

TECNICHE E METODOLOGIE

Determinazione dei residui di malathion nelle frazioni di molitura del grano

MARIA E. ALESSANDRINI e VALERIO LEONI (*)

Laboratori di Chimica

Riassunto. — Viene descritto un metodo per la determinazione dei residui di malathion nelle varie frazioni di molitura di grani trattati con detto insetticida.

Tale metodo comporta una preventiva purificazione dell'estratto in tetrachloruro di carbonio, a mezzo di una cromatografia su colonna di allumina acida. Si procede successivamente secondo il metodo seguito per il grano intero messo a punto da ricercatori inglesi e raccomandato dall'*European and Mediterranean Plant Protection Organization*.

Summary (Determination of malathion residues in the milling fractions of the wheat). — A method for the determination of malathion residues in the milling products of treated wheats (white flour, whole wheat flour, semolina, bran and shorts) is described. The method involves a previous cleanup of carbon tetrachloride extracts, by chromatography on acid alumina column. The method recommended for the whole wheat by the European and Mediterranean Plant Protection Organization is then followed. This method, does not apply a cleanup of extracts. In consequence during the analysis of the milling products, stable emulsions which do not consent to a good separation between different liquid phases, are often formed with low reproducibility of the results. The suggested chromatographic step avoids such inconveniences.

In relazione ad un programma di ricerche sugli insetticidi presenti nel grano e nei suoi derivati, sono state eseguite numerosissime determinazioni di residui di malathion, in campioni di tre varietà di grano e nelle varie frazioni di molitura (farine, semolini, farinaccio, crusca e cruschello) da esse ottenute. I risultati di tali ricerche sono attualmente in corso di elaborazione.

(*) Borsista dei Laboratori di Chimica.

Per la determinazione dei residui di malathion nel grano intero è stato usato vantaggiosamente il metodo messo a punto al riguardo da ricercatori inglesi (REPORT BY MALATHION PANEL, 1960; OFFICIAL STANDARDIZED AND RECOMMENDED METHODS OF ANALYSIS, 1963) e raccomandato attualmente come metodo ufficiale dall'EUROPEAN AND MEDITERRANEAN PLANT PROTECTION ORGANIZATION (E.P.P.O.) (1964). Il metodo consiste essenzialmente nell'estrazione dell'insetticida dal grano con tetrachloruro di carbonio, nella saponificazione del malathion con formazione di acido 0,0-dimetilditiofosforico e nella successiva salificazione di detto acido con una soluzione di solfato di rame: l'intensità della colorazione gialla che così si forma viene determinata spettrofotometricamente a $418 \text{ m}\mu$ (Fig. 1). Sullo stesso principio è basato anche il metodo adottato dalla ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (1957).

Tuttavia il metodo E.P.P.O., se applicato alle farine ed alle altre frazioni di molitura del grano, presenta l'inconveniente di formare emulsioni stabili che non consentono una buona separazione delle diverse fasi liquide: i valori che si ottengono sono in conseguenza poco riproducibili. Si è quindi ricorso ad una preventiva purificazione mediante cromatografia su allumina acida dell'estratto in tetrachloruro di carbonio [eluente: tetrachloruro di carbonio: acetonitrile (1:1)] prima di procedere secondo il metodo sopracitato.

Un procedimento di purificazione cromatografica è stato proposto da NORRIS (1959) nel caso della determinazione di residui di malathion nei semi di cotone triturati, allo scopo di allontanare sostanze coloranti gialle che interferivano nella determinazione spettrofotometrica. Detto A., ha adoperato n-esano come solvente di estrazione dell'olio di cotone in esame; dopo concentrazione del solvente ha estratto il principio attivo con acetonitrile, l'acetonitrile è stato fatto passare su colonna di allumina acida, quindi concentrato ed estratto con tetrachloruro di carbonio. Quest'ultima soluzione è stata infine analizzata mediante il metodo seguito dallo stesso A. per i residui di malathion (NORRIS *et al.*, 1958).

Anche BATES, ROWLANDS & HARRIS (1962) hanno adottato lo stesso procedimento per la determinazione dei residui di malathion nell'orzo e nella crusca di riso.

PARTE SPERIMENTALE

Apparecchi. — L'apparecchiatura è dettagliatamente descritta nei metodi citati (REPORT BY MALATHION PANEL, 1960; EUROPEAN AND MEDITERRANEAN PLANT PROTECTION ORGANIZATION, 1964). Per la cromatografia sono state impiegate colonne in vetro, lunghe cm 42 e del diametro interno di cm 1,3.

