

JULIUSZ MALICKI
Katedra Chemii Ogólnej WSR w Lublinie

REPELENTY

Świat owadów jest duży i różnorodny. Spotykamy w nim gatunki niezwykle użyteczne, ale są i takie, które nie bez powodu zaliczane są do plag ludzkości. Potrafią one nie tylko stać się dokuczliwe, pozbawić spoczynku, uniemożliwić pracę. Często są również nosicielami groźnych chorób, wyniszczających tysiące istnień ludzkich i zwierzęcych. W ostatniej wojnie niektóre oddziały amerykańskie walczące na wyspach Pacyfiku od ukąszeń owadów i wynikłych stąd chorób traciły do 90% stanu osobowego w ciągu sześciu tygodni. Z drugiej strony stwierdzono, że u krów, którym zapewniono ochronę przed muchami i gzami, podniosła się wydajność mleka o około 10%.

Straty w gospodarce światowej spowodowane różnorodnym działaniem owadów są olbrzymie, toteż walka z nimi ma poważne znaczenie. Odbywa się ona zasadniczo w trojaki sposób: a) przez niszczenie owadów; b) uniemożliwienie im dostępu; c) odstraszenie.

Niszczenie szkodliwych owadów przeprowadza się przy pomocy różnych insektycydów. Sprawa stosunkowo łatwa i prosta w pomieszczeniach zamkniętych, komplikuje się w terenie otwartym, szczególnie zaś na dużych przestrzeniach. Brak selektywnie działających insektycydów powoduje w terenie wyniszczenie nie tylko szkodliwych, ale również użytecznych owadów. W związku z tym rozlega się coraz więcej głosów nawołujących do rozważnego i pełnego umiaru ich stosowania.

Obrona przez utrudnienie owadom dostępu do pomieszczeń i ludzi praktykowana jest od dawna. Temu celowi służy umieszczanie w otworach domów siatek i zasłon, noszenie specjalnej odzieży ochronnej, używanie moskitier itp. Sposoby te w pewnej mierze mogą chronić człowieka, częściowo jednak utrudniają normalną pracę. Jeśli idzie o zwierzęta, ochrona ich w pomieszczeniach zamkniętych pozostawia wiele do życzenia, w terenie otwartym zaś praktycznie nie istnieje.

Ostraszanie owadów może odbywać się w sposób mechaniczny, przez poruszanie gałązkami, wachlarzami, pióropuszcami itp. lub też polegać na stosowaniu takich substancji, które działają odstręczająco na zmysły owadów, szczególnie zaś na zmysł powonienia. W tym celu od najdawniejszych lat ludzie rozpalali dymiące ogniska, przechowywali w domostwach

silnie pachnące zioła, spalali kadzidła, przepajali odzież różnymi substancjami lub też smarowali nimi odsłonięte części ciała. Po dzień dzisiejszy używa się do tego celu olejku goździkowego, cytrynowego, geraniolu i innych.

Począwszy od lat dwudziestych naszego stulecia zaczęto szukać substancji chemicznych, które mogłyby spełniać rolę repelentów (odstraszaczy). Intensywność poszukiwań szczególnie nasiliła się w czasie II wojny światowej i nie słabnie po dzień dzisiejszy. Trudności do pokonania są duże, gdyż od dobrego repelentu wymaga się spełnienia następujących warunków:

- 1) powinien odstraszać owady w 100%;
- 2) przy minimalnych ilościach — skuteczność działania powinna być duża i długotrwała;
- 3) nie może posiadać szkodliwych własności ubocznych;
- 4) promień działania powinien być możliwie duży;
- 5) zapach i barwa nie powinny zniechęcać lub utrudniać stosowania;
- 6) musi być łatwy do otrzymania i tani.

Jednym z pierwszych syntetycznych repelentów, jakie poznano, był ftalan dwumetylowy. Jest to bezbarwna ciecz, o przyjemnej dla ludzi woni, działająca odstraszająco na komary, częściowo zaś na muchy i kleszcze. Związek ten jest o tyle ważny, że stał się wzorem, do którego porównujemy siłę działania innych połączeń.

