Messa a punto di nuovi laboratori ad elevata tecnologia per lo sviluppo di nuove metodologie per la valutazione ed il miglioramento della qualità, tracciabilità e sicurezza del riso e per la stima della tossicità del suolo e del rischio per la biodiversità

Gruppo prof. Marengo Emilio

(Gosetti Fabio, Mazzucco Eleonora, Robotti Elisa, Bobba Marco, Mastroianni Rita)

BEAM* 12

Fungicida ad azione specifica contro il Brusone *(Pyrycularia oryzae)* del riso.

POLVERE BAGNABILE

Composizione di BEAM 12
Triciclazolo puro .....g. 75 (= 750 g/Kg)
Inerti q.b. a.....g. 100

FRASI DI RISCHIO
Nocivo per ingestione. Tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

NOCIVO

CONSIGLI DI PRUDENZA
Conservare fuori dalla portata dei bambini. Conservare lontano da alimenti o mangimi e da bevande. Non mangiare, né bere, né fumare durante l'impiego. In caso di ingestione, consultare il medico immediatamente e mostrargli il contenitore o l'etichetta. Non disperdere nell'ambiente. Riferirsi alle istruzioni speciali contenute nelle schede informative in materia di sicurezza.

PERICOLOSO PER L'AMBIENTE

Dow AgroSciences Italia s.r.l. - Via Patroclo, 21 – 20151 Milano
Tel. +39 051 28661

Stabilimenti autorizzati per la produzione e/o il confezionamento:
ISAGRO S.p.a. – Aprilia (LT)
STI-Solfotecnica Italiana Spa - COTIGNOLA (RA)

Taglie autorizzate: **0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 5 Kg**
Sacchetti idrosolubili: 0,5 (2x0,25) - 1 (2x0,5)Kg

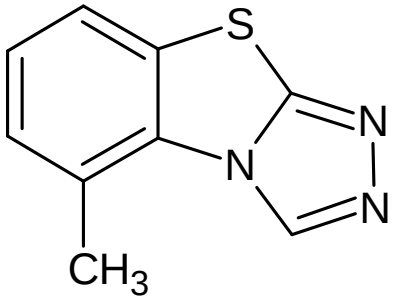
Registrazione n. 15418 del 17/05/2012 del Ministero della Salute valida fino al 13/09/2012

Partita n: Vedere sulla confezione

Telefono di emergenza - DER - (24 ore): 0039-335-6979115

Triciclazolo (75%)

NO. DI CAS: 41814-78-2



Nome chimico: 5-methyl-l, 2, 4 benzothiazole di triazolo

BEAM 12 è un prodotto commerciale fungicida che viene rapidamente assorbito all'interno dei tessuti vegetali del riso. Migrato all'interno dell'apparato fogliare, si ridistribuisce all'interno della pianta prevenendo in maniera efficace l'infezione di Brusone (*Pyrycularia oryzae*).

Possibile degradazione naturale?

Mineralizzazione?

- Soluzioni standard di triciclazolo (50.0 mg/L)
- Soluzioni acquose sature di BEAM 12

SOLAR BOX (SB)
(tempo irraggiamento = 7 giorni)

E' stata utilizzata una camera di fotostabilità (condizioni medie che simulano l'irraggiamento nel periodo primavera-estate).

600 W m^{-2} e 35 °C

IDROLISI (HY)
(tempo idrolisi = 11 giorni)

Soluzioni di fungicida sono state conservate al buio e a temperatura ambiente per poter distinguere il ruolo giocato da fotodegradazione e da idrolisi.

