

SVENSKA TRÄSKYDDSinSTITUTET

SWEDISH WOOD PRESERVATION INSTITUTE

Meddelanden

Reports

Nr 146

1983

ISSN 0346-7090

Förorening av mark och grundvatten vid träimpregneringsverk

Contamination of soil and ground-water at wood preserving plants

1. Analys av jord och grundvatten vid tre impregneringsverk i Sverige
Analysis of soil and ground-water at three wood preserving plants in Sweden

Göran Bergman

2. Litteraturundersökning över arsenikspridning i samband med träimpregnering

Peter Solyom och Hans Mideus

INNEHÅLL

	Sid
1. ANALYS AV JORD OCH GRUNDVATTEN VID TRE IMPREGNERINGSVERK I SVERIGE	1
1. Bakgrund	3
2. Geologi	3
3. Provtagning jord	3
4. Provtagning grundvatten	4
5. Analyser	4
5.1 Jordprov	4
5.2 Vattenprov	5
5.3 Bakgrundsvärden	5
5.4 Gränsvärden dricksvatten	6
6. Provtagningsplatser	6
6.1 Tunaberg - Buskhyttan	6
6.1.2 Impregnering, avrinning	6
6.1.3 Jordprovtagning	7
6.1.4 Vattenprovtagning	7
6.1.5 Analyser - jord	7
6.1.6 Analyser - vatten	10
6.1.7 Resultat	11
6.2 Solberga	11
6.2.1 Impregnering, avrinning	11
6.2.2 Jordprovtagning	11
6.2.3 Vattenprovtagning	14
6.2.4 Analyser - jord	15
6.2.5 Analyser - vatten	15
6.2.6 Resultat	15
6.3 Åsbro	16
6.3.1 Impregnering - avrinning	16
6.3.2 Jordprovtagning	16
6.3.3 Vattenprovtagning	19
6.3.4 Analyser - jord	20
6.3.5 Analyser - vatten	21
6.3.6 Resultat	21
7. Slutsatser	22
8. Fortsatt forskning	23
SUMMARY IN ENGLISH	24
2. LITTERATURUNDERSÖKNING ÖVER ARSENIKSPRIDNING I SAMBAND MED TRÄIMPREGNERING	27
Inledning	29
Utsläppens karaktär	29
Dropp och spill	29
Utlakning från impregnerat trä	30

	Sid
Arsenik i mark	31
Halter av arsenik i mark	32
Förekomstformer av arsenik i mark	34
Analysmetoder och analysresultatens signifikans	36
Sammanfattning och rekommendationer	38
Litteraturreferenser	40
Figurer och tabeller	45

1. ANALYS AV JORD OCH GRUNDVATTEN
VID TRE IMPREGNERINGSVERK I SVERIGE

Göran Bergman

ANALYS AV JORD OCH VATTEN VID TRE IMPREGNERINGSVERK I SVERIGE

1. Bakgrund

Tryckimpregnering av trä sker i Sverige på ca 220 platser. Vid impregneringsanläggningarna kan spill uppstå av träskyddsmedel som kan tränga ner i omkringliggande jord och grundvatten.

Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning har därför tillsammans med Svenska Träskyddsinstitutet utformat ett pilotprojekt som innebär provtagning av jord och grundvatten kring tre impregneringsverk i Sverige. Projektet har helt inriktats på att undersöka områden kring impregneringsverk som använt arsenikhaltiga impregneringsmedel. Resultatet av pilotprojektet bör ge en indikation på miljöeffekterna av spill och urlakning vid impregneringsanläggningar i Sverige.

2. Geologi

Impregneringsanläggningarna är belägna på våra vanligaste jordarter lera, sand-grus och morän.

Kornstorleken hos en jordart är avgörande för permeabiliteten (hydrauliska konduktiviteten) och därmed också vattengenomsläppligheten. Det är därför av avgörande betydelse på vilken jordart en impregneringsanläggning är belägen, när man skall utvärdera miljöeffekterna av eventuellt spill. För att utröna dessa skillnader valdes att utföra provtagning vid en anläggning på morän (Solberga), en anläggning på lera (Tunaberg-Buskhyttan) och en anläggning på en ås (Åsbro).

3. Provtagning jord

När det gäller jordprovtagning för analys av eventuella föroreningar måste man noga registrera i vilket jordlayerskikt ett

prov är taget och vid vilket djup. Oftast är den övre delen av jorden uppdelad i olika markhorisonter (podsolprofil) med helt olika egenskaper.

För att erhålla en riktig bild av innehållet av exempelvis arsenik "i jorden" måste man ta flera prov i en jordprofil i olika väldefinierade skikt. Det är lämpligt att ta ett prov i ytan (humusskiktet), ett prov i urlakningsskiktet (A), ett prov i anrikningsskiktet (B) och ett prov i den opåverkade jordarten (C-horisonten).

Provtagning av jord vid de tre impregneringsverken har utförts enligt ovanstående beskrivning, d v s varje markskikt har provtagits och dokumenterats i varje provgrop. Provtagningen har utförts med spadborr. Prov på ca 2 kg har uttagits för analys.

4. Provtagning grundvatten

Vattenprovtagning har huvudsakligen utförts nedströms avdroppningsytorna. Varje vattenprov har fördelats på 3 st 0,5 l flaskor som förpreparerats för metallprovtagning.

Proven i de 3 flaskorna har behandlats på olika sätt.

- Prov 1 ofiltrerat prov
- 2 filtrerat prov som surgjorts med HNO_3 Suprapur
- 3 filtrerat prov.

Filtrering av vattenproven har gjorts med ett cellulosafilter porstorlek $0,45 \mu$.

5. Analyser

5.1 Jordprov

Jordproven har analyserats på pH, As, Cu, Cr och torrsustanshalt. pH-mätning har utförts i 0,005 M CaCl_2 -lösning med 1:4 delar jord: lösning.

Jordproven har totaltextraherats med 2 M HCl i 2 timmar vid 100°. Förhållandet mellan jord och lösningsmedel var 1:10. Därefter har analys utförts med atomabsorptionsspektrofotometer.

5.2 Vattenprov

Vattenproven har analyserats på pH, As, Cu, Cr. Analyserna har utförts med en atomabsorptionsspektrofotometer.

5.3 Bakgrundsvärden

Samtliga här analyserade metaller As, Cu, Cr förekommer naturligt i berg, jord och vatten.

Nedan följer en uppställning av naturliga halter:

Arsenik (As):

Beräknad medelhalt i vulkaniska bergarter: 1,5 mg/kg (Bowen 1979)

 "- " sedimentära bergarter: 7,7 mg/kg (Bowen 1979)

 jord, Sverige: 10 - 20 mg/kg SGU

 grundvatten, " : < 0,01 mg/l SGU

Koppar (Cu):

Beräknad medelhalt i vulkaniska bergarter: 50 mg/kg (Bowen 1979)

 "- " sedimentära bergarter: 33 mg/kg ("- ")

 jord, Sverige: 30 - 50 mg/kg SGU

 grundvatten, " : 0,015 mg/l SGU

Krom (Cr):

Beräknad medelhalt i vulkaniska bergarter: 100 mg/kg (Bowen 1979)

 "- " sedimentära bergarter: 72 mg/kg ("- ")

 jord, Sverige: 10 - 30 mg/kg SGU

 grundvatten, " : 0,01 mg/l SGU

Anmärkning:

Jord är ingen enhetlig substans utan uppdelas i olika jordarter.

Jordarterna uppdelas efter kornstorlek i ordningen lera - mjäla - mo - sand - grus. Vår vanligaste jordart är emellertid morän, som är en osorterad jordart och en blandning av grövre och finare jordarter.

När det gäller de naturliga halterna i jorden av As, Cu och Cr har lera högre halter än sand. Är jorden dessutom rik på humus binds Cr, Cu effektivt, medan As binds i jordar rika på reaktivt järn och aluminium.

5.4 Gränsvärden dricksvatten

Gränsvärden för dricksvatten finns inte i Sverige för As, Cu och Cr. UNESCO har däremot i "Ground water studies" publicerat gränsvärden för arsenik och krom till 0,05 mg/l och för koppar 1,0 mg/l. Enligt EG:s normer är dock det tillåtna värdet för koppar 0,05 mg/l vilket också kommer att användas i denna rapport. Detta innebär att gränsvärdet för de tre studerade parametrarna är lika, d v s 0,05 mg/l.

6. Provtagningsplatser

6.1 Tunaberg - Buskhyttan

Anläggningen är belägen i Buskhyttan ca 1 mil väster om Oxelösund längst in i Marsviken. Jordarten i området är gyttjelera. Impregneringsanläggningen ägs av Mälarskog. Anläggningen uppfördes 1972. Impregneringskapaciteten är ca 4.000 m³/år och man impregnerar huvudsakligen sågat virke. Vid vårt besök 1983-05-18 var anläggningen ej i bruk.

6.1.2 Impregnering - avrinning

Efter utförd impregnering ställs virket upp utanför tuben på en betongplatta under tak och får rinna av. Plattan dräneras till en brunn inne i anläggningen och spillet återgår till processen. Efter avrinningen placeras virket för torkning på en grusad plan

i anslutning till anläggningen vars läge framgår av figur 1.

6.1.3 Jordprovtagning

Provgroparnas läge valdes så att grop 1 ligger mitt i uppställningsytan och grop 2 och 3 i den riktning dräneringsvatten förmodas rinna (figur 1). En sektion genom provgrop 1, 2 och 3 visar att jordlagren lutar från grop 1 till grop 3, vilket då även innebär att dräneringsvatten rinner i denna riktning. Jordlagerföljden i groparna visar att man ovanpå den postglaciala leran har lagt ut spån och plankor som rustbädd för att därefter täcka dessa med fyllning av sten-sand.

Provgroparnas läge framgår av figur 1.

Lagerföljd och provtagningsnivåer redovisas i figur 2.

6.1.4 Vattenprovtagning

Vattenprovtagning har utförts i 4 punkter. Läget framgår av figur 1.

Punkt 1 är ett referensprov i en brunn, där vattnet härstammar från området ovanför impregneringsanläggningen. Punkt 2 togs i ett dike som avvattnar en kulvert som dränerar området kring impregneringsanläggningen. Punkt 3 är i provgrop 3. Punkt 4 är i ett öppet dike utanför området som delvis kan erhålla vatten från impregneringsområdet.

