



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE



Kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark – Litteraturstudie

YVONNE ANDERSSON-SKÖLD
GUNNEL GÖRANSSON
ANJA ENELL
LENNART LARSSON

Varia 581

LINKÖPING 2007

Bild Framsida: Per Erik Strandberg
http://sv.wikipedia.org/wiki/Bild:20050518_trasliper_heyback_skarv.JPG



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE

Varia 581

**Kreosotimpregnerade sliprars inverkan
på spridning av kreosot i mark
– Litteraturstudie**

YVONNE ANDERSSON-SKÖLD
GUNNEL GÖRANSSON
ANJA ENELL
LENNART LARSSON

Dnr Banverket S 05-3053/AL50

LINKÖPING 2007

Varia	Statens geotekniska institut (SGI) 581 93 Linköping
Beställning	SGI – Informationstjänsten Tel: 013–20 18 04 Fax: 013–20 19 09 E-post: info@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se
ISSN	1100-6692
ISRN	SGI-VARIA--07/581--SE
Dnr SGI	1-0509-0529
Proj.nr SGI	12914

Innehållsförteckning

1 SAMMANFATTNING	4
1 SYFTE	6
2 BAKGRUND.....	7
2.1 Emissioner till följd av impregnering.....	7
3. KREOSOT	9
3.1 Framställning och sammansättning	9
3.2 Egenskaper	9
3.3 Toxikologiska effekter	10
4 KREOSOT I MARK VID BANVERKSOMRÅDEN.....	13
5 SPRIDNING OCH TRANSPORT AV KREOSOT	14
5.1 Luft.....	14
5.2 Ytvatten och sediment.....	14
5.3 Grundvatten	14
5.4 Jord.....	15
5.5 Sorption och fördelning	16
5.5.1. Geosorbenter	16
5.5.2. Transport av sorberade föroreningar	17
6 NEDBRYTNING OCH OMVANDLING AV KREOSOTKOMPONENTER.....	18
6.1 Fotokemisk nedbrytning.....	18
7 UTLAKNING AV KREOSOT FRÅN IMPREGNERAT TRÄ.....	20
7.1 Laboratoriestudier	20
7.2 Fältstudier.....	21
7.2.1. Kreosots rörlighet i och från trä	21
7.2.2. Kreosots rörlighet i mark.....	23
8 SLUTSATSER	25
9 REFERENSER.....	26

Sammanfattning

Föreliggande rapport ingår som en litteraturstudie i projektet Spridning av kreosot i banvallar (Banverket, S 05-3053/AL50). Hela projektets mål är att genom litteraturstudie, laboratorie- samt en enkel fältstudie ta fram underlag som tillsammans med tidigare studier och sammanställningar skall användas för att kartlägga och bedöma spridningsbenägenhet av kreosot från sliprar samt i och från banvall.

I dagsläget tillför Banverket varje år omkring 180 000 kreosotimpregnerade träsliprar till järnvägen i Sverige. Moderna impregneringsanläggningar kan anses slutna och emissioner skall inte förekomma när anläggningen är i bruk. Trots att dropp och urlakning har minskat markant på senare tid uppstår det fortfarande frågor kring hur mycket av kreosoten som kan läcka ut, framförallt i samband med lagring och då sliprarna används på banvall.

Kreosot är ett produktnamn för en blandning av flera hundra föreningar, vars inbördes fördelning kan variera, men som huvudsakligen utgörs av olika polyaromatiska kolväten (på engelska polycyclic aromatic hydrocarbons) och varianter av dessa, som aromatiska alkoholer och heterocykliska föreningar. Huvudkomponenterna i kreosot bidrar till de vanligaste kännetecknande egenskaperna hos kreosot, dvs det är en relativt trögflytande vätska, tyngre än vatten och har till stora delar låg vattenlöslighet. En liten del av dess komponenter är dock vattenlösliga och några har även en relativt hög flyktighet t ex kresoler, naftalen och fenol. Den stora mängden komponenter i kreosot gör att dess spridning är komplex och kan ske genom avdunstning (naftalen och andra relativt flyktiga föreningar), spridning av fri fas och genom utlakning och fortsatt spridning med vatten samt genom partikeltransport av förorenade sediment- och jordpartiklar.

Fri produkt med tyngre PAH-föreningar, vilket ofta förekommer till följd av spill vid äldre impregneringsplatser, kan transporteras genom sprickor, rotgångar och andra preferentiella flödesvägar i marken och därmed detekteras långt från källan. Föroreningskroppen kan i permeabel jord också sjunka ner genom grundvattenakviferen tills den möter ett tätt lager där den kan börja transporteras mer eller mindre horisontellt (med tiden åtskilliga 10-tals meter och i vissa fall till och med någon/några hundratal meter, beroende bl a på spilllets omfattning) längs med det tätare lagret.

De komponenter i kreosoten som har hög vattenlöslighet har störst potential att transporteras med vatten och därmed också reduceras mikrobiellt i marken. Detta gäller både föroreningar som lakats ut och som föreligger i marken till följd av spill. Kreosotens mer hydrofoba komponenter, så som tyngre PAH, har låg biotillgänglighet i jord och de har också lägst potential i löst fas för att transporteras i marken. Under vissa förhållanden har dock högre PAH-halter än förväntat baserat på löslighet funnits i grundvatten nedströms kreosotförorenade områden. Detta förklaras med att de transporterats i grundvattnet med hjälp av mobila partiklar, så kallad kolloid-faciliterad transport. PAH i jord är troligtvis mindre tillgängligt för terrestra rotsystem än vad PAH i akvatisk miljö är för akvatiska rotsystem. Fleura studier har visat på att biotillgängligheten av PAH i mark avtar med tiden och att dessa ämnen på så sätt skulle utgöra en lägre risk efter att de åldrats i marken.

De studier som redovisats i denna rapport fram till och med avsnitt 5 behandlar spridning för relativt höga halter kreosot som man uppmätt till följd av spill i samband med impregnering vid impregneringsanläggning eller vid banvallen. Avgörande för riskerna med spridning av kreosot från dagens kreosotbehandlade sliprar är om det sker en utlakning i samband med lagring samt användning i banvall. Om det sker en utlakning är det också av betydelse att bedöma i vilken omfattning samt om den är betydande på vilket sätt den urlakade kreosotkomponenterna sprids vidare i samt från banvallen.

Det finns laboriebaserade lakstudier, främst baserade på skakmetod, där man tittat på utlakning av vattenlösliga substanser såsom kresol från sliprar, men ytterst begränsat avseende på utlakning av den större gruppen hydrofoba PAH i kreosot.

Från fältstudier har man funnit att kreosotbehandlade stolpar har en livslängd på ca 50 år och att halten kreosotolja i träprodukter inte förändras signifikant under perioder på upp till 40 år. Detta tyder på att kreosot lämnar sådana stolpar mycket långsamt. Studier tyder på att under sliprars livslängd emitteras cirka en tredjedel av framförallt de lättare kreosotkomponenterna i impregneringen till luft och mark. De flyktiga PAH-föreningarna emitteras till luft. Dessa emissioner kan bidra till bildning av marknära ozon och human toxicitet. Jämfört med andra källor av PAH-emissioner, som vägtrafiken, är bidraget dock mycket litet. Framförallt de vattenlösliga substanserna emitteras till mark via utlakning med vatten. De tyngre hydrofoba föreningarna återfinns ofta i botten av stolpar till följd av gravitationen.

Från fältstudier framgår att det finns stora haltvariationer av kreosotrelaterade föreningar i jord strax intill kreosotimpregnerade träprodukter. Spridningen och förekomsten av PAH-produkter i jorden, avtar snabbt med avståndet från det impregnerade träet. I de fältstudier av utlakning av kreosot från virke finns inga studier som tyder på att PAH når mer än en halvmeter ut från och ned under träet. Impregnerat material som står i vatten och i kontakt med sediment visar dock att kreosotföreningar kan förekomma på långa avstånd från källan. I dessa fall antar man att det framförallt är transport av själva sedimentet samt att vattenfasen bidrar till en hög potentiell utlakning.

1 Syfte

Föreliggande rapport ingår som en litteraturstudie i projektet Spridning av kreosot i banvallar (Banverket, S 05-3053/AL50). Hela projektets mål är att genom litteraturstudie, laboratorie- samt en enkel fältstudie ta fram underlag som tillsammans med tidigare studier och sammanställningar skall användas för att kartlägga och bedöma spridningsbenägenhet av kreosot från sliprar samt i och från banvall.

Föreliggande projekt syftar till att ge kunskap om kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av föroreningar i mark. Framförallt avser studien de processer som sker vid användandet av impregnerade sliprar, dvs. utlakning av kreosotföroreningar från sliper till banvall och vidare transport i banvallen. Tidigare studier, sammanfattningar och fältförsök har identifierat ett flertal frågeställningar kring kreosots miljöpåverkan vid användandet av impregnerade sliprar. En övergripande fråga är om spridningen av föroreningar som härstammar från kreosot i banvallar är sådan att den har en negativ effekt på människors hälsa och omgivande miljö.

Projektets mål är att genom litteraturstudie, laboratorie- samt en enkel fältstudie ta fram kompletterande underlag som tillsammans med tidigare studier och sammanfattningar skall användas för att kartlägga och bedöma risker förknippade med spridning av kreosot från sliprar och transport i och från banvallar. I denna rapport redovisas litteraturstudien.

2 Bakgrund

I Sverige har ett flertal metoder använts genom årens lopp för att impregnera trä. De vanligaste förekommande metoderna har varit baserade på så kallad dopkning eller tryckimpregnering. Dopkning med efterföljande dropptorkning är den enklaste metoden för att impregnera trä, medan tryckimpregnering kräver ett slutet system för att upprätthålla övertryck (Naturvårdsverket, 1999; Ospar, 2000).

En impregneringsmetod som tidigt användes var så kallad "saftförträngning" enligt Boucheriemetoden (Naturvårdsverket, 1999). Denna metod användes av Statens Järnvägar (SJ) under 1800-talets andra hälft och innebar att obarkade stockar genom självtryck fylldes med impregneringsmedel. Äldre doppningsanläggningar och även så kallade "open tank"-anläggningar var belägna utomhus och omfattande spill kunde därför ske till marken vid doppningskaren vid hantering av nydoppat trä. I doppningskaret samlades även slam och träavfall, vilket ofta deponerades i anslutning till behandlingsplatsen (Naturvårdsverket, 1999). SJ:s impregneringsanläggningar har framför allt varit mobila och impregnering har förekommit på ett flertal platser i landet. De mobila anläggningarna nyttjade främst kreosot som impregneringsmedel och är därför troligtvis en bidragande orsak till det kreosotspill som idag har konstaterats på banverksområden eller vid banvallar.

För tryckimpregnering användes till en början fullcellmetoden, men senare introducerades spärmpregnering enligt Rüpings varvid upptaget i virket blev lägre. Tryckimpregnering med krombaserade saltmedel har pågått i Sverige sedan 1940. Fullcellmetoden har i detta sammanhang varit dominerande. I de äldre tryckanläggningarna förekom läckage, oavsett impregneringsmedel.

SJ och sedermera Banverket (1988) har tillsammans bedrivit impregnering med kreosot i mer än 100 år. I dagsläget tillför Banverket varje år omkring 180 000 nya träsliprar till järnvägen i Sverige. Efter att sliprarna köpts in och levererats till Banverkets förvarare förvaras de runt om i landet. Förvaringen i upplagen kan variera från någon vecka till ett år. Ett stort antal sliprar tas dessutom ur drift varje år, även dessa förvaras i upplag. De uttagna sliprarnas ålder varierar och de kan vara impregnerade med kreosot men även med salt innehållande koppar, krom och arsenik (Nilsson et al., 2002; Nilsson et al., 2003).

