

NAUKI INŻYNIERSKIE I TECHNOLOGIE

1

Redaktor naukowy

Elżbieta Kociołek-Balawejder



Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
Wrocław 2009

Spis treści

Wstęp	7
Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Recent developments in L(+)-lactic acid biotechnology	11
Franciszek Kapusta , Przemysł mięsny w Polsce – wybrane problemy.....	21
Franciszek Kapusta , Włókiennictwo i produkcja włókien naturalnych w Polsce	34
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Systemy zarządzania jakością i ich integracja w przemyśle żywnościowym – praca przeglądowa	47
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Trudności związane z funkcjonowaniem systemu HACCP i sposoby ich przewyżczenia w wybranym zakładzie piekarniczym	72
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Aspekty technologiczne a funkcjonowanie systemu HACCP w wybranym przedsiębiorstwie przemysłu mięsnego	101
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Przegląd metod otrzymywania aromatów stosowanych do aromatyzowania żywności	124
Katarzyna Górską, Jerzy Jan Pietkiewicz , Funkcje technologiczne i charakterystyka kwasów dodawanych do żywności	141
Joanna Harasym , Gryka jako źródło substancji organicznych i związków mineralnych	159
Andrzej Krakowiak , Rozkład beztlenowy jako proces mineralizacji odpadów organicznych i odzyskania energii w postaci biogazu	170
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 1. Klasyczne metody analizy.....	184
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 2. Analiza z wykorzystaniem wybranych metod instrumentalnych	196
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Nadchlorany – nowe mikrozanieczyszczenie środowiska naturalnego	216
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Środki odstraszające owady (<i>insect repellents</i>) w ochronie ludzi	230
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Brzoza – kierunki wykorzystania biomasy	252

Summaries

Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Najnowszy rozwój w biotechnologii kwasu L(+)-mlekowego.....	20
Franciszek Kapusta , Meat industry in Poland – selected problems	33
Franciszek Kapusta , Textile industry and production of natural fibres in Poland	46
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Quality management systems and their integration in food industry – the review.....	70
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Difficulties of system HACCP functioning and overcoming difficulties in a chosen bakery plant	100
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Technological Aspects and functioning of HACCP system in chosen meat industry company	123
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Review of the aromas' production methods applied in food aromatization	139
Katarzyna Górńska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Technological functions and characteristic of food acids	158
Joanna Harasym , Buckwheat as the source of organic compounds and minerals.....	169
Andrzej Krakowiak , Anaerobic digestion as a process for mineralization of organic wastes and energy recovery in the form of biogas.....	183
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 1. Classical analytical methods	195
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 2. Application of instrumental methods of analysis	214
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Perchlorate – the new micropollutant of the environment.....	229
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Insect repellents as the most effective protection of human against insect bites	251
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Birch tree biomass – the ways of its practical applications	265

Elżbieta Kociolek-Balawejder*, Adrianna Złocińska

Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

ŚRODKI ODSTRASZAJĄCE OWADY (INSECT REPELLENTS) W OCHRONIE LUDZI

Streszczenie: Repelenty to substancje, które dzięki swoim właściwościom wpływają na naturalne zachowania różnych organizmów i mogą w ten sposób chronić człowieka przed ugryzieniami owadów, a ważne obiekty – przed uszkodzeniem i zniszczeniem. Owady są nośicielami pierwotniaków, wirusów i bakterii wywołujących wiele poważnych chorób, tj. malarię, dengę, boreliozę, żółtą febrę oraz gorączkę Zachodniego Nilu, i mogą je przekazywać człowiekowi, zarażać niebezpiecznymi chorobami i rozpowszechniać je. Stosowanie repelentów ogranicza możliwość bezpośredniego kontaktu z owadami i chroni przed ich ugryzieniami. Najbardziej efektywną i szeroko używaną substancją aktywną preparatów odstraszających jest DEET (*N,N*-dietylo-*m*-toluamid). Celem pracy jest przedstawienie podstawowych informacji o repelentach, czyli: ich klasyfikację, właściwości, zastosowania i istotną rolę w ochronie życia człowieka.

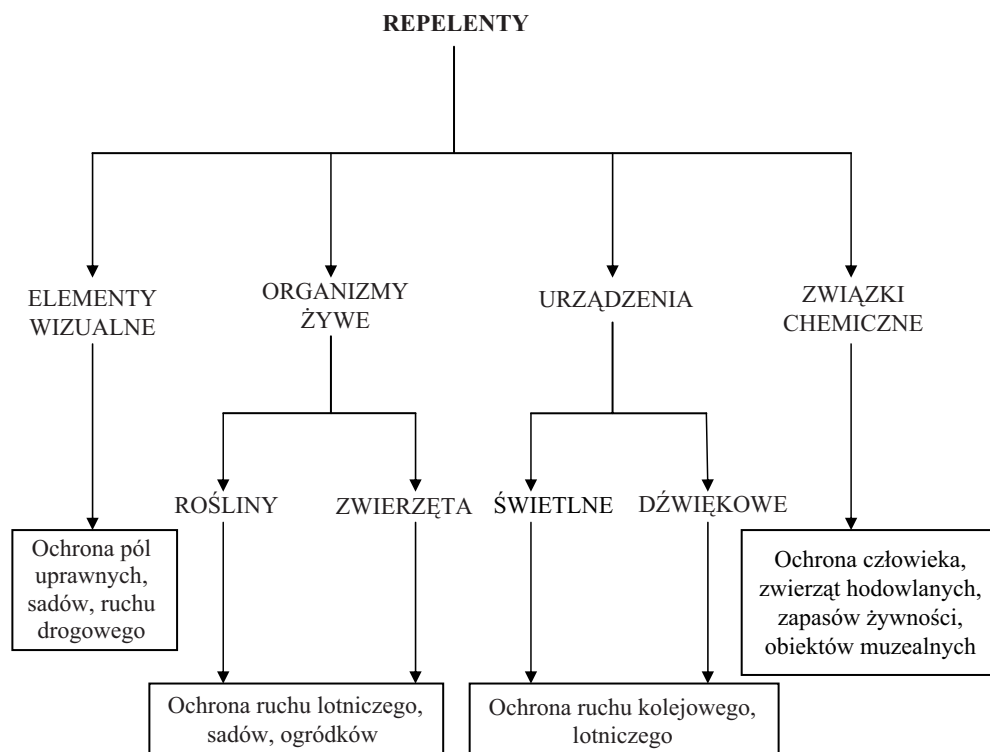
Słowa kluczowe: insektycydy, repelenty, olejek cytronellowy, *N,N*-dietylo-*m*-toluamid, pikaridyna.

1. Podstawowe wiadomości o repelentach

Repelenty są środkami odstraszającymi organizmy żywe, których obecność w określonych miejscach z różnych przyczyn jest niepożądana. Nazwa wywodzi się od łacińskiego słowa *repellere* oznaczającego „odstraszać, odrzucać”. Środki odstraszające, działając na zmysły wzroku, słuchu, smaku, węchu i dotyku organizmów, powstrzymują je przed zbliżeniem się do chronionego obiektu. Przykłady wykorzystania repelentów przedstawiono na rys. 1.

Środki odstraszające, które odbierane są przez szkodniki za pomocą zmysłu wzroku, stosuje się od dawna przede wszystkim w celu ochrony upraw rolnych. W metodach wizualnych wykorzystuje się błyszczące elementy, takie jak: folie ogrodowe, szkło lub przedmioty metalowe, oraz umieszcza się atrapy zwierząt, np. ptaków drapieżnych na ekranach dźwiękoszczelnych wzdłuż dróg szybkiego ruchu. Obecnie, pomimo rozwoju techniki, jako repelenty oddziałujące na zmysł wzroku wykorzystuje się, i to bardzo powszechnie, organizmy żywe. Metoda naturalna jest niezastąpiona w zapewnianiu bezpieczeństwa na lotniskach, na których dużym za-

* Adres do korespondencji: elzbieta.kociolek-balawejder@ue.wroc.pl.



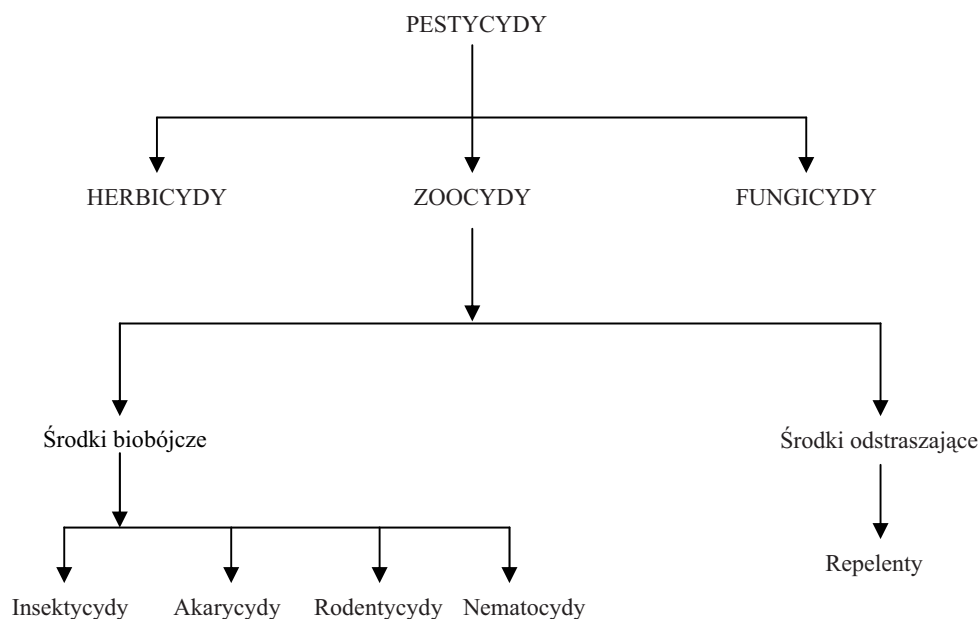
Rys. 1. Przykłady wykorzystania repelentów