Reattivi. — Allumina acida per cromatografia « C. Erba ». L'allumina deve essere riacidificata nel modo seguente: introdurre in un becher da litri 1 g 250 di prodotto e trattarli con ml 500 di HCl N. Lasciare a sè per 15' e quindi decantare. Lavare l'allumina con aliquote di ml 500 ciascuna di acqua distillata, fino ad ottenere un pH = 5 delle acque di lavaggio.

Filtrare il prodotto sotto aspirazione e quindi trattarlo con ml 300 di alcool metilico lasciando il tutto in riposo per 5'. Completare quindi la filtrazione, raccogliere l'allumina in capsule di Petri e mantenerla alla temperatura di 110° C per una notte.

Acetonitrile per spettrofotometria R. P. « C. Erba », oppure il tipo commerciale, purchè ridistillato.

Preparare tutti gli altri reagenti secondo i metodi citati (REPORT BY MALATHION PANEL, 1960; EUROPEAN AND MEDITERRANEAN PLANT PROTECTION ORGANIZATION, 1964).

Preparazione della colonna cromatografica. — Introdurre l'allumina nella colonna chromatografica fino a raggiungere un'altezza di cm 14: in fondo alla colonna e sopra l'allumina porre un batuffolo di ovatta sgrassata. Collegare la colonna ad una beuta da vuoto da cc 250.

Preparazione dell'estratto. — La quantità di campione da sottoporre ad estrazione deve essere variata a seconda del tipo di macinato del grano da analizzare: per la crusca ed il cruscello prelevare g 25 di campione ed eventualmente eseguire diluizioni dell'estratto in caso di elevate concentrazioni; per le farine prelevarne g 50 e sottoporre all'analisi tutto l'estratto.

L'estrazione con tetrachloruro di carbonio, preceduta da una macerazione di circa 1 ora nello stesso solvente, viene eseguita in Soxhlet per non meno di sei ore. Il volume dell'estratto viene ridotto per evaporazione a non più di ml 70.

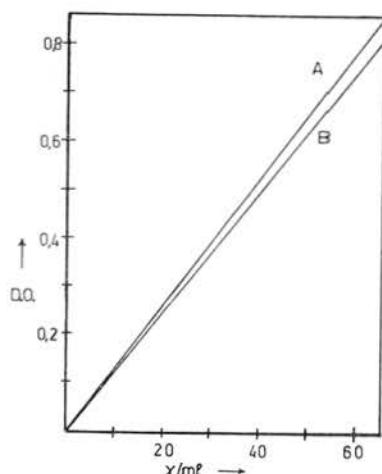


Fig. 1. — Curva di taratura del malathion. Si preparano soluzioni di malathion (99,5 % di purezza) in ml 100 di tetrachloruro di carbonio, a conc. variabili da 0,3 a 9γ/ml, corrispondenti a conc. da 2 a 60γ/ml nell'estratto finale del sale ramico dell'acido 0,0-dimetilditiofosforico in ml 15 di tetrachloruro di carbonio. Lettura allo spettrofotometro in celle da cm 1 di percorso ottico ($\lambda = 418 \text{ m}\mu$). La retta A è ottenuta con il metodo E.P.P.O., la retta B è ottenuta con lo stesso metodo, dopo cromatografia delle soluzioni standard.

Purificazione dell'estratto. — Nella colonna chromatografica, preparata nel modo precedentemente descritto, versare ml 25 di tetrachloruro di carbonio, quindi, prima che il tetrachloruro sia tutto assorbito dall'allumina, versare l'estratto di tetrachloruro di carbonio in esame. Eseguire tre lavaggi del recipiente contenente l'estratto, ogni volta con ml 10 di tetrachloruro di carbonio, e sottoporre anche tali frazioni alla chromatografia, curando che il livello del solvente sia sempre mantenuto al disopra dello strato superiore di allumina.

Eluizione ed analisi. — Allontanare dalla beuta da vuoto il tetrachloruro ed eluire la colonna con ml 80 di miscela tetrachloruro di carbonio-acetonitrile (1 : 1), quindi lavarla con ml 10 di solo acetonitrile.

Versare la soluzione eluita (ml 90) in un imbuto separatore da cc 500, senza lavare per il momento la beuta da vuoto, ed aggiungervi nell'ordine :

- ml 1 di soluzione di disolfuro di carbonio al 0,5 % in tetrachloruro di carbonio ;
- ml 25 di alcool etilico ;
- ml 100 di soluzione acquosa al 9 % di solfato di sodio ;
- ml 7 di acido cloridrico 12 N ;
- ml 100 di acqua distillata.

