

Piretrini – sekundarni metaboliti insekticidnog djelovanja

Sažetak

Sekundarni metaboliti biljaka imaju važnu ulogu u reakciji biljaka na abiotički i biotički stres. Neke od bioaktivnih komponenti imaju izražena insekticidna svojstva, pa onda govorimo o insekticidnim biljkama poput dalmatinskog (*Tanacetum cinerariifolium* /Trevir./ Sch. Bip.) i kavkaškog buhača (*Tanacetum coccineum* (Willd.) Grierson) (aktivne komponente - piretrini), duhana (nikotin), neema (azadirachtin) i dr. Botanički insekticidi su uglavnom kraće perzistentnosti, pa su na osnovi njihove kemijske strukture razvijeni stabilniji sintetski insekticidi – piretroidi i neonikotinoidi, s ograničavanjem primjene kemijskih insekticida, botanički insekticidi dobivaju sve značajniju ulogu i u konvencionalnoj zaštiti bilja, ne samo ekološkoj. Posebno su značajni prirodni piretrini. Zbog brze razgradnje imaju kratku karencu što je često nedostatak, ali je i prikladno za zaštitu bilja prije same berbe, što je posebno prikladno kod suzbijanja octene mušice ploda.

Gljučne riječi: botanički insekticidi, dalmatinski buhač, *Tanacetum cinerariifolium* biopesticidi, ekološki pesticidi

Uvod

Između organizama i njihovog biotičkog i abiotičkog okoliša postoje različite kemijske interakcije. One posreduju u stalnom natjecanju između autotrofnih i heterotrofnih organizama. Tijekom svoje evolucije, biljke su razvile sofisticirane prilagodbe kako bi se nosile s biljojedima i patogenima, na što su oni razvili slično razrađene protu-prilagodbe kako bi nadvladale obranu biljaka. Osim primarnih metabolita biljaka koji sudjeluju u osnovnim životnim funkcijama kao što su dioba stanica i rast, respiracija, skladištenje i reprodukcija (Bosco i Butnariu, 2022), biljke proizvode i niz različitih metabolita koji nisu uključeni u primarni metabolizam. Sekundarni metaboliti biljaka su tvari koje im nisu esencijalne za rast i razvoj organizma, ali značajno doprinose u interakciji biljaka s okolišem i prilagodbi na biotički i abiotički stres (Yang i sur., 2018). Oni su biološki, fiziološki i ekološki aktivne tvari koje mogu biti atraktanti polinatorima, omogućiti kemijsku prilagodbu na stres ili mogu biti ofanzivne, defanzivne ili zaštitne kemikalije protiv mikroorganizama, animalnih herbivora ili čak drugih biljaka (Bosco i Butnariu, 2022).

U sekundarne metabolite biljaka se ubrajaju i prirodni toksini kojima se biljke štite od gljiva, kukaca i animalnih predatora. Deseci tisuća tih prirodnih pesticida otkriveni su u biljkama, a obično svaka biljka sadrži desetke takvih toksina. Kada je biljka izložena stresu ili napadnuta od strane štetnika, značajno povećava razinu tih prirodnih pesticida, koji štite biljku, ali ponekad mogu biti i akutno toksični za ljude koji ih konzumiraju (Ames i sur., 1990). Primjeri takvih bioaktivnih komponenti su nikotin, piretrini i rotenom koji se koriste kao pesticidi, dok se neki steroidi i alkaloidi koriste u farmaceutskoj industriji (Daraban i sur., 2021). Zahvaljujući tim pesticidnim svojstvima, prije razvoja sintetičkih insekticida značajnu ulogu u zaštiti bilja imali su insekticidni derivati biljaka (Grdiša i Gršić, 2013). Danas, kada se iznimna pozornost daje zaštiti okoliša, raste primjena botaničkih insekticida koji sve više zamjenjuju sintetske insekticide (Daraban i sur., 2021).

