

Istituto di Chimica, sezione di Chimica Agraria Vegetale - Facoltà di
Agraria - Piacenza

RESIDUI DI STAGNO ORGANICO ED INORGANICO IN BARBABIETOLE DA ZUCCHERO A SEGUITO DI TRATTAMENTI CON ANTICERCOSPORICI

Nella coltura intensivo-industriale della barbabietola da zucchero i trattamenti anticercosporici vanno assumendo importanza crescente. Tra i prodotti adatti alla lotta contro la cercospora, gli stannorganici fentin hydroxide e fentin acetate (trifenilstagno idrossido o acetato) sono tra i principi attivi di maggior interesse, base di molte formulazioni.

La legislazione italiana (1) impone per la barbabietola da zucchero un tempo di carenza di 45 giorni e livelli massimi di residuo pari a 0,2 ppm calcolati come fentin, per qualunque tipo di formulato a base di trifenil stagno. Un tempo di carenza tanto lungo rende spesso inattuabile la lotta anticercosporica per colture precoci, la cui raccolta sia prevista nella prima metà di agosto.

Dopo trattamenti sia con fentin hydroxide sia con fentin acetate è possibile trovare residui di fentin hydroxide, a causa della idrolisi del gruppo acetato. Inoltre, mentre la parte organica della molecola può essere demolita completamente ad opera della luce e dell'ossigeno atmosferico, la parte inorganica (Sn ai diversi stadi di ossidazione) può essere asportata solo da un processo di dilavamento che, dati i caratteri chimici dello Sn, ci sembra improbabile. Esperimenti fatti con cloruro di trifenilstagno marcato su foglie di barbabietole da zucchero coltivate in cella climatica hanno mostrato un tempo di dimezzamento di 10 giorni con formazione di piccole quantità di di- e mono-fenilstagno a causa della loro elevata velocità di decomposizione a stagno inorganico (2,3). Sperimentazioni in pieno campo hanno invece mostrato tempi di dimezzamento fra 3 e 4 giorni (4,5).

Attualmente sono disponibili pochi dati sui residui di fentin in barbabietole da zucchero coltivate in Italia (6). Altrove la sperimentazione è stata molto più ampia, ma i risultati non sono confrontabili per la grande variabilità dei dosaggi del principio attivo, dei tempi fra trattamento e campionamento e delle condizioni ambientali (6;7;8).

Scopo di questa ricerca è stato verificare nell'ambiente climatico italiano se il livello dei residui, tanto di S_n totale quanto di trifenilstagno totale, dipenda dalla dose di trifenilstagno distribuito, dal tipo di formulato impiegato e dal tempo tra ultimo trattamento e campionamento.

Materiali e metodi.

È stato allestito, in collaborazione con la ELANCO S.p.A., un campo sperimentale in località Viarolo Trecasali (Parma), seminato a barbabietola var. "mono hil" su terreno piano di medio impasto, tendente all'arsilloso, con dotazione di sostanza organica stimata 1-1,5% e coltivato in precedenza ad erba medica. La concimazione del terreno, effettuata al momento della preparazione del letto di semina, è stata di 150 kg/ettaro di azoto, 60 kg/ettaro di anidride fosforica e 200 kg/ettaro di ossido di potassio. Il campo ha subito un trattamento con phosphamidon per il controllo della "Mamestra brassicae".

Il piano sperimentale prevedeva il confronto fra 7 tesi (tab. 1), in uno schema a quadrato latino 7x7 con parcelle quadrate di 6 m di lato. I trattamenti sono stati effettuati il 9 luglio ed il 5 agosto 1982 mediante pompa a spalla a motore con barra orizzontale a mano lunga 6 m. Sono stati distribuiti 600 L/ettaro di miscela, ad una pressione di 5 atm.

Sono stati raccolti campioni sia il 25 agosto sia il 6 settembre 1982, cioè rispettivamente a 20 e 31 giorni dall'ultimo trattamento. I campioni, costituiti ciascuno da 8 bietole intere defogliate a mano, sono stati raccolti in modo casuale nella zona centrale della parcella, lasciando una cornice larga 2 m come rispetto. Le 8 bietole raccolte sono state sottocampionate mediante quartatura in senso longitudinale, poste in sacchi di polietilene, congelate e conservate fino al momento dell'analisi a -25 °C. Prima dell'analisi i campioni surgelati sono stati triturati mediante un tritashiaccio a lama rotante in acciaio inox ed il triturato ottenuto

Tabella No 1 - Residui (ppb) di fentin hydroxide in fittoni di barbabietole trattate con anticercosporici a base di fentin (trifenilistagno) e raccolte a 20 ed a 31 giorni dal trattamento. Test di Duncan ricavato dalle ANOVA di tab. 5 (lettere maiuscole); modello: D ed F "fixed", R "random", e di tab. 6 (lettere minuscole); modello: D "random", F ed R "fixed".

