

UDK: 630*845 + 630*841

Originalni znanstveni članek (*Original Scientific Paper*)

Kovinski karboksilati za zaščito lesa pred insekti

Metal carboxylates for preservation of wood against insects

Franci POHLEVEN*, Primož GARAFOL**

Izleček

Kovinski karboksilati so okolju prijazni in manj toksični za ljudi. Imajo dobre fungicidne lastnosti in se že po enem dnevu impregnacije fiksirajo v les. Topni so v lak bencinu in tudi v vodni raztopini amoniaka ter ne povečujejo gorljivosti impregniranega lesa. Manj pa so znane njihove insekticidne lastnosti. Zato smo ugotavljali insekticidne lastnosti bakrovega, cinkovega, in železovega naftenata, bakrovega(II) oktanoata ter bakrovega(II) 2-etilheksanoata pri 2 % koncentraciji kovine. Teste smo izvedli po evropskem in privzetem slovenskem standardu SIS EN 117 in SIS EN 46 s termiti vlažnega lesa (*Reticulitermes lucifugus*) oziroma z jajčnimi ličinkami hišnega kozlička (*Hylotrupes bajulus*). Rezultati raziskave so pokazali, da so obravnavani kovinski karboksilati pri 2 % koncentraciji kovine učinkoviti termiticidi in insekticidi.

Ključne besede: termit vlažnega lesa, jajčne larve hišnega kozlička, zaščita lesa, kovinski karboksilati, insekticidi

Abstract

*Metal carboxylates are considered as environment friendly wood preservatives and are less toxic for humans. They have good fungicidal properties and are fixed into wood even one day after impregnation. They are soluble in white spirit as well as in aqueous ammonia solutions and do not increase flammability of impregnated wood. However, there are only few data on their insecticidal properties. Therefore, we studied insecticidal activity of copper, zinc and iron naphthenate, copper octanoate and copper 2-ethylhexanoate solutions with 2 w/w % concentration of metal. The tests were performed according to European and adopted Slovenian standards SIST EN 117 and SIST EN 46 with *Reticulitermes lucifugus* and *Hylotrupes bajulus*, respectively. The results showed that the tested metal carboxylates are effective termiticides and insecticides.*

Key words: *Reticulitermes lucifugus, Hylotrupes bajulus, wood preservation, metal carboxylates, insecticides*

1. UVOD

Kovinski karboksilati so spojine karboksilnih kislin in kovinskih elementov s splošno formulo $M(O_2CR)_n$. Pri tem simbol **M** označuje kovino v oksidacijskem stanju *n*, **R** pa organski radikal ene od karboksilnih kislin. Če organski radikal vsebuje več kot 6 do 7 ogljikovih atomov, govorimo o milih. Z besedo milo v ožjem pomenu označujemo milo alkalijske kovine, pojem kovinsko milo pa uporabljamo za mila vseh ostalih kovin.

Kemijske in fizikalne lastnosti karboksilatov so odvisne od vrste kovinskega

atoma, karboksilatnega liganda, elektrondonorskih ligandov, ki so vezani na kovinski atom, kakor tudi od strukture spojine. Za uporabo v zaščiti je zelo pomembna biološka aktivnost kovinskih karboksilatov, dobro je znano fungicidno delovanje ionov nekaterih kovin prehoda kakor tudi nekaterih maščobnih kislin (Schmid 1984). Kovinski karboksilati, z izjemo karboksilatov alkalijskih kovin, v vodi niso topni, postanejo pa topni v vodnih raztopinah amoniaka (Pohleven s sod. 1994). Kovinske karboksilate dobimo z reakcijo vodnih ali alkoholnih raztopin odgovarjajočih soli s stehiometrično množino kalijevega, natrijevega ali amonijevega karboksilata.