¹ prof. dr. sc. Aleksandar Mešić, prof. dr. sc. Boris Duralija, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Anamarija Bokulić Petrić, diol. Ing. agr., Ministarstvo poljoprivrede, Ulica grada Vukovara 78, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Tomislav Soldo, dipl.ing., v.pred. Sveučilište u Požeji, Poljoprivredni odjel, Vukovarska 17, 34000 Požega, Hrvatska
Autor za korespondenciju: amesic@agr.hr

Podrijetlo i sastav piretrina

Piretrum se dobiva ekstrakcijom cvjetova biljke dalmatinski buhač - *Tanacetum cinerariifolium* /Trevir./ Sch. Bip. Ova trajnica iz porodice glavočika (Asteraceae) je ranije pripadala u rod *Pyrethrum* od kuda i naziv piretrini. Divlje populacije dalmatinskog buhača su rasprostranjene po suhim pašnjacima Istočnog Mediterana. U Hrvatskoj se obilne populacije mogu se pronaći u južnim dijelovima Istre (Premantura), kvarnerskih otoka (Krk, Cres, Lošinj), planinama Velebit i Biokovo, te duž dalmatinske obale i njenih otoka (Brač, Hvar, Biševo, Vis, Korčula, Lastovo, Mljet) (Grdiša i sur., 2009). U novije vrijeme se dalmatinski buhač najviše komercijalno uzgaja na visoravnima Kenije i drugih krajeva Istočne Afrike, Tasmaniji (Australija), i južnoj Kini (Casida i Quistad, 1995). Glavni izvor piretrina su plodovi - ahenije *T. cinerariifolium*, koje sadrže 94% ukupnih piretrina. Osim iz ahenija *T. cinerariifolium*, piretrini se dobivaju iz drugih biljaka, od kojih je najznačajnija perzijski piretrum - *Chrysanthemum coccineum* (Willd.) Grierson (Ambrožić Dolinšek, 2007, Brewer, 1973, Matsuo, 2019).

Naziv „piretrum“ obično se odnosi ekstrakt dobiven iz cvjetnih glavica, iako se koristi i za cijelu biljku ili samo za cvjetne glavice, dok su insekticidne komponente „piretrini“ (Morris i sur., 2006).

Glavni proizvođači piterina su u 1900-tima bili u Japanu, pa i najranija istraživanja piretrina potiču iz Japana. Tako je Fujitani prvi opisao piretrine kao esterske spojeve (Fujitani, 1909), a Yamamoto je prvi opisao kiselinsku strukturu piretrina (Yamamoto, 1923). Dva značajna kemičara i „nobelovca“ s Technische Hochschule Zürich (ETH) - Stäudinger i Ružička su opisali strukturu piretrina I (Staudinger i Ružička, 1924). Potpuna struktura piretrina, uključujući stereokemiju definirana je 1958. godine (Katsuda i sur., 1958).

Insekticidne komponente koje se dobivaju ekstrakcijom cvjetnih glavica dalmatinskog buhača su esteri koji nastaju reakcijom dvije kiseline – krizantemske i piretrinske kiseline, te tri alkohola – piretrolona, cinerolona i jasmolina. Esteri krizantemske kiseline su piretrin I, cinerin I i jasmolin I, a zajedno njihova frakcija naziva piretrini I. Piretrine II čine esteri piretrinske kiseline i ogovarajućih alkohola: piretrin II, cinerin II i jasmolin II (Casida, 1973, Xu i sur., 2019). Piretrin I je najvažnija komponenta zbog svoje ukupne insekticidne učinkovitosti i udjela. On ima jedinstvenu estersku strukturu izgrađenu od supstituiranog ciklopentenolona (zvanog piretrolon) i supstituirane ciklopropankarboksilne kiseline (krizantemska kiselina) (Ujihara, 2019).

