

Analysis of remaining preservative in old teststakes treated with Boliden K33 and Celcure O and an evaluation of the leaching of copper, chromium and arsenic.

Bjørn Nossen og Fred G. Evans

NTR-Informasjon Nr. 31/93



NORDISK TREBESKYTTELSESRÅD
Nordic Wood Preservation Council

Analysis of remaining preservative in old teststakes treated with Boliden K33 and Celcure O and an evaluation of the leaching of copper chromium and arsenic

Bjørn Nossen og Fred G. Evans

NTR Informasjon nr. 31/93



ISSN 0358-707 X

© Nordisk Trebeskyttelsesråd, 1993

© *Nordic Wood Preservation Council*, 1993

Innhold

Sammendrag	5
Summary.....	5
Bakgrunn.....	6
Gjennomføring	6
Materialer.....	6
Prøveuttak.....	8
Densitetsbestemmelse.....	9
Analyse av borprøver.....	10
Lakeforsøk.....	10
Resultater.....	11
Densitet.....	11
Borprøver.....	12
Lakningsprøver	15
Diskusjon av resultatene	16
Konklusjon.....	17
Litteratur	17
Oversikt over NTR's informasjonsserie.....	17

en periode på 20 til 43 år.

Stavenes densitet og innhold av tungmetallene kobber, krom og arsen (Boliden K33) og kobber, krom (Celcure O) er analysert i hhv. den delen som har stått over bakken og i den delen som har vært i jordkontakt. Det er utført en laketest på tverrsnittsprøver på de samme stavenes. Prøvene som ble laket, ble skåret over, i og under jordbåndet og lakevannet ble tatt fra Gaustadbekken.

Det er liten forskjell i densitet i stavenes deler over og under jordbåndet.

Boliden K33-stavenes har igjen ca. 75% av sin opprinnelige mengde impregneringsmiddel beregnet ut fra gjenværende kobberinnhold. Det finnes en større mengde gjenværende salt over jordbåndet enn under. For Celcure O-stavenes er forholdet at gjenværende saltinnhold er ca. 65 % basert på kobberkomponenten og gjenværende mengde er større under jordbåndet enn over.

Laketesten viser at det er arsen som laker mest fra de gamle Boliden K33-stavenes. I de fleste tilfellene er det fra stavenes topp det laker mest.

I Celcure O-stavenes laker det noe mer krom enn det gjør i Boliden K33-stavenes. Lakingen av kobber er omtrent på samme nivå som for Boliden K33, men med en tendens til jevnere laking fra de ulike delene av staven.

Summary

Test stakes treated with Boliden K33 and Celcure O rejected due to decay from Swedish test fields are analysed for remaining preservative. When the stakes were rejected they had been exposed in the test field from 20 to 43 years.

The stakes' densities and remaining content of copper, chromium and arsenic (Boliden K33) and copper, chromium (Celcure O) were analysed in the part above and below the ground line. Cross section samples from above, at and below the ground line were leached with water from the Gaustad creek.

The densities of the part above and below the ground line do not differ significantly.

The stakes treated with Boliden K33 have about 75 % of the original preservative in the stakes, while the Celcure O stakes have 65 %. This calculation is based on the remaining copper content in the stakes.

The leaching test shows that most arsenic leaches from the old Boliden K33 stakes. In most stakes the part above ground leach more than the part below. In the Celcure O stakes the chromium leaches more than in the Boliden K33 stakes. The leached amount of copper compound is the same for both preservatives. The leached amount from the top and bottom part differ most for the Boliden K33 stakes.

Lakning fra trykkimpregnert tre og i særdeleshet saltimpregnert tre, har i en rekke år vært utsatt for granskning. Det er fortrinnsvis på relativt nyimpregnert tre i laboratorier eller under vanlig bruk av nyimpregnert tre. Det er sjelden man har analysert gammelt (dvs. brukt i 20 - 50 år) råteangrepet, impregnert tre.

Det kan stilles spørsmål om utlakningen vil påvirkes av råtesopper i treet. Denne rapporten vil forsøke å belyse dette spørsmålet.