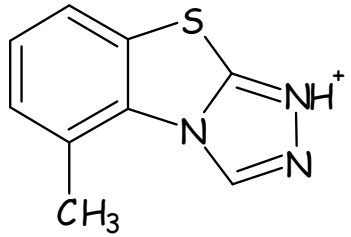
Sviluppo di metodi analitici UHPLC-MS/MS per l'identificazione dei prodotti di idrolisi e degradazione

SHIMADZU
Excellence in Science

AB SCIEX

CARATTERIZZAZIONE TRICICLAZOLO (ESI+)

triciclazolo

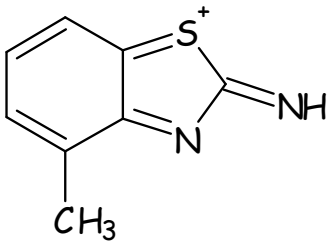


m/z = 190

Formula bruta = $C_9H_8N_3S$

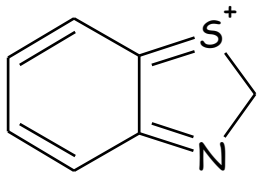
MS/MS

MS/MS



m/z = 163

Formula bruta = $C_8H_8N_2S$



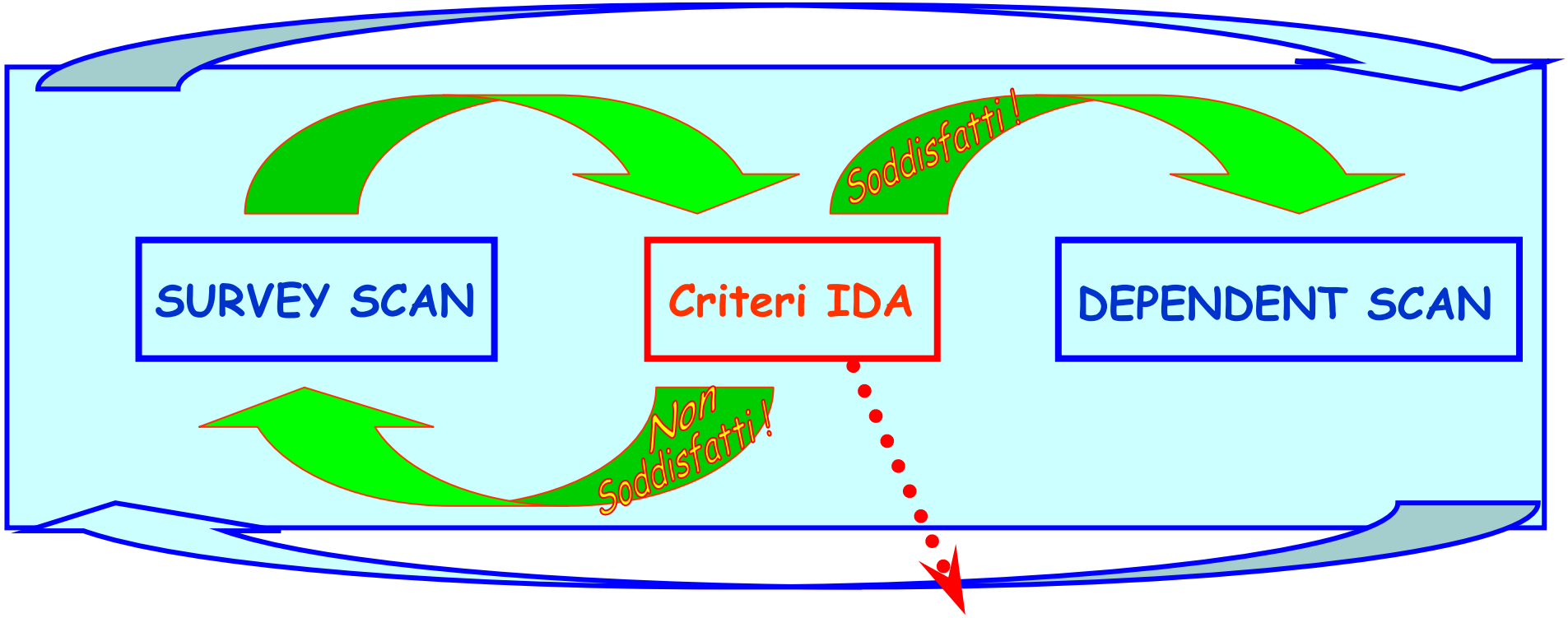
m/z = 136

Formula bruta = C_7H_7NS

IDA (Information Dependent Acquisition)

Permette di ciclizzare una serie di esperimenti diversi tra di loro.

