Sogna, men samles opp (samlekum OV1) og ledes ut av nedbørfeltet.



Figur 1. Toksitetesting med *Daphnia magna* av "first flush" avrenningsvann fra OSL, Prøve fra mars 2005 før etablering av oppsamling av vannet til OVI (Weideborg, 2007).

Konklusjonen vedrørende tilsetningsstoffer i flyavisingskjemikalier er at man fortsatt sitter igjen med en type tilsetningsstoff som det ser ut til å være vanskelig å erstatte med mer miljøvennlige stoffer. Stoffet er meget giftig for vannlevende organismer, både i ferskvann og sjøvann. Dette stoffer er heldigvis ikke bioakkumulerende, og det er lett bionedbrytbart i standard laboratorietester (20 grader) og i biologiske renseanlegg. Man kan imidlertid ikke forvente at slike stoffer brytes like raskt ned i naturen ved norske vintertemperaturer. Stoffet har ingen betydning der man har etablert biologisk rensing av glykolholdig overvann (slik som OSL), men ved direkte utslipp til vann og/eller grunn (slik

som man har ved en rekke lufthavner) må det gjennomføres en stedsspesifikk risikovurdering. PEC/PNEC må beregnes ved en "worst case" situasjon.

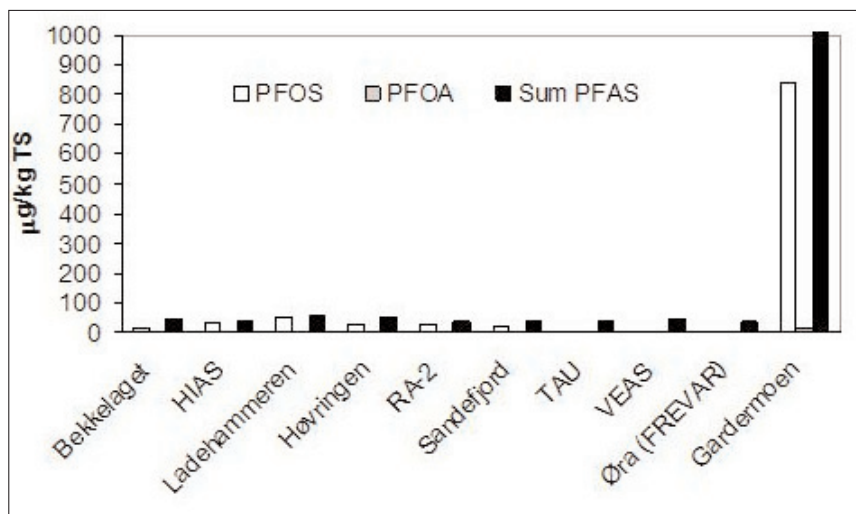
Kontroll av kjemikalier

Kontroll av kvaliteten på kjemikaliene kan være en utfordring. Hvordan kan man være sikker på at leverandøren av kjemikalier har oppgitt riktig produkt-sammensetning? Det er ofte mange ledd i fremskaffelse av avisingskjemikalier, og derved mange feilkilder. Leverandøren av et produkt kjøper ofte enkeltstoffer og blander disse selv. Analyser av enkeltstoffer i et produkt som i hovedsak inneholder glykol, er vanskelig. Avrenningsvannet kan analyseres, og også resipient-

vannet dersom aktuelle stoffer kan analyseres med tilstrekkelig nøyaktighet i lave konsentrasjoner. Dersom resultatet stemmer overens med teoretiske beregninger basert på oppgitt produktsammensetning, er man rimelig trygg på at det stoffet man leter etter, forekommer i riktig konsentrasjon. Man har gjort dette på Gardermoen, og resultatene stemmer overens med de teoretiske beregningene.

Det kan imidlertid finnes andre stoffer man ikke vet om i produktene, og dette er ikke uten videre lett å oppdage. Rester fra tidligere benyttede produkter kan fortsatt føre til at "gamle synder" eksponeres i miljøet. Et eksempel på dette er funn av miljøgiften PFOS i slammet fra Gardermoen Renseanlegg (GRA). Perfluoralkylstoffer (PFOS og PFOA) i slam fra en rekke større norske

renseanlegg ble undersøkt i 2006/2007 (Blytt, 2007). PFOS ble funnet i betydelig høyere konsentrasjoner i slammet ved GRA enn i de andre anleggene (se figur 2). Det er velkjent at PFOS har vært benyttet i brannskum, og at bruk av brannskum spesielt benyttet ved offshore-installasjoner har vært den viktigste kilden til PFOS i miljøet. Etter funnet i slammet fra GRA, falt mistanken på Oslo lufthavn som benytter store mengder brannskum til brannøvelser. Brannskum med PFOS ble imidlertid erstattet med nytt produkt uten PFOS for 6 år siden. Kildesporing viste at funnene skyldtes fortynning i store lagertanker ved GRA. Disse tankene hadde ikke vært tømt ved bytte av brannskum. Det forventes nå en reduksjon av stoffet i slammet, og undersøkelsene i slammet blir nå videreført for å verifisere dette.



Figur 2. Konsentrasjon av sum PFAS, PFOS og PFOA i slam fra store norske renseanlegg 2006/2007 (Blytt, 2007).

Referanser

Blytt, L.D. (2007): Organiske miljøgifter I norsk avløps slam. Resultater fra undersøkelsen 2006/2007. Aquateam-rapport 07-017, O-06088.

EC (2003): “Technical Guidance Documents in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances”, Part I-IV, Luxembourg. Revised 2000.

Hem, L.J. and Weideborg, M. (1999): Degradation and toxicity of additives to de-icing fluids. Test performed to see the effect of discharge of water containing de-icing fluids to Gardermoen wastewater treatment plant. Aquatem report 99-016.

Hem, L.J., Weideborg, M. and Schram, E. (2000): Degradation and toxicity of additives to de-icing fluids; the effect of discharge of such fluids to municipal wastewater treatment plants. Proceedings from 2000 WEF and Purdue Univ. Industrial Wastes Technical Conference, May 2000.

OSL (2007): Environmental requirements for de-icing chemicals. OSLAS-AN-SP-003.

Weideborg, M. (2008): Discharge of de-icing agents from airports to nearby water recipients in relation to the Water Framework Directive. Presentation at the SAE meeting, Sevilla, Spain, 28 – 30 September 2007.