Źródło: opracowanie własne.

grożeniem są ptaki. Zderzenie ptaków z samolotami lub ich dostanie się do silników samolotowych stwarza niebezpieczeństwo dla pasażerów i powoduje duże straty finansowe. Do odstrasżania ptaków wykorzystuje się wyszkolone ptaki drapieżne (sokoły, jastrzębie) oraz psy [1]. Do repelentów zalicza się również różne urządzenia generujące dźwięk lub światło, co odstrasza określone gatunki organizmów żywych. Środki te stosuje się w ochronie zwierzyny leśnej. Szczególnie przydatne są w pobliżu trakcji kolejowych na obszarach częstej migracji zwierząt. W takich miejscach montuje się urządzenia odstrasżające w celu ograniczania wypadków, zwykle śmiertelnych dla dzikich zwierząt, lub w celu zapobiegania takim wypadkom oraz uniknięcia strat materialnych związanych z uszkodzeniem pociągów, a nawet z ich wykolejeniem. Przykładem jest nowoczesne i unikalne w skali światowej urządzenie UOZ-1, które zostało skonstruowane przez polskich naukowców i etologów zwierząt w Przedsiębiorstwie Wdrożeniowo-Produkcyjnym „NEEL” Sp. z o. o. w Warszawie na potrzeby transportu kolejowego. Sposób działania urządzenia polega na emitowaniu dźwięków i sygnałów, które odbierane są przez zwierzęta jako zagrożenie. Do

odstraszania gryzoni i owadów wykorzystuje się urządzenia ultradźwiękowe, które wysyłają sygnały o częstotliwości niesłyszalnej dla człowieka, natomiast uciążliwej dla zwierząt [2; 3].

Repelentami oddziałującymi na zmysły smaku, węchu i dotyku są związki chemiczne zarówno pochodzenia naturalnego, jak i otrzymywane syntetycznie, które w zależności od rodzaju mają różne zastosowania. Należą do podgrupy pestycydów zwanej zoocydami, obejmującymi związki chemiczne służące do walki ze szkodnikami. Cechą wyróżniającą repelenty w grupie zoocydów (a także odróżniającą je od biocydów – substancji chemicznych wykorzystywanych do eliminacji organizmów żywych) jest brak zdolności biobójczych (rys. 2) [4; 5]. Do repelentów, które oddziałują na zmysł węchu określonych szkodników, zalicza się również organizmy żywe. Istnieją gatunki roślin wykazujące właściwości odstraszające owady i uciążliwe szkodniki ogrodowe. Różnego rodzaju zioła (tymianek, lawenda, mięta, majeranek) wydzielają zapach odstraszający mszyce, natomiast czosnek i aksamitka chronią inne rośliny ogrodowe przed zniszczeniami powodowanymi przez krety.



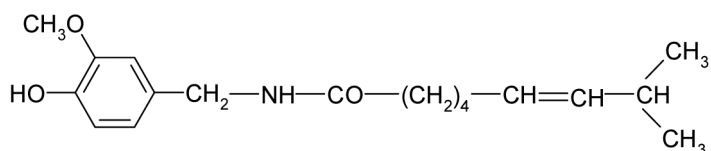
Rys. 2. Repelenty jako szczególny przypadek pestycydów

Źródło: opracowanie własne.

Wykorzystanie środków odstraszających mających postać związków chemicznych jest szczególnie istotne w przypadku ochrony bardzo cennych upraw oraz w pracach doświadczalnych nad nowymi odmianami roślin, ponieważ wiele gatunków owadów jest nosicielami groźnych chorób pochodzenia wirusowego. W leśnictwie

repelenty wykorzystuje się w celu ochrony sadzonek i drzew przed obgryzaniem ich przez zwierzęta. Preparaty działające odstrasżająco nanosi się na chroniony obiekt przez smarowanie lub opryskiwanie. Składnikami czynnymi są różne substancje, które odpowiadają za właściwy efekt stosowania repelentów i które przede wszystkim nie mogą wykazywać właściwości fitotoksycznych.

Repelenty znajdują zastosowanie w ochronie produktów spożywczych w końcowych etapach ich dystrybucji. Zapasy produktów rolnych, przede wszystkim ziarna zbóż, kawy, kakaowca, roślin strączkowych, liście tytoniu i herbaty oraz orzechy, chroni się przed szkodnikami, stosując metodę fumigacji. Fumiganty wykorzystuje się przede wszystkim w silosach, w których gromadzi się i przechowuje produkty sypkie. Związki te stosowane są w zamkniętych obiektach w formie gazów, które są toksyczne dla gryzoni [6]. Substancje stosowane w fumigacji nie mogą być wykorzystywane ze względów toksykologicznych w późniejszych etapach dystrybucji produktów. Ochrona żywności przed szkodnikami następuje przez nasączenie chemicznymi repelentami materiałów opakowaniowych. Do tego celu wykorzystuje się przede wszystkim pyretrynę – substancję naturalną otrzymywaną z wyciągu z kwiatostanów niektórych gatunków chryzantem [7]. Istnieją również repelenty, które stosuje się jako dodatek do wyrobów z tworzyw sztucznych w celu ochrony ich przed zniszczeniami spowodowanymi przez gryzienie. Dodaje się je do polietylenu, polipropylenu, polichlorku winylu, poliestrów, żywic epoksydowych oraz farb emulsyjnych i olejnych w stężeniu od 1 do 5%. Substancje odstrasżające o takim przeznaczeniu są złożonymi środkami syntetycznymi, a w swoim składzie zawierają kapsaicynę o wzorze:



otrzymywaną z ostrych papryczek chilli. Kontakt z tą substancją wywołuje uczucie parzenia i bólu. Tak domieszkowane tworzywa sztuczne wykorzystuje się przede wszystkim w produkcji kabli, ogrodzeń, drzwi oraz sidingu. Parzące właściwości kapsaicyny wykorzystuje się również do samoobrony. Substancja ta jest podstawowym składnikiem większości obecnie dostępnych na rynku preparatów w formie aerozolu zwanych gazami pieprzowymi, w których kapsaicyna występuje w ilości 11-15%. Rozpylane w okolicach twarzy podrażniają śluzówki, wywołując reakcje alergopodobne (kaszel, łzawienie i pieczenie oczu). Znacząca gospodarczo rola repelentów to ich zastosowanie w ochronie różnych materiałów, np. drewna. W Stanach Zjednoczonych budowlane części bądź też całe drewniane domy pokrywa się trichlorobenzolem lub pentachlorofenolem w celu ochrony drewna przed atakiem termitów [7]. Za pomocą konserwantów drewna chroni się podkłady kolejowe oraz słupy elektryczne przed rozkładem wywołanym działalnością grzybów oraz owa-

dów. Do tego celu wykorzystuje się oleje będące produktami destylacji smoły węglowej [6]. Repelenty odgrywają również dużą rolę w ochronie dóbr kultury. Zabytkowe tkaniny, filce, skóry i futra nasączone są środkami chemicznymi mającymi na celu odstraszenie szkodników. Substancje odstraszące wykorzystuje się w zabezpieczaniu ubrań przed niszczącymi je owadami, np. molami, oraz w odstraszeniu uciążliwych insektów od zwierząt domowych [8-10].

Pewne rodzaje środków odstraszących (*aversive agents*) znajdują zastosowanie także w ochronie życia człowieka. Powszechnie stosuje się je w celu skażenia produktów, których spożycie mogłoby wywołać zatrucie. Do tego celu wykorzystuje się sole denatonium (benzoesan, chlorek, sacharynian), oktaacetylosacharozę, chininę, flawonoidy. Największą gorycz wykazują sole denatonium, z których najczęściej stosowany jest benzoesan denatonium. Benzoesan denatonium (nazwa handlowa *Bitrex*) dodawany jest do etanolu przeznaczonego do celów przemysłowych, metanolu, glikolu etylenowego – rozpuszczalników stosowanych w motoryzacji, np. w płynach do chłodnic samochodowych, oraz w gospodarstwie domowym – do płynów do mycia szyb, mydeł, szamponów. Gorzki smak substancji wyczuwalny jest w stężeniu 0,05 mg/dm³. Zgodnie z przepisami obowiązującymi w Polsce benzoesan denatonium może być stosowany jako środek skażający alkohol etylowy w ilości 50 mg/dm³. W Stanach Zjednoczonych dodaje się do alkoholu etylowego w ilościach 6 lub 11 mg/dm³, który następnie przeznaczony jest do produkcji różnych kosmetyków i detergentów. W innych krajach stężenie substancji w różnych produktach wynosi od 20 do 50 mg/dm³. Oktaacetylosacharozę wykazuje niewiele mniejszy stopień goryczy w stosunku do benzoesanu denatonium. Wykorzystuje się ją jako środek skażający alkohole, składnik klejów, tworzyw sztucznych, lakierów oraz preparatów przeznaczonych dla dzieci [11; 12].