Sprawdzenie siły działania repelentu nie jest sprawą prostą i brak jest jakiegoś jednoznacznego testu. Najczęściej stosowaną próbą jest posmarowanie odsłoniętej części ciała na określonej powierzchni badaną substancją, po czym odnotowuje się czas, jaki upłynie do pierwszego, względnie drugiego ukąszenia (1). Przy porównywaniu siły działania postępujemy zwykle w ten sposób, że jedno obnażone ramię smaruje się ftalanem dwumetylowym, drugie zaś badaną substancją — po czym porównuje się czas, względnie liczbę ukąszeń (2). Dla ftalanu dwumetylowego czas do pierwszego ugryzienia wynosi około 85 minut, zaś czas efektywnego działania od dwu do trzech godzin.

W trakcie badań nad repelentami starano się również znaleźć odpowiedź na pytanie — czy i jaka istnieje zależność między budową cząsteczki a skutecznością działania. Badaniom poddano ponad dwadzieścia tysięcy różnych związków, z czego tylko mała część okazała się efektywna, a w praktycznym użyciu znalazło się ich około 60.

W wyniku przeprowadzonych prób, grupy związków uporządkowano w szereg, ułożony z malejącą efektywnością działania: amidy, imidy > laktamy, alkohole, fenole > etery, acetale > bezwodniki kwasowe > nitrozwiązki > aminy, nitryle.

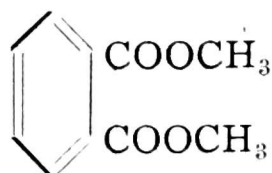
Stwierdzono, że najwyższą aktywność posiadają związki rozpuszczalne w wodzie i tłuszczach (3). Skutecznością działania odznaczają się te połączenia, które wykazują małą lotność. Christopher (4) wysunął twierdzenie, że z góry można pominąć te związki, których temperatura wrzenia pod normalnym ciśnieniem jest niższa niż 200° C. Roadhouse (3), bardziej zacieśnił te granice stwierdzając, że największą aktywność wykazują repelenty, posiadające temperaturę wrzenia w granicach 230°—260° C. Istnieje oczywiście dość ścisły związek między temperaturą wrzenia a masą i budową cząsteczki.

Stwierdzono dużą zbieżność między własnościami odstraszającymi a ilością atomów tlenu w drobinie (5). Miejsce, jakie ten tlen zajmuje w cząsteczce, nie wydaje się wywierać wpływu na aktywność, jakkolwiek i tu stwierdzono pewne prawidłowości. Przekonano się na przykład, że prawie wszystkie diole-1,3 posiadają mniejsze lub większe własności odstraszające. Tak samo wiele repelentów znaleziono wśród hydroksyeterów. (10) Wydaje się, że pewne znaczenie posiadają wolne grupy hydroksylowe. Wymienienie w nich wodoru na rodnik, szczególnie wyższy niż etylowy, na ogół zmniejsza lub w ogóle niszczy aktywność związku.

Znaczenie azotu w drobinie repelentu nie zostało wyjaśnione.

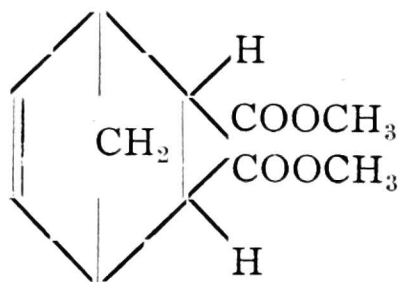
Zgodnie z przypuszczeniem Roadhouse a (3), potwierdzonym również przez innych badaczy, dla owadów niemiły jest zapach grupy fenylovej. Jeżeli repelent posiada taką grupę, wymienienie w niej któregoś wodoru na grupę alkilową lub też chlorowic często wywołuje wzrost aktywności. Jeżeli jako podstawnik wprowadzimy do fenyłu grupę metoksyłową lub etoksyłową, istotne okaże się miejsce jej podstawienia. Najwyższą aktywność odstraszającą wykazują pochodne orto, mniej aktywne są izomery para. Podstawienie w położeniu meta, względnie wprowadzenie wyższego alkoksylu na ogół mocno obniża pierwotną aktywność, nierzadko zaś zupełnie ją niweczy.