Povijest primjene piretrina

Najraniji zapisi o korištenju insekticidnih svojstava dalmatinskog i kavkaškog buhača - *Tanacetum coccineum* (Willd.) Grierson sežu u drevnu Kinu prije 3 000 godina, iako se do današnjih dana koriste na području Euroazije ali i drugih krajeva svijeta. U Europi se piretrin industrijski proizvodi od sredine 19-og stoljeća. Poslovni čovjek Johann Zacherl (1814. - 1888.) je na poslovnim putovanjima po Kavkazu upoznao insekticid koji je tamo uspješno korišten za suzbijanje molestana i štetnika bilja. Zacherl je prepoznao njegov potencijal i dogovorio se s kavkaškim seoskim zajednicama da ga opskrbe samoniklim, osušenim cvjetovima krizantema. Samljeo ih je u prah pomalo neugodnog mirisa u današnjoj Gruziji i odnio u Beč. Od njega napravljena "Zacherlova tinktura za uništavanje insekata (Zacherlin)" (orig. „Zacherl's Insecten tödtende Tinktur (Zacherlin)“) postigla je veliki komercijalni uspjeh, uglavnom zahvaljujući pametnom marketingu. Upečatljivi zaštitni znak čovjeka u čerkeskoj nošnji s posebno izrađenim raspršivačem u ruci učinio je insekticid „Zacherlin“ neupitnim tržišnim liderom (Roth i Vaupel, 2017).

Industrijska proizvodnja piretrina počinje krajem 19-og stoljeća u Europu, Japanu i Sjedinjenim Američkim Državama (SAD). U SAD-u ga je od 1887. god. proizvodila „Buhach Producing and Manufacturing Company“ iz Stocktona u Kaliforniji (Anonymus, 1887).

U Japan su sjemenke piretruma introducirane u 1880-ima (Matsuo, 2019). Sve do početka II. svjetskog rata i prekida lanaca opskrbe, ali i razvoja sintetičkih insekticida (pogotovo DDT-a), japanski piretrini su najznačajniji svjetski insekticid (West i Campbell, 1952).

Osnovna svojstva piretrina

Piretrini se javljaju u obliku prašiva žute boje, kao usitnjene cvjetne glavice ivančica ili su sirupasti ekstrakt. Slabo su topljivi u vodi, ali se otapaju u organskim otapalima poput alkohola, kloriranim ugljikovodicima i kerozinu. Topivi su u mastima i izrazito su fotolabilni. Svih šest komponenti piteretrina se brzo raspada na zraku uslijed izloženosti sunčevim zrakama. U većini slučajeva su perzistentni najviše 1 – 2 dana. Biljke ih ne usvajaju putem korijena, niti se translociraju unutar biljke provodnim sustavima. Zbog kontaktnog djelovanja, nanose se izravno na biljne organe koje se želi zaštititi od štetnika. Lako se ispiru kišom (ATSDR, 2003, Elliot, 1976).

Pietrin I je najznačajniji od svih šest prirodnih insekticidnih sastojaka piretruma koji uzrokuje ubijanje izloženih kukaca, dok je piretrin II zaslužan za brzi „knock-down“ učinak protiv letećih kukaca (Elliot, 1976).

Piretroidi

Vrijeme poluraspada smjese piretrina izloženog izravnoj sunčevoj svjetlosti iznosi svega 10 – 12 minuta (Krieger i Krieger, 2001). Zato se pristupilo istraživanjima njihovih analoga koji su postojaniji na svjetlu ali i dalje imaju zadovoljavajuća insekticidna svojstva. U posljednjih više od 90 godina, brojna istraživanja bavila su se strukturnim modifikacijama prirodnih piretrina. Prvi piretroid - allethrin su Schechter i LaForge sintetizirali 1949. godine (Schechter i sur., 1949).

Proces sinteze ovog prvog sintetskog piretrida je razvila američka „FMC Corporation“, ali ga je već sljedeće godine unaprijedio japanski „Matsui at Sumitomo Chemical Co., Ltd.“ i komercijalizirao ga 1953. godine (Matsui i sur. 1950). Zbog velike fotolabilnosti korišten je kao insekticid protiv kućnih štetnika.