Szczególnie ważnym rodzajem repelentów są substancje wykorzystywane do odstraszenia owadów (*insect repellents*). Znalazły one zastosowanie przede wszystkim w ochronie ludzi i zwierząt przed owadami przenoszącymi zarazki chorobotwórcze. Szczególnie istotnym rodzajem repelentów są substancje wykorzystywane bezpośrednio w ochronie ludzi. Zabezpieczają przed ugryzieniami insektów mogącymi wywołać poważne w skutkach choroby, między innymi malarię, dengę lub boreliozę. Celem pracy jest przedstawienie klasyfikacji, właściwości i zastosowań środków odstraszących owady, a także określenie ich roli w ochronie zdrowia i życia ludzi.

2. Choroby przenoszone przez owady

W krajach tropikalnych ugryzienia owadów (tj.: komarów, kleszczy, muszek, pajęczaków) są szczególnie niebezpieczne. Mogą wywołać wiele często śmiertelnych w skutkach chorób, na które nie opracowano jeszcze szczepionek i skutecznych leków. Na obszarach Ameryki Łacińskiej, Afryki Centralnej, Bliskiego i Dalekiego Wschodu i Oceanii chorobami endemicznymi są między innymi malaria, denga,

żółta febra i gorączka Zachodniego Nilu. Wiele z tropikalnych chorób coraz częściej stwierdza się w krajach wysoko rozwiniętych. Jest to związane z większą mobilnością ludzi na całym świecie, rozwojem turystyki i podróży służbowych oraz niewiedzą i nieświadomością podróżujących o zagrożeniach wynikających z pobytu w odmiennych warunkach [13-16].

Malaria (polska nazwa: zimnica) jest jednym z największych problemów zdrowotnych XX i XXI wieku. W roku 1897 brytyjski lekarz Ronald Ross jako pierwszy zauważył powiązanie rozpowszechniania się choroby z ugryzieniami komarów. Obecnie wiadomo, że aż 66 spośród znanych 380 gatunków komarów z rodziny *Anopheles* jest odpowiedzialnych za przenoszenie choroby [17]. Malaria może występować w różnych odmianach w zależności od gatunków pierwotniaków z rodzaju *Plasmodium* (*P. falciparum*, *P. vivax*, *P. ovale*, *P. malariae*), które ją wywołują. Najgroźniejszą mózgową postać malarii wywołują pierwotniaki *Plasmodium falciparum*, która właściwie nierozpoznana i nieleczona najczęściej doprowadza do śmierci. Początkowe objawy choroby przypominają grypę i dlatego często trudno ją właściwie zdiagnozować (występują dreszcze, wysoka gorączka, nudności, bóle głowy i mięśni oraz złe samopoczucie, po kilku godzinach gorączka spada i powtarza się co 48 godzin). Nieleczona malaria doprowadza do niedokrwistości (pierwotniaki niszczą czerwone krwinki), niewydolności nerek, kwasicy i śpiączki. Wysokie ryzyko zagrożenia malarią występuje w ponad 100 krajach świata, których ludność stanowi ok. 45% populacji. Szacuje się, że liczba nowych zachorowań wynosi od 300 do 500 mln rocznie, a liczba zgonów – od 1,5 do 2,7 mln. Dotyczy to przede wszystkim dzieci poniżej 5 roku życia i kobiet ciężarnych [18-21]. Dawniej choroba ta była rozpowszechniona na całym świecie, obecnie ogranicza się do biedniejszych, tropikalnych rejonów Afryki, Azji i Ameryki Łacińskiej. Problemy z jej zwalczaniem polegają na braku odpowiednich struktur publicznej służby zdrowia w tych krajach i na wroście odporności pasożyta wywołującego chorobę na leki i szczepionki. Jednak nie tylko mieszkańcy tamtejszych terenów mogą zostać zarażeni malarią. Problem dotyczy również ludzi żyjących z dala od głównych ognisk choroby [22; 23]. W XIX wieku Polska była krajem, w którym malaria występowała endemicznie. W latach 1921-1926 podjęto pierwszą próbę zwalczania choroby, która przyniosła zadowalające rezultaty i znaczny spadek zachorowalności w późniejszym okresie. W 1968 roku Światowa Organizacja Zdrowia uznała Polskę za kraj wolny od malarii i wykreśliła ją z listy krajów endemicznego występowania tej choroby. Szacuje się, że obecnie w Polsce problem malarii dotyczy około 50 osób rocznie. Przypadki zachorowań związane są z podróżami do krajów, gdzie istnieje zagrożenie malarii, z przebywaniem i pracą na lotniskach, a także mogą być wynikiem ugryzienia przez tamtejsze komary. Liczba zgonów jest wysoka w stosunku do liczby rozpoznań, gdyż choroba jest zbyt późno diagnozowana i niewłaściwie leczona. Uważa się, że istnieje zagrożenie wznowienia zachorowań w krajach niegdyś endemicznych, a obawy potwierdzają coraz częstsze przypadki malarii w Stanach Zjednoczonych, Niemczech

i republikach byłego Związku Radzieckiego (między innymi w Tadżykistanie, Kirgistanie, Uzbekistanie) położonych w środkowo-wschodniej części Azji [24; 25].

Inną chorobą bardzo poważną w skutkach jest denga. Co roku zaraża się nią 50-100 mln ludzi. Na świecie występują cztery wirusy wywołujące podobne objawy – gorączkę i silne krwotoki [26]. Patogeny choroby przenoszone są przez komara z gatunku *Aedes aegypti*. Naukowcy z całego świata wciąż pracują nad uzyskaniem skutecznej szczepionki chroniącej mieszkańców krajów tropikalnych oraz podróżnych przed zachorowaniami. Wprawdzie tylko ostra odmiana dengi – gorączka krwotoczna – może doprowadzić do śmierci osoby dorosłej, jednak choroba jest groźna z innej przyczyny: z powodu braku leków, które zapobiegałyby możliwości zarażenia się, wirusy dengi rozprzestrzeniają się stopniowo na coraz większe obszary. Obecnie jedyną metodą uniknięcia ugryzienia owadów i zachorowania jest stosowanie repelentów [27].

Jedną z bardziej niebezpiecznych chorób wirusowych na świecie jest żółta febra. Co roku odnotowuje się około 200 tys. przypadków zachorowań, a 30 tys. chorych umiera. Główne ogniska choroby znajdują się w Afryce i Ameryce Południowej. Żółta febra jest chorobą z grupy wirusowych gorączek krwotocznych. Najwcześniejsze doniesienia o chorobie pochodzą z 1648 roku z Ameryki Północnej. W XVIII i XIX wieku w krajach Ameryki Północnej i Południowej oraz zachodniej Afryki żółta febra występowała powszechnie. Dopiero w 1900 roku odkryto powiązanie między ugryzieniami komarów a zachorowaniami na żółtą febrę. W 1930 roku wynaleziono szczepionkę przeciwko chorobie. Żółtą febrę wywołuje wirus *Flavivirus* (z rodziny *Flaviviridae*), który przenoszony jest przez komary z gatunku *Aedes aegypti*. Choroba rozprzestrzeniona jest wśród dzikich zwierząt, przede wszystkim małp, żyjących w lasach tropikalnych. Komary przenoszą wirusy z zarażonych zwierząt na człowieka. Pierwsze objawy choroby pojawiają się po okresie od 3 do 6 dni od ugryzienia przez zarażonego komara. Choroba charakteryzuje się ostrym przebiegiem, któremu towarzyszą wysoka gorączka utrzymująca się na poziomie około 39°C, dreszcze, bóle głowy i mięśni, nudności, zawroty głowy i skrajne wyczerpanie. W późniejszych stadiach choroby u wielu zarażonych dochodzi do uszkodzenia komórek wątrobowych i żółtaczk, dysfunkcji nerek, uszkodzenia mięśnia sercowego i krwotoków. Od 20 do 50% osób, u których żółta febra przybiera najcięższą formę, umiera w ciągu 7-10 dni po ugryzieniu przez komara. Wysoki poziom umieralności chorych na żółtą febrę wynika z braku skutecznego leczenia tej choroby. Istnieją tylko sposoby łagodzenia niektórych objawów [28].

Kolejnym zagrożeniem dla ludzkości jest choroba wirusowa o nazwie gorączka Zachodniego Nilu (ang. *West Nile*), która również przenoszona jest przez komary. Pochodzi z Afryki, lecz obecnie rozpowszechniła się w Stanach Zjednoczonych. Wprawdzie wirus w rzadkich przypadkach doprowadza do śmierci człowieka, jednak u znacznej części chorych mogą rozwinąć się objawy neurologiczne pod postacią zapalenia opon mózgowo-rdzeniowych, zapalenia mózgu, a nawet paraliżu ciała.

Do tej pory nie opracowano szczepionki, która zabezpieczałaby przed zarażeniem się wirusem i jedyną metodą zapobiegania chorobie jest stosowanie środków odstrasżających insekty [29; 30].

W Ameryce Północnej chorobą powodującą największą śmiertelność wśród zarażonych jest gorączka plamista Gór Skalistych (ang. *Rocky Mountain Spotted Fever*, RMSF) wywołana ugryzieniem przez kleszcza. Jednak również inne choroby mogą być przekazywane przez pchły, muchy, kleszcze i komary. W kilku regionach Stanów Zjednoczonych komary przenoszą patogeny gorączki Zachodniego Nilu, zapalenia mózgu St. Louis oraz zapalenia mózgu występującego u koni. W południowym Teksasie największy problem stanowią denga i malaria oraz leiszmanioza przenoszona przez pchły. Kleszcze w Stanach Zjednoczonych mogą przenosić patogeny boreliozy, RMFS, tularemii oraz wielu innych niebezpiecznych chorób [14].