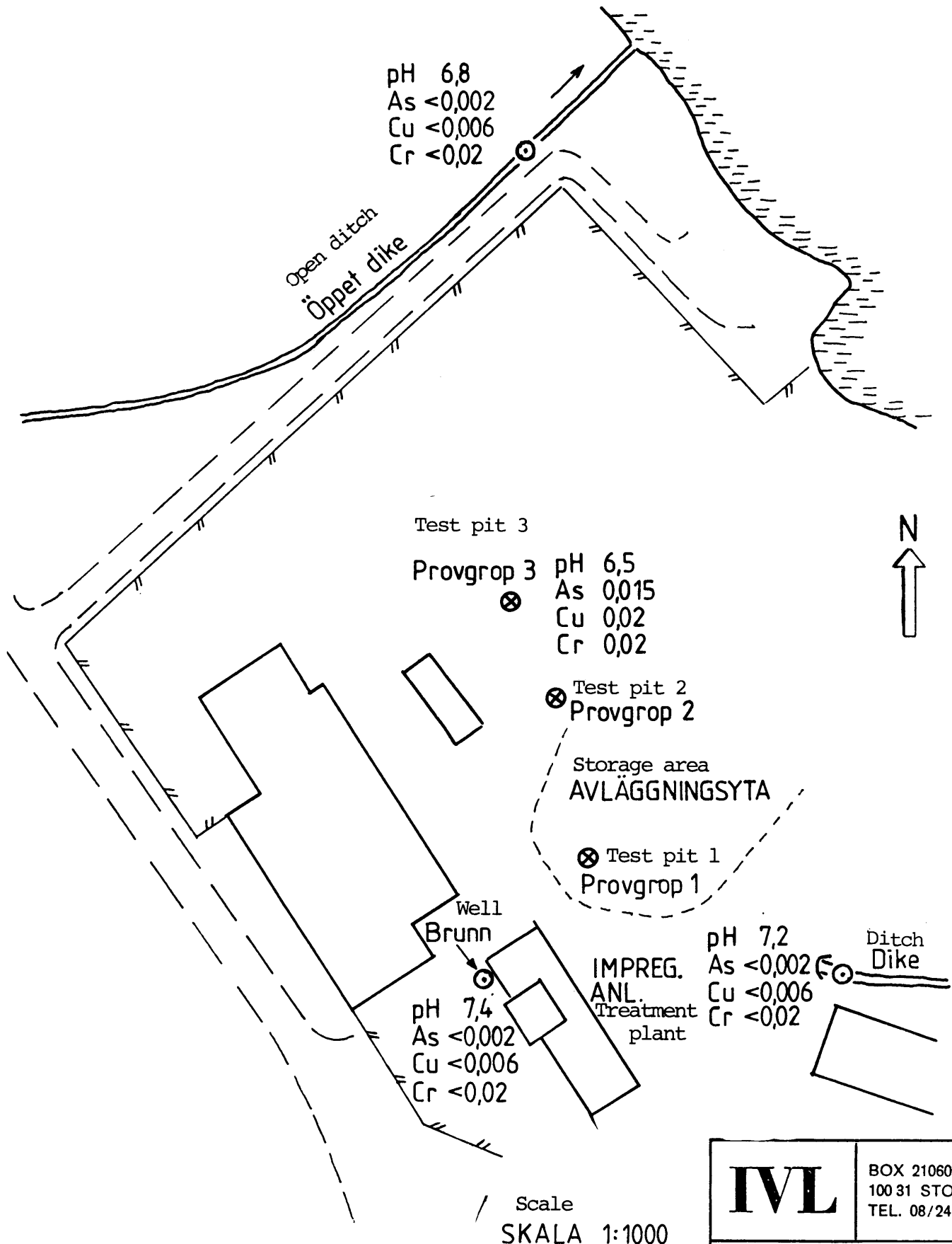
6.1.5 Analyser - Jord

Resultatet av analyserna framgår av figur 2.

I provgrop 1 kan man konstatera förhöjda värden på 20 och 35 cm under markytan av As, Cu och Cr. På 95 cm är värdena låga utom för Cr som är något högt.

TUNABERG

Figur 1


IVL

 BOX 21060
 100 31 STOCKHOLM
 TEL. 08/24 96 80

1983-08-30

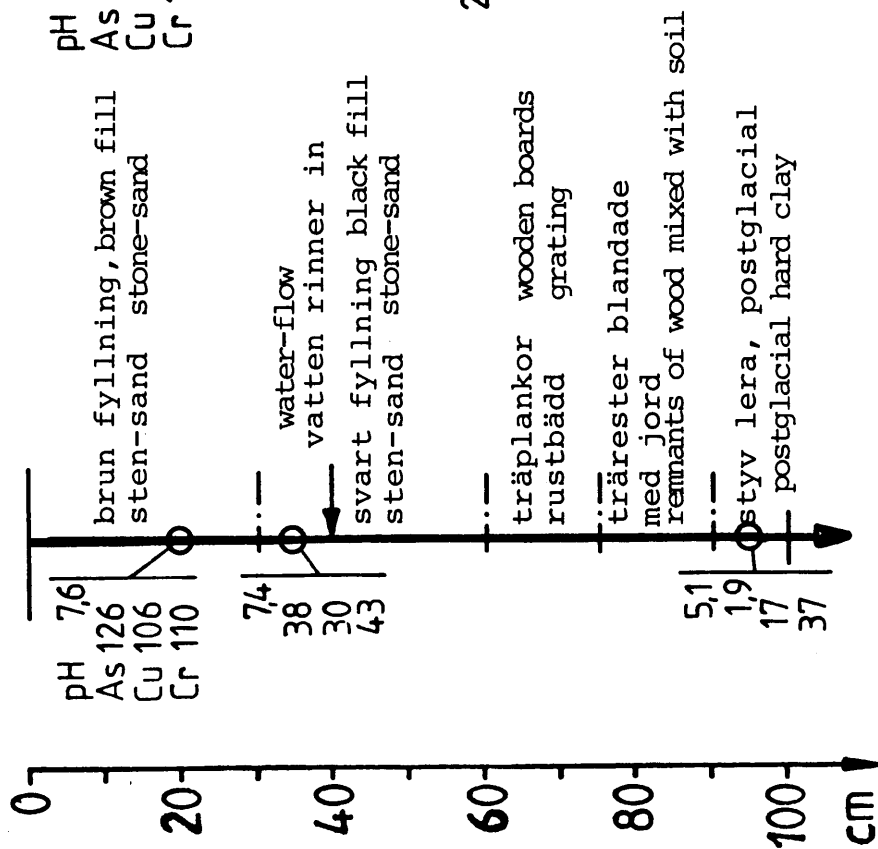
GB / RB

Tunaberg

Figur 2

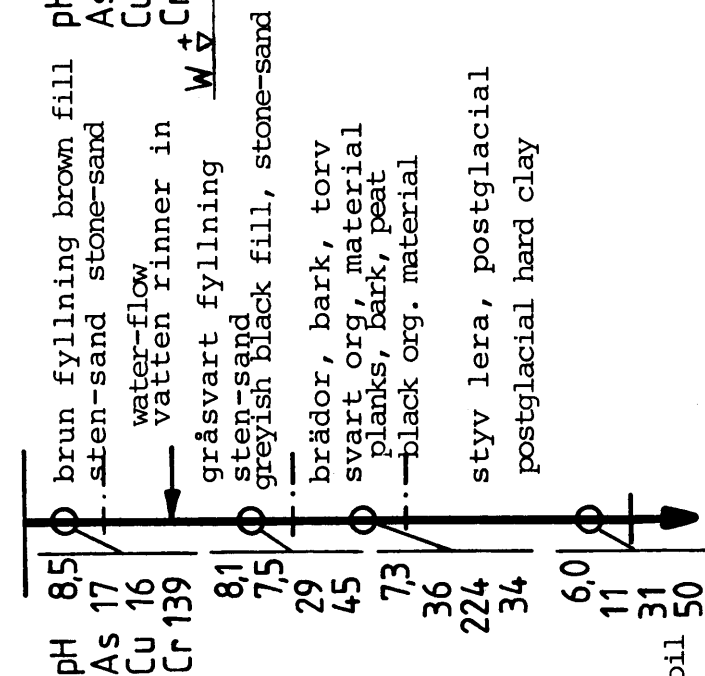
Provgrup 1

Test pit 1



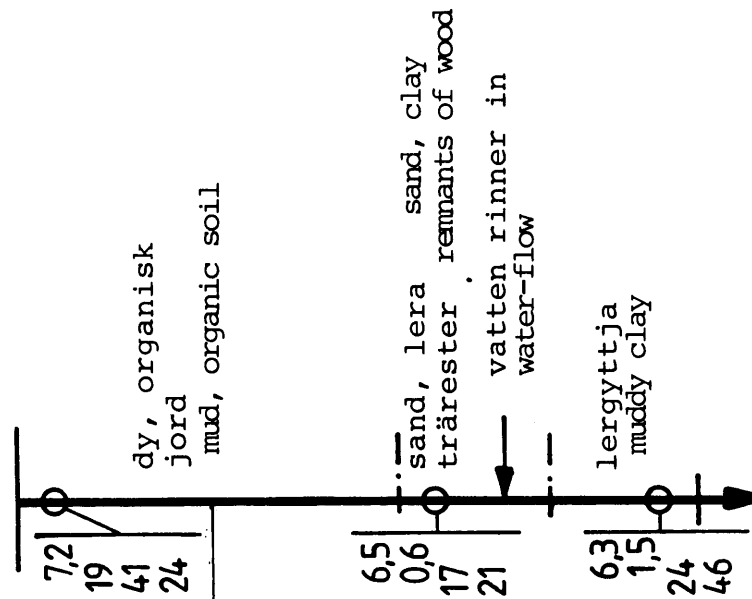
Provgrup 2

Test pit 2



Provgrup 3

Test pit 3



IWL	BOX 21060 100 31 STOCKHOLM TEL. 08/24 96 80
1983-08-30 GB / RB	

I provgrop 2 är As-värdena på "naturlig nivå" men man kan också konstatera att det högsta värdet ligger i markytan. Ett lager 55 cm under markytan består av bräddor, bark, torv och svart organiskt material. I detta lager är As och Cu-halterna förhöjda. Kromhalten är förhöjd och sjunker mot djupet. Anledningen till att halterna är högre vid 55 cm-nivån är antingen att lagret består av delvis impregnerat virke, som använts som fyllning, eller att en transport av impregneringsspill sker genom den övre delen av markprofilen och fastnar i lagret på 55 cm. pH sjunker från ytan till botten av provgrop 2.

Provgrop 3 har något förhöjda halter av As, Cu och Cr i ytan. På 50 cm är halterna låga. Halterna avtar mot djupet liksom pH-värdet

De genomgående något högre värdena av krom i gyttjeleran i botten av provgroparna är den naturliga kromhalten i denna lera.

6.1.6 Analyser_-_vatten

Tabell 1. Resultat från vattenanalyser (mg/l)

Table 1. Results of water analyses (mg/l)

		pH	As	Cu	Cr
Vattenprov	1	7,4	<0,002	<0,006	<0,02
(Water sample)					
"	2	7,2	<0,002	<0,006	<0,02
"	3	6,5	0,015	0,02	0,02
"	4	6,8	<0,002	<0,006	<0,02
gränsvärde dricks-					
vatten			0,05	0,05	0,05
(limit value potable					
water)					
naturlig bakgrund			< 0,01	0,015	0,01
(natural background)					

Man kan konstatera att samtliga vattenprov fyller kravet på ett dricksvatten. Viss förhöjning kan konstateras i provpunkt 3 gentemot naturlig bakgrundshalt. Två orsaker kan tänkas. Impregneringsspill kan ha transporterats från anläggningsytan till provpunkt 3. Jordartssammansättningen, lergyttja, organisk jord samt trärester (ev impregnerade) ger en kombinationseffekt som lokalt resulterar i förhöjda halter.