È un processo dinamico che si ripete per tutta la durata dell'analisi.



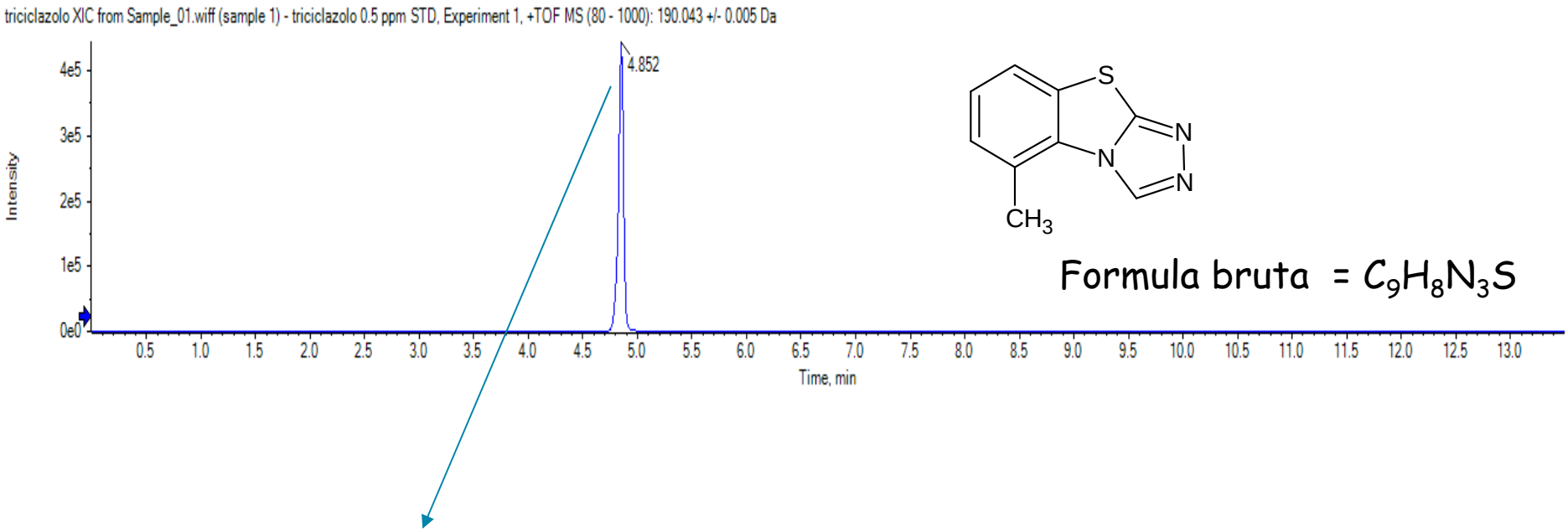
Survey scan: EMS, MRM

Dependent scan: MS/MS

Ex: soglia minima di conteggi, limite superiore e inferiore m/z di cut-off, lista di inclusione o esclusione, sottrazione dinamica del fondo

6

Cromatogramma triciclazolo Std (500.0 ug/L)