Agitare energicamente per 1' e filtrare lo strato inferiore di tetrachloruro di carbonio entro un imbuto separatore asciutto da cc 250, adoperando un filtro a pieghe per filtrazioni rapide. Lavare quindi per due volte la beuta da vuoto con ml 30 di tetrachloruro di carbonio ogni volta e con queste aliquote ripetere l'estrazione del malathion dalla fase acquosa, agitando ogni volta per 1'. Filtrare sullo stesso filtro e riunire gli estratti di tetrachloruro nell'imbuto separatore da cc 250.

Agli estratti riuniti (ml 100) aggiungere ml 25 di alcool etilico anidro, ml 1 di idrossido di sodio 6 N e proseguire la saponificazione del malathion e l'analisi, senza alcuna interruzione, secondo uno dei metodi già precedentemente citati. Calcolare la quantità di malathion in base alla curva standard B riportata in Fig. 1.

Risultati. — Come si può osservare dalla Fig. 1 e dalla Tabella 1, fino a circa 100 γ totali i due metodi danno praticamente gli stessi risultati,

TABELLA 1.

Recuperi di malathion nella fase di cromatografia su colonna di allumina acida.

Malathion introdotto in colonna * (γ)	Malathion trovato dopo cromatografia (γ)	Recupero (%)
30	30	100,0
78	78	100,0
153	145,5	95,1
233	222	95,3
459	436,5	95,1
765	729	95,3
918	865,5	94,3

* In ml 100 di tetrachloruro di carbonio.

mentre adottando la cromatografia su colonna il recupero è minore : pertanto adoperando il metodo proposto è necessario riferirsi alla retta B. Nella Tabella 2 sono riportati i valori dei recuperi dei residui di malathion, applicando il metodo descritto, su campioni di farina trattata con quantità note di malathion.

TABELLA 2.

Recuperi di malathion da farina ottenuta da un grano italiano di tipo tenero ed analizzata con il metodo proposto. Tutte le determinazioni sono state eseguite in doppio

Campione (Nº)	M A L A T H I O N		Recupero (%)
	aggiunto (ppm)	trovato (ppm)	
1	1,4	1,4	100,0
2	1,4	1,3	92,9
3	2,4	2,2	91,0
4	2,4	2,2	91,0
5	4,7	4,2	89,3
6	4,7	4,2	89,3
7	6,7	6,1	91,0
8	6,7	6,0	89,6
9	9,5	8,5	89,5
10	9,5	8,4	88,4

Nella Tabella 3 sono riportati i valori dei recuperi di malathion nelle varie frazioni di molitura di un grano tenero italiano contenente 6,2 ppm di malathion. Da tali dati risulta che la somma dei recuperi delle varie fra-

TABELLA 3.

Recuperi dei residui di malathion dalle varie frazioni di molitura di un grano tenero italiano contenente 6,2 ppm di malathion e riportati al grano intero in base alla resa di macinazione.

Tipo di campione	Malathion recuperato nel macinato (ppm)	Resa di macinazione (%)	Malathion recuperato riferito al grano intero * (ppm)
Farina	1,4	76,58	1,1
Farinaccio	12,2	4,40	0,5
Crusca	22,9	15,82	3,6
Cruschello	24,4	3,20	0,8
			6,0

* Calcolato come prodotto dei valori delle colonne precedenti e diviso per 100.

zioni di molitura, analizzate con la cromatografia su colonna, ed elaborate in base alle rese di macinazione, corrisponde alla quantità di malathion contenuta nel grano intero e dedotta mediante analisi eseguita con il metodo citato (REPORT BY MALATHION PANEL, 1960; EUROPEAN AND MEDITERRANEAN PLANT PROTECTION ORGANIZATION, 1964).

La presente nota fa parte di un programma di ricerche dal titolo : « Persistenza e metabolismo di vari insetticidi in diversi tipi di grano trattati durante l'immagazzinamento, nonché nei prodotti di molitura e nel pane, pasta e pasticceria preparati con le farine da essi ricavati », eseguito con il contributo del GRANT n. E-15-AMS-8 (a) del Ministero dell'Agricoltura degli U.S.A., in base alla legge n. 480.

22 maggio 1965.