2.1 Emissioner till följd av impregnering

Hur stor exponeringen av kreosot från kreosotimpregnerade slipers på banvall är, beror på hur mycket som avgår samt hur det sprids via luft eller lakas ut samt sprids i mark och vatten till känsliga recipienter samt avståndet till dessa.

Föroreningar från träskyddsmedel kan härstamma från tillverkningsprocessen, från förvaring, under själva användningen och vid deponering. Utsläpp av kreosotkomponenter till luft, mark och vatten från träimpregnering kan ske på grund av förångning och till följd av kärll- och reaktorläckage samt dropp från det behandlade virket (t.ex. Ospar, 2000). Exponering av kreosot till följd av avdunstning och fortsatt spridning via luft från slipers på banvall kan anses försumbar, speciellt jämfört med övriga källor till luft. I denna rapport beaktas därför huvudsakligen utlakning samt fortsatt spridning i mark och vatten.

Föroreningsspridningen var väsentligt mer omfattande i äldre anläggningar än från de som byggdes efter 1970 (Naturvårdsverket, 1999; Carlbom, 2003). Idag är behandlingsutrustning och avrinningsplatser placerade under tak och med tät hårdgjord markyta varvid spill och dropp kan samlas upp och vid behov återföras till processen. Området har normalt också invallning runt om för att förhindra kaststrofutsläpp. Dessa moderna anläggningar kan ses som slutna och emissioner skall inte förekomma när anläggningen är i bruk. Idag är dropp och urlakning från det behandlade virket inom upplagsområdet väsentligt mindre än tidigare (Naturvårdsverket, 1999; Carlbom, 2003).

Trots att dropp och urlakning har minskat markant på senare tid uppstår det fortfarande frågor kring hur mycket av kreosoten och saltet som kan läcka ut och då framförallt från upplag av sliprar och från själva sliprarna då de används på banvall. Samtliga sliprar som tillverkas idag är impregnerade med kreosot vid Banverket Industrivisionens anläggning i Nässjö. Enligt Kemikalieinspektionen (KemI) åtgår det 150-400 kg kreosot/m³ virke (KemI, 2001). Det är därför av stor vikt att bedöma hur och i vilken omfattning utlakning av kreosot sker från slipers samt dess fortsatta beteende i banvallen samt marken.

Av de föroreningar som påträffats i banvallar av traditionella konstruktionsmaterial är det framförallt PAH (polyaromatiska kolväten) och arsenik som anses kunna utgöra ett problem och halterna av alla förorenande ämnen varierar stort (von Brömssen et al., 2003; Carling et al., 2000).

3 Kreosot

Kreosot är, liksom t.ex. bensin, ett produktnamn. Namnet kreosot kommer av grekiskans kréas ”kött” och sözö ”bevara” eller ”bibehålla” (KemI, 1994). Kreosotprodukter innehåller bl a PAH och VOC (flyktiga organiska föreningar, på engelska: volatile organic compounds), ämnen vars användning enligt EU direktiv (EU Directive 99/13/EC, mars 1999) måste minska. Kreosotkomponenterna kan delas in i 6 klasser: (I) aromatiska kolväten, inklusive polyaromatiska kolväten (PAH); (II) tjärsyra (fenoler); (III) tjärbaser (kväveinnehållande heterocykler); (IV) aromatiska aminosyror; (V) svavelinnehållande heterocykler; samt (VI) syreinnehållande heterocykler, inklusive dibensofuran (WHO, 2004).

3.1 Framställning och sammansättning

Kreosot har sitt ursprung ur stenkoltjära och framställas genom blandning av mittfraktionerna från destillat av tjäran för att passa specifikationer på fysikaliska parametrar som täthet, vatteninnehåll och destillationsområden. Dessa är ofta fastslagna i olika standarder, som är beroende av användarnas olika traditionella krav på funktion. Kreosot (CAS no. 8001-59-9, EINECS no 2322875) och kreosot olja (CAS no. 61789-28-4, EINECS no. 2630478) är båda brunsvarta oljeaktiga vätskor. Destillationsfraktionen 200-360 °C ger den bästa effekten med avseende på träbevarande egenskaper men fraktionen 230-290 °C innehåller mindre mängder PAH. Kreosot är en blandning av flera hundra, förmodligen flera tusen, olika kemikalier och närmare 350 olika organiska föreningar har identifierats (Seman och Svedberg, 1990).

Kreosot har enligt Ospar (2000) och Mueller et al. (1989) följande sammansättning:

- PAH 45 – 95 % (varav bicykliska föreningar inklusive de med adderade alkylgrupper utgör upp till 30 – 60 % och de med polycykliska strukturer 15 – 25 %)
- Heteroatomära (framför allt heterocykliska) föreningar innehållande kväve, svavel eller syre (så kallade NSO-heterocykler) 5 – 13 %
- Fenol 1 – 12 %

Den inbördes andelen av dessa grupper varierar markant från produkt till produkt. PAH föreningarna utgör den största gruppen.

3.2 Egenskaper

Kreosot är en relativt trögflytande vätska, tyngre än vatten och har till stora delar låg vattenlöslighet. En liten del av kreosots ingående komponenter har dock relativt sett hög löslighet och en densitet i nivå med vatten. Vissa föreningar har också relativt hög flyktighet, t.ex. naftalen.

Lösligheten för de mest dominerande komponenterna i kreosot varierar stort, från mindre än 1 µg/liter till över 20 g/liter. Fenoler är mest lösliga och därefter följer kresoler och heterocykliska kolväten. Heterocykliska ämnen är mer vattenlösliga än PAH med samma molekylvikt. Högmolekylära PAH är minst lösliga. I tabell 1 ges en sammanfattning av några väsentliga kemiska och fysikaliska egenskaper hos ett urval av kreosotföreningar.

PAH, som utgör den största ämnesgruppen i kreosot, består av kolväteföreningar med tre eller fler fusionerade bensenringar. Ofta inkluderas dock även den bicykliska föreningen naftalen i begreppet. Generellt gäller att PAH föreningar vattenlöslighet minskar med antal ringar (ju högre molekylvikt desto svårare lösligare, se tabell 1). Denna hydrofoba egenskap gör PAH föreningar fettlösliga och i akvatiska miljöer innebär det att ju tyngre PAH förening desto större potential för adsorption på fast material, och att de i ”löst” form transporteras på/med småpartiklar eller kolloida material.

Tabell 1. Sammanfattning av kemiska och fysikaliska egenskaper. Löslighet i vatten från Naturvårdsverket (1999, 1996). Ångtryck vid 25 °C från ISPAC (2003).

Ämne	Molekylformel / Antal aromatiska ringar	Löslighet i vatten (mg/l)	Ångtryck (Pa)
Naftalen	C ₁₀ H ₈ / 2	32	10,9
Acenaftalen	C ₁₂ H ₈ / 2	3,9	-
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀ / 2	3,4	0,5
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀ / 2	1,7	0,0886
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀ / 3	1,0	0,018
Antracen	C ₁₄ H ₁₀ / 3	0,043	7,5 · 10 ⁻⁴
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀ / 3	0,21	0,254
Pyren	C ₁₆ H ₁₀ / 4	0,13	8,86 · 10 ⁻⁴
Benso(a)antracen	C ₁₈ H ₁₂ / 4	0,0094	7,30 · 10 ⁻⁶
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂ / 4	0,0016	5,70 · 10 ⁻⁷
Benso(a)pyren	C ₂₀ H ₁₂ / 5	0,0012	8,40 · 10 ⁻⁷
Benso(b)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂ / 5	0,0015	-
Benso(k)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂ / 5	0,0008	-
Benso(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₄ / 6	0,0003	1,6 · 10 ⁻⁸
Indeno(1,2,3c,d)pyren	C ₂₂ H ₁₄ / 6	2,2 · 10 ⁻⁵	-
Dibenso(a,h)antracen	C ₂₂ H ₁₄ / 5	0,0094	3,7 · 10 ⁻¹⁰
Fenol	C ₆ H ₅ OH / 1	93 000	48 (20°C [#])
Kresol	C ₇ H ₇ OH / 1	31 000	-
Xylenol (3,5-dimetylphenol)	C ₈ H ₉ OH / 1	4 900	-

http://www.mcb.ucdavis.edu/faculty-labs/kaplan/Safety_Info/MSDSs/phenol.htm

<http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg115.html>, enligt <http://www.kemi.se/> är ångtrycket för Fenol 20 Pa, men vid vilken temperatur anges ej.

3.3 Toxikologiska effekter

Såväl kreosot som andra träskyddsmedel har negativa hälso- och miljöeffekter. Kreosot innehåller föreningar som vid långtidsexponering anses kunna ge hudirritation, blodförgiftning, njur- eller lever-skador och misstänks innehålla carcinogener. Det är därför av stor vikt att exponering av dessa ämnen begränsas.

Med tanke på att innehållet i kreosot varierar är det svårt att göra entydiga toxicitetsstudier (Ospar, 2000). Enligt nämnda referens ger kreosotblandningar varierande akut toxisk effekt, från moderat till mycket hög, på alger och crustaceans (kräftdjur). Kreosot ger mindre akuttoxisk effekt på fisk. Den kroniska effekten på dafnia (vattenloppa) varierar från mindre till mycket toxisk och på fisk från moderat till mycket toxisk. Det finns färre studier på terrestra organismer. Man har inte upptäckt akuttoxiska effekter på fåglar men däremot på plantor. Hypotetiskt kan det ofta vara de mer vattenlösliga föreningarna, som t ex fenoler, som främst ger akuttoxiska effekter, medan de mer fettlösliga ackumuleras och ger långtidseffekter, varav en del cancer eller andra negativa hälsoeffekter.

Eftersom PAH är fettlösliga biokoncentreras de hos evertetrater (ryggradslösa djur) speciellt i akvatisk miljö. Vertebrater (ryggradsdjur) metaboliserar emellertid PAH. Metaboliterna (nedbrytningsprodukterna) är reaktiva föreningar och några av dem är carcinogena. På senare tid har det framkommit mer och mer bevis på att det inte enbart är PAH föreningarna i sig som är carcinogena utan även de nedbrytningsprodukter som genereras t ex av enzymssystem i människans lever eller i svampars nedbrytningsystem (Lundstedt, 2003).

Enligt EU direktiven 75/442/EEC(91/156/EEC) och 94/67/EEC som lett fram till den svenska avfallsförordningen (SFS 2001:1063) gäller från och med 2001 att avfall innehållande mer än 0,1 % tjära är att betrakta som miljöfarligt avfall. Det pågår för närvarande diskussioner om nationell tolkning med avseende på tjärinnehållet i vissa avfall. Ett problem här är att det är svårt att kemiskt haltbestämma "tjära". Naturvårdsverket i Sverige har föreslagit att alternativt riktvärde kan baseras på 16PAH. Av dessa är sju PAH hittills listade som carcinogena (Naturvårdsverket, 1996). Övriga PAH har andra negativa miljö- och hälsoeffekter av varierande grad och alla är ännu inte effektundersökta.

Kreosot kan tas upp i kroppen genom inandning, förtäring och genom huden. Det vanligaste sättet att få i sig kreosot som finns i jord är genom intag av grödor och för barn är det också genom att suga på fingrar med jord innehållande kreosot. För arbetare inom träimpregneringsindustrin är det vanligaste sättet att få i sig kreosot genom lungorna via inandningen (Ospar, 2000; Read et al., 2003). Sågspån och annat avfall och damm från arbete med kreosotbehandlat trä anses dock inte som hälsovådligt (Ospar, 2000).

För flertal grupper av föreningar i kreosot föreligger riktvärden i jord och vatten. För t. ex. PAH finns riktvärden för summa carcinogena PAH och summa övriga PAH (tabell 2). I det förra fallet är det främst inandning av damm som styr riktvärdena medan i det senare fallet framför allt är ekotoxiska effekter som styr (Naturvårdsverket, 1996a,b).