6.1.7 Resultat

Jordproverna visar förhöjda halter av As, Cu och Cr ned till 35 cm i fyllningsmassorna på uppställningsytan. Djupare ner i profilen i den postglaciala leran är halterna normala, d v s ingen spridning har skett till undre jordlager.

Utanför uppställningsytan är halterna högre i ytan och avtar mot djupet. Halterna rör sig dock kring de naturliga bakgrundsvärdena och förklaring till att de är högre i ytan är den högre andelen organiskt material i överytan, vilket binder metallerna.

Samtliga vattenprov fyller kravet på ett dricksvatten. Någon spridning av As, Cu och Cr genom grundvattnet kan ej konstateras.

6.2 Solberga

Solberga ligger ca 1 mil norr om Nässjö och anläggningen är enligt geologiska kartan belägen på morän.

Impregneringsanläggningen ägs av Solberga Trä och startade 1974. Impregneringsvolymen var 1982 5.250 m³ huvudsakligen sågat virke.

6.2.1 Impregnering - avrinning

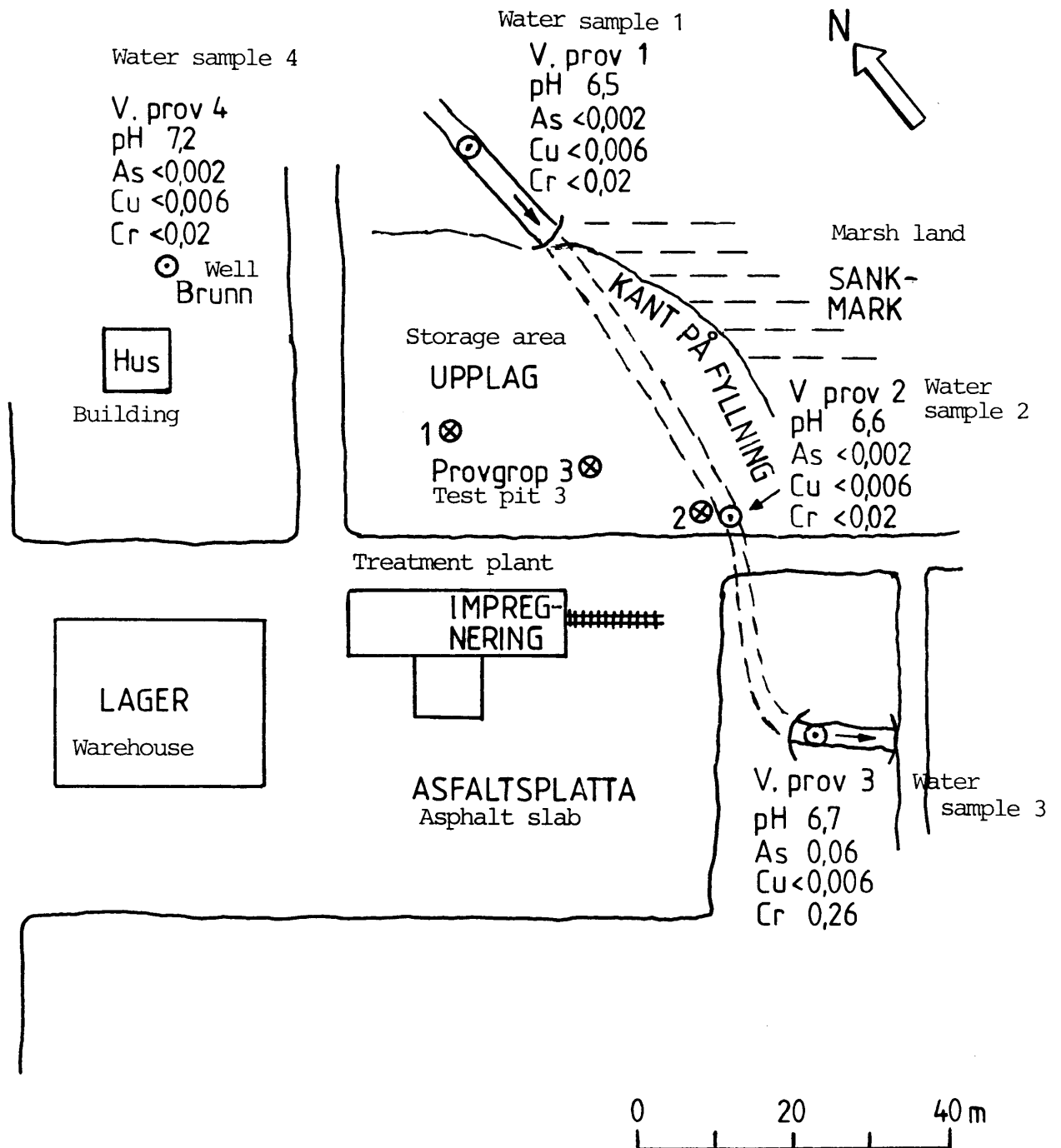
Efter utförd impregnering körs virket med gaffeltryck från ett spår till en betongplatta under tak för att rinna av. Spillet samlas upp till en brunn i anläggningen och återförs till processen. Efter avrinning körs virket ut till en uppställningsyta i anslutning till anläggningen, se figur 3.

6.2.2 Jordprovtagning

Tre provgropar togs upp på uppställningsytan i en linje som följde dräneringen av ytan mot ett kulverterat dike. Som framgår av sektionsritningen genom punkterna 1, 3 och 2 lutar lagren från punkt 1 till 2, figur 4.

SOLBERGA

Figur 3


IVL

 BOX 21060
 100 31 STOCKHOLM
 TEL. 08/24 96 80

1983-08-30

GB / RB

Solberga

Figur 4



IVL	BOX 21060 100 31 STOCKHOLM TEL. 08/24 96 80
	1983-08-30 GB / RB

I provgrop 2 utbildades en vattenyta, som stod 55 cm under markytan. Jordlagerföljden i området är delvis svårtydd. Området uppfylldes enligt hörsägen i början på 1900-talet med den morän som grävdes ut från järnvägsbanken strax norr därom. Moränen är delvis lerig.

Enligt våra borrhningar finns från ytan fyllning (sten-grus-sand), därunder ett lager med trärester uppblandad med lerig morän samt i borrhål 2 och 3 ett vattenförande sand-gruslager. Detta sand-gruslager är den översta svallade delen av den ursprungliga moränen. Den överlagrade leriga moränen kommer som fyllning från järnvägsbanken.

Provgroparnas läge och lagerföljd framgår av figur 3 och 4.

6.2.3 Vattenprovtagning

Vattenprovtagning har utförts i 4 olika punkter.

Prov 1 är taget i dike ovanför impregneringsverket, d v s ett 0-prov.

Prov 2 är taget i en brunn i kulverterat dike som dränerar uppställningsytan.

Prov 3 är taget där kulverten under området övergår till dike nedströms området.

Prov 4 är taget i en konsumtionsbrunn norr om området.

Läget av provpunkterna framgår av figur 3.

En avvägning av relativa vattennivåer som utfördes visar att:

Konsumtionsbrunnens nivå är	- 0 cm
Vattenyta dike prov 1	- 46 cm
Vattenyta kulvertbrunn prov 2	- 82 cm
" provgrop 2	- 62 cm.

Som framgår lutar grundvattenytan från konsumtionsbrunnen mot diket nedströms uppställningsytan för impregnerat virke. En gradient finns även från provgrop 2 mot kulvertbrunnen. Skillnad 20 cm trots att dessa endast ligger 2 m från varandra.

6.2.4 Analyser - Jord

Resultatet av analyserna framgår av figur 4.

Inga halter av As, Cu, Cr överstiger de i jord naturliga halterna. De högsta värdena är uppmätta överst i jordprofilen och halterna avtar med djupet. pH sjunker också mot djupare lager.

6.2.5 Analyser - Vatten

Tabell 2. Resultat från vattenanalyser (mg/l)

Table 2. Results of water analyses (mg/l)

		pH	As	Cu	Cr
Vattenprov	1	6,5	< 0,002	< 0,006	< 0,02
(Water sample)					
"	2	6,6	< 0,002	< 0,006	< 0,02
"	3	6,7	0,06	0,006	0,26
"	4	7,2	< 0,002	< 0,006	< 0,02
gränsvärde dricks-					
vatten			0,05	0,05	0,05
(limit value potable					
water)					
naturlig bakgrund			< 0,01	0,015	0,01
(natural background)					

I punkt 1, 2 och 4 ligger samtliga värden på naturlig bakgrundsnivå.

I punkt 3 är As och Cr-värdena förhöjda, för As något över dricksvattengränsen, medan Cr ligger 5 ggr över dricksvattengränsen.

6.2.6 Resultat

Jordproverna har låga halter av As, Cu och Cr och ligger i det intervall som kan betraktas som jordens naturliga halt. Av de uppmätta

värdena är de högsta i sten-sand fyllningens 10 översta centimetrar. Under fyllningen i moränen på 30 - 40 m djup har mar låga värden.

Vattenproven visar att man har något förhöjda värden av As och Cr i provpunkt 3. Orsaken till detta får sökas i spill på asfalt-plattan, där det nyimpregnerade virket flyttas från rälsen till betongplattan för avrinning.

Någon transport av As, Cu och Cr med grundvattnet har ej konstaterats.

6.3 Åsbro

Åsbro ligger ca 1 mil söder om Hallsberg vid sjön Tisarens västspets.

Anläggningen är belägen öster om Åsbro-åsen. Jordarten varierar från grovmo till mjäla. Dessa jordarter har svallats från åsen vid landhöjningen och mäktigheten är enligt muntlig utsago mer är 15 m.

Impregneringsanläggningen ägs av Statens Vattenfallsverk.

Impregnering har pågått sedan 1952 på denna plats och ca 200.000 m³ stolpar har impregnerats under denna tid. Ca 10.000 m³/år impregneras med CCA-preparat. Impregneringsområdet framgår av figur 5.