I forsøket er det benyttet gamle staver som har blitt utdømt i feltforsøk pga. råteangrep. Impregneringssaltene som er valgt er ett av CCA-type (Boliden K33) og ett av CC-type (Celcure O). De kommer fra forskjellige forsøksfelt i Sverige og er etter utdømming blitt oppbevart i kjølerom på Sveriges Lantbruksuniversitet i Uppsala.

Gjennomføring

To serier av prøvestaver fra forskjellige feltforsøk som drives av Sveriges Lantbruksuniversitet er analysert mhp. gjenværende mengde impregneringsmiddel. Lakningsforsøk, er også utført på stavenes forskjellige deler. Den ene serien av staver var impregnert med et CCA-middel (Boliden K33), mens den andre serien var impregnert med et CC-middel (Celcure O).

Fra hver stav er det tatt ut to stk. analyseprøver, én fra området over jordbåndet og én fra området under jordbåndet. Analyseprøvenes densitet og innhold av tungmetallene kopper, krom og arsen er bestemt.

Det er i tillegg tatt ut tre tverrsnittsprøver for lakningsforsøk, én over, én i og én under jordbåndet. Lakevannet som var vann fra Gaustadbekken, ble senere analysert mhp. innhold av impregneringsmidlets aktive bestanddeler.

Materialer

De råteangrepne stavene som er dømt ut under de årlige revisjonene (råteindeks 100) er etter utdømming oppbevart i fryserom. Det forutsettes derfor at det ikke har skjedd ytterligere nedbrytning fra utdømmingstidspunktet til analysetidspunktet. Tabell 1 gir en oversikt over hvilket impregneringsmiddel og konsentrasjon som stavene er impregnert med, hvilket opptak stavene har opprinnelig (før utsettelse), hvilke felt stavene er testet i, hvilket år de er satt ut i feltet, hvilket år de er utdømt og eksponeringstid (levetid).

$$\text{Opptaksmengde [kg / m}^3\text{]} = \frac{(w_2 - w_1) \times \text{kons}}{0,0005 \times 100}$$

w_2 er vekt etter og w_1 er vekt før impregnering i kg, kons er impregneringsløsningens konsentrasjon i % og 0,0005 er stavens volum i m³.

Tabell 1 Oversikt over prøvestavene som er analysert.

Stav nr.	Imp.middel	Løsningskons. %	Opptak kg/m ³	Forsøksfelt	Utsatt år	Utdømt år	Levetid år
1	Boliden K33	1,9	12,4	Simlångsdalen ¹⁾	1948	1991	43
2	Boliden K33	1,8	11,9	Simlångsdalen	1965	1985	20
3	Boliden K33	3,0	18,6	Simlångsdalen	1967	1990	23
4	Boliden K33	3,0	20,3	Ultuna ²⁾	1948	1991	43
5	Boliden K33	3,2	20,8	Ultuna ²⁾	1957	1991	34
6	Boliden K33	3,2	22,9	Ultuna ²⁾	1957	1991	34
7	Boliden K33	3,2	20,2	Ultuna ²⁾	1957	1991	34
8	Celcure O	4,3	27,2	Simlångsdalen	1955	1990	35
9	Celcure O	2,1	11,4	Simlångsdalen	1962	1987	25
10	Celcure O	2,1	12,3	Simlångsdalen ³⁾	1962	1987	25
11	Celcure O	2,1	15,5	Simlångsdalen ⁴⁾	1962	1991	29
12	Celcure O	3,0	21,0	Simlångsdalen	1965	1990	25

¹⁾ Flyttet fra Lunnaby til Simlångsdalen 1966.

²⁾ Flyttet fra Ljungbyholm til Vassmolösa 1971 og deretter til Ultuna 1984.

³⁾ Furu av tysk opprinnelse.

⁴⁾ Furu av fransk opprinnelse.

Treslag

Alle stavene er av furu yteved (*Pinus sylvestris*) i dimensjonen 50 x 20 x 500 mm.

