

# Včelařská chemie I. – kyselina šťavelová

NAŠI PŘEDCI TO MĚLI RELATIVNĚ JEDNODUCHÉ – ŽILI V DOBĚ KAMENNÉ, BRONZOVÉ, ŽELEZNÉ A TAK DÁLE. KÁMEN, ŽELEZO A BRONZ SI UMÍME PŘEDSTAVIT SNADNO. ALE 20.–21. STOLETÍ PŘINÁší JINÉ ČASY. JISTĚ DOBU DIGITÁLNÍ A PODLE MĚ I DOBU CHEMICKOU. AŤ SE NÁM TO LÍBÍ NEBO NE, DESÍTKY CHEMICKÝCH PRODUKTŮ NÁS OBKLOPUJÍ PO CELÝ DEN.

## Chemie včelařská

Včelařím od klukovských let. Tehdy to bylo s chemií u včel jednoduché. Žádné polystyrenové úly, plastové rámkyně, téměř žádná léčiva. Matně si vzpomínám na přípravek BEF, směs mravenčanu etylnatého s benzinem, kterou vymyslel prof. Jaroslav Svoboda proti roztočkové nákaze *Acarapis woodi*.

Exploze chemie nastala ve včelařství s příchodem nezvaného hosta *Varroa destructor* do našich včelstev v 80. letech 20. století. Nastala éra „léčení“ desítkami zaručeně účinných chemických přípravků. Bohužel, po čtyřiceti letech musíme přiznat, že jsme nad roztoči nezvítězili.

Už v samotném názvosloví používaných přípravků se včelař-nechemik musí ztráct. Vezměme abecedně komerční názvy veterinárních léčivých přípravků registrovaných v České republice: Apiguard, Apitraz, Apivar, Da-ny's BienenWohl, Formidol, Gabon Flum, Gabon PA 92, Gabon PF 90, M-1AER, MP-10 FUM, Oxuvar, Oxybee, PolyVar Yellow, Thymovar, Varidol, VarroMed. Uměli byste k nim ještě správně přiřadit chemický název účinné látky acrinathrin, amitraz, flume-thrin, fluvalinat, kyselina mravenčí, kyselina šťavelová, thymol?

Že vám z toho jde hlava kolem? Nedivím se. Přiberme k tomu třeba ještě hydroxymethylfurfural (HMF), o němž bychom měli něco vědět kvůli ztekucování medu, výrobě medoviny či právě z důvodů stability roztoků kyseliny šťavelové. Takže znalost jistého včelařského chemického minima je na místě. Tentokrát se budeme zabývat kyselinou šťavelovou (KŠ).

## Obecně o kyselině šťavelové

Kyselina šťavelová se jako úspěšný varroacid (prostředek proti kleštíku včelímu *Varroa destructor*) používá v západní Evropě a USA již od poloviny 90. let, v Japonsku ještě dříve. Po letech dlouhodobého strkání hlavy do píska ze strany našich orgánů zodpovědných za distribuci varroacidů došlo k registraci kyseliny šťavelové v České republice teprve nedávno. Mezi včelařskou veřejností je její používání stále populárnější; uvádí se, že za poslední dva roky ji k zimnímu ošetření včelstev používá již zhruba čtvrtina našich včelařů.

## Chemická charakteristika

Kyselina šťavelová je sice z hlediska molekulové struktury nejmenší, ale díky svým dvěma karboxylovým skupinám zároveň i nejsilnější organickou kyselinou. Se svou hodnotou pH = 1 je srovnatelná se silnými anorganickými kyselinami, například s kyselinou sírovou. Přestože nemá tolik leptavé účinky, například ve srovnání s kyselinou mravenčí, je namísto opatrnost jak při eventuální přípravě roztoku, tak při aplikaci do včelstev. Rukavice neuškodí.

V pevném stavu existuje KŠ ve dvou krystalických formách:

- bezvodá ( $\text{COOH}_2$ )
- dihydrát ( $\text{COOH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Při přípravě roztoku se musí počítat s tím, že dihydrát obsahuje cca 71 % čisté KŠ a 29 % vody.