6.3.1 Impregnering_-avrinning_

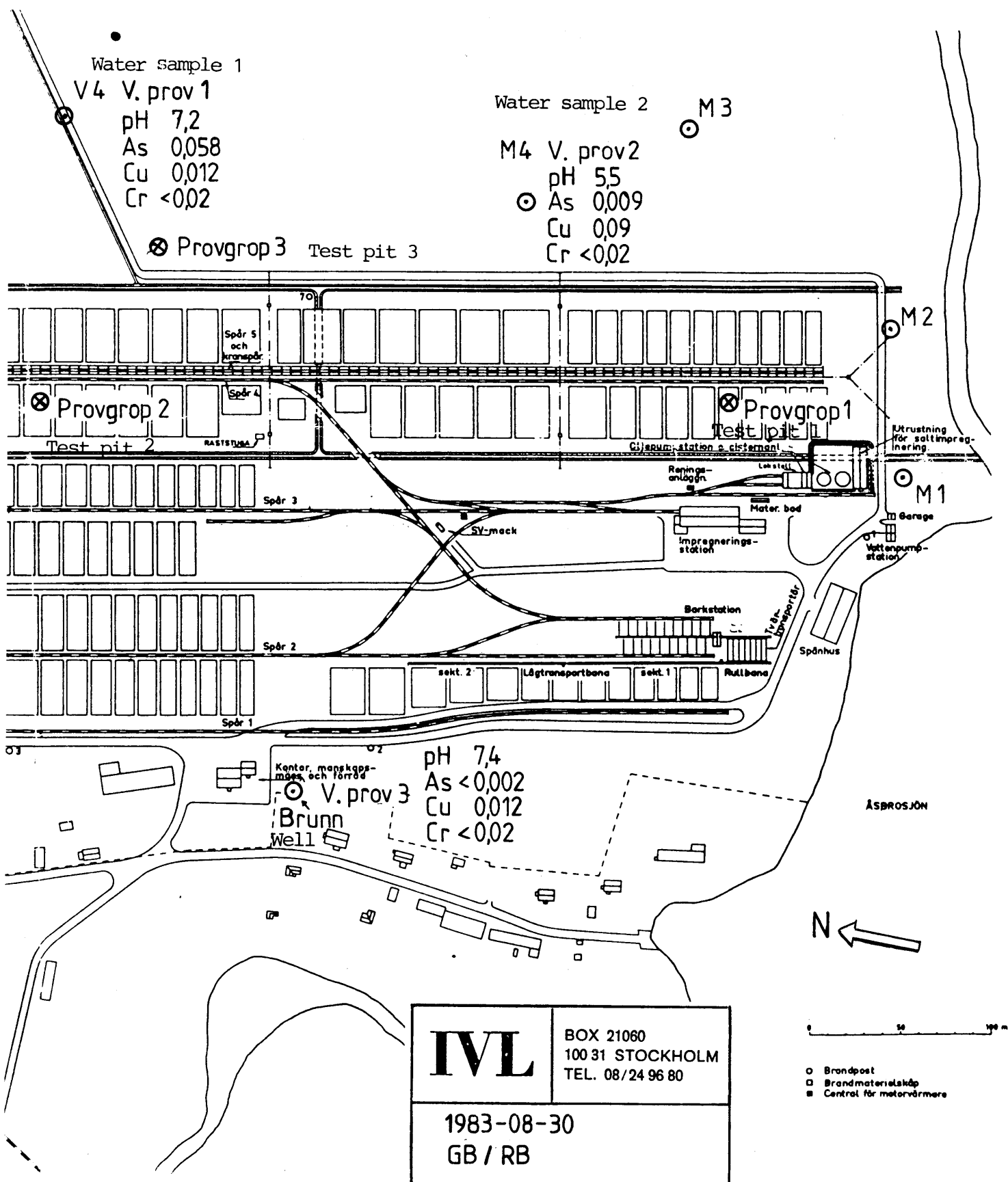
Efter utförd impregnering körs stolparna direkt till uppläggnings platser på området. Enligt uppgift är stolparna dropptorra efter utförd impregnering.

6.3.2 Jordprovtagning

För vår undersökning har utgångspunkten varit att undersöka spill efter impregnering med CCA-medel. Uppställning av virke impregnerat med CCA-medel hade systematiskt utförts på den östra delen av området. Figur 5.

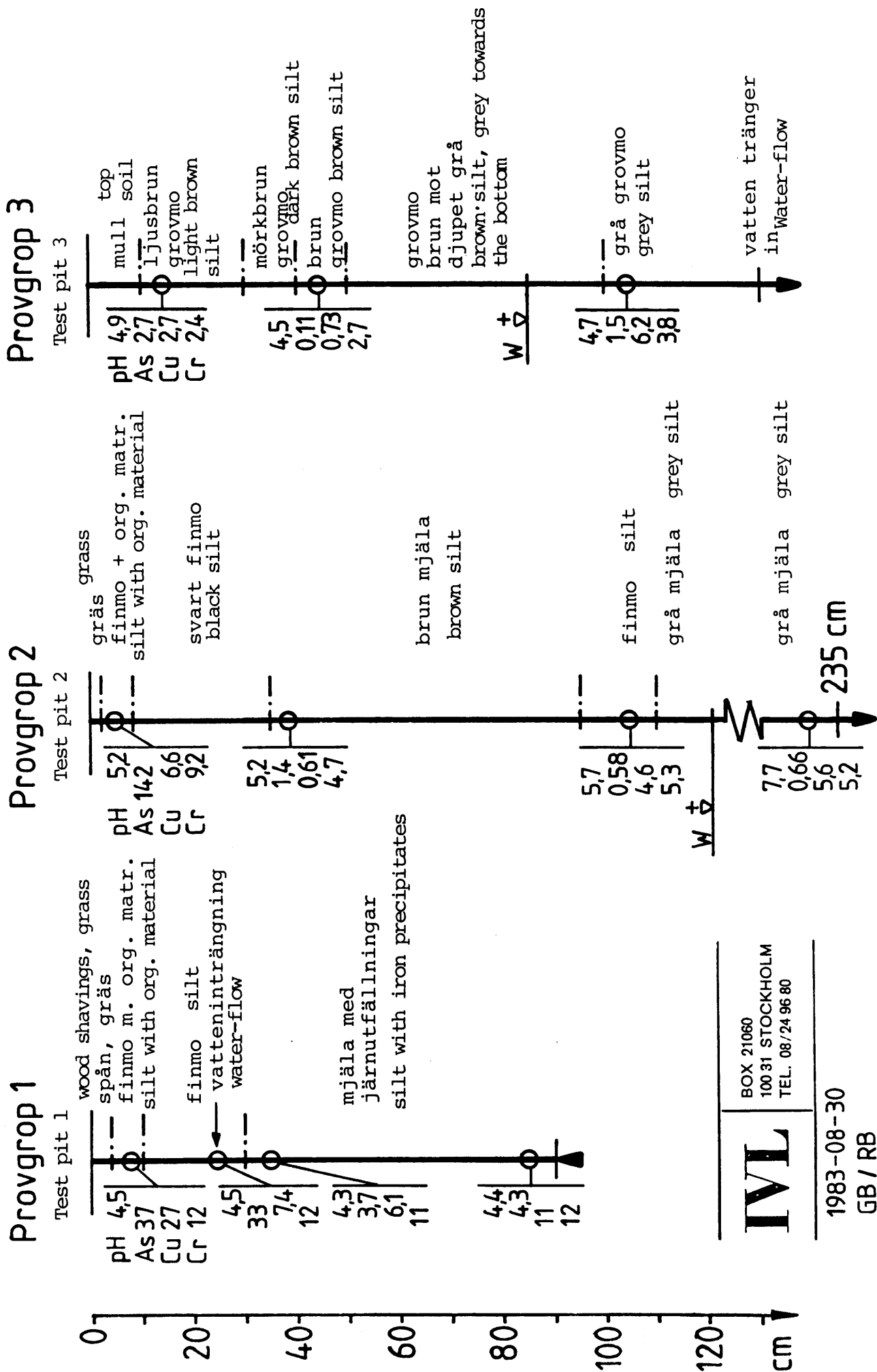
ÅSBRO

Figur 5



Åsbro

Figur 6



BOX 21060
100 31 STOCKHOLM
TEL. 08/24 96 80

IVL

1983-08-30
GB / RB

Två provgropar uttogs inom avrinningsytorna och en provgrop uttogs i en åker öster om uppställningsytorna mot sjön Tisaren. Läget av provgroparna framgår av figur 5.

Vid våra borrhningar har vi maximalt borrarat 2,35 m i sedimenten. Provtagning har utförts i de översta skikten ner till en övre grundvattenyta. Läget av provgroparna och jordlagerföljden framgår av figur 5 och 6.

6.3.3 Vattenprovtagning

Ett kontrollprogram är upprättat för vattenprovtagning i området och man har för detta ändamål satt ut 5 st grundvattenobservationsrör och markerat 4 st provpunkter för provtagning av ytvatten. Läget av några av dessa framgår av figur 5.

Avsikten vid vår provtagning var att ta prov i rör M 4, M 3 och M 2. Det visade sig dock att det fria vattendjupet i rören var för litet för att erhålla vattenprov. Prov har tagits i punkt V 4 och med en på platsen specialgjord provtagare i punkt M 4 och i konsumtionsbrunnen vid platskontoret för anläggningen.

Vid en ås föreligger ofta två skilda grundvattenmagasin. Ett i huvudåsen och ett i svallsedimenten på sidan av åsen. För att kontrollera det för vattenförsörjning viktiga huvudmagasinet togs prov i detta vid konsumtionsbrunnen på området.

Provtagningen i punkt M 4 utfördes med en provtagare av koppar, där kontamineringsrisken är uppenbar. Vid utvärdering av analysen skall därför hänsyn tagas vid detta.

En avvägning av vattennivåer har utförts som visar att:

Vattenyta provgrop 3	= + 100,68
" dike	= + 100,74
M 1 "	= + 100,25
M 2 "	= + 100,49
M 3 "	= + 100,86
M 4 "	= + 100,71

Man kan konstatera att det inte finns någon enhetlig övre grundvattenyta som ger gradienter mot sjöytan.

Nivån är högre i M 3 som ligger närmare sjön än M 4. Vattenytan i provgrop 3 och M 4 samt vattenytan i diket ligger dock ungefär på samma nivå. Något märkligt är att vattenytan står högre i diket än ca 10 m därifrån i provgrop 3. Det borde vara tvärtom med en gradient mot diket.

Man kan även dra slutsatsen att grundvattenhastigheten (vatten-genomsläppligheten) i dessa sediment är långsam, uppskattningsvis $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-9}$ m/s.

6.3.4 Analyser - jord

I provgrop 1 och 2 kan noteras förhöjda halter av As i de översta 5 - 25 centimetrarna. Därunder är halterna låga. Inga anmärkningsvärt höga halter av Cu och Cr har uppmätts. Man kan dock notera att halten sjunker med djupet i grop 1.