U engleskom Rothamstedu je Elliot 1973 godine sintetizirao prvi fotostabilni pitertroid – permethrin (Matsuo, 2019). U približno isto vrijeme, Michael Elliot, Norman Janes i David Pulman otkrili su i druge piretroide: esmethrin, permethrin, cypermethrin i najuspješnijeg insekticida do dana – deltamethrin. Deltamethrin je vrlo brzo omogućio uspješnu borbu protiv malarije milijunima ljudi, kao i zaštitu poljoprivrednih biljaka od štetnika (Casida, 2010). Sintetski piretroidi se i danas koriste u svijetu, a popis sintetskih piretroida koji se koriste u Hrvatskoj u travnju 2023. prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Sredstva za zaštitu bilja iz kemijske skupine piretroida registrirani u Hrvatskoj u travnju 2023. godine / **Table 1.** Plant protection products from the chemical group of pyrethro-ids registered in Croatia in April 2023

Aktivna tvar*	Pripravak registriran u Hrvatskoj
Cypermethrin	„Kofumin 308 EC“, „Kofumin 77 UL“, „Cythrin max“, „Columbo 0,8 MG“, „Picador 1,6 MG“ i „Sherpa 100 EW“
Deltamethrin	„Decis 2,5 EC“, „Eco-Trap“, „Poleci“, „Decis Trap - mediteranska voćna muha“, „K-Obiol EC 25“, „Decis 100 EC“, „Poleci Plus“, „Scatto“, „Rotor Super“, „Ritmus“, „Granprotec“, „Demetrina 25 EC“, „Grial“, „Decis Trap-trešnjina muha“, „Deltagri“, „Decis Trap-Suzukii“, „Delmur Trap Dacus“ i „Delmur Trap“
Esfenvalerate	„Sumialfa 5 FL“ i „Plinto“
Lambda-cyhalothrin	„Karate Zeon“, „Cyclone“, „Estrella“, „Ascot“, „Karis 10 CS“, „Ampligo“, „Trika Expert“, „Conetrap Ceratitit“, „Conetrap Bactrocera“, „Karatetrap B“, i „Karatetrap C“
Tau-fluvalinate	„Mavrik 2 F“ i „Mavrik FLO“
Tefluthrin	„Force Evo“, „Lebron 0,5 G“, „Soilguard 1,5 GR“, „Force 1,5 G“, „Force 20 CS“, „Soilguard 0,5 GR“ i „Teflix“

*nazivi aktivnih tvari pisani su u skladu s međunarodnom normom ISO 257 (Pesticides and other agrochemicals — Principles for the selection of common names)

Izvor: Ministarstvo poljoprivrede, 2023 / Source: Ministry of Agriculture, 2023

Način djelovanja piretrina i piretroida

Radi smanjenja rizika pojave rezistentnosti kukaca na insekticide 1984. godine vodeće svjetske kompanije koje se bave proizvodnjom sredstava za zaštitu bilja i javnim zdravstvom osnovale su *The Insecticide Resistance Action Committee* (IRAC). IRAC grupira aktivne tvari insekticida, akaricida i nematocida prema njihovu načinu djelovanja i označava ih slovima i brojevima radi lakšeg snalaženja krajnjih korisnika. Piretrini i sintetski piretroidi imaju isti način djelovanja kao DDT i methoxychlor, te su svrstani u IRAC-ovu skupinu 3 – modulatori natrijevih kanala (IRAC, 2023). To znači da populacija kukaca koja razvije rezistentnost pod utjecajem samo jednog od navedenih insekticida, postaje rezistentna na sve insekticide iz ove skupine istog načina djelovanja.

Natrijevi kanali su glavni proteini uključeni u provođenje električnih signala kroz nervni sustav kukaca, ali i drugih životinja. Oni depolariziraju ekscitirane stanice regulirajući selektivni transport kationa Na⁺ kroz staničnu membranu čime mijenjaju njezin eklektični potencijal. Modulatori natrijevih kanala mijenjaju njihovu propusnost (Boiteux i Allen, 2016).