Wśród stosowanych dzisiaj repelentów nadal znajduje się wspomniany już ftalan dwumetylowy (c. cząst. 194)



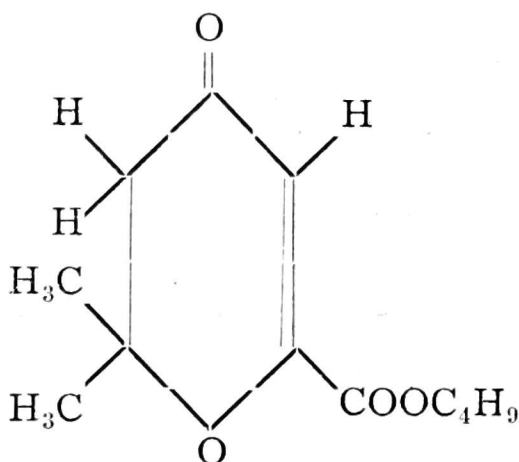
Aktywnością dorównuje mu eter etylo-metylowy (c. cząst. 205). Inne estry są mniej aktywne. Ujemną cechą tego repelentu jest jego drażniące działanie na błony śluzowe.

Zbliżony budową cząsteczki jest ester dwumetylowy kwasu (2,2,1)-bicyklo-5-hepteno-2,3-dwukarboksylowego, zwany dwumetylokarbatem (c. cząst. 210).



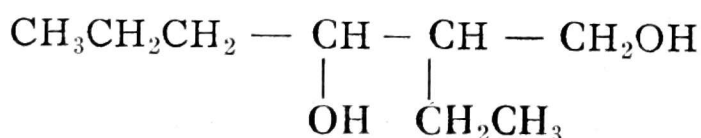
Związek ten, o przyjemnym zapachu, pozbawiony jest własności toksycznych i drażniących skórę. Dobrze działa przeciw komarom i muchom.

Do bardzo znanych od czasu II wojny repelentów należy indalon (c. cząst. 226).



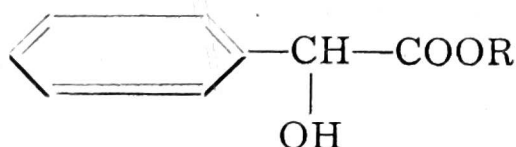
Jest to gęsta, słabo żółta ciecz o słabym zapachu. Związek nie toksyczny, tylko u ludzi o bardzo czułej skórze wywołuje po naniesieniu, lub przy myciu, uczucie pieczenia. Skutecznością działania przewyższa dwumetyloftalan.

Do znanych bardzo czynnych repelentów należy odkryty przez Graneta w 1945 r. 2-etylo-1,3-heksandiol (6) (c. cząst. 146)



Bezbarwna, podobna do gliceryny ciecz o t. wrz. 244° C., nieco rozpuszczalna w wodzie.

Z grupy estrów należy jeszcze wymienić ester etylowy, względnie butylowy kwasu migdałowego.



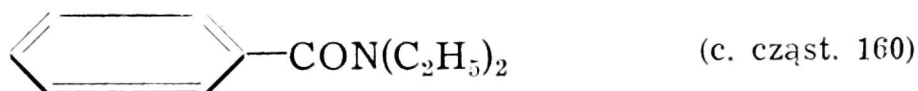
(c. cząst. 180 i 208)

Estry te dobrze działają po naniesieniu ich na odzież. Wprowadzenie podstawnika do pierścienia, podstawienie wodoru w grupie hydroksylo-

wej, względnie estryfikacja rodnikiem powyżej C_6 — powoduje dezaktywację związku (10).