Fenol har ett flertal negativa hälsoeffekter. Inandning av fenol ger upphov till vikt förlust, huvudvärk, mörk urin mm. Vid hudkontakt kan nekroser uppkomma och gastrointestinal irritation har rapporterats vid förtäring. På djur har neurologiska skador och njurskador rapporterats. Från djurförsök har fenol klassats som måttligt giftigt (Phenol, EHC, 1994). Fenol är toxiskt hos högre vattenlevande organismer. Biokoncentrations faktorn hos fenol är generellt mycket låg och fenol antas inte bioackumuleras (Phenol, EHC, 1994). Fenol är alltså framförallt akuttoxiskt.

Riktlinjer eller andra bestämmelser och restriktioner kring kreosot brukar fokusera på innehållet av benso(a)pyren och fenoler (WHO, 2004). I tabell 2 nedan anges de riktvärden som tagits fram för förorenad mark i Sverige.

Enligt förslag på riktvärden för grundvatten är riktvärdet för dricksvatten 0,1 µg/l för summa carcinogena PAH och 4 µg/l för summa övriga PAH (Elert, 2006). För bevattning och miljörisker för våtmarker är riktvärdet som föreslås 10 µg/l för summa carcinogena PAH och för summa övriga PAH 70 µg/l vid bevattning och 100 µg/l för våtmark. Riktvärde för ytvatten är 5 µg/l för summa carcinogena PAH och 100 µg/l för summa övriga PAH (Elert, 2006).

Tabell 2. Generella riktvärden för förorenad mark i Sverige (Naturvårdsverket, 1999)

Ämnen	KM mg/kg TS	MKM GV mg/kg TS	MKM mg/kg TS
Fenol + kresol 4	10	40	40
Summa carcinogena PAH	0,3	7	7
Summa övriga PAH	20	40	40

Summa carcinogena PAH : benso(a)antracen, chrysen, benso(b)fluoranten, benso(k)fluoranten, benso(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren och dibenso(a,h)antracen.

Summa övriga PAH: naftalen, acenaftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren och benso(ghi)perylen.

KM = mark med känslig användning

MKM GV= mark med mindre känslig användning och grundvattenuttag

MKM = mark med mindre känslig användning.

4 Kreosot i mark vid banverksområden

Vid studier av svenska banverksområden har spill av olika slag kunnat konstateras (t.ex. Malmö Stad, 1999; Nilsson et al., 2002; Nilsson et al., 2003). De massor som uppkommer i samband med ballastrensning vid banvallar har visat sig kunna innehålla fenol, PAH, andra aromatiska kolväten samt tungmetaller som bland annat skulle kunna härröra från impregnerade sliprar. Oljeprodukter (aromatiska och alifatiska kolväten) har också påvisats i banvallsmassor och på bangårdar. Undersökning av PAH visar på en stor variation såväl mellan som inom de bansträckor som studerats. GC/MS –screening av innehållet i jorden tyder på att PAH-förekomsten har sin källa från kreosot. Fältstudier av utlakning med avseende på PAH visar på att utlakning sker men att den är mycket låg och rapporterade utlakade koncentrationerna är låga (Bergman, 1991). Höga PAH-halter bör därför främst härledas till spill eller läckage. I nämnda screeninganalyser har man också hittat heterocykliska föreningar innehållande svavel, kväve, och syre, vilka enligt Nilsson et al. (2002, 2003) kan härledas till tjära, tjärprodukter eller högaromatiska oljor.

Föroreningar i mark förknippade med träimpregnering kan uppträda som koncentrerad fas i samband med stort spill men inte vid t ex utlakning eller förångning. Vid förångning av kreosot från impregnerat trä förekommer föroreningarna främst i luft men de kan också förekomma i den omättade zonen ovan grundvattenytan i marken. Vid utlakning av kreosotkomponenter från impregnerat trä kan föroreningarna uppträda bundna till jordpartiklar, lösta i vatten och i gasfas. De utlakade föroreningar uppträder såväl över som under grundvattenytan. Hur stor del av omgivningen som kan påverkas vid utlakning av ämnen som kan härstamma från slipers beror på ett antal faktorer som hur lakbart ämnet är från trämaterial, ämnets kemiska och fysikaliska egenskaper och hur dessa påverkar och påverkas av de geohydrologiska förhållandena. Ämnets nedbrytningspotential i den omgivning det föreligger och hur det föreligger (markyta, löst, bundet, jordart, organiskt eller oorganiskt material) påverkar också förekomst spridning och transport av föroreningarna (t.ex. Naturvårdsverket, 1999, von Brömssen et al., 2003).

Förutsättningarna för utlakning beror av infiltration och den totala flödesbilden. En banvall är öppen upptill för infiltration av regnvatten (von Brömssen et al., 2003). Vid infiltrationen är det möjligt att vattnet påverkar diffusion och utlakning av komponenter ur sliparna. Ballasten och underballasten har normalt ett mycket grovt porsystem och är därigenom väl-dränerande. Med tiden är det sannolikt att ballastens porer blir igensatta av organiskt material som tränger in i underballasten vilket kan leda till minskad infiltration.

Flödesbilden, gällande framförallt mättat men även omättat flöde, i och i anslutning till banvallen varierar då järnvägen går på bank eller i skärning samt över året. Årsvis variation är beroende av klimatvariationen och därigenom hur grundvattenbildning och ytavrinning sker. Det totala flödet beror av aktuell nederbörd på platsen. Vattengenomsläppligheten är mest intressant (varierande) för befintligt jordmaterial under terrassen, eller för det material som använts för att bygga upp en bank.

5 Spridning och transport av kreosot

Transport och spridning av kreosot i naturen är komplex och beror på en rad fysiokemiska egenskaper hos de ingående komponenterna samt hur dessa interagerar med egenskaperna hos matrisen (jord, organiskt material, vatten etc.). De fysiokemiska parametrarna som främst brukar användas för bedömning av spridning, fastläggning, nedbrytning osv. är komponentens (föreningens) molekyllmassa, kokpunkt, ångtryck, fördelning mellan oktanol och vatten ($\log K_{ow}$), fördelning mellan organiskt material och vatten ($\log K_{oc}$), samt dess löslighet i vatten. I naturen är den huvudsakliga sänkan för kreosot sediment, jord och grundvatten, även om kreosot också kan förekomma i luft och i biota.

5.1 Luft

Genom förångning kan kreosot avgå till luft, från kreosotimpregnerat trä eller från förorenad mark. Avgång av kreosot från träsliprar vid den Schweiziska järnvägen har beräknats till ca 1700 ton/år, eller ca 200 mg/m² per dag (Kohler et al., 2000). Förekomst av kreosotkomponenter i luft, i gasfas, är beroende av respektive komponents ångtryck men generellt är det främst de lågmolekylära komponenterna som avgår i gasfas medan de högmolekylära är mer bundna till partiklar. Förångning av kreosot från vatten till luft anses inte som någon dominerande spridningsväg på grund av att framför allt PAH har låg flyktighet och heterocykler ännu lägre (WHO, 2004).

Beträffande PAH i luft förekommer dessa som ett resultat främst av skogsbränder och förbränning. Deposition av PAH från luften sker främst genom våt- och torrdeposition. Detta orsakar en bakgrunds nivå av PAH i marken.

5.2 Ytvatten och sediment

Fördelningen av kreosotkomponenter mellan vattenytan, resterande vattenfas (vattenpelaren), suspenderat material, bottensediment och sedimentets porvatten beror av vattenlöslighet och benägenhet att bindas eller reagera med organiskt material och andra ytor. I naturliga vatten förekommer en utbytesjämvikt mellan det adsorberande och det lösta tillståndet som är koncentrationsberoende och där en mängd olika organiska komponenter i vattnet kan öka lösligheten för vissa PAH föreningar (WHO, 2004 och referenser däri). Detta har bland annat visat sig för benzo(a)pyren och krysen som påträffats i högre halter än förväntat (Küllerich och Arvin, 1996).

I sedimenten dominerar främst de högmolekylära komponenterna, med relativt låg löslighet och hög adsorptionskapacitet, till skillnad från lågmolekylära komponenter som dominerar i vattenfasen (Padma et al., 1999). Därtill kan vid kraftigt förorenade områden kreosot förekomma som fri produkt, både i vattenfasen och i sedimentet. De organiska kreosotkomponenterna som har adsorberats till sedimentet kan bli kvar där under mycket lång tid, flera decennier. De kan komma i transport igen genom naturlig och antropogen påverkan som stormar, tidvatten (inte aktuellt i Sverige), bioturbation, fartygstrafik, muddring, etc. Naturlig och antropogen påverkan kan resuspendera sedimentet vilket kan medföra att vissa komponenter löses ut i vattenkolumnen igen och därmed blir tillgängligt för organismer vilket leder till exponering av låga halter under lång tid (Padma et al., 1999).

5.3 Grundvatten

Flera av komponenterna i kreosot kan härledas till vad man kallar DNAPL (dense non-aqueous phase liquids, d.v.s. tunga icke vattenlösliga ämnen). Lösligheten för DNAPL i vatten är generellt låg men trots det är ofta deras toxicitet sådan att DNAPL som lakar ut i en akvifär och långsamt upplöses över en lång tidsperiod kommer att förorena en stor vattenvolym. Spridningen av DNAPL sker främst lateralt genom gravitation. Horisontell spridning av DNAPL beror oftast på att det finns ett kapillärt motstånd mot att penetrera ett skikt med mindre porstorlek, t.ex. lerlinser. DNAPL följer då gradienten på

skiktet till dess att skiktet upphör eller att en passage uppstår. Kapillaritet, flytkraft och viskositet inverkar på spridningsmönstret för DNAPL som ofta blir förgrenat och känsligt för småskaliga detaljer. Detta uppmärksammas till exempel sällan vid simulering i datormodeller och grid-storleken sätts vanligtvis för stor och resultaten blir därav meningslösa (Ewing and Berkowitz, 2001).

I områden med grundvattenförorening som härrör från kreosotförorenad mark är oftast fenolerna och heterocykler innehållande kväve, svavel eller syre ett större problem, på grund av deras löslighet, än själva PAH föreningarna. I många fall har det antagits att en lerig morän och ett lerigt material är tätt mot föroreningsspridning på grund av den låga hydrauliska konduktiviteten. Förekomst av sprickor/mikrosprickor, även på djupare nivåer (d.v.s. under den s.k. torrskorpan) indikerar dock att de leriga materialen kanske inte är så tätt som man velat påskina. I en studie som gjorts av Broholm et al. (1999) var syftet att studera hur tät en lerrik morän är mot föroreningsspridning av kreosot. Man utförde studien genom att tillsätta kreosot till en jordkolumn bestående av en lerig morän som togs upp från ett djup av 1-1,5 meter. Natrium azid tillsattes för att förhindra nedbrytning. I studien observerades följande ordning av retardation i en lerig sprickig morän: bensen = pyrrole = toluen = o-xylen = p-xylen = etylbensen < 1-metylbensen = fenol = bensotiofen = bensofuran < naftalen < 1-metylpyrol < 1-metylnaftalen = inidol = o-kresol = quinolin < 3,5-dimetylfenol = 2,4-dimetylfenol < akradin < karbasol < 2-metylquinolin < fluoren < dibensofuran < fenanten = dibensotiofen. Retardationen var alltså störst för de två sistnämnda. Jämfört med ett sorptionsexperiment som också utfördes inom samma studie stämde denna ordning väl, vilket inte var förväntat utifrån fördelningskoefficienterna för oktanol-vatten (K_{ow}). Slutsatsen i Broholms studie var att ett tunt lager av lerigt moräntäcke inte skyddar ett grundvatten från förorening av lågmolekylära organiska ämnen. Studien visade också att lerig morän med sprickor ger högre spridningshastighet och därmed kortare tid för sorption, medan en lerig morän som är porös med en mängd porer ger lägre spridningshastighet (p.g.a. mängden tillgängliga vägar) och därmed längre tid för sorption.