W warunkach polskich repelenty stosuje się, aby uniknąć niebezpiecznych ugryzień komarów, użądleń os i pszczoł oraz kontaktu z kleszczami. Ugryzienia komarów, prócz uciążliwego swędzenia, nie powodują większych problemów. Użądlenia os i pszczoł w większości przypadków, oprócz opuchlizny i niewielkiego bólu, nie niosą ze sobą poważniejszych objawów. Jednak istnieje pewna grupa ludzi do tego stopnia uczulona na jad tych owadów, że nawet niewielka liczba ukąszeń może doprowadzić do niewydolności krążenia i oddychania, a nawet do śmierci. Skutki takie występują rzadko, u większości uczulonych osób obserwuje się kilkucentymetrowy obrzęk, reakcje pęcherzowe, gorączkę i ogólne złe samopoczucie. Największym zagrożeniem są kleszcze, które przenoszą pierwotniaki, bakterie i wirusy powodujące zachorowania ludzi na np. kleszczowe zapalenie mózgu i boreliozę [24; 31; 32].

Wielu zachorowań można by uniknąć, stosując odpowiednie środki profilaktyczne. Podróżni wybierający się w dalekie podróże do krajów tropikalnych, egzotycznych obowiązkowo powinni poddać się badaniom i szczepieniom przeciwko chorobom, które na danych obszarach występują. Powinni również unikać przebywania poza domem w czasie największej aktywności owadów, czyli od zmierzchu do świtu, stosować insektycydy na ubrania oraz unikać jaskrawych kolorów ubrań i intensywnych perfum. Bardzo dużą skutecznością w ochronie przed ugryzieniami charakteryzują się repelenty, które mogą być stosowane bezpośrednio na skórę bądź aplikowane na ubrania. Zapotrzebowanie na tego rodzaju środki wzrasta szczególnie w okresach wakacyjnych, gdy większość ludzi spędza czas wolny nad jeziorami, w lasach lub w krajach tropikalnych, a w takich warunkach człowiek narażony jest na bezpośredni kontakt z różnymi owadami i na ich ugryzienia.

Repelenty wykorzystuje się przede wszystkim do ochrony ludności zamieszkującej rejon, w których choroby, takie jak malaria, denga czy gorączka Zachodniego Nilu, występują powszechnie. Są to najbiedniejsze kraje Trzeciego Świata, w których prowadzone są akcje organizowane przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) mające na celu ograniczenie rozpowszechniania się śmiertelnych chorób [14; 15; 23].

3. Działanie i sposób wykorzystania środków odstrasżających owady

Wszystkie insekty przyciągane są przez wydzielane przez organizm człowieka pot, ciepło, dwutlenek węgla i zapach. Ugryzienia mogą wywołać różne choroby i reakcje alergiczne, dlatego tak istotne jest stosowanie środków zapobiegawczych. Najskuteczniejszą ochronę zapewniają repelenty. Wyróżnia się dwie grupy repelentów; preparaty, które mogą być stosowane bezpośrednio na skórę i ubrania, oraz substancje przeznaczone do użytku wyłącznie na ubraniach, siatkach na okna oraz moskitierach. Niezależnie od substancji aktywnej, rodzaju i stężenia repelentu stosowanego bezpośrednio na skórę każdy z nich wykazuje podobny mechanizm działania. Tworzy na skórze parującą warstwę ochronną mającą dla owadów nieprzyjemny smak i zapach. Parowanie związane jest z temperaturą wrzenia tego związku, która powinna wynosić 230-260°C. Substancje mające zbyt niską temperaturę wrzenia parują za szybko, natomiast te, które mają zbyt wysoką temperaturę wrzenia, parują niewystarczająco, aby zapewnić atmosferę ochronną. Ochrona zmniejsza się, gdy następuje utrata repelentów przez pocenie, pranie, silne wiatry i wysoką temperaturę. Czas ochrony zależy od użytego związku, osoby, środowiska oraz od rodzaju owadów. Wiele repelentów działa zbyt krótko, powoduje efekty uboczne i słabo chroni przed takimi owadami gryzącymi, jak pszczoły i osy [13]. Czas działania zależy od rodzaju substancji aktywnej repelentu oraz od jej stężenia. Środki odstrasżające muszą wykazywać odpowiednie właściwości w stosunku do miejsc ich zastosowania. Obecnie na rynku dostępnych jest wiele rodzajów repelentów. Mogą mieć one postać aerozoli, emulsji, kremów, nebulizatorów, olejków do opalania, pudrów oraz emulsji do impregnowania odzieży [16]. Od dawna naukowcy z całego świata poszukują idealnego środka odstrasżającego, który powinien wykazywać długotrwałe, efektywne działanie przeciwko różnorodnym insektom, nie powodować podrażnienia skóry oraz innych skutków ubocznych. Ważne jest również, aby nie uszkadzał ubrań, nie osłabiał materiału, był w stanie przetrwać wielokrotne pranie oraz by był nieaktywny względem tworzyw sztucznych i ich nie niszczył [13; 16].

4. Repelenty naturalne

Substancje naturalne, tj. dymy, smoły, rośliny w mieszkaniach albo wcierane w skórę olejki, były od dawna stosowane jako środki odstrasżające insekty. Na przestrzeni lat, pomimo otrzymania wielu repelentów syntetycznych, naturalne produkty nie traciły na znaczeniu. Poszukuje się wciąż nowych roślin, z których można by otrzymywać olejki o działaniu odstrasżającym. Olejki te są mieszaninami wieloskładnikowymi, w których występują przede wszystkim alkohole, aldehydy, ketony, fenole, estry, etery i terpeny w różnych proporcjach [33]. Olejki pozyskuje się z całych roślin lub

z ich różnych części: nasion, kwiatów, liści, łodyg. Skład chemiczny i zastosowanie wybranych olejków eterycznych przedstawiono w tab. 1. W zależności od rodzaju olejku stosuje się różne metody otrzymywania:

- wyciskanie,
- destylację za pomocą pary wodnej,
- ekstrahowanie z roślin za pomocą rozpuszczalników organicznych (takich jak eter naftowy, benzen, aceton lub toluen) lub cieczy nadkrytycznych,
- ekstrahowanie z koncentratów otrzymywanych przez macerację (metoda ekstrakcji z roślin lub kwiatów za pomocą tłuszczów, nietlotnych olejów roślinnych, wazeliny, wosku parafinowego na zimno albo na ciepło) [34; 35].

Wśród wielu rodzajów olejków eterycznych na szczególną uwagę zasługuje olejek cytronellowy. Został po raz pierwszy otrzymany w 1901 roku, a w roku 1948 zarejestrowany jako substancja aktywna preparatów odstrasżających [13]. Wykazuje bardzo dobre właściwości odstrasżające owady. Stosowany jest w perfumerii jako dodatek do mydeł, detergentów, środków czyszczących oraz jako środek odstrasżający insekty: komary, kleszcze, muchy oraz pchły. Ponadto charakteryzuje się świeżym, przyjemnym zapachem. Olejek cytronellowy jest ważnym przemysłowo produktem otrzymywanym z różnych gatunków palczatki *Cymbopogon*. Trawa cytronellowa, która początkowo uprawiana była tylko w Sri Lance, obecnie rozpowszechniła się w całej Azji i niektórych rejonach Środkowej i Południowej Ameryki. Substancja pozyskiwana jest z liści i łodyg metodą destylacji za pomocą pary wodnej. Wyróżnia się dwa najważniejsze typy olejku: olejek cytronellowy otrzymywany z palczatki *Cymbopogon nardu* Rendle z Ceylonu oraz olejek cytronellowy pozyskiwany z palczatki *Cymbopogon winterianus* Jowitt z Jawy. Różnica między tymi olejkami sprowadza się do zawartości podstawowych składników: geraniolu i cytronellalu, która decyduje o ich zastosowaniu. Dzięki wysokiej zawartości tych składników olejek z rośliny rosnącej na Jawie jest ważnym źródłem pochodnych wchodzących w skład perfum. Szacuje się, że światowa produkcja olejku wynosi ok. 5000 ton rocznie. Największym producentem olejku z Ceylonu jest Sri Lanka, natomiast olejku z Jawy – Indonezja. Do głównych eksporterów zalicza się Chiny, Indonezję, Tajwan, Sri Lanke, Gwatemalę, Argentynę i Brazylię. Środki odstrasżające insekty zawierające olejek cytronellowy występują w dwóch postaciach:

- ciekłej (służą do spryskiwania skóry lub odzieży),
- stałej (świece zapachowe).

Produkty z olejkiem cytronellowym do stosowania bezpośrednio na skórę obecnie są dostępne o stężeniu 5-15% i zapewniają ochronę przez okres 0,5-2 godzin [13; 36]. Na rynku polskim są mało znane i tym samym trudno dostępne. Olejek cytronellowy ma również zastosowanie w ochronie żywności przed szkodnikami. Zabezpiecza się nim opakowania kartonowe zawierające pszenicę. W ten sposób do wnętrza kartonu dostaje się 50% mniej szkodników [37-39].