Odstraszające własności posiadają również estry kwasu izomasłowego, adypinowego i benzoesowego.

Z amidów najbardziej znany jest N-dwuetyloamid kwasu benzoesowego.



Jego własności odstraszające odkrył Senskus w 1947 r. (11). W Polsce znajduje się w handlu pod nazwą „Komarol”.

Dobrymi repelentami są również jego pochodne o-chloro, oraz m-metylo, zwana N-dwuetylo-toluamidem. Pierwsza z nich używana raczej do nanoszenia na tkaniny.

Poznano szereg innych amidów o własnościach odstraszających, nie znalazły one jednak szerszego zastosowania. Przeszkodą jest albo trudna ich synteza, albo też zbyt wysoka cena. Należą tu takie związki, jak na przykład ester propylowy N-dwuetyloamidu kwasu bursztynowego, ester metylowy N-dwuetyloamidu kwasu glutarowego oraz identyczna pochodna kwasu adypinowego.

Mimo zdawałoby się sporej liczby aktywnych repelentów, nadal trwają intensywne poszukiwania nowych. Główną przyczyną jest ich selektywne działanie. Każdy repelent odstrasza bowiem tylko pewne określone owady. Dla innych jest on obojętny, może nawet okazać się atrakcyjny. Stwierdzono na przykład, że dym ogniska czy papierosów odstraszający komary jest atrakcyjny i przyciąga chrząszcze z grupy bogatek (*Melanophila consputa*) (7).

Dobre działanie wykazują mieszaniny repelentów. Ich skuteczność bywa wyższa, niż każdego pojedynczego składnika. Większość badaczy przypuszcza, że nie chodzi tu jednak o synergizm (wzajemne wzmaganie się), raczej należy złożyć to na karb sumowania się aktywności. Ze względu na chemiczne i fizyczne własności, mieszanie zbyt dużej ilości składników jest niewskazane.

Sposób stosowania repelentów może być dwojaki: albo nanosimy je na te powierzchnie ciała, które chcemy chronić przed ukąszeniem, albo też impregnujemy nimi odzież. Bezwzględnie przyjemniejszą i wygodniejszą dla użytkownika jest metoda nanoszenia na odzież. Niestety nie zawsze może być stosowana. Dystans działania niektórych środków jest zbyt mały i repelent naniesiony na ubranie nie chroni odsłoniętych części ciała.

Sposób naniesienia repelentu jest uzależniony od postaci, czy też formy, w jakiej występuje on na rynku. Spotykamy je pod postacią czystych

stuprocentowych olejków, w roztworach, jako aerozole (wspomniany już „Komarol”), kremy, pasty, emulsje itp. Dla ludzi ciężko pracujących fizycznie, u których pot zmywałby repelent, dodaje się do niego tak zwane prolongatory, takie jak kalafonia, tragant, guma arabska, które przedłużają jego działanie.

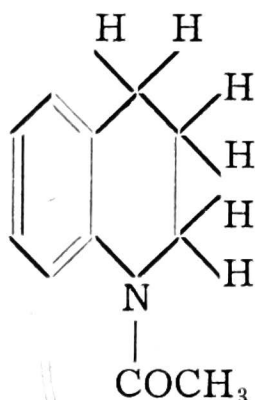
Zużycie repelentu dla ochrony twarzy, szyi i rąk (do łokci) oblicza się na 15—20 kropel. Nalewamy odpowiednią ilość substancji na dłoń, po czym rozcieramy ją na wymienionych miejscach, zawsze pamiętając o ochronie oczu i błon śluzowych.

Ilość repelentów używanych do tkanin wynosi około $40 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ lub około $30 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. Nanosić najlepiej przez wcieranie dłonią lub szczotką. Trwałość repelentu naniesionego na odzież jest zawsze większa niż przy użyciu bezpośrednio na ciało, zależy ona jednak również od własności tkaniny (zdolności adsorbcyjne), jak i od warunków atmosferycznych. Słońce i deszcz skracają okres działania.