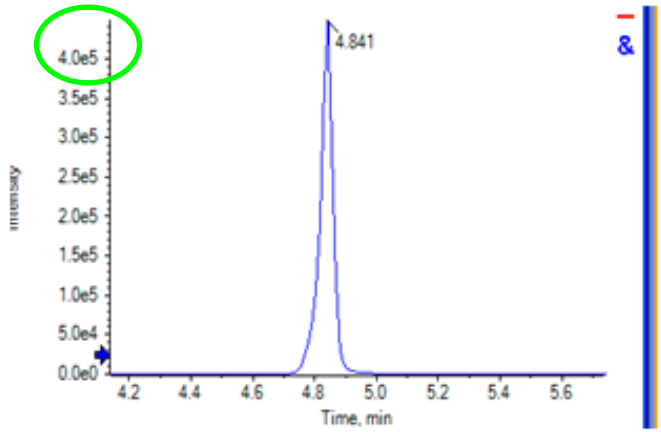


Formula bruta = $C_9H_8N_3S$

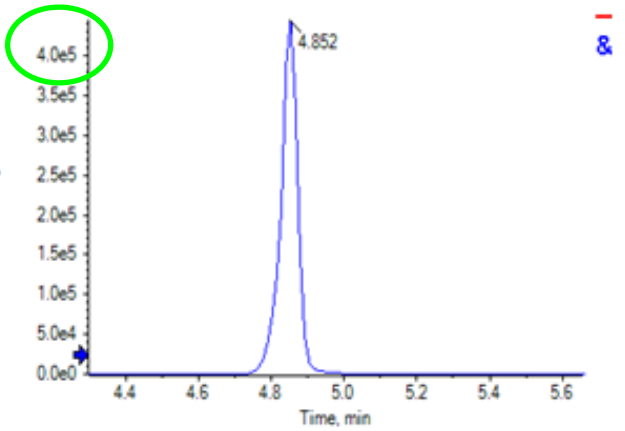
tempo ritenzione 4.85 min

IDROLISI

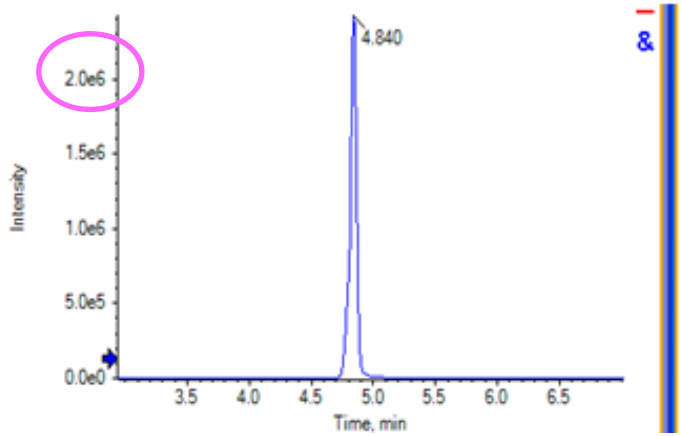
Triciclazolo std sottoposto a idrolisi



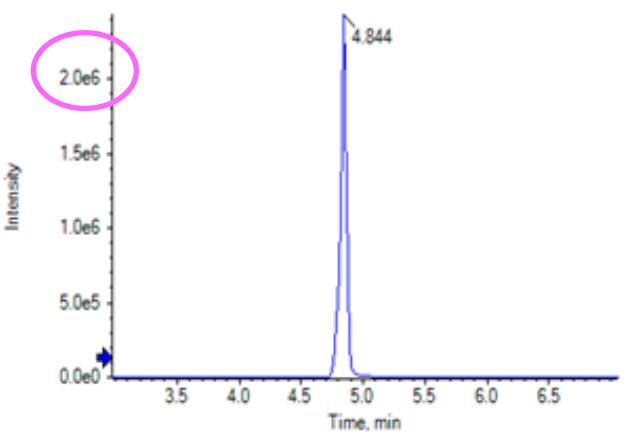
Triciclazolo std (t=0)



BEAM sottoposto a idrolisi



BEAM (t=0)



Né per la soluzione standard di triciclazolo, né per la soluzione di BEAM 12 si ha la formazione di altri picchi cromatografici rispetto alle soluzioni al tempo iniziale (t=0), a confermare la stabilità in acqua della molecola