Med kovinske karboksilate sodijo tudi kovinski naftenati, kot so Cu, Zn, Fe naftenati, kjer karboksilno komponento

to predstavljajo naftenske kisline (zmesi različnih karboksilnih kislin, ki vsebujejo predvsem ciklopentanski in cikloheksanski obroči). Kovinske naftenate pripravimo z reakcijo odgovarjajočih anorganskih spojin bakra, cinka ali železa z naftensko kislino, ki jo pridobivamo kot stranski produkt pri rafiniranju nafte. Bakrov naftenat je sol naftenske kisline, pri čemer ga proizvajajo tako, da bakrov oksid raztopijo v segreti naftenski kislini. Bakrov naftenat je bil prvi kovinski karboksilat uporabljen kot fungicid. Slaba stran naftenatov je, da so topni le v organskem topilu, da nekateri obarvajo les ter so nekompatibilni z nekaterimi površinskimi premazi. Bakrov naftenat so kot zaščitno sredstvo za les poznali že od leta 1889, vendar so bili prvič komercialno uporabljeni leta 1911 na Danskem pod imenom Cuprinol (Cop-

* Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina Cesta VIII/34, Ljubljana

** Srednja lesarska šola, Škofja Loka, Kidričeva 59, Škofja Loka

per in oil). Od tam pa so jih leta 1920 zanesli na Švedsko in leta 1933 pa v Anglijo.

V zadnjem času pa uvajajo v zaščito lesa tudi kovinske karboksilate primarnih, sekundarnih in terciarnih karboksilnih kislin, kot so bakrov(II) heptanoat, bakrov(II) oktanoat, bakrov(II) nonanoat in bakrov(II) dekanoat in tudi cinkovi karboksilati (Pohleven in Petrič 1992, 1995, 1996, Pohleven in sod. 1995). Vpliv nekaterih bakrovih in cinkovih karboksilatov na rast pisane ploskocevke (*Trametes versicolor*) je bil ugotovljen in sicer bakrovi karboksilati s 7 do 10 ogljikovimi atomi in cinkov(II) propanoat bis(kofein)-hidrat, izkazujejo fungicidne lastnosti (Petrič in sod. 1998).

Kovinski karboksilati imajo dobre fungicidne lastnosti in se že po enem dnevu impregnacije fiksirajo v les (Jurjevič 1993, Lesjak 1994, Zagrušovcem 1994, Čop 1994, Guček 1995). Topni so v lak bencinu in tudi v vodni raztopini amoniaka ter ne povečujejo gorljivosti impregniranega lesa (Štangelj 1994). Manj pa so znane njihove insekticidne lastnosti. Zato smo določali termiticidno in insekticidno učinkovitost bakrovega, cinkovega, železovega naftenata, bakrovega(II) oktanoata ter bakrovega (II) 2-etilheksanoata. Teste smo izvedli po privzetem slovenskem standardu SIST EN 117 s termitom vlažnega lesa (*Reticulitermes lucifugus*) in evropskem standardu EN 46 z jajčnimi ličinkami hišnega kozlička (*Hylotrupes bajulus*).

2. MATERIALI IN METODE

2.1. Izdelava vzorcev za testiranje

Vzorci lesa smo pripravili iz zdravega borovega lesa pravilne anatomske zgradbe, brez grč, smolnic in poškodb, kot predpisujeta normi EN 46 in SIST EN 117, dimenzije 50mm x 25mm x 15mm. Izrezati smo jih morali tako, da so bile letnice čim bolj vzporedne in so v aksialni smeri potekale pod kotom 45 ± 15 . Sledilo je kondicioniranje vzorcev v normalni klimi. Pred pričetkom potapljanja smo zračno suhe vzorce oštevilčili in stehali na 0,01 g na-

Preglednica 1. Kovinski karboksilati, uporabljeni za testiranje termiticidne in insekticidne učinkovitosti

Zaščitno sredstvo	Delež kovine v raztopini (%)	Topilo	Barva raztopine
bakrov naftenat	2	lak - bencin	zelena
cinkov naftenat	2	lak - bencin	brezbarvna
železov naftenat	2	lak - bencin	rjava
bakrov(II) oktanoat	2	vodna razt. NH_3	zelena
bakrov(II) 2-etilheksanoat	2	vodna razt. NH_3	modra

tančno (da smo lahko kasneje določili navzem zaščitnega sredstva).