Sinergist piperonil-butoksid

Kako bi se povećala učinkovitost pripravaka koji sadrže fotolabilne piretrine, njima se dodaju sinergisti. Najčešće je to piperonil-butoksid (PBO), koji se koristi u sa sintetskim piretroidima, karbamatima i botaničkim pesticidom – rotenonom (Krieger, 2010). PBO onemogućuje detoksikaciju kukaca pomoću sustava enzima – citokroma P450, što omogućuje korištenje nižih doza aktivne tvari insekticida (Tozzi, 1998, Willoughby i sur., 2007). U novije vrijeme se sve više istražuje štetan utjecaj PBO na metabolizam ne-ciljanih organizama (Rivera-González, 2020).

Primjena piretrina

Zahvaljujući kratkoj perzistentnosti u okolišu, relativno niskom riziku za ne-ciljane organizme i relativno niskoj toksičnosti za sisavce (Grdiša i Gršić, 2013), botanički insekticidi sve više zamjenjuju sintetičke insekticide u modernoj fitomedicini. Danas je u svijetu registriran jako veliki broj insekticida na osnovi piretrina. U Hrvatskoj je u 2023. registrirano 8 pripravaka na osnovi piretrina, a područje njihove primjene prikazano je u tablici 1.

Tablica 2. Područje primjene sredstva za piretrina registrirani u Hrvatskoj u 2023. godine i njihova primjena / **Table 2.** Area of application of pyrethrin agents registered in Croatia in 2023 and their application

	Štetnici					
	Lisne uši	Štitasti moljci	Cvrčci	Leptiri	Krumpirova zlatica	Octena mušica ploda
Lisnato povrće (salate, matovilac, špinat)	+					
Plodovito povrće (paprika, tikvica, rajčica, patlidžan i krastavac)		+				
Koštica voće (breskva, nektarina, marelica, šljiva i trešnja)	+					
Dinja, tikva, lubenica		+		+		
Vinova loza			+			
Ukrasno bilje	+	+	+	+		
Začinsko bilje (luk vlasac, lišće celera peršin, ružmarin, timijan, bosiljak, lovor, estragon)	+					
Krumpir					+	
Naranča i mandarina	+	+				
Jezgričavo voće (jabuka i kruška)	+					
Jagodasto voće (jagoda, malina, kupina)						+
Klice i izdanci	+					

Izvor: Ministarstvo poljoprivrede, 2023 / Source: Ministry of Agriculture, 2023

Navedena sredstva razlikuju se u sadržaju aktivne tvari: „Biotip aphicid“, „Terminator aphicid“ i „Bio plantella flora „Kenyatox verde plus“ sadrže 2 g piretrina/L, „Abanto“, „Krisant EC“, „Pyregard“ i „Direkt green“ sadrže po 40 g piretrina/L, a „Asset five“ 46,53 g piretrina/L.

S obzirom da sva sredstva navedena u tablici 1. imaju karencu do najviše tri dana, može se zaključiti da se brzo razgrađuju i nemaju štetan utjecaj na okoliš, ali i da imaju kratko djelovanje. Zato ih potrebno primjenjivati u optimalnom roku s obzirom na razvojni stadij i brojnost štetnika.

Zaključak

Sa sve većim ograničenjima i zabranama primjene do nedavno korištenih kemijskih sredstava za zaštitu bilja insekticidnog djelovanja, botanički insekticidi postaju sve zanimljiviji izbor u zaštiti različitih kultura od štetnika poput lisnih uši (Aphididae), štitastih moljaca (Aleyrodidae), cvrčaka (Cicadoidea), gusjenica leptira (Lepidoptera), krumpirove zlatice (*Leptinotarsa decemlineata* Say) i octene mušice ploda (*Drosophila suzukii* Matsumura),

S obzirom da su jako fotolabilni (ATSDR, 2003, Elliot, 1976) preporučljivo ih je koristiti krajem dana ili kasnije, kada su slabije izloženi utjecaju sunčeve svjetlosti.

Zbog jako kratke karencu su prikladni za suzbijanje štetnika koji se javljaju na biljkama u kratkom roku prije njihove berbe, pogotovo protiv novog štetnika jagodastog voća - octene mušice ploda.