Tabela 1. Skład chemiczny i zastosowanie olejków eterycznych o właściwościach repelentnych

Nazwa olejku	Nazwa rośliny macierzystej	Źródło olejku	Wydajność olejku, %	Skład chemiczny	Odstraszane owady
Cytronellowy	Palczatka cytronellowa (<i>Cymbopogon nardus</i>)	Liście, łodygi	0,4-0,7	Cytronellol – 3,7-dimetylooktenol, geraniol	Komary
Lawendowy	Lawenda wąskolistna (<i>Lavandula angustifolia</i>)	Kwiaty	0,7-0,9	Octan linalilu (30-45%), linalool (30-49%), cineol (1,0-2,0%), kamfora (0,5-1,0%), alkohol amylowy, borneol, geraniol	Mole, karaluchy
Paczuli	Brodzicz palczatka (<i>Pogostemon patchouli</i>)	Liście	2,6-4,0	Patchoulen, patchoulol, azulen, guajen, eugenol	Mole, kleszcze
Mięty pieprzowej	Mięta pieprzowa (<i>Metha piperita</i>)	Liście	0,1-0,4	Mentol (48-68%), menton (do 25%), jasmon (0,1%), piperiton, kemfen, pinen, limonen, saninen, kadynen, pulegon, cyneol, kwas walerianowy i kwas octowy	Muchy, komary, kleszcze
Bazyliowy	Bazylika właściwa (<i>Ocimum basilicum</i>)	Liście, łodygi, kwiaty	0,1-0,3	Linalol (55%), metylochawikol (12%), linolen, eugenol (10%)	Komary
Eukaliptusowy	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Liście	0,75-1,25	Eukaliptol (80%), cineol, pinen, kamfen, terpineol, aldehyd masłowy, walerianowy i kapronowy, alkohole etylowy, amylowy i izoamylowy (20%)	Komary
Anizowy	<i>Pimpinella Anisum</i>	Nasiona	1,5-6,0	Anetol (90%), kwas anizowy, keton anizowy i metylochawikol (10%)	Pchły

Źródło: opracowanie własne.

Dobre właściwości odstrasżające wykazuje również olejek lawendowy. Lawenda będąca źródłem olejku pochodzi z krajów położonych w basenie Morza Śródziemnego, gdzie rośnie na ubogich, skalistych ziemiach w łagodnym, nadmorskim klimacie. Różne gatunki rośliny obecnie uprawiane są na całym świecie: w Stanach Zjednoczonych, Australii, Wielkiej Brytanii, Bułgarii, Japonii, Argentynie, Brazylii, we Wschodniej Afryce i na Ukrainie. Wyróżnia się trzy rodzaje lawendy ze względu na skład chemiczny olejków, które są z niej otrzymywane: *Lavandula angustifolia*, *Lavandula x intermedia* oraz *Lavandula latifolia*. Najcenniejszy olejek lawendowy pozyskiwany jest z lawendy wąskolistnej (*L. angustifolia*). Odmiana *L. x intermedia* jest źródłem olejku lawendynowego, a *L. latifolia* – olejku spikowego o dużej zawartości kamfory, która wykazuje właściwości odstrasżające mole i komary. Olejki otrzymywane są metodą destylacji za pomocą pary wodnej z kwiatów lawendy. Światowa produkcja najwyższej jakości olejku lawendowego wynosi ok. 200 ton rocznie. Olejek lawendynowy otrzymuje się rocznie w ilościach 1000 ton, natomiast olejek spikowy – w ilościach 150–200 ton. Wszystkie rodzaje olejków można stosować oddzielnie bądź w mieszaninach z innymi olejkami eterycznymi w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym. Ponadto stosuje się je w lecznictwie, aromaterapii oraz w preparatach o działaniu odstrasżającym owady i środkach przeciwmolowych. W produktach odstrasżających przeznaczonych do stosowania bezpośrednio na skórę występuje w stężeniu 6% i zapewnia ochronę przez ok. 30 minut. Przyspiesza gojenie i łagodzi podrażnienia w miejscu odczynów po ukąszeniach [36,40,41].

Dzięki dużej zawartości mentolu odstrasżające działanie w stosunku do wielu owadów wykazuje olejek mięty pieprzowej. Pozyskuje się go metodą destylacji z parą wodną z liści mięty, byliny znanej i powszechnie stosowanej już w starożytności. Występuje kilka rodzajów mięty, która jest uprawiana w różnych regionach na świecie. Najczęściej spotykanymi są: mięta japońska (*Mentha arvensis*), mięta pieprzowa (*Mentha piperita* L.), mięta zielona (*Mentha spicata*) oraz mięta długolistna (*Mentha longifolia*). Produkcja światowa olejku mięty pieprzowej wynosi ponad 4000 ton rocznie, z czego 90% otrzymuje się w Stanach Zjednoczonych. Stosowany jest w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, spożywczym oraz w medycynie. Wykazuje silne właściwości odstrasżające na wiele rodzajów komarów. Szczególnie silne jest jego działanie repelentne w stosunku do gatunku *Anopheles culicifacies* będącego nosicielem pierwotniaków wywołujących w malarię w Indiach [42; 43].

Olejek bazyliowy wykazuje dobre właściwości odstrasżające komary. Otrzymuje się go z nadziemnych części rośliny z rodziny *Ocimum*; z liści, łodyg oraz kwiatów. Roślina pochodzi z Indii i Iranu, lecz obecnie jest uprawiana w różnych regionach na całym świecie. Świeża i suszona bazylia jest używana w dużych ilościach jako przyprawa w kuchni śródziemnomorskiej. Ponadto stosowana jest w medycynie, farmacji i perfumerii. Olejek bazyliowy kojąco wpływa na zmęczenie psychiczne, przeziębienie, a także stosowany jest w pierwszej pomocy w przypadku użądlenia bądź ugryzienia jadowitych owadów i zwierząt. Wyróżnia się olejek bazyliowy po-

zyskiwany z bazylii właściwej (*Ocimum basilicum L.*), który wykazuje właściwości odstrasżające w stosunku do komarów z rodziny *Anopheles* [44-46].

Skuteczny w walce z komarami jest również olejek eukaliptusowy. Od ponad 140 lat olejek eukaliptusowy jest otrzymywany i wykorzystywany jako składnik farmaceutyków, środków kosmetycznych i czyszczących. Pozyskuje się go z liści drzewa eukaliptusowego, rośliny pochodzącej z Australii, obecnie rosnącej także w Indiach, Afryce południowej i północnej, we Francji, Włoszech, w Hiszpanii i Portugalii, Gwatemali i Brazylii. W ciągu roku produkuje się ok. 4000 ton, z czego tylko 120 ton pozyskuje się w Australii. Największym producentem są Chiny, gdzie wytwarza się 80% światowej produkcji [47].

Do ochrony przeciwko kleszczom i molom poleca się stosowanie olejku paczuli pozyskiwanego metodą destylacji z parą wodną z liści brodzca palczatki (*Pogostemon patchouli*). Roślina pochodzi z tropikalnych rejonów Azji i obecnie intensywnie uprawiana jest w Chinach, Indiach, Indonezji, Malezji, Wietnamie, na Filipinach oraz w Zachodniej Afryce. Olejek paczuli znalazł zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym i chemii gospodarczej [48].

Wszystkie olejki eteryczne stosowane jako repelenty dają krótkotrwałą ochronę wynoszącą maksymalnie 2 godziny. Stężenie olejków eterycznych w produktach przeznaczonych do stosowania bezpośrednio na skórę jest niskie ze względu na bezpieczeństwo ich użytkowania. Olejki w wyższych stężeniach mogą wywoływać reakcje alergiczne i podrażnienia skóry. Wciąż poszukuje się rośliny o składzie pozwalającym na otrzymanie substancji, która swoją mocą odstrasżającą dorównywałaby środkom syntetycznym.

5. Rozwój repelentów syntetycznych na przestrzeni lat

Pierwszymi repelentami służącymi do ochrony człowieka przed owadami były produkty naturalne. W miarę rozwoju nauki i techniki, częstszych podróży i szybkiego rozpowszechniania się śmiertelnych chorób wzrosło zapotrzebowanie na środki o szerszym zakresie i dłuższym czasie działania. Właściwości fizykochemiczne wybranych substancji aktywnych repelentów przedstawiono w tab. 2. Najwcześniej uzyskanymi repelentami syntetycznymi były ftalany dialkylowe, które zostały wynalezione w 1929 roku. W latach 30. i 40. XX wieku ftalan dimetylowy o wzorze:

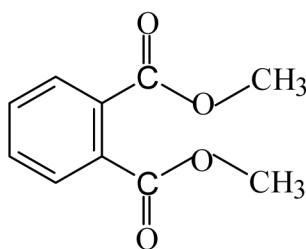
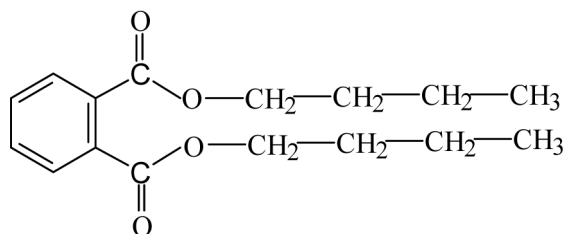


Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne wybranych substancji aktywnych repelentów