2.2. Priprava raztopin

Najprej smo sintetizirali potrebne količine bakrovega(II) oktanoata in bakrovega(II) 2-etilheksanoata, nato pa pripravili raztopini z 2 % deležem kovine bakra za impregnacijo lesa. Sledila je impregnacija vzorcev (preglednica 1).

2.3. Impregniranje testnih vzorcev

Po pet lesnih vzorcev smo potapljali tako, da smo jih zložili v čaše, prekrili z mrežico, obtežili in dolili izbrano zaščitno sredstvo. Pet vzorcev pa je ostalo nezaščitenih, saj so nam služili za kontrolo (potapljali smo jih v topilu lak bencinu). Potapljanje je trajalo štiriindvajset ur. Po potapljanju smo vzorce popivnili in jih stehali na 0,01 g natančno. Sledilo je trideset dnevno kondicioniranje pri sobni klimi (temperaturi 20 ± 2 °C in 65 ± 5 % relativni vlažnosti) in občasnim sušenjem z ventilatorjem.

3. TESTIRANJE TERMITICIDNOSTI IN INSEKTICIDNOSTI

3.1. Testiranje termiticidnosti

Testiranje smo izvedli po evropskem standardu EN 117 oziroma privzetem Slovenskem standardu SIST EN 117. Standard sicer predpisuje *Reticulitermes santonensis*, mi pa smo za testiranje uporabili termite vlažnega lesa (*Reticulitermes lucifugus* Rossi), ki smo jih prinesli iz Pirana. Testne posode, v katerih smo izvedli testiranje, so bile iz

plastike, dimenzij 16 x 9 x 10 cm. V testni posodi je bilo gojišče iz 4 do 6 cm debele plasti vermikulita, katerega velikost delcev je bila od 1 do 3 mm. Standard SIST EN 117 predpisuje 300 % vlažnost vermikulita, vendar obstaja pri taki vlažnosti velika nevarnost plesnenja in pogina termitov. Zato smo na 120 g vermikulita dodali 200 g vode, pri čemer je to predstavljalo le 166,67 % vlažnost, kar je še vedno predstavljalo ustrezno vlažnost

za življenje. Na sredini ožje stranice testirne posode smo stekli valj premera 20 mm, višine 20 mm in debeline stekla 1 mm potisnili do polovice v vermikulitsko podlago, tako da je bil 2 do 3 mm stran od stene posode. V vsako posodo smo vstavili 300 osebkov tako, da smo formirali kolonijo, v kateri je bilo 3 % vojakov, 4 % nimf, ostali pa so bili delavci. Po štirih dneh smo na stekleni valj položili vzorec lesa. Testiranje je potekalo v gojitveni komori pri temperaturi 26 do 28 °C ± 1 °C in najmanj 75 % relativni vlažnosti zraka. Kakor predpisuje SIST EN 117 standard traja poskus osem tednov, vendar pa ga lahko prekinemo, če bi prišlo do pogina termitov že prej. Po koncu testiranja smo termite prešteli in vizualno ocenili stopnjo poškodovanosti vzorcev lesa.