Literatura

- Ambrožić Dolinšek, J. (2007). Pyrethrum (*Tanacetum cinerifolium*) from the Northern Adriatic as a potential source of natural insecticide, *Annales, Series Historia Naturalis*, 17 (1), 39-46.
- Ames, B. N., Profet, M., Gold, L. S. (1990) Dietary pesticides (99.99% all natural)* (carcinogens/mutagens/clastogens/coffee). *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 87 (19), 7777-7781.
- Anonymus (1887) What is Buhach? Pacific Rural Press, 33 (22). URL: <https://cdnc.ucr.edu/?a=d&d=PRP18870528.2.69&e=-----en--20--1--txt-txIN----->
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2003) Pyrethrins and pyrethroids. *Public health statement*. URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp155-c1-b.pdf>.
- Boiteux, C., Allen, T. W. (2016) Understanding sodium channel function and modulation using atomistic simulations of bacterial channel structures. *Current Topics in Membranes*, 78:145-82. doi: 10.1016/bs.ctm.2016.07.002.
- Bosco, N.-S., Butnariu, M. (2022) The biological role of primary and secondary plants metabolites, *Journal of Nutrition and Food Processing*, 5 (3); DOI: 10.31579/2637-8914/094
- Brewer, J. G. (1973) Microhistological examination of the secretory tissue in Pyrethrum florets. *Pyrethrum Post*, 12, 17-22.
- Casida, J. E. (2010) Michael Elliott's billion dollar crystals and other discoveries in insecticide chemistry. *Pest Management Science* 66 (11), 1163-70. doi: 10.1002/ps.1982.
- Casida, J. E. (urednik) (1973) *Pyrethrum: The Natural Insecticide*. Academic Press, New York and London.
- Casida, J. E., Quistad, G. B. (urednici) (1995) *Pyrethrum flowers : production, chemistry, toxicology, and uses*. Oxford University Press, New York, USA.
- Daraban, G. M., Hlihor, R. M., Apostol, M., Bădeanu, M., Şuteu, D. (2021) Secondary Plant Metabolites: Sources of Principles for Use in Agriculture, *Food Industry and for Human Health Safety," 2021 International Conference on e-Health and Bioengineering (EHB), Iasi, Romania, 2021*, 1-4, doi: 10.1109/EHB52898.2021.9657618
- Elliot, M. (1976) Properties and applications of pyrethroids. *Environmental Health Perspectives*, 14, 1-13. doi: 10.1289/ehp.76141.
- Fujitani, J. (1909) Chemistry and pharmacology of insect powder. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie*. 61: 41-75.
- Grdiša, M., Carović-Stanko, K., Kolak, I., Šatović, Z. (2009). Morphological and Biochemical Diversity of Dalmatian Pyrethrum (*Tanacetum cinerariifolium* (Trevir.) Sch. Bip.), *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 74 (2), 73-80.
- Grdiša, M., Gršić, K. (2013) Botanical Insecticides in Plant Protection. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 78 (2), 85-93.
- IRAC - The Insecticide Resistance Action Committee (2023) The Irac Mode of Action Classification Online. URL: <https://irac-online.org/mode-of-action/classification-online/>
- Katsuda, Y., Chikamoto, H., Inoue, Y. (1958). The absolute configuration of naturally derived pyrethrolone and cinerolone, *Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 22, 427-428.
- Krieger, R. (urednik) (2010). *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology* (Third Edition), Elsevier Inc.
- Krieger, R. I., Krieger, W. C. (urednici) (2001) *Handbook of Pesticide Toxicology*, Second Edition. Elsevier Inc.
- Matsui, M., Kitamura S., Kato, T., Sugihara, S. (1950) Synthesis of cinerolone type cyclopentenolone. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71, 235-236.
- Matsuo, N. (2019) Discovery and development of pyrethroid insecticides, *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci*. 95 (7):

378–400. doi: 10.2183/pjab.95.027

Ministarstvo poljoprivrede (2023). Fitosanitarni informacijski sustav (FIS) – Tražilica. URL: <https://irac-online.org/mode-of-action/classification-online/>

Morris, S. E., Davies, N. W., Brown, P. H., Groom, T. (2006) Effects of drying condition of pyrethrins content. *Industrial Crops and Products*, 23, 9-14.