Kyselina šťavelová je bezbarvá, bez zápacihu, dobře rozpustná v polárních rozpouštědlech, tzn. ve vodě a alkoholu. Bod tání krystalické formy je 101 °C, bod rozkladu 157 °C. Při zahřívání v oblasti 100–157 °C sublimuje,

tedy přechází z pevné fáze rovnou do plynné. Této vlastnosti se využívá při jedné z metod ošetření proti varroóze.

## Výskyt v přírodě, výroba

S oblibou se mezi včelaři traduje, že se jedná o přírodní látku. To je pravda, nicméně kvůli celosvětové vysoké spotřebě cca 150 000 t/rok se musí vyrábět průmyslově. Nejčastěji oxidací sacharidů kyselinou dusičnou, nebo syntézou z kysličníku uhelnatého a vody. Největším jejím výrobcem je Čína, USA, Německo. Používá se především k bělení dřeva, nebo k odstraňování skvrn z kamene, textilu atd.

V přírodě je KŠ zdrojem kyselé chuti mnoha druhů ovoce či zeleniny. Jak název napovídá, vyskytuje se například ve šťovíku, v listech řepy (12 %), špenátu (3,2 %), rebarboře (2,4 %). V malém množství je přirozenou součástí medu, kde se její obsah v závislosti na přineseném nektaru pohybuje v rozmezí 8–300 mg/kg.

## INZERCE

**etikety na med**

PRO KAŽDÉHO VČELÁRE

- Největší výběr etiket na med a medovinu
- Úprava údajů, druhu medu, kontaktu na etiketě zdarma
- Výroba individuálních etiket dle požadavku
- Cedule a plachty na prodej medu
- Množstevní slevy

máme i cedule na plot

Visačky na med  
Visačky na lahve  
Nové etikety na medovinu

Med PRODEJ ZDE

Vybírejte v našem e-shopu na:  
**www.etiketynamed.cz**

Mylná je domněnka, že přidávání cukru do roztoku KŠ včely láká, je jimi nasáván a pak prostřednictvím včel druhotně roztočí hynou. Na internetu existuje výstižné video<sup>3</sup>, kde včely kapku roztoku čistého cukru okamžitě sají, ale cukerný roztok s KŠ pouze ochutnají a jdou od něho.

Cukr zvyšuje viskozitu léčebného roztoku a tím i povrchové napětí, oproti roztoku samotné kyseliny štavelové ve vodě. Mnozí autoři uvádějí, že díky tomu KŠ lépe ulpívá na povrchu těl včel. Ty se vzájemně očištějí a tím dochází i k transferu kyseliny na přitomné roztoče. Podle některých literárních údajů cukr v kombinaci s KŠ přináší synergický efekt k růstu mortality roztočů. Zlepšuje dispergovanost kyseliny štavelové a má další pozitivní fyzikální efekty při léčení varroózy pokapem KŠ. Sirup – roztok cukru: voda v poměru 1:1, působí jako lepidlo, dispergátor a přenašeč. Koncentrovaný roztok s 60 % cukru má ještě větší efekt. Přídavek glycerinu k cukru může dále zvýšit viskozitu roztoku a zlepšit disperzitu kyseliny štavelové<sup>4</sup>.

Obecně platí, že kyselina štavelová by měla být aplikována v bezplodém období. Na rozdíl od kyseliny mravenčí nepůsobí na roztoče v zavíckovaném plodu. Působí pouze na foretické roztoče, parazitující na tělích včel. Z toho důvodu je diskutabilní používání KŠ v létě, které přibalové letáky některých komerčních produktů doporučují. V létě by musel při této aplikaci být zároveň vyřezán zavíckovaný plod a zaklíckována matka. Jinak je pak účinnost KŠ jen asi 25% (v zimě cca 95%).

V zásadě lze KŠ aplikovat do včelstva třemi postupy: postříkem pláštů, sublimací krystalické formy nebo pokapem 3–5% vodným roztokem cukru v poměru 1 : 1.

