

Biobased pesticide op basis van pyrethrine uit pyrethrum

1. Pyrethrum

Pyrethrum (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) behoort tot de Asteraceae familie. Pyrethrum onderscheidt zich door zijn dieper gesneden en licht getinte grijze bladeren. De plant kan op vele plekken groeien, maar wordt momenteel voornamelijk in Oost-Afrika geteeld omdat het gewas nog met de hand geplukt wordt en de loonkosten in Afrika lager zijn [1]. Het gewas groeit ook prima in Vlaanderen en Nederland en mits het gebruik van een geschikte bloemoogstmachine kan de teelt ook in onze contreien economisch rendabel zijn.



Figuur 1 Pyrethrum

2. Extractie van pyrethrum

Pyrethrum kan op verschillende manieren geëxtraheerd worden. De manier waarop de extractie wordt uitgevoerd bepaalt welke inhoudsstoffen geëxtraheerd worden. Een veel gebruikte manier om extracten te bekomen is de extractie van het plantmateriaal met een polair solvent zoals water of ethanol. Op deze manier worden de componenten afgescheiden op basis van hun polariteit. De eerder polaire componenten zullen naar het solvent migreren en worden op deze manier gescheiden van de andere componenten. Deze extractiemethode kan uitgevoerd worden onder atmosferische omstandigheden waarbij de temperatuur kan variëren van omgevingstemperatuur tot het kookpunt van het gebruikte solvent. Wanneer onder druk wordt gewerkt, kan de extractietemperatuur hoger zijn dan het kookpunt van het solvent. Uit onderzoek is echter gebleken dat te hoge temperaturen niet wenselijk zijn omdat de verbindingen die uit het plantmateriaal van komijn geëxtraheerd worden niet allemaal thermisch stabiel zijn. Er zijn allerhande technieken om de extractie efficiënter te laten verlopen, voorbeelden hiervan zijn het gebruik van microgolven of ultrasoon.

In het kader van het Interreg project Growing a Green Future werden 4 verschillende extractiemethodes getest op laboschaal: maceratie, Soxhlet extractie, microgolf-geassisteerde extractie en ultrasoon-geassisteerde extractie. De voor- en nadelen van elk van deze methodes worden opgesomd in onderstaande tabel.

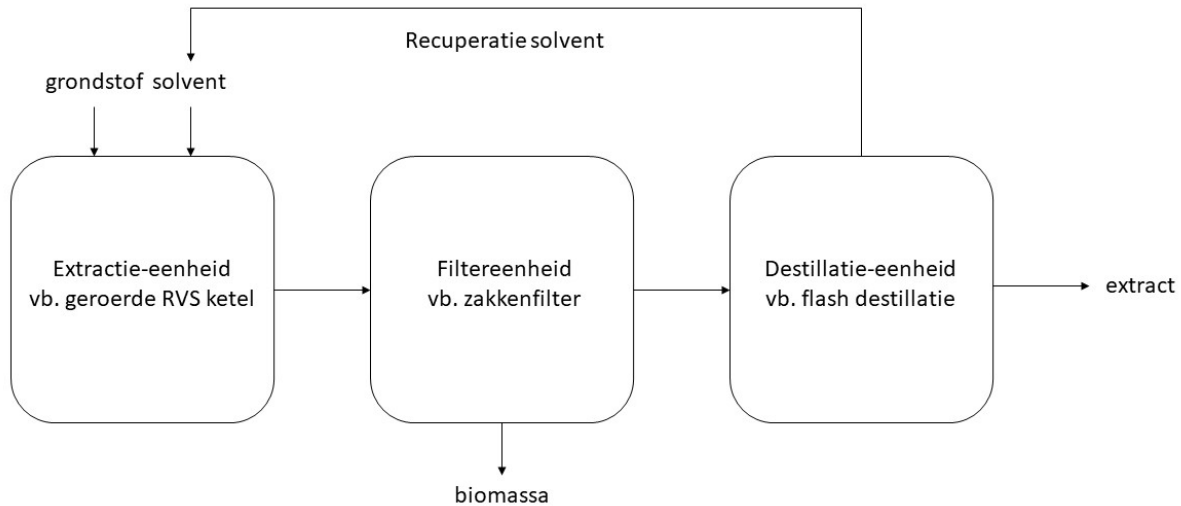
Tabel 1, Voordelen en nadelen van de verschillende gebruikte extractie methodes⁴