I ett fullskaleförsök rapporterat av King och Baker (1999) och King et al., (1999) hälldes kreosot ut i en oanvänd sandgrop under dess grundvattennivå för att studera plymbildning och processer vid naturlig nedbrytning. En representativ grupp bestående av fenol, m-xylen, naftalen, fenantren, 1-metylnaftalen, dibenzofuran och karbazol valdes ut för analys. Grundvattenprov uttogs vid 6 tillfällen under en 4-årsperiod. Olika plymbildning och plymutseende uppstod för de olika ämnena och massbalans visade att dessa också genomgick omvandling p.g.a. mikrobiell aktivitet. Sammantaget visade resultaten att fenolhalterna i källområdet snabbt minskade p.g.a. hög löslighet och eventuell nedbrytning samt annan transport från källan, samt att fenolplymen rörde sig som en diffus plugg med minskad koncentration med tiden (efter 2 år upplöstes plymen). Ett viss spridning förekom även för m-xylen, naftalen och dibenzofuran, men till skillnad från fenol blev plymen för dessa ämnen inte helt avskild från källan. M-xylen-plymen nådde maximum efter 2 år men drog sig tillbaka mot källan allt eftersom tillförseln ut från källområdet minskade. Karbazol visade liknande mönster. Naftalen var det ämne som transporterades längst och där halten avklingade långsammast. Både för naftalen och 1-metylnaftalen avancerade plymen och ökade i massa under mätperioden. Plymen för dibenzofuran nådde steady state under de två åren.

Sammantaget visar dessa studier att sprickbildningar ökar spridningshastighet samt att olika kreosotföreningar sprids på olika sätt i marken.

5.4 Jord

I jord som i övriga medium är spridning av kreosot beroende av fysiokemiska egenskaper som inverkar på fördelningen mellan jordorganiskt material, partikelytor, porvatten, överbliven fri fas, och gasfas. Förekomst av kreosot i gasfas i jordens porer bedöms normalt som liten men skulle kunna förekomma i kraftigt förorenade områden och då av de lågmolekylära komponenterna (WHO, 2004). De processer som styr transport av kreosot genom markprofilen utgörs av advektion, dispersion och diffusion, vilka är beroende av jordart, hydrogeologi och mängd kreosot som läckt ut, samt halveringstiden vid biologisk nedbrytning.

Vad gäller spridning av kreosot från äldre impregneringsplatser, t ex från doppkar och temporärt upplagt impregnerat trä med avdroppning direkt på mark, kan sådana spill detekterats långt från källan (Ospar, 2000), ibland i form av fri produkt. Om stort spill når permeabel mark transporteras kreosoten fortsättningsvis som en egen fas och tränger undan vattnet i jordlagren. Föroreningskroppen kan sjunka ner genom grundvattenmagasinet tills den möter ett tätt lager (Naturvårdsverket, 1999). Där kan den börja transporteras mer eller mindre horisontellt (med tiden åtskilliga 10-tals meter och i vissa fall till och med någon/några hundratals meter, beroende bl a på spilllets omfattning) längs med det tätare lagret (Wu et al., 2000).

De komponenter i kreosoten som har relativt hög vattenlöslighet har störst potential att transporteras och därmed också reduceras mikrobiellt i marken. Detta gäller både för de föroreningar som existerar i marken som ett resultat av ett direkt spill av kreosot och för föroreningar som lakats ut från impregnerat trä till jord. Kreosotens mer hydrofoba komponenter, såsom tyngre PAH, har däremot låg biotillgänglighet i jord (Alexander, 2000). Enligt en studie av McGlynn och Livingston (1997) är PAH i jord troligtvis mindre tillgängligt för terrestra rotsystem än vad PAH i akvatisk miljö är för akvatiska rotsystem (McGlynn och Livingston, 1997). Flera studier har också visat att biotillgängligheten av PAH i mark avtar med tiden och att dessa ämnen på så sätt skulle utgöra en lägre risk efter att de åldrats i marken (Hatzinger och Alexander, 1995; Loehr and Webster, 1996). Åldrandet av en förorening är relaterat till diffusion och sorption in i jordens oorganiska och organiska matriser, vilket innebär att tillgängligheten för kemiska och biologiska processer minskar med ökad tid som föroreningen är i kontakt med matriserna (Hatzinger och Alexander, 1995). Detta är också slutsatsen i en senare studie av lakbarheten av PAH från förorenad jord (Enell, 2006; Enell et al. 2004). Studien utfördes genom kolonnlakningsförsök på PAH-förorenad jord från en gasverkstomt. Den undersökta jorden var förorenad med stenkoltjära som åldrats minst trettio år i marken. Resultaten av studien säger därför mer om åldrade PAH-föroreningars beteende i mark än beteendet hos PAH till följd av eventuellt lakning från nyimpregnerade sliprar. Studien styrker titidgarea resultat av vad man kan förvänta sig av äldre kreosotspill längs banvall. Resultatet från studien visade alltså att utlakningen av PAH från jorden som för lång tid sedan kontaminerats av stenkoltjära var mycket låg. Vidare visade försöken att lakbarheten minskar vid minskad temperatur; utlakade koncentrationer av PAH var c:a 10 gånger lägre vid 7 °C än vid rumstemperatur (Enell, 2006; Enell et al., 2005). Utlakningen skedde framförallt genom desorption av markbundna PAH snarare än upplösning av själva den åldrade stenkoltjäran i det förorenade jordmaterialet. Utlakning från fri produkt av gammal åldrad kreosot synes alltså vara låg i det försöket. Andra försök med samma utlakningsmetod har dock visat att utlakningen av PAH från åldrad kreosot-förorenad jord (jord hämtad från 20 år gammal sågverkstomt) kan styras av upplösning av fri produkt. Betydligt högre koncentrationer av PAH detekterades i sådant lakvatten och en större andel av den totala föroreningshalten i jorden var även tillgänglig för utlakning (Enell et al. 2006).

5.5 Sorption och fördelning

De hydrofoba föroreningarna i kreosoten har lägst potential för att transporteras fria (dvs ej partikelbundna) i mark eftersom de hellre fördelar sig till jordens organiska material och andra geosorbenter än till markens porvatten. Sorptionen till jordens olika beståndsdelar är avhängigt av en mängd faktorer och sker i en skala mindre än partikelnivå.

5.5.1. Geosorbenter

De olika beståndsdelarna i en jordpartikel kan vara mineral, olika former av organiskt material, oorganiskt kol och antropogent NAPL (non-aqueous phase liquids) (Bergknut, 2006). PAH kan antingen förekomma lösligt i vattenfasen eller adsorberat till eller in i lösligt organiskt material, fuktiga organiska ytor, fuktiga ytor som t.ex. kvartsmineral, amorfa eller täta organiska material, sot eller liknande kolstrukturer, samt instängda i mikroporer (Bergknut, 2006; Luthy et al., 1997).

Några studier har påvisat att PAH företrädesvis adsorberas på partiklars yta än absorberas. I en studie av Ghosch et al. (2000) undersöktes hur PAH fördelas till olika sorbenter i en jord. Man fann att PAH främst associerar till ytor så som till de yttre regionerna av kolpartiklar eller siltpartiklar. Störst

andel av total sorberad mängd i det studerade jordprovet återfanns associerat till kolfraktionen och en mindre fraktion till rena mineralytor. Vidare visade studien på att de kolbundna föreningarna var hårt sorberade och ej särskilt tillgängliga för extraktion, medan de som fanns adsorberade till mineralytor lätt kunde extraheras.

Nya studier har också visat att närvaro av kolhaltiga geosorbenter (svart kol som sot och tjära, samt oförbränt kol och kerogen) kan orsaka stark sorption av PAH, och andra hydrofoba organiska ämnen i sediment, d.v.s. starkare än vad som kan förväntas utifrån K_{oc} som dagens riskbedömningar är baserade på (Cornelissen et al., 2005). Innehållet av dessa kolhaltiga geosorbenter i jord och sediment varierar från några procent upp till ca 80 % (Huang et al., 2003). Beroende på ursprunget benämns svart kol olika. Svart kol, nyligen bildat genom förbränning av bränsle i form av vätska (olja) kan vara mycket aromatiska och reducerade och kallas ofta för sot, medan svart kol som bildats genom ofullständig förbränning av biomassa och stenkol (på engelska: coal) ofta har en textur och morfologi från ursprungsmaterialet och kallas vanligen för kol (på engelska: char) (Huang et al., 2003). Molekylstrukturen hos svart kol och kerogen skiljer sig från humussyror genom att de har en 3-dimensionell nätstruktur som gör att kerogen och svart kol bättre kan fånga små hydrofobiska organiska lösta ämnen än vad humussyror kan (Huang et al., 2003). Kvantifiering och karakterisering av svart kol och kerogen är dock mycket svårt.

Humussyror är relativt amorfa och kan svälla vid kontakt med vattenmolekyler. Sorption in i sådant material kan ofta beskrivas med relativt linjära sorptionsisotermer. I motsats till humussyror har kerogen en relativt tät och stabil 3-dimensionell struktur. Sorptionsisotermer för kerogenmaterial är i hög grad icke-linjära. Detta medför att desorption av hydrofoba organiska ämnen från humussyror är mindre hysteretisk och sker relativt snabbt medan desorption från kerogenmaterial är signifikant hysteretiskt och sker mycket långsamt (Huang et al., 2003). Det finns studier som visar på att fysikaliska och kemiska egenskaperna hos det organiska materialet i jorden/sedimentet (SOM, d.v.s. soil/sediment organic matter) har stor inverkan på mineralisering av organiska föroreningar och desorption och det finns en tydlig korrelation mellan dessa (Huang et al., 2003 och referenser däri).

Det är viktigt att påpeka att de modeller som vanligen används för att beskriva föroreningstransporten i mark förenklar ofta sorptionsprocessen genom att anta momentan jämvikt, vilket inte stämmer i de flesta fall (Sabbah et al., 2004). Istället föreslås att upptag och frigörelse av den hydrofoba föroreningen sker i två steg, ett initialt snabbt (momentant) steg följt av ett betydligt långsammare (kinetiskt) steg (Sabbah et al., 2004).

5.5.2. Transport av sorberade föroreningar

I Danmark har det vid flera områden som förorenats av kreosot (gasverk, asfaltfabriker och impregneringsanläggningar) påvisats högmolekylära PAH föreningar i grundvatten nedströms de kreosotförorenade områdena och i halter som överstiger respektive ämnes löslighet (Kiilerich och Arvin, 1996). En förklaring till att så höga halter hittats långt från källan skulle kunna vara att dessa ämnen transporteras i grundvattnet med hjälp av mobila partiklar, så kallad kolloid-faciliterad transport. Eftersom PAH är hydrofoba föreningar ökar deras attraktion till kolloidala partiklar generellt sett med ökad molekylvikt eller K_{ow} (Villholth, 1996). I en studie av Villholth (1999) undersöktes sorption av PAH till kolloider (lermineral, järnoxider, järnsulfider och kvarts) i ett anoxiskt grundvatten. Det framkom att PAH:ers fördelning ($\log K_{oc}$) till grövre kolloidfraktioner (> 100 nm) var linjärt korrelerade med motsvarande $\log K_{ow}$ -värden för de studerade ämnena. Däremot var kolloider inom fraktionen 10 – 100 nm (som innehöll 3 % totalt organiskt kol (TOC)) mindre gynnsam som sorbent för PAH:erna och för kolloider inom fraktionen 1,3-10 nm var fördelningen obetydlig. Studien visade också att PAH inte fördelade sig signifikant till löst organiskt material och att ju mindre storleken på löst/kolloidalt organiskt material (DOM/COM) desto mindre gynnsam var PAH-fördelningen för sådana sorbenter. Slutsatsen var att $\log K_{oc}$ -värdena för sorption av PAH till DOM/COM positivt korrelerar med molekyl- eller partikelstorlek eller molvolym för DOM/COM.