Rivera-González, K. S., Beames, T. G., Lipinski, R. J. (2020) Examining the developmental toxicity of piperonyl butoxide as a Sonic hedgehog pathway inhibitor. *Chemosphere*, 264 (Pt 1): 128414. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128414.

Roth, K., Vaupel, E. (2017) Von Insekten, Chrysanthemen und Menschen, *Chemie in unserer Zeit*, 51(3), 145-215.

Schechter, M. S., Green, N., LaForge, F. B. (1949) Constituents of pyrethrum flowers XIII. Cinerolone and the synthesis of related cyclopentenolones. *Journal of the American Chemical Society*, 71, 3165–3173.

Staudinger, H., Ruzicka, L. (1924) Insektentötende Stoffe III. Konstitution des Pyrethrolons, *Helvetica Chimica Acta*, 7 (1), 212-235.

Tozzi, A. A (1998) Brief History of the Development of Piperonyl Butoxide as an Insecticide Synergist. U: Jones, D. G., (urednik) *Piperonyl Butoxide: The Insecticide Synergist*, Academic, San Diego, USA.

Ujihara, K. (2019) The history of extensive structural modifications of pyrethroids, *Journal of Pesticide Science*, 44 (4), 215–224. doi: 10.1584/jpestics.D19-102.

West, T. F., Campbell, G. A. (1952). *DDT and newer persistent insecticides*. Chemical Publishing Co. Inc. New York, USA.

Willoughby L., Batterham P., Daborn P., J. (2007). Piperonyl butoxide induces the expression of cytochrome P450 and glutathione S-transferase genes in *Drosophila melanogaster*. *Pest Management Science*, 63 (8): 803-8. doi: 10.1002/ps.1391

Xu, H., Li, W., Schillmiller, A. L., van Eekelen, H., de Vos, R. C. H., Jongasma, M. A., Pichersky, E. (2019). Pyrethric acid of natural pyrethrin insecticide: complete pathway elucidation and reconstitution in *Nicotiana benthamiana*. *New Phytologist*, 223(2): 751-765. doi: 10.1111/nph.15821. Epub 2019 Apr 29. PMID: 30920667.

Yamamoto (1923) On the insecticidal principle of Chrysanthemum cinerariaefolium *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44, 311–330 (1923).

Yang, L., Wen, K.-S., Ruan, X., Zhao, Y.-X., Wei, F., Wang, Q. (2018) Response of Plant Secondary Metabolites to Environmental Factors. *Molecules*, 23, 762. <https://doi.org/10.3390/molecules23040762>

Prihvaćeno/Received: 5.4.2023.

Prihvaćeno/Accepted: 12.5.2023

Review paper

Pyrethrins – secondary metabolites with insecticidal activity

Abstract

Plants' secondary metabolites have an important role in the plant's response to abiotic and biotic stress. Some of the bioactive components have pronounced insecticidal properties, so they are called insecticidal plants such as Dalmatian (*Tanacetum cinerariifolium* /Trevir./ Sch. Bip.) and Caucasian pyrethrum (*Tanacetum coccineum* (Willd.) Grierson) (active components - pyrethrins), tobacco (nicotine), neem (azadirachtin), etc. Botanical insecticides are generally having shorter persistence. Based on their chemical structures, more stable synthetic insecticides have been developed – pyrethroids and neonicotinoids. With the restrictions in use of chemical insecticides, botanical insecticides are gaining an increasingly significant role in conventional plant protection, not only ecological. Natural pyrethrins are especially important. Due to their quick decomposition, they have a short withdrawal period, which is often a shortcoming, but it is also suitable for protecting plants before harvesting, which is especially suitable for spotted wing drosophila's control.

Key words: botanical insecticides, Dalmatian pyrethrum, *Tanacetum cinerariifolium*, biopesticides, organic pesticides