IRRAGGIAMENTO IN SOLAR BOX

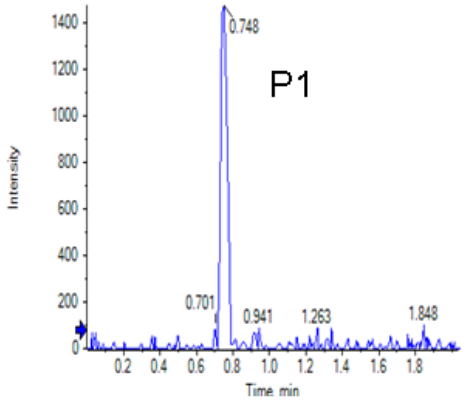
Triciclazolo in soluzione std: -65% (diminuzione segnale)

in BEAM 12: -10%

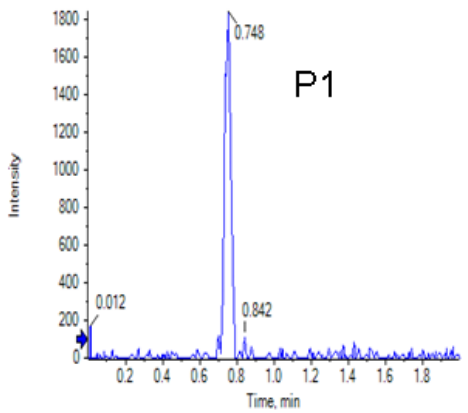
Trovati 2 prodotti di degradazione (P1 e P2) !!!

Prodotto di fotodegradazione P1 (tempo rit. 0.75 min)

Triciclazolo std sottoposto a irraggiamento



BEAM sottoposto a irraggiamento



P1 m/z = 126 (ESI+)

m/z = 70 m/z = 83

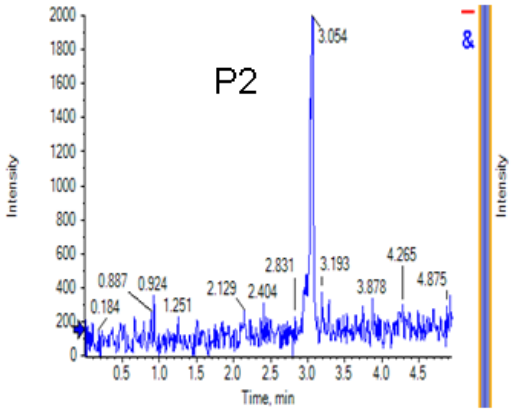
L'intensità del picco cromatografico di P1 è paragonabile sia per la soluzione standard di triciclazolo sia per la soluzione di BEAM 12.

Prodotto di fotodegradazione P2 (tempo rit. 3.05 min)

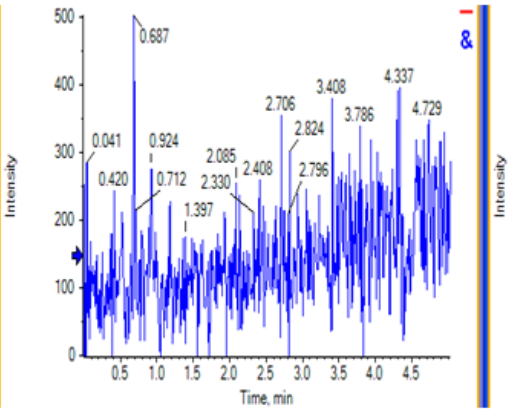
- P2 si forma sia per degradazione soluzione std che BEAM 12 (in maggior misura).

-P2 è già presente in traccia nella formulazione di BEAM 12, probabilmente come impurezza di sintesi del triciclazolo stesso e la sua intensità aumenta durante la fotodegradazione di circa 10 volte rispetto alla concentrazione iniziale.