	Residui (ppb = µ di fentin hydroxide/kg di peso fresco)												Medie		
	I raccolta						II raccolta								
1	nuarimol + fentin polvere bagnabile (w.p.) a 40 + 150 g/ettaro di p.a.														
	46	62	43	77	15	22	9	49	9	21	21	trac	25	25	
	media ± D.S. 39,1 ± 9,5						21,4 ± 5,8						30,3 ab AB		
2	nuarimol + fentin (w.p.) a 80 + 300 g/ettaro di p.a.														
	46	80	34	43	40	25	52	71	62	49	46	25	28	9	
	media ± D.S. 45,7 ± 6,6						41,4 ± 8,3						43,5 ab A		
3	nuarimol + fentin soluzione concentrata (s.c.) a 40 + 150 g p.a./ettaro														
	71	18	12	12	18	43	25	28	9	34	15	n.r.	28	9	
	media ± D.S. 28,4 ± 8,1						17,6 ± 4,7						23,0 B		
4	nuarimol + fentin (s.c.) a 80 + 300 g/ettaro di p.a.														
	6	55	74	3	43	40	43	43	49	12	9	31	21	9	
	media ± D.S. 37,7 ± 9,6						24,9 ± 6,2						31,3 AB		
5	fentin (w.p.) a 150 g/ettaro di p.a.														
	34	28	22	15	31	trac	15	40	6	43	18	6	15	34	
	media ± D.S. 20,9 ± 4,3						23,1 ± 5,9						22,0 b		
6	fentin (w.p.) a 300 g/ettaro di p.a.														
	55	28	86	12	83	49	12	28	28	123	68	49	28	9	
	media ± D.S. 46,4 ± 11,6						47,6 ± 14,4						47,0 a		
7	testimone non trattato														
	22	9	9	6	15	6	18	n.r.	12	6	trac	25	65	15	
	media ± D.S. 12,1 ± 2,4						17,7 ± 8,5						14,9		
	media delle tesi 1-4 37,7						26,3								
	media delle tesi 1,2,5,6 38,0						33,4								

Note: D.S. - deviazione standard della media.

n.r. - non rivelabile; al di sotto del limite di rivelazione (1 ppb).
trac - tracce: quantità rivelabile ma non misurabile; prossima al limite di rivelazione.

test di Duncan - medie seguite da lettere uguali non sono diverse con probabilità 95% (lettere minuscole; varianza d'errore = 554,262; D = 23,72; lettere maiuscole; varianza d'errore = 2,571; D = 14,05; D e' la ampiezza minima significativa).

mescolato prima del campionamento analitico.

Sui campioni sono stati determinati sia lo stagno organico totale sia lo stagno totale. Lo stagno organico è stato estratto con la tecnica riportata dal MANUALE UNICHIM N. 118 (9). La mineralizzazione, tanto degli estratti concentrati per determinare lo stagno organico, quanto dei sottocampioni di bietole per la determinazione dello stagno totale, è stata fatta mediante digestione biacida (acido nitrico e solforico) in digestore BUCHI mod. 445.

La concentrazione dello stagno nei diseriti è stata determinata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico dopo generazione dello idruro (10,11).

I dati sono stati analizzati mediante analisi della varianza (ANOVA) a 2 fattori di classificazione (tipo di trattamento e data di raccolta), in modello II per ricavare indicazioni estrapolabili ad altri tempi di raccolta e ad altri tipi di formulazioni (per Sn organico: tab.4; per Sn totale: dati non riportati); l'uso di un modello misto in cui il tipo di trattamento era considerato "fixed" ha portato ai medesimi risultati (12). Non sono state apportate le correzioni per il quadrato latino, più appropriate per i dati di tipo agronomico, per non complicare inutilmente l'analisi dei dati.

Risultati e discussione.