I provgrop 3, belägen utanför området, är det genomgående låga värden. pH varierar något inom de undersökta djupen, dock kan noteras ett högre pH, 7,7 på 230 cm djup i provgrop 2. Detta prov togs under den övre vattenytan och har därför ej influerats av de försurande markprocesserna. Det höga pH-värdet är ett resultat av den kalkrika berggrunden i området och den kalkrika jorden

6.3.5 Analyser - vatten

Tabell 3. Resultat från vattenanalyser (mg/l)

Table 3. Results of water analyses (mg/l)

		pH	As	Cu	Cr
Vattenprov 1		7,2	0,058	0,012	<0,02
(Water sample)					
"	2	5,5	0,009	0,09	<0,02
"	3	7,4	<0,002	0,012	<0,02
gränsvärde dricks-					
vatten			0,05	0,05	0,05
(limit value potable					
water)					
naturlig bakgrund			<0,01	0,015	0,01
(natural background)					

Samtliga vattenprov fyller kravet på ett dricksvatten med undantag av As-halten i prov 1 som något överstiger denna halt. Det höga kopparvärdet i prov 2 förklaras med den ovan omtalade provtagaren av koppar. De något förhöjda halterna av As i punkt 1 och 2 tyder på ett visst utläckage av arsenik från impregneringsområdet.

6.3.6 Resultat

Jordproverna visar att man på uppställningsytorna har en förhöjning av främst arsenikhalten i de övre 10 centimetrarna som består av finmo med inblandning av organiskt material. Under 40 cm har man för jorden naturliga värden. En provgrop utanför området visar låga halter. De högst uppmätta halterna återfinns även där i ytan, där inblandning av organiskt material är hög, vilket förklarar skillnaden mot de djupare liggande proven.

Samtliga vattenprov fyller kravet för ett dricksvatten. As-halten ligger något över gränsen i prov 1, som är taget i diket som avvattnar området.

Det höga kopparvärdet i prov 2 förklaras med kontaminering från provtagaren som är gjord i koppar. Smärre läckage av As förekommer från området, då främst som avrinnande ytvatten.

Någon påverkan på åsens grundvattenmagasin kan inte spåras.

7. Slutsatser

Tre impregneringsanläggningar har studerats med avseende på förekomsten av arsenik, koppar och krom i jord och grundvatten kring anläggningarna.

Analys av jordproven visar att man har förhöjda halter av As, Cu och Cr i de översta 10 - 40 cm. Under denna nivå är halterna låga, dvs kring naturlig bakgrunds nivå. Det övre lagret består av fyllning i Tunaberg och Solberga, medan den i Åsbro består av den naturliga jordarten finmo.

Kan man urskilja några skillnader för olika jordarter?

För Tunaberg som är beläget på gyttjelera är halterna endast förhöjda i den pålagda fyllningen, liksom fallet är i Solberga där moderjordarten är morän. Man kan därför inte ur denna undersökning få fram några konkreta bevis för hur eventuella spill sprids i olika jordarter.

Har man kunnat konstatera några skillnader i olika marklager?

De förhöjda halterna av As, Cu och Cr har uppmätts i det översta markskiktet tillika det markskikt med den högsta organiska halten. Detta gäller även referens-provgropar som ligger utanför impregneringsområdet. Man kan därför konstatera att det översta mullrika markskiktet fungerar som ett anrikningsskikt för As, Cu och Cr. Detta faktum har ju också konstaterats av de laborationsförsök som utförts på Sveriges Lantbruksuniversitet under ledning av Johan Bergholm. På grund av att förhöjda halter endast uppmätts i det översta markskiktet kan man inte säga något om hur djupare liggande markskikt fungerar vid tillförsel av As, Cu, Cr.

Vattenproverna visar genomgående låga halter och de allra flesta fyller kravet på ett dricksvatten. De förhöjda halter som

uppmätts härrör inte från grundvattentransport av As, Cu och Cr utan halterna härrör från spill som transporterats med avrinnande ytvatten.

8. Fortsatt forskning

De undersökta tre impregneringsverken visar att anrikning av As, Cu och Cr sker i den övre delen av jorden och att viss transport av As, Cu och Cr sker främst genom avrinnande ytvatten. Inget av de undersökta verken ligger dock på en grovkornig jordart, vilket teoretiskt är den potentiellt farligaste placeringen. För att klargöra den potentiella risken för läckage av As, Cu och Cr från impregneringsverk som använder CCA-preparat är det angeläget att man inventerar samtliga impregneringsverk i Sverige med avseende på geologi.

ANALYSIS OF SOIL AND GROUND-WATER AT THREE WOOD PRESERVING PLANTS IN SWEDEN.

Summary:

Key words: wood preservation, leakage of CCA preservatives, soil, ground-water.

Three wood preserving plants in Sweden were subject to investigation concerning the occurrence of arsenic (As), copper (Cu) and chromium (Cr) in the soil and in the ground-water around the plants.

In order to obtain a true account of the arsenic content in the ground, one has to take several samples of the various well defined layers of a soil profile. It is advisable to sample the topsoil, the eluvial horizon (A), the illuvial horizon (B) and the unaffected soil layer, i e the C-horizon. It is also advisable to sample layers of different textures.

Soil samples were taken by auger drill from each soil layer. The weight of each sample to be analysed was about 2 kg.

Water samples were principally taken downstream of the drip-area. Each water sample was divided into three parts and put into three 0.5 l flasks which had previously been prepared for sampling of metals.

The samples in the three flasks were each treated differently. Sample 1 was not filtered. Sample 2 was filtered and acidified with extra pure HNO_3 (Suprapur). Sample 3 was filtered and without acid. Filtering of the water samples was undertaken with a cellulose filter, pore size 0.45 μ .

The soil samples were analysed for the acid soluble content of As, Cu, Cr based on their dry weight. The pH analyses were

carried out in a 0.005 M CaCl_2 solution with a 1:4 ratio; 1 part of soil and 4 parts of solution.

The soil samples were fully extracted with 2 M HCl for 2 hours at 100°C . The ratio between soil and solvent was 1:10. Thereafter the analyses were carried out by atomic absorption. The acidified water samples were also analysed for their contents of As, Cu and Cr by atomic absorption.

Analyses of the soil tests indicated increased contents of As, Cu and Cr in the uppermost 10–40 cms, Figs 2, 4, 6. Below those levels the contents of As, Cu and Cr were low, that is, they were in conformity with those of the natural background. The ground beneath plants no 1 (Fig 2) and no 2 (Fig 4) consists of fill, while that of plant no 3 (Fig 6) is of silt, which is the original soil.

Is it possible to distinguish varying concentrations in the various soils?

Plant no 1 (Fig 2) is located on dumped fill overlying the original soil, which is muddy clay. Increased As, Cu and Cr contents were found only in the fill material as also at plant no 2 (Fig 4), where the original soil below the fill was a moraine one. Hence, based on the present investigation, one cannot obtain any explicit evidence how accidental spills disperse in various soils.

Is it possible to ascertain varying concentrations in different strata?

The increased As, Cu and Cr contents were recorded in the uppermost layers of the ground, as well as in soil strata with the highest organic ratio. It was the same also with the reference pits located outside the plants. For this reason it is possible to recognize that the uppermost soil layer, which is rich in humus, acts as a concentrating

stratum for As, Cu and Cr. Since increased mineral contents were found only in the top soil, it is impossible to say how the deep-lying layer functions when supplied with As, Cu and Cr.

Water-quality tests indicated prevalently low As, Cu and Cr contents, and the great majority of the tests were in conformity with the requirements for potable water, Tables 1, 2, 3. The As, Cu and Cr contents occurring were, however, not carried by the ground-water but were derived from spill transported by running surface water.

The investigation of the three wood preserving plants shows that concentrations of As, Cu and Cr occur in the upper layers of the soil, and that a certain transportation of the As, Cu and Cr takes place mostly by the running surface water. None of the investigated plants are located on coarse grained soils, which are, theoretically, the most precarious locations. To elucidate the potential hazards of leakage of As, Cu and Cr from wood preserving plants using CCA-preservatives, it is advisable to undertake an investigation of all wood preserving plants in Sweden re their geological setting.

2. LITTERATURUNDERSÖKNING ÖVER ARSENIK-
SPRIDNING I SAMBAND MED TRÄIMPREGNERING

Peter Solyom

Hans Mideus

INLEDNING

Under de senaste åren har det kommit larmrapporter i dagspressen om att nedlagda och i drift varande impregneringsverk utgör en latent miljöfara vid tilltagande förurning. Då skulle det spill, dropp etc som förekommer till mark aktiveras och leda till stora utsläpp av framförallt arsenik i våra vattendrag. I denna litteraturstudie belyses CCA-impregneringsmedlens och i första hand arseniks förekomstformer och spridning i yttre miljö i samband med impregnering eller tidigare impregnering. Eftersom det är marken som exponeras, skall förhållandena i markmiljön studeras.

UTSLÄPPENS KARAKTÄR

Med de arbetsrutiner som rådde tidigare vid impregneringsverk skedde utsläpp genom dropp av överflödigt CCA-medel från virke som lades upp direkt efter impregnering på öppna förvaringsplatser. Numera måste virket efter impregnering förvaras under tak tills impregneringsmedlet i huvudsak är fixerat i veden för att sedan lagras utomhus under kontrollerade förhållanden (SNV 1980). Fixeringen av impregneringsmedel är inte avslutad när virket är dropptorr och impregneringsmedel kan lakas ut av nederbörd och hamna på marken.

Dropp och spill

CCA-medel som tillföres marken genom dropp har i stort samma sammansättning som impregneringsvätskan. Impregneringsvätskan är en ca 2%-ig lösning av CCA-medel vars pH-värde före impregneringen är ca 2,2 och efter impregneringen ca 2,9, men med eljest oförändrat förhållande mellan koppar och arsenik (2). Arsenik föreligger i oorganisk, femvärd form. Vid kontakt med marken erhålls en pH-höjning, vars omfattning beror på markens buffrande egenskaper. Vid pH-höjning och koncentrationshöjning genom avdunstning faller arsenik ut som kopparvätearsenat, medan krom befinner sig i sexvärd form, som kan reduceras till Cr (III) av humus i marken.

Utlakning från impregnerat trä

Sammansättningen och karaktären hos de av nederbörd utlösta impregneringsmedelskomponenterna är svårare att ange. Fixeringsmekanismen av CCA-medel i virke kan dock ge en viss ledning.

Fixeringen är beroende av bl a pH, temperatur, impregneringsmedlets koncentration, förhållandet mellan krom och arsenik i impregneringsmedlet samt tiden (3,4,5,6,7). Den sistnämnda, dvs tiden, förefaller vara viktigast när det gäller utlösning av komponenter från dropptorrt virke.

Fixeringsmekanismen har ingående undersökts av Dahlgren (8-13) och av Pizzi (14-17). Dahlgrens förslag till fixeringsmekanism framgår av figur 1 (ref 10), Pizzis resultat visas i figur 2 (ref 17). De initiala reaktionerna, dvs jonbytesfixering av koppar och tillfälligt jonbyte av protoner och adsorption av kromsyra, är lika i beskrivningarna. Dessa sker med stor sannolikhet redan under impregneringen. Den huvudsakliga fixeringen-utfällningen sker i flera steg. Enligt båda författarna är det första steget mycket kortvarigt. Enligt Pizzi är även andra steget kortvarigt eller obefintligt. Arsenik förekommer i virket slutligen i form av kromarsenat (CrAsO_4) och basiskt koppararsenat ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$) enligt Dahlgren och enbart som kromarsenat (CrAsO_4) enligt Pizzi.