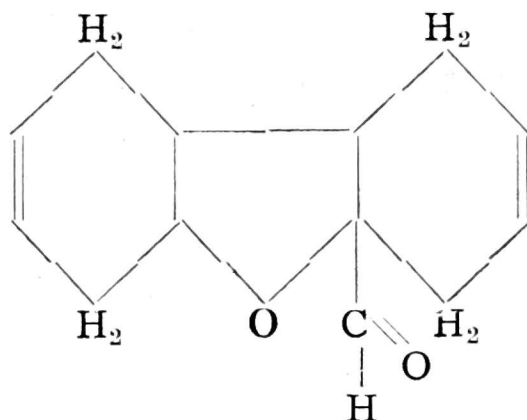
Wiele pracy poświęcono odnalezieniu repelentów najskuteczniej działających na określone owady. Skrócony przegląd można przedstawić następująco.

Przeciwko kleszczom stosuje się niskie estry kwasu ftalowego, N-dwuetylo-benzamid, terpineol, 2-etylo-1,3-heksandiol. Wśród tych owadów bardziej wrażliwe na repelenty okazały się samce. Stwierdzono trwającą kilka tygodni prawie 100% skuteczną ochronę psów, po wtarceniu około 2 g środka na 1000 cm^2 skóry.

Przeciw pchłom dobre wyniki daje N-dwuetylo-benzamid oraz jego o-chloropochodna, ponadto alkilopochodne acetanilidu. Bardzo aktywne są estry mono-butyłowy i mono-izobutyłowy kwasu adypinowego, ftalan dwumetyłowy i acetylo-tetra-hydrochinolina.



Trwałość działania po naniesieniu na skórę waha się od 2 do 8 dni. Karaluchy — plaga browarów i rozlewni piwa, skutecznie odstrasza dwu-izobutylo-bursztynian, zwany tabutreks. Dobry jest również N-dwuetylo-benzamid, lecz najbardziej skutecznym okazał się 2,3,4,5-bis-(butyleno)-tetrahydro-furfural.



M u c h y. Najdłuższe, bo 90-dniowe działanie wykazały: dwu-N-oktyloamina i n-propylo-n-oktylo-sulfotlenek. Przeciw muchom domowym bardzo dobrym okazał się ester n-propylowy kwasu 2,5-pirydyno-karboksyowego. Dobre rezultaty daje też tabutreks.

Do zwalczania mrówek najlepsze są alkilo-benzamidy (alkil do C₆). Działają one nie tylko odstraszająco, ale również zabójczo. Po zetknięciu, mrówki giną w ciągu 1—2 godzin.

Przeciw m o l o m — od lat znanym i używanym repelentem jest nalfalen, oraz mniej rozpowszechniony p-dwuchlorobenzen.

Szkodnikami, które człowiek pragnie odstraszyć, mogą być również zwierzęta i ptaki. Znane są na przykład kłopoty, jakie wielu władzom miejskim sprawiają tak miłe skądinąd gołębie. Zamiast wyłapywać, czy uśmiercać ptaki, lepiej uciec się do ich odstraszenia. Anglicy użyli do tego celu ziarna, którego około 10 części skropiono 1 częścią 0,5—1% roztworu N-tlenków 4-nitro, oraz 4-amino-pirydyny. Substancje te po spożyciu powodują anormalne ruchy i głosy ptaków, co skutecznie wystrasza resztę współtowarzyszy. Ujemną stroną jest szkodliwe działanie tych środków. Śmiertelność u gołębi dochodzi do 10%, u wróbli zaś domowych sięga niekiedy nawet 50%. Dobre rezultaty dają alkilo (C₁ do C₆) pirymidyny, mające w położeniu 6 — wolną, lub zalkilowaną grupę aminową. Przedmioty pokryte roztworem tych substancji (100 g subst./100 cm³ rozpuszczalnika) unikane były przez ptactwo przez 49 dni.