Vizualna ocena vzorcev:

Znake napada termitov smo razvrstili na podlagi oblike, lokacije, obsega in globine poškodb. Stopnjo oziroma intenzivnost napada označujemo po SIST EN 117 z vrednostmi od 0 do 4, pri čemer pomeni:

- 0 napada oziroma poškodb ni bilo,
- 1. poizkus napada: površinska nagriženost, ki je premajhna, da bi jo lahko merili ali pa sega do globine 0,5 mm ter je le na treh mestih površine, od katerih so poškodbe v premeru manjše od 3 mm,
- 2. šibak napad: površinske poškodbe do 1,0 mm ali posamezni rovi do 3 mm, na manj kot 10% površine vzorca,
- 3. srednje močan napad: površinske poškodbe do 1,0 mm na več kot 10% površine vzorca ali posamezni hodniki od 1 do 3 mm globoko,

vendar ne prehajajo skozi vzorec; v kolikor so rovi globlji brez komorc v notranjosti vzorca,

4. močan napad: erozija na več kot 10 % površine vzorca ali poškodbe globlje od 3 mm, tvorijo pa se tudi komorce v notranjosti vzorca, po videzu poškodb lahko sklepamo na visoko stopnjo razkroja.

3.2. Testiranje insekticidnosti

Testiranje insekticidnosti je potekalo po normi EN 46 (European standard EN 46). Za testiranje smo uporabili jajčne ličinke hišnega kozlička (*Hylotrupes bajulus* L.), ki smo jih dobili iz instituta Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung iz Berlina (BAM). Na lesne vzorce smo stekleno ploščico dimenzij 50 x 25 x 0,35 mm pritrdili s parafinom na sledeči način: stekleno ploščico smo položili na vzorec ter s treh strani potopili v raztopljen parafin. Ko se je parafin strdil, je ploščica ostala pritrjena na vzorcu. Med vzorec in stekleno ploščico smo postavili 10 jajčnih ličink hišnega kozlička. Testiranje je 12 tednov potekalo v gojitveni komori pri temperaturi $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ in najmanj $75\% \pm 5\%$ relativni zračne vlažnosti. V kolikor bi ugotovili pogin vseh jajčnih ličink, bi poskus lahko prekinili tudi že prej (po štirih tednih testiranja). Zato smo ves čas testiranja dnevno spremljali stanje ličink. Na koncu testiranja smo vzorce temeljito pregledali in prešteli mrtve oziroma preživele ličinke, rezultate pa podali v procentu preživetja.

4. REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1. Učinkovitost kovinskih karboksilatov pri preventivni zaščiti lesa pred termiti vlažnega lesa (*Reticulitermes lucifugus*)

Termiticidna učinkovitost bakrovega, cinkovega, železovega naftenata pri 2 % koncentraciji se je izkazala že kmalu, saj je že po 12 dneh testiranja prišlo do prvih poginov, število poginulih osebkov po končanem testiranju pa je bilo v vseh treh primerih skoraj 99 %. Poškodbe na vzorcih, oziroma ocenjene stopnje napada nam kažejo na uspešno delovanje Cu in Zn naftenatov. Le pri vzorcih, ki so bili zaščiteni s Fe naftenatom, je bila stopnja napada višja (preglednica 2).

Termiticidno učinkovitost bakrovega in cinkovega naftenata pri različnih koncentracijah in navzemih so ugotavljali tudi drugi raziskovalci. Ugotovili so, da 2 % koncentracija bakrovega in cinkovega naftenata deluje dovolj učinkovito proti termitom, seveda pri ustreznem navzemu. S postopkom premazovanja mora biti navzem za cinkov naftenat minimalno 300 ml/m² (Hilditch in sod. 1983, Tsunoda in sod. 1991, Grace in sod. 1993). Glede na dobljene rezultate smo ugotovili, da imata bakrov(II) oktanoat in bakrov(II) 2-etilheksanoat celo boljše termiticidnost kot bakrov, cinkov in železov naftenat. Število mrtvih osebkov je bilo okoli 99 %, stopnjo poš-

kodb smo ocenili z nič, kar pomeni, da napada ni bilo.

Primerjano študijo odpornosti lesa zaščitenega s CCA solmi in borovo kislino na termite vlažnega lesa sta ugotavljala Mankowski in Morrell (1993). Ugotovila sta, da je zaščita lesa z borovo kislino le nekoliko manj učinkovita, kakor zaščita s CCA solmi, je pa z vidika varstva okolja in zdravja človeka primernejša.