BIBLIOGRAFIA

- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1957. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **40**, 58.
- BATES, A. N., D. G. ROWLANDS & A. H. HARRIS, 1962. *Analyst*, **87**, 643.
- EUROPEAN AND MEDITERRANEAN PLANT PROTECTION ORGANIZATION, 1964. *Recommended Methods*. Methods no. 2, Paris.
- NORRIS, M. V., 1959. *J. Agr. Food Chem.*, **7**, 488.
- NORRIS, M. V., E. W. EASTER, L. T. FULLER & E. J. KUCHAR, 1958. *J. Agr. Food Chem.*, **6**, 111.
- OFFICIAL STANDARDIZED AND RECOMMENDED METHODS OF ANALYSIS, 1963. W. Heffer and Sons, Cambridge, p. 509.
- REPORT BY MALATHION PANEL, 1960. *Analyst*, **85**, 915.

Determinazione dei residui di metossicloro nei prodotti di molitura del grano

LANDO ANGELELLI (*) e REMO TAPPA (*)

Laboratori di Chimica

Riassunto. — Si descrive una modifica al metodo di Fairing-Warrington adottato dall'*Association of Official Agricultural Chemists* per la determinazione di residui di metossicloro. La variazione proposta consente l'analisi degli estratti provenienti dai prodotti di molitura del grano (farina, semolino, crusca, ecc.). Una cromatografia su colonna di florisol inserita come ulteriore purificazione dell'estratto, riesce ad assicurare una completa eliminazione delle cere, degli olii e dei pigmenti che, anche in tracce, interferiscono notevolmente nello sviluppo finale del colore con acido solforico. Si ottengono bassi valori di bianco e recuperi uguali a quelli del metodo suggerito dall'*A. O. A. C.*

Summary (Method for the determination of methoxychlor residues in the milling products of the wheat). — A method for the determination of methoxychlor residues in milling products of the wheat (white flour, whole wheat flour, semolina, bran, shorts, etc.), is described. This method is based essentially on the Fairing-Warrington spectrophotometric method as suggested by the « Association of Official Agricultural Chemists » for the determination of methoxychlor residues in fruits ; it involves a hot extraction of sample with petroleum ether b.p. 30°-60° C, a cleanup of extract by partitioning with acetonitrile, a dehydrohalogenation of methoxychlor by alkaline hydrolysis and a final chromatography of the ethylene derivative on florisol column prior to the colour development with 85 % sulphuric acid. The chromatographic step inserted by us assures a complete removal of extractives (see Table 1) which, even as traces, interfere on final colour because of the charring action of sulphuric acid. Low-blanks are obtained and our analysis procedure gives recoveries equal to that of the method suggested by A. O. A. C.

(*) Ospite dei Laboratori di Chimica.

Fra i metodi di analisi per i residui di metossicloro quello di FAIRING & WARRINGTON (1950) è generalmente il più adottato per la specificità e l'alta sensibilità che presenta. Nel nostro laboratorio abbiamo però osservato che tale metodo, così come suggerito negli « *Official Methods of Analysis* » della ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (1960) per gli estratti da frutta, non può essere applicato a quelli provenienti dai prodotti di molitura, in quanto il solo processo di purificazione dell'estratto mediante ripartizione tra solventi immiscibili non è sufficiente ad eliminare tutti gli olii, le cere ed i pigmenti, che anche in tracce, interferiscono nello sviluppo finale del colore con acido solforico all'85 %. In tal caso l'analisi risulta poco attendibile, perché i valori del bianco ottenuto mancano spesso di riproducibilità e sono comunque elevati. Per allontanare le rimanenti impurezze abbiamo accertato che è necessario effettuare un'ulteriore purificazione degli estratti.

Sono note e correntemente entrate nell'uso, diverse combinazioni di tecniche di purificazione per gli estratti vegetali contenenti pesticidi clorurati. Ad esempio, per gli estratti vegetali ANGLIN & MC KINLEY (1960) si servono della precipitazione in acetone a freddo in combinazione con la cromatografia su florisol usando benzene per l'eluzione del metossicloro.