Właściwości	Nazwa handlowa preparatu						
	Fialan dimetylu	Fialan dibutyli	Rutgers 612	Permetryna	IR 3535, Merck 3535	DEET	Pikarydyna, KBR 3023, Bayrepeel
Nazwa chemiczna	Ester dimetylowy kwasu ftalowego	Ester dibutyliowy kwasu ftalowego	2-Etylo-1,3-heksanodiol	Ester (3-fenoksyfenylo)-metylowy kwasu 3-(2,2-dichloroetylo)cyklopropano-karboxylowego	Ester etylowy kwasu 3-(N-acetylo-N-butyl)aminopropionowego	N,N-Dietylo-m-toluamid	Ester 1-metylopropylowy kwasu 2-(2-hydroksyetylo)-1-piperidynokarboxylowego
Wzór sumaryczny	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	C ₈ H ₁₈ O ₂	C ₂₁ H ₂₀ ClO ₃	C ₁₁ H ₂₁ NO ₃	C ₁₂ H ₁₇ NO	C ₁₂ H ₂₃ NO ₃
Postać fizyczna	Oleista ciecz o słabym zapachu	Bezbarwna, oleista ciecz o słabym zapachu	Bezbarwna, bezwonna, lepka ciecz	Ciało stałe lub gęsta ciecz	Bezbarwna lub żółtawa ciecz o słabym zapachu	Bezbarwna ciecz o słabym zapachu	Bezbarwna lub lekko brązowa, bezwonna ciecz
Masa cząsteczkowa, g/mol	194,18	278,35	146,23	391,28	215,3	191,27	229,3
Gęstość, g/cm ³	1,1940	1,0459	0,9422	1,19	0,999	0,996	1,07
Temp. topn., °C	6,0	-35,0	-40,0	34,0	-20,0	-41,0	-170,0
Temp. wrz., °C	284,0	340,0	241-249	200,0	292	111,0	296,0
Temp. zapłonu, °C	150,0	160,0	128,0	61,0	159,0	155,0	142,0
Prężność par w temp. 20°C, hPa	0,008	<0,1	<0,01	-	0,0015	3,0	3,4

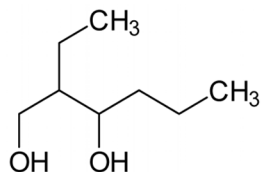
Źródło: opracowanie własne.

i ftalan *n*-butylowy o wzorze:



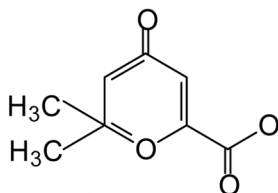
były powszechnie stosowane w preparatach odstrasżających owady. W roku 1978 były najczęściej używanymi składnikami repelentów. Ftalan dimetylu okazał się skuteczną substancją w ochronie przed kleszczami przenoszącymi boreliozę. Stawowi on dodatek do wielu obecnie znajdujących zastosowanie środków odstrasżających komary i kleszcze stosowanych bezpośrednio na skórę. Ftalan dibutyli jest składnikiem repelentów przeznaczonych do stosowania na odzież [13; 49].

Rutgers 612 to nazwa handlowa repelentu, którego głównym składnikiem aktywnym jest 2-etylo-1,3-heksanodiol o wzorze:



Mimo że preparat wykazuje dobre właściwości odstrasżania komarów, został wycofany z użycia. W wyniku badań w Stanach Zjednoczonych uznano, że może być niebezpieczny dla kobiet w ciąży i powodować wady rozwojowe u dzieci [13].

W 1937 roku został opatentowany Indalon (ester butylowy kwasu 3,4-dihydro-2,2-dimetylo-4-okso-2H-pirano-6-karboksylowego) o wzorze:

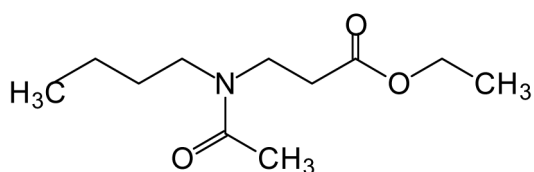


wykazujący silne właściwości odstrasżające względem pasożyta skórniego (swędzi-ka jesiennego), który może być przyczyną wielu zmian i stanów zapalnych na skórze ludzi i zwierząt [5; 50].

Intensywne i kompleksowe badania nad repelentami rozpoczęto w Stanach Zjednoczonych ze względu na udział żołnierzy armii amerykańskiej w II wojnie światowej i walkach w tropikalnej Azji, w Korei, w Wietnamie, a później w ope-

racji „Pustynna burza” w Iraku. Badania te są kontynuowane ze względu na udział żołnierzy krajów należących do ONZ w misjach pokojowych w Afryce i na Bliskim Wschodzie. Na początku spróbowano polepszyć odstrasżające działanie znanych już repelentów przez mieszanie ich ze sobą w różnych proporcjach. W praktyce używano preparatu zwanego „6-2-2”, czyli mieszaniny składającej się z 6 części ftalanu dimetylowego, 2 części Indalonu i 2 części repelentu Rutgers 612. Preparat ten był dostępny po II wojnie światowej w komercyjnej sprzedaży pod różnymi nazwami, lecz pod wieloma aspektami jego działanie nie było zadowalające. Mieszanka zabezpieczała tylko na 2 godziny przed ugryzieniami komarów i 4 godziny przed ugryzieniem kleszczy. W laboratorium w Orlando na Florydzie przetestowano ponad 16 tys. połączeń różnych związków chemicznych. Testy kliniczne z udziałem ludzi rozpoczęły się w 1942 roku. Użyto do nich przypadkowych substancji dostępnych komercyjnie lub z laboratoriów rządowych i uczelni wyższych. W czasie badań wyłoniono te substancje, które miały właściwości odstrasżające. Testowano je na ludziach, aby stwierdzić, czy podrażniają skórę i czy mają jakieś efekty uboczne. W roku 1946 naukowcy z Departamentu Rolnictwa w Stanach Zjednoczonych otrzymali nowy syntetyczny repelent o nazwie DEET. Udostępniono go do użytku publicznego w 1957 roku. DEET, czyli *N,N*-dietylo-*m*-toluamid, jest aktywnym składnikiem większości preparatów o działaniu odstrasżającym. Do dziś z wszystkich testowanych związków DEET jest najbardziej skuteczny w odstrasżaniu owadów – kleszczy, komarów, moskitów. Od wprowadzenia DEET na rynek pozostał on najsukuteczniejszym repelentem, mimo odkrywania coraz nowszych repelentów [13; 31].

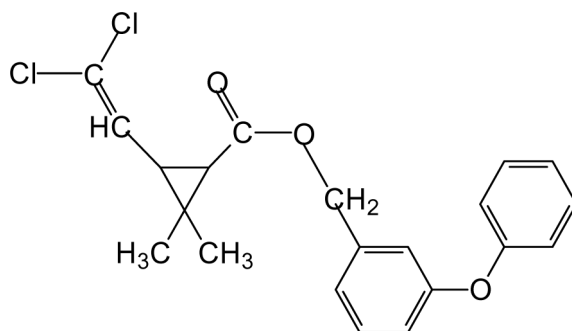
IR 3535 (Insect Repellent 3535), ester etylowy *N*-acetylo-*N*-butylo-beta-alaniny o wzorze:



jest doskonałym preparatem odstrasżającym insekty. Charakteryzuje się bardzo wysoką skutecznością i szerokim zakresem działania, co zostało potwierdzone licznymi badaniami. Wykazuje silne właściwości odstrasżające względem komarów, mrówek, much domowych, kleszczy, meszek, pszczół, pcheł, os, wszy i karaluchów. Spełnia najsurowsze wymagania stawiane tego typu produktom. Stosowanie na skórę nie powoduje podrażnień i alergii, jest nietoksyczny, zapewnia efektywną ochronę przed insektami. Charakteryzuje się długotrwałym działaniem do kilku godzin, nawet w trudnych warunkach klimatycznych. Jego dodatkowymi zaletami są wysoka stabilność chemiczna, dobre właściwości estetyczne (brak zapachu, koloru itp.), łatwość wprowadzania do receptur kosmetycznych i farmaceutycznych oraz akcepto-

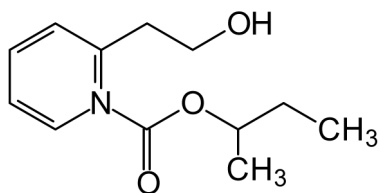
walne koszty surowca i wyrobu gotowego. W największym stopniu wykorzystywany jest jako aktywny składnik wielu preparatów odstrasżających insekty od zwierząt hodowlanych i domowych [51; 52].

Permetryna o wzorze:



jest substancją wykazującą właściwości owadobójcze i repelentne względem różnych grup owadów. Należy do grupy związków zwanej pyretroidami (są to syntetyczne odpowiedniki pyretryny). Jest aktywna względem dużej liczby insektów: wszy, kleszczy, much, moskitów, komarów i dodatkowo zabija kleszcze, gdy się z nią zetkną. Absorpcja permetryny u ludzi jest mała, co również wpływa na to, że jest mało toksyczna. Nie zanotowano efektów ubocznych stosowania permetryny. Repelenty zawierające permetrynę są rekomendowane do użytku na ubraniach, butach, moskitierach, sprzęcie biwakowym i działają na nich kilka miesięcy, jeśli rzeczy te nie będą prane. Ubranie nasączone permetryną odstrasza i zabija owady. Preparaty zawierające permetrynę znalazły również zastosowanie w ochronie drzew i krzewów owocowych, roślin ozdobnych i zielarskich oraz w leśnictwie [13; 53].