I risultati analitici sono riportati nelle tab. 1, 2 e 3. Per ogni parcella, i residui di stagno organico estraibile con cloroformio sono espressi come concentrazione (parti per miliardo, ppb) di fentin hydroxide nella tab. 1; le medie corrispondenti, espresse come stagno elementare, sono in tab. 2; lo stagno totale nella tab. 3; come stagno elementare medio.

I dati delle tesi 1, 2, 3 e 4 (tutti i formulati contenenti anche nuarimol) sono stati analizzati in vari modelli misti in un' ANOVA a 3 fattori: dosi di formulato, tipo di formulato (polvere bagnabile, w.p., o soluzione concentrata, s.c.) e tempo (tab. 5). Analogamente sono stati trattati (tab.6) i dati delle tesi 1, 2, 5 e 6 (tutte le polveri bagnabili).

I residui di stagno totale non hanno mostrato, in modo significativo, dipendenze né dalle formulazioni usate, né dal tempo trascorso fra trattamento e raccolta. Per brevità si omette il sommario dell'ANOVA.

Tabella No 2 - Residui di stagno organico (medie di 7 \pm deviazione standard della media; ppb in Sn) in bietole trattate con anticercosporici a base di trifenilstagno; raccolte a 20 e a 31 giorni dal trattamento. ANOVA in tab.4.

Tesi	Trattamenti	Dosi di p.a. (g/ettaro)	Residui (ppb in stagno)		
			I raccolta	II raccolta	medie
1	nuarimol + fentin (w.p.)	40 + 150	12,9 \pm 3,0	7,1 \pm 1,8	10,0 AB
2	nuarimol + fentin (w.p.)	80 + 300	14,9 \pm 2,1	13,3 \pm 2,7	14,1 A
3	nuarimol + fentin (s.c.)	40 + 150	9,2 \pm 2,6	5,9 \pm 1,5	7,6 AB
4	nuarimol + fentin (s.c.)	80 + 300	12,6 \pm 3,1	8,3 \pm 2,0	10,5 AB
5	fentin (w.p.)	150	6,8 \pm 1,4	7,8 \pm 1,9	7,3 AB
6	fentin (w.p.)	300	15,1 \pm 3,7	15,6 \pm 4,7	15,4 A
7	testimone non trattato		4,0 \pm 0,8	5,9 \pm 2,8	4,9 B

Nota: test di Duncan - medie seguite da lettere uguali non sono diverse con 95% di probabilita' (varianza d'errore = 29,823; D = 8,22 per residui espressi come Sn [questa tab.]; varianza d'errore = 264,248; D = 25,59 per residui espressi come fentin hydroxide [tab.11]).

Tabella No 3 - Residui di stagno totale (ppb in Sn; medie di 7 \pm deviazioni standard delle medie) in barbabietole trattate con anticercosporici a base di trifenilstagno e raccolte a 20 e a 31 giorni dal trattamento.

Tesi	Trattamenti	Dosi di p.a. (g/ettaro)	Residui (ppb in Sn)	
			I Raccolta	II Raccolta
1	nuarimol + fentin (w.p.)	40 + 150	28 \pm 7	52 \pm 10
2	nuarimol + fentin (w.p.)	80 + 300	46 \pm 10	74 \pm 7
3	nuarimol + fentin (s.c.)	40 + 150	22 \pm 3	63 \pm 25
4	nuarimol + fentin (s.c.)	80 + 300	46 \pm 11	55 \pm 12
5	fentin (w.p.)	150	29 \pm 8	38 \pm 12
6	fentin (w.p.)	300	76 \pm 14	44 \pm 6
7	testimone non trattato		41 \pm 11	39 \pm 19

Tabella No 4 - Sommario dell' ANOVA in modello II per tutti i dati di Sn organico (espresso come ppb di fentin hydroxide); confronto fra trattamenti (T) e raccolte (R).

Causa di variazione					Errore		
sigla	GdL	Varianza	F	P	sigla	GdL	Varianza
T "random" e R "random"							
T	6	1896,358	7,18	<0,05	TR	6	264,248
R	1	658,151	2,57		TR	6	264,248
TR	6	264,248	0,57		E	84	464,625

Tabella No 5 - Sommario dell' ANOVA in 2 modelli misti per stagno organico (tesi No 1-4, tutti i trattamenti comprendenti il nuarimol); confronti fra dosi (D), formulati (F) e raccolte (R).