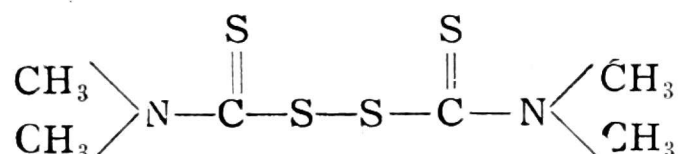
Dużo pracy poświęcono znalezieniu środków odstraszających gryzonie. Szczególne znaczenie ma to w składach żywnościowych i materiałowych. Poważną pomoc mogą przynieść służbie leśnej przy ochronie młodych drzewek.

Bardzo aktywny przeciw gryzoniom okazał się tak zwany aktydion, antybiotyk powstający jako produkt uboczny przy otrzymywaniu streptomycyny. Ze względu na jego wysoki koszt oraz własności toksyczne, znalazł on zastosowanie jedynie jako substancja standardowa.

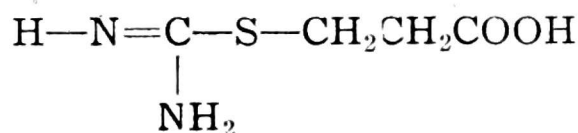
M y s z y. Po przeprowadzeniu wielu badań stwierdzono, że te szkodliwe gryzonie prędzej zdechną z głodu niż zjedzą potrawę czy też materiał zawierający repelent. Czynnymi związkami okazały się niektóre

aminy, nitrozwiązki, dwusiarczki. Jako skuteczne, polecane są kompleksowe związki 1,3,5-trójnitrobenzenu z aniliną. Przy użyciu samego trójnitrobenzenu w ilości 0,75 g/dm² stwierdzono jego odstraszające działanie w ciągu 38 dni. Kompleks z aniliną w tych samych warunkach działał 43 dni. Japończycy zastosowali do odstraszania myszy mieszaninę dwustearynianu glinu z cykloheksimidem.

Zarówno przeciw myszom jak i gryzoniom polnym, takim jak króliki i zające, skuteczne okazały się: tetrametylo-tiouramo-dwusiarczek



oraz kwas izotioureido-propionowy



Znalazły one szczególne zastosowanie pod postacią wodnych emulsji do opryskiwania młodych drzewek, co chroni je przed ogryzaniem. Dodanie tych związków do materiałów, z których robione są opakowania, zabezpiecza przed gryzoniami ich zawartość.

Przedstawiona w skrócie dziedzina wiedzy jest stosunkowo młoda. Wiele w niej spraw jest jeszcze niejasnych. Niewątpliwą wydaje się jednak rzeczą, że jej rozwój może przynieść dużą ulgę i pomoc w walce człowieka z siłami przyrody.

LITERATURA

1. Granett P.: J. Econ. Entomol. 33, 563 (1940).
2. Travis B., Morton F., Jones H., Robinson J.: J. Econ. Entomol. 42, 686 (1949).
3. Roadhouse L.: Can. J. Zool. 31, 535 (1953).
4. Christophers S.: J. Hyg. 45, 176 (1947).
5. Bunker C., Hirschfelder M.: Am. J. Trop. Med. 5, 359 (1925).
6. Granett P., Haynes H.: J. Econ. Entomol. 38, 671 (1945).
7. Linsley E. G.: J. Econ. Entomol. 36, 341 (1943).
8. Metcalf R. L.: Advances in Pest Control Research. N. Y. 1957.
9. Waszkow W. J., Suchowa M. N., Kerbajew E. B., Sznajder E. W.: Insekticydy. Moskwa, 1965.
10. McCabe E., Barthel W., Gertler S., Hall S.: J. Org. Chem. 19, 493 (1954).
11. Senskus USA pat. 2415047 (1947).