Najnowszym produktem z dziedziny środków odstrasżających owady jest pikaridyna o wzorze:

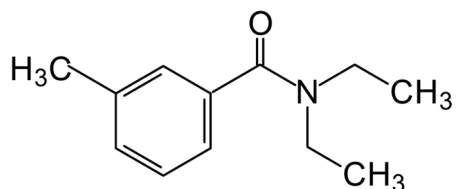


Repelent został wynaleziony przez naukowców z firmy BAYER w roku 1980. Obecnie pikaridyna jest najbardziej efektywną alternatywą DEET. Zapewnia długotrwałą ochronę i jest bezzapachowa. Jest bezpieczna, może być użytkowana zarówno przez dorosłych, jak i przez dzieci. Nie powoduje podrażnień skóry i innych reakcji alergicznych. W sprzedaży komercyjnej jest dostępna od roku 1998. Pikaridyna obecnie jest aktywnym składnikiem wielu repelentów, które stosowane są przede wszystkim w Europie i Australii. Występuje w preparatach przeznaczonych

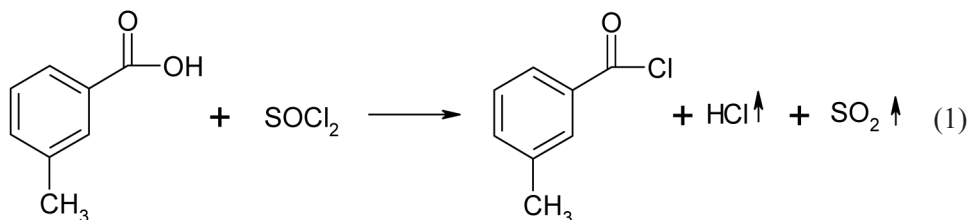
do użytku bezpośrednio na skórę, a także do pokrywania wnętrz domów. Została zarekomendowana przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) jako najlepsza ochrona przeciwko malarii. Udowodniono, że zapewnia najlepszą i najdłuższą ochronę przeciwko ugryzieniom komarów z rodziny *Anopheles*. Ponadto pikaridyna została również przetestowana pod względem oddziaływania na różne materiały. Okazało się, że może być stosowana bez żadnych ograniczeń. Nie powoduje uszkodzenia syntetycznych materiałów, co miało miejsce w przypadku stosowania preparatów zawierających DEET. Najlepsze właściwości odstrasżające pikaridyna wykazuje względem much, pcheł oraz komarów [51; 53-55].

6. DEET jako podstawowy syntetyczny repelent

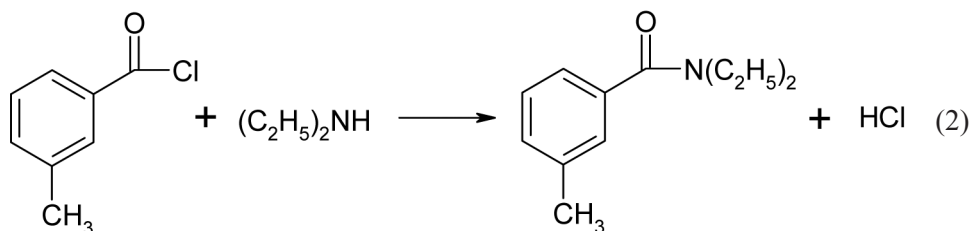
Surowcami w syntezie DEET (*N,N*-dietylo-*m*-toluamidu) o wzorze:



są: kwas *m*-toluolowy, chlorek tionylu oraz dietyloamina. Kwas *m*-toluolowy (kwas metylobenzoowy) jest aromatycznym kwasem karboksylowym o temperaturze topnienia 110°C i temperaturze wrzenia 263°C. Całkowicie rozpuszcza się w wodzie, łatwo rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Kwas *m*-toluolowy otrzymuje się przez utlenianie *m*-ksylenu. Substancją chlorującą w syntezie DEET jest chlorek tionylu, bezbarwna, dymiąca ciecz, o temperaturze topnienia -104,5°C i temperaturze wrzenia 79°C. Mimo właściwości korozyjnych związek ten jest używany jako reagent chlorujący, gdyż zapewnia wysoką wydajność reakcji i małe problemy z oczyszczaniem produktu. Dietyloamina jest reagentem i jednocześnie zapewnia alkaliczne środowisko właściwej reakcji otrzymywania DEET. Substancja ta jest cieczą o temperaturze wrzenia 55,5°C i temperaturze topnienia -50°C. Otrzymywanie DEET jest procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie kwas *m*-toluolowy reaguje z chlorkiem tionylu:



Reakcja zachodzi w temperaturze 50-70°C z 100-procentową wydajnością, a jej wynikiem jest otrzymanie dużo bardziej reaktywnego chlorku *m*-toluilu. Środowiskiem reakcji jest rozpuszczalnik – dichloroetan lub tetrachlorek węgla. W czasie reakcji powstają produkty gazowe: HCl i SO₂, co korzystnie przesuwają równowagę reakcji w stronę produktu głównego. W drugim etapie procesu chlorek *m*-toluilu reaguje z dietyloaminą, dając *N,N*-dietylo-*m*-toluamid:



Reakcja z dietyloaminą zachodzi w temperaturze 10-12°C i jest silnie egzotermiczna [57; 58].

Działanie DEET polega na zakłócaniu percepcji owadów, co powoduje uniemożliwienie zlokalizowania ofiary. Owady wyszukują cel swojego ataku, wyczuwając kwas mlekowy, który jest składnikiem potu człowieka. Zastosowaniu repelentów powoduje ukrycie czynników przyciągających owady. Preparaty z DEET są popularne na całym świecie ze względu na ich niezawodność i długość działania. Mogą być stosowane zarówno na skórę, jak i na ubranie. Im wyższe jest stężenie substancji aktywnej w repelencie, tym dłużej będzie on chronił przed ugryzieniami. Graniczna zawartość DEET w repelentach wynosi 50%, gdyż powyżej tej wartości nie jest możliwe osiągnięcie większych korzyści. Długotrwałość działania zależy także od temperatury, parowania oraz wilgotności. W Stanach Zjednoczonych opracowano preparat o nazwie EDITAR, który jest rekomendowany przez armię USA. Nie jest dostępny w komercyjnej sprzedaży, przeznaczony jest jedynie do celów wojskowych. Jest to repelent o długotrwałym działaniu. Środek zawiera nieaktywny składnik, który wiąże molekuły DEET i uwalnia go przez 12 godzin, przez co czas działania jest 300 razy dłuższy. Repelenty na bazie DEET nakładane na skórę zgodnie z instrukcją mogą być używane z filtrami UV bez spadku efektywności odstraszania owadów. Właściwość ta umożliwia stosowanie preparatów odstraszających w trakcie długotrwałego przybywania w miejscach nasłonecznionych. W przypadku nasączenia ubrań preparatem z DEET należy określić rodzaj tkaniny, gdyż niektóre z nich mogą ulec zniszczeniu. DEET jest bezpieczny w stosowaniu na bawełnę, wełnę i nylon. Może uszkadzać włókno poliuretanowe – spandex, włókno z celulozy regenerowanej – wiskozę, octany oraz barwione wyroby skórzane. DEET może rozpuszczać tworzywa sztuczne. Przeprowadzono również testy palności, które wykazały, że niektóre tkaniny spryskane DEET (np. poliester, akryl) zapalały się natychmiast przy kontakcie z płomieniem [13; 16; 51].

DEET może wywołać podrażnienia skóry u osób wrażliwych. Większość danych na temat toksyczności DEET jest związana z przypadkami spożycia tego związku, które może spowodować śpiączkę, niedociśnienie, a także śmierć. Śmierć związana jest z obecnością DEET we krwi w ilości 1 mmol/litr. Objawy zatrucia substancją mogą wystąpić od 1 godziny do nawet 48 godzin po spożyciu. Odnotowanych przypadków reakcji chorobowych na DEET jest bardzo mało. Wynika to z faktu, że związek ze względu na swoją popularność był bardzo często poddawany badaniom. Nie było żadnych poważnych chorób wywołanych przez DEET, gdy repelenty były stosowane zgodnie z instrukcją producenta [13; 40]. Nie zaleca się stosowania preparatów z DEET u dzieci poniżej 6 miesiąca życia. Dla dzieci w wieku od 6 miesięcy do 1 roku życia zalecana jest tylko 1 aplikacja dziennie, natomiast dla dzieci od 2 do 12 lat zaleca się do 3 aplikacji. Maksymalne stężenie DEET w preparacie powinno wynosić 10% lub mniej w przypadku dzieci do 12 roku życia. Wynikają z tego problemy, gdyż repelenty o takim małym stężeniu działają 2-3 godziny. Całkowicie bezpieczne jest stosowanie DEET u kobiet w ciąży. Przeprowadzono liczne badania, które dowiodły, że preparaty nie oddziałują negatywnie na matkę i na dziecko [40].

DEET często wykrywany jest w środowiskach wodnych na terenie całego świata. Główną drogą dostania się substancji do wód są ścieki komunalne. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że ryzyko ekologiczne związane z obecnością DEET w środowiskach wodnych dla organizmów żywych jest minimalne [53].