Extractie methode	Maceratie	Soxhlet	MAE	Ultrasonisch
Voordelen	<ul style="list-style-type: none"> - Goedkoop - Kost geen extra energie 	<ul style="list-style-type: none"> - Geen filtratie nodig - Solvent wordt a.h.w. constant ververst 	<ul style="list-style-type: none"> - Snel en meerdere extracties tegelijkertijd - Kleine hoeveelheden solvent - Mogelijkheid tot gradiënten in temperatuur - Korte extractietijd 	<ul style="list-style-type: none"> - Meerdere extracties tegelijkertijd - Celdisruptie - Korte extractietijd
Nadelen	<ul style="list-style-type: none"> - Filtratie nodig - Vaak grote volumes solvent 	<ul style="list-style-type: none"> - Grote volumes solvent nodig - Vereist veel energie - Relatief lange extractietijd 	<ul style="list-style-type: none"> - Solvent gebonden - Filtratie nodig 	<ul style="list-style-type: none"> - Filtratie nodig - Meerdere malen extractie nodig

Wat betreft de extractie van pyrethrum op grote schaal is maceratie het eenvoudigst. Voor deze techniek is geen hoog-technologische installatie nodig en als het solvent dat gebruikt voor de extractie kan gerecupereerd worden is het een economisch haalbare extractietechniek.

Wat betreft de installatie die gebruik wordt om de extracties uit te voeren zijn er in principe 2 opties: lokale verwerking of decentrale verwerking. Bij decentrale verwerking dient de landbouwer er na maaien voor te zorgen dat de grondstof degelijk gedroogd wordt om een goede bewaring te garanderen. Vervolgens moet de gedroogde grondstof getransporteerd worden naar een decentrale extractie-eenheid. Het materiaal kan in principe ook meteen na de oogst getransporteerd worden maar gezien de hoge vochtigheidsgraad van het gewas (meer dan 50% water) wordt er dan voornamelijk water getransporteerd. Bovendien is er in dit geval een zeer hoge mate van flexibiliteit vereist aan de kant van de verwerkingsinstallatie (dagen waarop veel grondstof wordt aangeleverd vs. dagen waarop weinig grondstof wordt aangeleverd). Lokale verwerking is dus interessanter maar dan moet de landbouwer (of een coöperatief van nabij gelegen landbouwers) investeren in een extractie unit. Zoals eerder vermeld kan de extractie unit op zich relatief eenvoudig zijn, bijvoorbeeld een RVS ketel, al dan niet uitgerust met een roerwerk. Na de extractie moeten de vloeistof en de vaste stof gescheiden worden. Ook dit kan op relatief eenvoudige wijze gebeuren, bijvoorbeeld met behulp van een zakkenfilter. Wanneer water als solvent gebruikt wordt, kan het extract vervolgens rechtstreeks gebruikt worden. Vaak wordt er echter een organisch solvent (vb. ethanol) gebruikt als solvent. In dat

geval moet het solvent uit het mengsel verwijderd worden via destillatie. Het solvent moet verwijderd worden omdat een product dat een hoge concentratie aan een organische solvent bevat niet geschikt is voor gebruik als gewasbeschermingsmiddel en omdat het hergebruik van het solvent het proces economisch haalbaar maakt. De destillatiestap maakt het plots minder vanzelfsprekend om het hele proces lokaal, i.e. bij de landbouwer zelf uit te voeren. Onderstaande figuur geeft een schematische voorstelling van het hele proces en de verschillende units die daarvoor nodig zijn.