Nejjednodušší se jeví metoda pokapem v zimním období. Ta nevyžaduje žádná speciální zařízení, která jsou potřebná při zbyvajících dvou aplikacích. Při těch dochází údajně k rovnoměrnějšímu rozptylu KŠ ve včelstvu. Avšak jako ochranu před plynoucí fází a případným vdechnutím KŠ by měl mít včelař obličejomou masku. Kvůli možnému poškození zdraví není proto sublimační metoda ošetření povolena například v Německu<sup>5,6</sup>.

### Stabilita roztoku KŠ – obsah hydroxymethylfurfuralu (HMF)

Včelaři se často ptají, zda mohou nespotřebované roztoky obsahující KŠ použít po čase znova. Lze připustit fakt, že při dlouhodobém skladování roztoku KŠ nedochází k výraznému poklesu acidity (pH se drží stále kolem hodnoty 1), takže teoreticky by se mohl k likvidaci roztočů nadále používat.

Znepokojující je však strmý nárůst koncentrace hydroxymethylfurfuralu vlivem rozkladu sacharózy v silně kyselém prostředí kyseliny štavelové. Testy zveřejněné L. Prandim et al.<sup>1</sup> dokazují, že zatímco čerstvý 4,2% roztok KŠ s cukrem měl hodnotu HMF 1,7 mg/l, zvýšila se jeho koncentrace po 16 měsících skladování na světle při pokojové teplotě na neuvěřitelných 2 107,0 mg/l! Tato koncentrace je pro včely vysoko toxická. Uvádí se, že pro život

změně barvy původně čirého roztoku KŠ na žlutou až temně hnědou.

Proto doporučují, používejte roztoky na bázi KŠ **vždy pouze čerstvé** a jen 1x při zimním ošetření.

### Komerční produkty s kyselinou štavelovou

(Informace z přibalových letáků komerčních produktů)

Z uvedeného seznamu přípravků v úvodu článku jsou na bázi kyseliny štavelové vyráběné čtyři komerční produkty, registrované v nedávné době i v České republice. Vesměs se jedná o produkty z Německa a Rakouska, přeprodávané tuzemskými distributory. Jde o VarroMed, Oxybee, Oxuvar, Dany's BienenWohl. Informace o těchto přípravcích jsou k dispozici na stránkách Ústavu pro státní kontrolu veterinárních biopreparátů a léčiv ([www.uskvbl.cz](http://www.uskvbl.cz)), který registraci v našem státě zajišťuje.

přidáno? Léčebný efekt tam jistě nepřináší. Není tam proto, aby zamaskovalo případné hnědé zbarvení, ke kterému dochází při dlouhé době skladování (viz hydrolyza sacharózy v silně kyselém prostředí, nárůst koncentrace HMF)? Dále se uvádí, že: *Doba použitelnosti veterinárního léčivého přípravku v neporušeném obalu: 2 roky. Uchovávejte při teplotě do 25 °C. Lahev uchovávejte dobře uzavřenou. Uchovávejte lahev v krabičce, aby byla chráněna před světlem.* Jaký je asi obsah hydroxymethylfurfuralu po 2 letech skladování při pokojové teplotě?

Osobně nerozumím tomu, proč je ve VarroMedu ke kyselině štavelové ještě přidávána kyselina mravenčí. Žádny synergický efekt obou kyselin se konat nemůže. Naopak, kyselina mravenčí se svým pH = 2,2 léčebnou aciditu KŠ přeci teoreticky snižuje. Že by se pokapem v této nízké koncentraci podařilo kyselinu mravenčí rovnoměrně a efektivně rozprostřít na zavíckovaném plodu s nakladenými roztoči, lze těžko předpokládat. Na druhé straně, kapat silně leptající kyselinu mravenčí přímo na včely asi zdravé nebude. Takže jde o reklamu, aby byl přípravek univerzální a podával se opakován v zimě, v létě? Časté opakování léčebných zásahů, či společné používání různých akaricidů se přeci v literatuře nikde nedoporučuje, naopak se považuje za škodlivé.