6 Nedbrytning och omvandling av kreosotkomponenter

Föreningar i mark utsätts för olika förlustprocesser och reaktioner som leder till föroreningsreduktion. Förlustmekanismer är bl.a. förångning, kemisk och biologisk nedbrytning, omvandling, lakning, upptag av biota samt fysiska masstransporter (t.ex. avrinning, erosion) (Ayriss och Harrad, 1999). Att en förening trots olika förlustmekanismer ändå finns kvar är en konsekvens av att föreningen ej är tillgänglig för nedbrytning eller är motståndskraftig mot mikrobiell nedbrytning, och/eller att rester av föreningen eller bildade metaboliter inte är extraherbara (Doick et al., 2005 och referenser däri). PAH föreningars motstånd mot mikrobiell nedbrytning beror på att vissa aromatiska ringstrukturer är stabila och att lösligheten i vatten är låg.

6.1 Fotokemisk nedbrytning

PAH föreningar är både biologiskt och fotokemiskt nedbrytbara, dock med betydande variation i hastighet. Relativt lite kunskap föreligger avseende deras fotokemiska nedbrytningshastighet i olika medier med varierade bestrålningsenergi och våglängder. Sådan nedbrytning anses dock kunna vara relativt snabb för vissa PAH föreningar under gynnsamma förhållanden (Ochsenkühn-Petropoulou, et al., 2001). Man har t ex funnit att halveringstiden för PAH föreningar, med fyra eller fem ringar, är mindre än en halvtimme då de exponeras för starkt solljus i klart vatten (Connell et al. 1997). Fotokemisk nedbrytning av PAH i grumligt vatten är dock en betydligt långsammare process och i mark räknas den som obetydlig.

I luft och vatten är fotolytisk nedbrytning den dominerande nedbrytningsprocessen av kreosot (förutsatt att mediet UV-bestrålas) medan biologisk nedbrytning dominerar i jord och sediment (Phenol, 1994; Ospar, 2000).

6.2 Biologisk nedbrytning

De biologiska halveringstiderna varierar avsevärt för olika PAH, allt från dagar och veckor till flera år, beroende på omgivande media och rådande kemiska, fysikaliska och biologiska förhållanden (Howard et al. 1991; von Brömssen et al., 2003). Den biologiska nedbrytningshastigheten är exempelvis beroende av aeroba/anaeroba förhållanden. Generellt går nedbrytningen avsevärt snabbare i aerob (syrerik) miljö. Partikulärt bundna tyngre PAH är mindre tillgängliga för nedbrytning än flyktiga och vattenlösliga PAH. Beroende på den lägre nedbrytningshastigheten, lägre flyktighet och starkare partikeladsorption har PAH med tyngre molekylvikt därför en tendens att ackumuleras i naturen.

Ett brett register av bakterier och svampar i jord har förmågan att bryta ned PAH föreningar (Naturvårdsverket, 1999). Nedbrytningshastigheten följer i stort sett vattenlösligheten. I praktiken kan dock nedbrytningshastigheten i jord vara mycket långsam till följd av att ogynnsamma förhållanden råder, t.ex. begränsad tillgång till syre eller andra s.k. elektronacceptorer och näringsämnen (t.ex. Naturvårdsverket, 1999). I vissa fall kan dock tyngre PAH brytas ned snabbare, t ex om det föreligger mikroorganismer som har förmågan att producera ytaktiva ämnen som kan göra PAH föreningarna mer transportabla i vattenfasen och därmed mer biotillgängliga (Larsson m. fl. 1994; Larsson och Lind, 2000).

Heterocykler innehållande kväve, svavel eller syre är mer vattenlösliga, mobila och biotillgängliga än motsvarande PAH vilket kan göra dem till ett större problem än PAH till följd av att de lättare följer vattnet och därmed kan spridas lättare (Celis et al., 2006). Nedbrytningen av fenoler och flertalet heterocykliska föreningar går dock oftast väsentligt snabbare än för de tyngre PAH föreningarna. Generella mikrobiella nedbrytningshastigheter för ett avsevärt antal föreningar i kreosot i både vatten och jord, aerobt och anaerobt kan fås i Howard et al. (1991).

Generellt dominerar aerobisk nedbrytning framför anaerobisk och omvandling till biologiskt material framför mineralisering (WHO, 2004). Förutom ämnesspecifika egenskaper inverkar biotillgänglighet, mikrobiell förekomst, tillgång på syre och andra elektronacceptorer (järn- och manganoxider¹, sulfat, koldioxid) och tillgänglighet av näringsämnen etc. på nedbrytningen.

I en studie av Breedveld och Sparrevik (2000) visade resultaten att luftning, d.v.s. tillsats av syre, ökade nedbrytningen av 2- och 3-ringade PAH föreningar och att tillsats av kväve och fosfor ökade nedbrytningen av 4-ringade PAH, oavsett respektive 4-ringade föreningars vattenlöslighet. I en annan studie jämfördes intensifierad naturlig nedbrytning med biologisk sanering i form av tillsats av mikroorganismer (Juhász et al., 2005). Av studien framkom att det inte var mängden mikroorganismer som begränsade nedbrytningen utan de enskilda PAH föreningarnas biotillgänglighet. Begränsad desorption av PAH från jordmatrisen förklarar varför dessa är kvar så länge i marken utan att brytas ner, trots närvaro av aktiva mikroorganismer, eftersom det först är när föroreningen finns i vattenfasen som den är tillgänglig för mikroorganismer (Carmichael et al., 1997; Rutherford et al., 1997). Det har också bekräftats på andra håll att åldrandet har större betydelse än tillsats av bakterier (Allard et al., 2000).

Ju längre tid en organisk förorening är kvar (åldras) i marken desto mindre tillgänglig blir den för upptag av organismer, för att utveckla toxiska effekter och för biologisk nedbrytning av mikroorganismer (Alexander, 2000). Tokikologiskt har åldrandet stor betydelse eftersom upptag och akut och kronisk toxicitet av en skadlig förorening minskar med tiden som föroreningen är i kontakt med jorden eftersom den blir allt mer isolerad (Alexander, 2000). I de kemiska analyser som görs idag tas normalt inte hänsyn till åldrandet varför risken för exponering kan vara överskattad.

I en studie, rapporterad av Keiron et al., (2005) utfördes ett lysimetertest med avseende på att undersöka beteendet hos två PAH-komponenter (fenantren och benso(a)pyren) i jord. Testet pågick under 13 år. Den jord som användes bestod av >70 % silt och >20 % lera. ¹²C och ¹⁴C användes för att mäta mängden extraherbara och icke extraherbara PAH-komponenter. Lysimetrarna sänktes ner i marknivå, omgivna av kontrollerad odlad mark och utsattes för normala processer. Jorden hade pH 7,2 och innehållet av organiskt material var 2,2 % (0-35 cm djup). Resultatet visade att den största förlusten av extraherbart fenantren (¹²C), benso(a)pyren (¹²C) och PAH-associerad (¹⁴C) aktivitet i jorden skedde under de två första åren. Mängden extraherbart fenantren (¹²C) uppvisade en förlust i två steg (biphasic) med en 94 %-ig förlust inom 4 månader och ytterligare 5 % resterande 148 månader. Extraherbart benso(a)pyren (¹²C) uppvisade en förlust på >60 % inom drygt 27 månader. Den totala ¹⁴C-aktiviteten minskade med >70 % de 2 första åren och med ytterligare ca 10 % de efterföljande 11 åren. Författarna bedömde den här förlusttenden som typisk för PAH. I tillägg till detta noterades också effekten av åldrande genom att det bildades icke-extraherbara fraktioner under de 4 första månaderna. Andelen icke extraherbara fraktioner som bildades var mellan 16 och 19 % av ursprungsmängden PAH.

Resultaten från Keiron et al. (2005) visar att det sker en förlust i två steg av fenantren, och/eller benso(a)pyren från jord och med bildandet av icke extraherbara fraktioner. Vidare visade studien av Keiron et al. (2005) att halveringstiden för fenantren var 32 dagar i steg 1 men 38 år i steg två. Detta visar att trots att majoriteten (>94 %) av dessa lågmolekylära, mikrobiellt labila och snabbt nedbrytbara föroreningar försvann ur jorden de första veckorna så uppvisade en liten andel långvarigt och fördröjt motstånd. Benso(a)pyren styrdes däremot av första ordningens kinetik och halveringstiden beräknades till 982 dagar (ca 2,7 år). För att försäkra sig om att risken på lång sikt minskar måste de rester som finns kvar i jorden förbli i en form som inte är biotillgänglig eller att dess toxicitet är låg.

¹ Trevärt järn (Fe³⁺) och fyrvärt mangan (Mn⁴⁺).

7 Utlakning av kresot från impregnerat trä

Avgörande för riskerna med spridning av kresot från dagens kresotbehandlade sliprar är om det sker en utlakning i samband med lagring samt användning i banvall. Om det sker en utlakning, är det också av betydelse att bedöma i vilken omfattning, samt om den är betydande på vilket sätt den urlakade kresotkomponenterna sprids vidare i samt från banvallen. De studier som redovisats ovan fram till och med kapitel 5 behandlar spridning är relativt höga mängder kresot som man mätt upp till följd av spill i samband med impregnering vid impregneringsanläggning eller vid banvallen och dessutom redovisas förväntat beteende av olika kemiska komponentgrupper. I detta avsnitt beskrivs publicerade resultat av lakning från kresotimpregnerade trämaterial i laboratorier samt från fältstudier.

7.1 Laboriestudier

Det finns endast ett fåtal lakstudier utförda på kresotimpregnerat trä och de har designats som mycket övergripande. Dessa studier har företrädesvis gjorts med lakmetoden TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) och då främst på åldrat material. Metoden används framför allt i USA där den rekommenderas av US EPA sedan 1990 (metoden kallas av US EPA för 55 GR 11798), för kresotimpregnerat virke, och metoden baseras på att en relativt vattenlöslig förening, såsom kresol, används som referens- eller spårsubstans.

Det amerikanska TCLP-testet utförs kortfattat som skakmetod under 18 timmar med L/S 20 (L/S: förhållandet mellan vätska och fast fas, på engelska liquid to soil ratio). Vid TCLP studier, med 55 GR 11798, på kresotimpregnerade pålar och sliprar har man i USA sedan 1990 valt att använda kresol som indikator och satt riktvärde för maximalt tillåtna utlakade halter (Environmental Health and Safety, 2003). Samtliga TCLP studier av kresol (o-, m- och p-kresol) från framför allt något äldre, kresotbehandlade sliprar och pålar visar på att mycket låga halter erhålls i lakvätskan, relativt sett riktvärde (Hockensmith et al., 1994; Horne et al., 1994).

I en TCLP-studie undersöktes 54 prov från 17 pålar och 6 sliprar där åldern på trämaterialiet varierade mellan 7 och 53 år (EPRI, 1992). Totalt ackumulerade utlakade halter av kresol varierade från under detektionsgränsen, < 0,01 mg/l, till 14,95 mg/l, vilket är lågt jämfört med USA rekommenderade riktvärdet på 200 mg/l (Environmental Health and Safety, 2003). Medelkoncentrationen i lakvattnen för de 54 proverna var 1,63 mg/l och 90 % av alla prover hade halter under 5 mg/l. Enligt studien kunde man inte finna några uppenbara förhållanden mellan lakvatten koncentrationer och trämaterialens/pålars ålder. Inte heller behandlingsmetoden syntes ha någon inverkan på lakbarheten av den studerade föreningen (Hockensmith et al., 1994; Horne et al., 1994).