Den totala fixeringstiden för CCA-medel i olika träslag under olika torkningsförhållanden undersöktes av Henshaw (7). Undersökningen utfördes genom lakning av impregnerat virke av olika träslag, vilka torkades dels i luft vid 20°C, dels vid 20 resp 10°C med 83 resp 81% relativ luftfuktighet. Trots att lakningen utfördes med avjoniserat vatten kunde betydande mängder av arsenik, krom och koppar utlakas (ca 40% As, ca 30% Cr, ca 12% Cu efter 24 h fixering). Hög luftfuktighet gav snabbare fixering, i praktiken avslutad inom två veckor. I samtliga fall var det arsenik som lakades ut mest från olika virkesslag.

Lakning av dropptorra stolpar, med olika fixeringstid, utfördes av E Persson (18) med åvatten med pH-värdet 5,2. Oberoende av fixeringstid, upp till 36 h, lakades mellan 5,15 och 6,98% av ursprunglig arsenikmängd ut.

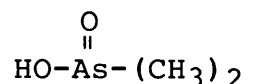
De refererade undersökningarna visar att nederbörd lakar ut arsenik från dropptorrt virke. Av fixeringsmekanismerna att döma föreligger arsenik i utlaknings vattnet dels som arseniksyra (H_3AsO_4) och en del troligen som koppararsenat ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ el ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$).

ARSENIK I MARK

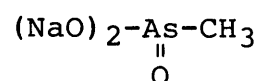
Under föregående avsnitt visades att arsenik tillförs marken i samband med impregneringsverksamhet. Ett stort användningsområde för arsenik är inom jordbruket, där arsenik används som bekämpningsmedel. Litteraturen om arsenik i mark är därför mycket omfattande i dessa sammanhang. Arsenik som förekommer i såväl organisk som oorganisk form har använts i följande former (19):

Organiska

CA dimetylarsinsyra (kakodylsyra)



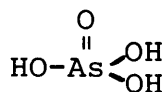
DSMA metylarsonsyra, di-Na-salt



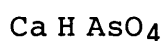
MSMA metylarsonsyra, mono-Na-salt

Oorganiska

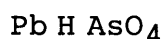
arseniksyra



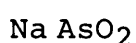
kalciumarсенat



blyarsenat



natriumarсенit



Under föregående avsnitt beskrevs karaktären av arseniktillförsel till marken vid träimpregnering. Den arsenik som tillförs härvid är i oorganisk, femvärd form, som arsenat. (Utlakningsvätskan innehåller arseniksyra och kopparvätearsenat enligt tidigare).

Halter av arsenik i mark

Arsenik förekommer naturligen i form av metallisk arsenik, As(0), i mineraler som tre- och femvärd arsenik (arsenit och arsenat) och som sulfider. Genom likheter i atomradier för arsenik (0,58 Å för trevärd, 0,47 Å för femvärd As) med kisel (IV), aluminium (III), järn (III), titan (IV), kan arsenik lätt ersätta dessa element i olika mineraler. En lång rad mineraler innehåller därför arsenik som förorening. Man räknar med att den genomsnittliga arsenikhalten i jordskorpan ligger omkring 3 mg/kg (19).

Vid vittring av arsenikhaltiga mineraler släpps lösliga arsenater fria till de jordarter som bildas i närheten av arsenikförekomster och som naturligen kan innehålla arsenik i högre halter. I tabell 1, som är hämtad från den kanadensiska sammanställningen över arsenik (19), anges de naturliga halterna i olika jordar, i vissa fall uppdelade i olika markhorisonter (A, B, C). Som framgår av värdena varierar As-innehållet avsevärt, från 0,1 till 8000 mg/kg, varvid de högsta halterna hänför sig till ställen i närheten av naturlig arsenikförekomst.

I anslutning till guldgruvor (20, 21) har nivåer på upp till 30 000 mg/kg observerats. Arseniknivåer i samband med jordbruksapplikationer har av Walsh och Keeney 1975 (22) rapporterats ligga mellan 1 och 290 mg/kg, med bakgrundshalter på mellan 0 och 26 mg/kg.

Halter av arsenik i jord i anslutning till impregneringsverk har undersökts såväl utom som inom landet. Stalker och Cornwell (23) har bestämt totalhalt och vattenlöslig halt av bl a arsenik i jordprofiler, ner till ca 60 cm djup på 6-7 prover, vid olika ställen. Deras resultat framgår av följande tabell:

Provtagningsställe	Djup cm	Total-As mg/kg TS	Vattenlösl As mg/kg TS
Utanför nödtank 1-2 m fr cylinderöppning	0 - 52	138 - 19	2,4 - 0,6
Upplagsyta	0 - 62	340 - 13	5,2 - 0
Bortre ände av cylinder	0 - 52	17 - 16	0,6 - 0,4
Ca 10 m fr cylinderaxel	0 - 62	34 - 10	1,9 - 0
Kontroll	0 - 62	9 - 8	0,9 - 0,3

Samma författare anger att halterna är karakteristiska för andra undersökta impregneringsverk.

Vid undersökning av Televerkets impregneringsplatser fann Persson (24) följande halter av arsenik i jord:

Källviken	73 - 450 mg/kg TS
Backa	2100 - 2430 mg/kg
Hjältevad	260 - 2760 mg/kg TS

Sveriges Geologiska Undersökning har karakteriserat förhållandena i Strömsholm (25). Här har arsenikhalter på mellan 1 och 4935 mg/kg återfunnits (44 prover) på olika ställen och på olika djup. Den högsta halten av arsenik återfanns i ett lerprov på 730 - 740 cm djup som enligt författarna kan ha varit kontaminerat vid provtagningen.

Vid en undersökning av jordprover från Tunaberg-Buskhyttan, Solberga och Åsbro erhöles arsenikhalter som är genomgående lägre än vid andra svenska impregneringsplatser (IVL rapport B 738*). I undersökningen har även markens pH-värde bestämts. Här ges endast maximihalter erhållna i markytan vid de olika platserna:

Plats	As, mg/kg	Djup, cm	pH
Tunaberg	126	20	7,6
Åsbro	142	5	5,2
Solberga	18	ca 7	5,4

Proverna var tagna där impregnerat virke har lagrats.

* Även del 1 av detta meddelande.

Av de i litteraturen rapporterade arsenikhalterna i jord vid impregneringsplatser framgår att föroreningssituationen varierar från plats till plats beroende på den impregneringspraxis som tillämpas vid respektiva ställe samt på de geologiska förhållandena.

Analysresultatens signifikans diskuteras nedan.

Förekomstformer av arsenik i mark

I föregående avsnitt påtalades att arsenik i mark ursprungligen föreligger i oorganisk form i olika valensstadier, som metallisk arsenik, arsenit, arsenat och sulfider. Tillförsel av arsenik till mark genom mänsklig aktivitet sker i såväl organisk som oorganisk form. Vid träimpregnering sker markbelastningen med den femvärda oorganiska arsenatformen. Liknande belastning förekommer i samband med pesticidanvändning.

Den oorganiska förekomstformen i mark kan genomgå en rad förvandlingar. Den första förvandlingen är genom oxidation/reduktion. Redoxreaktioner kan ske såväl kemiskt som mikrobiologiskt. Kemiska redoxreaktioner med arsenik bestäms enligt Keaton och Kardos (26) av järn och pH i marken. Höga järnhalter främjar oxidationen av arsenit till arsenat. Aluminium påverkar inte redoxreaktionerna. Redoxpotentialen i mark är emellertid oberoende av enskilda oxidanter och reduktanter och måste betraktas som ett mycket komplext system. Mikroorganismer förekommande i mark kan såväl reducera som oxidera arsenik. Reduktionen har rapporterats av t ex Bautista och Alexander (27). Oxidation av arsenit till arsenat beskrivs av Osborne och Ehrlich (28).

Mikroorganismerna är emellertid kapabla till andra förvandlingar: arsenat reduceras, enligt Hiltbolt (29), stegvis över arsenit, metylarsonsyra, dimetylarsonsyra till di- och trimetylarzin. De senaste två föreningarna är flyktiga, och samma författare uppskattar att 40 - 60% av den totalt tillförda arseniken avgår till luften. Andra antyder (30) att avgången till luft ligger i storleksordningen 17 - 35%. Förekomst av di- och trimetylarzin i luft över gräs som behandlats med

natriumarsenit resp natriumarsenat har rapporterats av Braman (31) resp Woolson (32). Den senare har kvantifierat omvandlingen av natriumarsenat till 1 resp 1,8% under aeroba resp anaeroba förhållanden.

Tillgängligheten för arsenik i mark bestäms förutom av förekomstformen även av andra processer, nämligen fastläggningen till markens beståndsdelar. Tillgängligheten och i vilken form arsenik är tillgänglig är anledningen till dess toxicitet och eventuella transport till grundvatten genom lakning.

Den till marken tillförda oorganiska formen, femvärd arsenat, är mycket lik ortofosfat. Arsenat adsorberas till amorfa järn- och aluminiumoxider som belägger ytan på lermineraler (33) eller reagerar med katjoner som finns lösta i markvattnet. Bildningen av svårlösliga arsenater i markvattnet motsägs av Walsh et al (34), vilka hävdar att det är adsorptionen som dominerar fastläggningen.

Adsorptionen av arsenat till lera är beroende av markens pH, av markstrukturen, dess halt av järn och aluminium samt den tid som gått sedan tillförseln av arsenat. Ju högre lerhalt i jorden, desto större mängd arsenik adsorberas (23). Jämvikten uppnås långsamt och den lösliga arsenathalten minskar kontinuerligt samtidigt som järn- och aluminiumarsenat stabiliseras (35). Adsorptionen till järn- och aluminiumföreningar ökar med sjunkande pH för att åter gå i lösning vid starkt sura förhållanden (41). Motsatsen hävdas av Faust och Clement (42), vilka menar att adsorptionen minskar med sjunkande pH. Vid högre pH binds arsenik som kalciumföreningar i marken (41). Olika jordar förmår binda olika stora mängder arsenik. Vid ex sandiga jordar kan den del av arsenikmängden som finns löst i markvattnet lätt lakas ut (23).