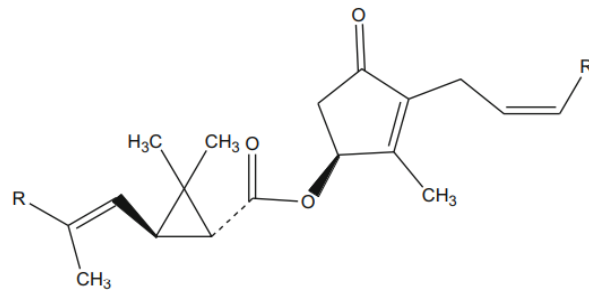


Figuur 2 Schematische voorstelling van een installatie voor de extractie van akkerdistel

3. Gebruik als gewasbeschermingsmiddel

Uit pyrethrum wordt pyrethrine verkregen, een stof die al bij lage doseringen al een dodend effect heeft op insecten. De concentratie pyrethrinen in pyrethrum ligt rond de 0,5 tot 2,0 wt% [2]. Het heeft bijna geen negatieve effecten op warmbloedige organismen. Pyrethrine zelf is zeer gevoelig voor temperaturen hoger dan 25°C en UV-straling welke zorgen voor degradatie van pyrethrine. Dit kan echter worden voorkomen door pyrethrine te bewaren op een koude donkere plek of door het te stabiliseren, bijvoorbeeld met butylated hydroxytoluene (BHT) [3]. In het extract van pyrethrum komen 6 pyrethrine-achtige stoffen voor zoals weergegeven in onderstaande figuur. De stoffen die verantwoordelijk zijn voor de biocide werking zijn pyrethrine I en pyrethrine II.

In het kader van het Interreg project Growing a Green Future werden verschillende onderdelen van de pyrethrum plant geëxtraheerd volgens de maceratie methode. Vervolgens werd de concentratie aan pyrethrine I en II in de extracten bepaald. Uit de analyses bleek dat de concentratie van pyrethrine II steeds hoger was dan die van pyrethrine I. De bloemen bleken in totaal 0,27 % pyrethrine te bevatten en de bladeren 0,04 %. De hoeveelheid pyrethrine in de stengels was verwaarloosbaar klein (0,003 %). Wanneer de verschillende extractiemethodes met elkaar vergeleken werden, bleek enigszins onverwacht dat maceratie, microgolf-geassisteerde extractie en ultrasoon-geassisteerde extractie hetzelfde extractie rendement opleverden. Soxhlet extractie kwam er echter duidelijk als best methode uit met een extractie rendement dat ongeveer 25 % hoger lag in vergelijking met de andere methodes.



	R	R'
pyrethrin I	CH ₃	CH=CH ₂
pyrethrin II	CH ₃ OC(O)	CH=CH ₂
Cinerin I	CH ₃	CH ₃
Cinerin II	CH ₃ OC(O)	CH ₃
jasmolin I	CH ₃	CH ₂ CH ₃
jasmolin II	CH ₃ OC(O)	CH ₂ CH ₃

Figuur 3 De 6 verschillende vormen van pyrethrine⁵⁻¹¹

De literatuur vermeldt pyrethrine gehalten van 0,5 % tot 2,0 % in extracten van pyrethrum². De oorzaak van de lagere gehalten die opgemeten werden (0,3 %) is te vinden in de versheid van het materiaal en het moment waarop geoogst wordt. Zo wordt in de literatuur vermeld dat bloemen die te vroeg geoogst worden 2 tot 3 keer minder pyrethrine bevatten¹².

Zoals hoger vermeld hebben pyrethrines een insecticide werking. Binnen het project was er echter niet de mogelijkheid om de insecticide werking van de extracten te testen. Wel werd de antibacteriële werking getest op verschillende bacteriën: *E. coli*, *K. pneumoniae*, *S. aureus*, *S. epidermis* en melkzuurbacteriën. Uit deze testen bleek dat het extract een matige inhibitie bewerkstelligt bij de groei van elke van deze bacteriën.