### Oxybee

Výrobce nabízí tento přípravek ve formě lahve s roztokem KŠ a práškového cukru s přísadami v sáčku. Včelař si pak sám smícháním připraví aplikační směs k pokapu včelstva. Lahev obsahuje 4% roztok kyseliny štavelové dihydrátu a pomocných látek, kterými jsou: monohydrt kyseliny citronové, glycerol (85 %), čištěná voda. Sáček obsahuje: sacharóza 125 g, anýzová silice, blahovičníková silice.

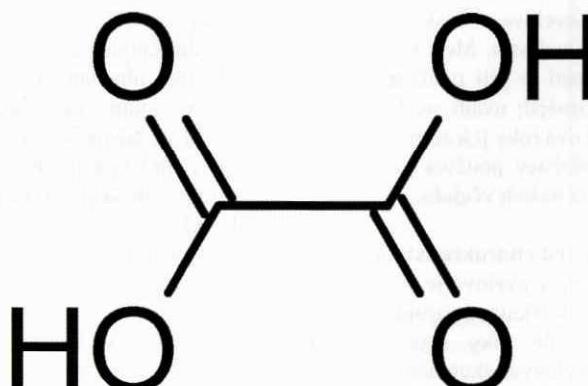
Vyjímám z nich některé autentické údaje (kurzivou):

### Varroamed

*Jde o světle hnědou až tmavě hnědou disperzi k aplikaci přímo do úlu.*

Jako léčivé látky jsou uvedeny: *acidum formicum 5 mg, acidum oxalicum dihydricum 44 mg v 1 ml roztoku.* Jako pomocné látky *karamelové barvivo (E150d), sacharózový sirup, propolisová tinktura 20%, badyánová silice, citronová silice, monohydrt kyseliny citronové, čištěná voda.*

Zajímavým údajem je to, že přípravek obsahuje hnědé karamelové barvivo. Pročpak asi tam bylo



Strukturní vzorec kyseliny štavelové.

včely je nebezpečná koncentrace již nad 150 mg/l HMF. Za touto hranicí dochází k nevratnému poškození trávicího ústrojí včel a k jejich úhynu. Ani skladování ve tmě (např. uložení lahvičky s roztokem do krabičky) příliš nepomůže – hodnota HMF u pokusu dlouhodobého skladování při 25 °C byla ve výši 1 945,1 mg/l. Nižších hodnot koncentrace HMF se dosáhlo jen při skladování roztoku v teplotním rozmezí –20 °C až 4 °C. Podobné výsledky má i O. Boecking<sup>2</sup>.

Hydrolyzu sacharózy na fruktózu v kyselém prostředí a následný nárůst HMF za vyšší teploty lze sledovat i vizuálně. Dochází ke

Glycerol (glycerin) místo cukru v lahvi je zřejmě přidáván proto, aby se předešlo riziku zvýšení obsahu HMF při dlouhodobém skladování roztoku. Toho si je výrobce vědom a proto dále uvádí: *Doba použitelnosti veterinárního léčivého přípravku v neporušeném obalu: 2 roky. Doba použitelnosti po smíchání podle pokynů: 1 rok. Zvláštní opatření pro uchovávání:*

*Uchovávejte lahev a sáček ve vnějším obalu, aby byly chráněny před světlem. Finální disperze do úlu (po smíchání): Uchovávejte v chladničce (2–8 °C). Uchovávejte mimo dosahu jídla. Nevím, zda si včelař může dovolit koupit ledničku jen pro skladování Oxybee...*

#### Oxuvar

Výrobce nabízí koncentrovaný roztok KŠ v lahvičkách o obsahu 275 ml nebo 1 000 ml. K tomu si má včelař přimíchat vlastní cukr dle návodu.

Kromě metody pokapem uvádí možný postup aplikace aerosolu rozprášovačem. Kvůli zdravotním rizikům ale doporučuje: *Při aplikaci veterinárního léčivého přípravku by se měly používat osobní ochranné prostředky skládající se z ochranného oděvu, rukavic odolných vůči chemikáliím a ochranných brýlí. Při aplikaci ve formě aerosolu by měla být navíc použita ochranná maska typu FFP2.*

Doba použitevnosti není v příbalové informaci zmíněna vůbec.