Impregneringsmidlene

Impregneringsmidlene som er brukt er Boliden K33 og Celcure O. Disse impregneringsmidlenes kjemiske sammensetning og innhold av metallene kopper, krom og arsen vises i hhv. tabell 2 og 3.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–	45,0
CrO_3	26,6	–
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	50,0
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	5,0
As_2O_5	34,0	–
H_2O	24,6	–
Sum	100,0	100,0

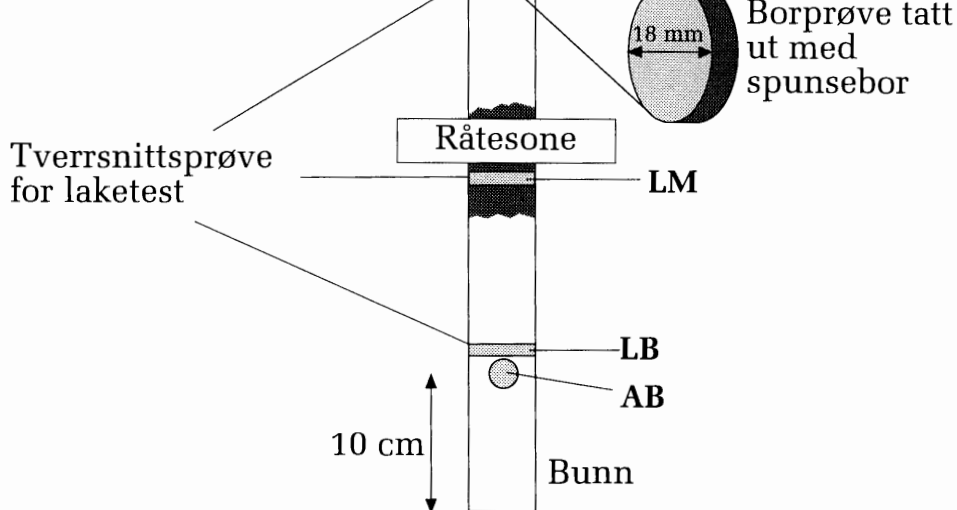
Tabell 3 Impregneringsmidlenes innhold av metallene kopper, krom og arsen.

Element	% rent metall	
	Rentokil K33	Celcure O
Cu	11,82	11,45
Cr	13,83	18,50
As	22,15	0,00

Prøveuttak

Fra hver stav er det tatt ut to gjennomgående prøver med spunsebor med diameter 18 mm, se figur 1. Spunsene er boret ut fra stavens flatside etter at evt. jord er fjernet fra overflaten. Den ene spunsen er tatt ut 10 cm fra toppen av staven (den delen av staven som har vært over jorden i feltforsøket) og merket med stavens nr. og **AT**. Den andre spunsen er tatt ut 10 cm fra bunnen av staven (den delen av staven som har vært i jorden i feltforsøket) og merket med stavens nr. og **AB**.

Fra området inntil spunseuttakene, nærmest midten av staven, og i jordbåndområdet er det skåret ut tverrsnittsprøver med tykkelse ca. 5 mm. Prøvene er merket med stavens nr. og **LT** nærmest toppen, **LM** i jordbåndet og **LB** nærmest bunnen.

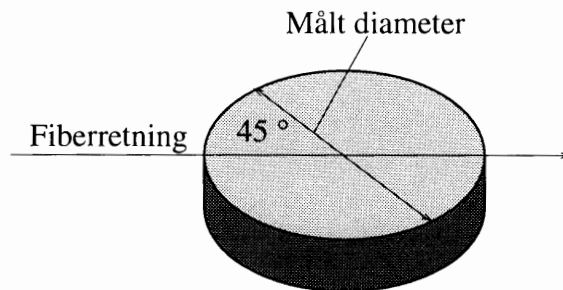


Figur 1 Uttak av analyseprøver fra prøvestav.

Densitetsbestemmelse

På alle borprøvene er materialets densitet bestemt da denne vil variere sterkt avhengig av hvor nedbrutt trevirket var. Densiteten inngår også som en faktor ved beregning av gjenværende impregneringsmiddel som kg/m^3 .

Densiteten ble bestemt ved at borprøvene er tørket i tørkeskap ved $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 24 timer og deretter veiet på analysevekt til nærmeste 0,1 mg. Deretter er dimensjonen målt med skyvelær til nærmeste 0,01 mm. Prøvene hadde etter tørkingen en oval form og diameteren er derfor målt 45° på fiberretningen som vist i figur 2. Ved beregning av tørrdensitet er den gjenværende mengde impregneringsmiddel antatt å være 75 % av utgangsoptaket. Denne saltmengden er trukket fra tørrvekten ved beregning av densiteten.



