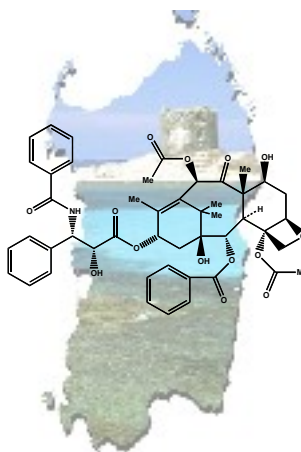




SardiniaChem2008

GIORNATA DI STUDIO DEDICATA
ALLA CHIMICA ORGANICA
DELLE MOLECOLE BIOLOGICAMENTE ATTIVE

30 Maggio 2008, Aula Magna della Facoltà di Scienze – Sassari



Comitato Scientifico:

Giampaolo Giacomelli, *Univ. Sassari*; Giovanna Delogu *CNR Sassari*; Salvatore Cabiddu, *Univ. Cagliari*; PierPaolo Piras, *Univ. Cagliari*

Comitato Organizzatore:

Andrea Porcheddu, *Univ. Sassari*; Roberto Dallochio, *CNR Sassari*;
Stefania De Montis *Univ. Cagliari*

Sponsor

hanno contribuito alla realizzazione del convegno:

[UNIVERSITA' di Sassari-Dipartimento di Chimica](#); [UNIVERSITA' di Sassari-Facoltà di Scienze MFN](#); [CNR-Istituto di Chimica Biomolecolare, Sassari](#); [UNIVERSITA' di Cagliari](#);
[SAPIO s.r.l.](#); [SIGMA-ALDRICH s.r.l.](#); [CARLO ERBA Reagenti](#);
[MEDINLAB s.r.l.](#); [VWR International s.r.l.](#)

IL CYHALOFOP-BUTILE NEL COMPARTO SUOLO-ACQUA

[Maria Vittoria Pinna](#), [Salvatore Petretto](#), [Alba Pusino](#)

Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e Biotecnologie Agro-Alimentari
Università degli Studi di Sassari

Essenzialmente due processi condizionano il destino di uno xenobiotico nel comparto suolo-acqua: l'adsorbimento e la degradazione. L'adsorbimento, ad opera dei colloidi inorganici e organici presenti nell'ambiente, influenza la mobilità dello xenobiotico, mentre la degradazione, chimica e biochimica, ne influenza la persistenza. Talvolta, il colloide agisce da catalizzatore per reazioni di degradazione chimica. In questo lavoro si riportano i risultati dell'adsorbimento e della degradazione chimica e fotochimica del cyhalofop-butile, (butil (R)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenossi) fenossi] propionato, CyB), in acqua in presenza di differenti colloidi naturalmente presenti nel suolo e nelle acque superficiali.

Il CyB è il principio attivo dell'erbicida Clincher, usato in risaia per il controllo del giavone (*Echinochloa spp.*). La sua attività biologica è dovuta all'inibizione dell'enzima acetil-CoA carbossilasi e quindi della biosintesi degli acidi grassi. Esso è presente nella formulazione commerciale come estere, che, una volta assorbito dalla pianta, è rapidamente idrolizzato all'acido parentale (R)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenossi)fenossi]propanoico, CyA, che è la molecola biologicamente attiva.

Adsorbimento

Lo studio dell'adsorbimento è stato condotto su una smectite omoionica, saturata rispettivamente con ioni Fe^{3+} , Ca^{2+} , K^{+} , un ossido di ferro amorfo e una DOM (Dissolved Organic Matter) proveniente da risaia. L'adsorbimento del CyB su tutti i colloidi esaminati è stato un processo molto veloce. La spettroscopia infrarossa suggerisce che l'adsorbimento avviene attraverso differenti meccanismi a seconda della natura del colloide.

Degradazione chimica

In soluzione non sterile, il CyB degrada a tre differenti metaboliti e la velocità di reazione cresce all'aumentare del pH. In soluzione sterile, si osserva un unico metabolita e la velocità, sempre minore di quella osservata nel mezzo non sterile, anche in questo caso, è massima a pH alcalini.

Degradazione fotochimica

La fotolisi è stata condotta in sola acqua in differenti condizioni di irraggiamento (254 e 366 nm) ed in presenza di ossido di titanio (366 nm), un fotocatalizzatore usato nel risanamento delle acque. In luce UV il CyB è trasformato in un isomero originatosi per foto-riarrangiamento, mentre è stabile nel visibile. In presenza di TiO_2 , la maggior parte del CyB presente in soluzione è adsorbito dal catalizzatore nei primi minuti di contatto, ma l'adsorbimento non promuove alcuna degradazione.

Il precedente studio è stato esteso anche al CyA, il principio biologicamente attivo.

Adsorbimento

Il Fe-ossido adsorbe l'acido attraverso la formazione di un complesso in cui il CyA agisce da legante a ponte tra due atomi metallici. La coordinazione stabilizza la molecola che non subisce degradazione. Il CyA non è adsorbito né dalle argille, né dalla DOM.

Degradazione

In acqua, il CyA è stabile a pH 4 e 9, invece degrada a pH 7 a due metaboliti.

Degradazione fotochimica

La velocità di scomparsa del CyA durante l'irradiazione nell'UV è molto maggiore di quella nel visibile. In entrambi i casi si ottiene un acido dicarbossilico originatosi dalla foto-idrolisi del gruppo ciano presente nella molecola dell'erbicida. La presenza di TiO_2 , nella soluzione irradiata a 366 nm, accelera notevolmente la degradazione e il CyA è completamente mineralizzato in 4 ore. L'aggiunta di 2-propanolo, un inibitore specifico per radicali ossidrilici, alla miscela di reazione rallenta la velocità di degradazione. Tale risultato suggerisce il coinvolgimento di radicali ossidrilici nella degradazione promossa dall'ossido di titanio.