4.2. Učinkovitost kovinskih karboksilatov pri preventivni zaščiti lesa pred jajčnimi ličinkami hišnega kozlička (*Hylotrupes bajulus*)

Pri testiranju insekticidnosti z jajčnimi ličinkami hišnega kozlička, smo ugotovili podobno učinkovitost kot pri testiranju termiticidnosti. Bakrov in cinkov naftenat ter bakrov(II) oktanoat in bakrov(II) 2-etilheksanoat so pokazali dobre insekticidne lastnosti, nekoliko manj učinkovit pa je bil železov naftenat (preglednica 2). Učinkovitost cinkovega naftenata na jajčne ličinke hišnega kozlička je proučeval tudi Hilditch s sodelavci (1983). Ugotovili so, da mora biti navzem za cinkov naftenat minimalno 16,4 do 32 kg/m³, postopek zaščite pa potapljanje. Pri naših testiranjih smo s potapljanjem dosegli precej višji navzem, kar je prikazano v preglednici 2.

Dobre termiticidne in insekticidne lastnosti bakrovega(II) oktanoata ter bakrovega(II) 2-etilheksanoata lahko pripišemo delovanju Cu(II) ionov, kot tudi insekticidnim in termiticidnim lastnostim karboksilnih kislin z 8 do 10 ogljikovimi atomi. Učinkovitost kovinskih karboksilatov je odvisna še od vrste liganda, ki je vezan na centralni atom, dolžine in razvejanosti verige maščobne kisline, koncentracije in navzema. Učinkovitost naftenatov pa je odvisna tudi od naftenske kisline in njene kemijske strukture (Schultz in sod. 1996).

SKLEPI

Na podlagi rezultatov testiranja smo ugotovili, da so bakrov in cinkov naftenat ter bakrov(II) oktanoat in bak-

Preglednica 2. Povprečne vrednosti učinkovitosti kovinskih karboksilatov na termite vlažnega lesa in na jajčne ličinke hišnega kozlička

Zaščitno sredstvo	Delež kovine v sredstvu %	Navzem zoščitenega sredstva		Termiti vlažnega lesa		Jajčne ličinke hišnega kozlička preživetje
		g	kg/m ³	preživetje %	stopnja napada %	
Cu naftenat	2	1,706	90,980	1,66	0	0
Zn naftenat	2	1,550	82,770	1,53	1	6
Fe naftenat	2	1,516	80,853	1,13	2	14
Cu(II) oktanoat	2	4,862	295,31	0,867	0	0
Cu(II) 2-etilheksanoat	2	5,186	276,60	1,067	0	0
nezaščiten vzorec- kont.				85,3	4	74

rov(II) 2-etilheksanoat pri 2 % koncentraciji kovine učinkovita termiticidna sredstva. Slabše rezultate smo dobili le pri vzorcih, ki so bili zaščiteni z železovim naftenatom. Poškodbe smo ocenili z drugo stopnjo napada.

Pri testiranju insekticidnosti z jajčnimi ličinkami hišnega kozlička, smo ugotovili podobno učinkovitost bakrovega, cinkovega in železovega naftenata, bakrovega(II) oktanoata ter bakrovega(II) 2-etilheksanoata, kot pri testiranju termiticidnosti. Tako lahko zaključimo, da so bakrovi in cinkovi karboksilati najbolj učinkoviti, nekoliko slabše pa termiticidno in insekticidno delujejo železovi karboksilati.