Figur 2 Måling av diameter på borprøvene.

Ved beregning av utgangsdensitet før impregnering er fuktinnholdet i prøvene ukjent, og er derfor satt til 10 %. For enkelte staver mangler utgangsvekten i SLU's arkiv.

103 °C i 24 timer. En nøyaktig innveiet mengde av sponen ble våtoppsluttet i en blanding av $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ i forholdet 1:2. Etter fortynningen ble løsningen analysert ved hjelp av et Perkin Elmer 1100 B atomabsorpsjonsspektrofotometer (AAS).

Lakeforsøk

Lakingen skjedde ved at hele tverrsnittsskiven som var skåret ut av staven ble lagt i vann fra Gaustadbekken slik at forholdet tørr treprøve:vann var 1:25 (w/w). Vannets pH ble målt til 5,9 før lakingen startet. To ganger pr. døgn ble blandingen ristet lett for deretter å stå i ro ved romtemperatur. Etter 65 timer ble vannet filterert fra og analysert mhp. innhold av Cu, Cr og As ved hjelp av AAS.

Tabell 1 Densitet i sapprøvene.

Stav nr.	Analyse- prøve	Densitet målt kg/m3	Densitet ved impregnering kg/m3*
1	AT	489	513
	AB	497	
2	AT	509	536
	AB	510	
3	AT	549	?
	AB	566	
4	AT	501	495
	AB	505	
5	AT	512	407
	AB	490	
6	AT	447	473
	AB	413	
7	AT	504	?
	AB	509	
8	AT	511	496
	AB	548	
9	AT	624	?
	AB	586	
10	AT	562	558
	AB	579	
11	AT	438	?
	AB	427	
12	AT	472	404
	AB	435	

* Da vi ikke vet fuktigheten i stavene ved impregnering, er det ved beregning av densitet forutsatt 10 % fukt. Noen av dataene er tapt (?).

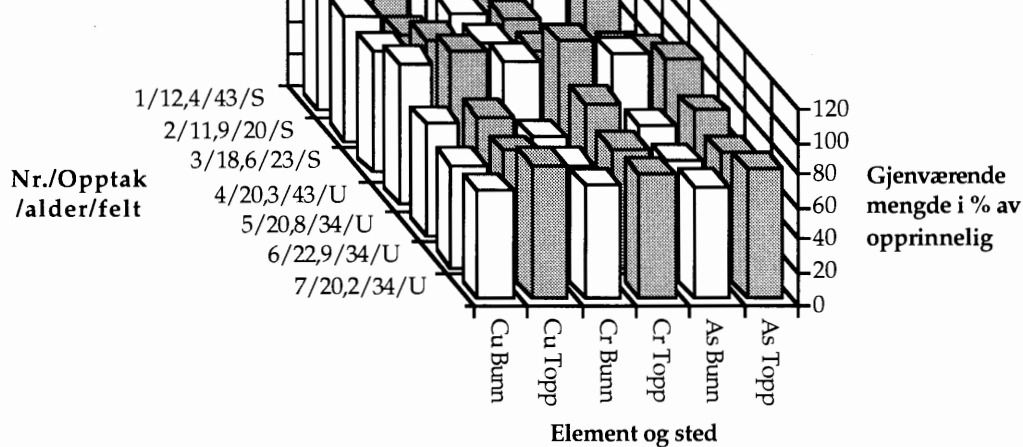
Stav nr.	Opprinnelig saltopptak* (kg/m ³)	Analyse- prøve	Saltinnhold (kg/m ³) beregnet fra Cu-innhold	Saltinnhold (kg/m ³) beregnet fra Cr-innhold	Saltinnhold (kg/m ³) beregnet fra As-innhold
1	12,4	AT	9,1	12,6	11,2
		AB	11,0	12,9	10,6
2	11,9	AT	8,0	9,0	6,8
		AB	9,3	9,5	7,2
3	18,6	AT	15,4	14,2	13,9
		AB	14,2	14,9	13,4
4	20,3	AT	19,3	20,5	18,2
		AB	17,7	18,1	19,0
5	20,8	AT	15,4	17,0	16,0
		AB	14,4	12,8	14,0
6	22,9	AT	16,4	16,7	16,1
		AB	14,3	14,3	15,0
7	20,2	AT	16,6	15,4	16,1
		AB	13,4	14,1	14,0
8	27,2	AT	16,1	21,8	
		AB	20,0	25,0	
9	11,4	AT	9,0	11,7	
		AB	9,6	12,6	
10	12,3	AT	5,9	10,0	
		AB	6,7	9,2	
11	15,5	AT	5,0	15,4	
		AB	10,8	14,9	
12	21,0	AT	13,3	18,4	
		AB	15,5	21,1	