Literatura

- [1] <http://www.lotnisko.biz/archiwum/2007/3/ptaki.pdf>
- [2] Raabe Z., *Układ do odstrasżania dokuczliwych owadów*, „Elektronika dla Wszystkich” 2007, 7, 58.
- [3] <http://ztr.amu.edu.pl/ToTioN/article.php?a=48>.
- [4] Rusiecki W., *Toksykologia środków ochrony roślin*, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1973.
- [5] Malinka W., *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed, Wrocław 1999.
- [6] White-Stevens R., *Pestycydy w środowisku*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1977.
- [7] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [8] Krajewski A., Perkowski J., Witomski P., *Środki ochrony zabytków – perspektywy dezynsekcji i dezynfekcji zabytków za pomocą promieni gamma*, materiały konferencyjne, Łódź 2005.
- [9] De Coensel N., Desmet K., Sandra P., Górecki T., *Domestic sampling: Exposure assessment to moth repellent products using ultrasonic extraction and capillary GC-MS*, “Chemosphere” 2008, 71(4), 711.
- [10] Hebeish A., Founda Moustafa M.G., Hamdy I.A., EL-Sewy S.M., Abdel-Mohdy F.A., *Preparation of durable insect repellent cotton fabric: Limonene as insecticide*, Carbohydr. Polym. 2008, 74, 268.
- [11] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 25 czerwca 2008 r. w sprawie środków dopuszczonych do skażania alkoholu etylowego.
- [12] <http://www.cpsc.gov/LIBRARY/FOIA/foia99/os/aversive.pdf>.

- [13] Brown M., Hebert A.A., *Insect repellents: An overview*, "American Academy of Dermatology" 1997, **36**(2), 243.
- [14] Elston D.M., *Prevention of arthropod-related disease*, "American Academy of Dermatology: 2004", **51**(6), 947.
- [15] Checkley A.M., Hill D., *Prevention of malaria in long-term travels*, "Trends in Parasitology" 2007, **23**(10), 462.
- [16] Katz T.M., Miller J.H., Hebert A.A., *Insect repellents: Historical perspectives and new developments*, "American Academy of Dermatology" 2008, **58**(5), 865.
- [17] Burfield T., Reekie S.-L., *Mosquitoes, malaria and essential oils*, Int. J. Aromather. 2005, **15**(1), 30.
- [18] <http://www.who.int/malaria/wmr2008/>.
- [19] Minakawa N., Sonye G., Futami K., Kaneko S., Mushinzimana E., Fillinger U., *A large field trial to evaluate the efficacy of bacillus larvicides for controlling malaria in western Kenya: Study design and methods*, Trop. Med. Health 2007, **35**(2), 41.
- [20] www.malaria.com.
- [21] Greenwood B.M., Bojang K., Whitty C.M., Targett G.A.T., *Malaria*, "Lancet" 2005, **365**(9469), 1487.
- [22] N'Guessan R., Rowland M., Moumouni T.-L., Bli Kesse N., Carnevale P., *Evaluation of synthetic repellents on mosquito nets in experimental huts against insecticide-resistant Anopheles gambiae and Culex quinquefasciatus mosquitoes*, Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg. 2006, **100**(12), 1091.
- [23] Greenwood B.M., *Control to elimination: implications for malaria research*, "Trends in Parasitology" 2008, **24**(10), 449.
- [24] Rapiejko P., Lipiec A., *Komary – nie tylko alergologia*, „Alergoprofil” 2006, **2**(2), 21-25.
- [25] Lipiec A., *Podróże i zdrowie*, „Alergoprofil” 2007, **3**(2), 53.
- [26] Halstead S.B., *Dengue*, "Lancet" 2007, **370**(9599), 1644.
- [27] Halstead S.B., Deen J., *The future of dengue vaccines*, "Lancet" 2002, **360**(9341), 1243.
- [28] Monath T.P., *Yellow fever: an update*, "Lancet Infectious Diseases" 2001, **1**(1), 11.
- [29] Kondrusik M., Pancewicz S., Ząjkowska J., Grygorczuk S., Hermanowska-Szpakowicz T., *Choroby zakaźne*, „Lekarz – miesięcznik dla POZ” 2006.
- [30] www.health.gov.on.ca.
- [31] Antwi F.B., Shama L.M., Peterson R.K.D., *Risk assessments for the insect repellents DEET and picaridin*, Regul. Toxicol. Pharm. 2008, **51**(1), 31.
- [32] www.palynology.allergy.pl.
- [33] Omolo M.O., Okinyo D.O., Ndiege I.O., Lwande W., Hassanali A., *Repellency of essential oils some Kenyan plants against Anopheles gambiae*, "Phytochemistry" 2004, **65**(20), 2797.
- [34] Klimek R., *Olejki eteryczne*, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957.
- [35] www.isztar.mf.gov.pl.
- [36] Koren G., Matsui D., Bailey B., *DEET-based insect repellents: safety implications for children and pregnant and lactating women*, "Canadian Medical Association Journal" 2003, **169**(3), 209.
- [37] Wong K.K.Y., Signal F.A., Champion S.H., Motion R.L., *Citronella as an Insect Repellent in Food Packaging*, J. Agr. Food Chem. 2005, **53**(11), 4633.
- [38] Choochote W., Chaithong U., Kamsuk K., Jitpakdi A., Tippawangkosol P., Tuetun B., Champa-kaew D., Pitasawat B., *Repellent activity of selected essential oils against Aedes aegypti*, "Fitoterapia" 2007, **78**(5), 359.
- [39] Torres R.C., Tio B.D.J., *Citronella oil industry: challenges and breakthroughs*, http://mis.dost.gov.ph/itdi/R&D/cmd/CITRONELLA_OIL.pdf.
- [40] Bienvenu F., *Lavender growing for oil production*, <http://platypuscountry.org.au/fileadmin/bombala/registrations/business/Lavender/Growinglavenderforoil.pdf>, 1995.

- [41] Adam K.L., *Lavender production, products, markets and entertainment farms*, <http://attra.ncat.org/attra-pub/PDF/lavender.pdf>.
- [42] Ansari M.A., Vasudevan P., Tandon M., Razdan R.K., *Larvicidal and mosquito repellent action of peppermint (*Mentha piperita*) oil*, *Bioresour. Technol.* 2000, **71**, 267.
- [43] Peterson L., Bienvenu F., *Peppermint oil*, <http://www.rirdc.gov.au/pub/handbook/peppermint.pdf>.
- [44] Lawrencet B.M., *Essential oils: from agriculture to chemistry*, *Int. J. Aromather.* 2000, **10**(3-4), 82.
- [45] Opalchenova G., Obreshkova D., *Comparative studies on the activity of basil – an essential oil from *Ocimum basilicum* L. – against multidrug resistant clinical isolates of the genera *Staphylococcus*, *Enterococcus* and *Pseudomonas* by using different test methods*, *J. Microbiol. Meth.* 2003, **54**(1), 105.
- [46] Chalchat J.-C., Özcan M.M., *Comparative essential oil composition of flowers, leaves and stems of basil (*Ocimum basilicum* L.) used as herb*, *Food Chem.* 2008, **110**(2), 501.
- [47] Davis R., *Eucalyptus oil*, <http://www.rirdc.gov.au/pub/handbook/eucalyptoil.pdf>.
- [48] Erler F., Ulug I., Yalcinkaya B., *Repellent activity of five essential oils against *Cules pipiens*, “Fitoterapia” 2006, 77(7-8), 491.*
- [49] The Merck Index, *Thirteenth Edition*, 2001.
- [50] Debboun M., Frances S., Strickman D., *Insect repellents: principles, methods and users*, CRC Press, 2006.
- [51] Constantini C., Badolo A., Iiboudo-Sanogo E., *Field evaluation of the efficacy and persistence of insect repellents DEET, IR3535, and KBR 3023 against *Anopheles gambiae* complex and other Afrotropical vector mosquitoes*, *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* 2004, **98**, 644.
- [52] http://www.who.int/whopes/quality/en/IR3535_eval_april_2006.pdf.
- [53] Costanzo S.D., Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpin D.W., Sandstrom M.W., *Is there a risk associated with the insect repellent DEET (*N,N*-diethyl-*m*-toluamide) commonly found in aquatic environments?*, *Sci.Total Environ.*, 2007, **384**(1-3), 214.
- [54] Scheinfeld N., *Picaridin: a new insect repellent*, “*Journal of Drug in Dermatology*” 2004.
- [55] <http://www.bayrepel.com/bre/en/products/bayrepel/>.
- [56] www.picaridin.com.
- [57] *Encyklopedia techniki*, WNT, Warszawa 1972.
- [58] De Vekki A.V., Mozhukhina T. N., *Heterogeneous catalytic amidation of *m*-toluic acid by diethylamine*, *Pet. Chem.* 1997, **37**(4), 320.

INSECT REPELLENTS AS THE MOST EFFECTIVE PROTECTION OF HUMAN AGAINST INSECT BITES

Summary: Repellents are substances that affect organisms by disrupting their natural behaviour and because of that protect (for example) humans from insect bites or important materials from being destroyed. Insects are carriers of potentially serious ailments including malaria, dengue, Lyme disease, yellow fever or West Nile virus and may potentially transmit insect-borne diseases. The use of insect repellents may prevent the spread of disease and protect worldwide public health. The most efficacious and broadly used active ingredient of insect repellents is DEET (*N,N*-diethyl-*m*-toluamide). The goal of this article is to introduce fundamental information about repellents: classification, properties, use and their important part in protecting human life.