LITERATURA

- Čop, S. 1994. Določanje izpirljivosti bakrovih karboksilatov iz lesa. Visokošolska diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 58s.
- European standard EN 46. 1988. Wood preservatives - Determination of the preventive action against recently hatched larvae of *Hylotrupes bajulus* (Linnaeus) (Laboratory method). 11s.
- Grace, K.J., Yamamoto, R.T., Laks, P.E. 1993. Evaluation of the termite resistance of wood pressure treated with copper naphthenate. *Forest Products Journal*, 43:11/12, 72-75.
- Guček, A. 1995. Biološka učinkovitost cinkovih karboksilatov na rast glive pisane ploskocevice *Trametes versicolor*. Višješolska diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 38s.
- Hilditch, E.A., Sparks, C.R., Worringham, J.H.M. 1983. Further developments in metallic soap based wood preservatives. Rec. B.W.P.A. Convention, 10s.
- Jurjevič, B. 1993. Biološka aktivnost cinkovih karboksilatov na rast gliv, testirana s standardno in mini blok test metodo. Višješolska diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 33s.
- Lesjak, M. 1994. Preizkušanje fungicidnosti bakrovih, cinkovih in železovih naftenatov z lesnimi glivami. Višješolska diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 30s.
- Mankowski, M.E., Morrell, J.J. 1993. Resistance of dampwood termites to preservative treated wood. *Forest Products Journal*, 43:9, 58-60.
- Petrič M., Pohleven, F., Turel, I., Šegedin, P., White, A.J.P., Williams, D.J. 1998. Complexes of copper(II) carboxylates with 2-aminoethanol - syntheses, characterization and fungicidal activity; crystal structure of $Cu(O_2CC_8H_{17})_2(NH_2C_2H_4OH)_2$ Polyhedron, 17, 2/3, 255-260.
- Pohleven, F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. *Nova proizvodnja*, 43:3, 94-98.
- Pohleven, F., Petrič M. 1995. Biološka učinkovitost kovinskih karboksilatov. V: 2. Slovensko posvetovanje o varstvu rastlin, Radenci, februar, 1995. Zbornik predavanj in referatov s posvetovanja, Društvo za varstvo rastlin Slovenije, Ljubljana, 305-310.
- Pohleven, F., Petrič M., Šentjerc, M., Dagarin, F. 1994. Investigations of Ammoniacal Copper (II) Octanoate in Aqueous Solutions and its Determination in Impregnated Wood. *Holzforschung*, 48:5, 371-374.
- Pohleven, F., Petrič M., Šegedin, P. 1995. Kovinski karboksilati in zaščita lesa. V: 1. Slovenski kemijski dnevi, Maribor, september, 1995. Zbornik referatov s posvetovanja, Slovensko kemijsko društvo Maribor, 66-73.
- Pohleven, F., Petrič M. 1996. Metal carboxylates for wood pest control. IRG/WP 96-30109, 7s.
- Schultz T.P., Nicholas, D.D., Ingram, L.L., Fisher, T.H. 1996. Preliminary study of the fungicidal and structural variability in copper naphthenates and naphthenic acids. IRG/WP 96-30114, 6s.
- Slovenski standard SIST EN 117. 1995. Zaščitna sredstva za les - Določanje toksičnih vrednosti za *Reticulitermes santonensis* de Feytaud - laboratorijska metoda. 9s.
- Štangelj, A. 1994. Vpliv zaščitnih sredstev za les na osnovi karboksilatov na gorljivost lesa. Višješolska diplomska naloga, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 38s.
- Tsunoda, K., Sakurai M. 1991. Laboratory evaluation of metallic naphthenates as wood preservatives. IRG/WP 91-3654, 10s.
- Zagruševcem, E. 1994. Preizkušanje fungicidnosti posameznih komponent zaščitnih sredstev na osnovi karboksilatov. Višješolska diplomska naloga, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 32s.

Opravičilo

V zadnji številki (1-2/99) je na strani 18 pri članku prof. dr. Nika Torellija Beli les in beli lesovi prišlo do pomote pri podnapisih. Zamenjana sta podnapisa pod slikama št. 2 in 3.

Bralcem se za napako iskreno opravičujemo.

Uredništvo