* Opptaket er beregnet på grunnlag av impregneringsløsningens konsentrasjon og opptaksmenge etter formelen på side 7.

1	AT	75,8	101,3	90,0
	AB	88,9	104,3	85,7
2	AT	67,3	76,0	57,2
	AB	78,3	80,0	60,7
3	AT	82,7	76,5	74,8
	AB	76,4	80,1	72,1
4	AT	95,1	100,9	89,4
	AB	87,3	89,0	93,5
5	AT	74,0	81,8	76,9
	AB	69,2	61,7	67,2
6	AT	71,5	72,7	70,1
	AB	62,5	62,6	65,5
7	AT	82,0	76,2	79,9
	AB	66,5	69,7	69,5
8	AT	61,3	59,8	
	AB	76,0	68,7	
9	AT	81,4	77,0	
	AB	86,9	82,4	
10	AT	49,9	60,8	
	AB	56,4	55,8	
11	AT	33,1	74,1	
	AB	71,9	71,7	
12	AT	65,6	65,5	
	AB	76,4	75,0	

Tabell 7 Gjennomsnittlig restinnhold av kopper, krom og arsen over og under jordbåndet.

Prøveserie	Prøveuttak	Restinnhold av Cu (%)	Restinnhold av Cr (%)	Restinnhold av As (%)
Boliden K33	AT	78,1	83,7	76,9
	AB	75,6	78,2	73,5
Celcure O	AT	58,3	67,4	
	AB	73,5	70,7	



Figur 3 Restinnholde av Cu, Cr og As fremstilt grafisk for staver impregnert med Boliden K33.

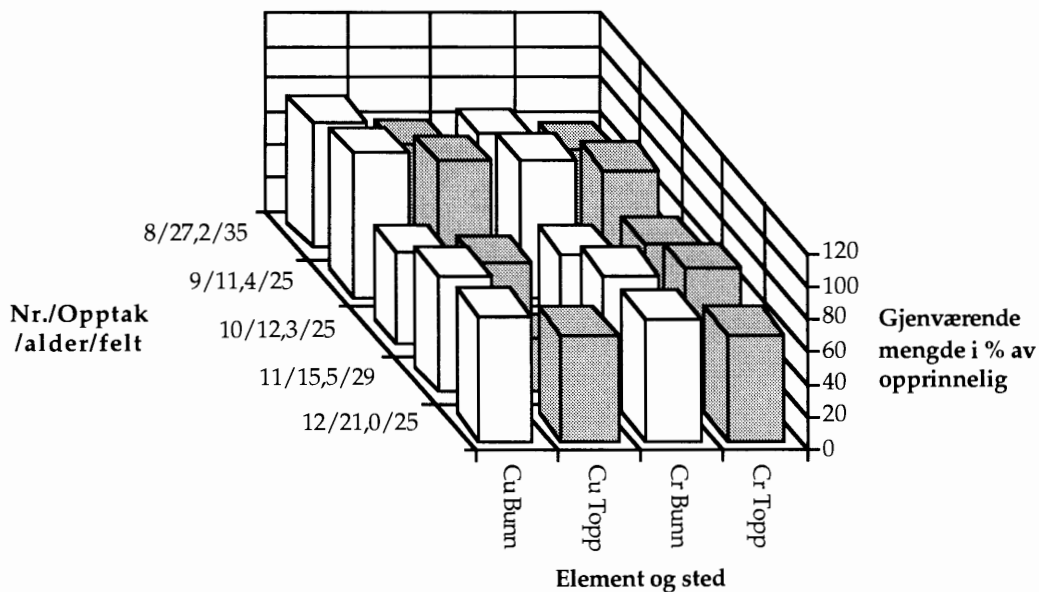


Fig.ur 5 Restinnhold av Cu og Cr fremstilt grafisk for staver impregnert med Celcure O.