Causa di variazione					Errore		
sigla	GdL	Varianza	F	P	sigla	GdL	Varianza
D "random", F "fixed" e R "fixed"							
D	1	1626,486	4,07	<0,05	E	48	399,118
F	1	1340,643	15,32		DF	1	87,500
DF	1	87,500	0,22		E	48	399,118
R	1	1826,286	16,06		DR	1	113,715
DR	1	113,715	0,28		E	48	399,118
FR	1	2,571	0,01		DFR	1	208,286
DFR	1	208,286	0,52		E	48	399,118
D "fixed", F "fixed" e R "random"							
D	1	1626,486	14,30		DR	1	113,715
F	1	1340,643	521,36	<0,05	FR	1	2,571
DF	1	87,500	0,42		DFR	1	208,286
R	1	1826,286	4,57	<0,05	E	48	399,118
DR	1	113,715	0,28		E	48	399,118
FR	1	2,571	0,01		E	48	399,118
DFR	1	208,286	0,52		E	48	399,118

I livelli di stagno organico residuo hanno mostrato invece una dipendenza significativa dal trattamento (tab.4) nell'analisi a 2 criteri di tutti i dati disponibili: le tesi trattate con le dosi piu' alte di fentin (No 2 e No 6) sono risultate significativamente diverse dal testimone con 95% di probabilita' al test di Duncan (tab.2).

Confrontando i dati relativi alle sole tesi trattate con formulati contenenti anche nusrimol (tab. 5), e' apparsa significativa la differenza tra le dosi nel modello misto in cui solo la dose e' un fattore "random"; cio' indica che, con i formulati usati ed a 20 e 31 giorni dal trattamento, esiste una relazione tra i livelli di applicazione e di residuo. Sono

Tabella No 6 - Sommario dell' ANOVA in 2 modelli misti per stagno organico (tesi No 1-2 e No 5-6, tutti i formulati w.p.); confronti fra dosi (D), formulati (F) raccolte (R).

Causa di variazione					Errore		
sisla	GdL	Varianza	F	P	sisla	GdL	Varianza
D "random", F "fixed" e R "fixed"							
D	1	5128,372	9,25	<0,01	E	48	554,262
F	1	82,814	0,17		DF	1	480,872
DF	1	480,872	0,87		E	48	554,262
R	1	301,322	2,29		DR	1	131,764
DR	1	131,764	0,24		E	48	554,262
FR	1	565,150	3,05		DFR	1	185,422
DFR	1	185,422	0,33		E	48	554,262
D "fixed", F "fixed" e R "random"							
D	1	5128,372	38,92		DR	1	131,764
F	1	82,814	0,15		FR	1	565,150
DF	1	480,872	2,59		DFR	1	185,422
R	1	301,322	0,54		E	48	554,262
DR	1	131,764	0,24		E	48	554,262
FR	1	565,150	1,02		E	48	554,262
DFR	1	185,422	0,33		E	48	554,262

comparse dipendenze significative tanto dal tipo di formulazione quanto dal tempo trascorso, quando solo il tempo e' considerato un fattore 'random' (tab. 5); cio' indica che, estrapolando ad altri tempi di carenza per i formulati usati e alle dosi usate, si puo' prevedere che il residuo cali col tempo (da 37,7 ppb a 20 giorni fino a 26,3 ppb a 31) e dipenda dal tipo di formulato (tesi 2 maggiore di tesi 3; vedi test di Duncan in lettere maiuscole in tab.1).

Nel confronto fra formulati in polvere bagnabile, contenenti o meno nuarimol, l' ANOVA ha mostrato una dipendenza significativa del residuo di fentin hydroxide dalla dose di trattamento nel modello misto in cui la sola dose e' un fattore 'random' (tab.6).

Conclusioni

Il contenuto di stagno totale della barbabietola puo' essere stimato, usando le medie geometriche dei dati testimoni e le corrispondenti varianze, intorno a 15 ppb, con possibilita' di variazione tra 2 e 60 ppb al 95% di probabilita'. Tale contenuto non e' influenzato significativamente da eventuali trattamenti con prodotti a base di trifenilstagno alle dosi della prova. A seguito dei trattamenti con miscele di nuarimol e trifenilstagno i residui medi di fentin hydroxide alle due raccolte sono significativamente diversi; i 37,7 ppb di residuo alla I raccolta calano del 30% in 11 giorni,

I residui di fentin hydroxide sono sempre inferiori al valore massimo ammesso dall'O.M. del 6/01/1979, per tutti i formulati usati a tutte le dosi usate. E' importante che nessun dato singolo o medio ottenuto nella presente sperimentazione sia al di sopra del limite legale (0,2 ppm = 200 ppb). Anche i limiti fiduciali calcolati dall'ANOVA di tab.4 sono sempre inferiori a tale valore; lo stesso risultato si ottiene assumendo che la distribuzione sia log-normale.