I en annan studie från 1992, som utfördes på uppdrag av Washington Public Ports Association (WPPA), lakttestades virke som använts i Puget Sound med TCLP metoden. Det kresotimpregnerade träet hade varit placerat i vatten. Laktesten innefattade 36 prover av trämaterial som varit i bruk alltsedan mitten av 1920-talet till 1980-talet. Även här fann man låga halter av kresol i lakvattnen. TCLP resultaten av kresolhalterna var i storleksordningen 0,02 till 39 mg/l, vilket återigen är avsevärt under gränsvärdet på 200 mg/l.

I en studie av Association of American Railroads (AAR) (1994) fann man att från 28 prover, representerande drygt 20 sliprar från olika håll i USA, erhöles 7,5 mg/l som den högsta uppmätta halten av kresol med TCLP metoden. Resultaten var även i detta fall avsevärt under den gällande gränsen på 200 mg/l. I denna studie ingick sliprar vars ålder varierade från helt nya till 50 år gamla och de var tagna från flera olika träslag.

Med utgångspunkt från dessa TCLP studier och sett utifrån en amerikansk synvinkel blir den generella slutsatsen att användandet av pålar och sliprar impregnerade med kresot, inte utgör någon risk, då man ser till föreningen kresol.

Det bör dock framhållas att TCLP metoden inte är en accepterad standard i Sverige. Detta beror främst på att i Sverige har fokus initialt inriktats mot omgivningspåverkan av PAH från kreosot, d.v.s. inte på kresol eller andra relativt vattenlösliga föreningar, och TCLP metoden kan därför inte anses optimal för lakning av PAH från förorenade material (Bergendahl and Grasso, 1998; Gamst et al., 2003; Bergendahl, 2005). SGI har dock nyligen utvärderat en preliminär metod, baserad på en så kallad kolonmetod, för lakning av PAH från grövre material (Hemström, 2007). I det fall fokus läggs på mer lösliga föreningar från kreosot kan i princip samma metod nyttjas. SGI har också utvecklat en metod för ytutlakning av PAH från fast material. Ytutlakning används som ett komplement och kan i vissa fall även vara mer lämpad än kolonlakning för att bedöma potentiell utlakning av PAH från förorenade monolitiska material under olika hydrologiska förhållanden. Ingen av de metoder som utvecklats vid SGI har hittills utnyttjats för att bedöma potentiell lakning av kreosot från impregnerade trämaterial.

I en studie som gjorts i Tyskland har man använt ett special-laktest för att studera lakningsbeteendet hos kreosotimpregnerat virke (Becker et al., 2001). Det är en variant av DEV S4 (DIN 38414) i vilken man har 10 g trämaterial i 100 ml vätska (vattenlösningar vid pH 4,7 –7). Provblandningen står under magnetomrörning i 120 timmar. I denna studie fann man att endast en mycket ringa del PAH var lakbart (0,1 – 3 %) och att den maximala utlakningen inträffar inom de första 48 timmarna efter start av laktestet.

Studier för att bedöma utlakningen av flertal kreosot komponenter av äldre samt relativt nyimpregnerad sliper utgör en del av föreliggande studie som beskrivs i detalj i en separat rapport.

7.2 Fältstudier

Impregneringsmedlets benägenhet att transporteras inne i själva träet samt ut från slipern/trämaterialet till omgivning kopplat till vertikal eller horisontellt placerad trä placerat på eller under markytan har betydelse för var utlakningen sker (ovan markyta, under markyta, djupare ned). Hur föroreningarna sprids i marken efter utlakning beror bl a på omgivningens benägenhet att ta hand om potentiellt utlakbara föreningar. Ovan mark är det ofta regnet som är mottagare medan under mark kan t ex organiska syror lösta i perkolerat regnvatten hypotetiskt generera andra mottagningsförhållanden. Nedan ges information om resultat från fullskalestudier avseende kreosots rörlighet i trä samt kreosot-utlakning från trä till omgivning och därefter följer information om resultat från fältstudier av kreosotkomponenters rörlighet i mark.

7.2.1 Kreosots rörlighet i och från trä

Kreosotbehandlade stolpar har i Sverige visat sig ha en livslängd på mer än 50 år vilket tyder på att kreosot lämnar stolparna mycket långsamt (Heningsson och Carlsson, 1987; Bergman, 1991). Detta konstateras också i en sammanställning av USDA (1980). I denna sammanställning anges att flera forskare visat att halten kreosotolja i träprodukter inte förändras signifikant under perioder på upp till 40 år (t ex von Rumker et al., 1975).

Nurmi (1990) gjorde en studie av kreosotutlakning från 10 stolpar. Prover togs i toppen av stolpen efter 4 år respektive 10 år. Vid start, samt efter 2, 4 och 10 år togs prover på stolparna vid markytan och på en höjd av 1 m över markytan. Prover togs också på stolparna på nivån 0,5 m under markytan. Under de första två åren minskade halten ungefär likvärdigt i alla tre punkterna. Orsaken undersöktes ej. Efter 4 år hade halten 0,5 m under markytan minskat i samma storleksordning som under de två föregående åren. Vid marknivån hade halten däremot ökat mellan de två provtagningstillfällena. Vid nivån en meter ovanför markytan hade halten minskat men med en avtagande hastighet. Vid provtagning efter 10 år hade halten 0,5 m under markytan ökat och var nu högst, halten vid markytan var i princip konstant medan halterna vid topp och 1 meter över marknivån fortsatte att sjunka om än med något avtagande hastighet jämfört med tidigare år. Halten 0,5 m under markytan och vid markytan låg nu relativt nära halterna vid försökets start. Halten 1 m ovan mark var ca 1/3 av begynnelsehalten. Det är bl a härav allmänt känt att kreosotoljan med tiden rinner nedåt i stolparna (vilket i och för sig för-

bättrar rötskyddet i jordbandet) (Bergman, 1991). Hur stor andel av reduktionen ovan mark som kunde hänföras till avdunstning angavs inte.

Långtidsförsök har utförts i Sverige med avseende på bl a utlakning av kreosotolja ur stolpar (Holmroos, 1994 och referenser däri). Syftet med försöket var att kartlägga hur mycket som fanns kvar i stolpar efter långtidsexponering, dvs. 40 års exponering i fält (Simlångsdalen). Stolparna placerades i marken 1952. Vid provtagning (alltså efter 40 års exponering på omgivning) drogs stolparna upp ur marken med lyftkran och transporterades hela till laboratoriet. Ur varje stolpe sågades provskivor ut från fyra förvalda nivåsegment och för varje skiva genomfördes en radiell fördelning i tre zoner i splintveden. Vid undersökning av mängd kvarvarande kreosot i stolparna visade det sig att den relativa halten i den understa nivån var större än 100 % av det genomsnittliga ursprungliga upptaget (genom impregneringen) i stolpen. Samtliga undersökta kreosotkomponenter uppträdde i större halt i botten av stolpändan än i övriga delar av stolpen. Att kreosothalterna var störst i det understa nivåskiktet förklaras med att kreosoten till följd av sin tyngd under årens lopp har runnit nedåt, samt på s.k. ände effekter. De senare orsakas av att stolpändarna vid impregnering får såväl en radiell som axiell penetrering av kreosotolja. Den axiella penetreringen av oljan går lättare till följd av vedcellernas anatomi (Holmroos, 1994). Stolparna hade impregnerats med tre olika oljor och den stolpe som impregnerades med den största andelen av lågkokande komponenter (54 %) uppvisar de största kreosotförlusterna. Detta resultat är förväntat eftersom de lättare komponenterna är små och vandrar lättare i träet, de är också flyktigare och mer vattenlösliga vilket leder till att lättare lakas ur stolpen (Holmroos, 1994).

Att de lättare komponenterna rör sig mer i träet bekräftas också av var man fann de olika komponenterna i respektive skiva. De lågkokande komponenterna hade trängt långt in i träet vilket inte är fallet för de tyngre komponenterna. För de senare avtog upptaget ju längre in mot kärnan man kom. Kreosotförlusterna var störst i de översta nivåskikten. Dessa förluster förklaras dels med att oljan rinner nedåt och dels med avdunstning av lågkokande komponenter. De övre delarna av stolparna är mer utsatta för luftgenomströmningar som påverkar avdunstningen. Den generella slutsatsen som dras av detta och liknande försök är att mängden kreosotolja, trots eventuell nedbrytning och utlakning, inte minskar nämnvärt i nedre delen av stolpar eftersom kreosotolja med tiden rinner nedåt i stolparna (Ospar, 2000).

Från 2 meter långa impregnerade furupålar (mjukt träslag) har uppmätts en förångning av kreosot upp till 10 % under 2,5 år (Evans och Nossen, 1996). En brittisk studie visade att fenantren, fluoren och pyren dominerar den flyktiga fraktionen av kreosotbehandlat trä. Dessa föreningar tillhör de mindre giftiga PAH föreningarna. Enligt denna studie var emissionerna av acenaften, fluoren, fenantren, antracen och fluoranten från kreosot behandlat virke mellan 2,57- 29,5 mg/(m² sliper och dag) beroende på väderleksförhållanden (Gevao och Jones, 1998).

Liknande resultat erhöles av en Schweizisk grupp, Kohler et al. (2000). Denna grupp gjorde en kvantitativ emissionsinventering av kreosotkomponenter så som PAH-föreningar och fenoler, från järnvägssliprar genom att studera tvärsnitt av exponerade sliprar. Enligt denna studie utgörs emissionerna till luft och mark främst av de mer flyktiga PAH föreningarna (2-3 ringar). De bedömer att de totala PAH emissionerna (summa 16PAH) till luft och mark från kreosotbehandlade sliprar i genomsnitt är i storleksordningen 20,3 mg/(m² sliper och dag) och fenolemissionerna är 0,58 mg/(m² sliper och dag) (Kohler et al., 2000). Från denna studie kan man dra slutsatsen att en tredjedel av kreosotimpregneringen emitteras under sliprarnas livslängd (40-50 år) (Kohler et al., 2000; Shaefer, 2000).

I en senare utredning relaterar Kohler och Künniger (2003) dessa emissioner till ett livscykelperspektiv. Slutsatserna de drar är att emissionerna från kreosotimpregnerade sliprar kan bidra till bildning av marknära ozon och human toxicitet. Jämfört med andra källor av PAH emissioner från såväl järnvägstrafik som vägtrafik är inverkan av PAH emissionerna mycket små. Det absolut största bidraget till de två kategorierna anser författarna härröra från vägtrafiken (Kohler och Künniger, 2003). Enligt författarna görs för närvarande åtgärder för att optimera innehållet i kreosot så att PAH emissionerna från sliprar minimeras (Kohler och Künniger, 2003).

Sammantaget förefaller kreosot kunna finnas som aktiv skyddande substans i trä upp till eller mer än 50 år. Under denna tid sker emellertid signifikanta haltförändringar av kreosotkomponenter i det impregnerade träet. Generellt synes kreosot med tiden till del vandra ned mot trämateriallets lägsta punkt eller yta. Det är främst de lättare kreosotkomponenterna som genomför vandrigen. Vidare, den omgivning som impregnerat trä har påverkar verkets tidsmässiga förändring av komponentinnehåll. De virkesdelar av det kreosotimpregnerade träet som ligger ovan markyta erhåller högre haltreduktion jämfört med under markyta, delvis beroende på gravitation men delvis även på grund av avdunstning. Fotokemisk nedbrytning skulle även kunna bidra till de funna lägre halterna ovan jord. Förutom gravitationens inverkan på omfördelningen av kreosotkomponenter i träet så förlorar de delar av träet som befinner sig under vatten med tiden mer av de lättlösliga föreningarna medan de delar av träet som finns i luften ovan vattenytan förlorar mer flyktiga föreningar.