1 *	LT	0,038	0,011	0,262
	LM	0,025	0,007	0,123
	LB	0,035	0,007	0,224
2 *	LT	0,051	0,010	0,158
	LM	0,034	0,008	0,110
	LB	0,025	0,004	0,172
3 *	LT	0,092	0,015	0,382
	LM	0,026	0,006	0,213
	LB	0,028	0,005	0,259
4 **	LT	0,075	0,015	0,464
	LM	0,009	0,002	0,176
	LB	0,009	0,002	0,211
5 **	LT	0,125	0,020	0,642
	LM	0,011	0,002	0,129
	LB	0,007	0,001	0,156
6 **	LT	0,099	0,016	0,576
	LM	0,011	0,002	0,208
	LB	0,012	0,002	0,205
7 **	LT	0,079	0,016	0,509
	LM	0,013	0,002	0,126
	LB	0,007	0,002	0,115
8	LT	0,113	0,031	
	LM	0,042	0,017	
	LB	0,016	0,004	
9	LT	0,082	0,037	
	LM	0,051	0,029	
	LB	0,020	0,007	
10	LT	0,045	0,034	
	LM	0,062	0,060	
	LB	0,106	0,083	
11	LT	0,023	0,014	
	LM	0,037	0,020	
	LB	0,012	0,003	
12	LT	0,112	0,030	
	LM	0,063	0,019	
	LB	0,013	0,002	

* Simlångsdalen

** Ultuna

Densitetsmålingene på borprøvene viser svært liten forskjell i verdien for den delen som er over jordbåndet sammenliknet med verdien for delen under jordbåndet. Dette stemmer også godt overens med de synlige råteangrepene i stavene. Den største synlige nedbrytningen har skjedd i jordbåndet.

De borprøvene som er tatt ut til kjemisk analyse for å finne gjenværende impregneringssalt i stavene har en lite eksponert flate sammenliknet med prøvens volum (kun sirkelflaten på hver side av prøven). Forholdet mellom overflate og volum er ca. $0,1 \text{ mm}^{-1}$. Den eksponerte overflaten på en 10 meter lang stolpe med diameter 20 cm. og yte/kjernevedforhold på 1:1, vil gi et forhold mellom overflate og volum impregnert yteved på $0,4 \text{ mm}^{-1}$. Analyseresultatene synes derfor å gi et mer realistisk bilde over den utlakning som skjer under det impregnert treets bruk enn resultatene av analyse av laket, impregnert sagspon hvor overflaten er mye større enn volumet. Lakningen skjer fra overflaten og det bakenforliggende treet er derfor beskyttet.

Beregnet utfra gjenværende koppperinnhold, har Boliden K33-stavene igjen ca. 75% av sin opprinnelige mengde impregneringsmiddel og da en større mengde over jordbåndet enn under. For krom og arseninnholdet vil den gjenværende mengde impregneringsmiddel være hhv. 80% og 75% med samme tendens til en større mengde over jordbåndet. Uventet er det at det er den eldste prøven (43 år) som har beholdt det meste av sitt opprinnelige innhold av impregneringsmiddel.

For Celcure O-stavene er forholdet at gjenværende koppperinnhold er ca. 65 % og at den gjenværende mengde er større under jordbåndet enn over. Gjenværende krominnhold er ca. 70% også med en høyere andel under jordbåndet. De laveste verdier av kopper finnes i toppen av stavene med fransk og tysk furu.

Laketesten viser at det er arsen som laker mest fra eksponerte Boliden K33-staver og i de fleste tilfellene laker det mest fra stavens topp. Interessant er det også å legge merke til at arsenlakingen varierer med hvilket felt stavene er eksponert i. I Simlångdalen er det omtrent samme lakning av arsen over og under jordbåndet, mens det i Ultuna er dobbelt så høy lakning fra delen over jordbåndet. Kopper og krom er det en langt høyere lakning over enn under jordbåndet i begge felt. I CCA-stavene er lakningen i det råtenedbrutte jordbåndet ikke større enn den som skjer fra delen under jordbåndet.