Dalle osservazioni riportate in questa relazione appare chiaramente che il tempo di carenza fissato dalla vigente legislazione italiana non e' in accordo col limite massimo ammissibile per gli anticercosporici a base di trifenilstagno; in special modo per quelli da impiegare alle dosi minori.

Il livello di residuo ammissibile viene fissato in base a considerazioni tossicologiche, mentre il tempo di carenza e' fissato in modo che il livello del residuo scenda ai valori accettabili in condizioni di

buona pratica agricola. Ci sembra perciò che il tempo di carenza possa essere abbassato dagli attuali 45 a 20 giorni per gli anticercosporici a base di trifenilstagno.

Riassunto

Dopo trattamenti in campo con prodotti a base di trifenilstagno (fentin acetate e/o fentin hydroxide) sono stati determinati i residui di stagno organico e totale nelle barbabietole da zucchero raccolte a 20 e 31 giorni dall'applicazione. I residui di stagno organico aumentano con la dose di trattamento ma restano al disotto del limite legale anche a 20 giorni se espressi come fentin hydroxide. Il livello di stagno totale non viene modificato dai trattamenti. La formulazione può influire sul livello dei residui di stagno organico estraibile con cloroformio.

RESIDUES OF ORGANIC AND TOTAL TIN IN SUGAR BEETS AFTER TREATMENTS AGAINST 'CERCOSPORA'.

Summary

Residues of both organic and total tin have been determined in sugar beets, 20 and 30 days after field treatments with triphenyltin products (fentin hydroxide and/or fentin acetate). Residues of organic tin increase with treatment dose, yet they stay below the allowed limit when expressed as fentin hydroxide, even after 20 days. The level of total tin is not changed by treatments. The formulation can influence the residue level of organic tin, extractable with chloroform.

Bibliografia

- 1) Ordinanza Ministeriale del 6 gennaio 1979 (1979), Quantita' massime di residui di antiparassitari consentite negli alimenti, Gazzetta Ufficiale R.I. dell'8/2/79.
- 2) ROCK R., FREITAG K.D. (1972). Abbau von Triphenylzinnchlorid ("Fentinchlorid") auf der Pflanze, Naturwiss. 59, 165.
- 3) FREITAG K. D., ROCK R. (1974). Degradation of Triphenyltin Chloride on Sugar Beet Plants and in Rats, Pest. Sci. 5, 731.
- 4) HAERTEL K. (1963). The present position regarding the use of triphenyltin compounds in agriculture. Sump. Tin Research Inst., Frankfurt/M, 28.11.
- 5) HAERTEL K. (1974). The present position of triphenyltin acetate in agriculture. Tin and its uses 61, 7.
- 6) FAO/WHO (1971). Evaluations of some pesticide residues in food. WHO/FOOD ADD/71.42, WHO, Roma.
- 7) ROCK R. (1981). Triphenyltin compounds and their degradation products, in: GUNTHER F. A., GUNTHER J. D. (1981). Residue reviews 79, Springer Verlag, New York, USA.
- 8) BAKER P. G. (1980). The determination of fentin residues. Meded. Fac. Landbouwwet., Rijksuniv. Gent 45(4), 853.
- 9) DEL RE A., FABBRINI R., MOLINARI G. P., PANZERI M. L. (1983). Residui di antiparassitari. Manuale n. 118 - Parte II, Unichim, Milano, Italia.
- 10) EVANS W. H., JACKSON F. J., DELLAR D. (1979). Evaluation of a method for determination of total Antimony, Arsenic and Tin in foodstuffs using measurement by Atomic-absorption spectrophotometry with atomisation in a silica tube using the hydride generation technique. Analyst 104, 16.
- 11) BRODIE K.G. (1979). Analysis of arsenic and other trace elements by vapor generation. Amer. Lab. (Fairfield, Conn.) 11(6), 58.
- 12) SNEDECOR G. W., COCHRAN W. (1967). Statistical methods. VI ed., Iowa University Press, Ames, Ia., USA.