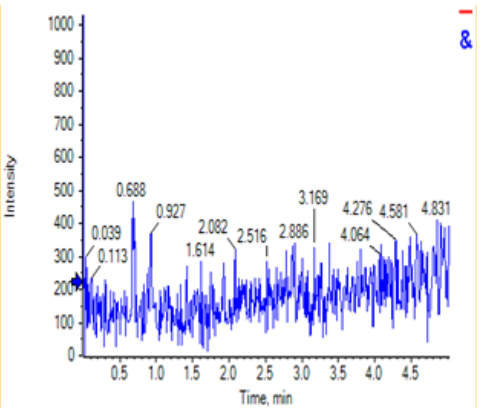
Triciclazolo std sottoposto a irraggiamento



Triciclazolo std sottoposto a idrolisi



Triciclazolo std t=0

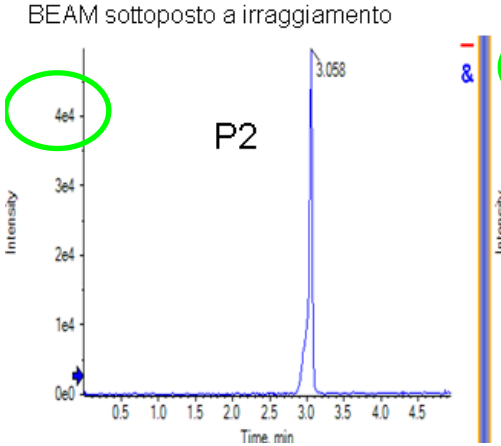


P2 m/z = 165 (ESI+)

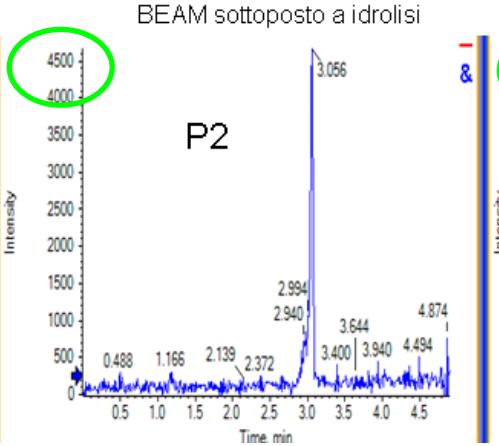
MS/MS

m/z = 123, 131, 138, 150, 163

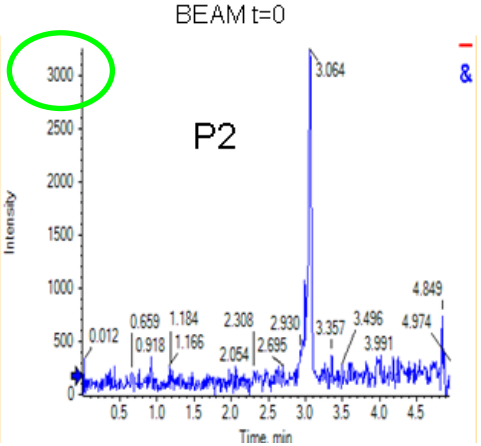
BEAM sottoposto a irraggiamento



BEAM sottoposto a idrolisi



BEAM t=0



P2 si idrolizza al buio: + 50% intensità P2 rispetto alla concentrazione iniziale nel BEAM 12

Il triciclazolo, P1 e P2 sono stati identificati mediante spettrometria di massa in alta risoluzione

Condizioni MS

Sorgente = Duo Spray

CUR = 30 psig

GS1 = 40 psig

GS2 = 55 psig

TEM = 500 °C

ISVF = - 4300 V

triciclazolo	m/z = 190.0433	1.3 ppm
P1	m/z = 126.0662	1.7 ppm
P2	m/z = 165.0481	4.2 ppm

Sono in corso ulteriori analisi in alta risoluzione al fine di poter meglio attribuire ai due fotoprodotti di degradazione le opportune strutture chimiche e costruire un pathway di degradazione.

Qualora gli standard di P1 e P2 fossero commercialmente disponibili si procederà ad una loro quantificazione mediante UHPLC-MS/MS (triplo quadrupolo) e una valutazione della cinetica di degradazione.