Humus och träsyror förändrar CCA-medlets mobilitet i marken. Koppar och krom kan komplexbindas till olika lösliga humussyror och därigenom få en ökad rörlighet genom marklagren, speciellt gäller detta koppar. Bergholm (41) har i laboratorieexperiment med urlakning av spån funnit att tillgången på organiskt material kraftigt ökar urlakningen av främst koppar men även krom från spånen. Han har även funnit att ler- och mojord som inne-

håller fria järn- och aluminiumföreningar binder större andel arsenik än vid tillgång på organiskt material, dvs det organiska materialet ökar även rörligheten av arsenik i marken. Förklaringen till detta kan som hypotes vara den att arsenik har associerats till humussyror med ex. vis van der Waal'ska krafter. Denna bindnings styrka bör vara som störst vid pH 4,5. Vid lägre pH-värden torde dessa krafter minska, samtidigt som adsorptionen till järn- och aluminiumföreningar i kohesionsjord ökar. Med denna hypotes som grund bör arseniken vara relativt lätttrörlig i humushaltiga jordar vid ca pH 4,5 och med låg tillgänglighet av järn- och aluminium.

Bergholm tar också upp i sin artikel att tjälningen ökar rörligheten av metaller (CCA) med höga halter i första smältvattnet som resultat. Därefter avklingar halterna mot hösten. En viss del av arsenik finns löst i markvattnet och kan lakas ut, speciellt från sandiga jordar (23).

Analysmetoder och analysresultatens signifikans

Analys av arsenik i mark kan utföras mer eller mindre direkt med hjälp av neutronaktivering eller röntgenfluorescens eller efter uppslutning med atomabsorption. Organiska arsenikföreningar bestäms med hjälp av bl a gaskromatografi. Även andra metoder har använts tidigare, men diskussionen begränsas till de ovannämnda i detta sammanhang.

Den direkta bestämningen, dvs utan uppslutning av markprov ger de totala arsenikhalten. Blad de rapporterade arsenikhalterna från träimpregneringsverk i Sverige är det endast SGU:s undersökning i Strömsholm (25) som anger de totala arsenikhalterna, med den reservationen att lättflyktiga arsinföreningar eventuellt kan ha gått förlorade vid torkning och malning av prov som föregått SGU:s röntgenfluorescensbestämning.

Upps lutning av markprover för arsenikanalys innebär att arsenik frigörs från sin oorganiska och/eller organiska matris. Graden av uppslutningen avgör hur stor del av arsenikmängden som

befrias. Genom att variera betingelserna vid uppslutningen kan även tillgängligheten i olika bindningsformer studeras. Gorsuch (38) har beskrivit olika totaluppslutningsmetoder och studerat deras utbyten med avseende på totalarsenik. Torraskning med eller utan hjälpmedel från de olika organiska matriser mellan 400 och 700°C gav utbyten mellan 0 och 116%. Våtaskning med olika oxiderande kemikalier kan ge stora förluster enligt samma författare, men Talmi och Feldman (39) anger flera sätt att få ut arsenik effektivt genom våtoxida-tion. USEPA (40) rekommenderar uppslutning med svavelsyra, salpetersyra och kaliumpersulfat för att få fram totalhalter av arsenik.

När det gäller att bestämma arsenik fastlagd i mark på olika sätt tillgrips mildare uppslutningsmetoder, lakning i olika medier. Bland andra har Woolson et al (41) genom lakning av jordprover med 1 M NH_4Cl , 0,1 M NaOH , 0,5 M NH_4F , samt 0,25 M H_2SO_4 bestämt vattenlöslig, järn-, aluminium- samt kalcium-bunden arsenik (arsenat). Samma metodik har tidigare använts för lakning av fosfor i olika bindningsformer.

Använder man 1 M HCl vid lakningen erhålls, enligt Faust och Clement, (42) totalt "tillgänglig" arsenik från jord-prover. Författarnas analysschema illustreras i figur 3. Figuren visar också den uppdelning i olika förekomstformer, med andra ord speciering, som 1973 var möjlig.

Lakning med saltsyra har praktiserats vid undersökningar av arsenikhalter vid träimpregneringsplatser av såväl Persson (24) som IVL. De rapporterade halterna är totalt tillgänglig arsenik.

Sammanfattning och rekommendationer

Arsenik tillförs marken vid träimpregneringsverksamhet i form av dropp och spill av impregneringsvätska samt lakvatten från impregnerat trä. Arsenik föreligger härvid, som arseniksyra resp. kopparvätearsenat, med andra ord i femvärd form i såväl spill som lakvatten.

Arsenik i mark vid impregneringsplatser förekommer i varierande halter. Halterna varierar avsevärt från 20 till närmare 5 000 mg/kg (TS), beroende på impregneringspraxis samt på de geologiska förhållandena.

Arsenik som kommer i kontakt med marken kan undergå en rad omvandlingar som är av betydelse för dess toxicitet, avgång till luften, fastläggning och därmed transportegenskaper i jord.

Den mikrobiologiska omvandlingen av arsenat till olika organiska arsenikföreningar är väl belyst i litteraturen när det gäller användning av arsenik som bekämpningsmedel. Uppgifterna är något motsägande om omvandlingens omfattning och kan inte överföras till att belysa problematiken i samband med träimpregneringsverksamhet. Detta bör studeras vidare.

Impregneringsmedlets mobilitet påverkas främst av jordens kornstorlek, kornstorleksfördelning, textur, bildningssätt och mineralinnehåll. Ju finare en jordart är, desto bättre fastläggning sker av impregneringsmedlet. Humus och träsyror förändrar impregneringsmedlets rörlighet i jord. Koppar och krom kan komplexbindas till olika lösliga humussyror. Även arsenik torde kunna associeras till dessa syror.

Såväl rörlighet som toxicitet av arsenik påverkas dessutom av förekomstformen och av bindningsformen till markens olika beståndsdelar.

Beträffande förurningens betydelse för rörligheten av arsenik i jord föreligger motsatta uppgifter. Såväl ökad adsorption till järn- och aluminiumföreningar i jord med sjunkande pH, som minskad adsorption med sjunkande pH har rapporterats. Klart är dock att vid starkt sura förhållanden (pH-värde 2,5-3) går arsenik i lösning. Så pass sura förhållanden är inte normala i jordlager.

I samband med svenska undersökningar av impregneringsplatser har dels totalhalten av arsenik, dels den syralösliga andelen av arsenik bestämts.

Ingen av dessa analyser tillåter någon riskvärdering, varken om arseniks rörlighet i mark eller om arseniks toxicitet.

Då markens (översta skiktet) och jordens egenskaper varierar från plats till plats, rekommenderas en inventering av samtliga impregneringsverk i Sverige med avseende på geologiska förhållanden. Härvid indela impregneringsverk i riskklasser enligt nedan:

Klass 1 : grusås - sand

Klass 2 : morän, sandig -moig

Klass 3 : lera.

Impregneringsverk som tillhör riskklass 1 bör undersökas vidare enligt samma program som IVL:s typprojekt (IVL B 738*).

Vidare rekommenderas en vidareutveckling av existerande analys-teknik för speciering av arsenik.

Det är också av stor vikt att utföra lakningsstudier, som belyser arseniks bindningsform och därmed rörlighet i mark vid olika pH och olika innehåll av organiskt material, exempelvis humusämnen.

* Även del 1 i detta meddelande.

LITTERATURREFERENSER

1. Miljöskyddsfrågor vid industriell träskyddsbehandling. SNV PM 1118, 2:a upplagan, dec 1980.
2. Wälchli, O., Untersuchung gebrauchter und frisch angesetzter Tränklösungen eines sauren UA-Salzes und des Bolidensalzes K33 bezüglich der Auslaugbarkeit resp. der Fixierung, Bull. SEV, Seiten des VSE, Bd. 56 (1965) Nr. 3.
3. Henry, W.T. and Jeroski, E.B., Relationship of Arsenic Concentration to the Leachability of Chromated Copper Arsenate Formulations, Proc. AWWA, 63, 187-192 (1967).
4. Fahlstrom, G.B., Gunning, P.E. and Carlson, J.A., Copper-Chrome-Arsenate Wood Preservatives: A Study of the Influence of Composition on Leachability, Forest Products Journal, 17, 7, 17-22 (1967).
5. Wilson, A., The Effects of Temperature, Solution Strength and Timber Species on the Rate of Fixation of a Copper-Chrome-Arsenate Wood Preservative, J. Inst. Wood Sci., 5, 36-40 (1971).
6. Smith, D.N.R. and Williams, A.I., The Effect of Composition on the Effectiveness and Fixation of Copper-Chrome-Arsenic and Copper-Chrome Preservatives Part II. Selective Absorption and Fixation, Wood Sci. and Technol., 7, 142-150 (1973).
7. Henshaw, B., Fixation of Copper, Chromium and Arsenic in Softwoods and Hardwoods, Int. Biodet. Bulletin, 3, 66 (1979).
8. Dahlgren, S-E. and Hartford, W.H., Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Part I. pH Behaviour and General Aspects on Fixation, Holzforschung 26, 2, 62-69 (1972).

9. Dahlgren, S-E. and Hartford, W.H., Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Part II. Fixation of Boliden K33, *Holzforschung* 26, 3, 105-113 (1972).
10. Dahlgren, S-E. and Hartford, W.H., Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Part III. Fixation of Tanalith C and Comparison of Different Preservatives, *Holzforschung* 26, 4, 142-149 (1972).
11. Dahlgren, W-E., Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Part IV. Conversion Reactions During Storage, *Holzforschung* 28, 2, 58-61 (1974).
12. Dahlgren, S-E., Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Part V. Effect of Wood Species and Preservative Composition on the Leaching During Storage, *Holzforschung*, 29, 3, 84-95 (1975).
13. Dahlgren, S-E., Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Part VI. The Length of the Primary Precipitation Fixation Period, *Holzforschung*, 29, 4, 130-133 (1975).
14. Pizzi, A., The Chemistry and Kinetic Behaviour of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. Part 1. Fixation of Chromium on Wood, *Holzforschung und Holzverwertung*, 33, 5, 87-100 (1981).
15. Pizzi, A., The Chemistry and Kinetic Behaviour of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. Part 2. Fixation of the Cu/Cr System on Wood. *J. Polymer Sci., Chem. Ed.* 20, 707-724 (1982).
16. Pizzi, A., The Chemistry and Kinetic Behaviour of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives, Part 3. Fixation of a Cr/As System on Wood. *J. Polymer Sci., Chem. Ed.* 20, 725-738 (1982).