#### Dany's BienenWohl

Jde o identický produkt, jako je Oxybee, od stejného výrobce, jen registrovaný pod jiným názvem.

#### Slovo k příbalovým letákům

Obecně musím konstatovat, že citované příbalové informace k uve-

deným komerčním produktům jsou kvalitativně na velmi nízké úrovni. Dovolím si připomenout podmínu Ústavu pro státní kontrolu veterinárních biopreparátů a léčiv pro udělování registračního povolení: *Žádost o registraci veterinárního léčivého přípravku bude podložena úplními experimentálními nebo literárními údaji.* V daném případě to vypadá, že veškeré požadované údaje byly nahrazeny kostrbatým českým překladem od místního distributora. Originál v němčině jsem měl možnost si porovnat. V českém textu je mnoho nesprávných a zavádějících výrazů, které ani nebyly korigovány včelařským odborníkem.

Nechci komentovat vysokou cenu nabízených komerčních produktů. To je věcí byzynsů, který bohužel české včelařství zasáhl vrchovatě. Ale za tyto peníze by přeci měl včelař kromě vlastního produktu dostávat také jasnou a srozumitelnou příbalovou informaci o složení přípravku a jeho správném používání.

#### Závěr

Pokud čtenář-včelař měl trpělivost dočít článek až do konce, děkuji mu. Najít kompromis mezi pohledem chemika a srozumitelností pro včelařskou veřejnost bylo složité.

Jsem přesvědčen, že používání kyseliny šťavelové je perspektivní

alternativou k dosud prosazovanému léčení varroózy syntetickými pyretroidy. Používám KŠ již několik let a žádné negativní dopady na včely jsem nezaregistroval. Ale respektuji zásadní věc – roztok kyseliny šťavelové si připravují vždy čerstvý a aplikují ho jen jedenkrát v zimě, před Vánoci.

#### Poznámka:

*V 90. letech vyráběly u nás KŠ Moravské chemické závody Ostrava. Exportovaly ji do celé Evropy, z toho značný objem do Portugalska. Do této země jsem tehdy jel jako servisní technik organických barviv. Nicméně dostal jsem za úkol zjistit, na co kyselinu šťavelovou Portugalci v takovém množství používají. K mému překvapení mě zavedli do továrny, která vyráběla z kůry korkových dubů miliony zátek do vinnych Lahví. Špuntu bělili naší šťavelkou. Jíž tehdy jsem pochopil, že musí jít o ekologicky nezávadný produkt, když se používá k tak vzešeným účelům. Portske jsem při návštěvě ochutnal také...*

MILOŠ KAŠPAR

#### Poznámka redakce:

*V Moderním včelaři 4/2021 autor popíše chemické vlastnosti hydroxymethylfurfuralu.*

#### Literatura

- PRANDI L., DAINES N., GIRARDI B., DAMOLIN O., PIRO R., MUTINELLI F. *A scientific note on long-term stability of a home-made oxalic acid water sugar solution for controlling varroosis.* Apidologie 32 (2001), s. 451–452.
- BOECKING O. *Haltbarkeit von Oxalsäuredihydrat-Lösung.* www.laves.niedersachsen.de.
- HUMMEL S. *Nehmen Bienen Oxalsäure auf?* 2010. YouTube.
- United States Department of Agriculture, Agricultural Marketing Service 2018, s. 342–372. https://www.ams.usda.gov/rules-regulations/organic/national-list/petitioned
- GARRIDO C., *Oxalsäure-Behandlung sicher, wirksam, rückstandfrei.* Bienen & Natur, 11/2020.
- RADETZKI T. *Idee und Realisierung – Ein Vorreiter gibt Auskunft.* Bienen & Natur, 11/2020.

#### INZERCE



# KRÁLOVNY BUCKFAST

jsou jednoduše ty nejlepší



**VAŠE ZÁRUKA PRO DOBROU SEZÓNU!**

**Náš chov prvotřídních královen je založen na 25 leté zkušenosti**

Buckfast královny k zakoupení online:  
**[www.buckfast.dk](http://www.buckfast.dk)**

**MANAŽER BUCKFAST DENMARK KELD BRANDSTRUP**