7.2.2 Kreosots rörlighet i mark

Vid en genomgång som gjordes av Naturvårdsverket (1999) fann man att det generellt med avseende på kreosot i mark från impregnerade stolpar gäller att den relativa andelen av tyngre kreosotkonstituenten ökar med tiden, samtidigt som totalhalten minskar. De största halterna av kreosot i marken påträffas vid stolpar som svettas och de utlakade föroreningarna är mestadels koncentrerade till en begränsad zon alldeles intill det impregnerade virket (Naturvårdsverket, 1999).

I en kanadensisk studie av PAH i banvall fann man att mängden av PAH med 2-3 bensenringar var mycket mindre än PAH med 4-6 bensenringar (Wan, 1991). Eftersom PAH blir mer resistent mot nedbrytning ju fler bensenringar som ingår kan det tyda på att de lågmolekylära föreningarna har brutits ned eller att de transporterats bort med vatten som infiltrerar banvallen. Fördelningen kan även bero på att högmolekylära PAH föroreningar har mindre benägenhet att transporteras med vatten som infiltrerar banvallen. Det är känt att benzo(a)pyren, som är den mest undersökta och ansedd som den mest cancerogena av PAH föreningarna, rör sig mycket långsamt i trä och annat organiskt material som t ex humusrik jord. Detta innebär att den därför bör ha en långsam emissions- och utlakningshastighet. Det var dock inte klarlagt i studien om det fanns någon skillnad i tillförsel av olika PAH.

Till skillnad från de hydrofoba kreosotföreningarna som beskrivits ovan lakar vattenlösliga kreosotföreningar lätt ut i vatten. Studier har visat att 70-80 % av de kreosotföreningar som lakar ut i lakvätska är naftalen och de lågkokande föreningarna fenantren, acenaften och dibensofuran (Ospar, 2000). I terrestra system beror rörligheten av de vattenlösliga PAH föreningarna på vattenbalanser och vattenströmningar och för alla PAH-föreningar beror deras rörlighet i terrestra system därtill på rörligheten hos kolloiderna. Rörligheten av PAH kommer därför att variera beroende på jordmån, klimat och andra kemisk/fysikaliska platsspecifika egenskaper. Generellt gäller att rörligheten av tunga PAH i mark eller i akvifärmaterial är mycket lägre än rörligheten för PAH föreningar med låg molekylvikt, som har en högre vattenlöslighet mindre sorptionskapacitet samt kan diffundera snabbare på grund av sin mindre molekyl storlek.

Enligt en äldre sammanställning som gjorts av USDA (1980) anses att utläckage av kreosot från veden till marken i allmänhet inte har någon inverkan på miljön. Kreosot anses inte kunna förflytta sig mer än några centimeter i jorden och denna mobila del (avser vattenburet ej partikulärt bundet kreosot) bryts relativt snabbt ned under dess transport. Författarna refererar till en studie av Mississippi State University som visade att jordprover, insamlade på 15 cm djup inom ett område av 5-60 cm från stolparna, inte innehöll detekterbara halter av huvudkomponenter som ingår i kreosot. Man antog att de komponenter som hypotetiskt kommit ut i marken, under den femårsperiod som studien omfattade, brutits ned av markens mikroorganismer (USDA, 1980; Henningsson, 1983).

I en studie av utlakning från bryggor (trägångvägar på våtmark) visade det sig att man inte kunde detektera förhöjda halter fenoler eller kreosotrelaterade PAH i vattnet vid broar, vars virke var impregnerade med kreosot (Brooks, 2000a). Viktigt var däremot att man fann PAH i sediment under och omedelbart nedströms dessa bryggor (Brooks, 2000a) med halter av naftalen, acenaften och fenantren överskridande områdets rekommenderade riktvärden.

En svensk studie (Carling et al., 2000) indikerar förekomst av PAH i banvallsdiken. Omgivningspåverkan av PAH i banvallen beror bl a på PAHs varierande nedbrytningspotential och av den mängd organiskt material som förekommer i banvallen. I de fall höga halter förekommer i banvallen beror det enligt rapporten troligtvis mer på spill eller andra större utsläppskällor än utlakning från trämaterial såsom kreosotimpregnerade sliprar. I Finland har man funnit att PAH spridits till diken från impregnerade sliprar men också till underliggande jord och till grundvatten. Spridningen är dock generellt långsam (Sandell och Tuominen, 1996).

I de fall då föroreningarna existerar i höga halter, kan en tydlig förändring av kreosot-konstituenternas relativa fördelning ses ju äldre föroreningen förelegat i marken. Enligt Naturvårdsverket (1999) och Ospar (2000) har fördelning av PAH undersökts i marklagren vid ett flertal tyska träimpregneringsverk och befunnits var mycket likartad på de olika platserna. I jämförelse med kreosotens ursprungssammansättning konstateras att i marklagren vid/under sådana anläggningar har andelen högmolekylära föreningar ökat, vilket också är att vänta till följd av den större fastläggningen av dessa föroreningar.

Samma iakttagelser har gjorts vid svenska undersökningar (NV, 1999). De lättare, mer flyktiga PAH föreningarna, är knappt detekterbara i jorden, sannolikt till följd av biologisk nedbrytning av mikroorganismer och avdunstning (Ospar, 2000). En orsak kan vara att de högmolekylära föreningarna har mycket låg vattenlöslighet och därmed låg transportbenägenhet och låg tillgänglighet för mikroorganismer, (så kallad låg biotillgänglighet). I äldre kreosotförorenade områden ökar dock teoretiskt potentialen för närvaro av mikroorganismer som producerar ytaktiva ämnen som hjälper till att öka biotillgängligheten. Det skall även tilläggas att PAH sällan är fullständigt onedbrytbara, utan det är ofta bara en fråga om tidsaspekten samt hur väl dessa udda mikroorganismer kan göra sig gällande i sin miljö.

Sammantaget synes det föreligga stora haltvariationer av kreosotrelaterande föreningar i jord strax intill kreosotimpregnerade träprodukter. Dock synes spridningen av dessa föreningar i jorden ut från träet, och därmed deras halter, snabbt avta med ökat avstånd från träet. I de studier som berör utläckage av kreosot från virke synes inte kreosotkomponenterna nå mer än ca en halv meter ut från/ned under träet i jord. I de allra flesta fall gäller detta dock jordar som är betydligt tätare än materialet i en banvall. Jämförelse bör konservativt ändå kunna göras från och med den nivå i banvallen där det dränerande lagret övergår i finare undergrundsmaterial. Kreosotkomponenter från impregnerat trä som står i vatten och i kontakt med sediment synes kunna transporteras längre sträckor till eller i sedimentet. Detta kan delvis troligtvis hänföras till en viss transport av själva sedimentet samt att vattenfasen genererar större potential för utlakning än i omättad jord.

8 Slutsatser

Det har i denna litteraturstudie inte gått att finna lakstudier av utlakning av hydrofoba ämnen från kreosotimpregnerade sliprar. Det bedöms därmed föreligga ett stort behov sådana studier samt att bedöma den potentiella utlakningen. De studier som är gjorda har gjorts genom lakning med skakmetod och endast innefattat bedömningar av lakbarhet av kresol som är relativt vattumlösigt och i vissa fall ytterligare vattumlösliga kreosotkomponenter. Det har inte gått att finna publicerade resultat av lakstudier av sliprar som impregnerats med de kreosotblandningar som används för impregnering i Sverige idag.

Fältstudier tyder på att utlakning av kreosotimpregnerat trä som står i förbindelse med vatten och sediment kan ge upphov till en stor spridning av kreosotprodukter. Transporten förväntas då ske genom transport av kreosotförorenat sediment. Under förhållanden där sliprar eller andra kreosotimpregnerade produkter inte står i direkt och ständig kontakt med vatten synes spridningen i marken vara mycket begränsad.

Även om befintlig litteratur tyder på att urlakning och spridning av kreosot från kreosotimpregnerade sliprar på banvall är mycket begränsad finns inga studier som är direkt överförbara för att bekräfta denna bedömning.

9 Referenser

- AAR (Association of American Railroads). (1994). A Review of Toxicity Characteristics Leaching Procedure Testing of Railroad Crossties, Report no. R-861, July 1994.
- Alexander, M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Critical review. *Environmental Science and Technology*, 34 (20), 4259-4265.
- Ayris, S. and Harrad, S. (1999). The fate and persistence of polychlorinated biphenyls in soil. *Journal of environmental monitoring*, 1, 395-401.
- Baileys, Webb, (1987). The Biologic and Economic Assessment of Pentachlorophenol, Inorganic Arsenicals, and Creosote. Från www/safety/research5.html.
- Bergendahl, J., (2005). Batch leaching tests: Colloid release and PAH leachability. *Soil Sediment Contam.* 14, 527-543.
- Bergendahl, J., Grasso, D., (1998). Colloid generation during batch leaching tests: mechanics of disaggregation. *Colloids Surfaces A* 135, 193-205.
- Bergknut, M. (2006). Characterization of PAH-contaminated soils focusing on availability, chemical composition and biological effects. *Disertation at Umeå University*.
- Bergman Ö. (1991). Urlakning från tryckimpregnerat virke – En litteraturstudie. Meddelanden/Reports Nr 163, Svenska Träskyddsinstitutet.
- Breedveld, G. D., Sparrevik, M. (2000). Nutrient-limited biodegradation of PAH in various soil strata at a creosote contaminated site. *Biodegradation*, 11, pp 391-399.
- Broholm, K., Jørgensen, P. R., Hansen, A. B., Arvin, E., Hansen, M. (1999). Transport of creosote compounds in a large, intact, macroporous clayey till column. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39, pp309-329.
- Brooks K., (2000a). Assessment of the Environmental Effects Associated with wooden bridges preserved with creosote, pentaklorfenol och chrominated copper arsenate. *USDA, Forest Service, Research Paper FPL-RP-587*.
- Brooks K., (2000b). Environmental effects, Part 2 in Environmental impact of preservative-treated wood in wetland boardwalk. *USDA, Forest Service, Research Paper, FPL-RP-582*.
- von Brömssen M., Ecke H., Jonasson S., Norrström A-C, 2003. Urlakning ur banvallar, URBAN, Banverket, Bannsystem 03-03, Banverket dnr: S01-3287/08.
- Carlbon, C., (2003). Förorenade områden. Träimpregneringsbranschen. En inventering av potentiellt förorenade områden i Stockholms län. Länsstyrelsen i Stockholms län, Rapport 2003:8.
- Carling, M., Åkerlund, E., Back, P.-E., (2000). Pilotstudie av förorenings-spridning vid banvallar i Sverige, Delrapport, etapp 1 och 2. Statens geotekniska institut, Dnr 1-0004-0310, 2000-12-21.
- Celis, R., Real, M., Herminos, M. C., Cornejo, J. (2006). Desorption, persistence, and leaching of dibenzofuran in European soils. *Soil science society of America*, 70, pp 1310-1317.
- Charmichael, L. M., Christman, R. F., Pfaender, F. K. (1997). Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soils. *Environmental Science Technology*, 31 (1), pp 126-132.
- Connell, D., Hawker, D., Warne, M., Vowles, P., (1997). Basic concepts of Environmental Chemistry. Lewis Publishers, New York.

- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T. D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A. A., Van Noort, P. C. M. (2005). Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 39 (18), pp 6881-6895.
- Cornelissen, G., Breedveld, G. D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Kibsgaard, A., Oen, A. M. P. (2006). Strong sorption of PAHs to porygenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments. *Environmental Science & Technology*, 40 (4), pp 1197-1203.
- Doick, K. J., Klingelmann, E., Burauel, P., Jones, K. C. Semple, K. T. (2005). Long-term fate of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in an agricultural soil. *Environmental Science & Technology*, 39 (10), pp 3663-3670.
- Dreyer, A., Blodau, Ch., Turunen, J., Radke, M. (2005). The spatial distribution of PAH deposition to peatlands of eastern Canada. *Atmospheric environment*, 39, 3725-3733.
- Elert, M. (2006). Iktvärden för en i grundvatten vid bensinstationer, Kemakta AR 2005-31, Kemakta, Stockholm.
- Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P. and Ewald, G. (2004). A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere* 54, 707-715.
- Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G. and Warfvinge, P. (2005). Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures *Chemosphere* 61, 1529-1538.
- Enell, A., Nilsson, T., Warfvinge, P. (2006) Comparison of Leaching of PAHs from two Contaminated Soils under Varying Hydraulic Retention Time. Proceedings of the 1st Joint Nordic Meeting on Remediation of Contaminated Sites, NORDROCS. September 21-21, 2006, in Malmö, Sweden.
- Enell, A. (2006). Leaching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using a Column Method. Department of Chemical Engineering, Lund University. ISBN 91-7422-121-3.
- Enell et al. (2007). Fastläggning och lakbarhet av kreosot från träsliprar (prel. titel). Under bearbetning.
- Environmental Health and Safety (2003). http://www.uos.harvard.edu/ehs/env_pro_haz_tcl.shtml
- EPRI (Electric Power Research Institute). (1992). Creosote Treated Wood Pole: Toxicity Characteristics Leach Procedure Results. Technical Brief RP 2485-9, 2879-6, March 1992.
- Eschenbach, A., Wienberg, R., Mahro, B. (1998). Fate and stability of nonextractable residues of (¹⁴C)PAH in contaminated soils under environmental stress conditions. *Environmental Sciences & Technology*, 32 (17), 2585-2590.
- Evans F., Nossen, B., (1996). Evaporation and redistribution of creosote in pine poles during storage. The International Research Group on Wood preservation. 27th Annual meeting, French West Indies, May 1996.
- Ewing, R. P. and Berkowitz, B. (2001). Stochastic pore-scale growth models of DNAPL migration in porous media. *Advances in water resources*, 24, pp 309-323.
- Gamst, J., Kjeldsen, P., Hansen, J. B., Broholm, K., Christensen, T. H., (2003). Leaching of PAH's from soil: Comparison of two conceptually different column tests and a batch tests. Proceedings of the 2nd International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS) and Integrated Soil and Water Protection (SOWA), Tübingen, Germany, Center for Applied Geosciences.
- Gevao B., Jones K., (1998). Kinetics and potential significance of polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from creosote-treated wood. *Envir. Sci. Technol.* 32 (5), 640-646, 1998.

- Ghosh, U., Gillette, J. S., Luthy, R. G., and Zare, R. N. (2000). Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbour sediment particles. *Environmental Science Technology*, 34, pp 1729-1736.
- Hatzinger, P. B. och Alexander, S. M. (1995). Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science & Technology*, 29 (2), 537-545.
- Hemström, K. (2007). Utvärdering av ett laktest för ickeflyktiga organiska föroreningar (prel titel) Examensarbete vid Lunds universitet.
- Henningsson, B., Carlsson, B., (1984). Leaching of arsenic, copper and chrome from preservative-treated timber in playground equipment. The International Research Group on Wood Preservation. Document No IRG/WP/3149.
- Hockensmith, E., Schaluch, M., Barkan, C., (1994). A Review of Toxicity Characteristic Leaching Procedure Testing of Railroad Crossties. Association of American Railroads, Report No. R-861.
- Holmroos S., (1994). Analys av kreosotstolpar i Simlångsdalen efter 40 års exponering i fält, Träskyddsinstitutets miljöprojekt 1990-1994. Svenska Träskyddsinstitutet, Meddelande Nr 170.
- Horne, M., Holcombe L., Owens J., (1994). Creosote-Treated Wood Poles and Corssarms: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) Results, finns på <http://www.preservedwood.com/safety/research6.html#Anchor-47383> (nov. 2003).
- Howard P., Boetling R., Jarvis W., Meylan W., Michalenko E., (1991). Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publ., Inc. ISBN 0-87371-358-3.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied geochemistry*, 18, 955-972.
- ISPAC, (2003). International Society for Polycyclic Aromatic Compounds) homepage: <http://www.ispac.org>
- Juhasz, A. L., Waller, N. Lease, Ch., Bentham, R., Stewart, R. (2005). Pilot scale bioremediation of creosote-contaminated soil – Efficacy of enhanced natural attenuation and bioaugmentation strategies. *Bioremediation Journal*, 9 (3-4), 141-157.
- KemI, (2001). <http://www.kemi.se>
- KemI, (1994). <http://www.kemi.se/kemamne/kreosot.htm>
- Kiilerich, O. and Arvin, E. (1996). Ground water contamination from creosote sites. *Water Monitoring Review*, 6 (1), 112-117.
- King, M. W. G. and Barker, J. F. (1999). Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 1. Overview and plume development. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39, pp 249-279.
- King, M. W. G., Barker, J. F., Devlin, J. F., Butler, B. J. (1999). Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. 2. Mass balance and biodegradation indicators. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39, pp 281-307.
- Kohler, M., Künniger, T., Schmid, P., Gujer, E., Crocket, R., Wolfensberg, M, (2000). Inventory and Emission Factors of Creosote, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Phenols from Railroad Ties Treated with Creosote. *Environ. Sci, Technol.*, 34, 4766-4772.
- Kohler M., Künniger, T., (2003). Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from creosoted railroad ties and their relevance for life cycle assessment, *European Journal of Wood and Wood Products*, published on line 11 March 2003.
- Larsson, L. och Nilsson, G., (2002). Potentiella efterbehandlingsmetoder för Banverkets förorenade områden, Banverket Bansystem 02-10, DNR S01-854/08.

Loehr, R. C., Webster, M. T., (1996). Behaviour of fresh vs. aged chemicals in soil. *J. Soil Contam.* 5, 361-383.

Lundstedt S., (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Thesis. Department of Chemistry, Environmental Chemistry, Umeå University. ISBN 91-7305-452-6. http://publications.uu.se/umu/fulltext/nbn_se_umu_diva-57.pdf

Luthy, R., Aiken, R., Brusseau, M., Cunningham, S., Gschwend, P., Pignatello, J., Reinhard, M., Traina, S., Weber, W., Westall, J., (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3341-3347.

Malmö Stad, (1999). Markinventering på SJ och Banverkets område i Burlöv och Malmö, Rapport 1/1999, ISSN 1400-4690

McGlynn, S. E., Livingston, R. J. (1997). The distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons between aquatic plants and sediment. *International Journal of Quantum Chemistry*, 64 (3), 271-283.

Mueller, J., Chapman, P. Pritchard, P., (1989). Creosote-contaminated sites, *Environ. Sci. Technol.*, 23 No 10, 1197-1201.

Naturvårdsverket, (1996a). Generella riktvärden för förorenad mark, Naturvårdsverket, Rapport, 4638.

Naturvårdsverket, (1996b). Development of generic guideline values, Naturvårdsverket, Rapport, 4639.

Naturvårdsverket, (1999). Vägledning för efterbehandling vid träskyddsanläggningar, Naturvårdsverket, Rapport, 4963.

Nilsson G., Carling M., Larsson, L., (2002). Miljökaraktärisering av ballastreningsmassor, Rapport Banverket Bansystem 02-05, DNR 1-0009-0629.

Nilsson G., Larsson L., Aurell B., Lyth M., (2003). Miljökaraktärisering av ballastreningsmassor, Reviderad Rapport, Rapport Banverket Bansystem 02-05, DNR 1-0009-0629.

Nurmi, A.J., (1990). Leachability of active ingredients from some CCA treated and creosoted poles in service. A progress report after 10 years testing. The International Research Group on Wood Preservation. Document No IRG/WP/3627.

Ochsenkühn-Petropoulou, M., Lampropoulou, A., Becker, H., Spyra, W. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons in wooden railway beams impregnated with coal tar: Extraction and quantification by GC-MS. *Mikrochimica Acta*, 136, 185-191.

Ospar, (2000). Ospar convention for the protection of the marine environment of the north-east atlantic Meeting of the working group on point and diffuse sources (PDS) cambridge 11-15 december 2000 Best Environmental Practice for the Prevention or Reduction of Releases of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from the Use of Creosote Treated Timber – presented by Norway.

Padma, T. V., Hale, R. C., Roberts M. H., Lipcius, R. (1999). Toxicity of creosote water-soluble fractions generated from contaminated sediments to the bay mysid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 42 (2), 171-176.

Phenol, (1994). EHC 161 (Environmental Health Criteria 161), by Ms G.K. Montizaan, National Institute of Public Health and Environmental Hygiene, Bilthoven, Netherlands, Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization World Health Organization Geneva.

Read D., (2003). Report on Copper, Chromium and Arsenic (CCA) Treated Timber, Environmental Risk Management Authority, ERMA, New Zealand.

von Rumker, Lawless, E.W., Minersa, A.F., (1975). Case study No 20. Creosote. In production, distribution and environmental impact potential of selected pesticides. US Environ. Prot. Agency Report 540/1-74-001.

Rutherford, P. M., Gray, M. R., Dudas, M. J. (1997). Desorption of [¹⁴C]naphthalene from bioremediated and nonbioremediated soils contaminated with creosote compounds.

Sabbah, I., Rebhun, M., Gerstl, Z. (2004). An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of contaminant hydrology*, 75, 55-70.

Sandell, E. och Tuominen, J. (1996). The impact of the use and disposal of creosote impregnated railway ties on a freshwater supply are in southern Finland. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 11, 83-90.

Shaefer A., (2000). Environmental concerns linked to railroad creosote. *Environmental News*, 34(23), 502.

Seman, P-O. och Svedberg, R., (1990). Sanering av kreosotkontaminerad mark. En kunskapssammanställning. Meddelande nr 162. Svenska Träskyddsinstitutet.

USDA, (1980). The biologic and economic assessment of pentachlorophenol, inorganic, arsenicals, creosote. Volume 1: Wood preservatives. *United States Department of Agriculture Technical Bulletin 1658-1*.

US EPA, (1992). Contaminants and remedial options at wood preserving sites. The United States Environmental Protection Agency. EPA/600/R-92/182.

US EPA, (1995). Presumptive remedies for soils, sediments, and sludges att wood treater sites. The United States Environmental Protection Agency. EPA/540/R-95/182.

US EPA, (2001). The United States Environmental Protection Agency (USEPA's) Office of Pesticide Programs (OPP) strategy for exposure and risk assessments for Chromated Copper Arsenate (CCA) and related end uses of CCA-treated wood products, 1. Products of October, 2001. Scientific Advisory Panel (SAP) Meeting.

Wan M., (1991). Railway Right-on-Way Contaminants in the Lower Mainland of British Columbia. *J. Env. Qual.*, 20, 228-234.

WHO (2004). Coal tar creosote. Concise international chemical assessment document 62. First draft prepared by Melber, CH., Kielhorn, J. och Mangelsdorf, I., Fraunhofer institute of Toxicology and Experimental Medicine, Hanover, Germany.

Villholth, K. (1999). Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark. *Environmental Science Technology*, 33 (5), 691-699.

Wu, W.-J., Delshad, M., Oolman, T., Pope, G., (2000). Remedial options for creosote contaminated sites. *Ground Water Monitoring and Remediation*, Spring 2000, 78-86.



Statens geotekniska institut
Swedish Geotechnical Institute

SE-581 93 Linköping, Sweden

Tel: 013-20 18 00, Int + 46 13 201800

Fax: 013-20 19 14, Int + 46 13 201914

E-mail: sgi@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se