17. Pizzi, A., The Chemistry and Kinetic Behaviour of Cu-Cr-As/B Wood Preservatives. Part 4. Fixation of CCA to Wood. J. Polymer Sci., Chem. Ed. 20, 739-764 (1982).
18. Persson, E., Försöksprotokoll från lakningsförsök i Backa. Rapport 81 1029.
19. National Research Council of Canada, Effects of Arsenic in the Canadian Environment. NRCC Public. No. 15391 (1978).
20. Wild, H., Arsenic Tolerant plant species established on arsenical mine dumps in Rhodesia. Kirkia 9, No. 2, 265-278 (1974).
21. Plumbeck, J.A. and Smith. R.A., A survey and analysis of the nature and extent of heavy metal contamination of soils and vegetation in the area of Yellowknife, N.W.T., Env. Can. Rep. EPS DSS-50-04870.
22. Walsh, L.M. and Keeney, D.R., Behaviour and phytotoxicity of inorganic arsenicals in soil. Chapter 3. In "Arsenical Pesticides". Edited by E.A. Woolson. ACS Symp. Ser. 7, 35-52 (1975).
23. Stalker, I.N. and Cornwell, P.B., Safe Application of Copper-Chrome-Arsenate Preservatives. B.W.P.A. Annual Conv. (1975).
24. Persson, E., Undersökning vid Televerkets impregneringsplatser rörande miljörisker genom spridning av impregneringsmedel.
25. SGU-Rapport 1979-07-20, Geologisk-hydrogeologisk-geokemisk undersökning vid impregneringsverket i Strömsholm, Västmanlands län.
26. Keaton, C.M. and Kardos, L.T., Oxidation-Reduction Potentials of Arsenate-Arsenite Systems in Sand and Soil Mediums. Soil Sci. 50, 189-207 (1940).

27. Bautista, E.M. and Alexander, M., Reduction of Inorganic Compounds by Soil Micro-Organisms. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 918-920 (1972).
28. Osborne, F.H. and Ehrlich, H.L., Oxidation of Arsenite by a Soil Isolate of *Alcaligenes*. J. Appl. Bacteriol. 41, 295-305 (1976).
29. Hiltbolt, A.E., Behaviour of organoarsenicals in plants and soil. Chapter 4. In "Arsenical Pesticides". Edited by E.A. Woolson, ACS Symp. Ser. 7, 53-69 (1975).
30. Sandberg, G.R. and Allen, I.K., A proposed arsenic-cycle in an agronomic ecosystem. Ibid pp. 124-147.
31. Braman, R.S., Arsenic in the Environment. Ibid pp. 108-123.
32. Woolson, E.A., Generation of Alkylarsines from Soil. Weed Sci. 25, 412-416 (1977).
33. Jacobs, L.W. et al, Arsenic Sorption by Soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34, 750-755 (1970).
34. Walsh, L.M. et al, Occurrence and Distribution of Arsenic in Soils and Plants, Env. Health Persp. 19, 67-71 (1977).
35. Woolson, E.A. et al, The Chemistry and Phytotoxicity of Arsenic in Soil. Part II. Effect of Time and Phosphorus. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37, 254-259 (1973).
36. Bergholm, J., Utlakning av koppar, krom och arsenik från impregnerat trä i mark. Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala.
37. Akins, M.B. and Lewis, R.J., Chemical distribution and gaseous evolution of arsenic-74 added to soils as DSMA-74As. Soil Sci. Soc. Amer. J. 40. No. 5, 655-658 (1976).

38. Gorsuch, T.T., The destruction of organic matter. Pergamon Press, G.B. (1970).
39. Talmi, Y. and Feldman, C., The determination of traces of arsenic: a review. Chapter 2. In "Arsenical Pesticides". Edited by E.A. Woolson, ACS Symp. Ser. 7, 13-34 (1975).
40. USEPA, Recommended methods. Method 206.2. USEPA, Cincinnati (1978).
41. Woolson, E.A. et al, The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils. I. Contaminated field soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35, 938-943 (1971).
42. Faust, S.D. and Clement, W.H., Investigation of the Arsenic Conditions at the Blue Marsh Lake Project Site, Pennsylvania. Contract No. DACW61-71 C-0288. US Army Corps of Engineers (1973).

FIG. 1 - CCA fixation scheme according to Dahlgren and Hartford

Initial instant reactions	Precipitation fixation, time →				Final reaction or conversion period
	Main precipitation fixation period				
Ion-exchange fixation to saturation of copper Temporary ionexchange takeup of protons and adsorption of chromic acid	Regions of chrome fixation rate				Very slow reactions via dissolution of instable precipitated matter Proton release reactions: acid and tertiary Cu arsenates → → basic Cu arsenate acid CuCr arsenate — → tertiary Cr arsenate + basic Cu arsenate Proton consuming reactions: chromates → Cr(OH) ₃ Final equilibrium fixation products: ion-exchange fixed Cu to the wood CrAsO ₄ Cu(OH)CuAsO ₄ Cr(OH) ₃
	1	2	3	4	
	1st type Cr(VI) reaction with wood	2nd type Cr(VI) reaction with wood or intermediate oxidation products			
	Release of protons and adsorbed chromic acid from the wood			Cr ₄ (OH) ₁₀ CrO ₄ and [Cr(OH) ₂] ₂ CrO ₄	
		elution of ion-exchange fixed Cu?			
	Fixation to wood as [Cr(CrO ₄) ₃] ³⁻				
		alkali copper chromates?			
	H _m Cu _n Cr _{$\frac{2n-m}{3}$} AsO ₄ → CrAsO ₄				
	H _m Cu _{$\frac{2n-m}{3}$} AsO ₄ → Cu ₃ (AsO ₄) ₂			Cu ₂ OHAsO ₄	
Substantial pH increase	Net continuous pH increase towards a maximum. Proton consumption by chromate reduction dominates				Alternating pH decrease and pH increase until reactions cease

Remarks $k_1 > k_2 > k_3 < k_4$ k = rate constant of Cr fixation, index refers to region
= may occur depending on wood species, preservative, concentration and temperature

The composition of the momentary precipitated acid arsenates changes towards tertiary arsenates during the reaction course

Region 1 sometimes does not occur or is of such a small extent and duration, that it cannot be detected

Region 2 finishes, when fixation as chromate to the wood ceases

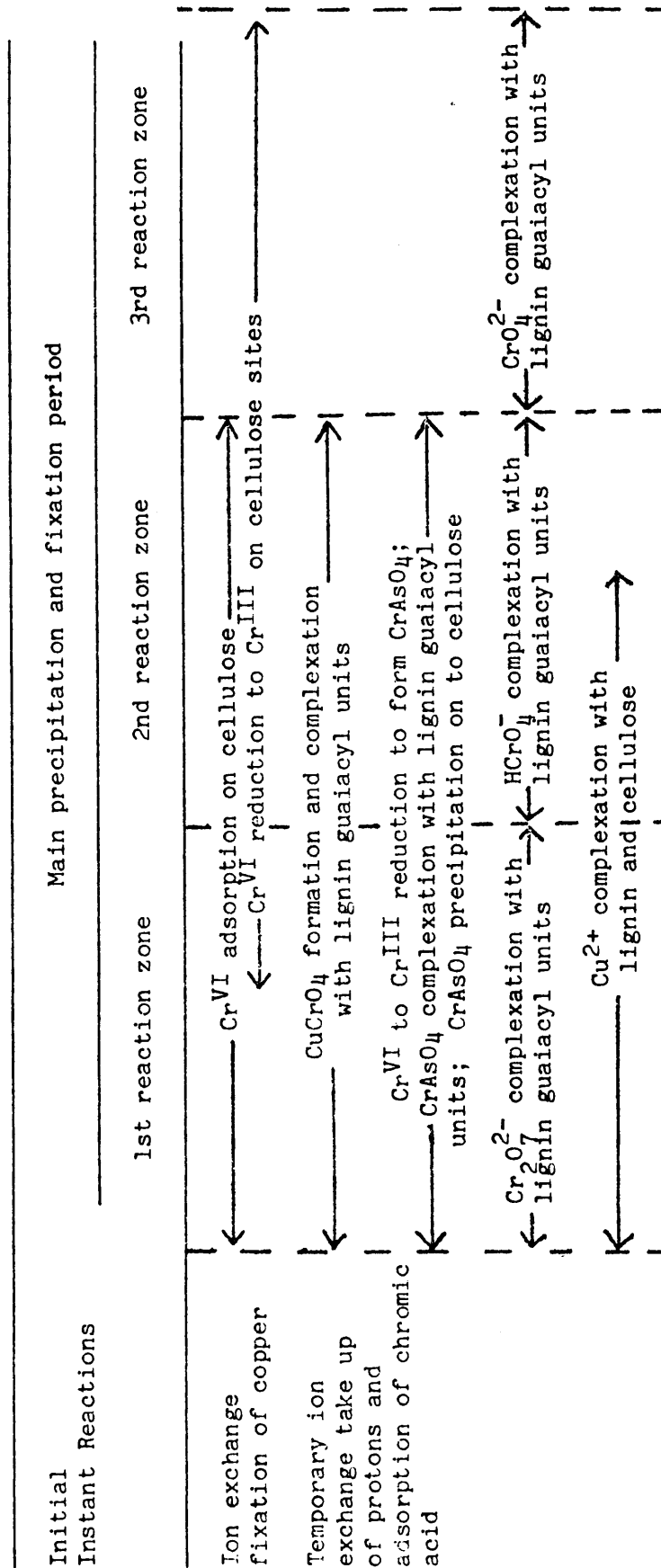
Region 4 starts, when basic chromic chromates precipitate

pH at region boundaries are different for different preservatives

All Cr is precipitated at the end of the main fixation period

från ref. 10.

FIG. 2 - CCA fixation scheme according to Pizzi



- 1st reaction zone is sometimes of very short duration.
- 2nd reaction zone can sometimes be absent or very short; this region ends when all Cr has precipitated or has been irreversibly fixed to lignin guaiacyl units by complexation.
- 3rd reaction zone: mainly Cr^{VI} reduction to Cr^{III} on cellulose sites.

Tabell 1 . Naturliga nivåer av arsenik i jord (från ref. 19) ..

Soil type	Range (ppm)	Average (ppm)	Reference
Normal soils (world)	0.1-55	7.2	Boyle and Jonasson 1973
Normal soils (world)			
A horizon	1.15-9.6	3.57	" " "
B horizon	0.4-22	4.9	" " "
C horizon	0.4-11	4.0	" " "
Normal soils	0.3-38	N.I. ^a	Monier-Williams 1949
Normal soils	2.5-4.6	N.I.	Liebig 1966
Normal soils	0.1-40	6	Allaway 1968
Mineral soils	1-50	N.I.	Mitchell 1974
Soils and tills near arseniferous deposits (world)	2-8000	126	Boyle and Jonasson 1973
Soils near arseniferous deposits (world)			
A horizon	20-1035	375	" " "
B horizon	190-2400	855	" " "
C horizon	98-1491	953	" " "
N. American soils (untreated)	0.5-14.0	N.I.	Woolson <i>et al.</i> 1971
Normal soils (Eastern Ontario)			
A horizon	2-15	5	Boyle and Jonasson 1973
B horizon	2-100	12	Boyle and Jonasson 1973
C horizon	2-65	12	Boyle and Jonasson 1973
Peaty soils, muck, half-bog (Canadian)	2-36	13.4	Boyle and Jonasson 1973
U.S. soils	N.I.	15	Woolson <i>et al.</i> 1971
U.S. soils	0.2-40	N.I.	Walsh and Keeney 1975
Forest soils, Norway	0.59-5.70	N.I.	Lag and Steinnes 1974

^a Not indicated.

Figur 3. Bestämningsschema för total-As (ref.42)