I Celcure O-stavene lages det noe mer krom enn det gjør for Boliden K33. Lakingen av kopper er omtrent på samme nivå som for Boliden K33. Lakningen i CC-stavene avtar etterhvert som man kommer nedover langs staven. Den øvre delen laker mest, deretter kommer det råteangrepne jordbåndet og deretter den delen som har stått i bakken.

30 - 40 %.

Råteangrep i treet synes ikke å redusere fikseringen av impregneringssaltene. Den delen av det impregnerte treet som har stått over bakken, laker mer enn de delene som er beskyttet av jorden omkring, selv om gjenværende impregneringssalt over og under bakken er det samme etter bruk.

Litteratur

Bjørn Nossen

Gjenværende impregneringsmiddel i gamle prøvestaver
Arbeidsrapport, NTI, 1992

Evans, Edlund

Leaching from field test stakes. Results from two different methods of analysis.
IRG/WP 93-50013, IRG-secretariat, Stockholm 1993.

Oversikt over NTR's informasjonsserie

NTR Information nr. 1 1972

Klem, G. S.

Trebeskyttelse (Denne informasjonen er trukket tilbake. Skriftet er erstattet av en revidert utgave i 1991)

NTR Information nr. 2 1972

Nordiska Träskyddsrådet

NTR Information nr. 3 1972

Klem G. S.

Kvalitetskontroll av tryckimpregnerat trevirke

NTR Information nr. 4 1972

Träskydd, begrepp och definitioner avseende biologisk förstöring av trävirke

NTR Information nr. 5 1973

Produktion av tryckimpregnerat virke i Finland, Norge och Sverige 1972.

NTR Information nr. 6 1974

Henningsson, B.

NTR fältförsök nr. 1 med tryckimpregneringsmedel. Resultat efter 5 års provningar.

NTR Information nr. 7 1977

Träskyddsordlista

NTR Information nr. 8 1979

Produktion av impregnerat virke i Norden 1978.

NTR Information nr. 9 1979

Borsholt, E.

NWPC field test No 1 with pressure preservatives. Results during 10 years' testing.

NTR Information nr. 10 1979

Jermer, J. och Kuusamo, M.

Nordiska Träskyddsrådet 10 år 1969 - 1979

Produksjon av impregnert virke i Norden 1983.

NTR Informasjon nr. 13 1985

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1984.

NTR Informasjon nr. 14 1985

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1985.

NTR Information no. 15 1986.

Conditions for testing a wood preservative in Nordic field and marine trials.

NTR Informasjon nr. 16 1987

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1986.

NTR Informasjon nr. 17 1988

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1987.

NTR Information nr. 18 1988

Edlund, M-L., Evans, F. G., Jermer, J.

Undersökning och utvärdering av impregnerade limträkonstruksjoner

NTR Information nr. 19 1989

Edlund, M-L., Paaianen, L.

Vakuuimpregnering. Erfarenheter av impregnerade fönster i praktiken och i fältforsök.

NTR-Informasjon nr. 20 1989

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1988

NWPC-Information No. 22 1990

Bergman, Ö., Jermer, J.

NWPC field test with wood preservatives.

Results from the trial started in 1968.

NTR-information nr. 23 1990

Borsholt, E., Henriksen, K. H.

Vejledning til EN 252 - Vurdering af staves tilstand

NTR-informasjon nr. 24 1990

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1989

NWPC Information no. 25 1990

Testing of CC, CCA, CCB and CCP Wood Preservatives according to EN113/EN84

NWPC Information no. 26 1990

Bergman, Ö, Lundberg, C.

NWPC Marine Trial with Wood Preservatives. Results from the Trials started in 1972 and 1976.

NTR-informasjon nr. 27 1991

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1990

NTR-informasjon nr. 28 1991

Evans, F. G.

Produksjon av impregnert virke i Norden 1991

NTR-informasjon nr. 29 1993

Evans, F. G.

Marint feltforsøk - Resultat etter 10 og 11 år.

NTR-information nr. 30 1993

Bergman, Ö. og Jermer, J.

NWPC Testfield with wood preservatives. Results from trials 1968 - 1981.