4. Voor- en nadelen

Er zijn duidelijk een aantal opportuniteiten voor het gebruik van pyrethrum als groene grondstof voor een biobased pesticide:

- Pyrethrum is een gewas dat goed gedijt in onze contreien en dat op relatief eenvoudige manier kan geoogst worden. Het hele gewas kan geoogst en geëxtraheerd worden aangezien zowel de bloemen als de bladeren aanzienlijke hoeveelheden pyrethrine bevatten. De bloemen hoeven dus niet selectief geoogst te worden.
- Er zijn al gewasbeschermingsmiddelen op basis van pyrethrine op de markt, er is dus al een afzetmarkt voor het pyrethrum.
- Het extract van pyrethrum heeft duidelijke antibacteriële eigenschappen.
- De antibacteriële activiteit van het pyrethrum extract is niet specifiek. Dit is een nadeel omdat het niet efficiënt kan ingezet worden voor de bestrijding van één bepaalde bacterie. Tegelijkertijd is dit een voordeel omdat het extract kan gebruikt worden als breed spectrum bestrijdingsmiddel.

Daarnaast zijn er ook een aantal aandachtspunten:

- Het materiaal moet zo snel mogelijk na oogst verwerkt worden om hoge gehalten aan pyrethrine te bekomen bij extractie.
- De extractie en het scheiden van het extract van de oorspronkelijke grondstof zijn relatief eenvoudige processen die lokaal kunnen gebeuren. De recuperatie van het solvent dient echter te gebeuren via destillatie en voor dit is proces is mogelijk minder vanzelfsprekend dat het lokaal gebeurt.
- In de teelt zijn weinig gewasbeschermingsmiddelen toegelaten, dat is m.n. bij onkruidbeheersing wel punt van aandacht. Oogsten geschiedt nu handmatig dat zou gemechaniseerd moeten worden.

5. Referenties

- [1] Gallo, M.; Formato, A.; Ianniello, D.; Andolfi, A.; Conte, E.; Ciaravolo, M.; Varchetta, V.; Naviglio, D. Supercritical fluid extraction of pyrethrins from pyrethrum flowers (*Chrysanthemum cinerariifolium*) compared to traditional maceration and cyclic pressurization extraction. *The Journal of Supercritical Fluids* 2017, 119, 104-112.
- [2] Kiriamiti, H. K.; Camy, S.; Gourdon, C.; Condoret, J. S. Pyrethrin extraction from pyrethrum flowers using carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 2003, 26, 193-200.
- [3] George C. Prescott; Harold Emerson; Jared H. Ford Hydroquinone and Its Derivatives as Stabilizers for Pyrethrum and Allethrin.
- [4] Cecilia Sparr Eskilsson Analytical sacle microwave assisted extraction. *Journal of Chromatography*.
- [5] Cinerin, I. Cinerin I. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6433896> (accessed Feb 14, 2019).
- [6] Jasmolin, I. Jasmolin I. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12304687> (accessed Feb 14, 2019).

- [7] Pyrethrin, I. Pyrethrin I. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5281045> (accessed Feb 14, 2019).
- [8] Cinerin, I. I. Cinerin II. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5281548> (accessed Feb 14, 2019).
- [9] Jasmolin, I. I. Jasmolin II. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12304690> (accessed Feb 14, 2019).
- [10] Pyretrin, I. I. Pyretrin II. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6433155> (accessed Feb 14, 2019).
- [11] Feng, X.; Pan, L.; Wang, C.; Zhang, H. Residue analysis and risk assessment of pyrethrins in open field and greenhouse turnips. *Environ Sci Pollut Res* 2018, 25, 877-886.
- [12] Ramirez, A. M. Pyrethrum secondary metabolism: biosynthesis, localization and ecology of defence compounds. 2013.

Januari 2020

Auteur: Karel de Grote Hogeschool, gebaseerd op 'Pyrethrine van pyrethrum, de biobased pesticide' van de hand van Douwe Duijn

Met medewerking van Delphy BV en Proefboerderij Rusthoeve



Het project 'Growing a green future' is gefinancierd binnen het Interreg V-programma Vlaanderen-Nederland, het grensoverschrijdend samenwerkingsprogramma met financiële steun van het Europees Fonds voor Regionale Ontwikkeling." Meer info: www.grensregio.eu.