PEASE (1960) in una applicazione del metodo di FAIRING & WARRINGTON (1950) ai prodotti cerealici, suggerisce oltre la ripartizione tra solventi immiscibili, una purificazione preliminare per trattamento dell'estratto con carbone attivo, che allontana i pigmenti, ed una cromatografia su celite-magnesia prima dello sviluppo finale del colore. Queste ed altre tecniche combinate risultano adatte allo scopo, ma per fini pratici abbiamo ritenuto più conveniente orientarci verso una cromatografia su florisol che, già applicata da MILLS (1961) al metossicloro come tale, è stata da noi studiata nei riguardi del derivato etilenico dello stesso.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione e purificazione dei reattivi. — Soluzione standard di p,p' metossicloro, p.f. 87°-88° C. Ricristallizzare il metossicloro tecnico due o tre volte da alcool etilico al 95 %. Con il prodotto purificato preparare in benzolo una soluzione standard contenente 5 γ/ml di metossicloro.

Solvente d'estrazione : etere di petrolio p. e. 30°-60° C, ridistillato e disidratato su sulfato di sodio anidro. Se il residuo proveniente dall'evaporazione del solvente dà colorazione per trattamento con acido solforico all'85 %, è necessaria una purificazione per passaggio su colonna magnesia-celite (1 : 1).

Acetonitrile, reagente puro, ridistillato, p. e. 80°-82° C.

Soluzione di potassa alcoolica al 2 % p/v. Sciogliere 20 g di KOH purissimo in alcool etilico al 95 % ridistillato e diluire ad un litro.

Soluzione per cromatografia : etere di petrolio ridistillato p. e. 30°-60° C contenente il 10 % di etere etilico privo di perossidi.

Reattivo colorimetrico : acido solforico all'85 % ($d_{20}^{\circ}\text{C} = 1,780$). Mescolare cautamente 900 ml di acido solforico al 96 % con 225 ml di acqua distillata contenente 15 mg di cloruro

ferrico. Nello sviluppo del colore la concentrazione dell'acido deve essere compresa nell'intervallo 84-86 %. Poiché è difficile mantenere l'acido all'esatto titolo, è consigliabile esaminare parallelamente per ogni serie di campioni uno standard noto di metossicloro al fine di correggere eventuali variazioni della concentrazione dell'acido. Mettere l'acido in buretta automatica.

Florisil : silicato di magnesio sintetico 60-100 mesh. Attivare in stufa a 180° C per 5 ore e conservare in barattolo chiuso entro un essiccatore. Esaminare l'attivazione di ogni quantità di florisil analizzando uno standard di metossicloro.

Preparazione della colonna chromatografica. — Colonna chromatografica in vetro pyrex avente la lunghezza di 15 cm, il diametro di 2 cm e la lunghezza del gambo di 12 cm. Preparare la colonna pressando nel fondo un batuffolo di cotone sgrassato ed impaccandola con florisil 60-100 mesh attivato fino all'altezza di 6 cm. Coprire con uno strato di 1 cm di solfato di sodio anidro. Prima di eseguire la cromatografia dell'estratto, lavare la colonna con 50 ml di soluzione di etere di petrolio al 10 % di etere etilico.

Preparazione del campione. — Pesare in un ditale da estrazione 50 g di grano macinato oppure di farina, semolino, farinaccio, crusca e cruschello. Aggiungere 10 g di solfato di sodio anidro e chiudere accuratamente con cotone sgrassato. Estrarre per 5 ore in Soxhlet con etere di petrolio p. e. 30°-60° C anidro e ridistillato. Se necessario portare a volume l'estratto in palloncino tarato e prelevarne una porzione per l'analisi.

Procedimento di analisi. — Prelevare l'estratto concentrato oppure un volume esatto di esso in modo da avere preferibilmente da 30 a 70 γ totali di metossicloro e trasferirlo in imbuto separatore da 250 ml. Portare a 50 ml il volume dell'etere di petrolio e procedere secondo il metodo di analisi dell'A.O.A.C. che riportiamo brevemente qui sotto :

Estrarre con quattro successive porzioni di 15 ml di acetonitrile ciascuna ed evaporare cautamente su bagno maria gli estratti riuniti in becher da 250 ml fino a circa 5 ml. Aggiungere 50 ml di potassa alcoolica al 2 %, coprire con un vetro da orologio e far bollire moderatamente su bagno maria per 30'. Trasferire la soluzione fredda in un imbuto separatore da 250 ml, lavando il becher con 25 ml di acqua distillata e completando il lavaggio con 50 ml di etere di petrolio. Agitare vigorosamente per 3'. Estrarre di nuovo la fase alcalina con 35 ml di etere di petrolio. Lavare gli estratti eterei riuniti con 20 ml di alcool al 50 % agitando per 30''. Scartare lo strato alcoolico e trasferire l'etere di petrolio in un becher da 250 ml filtrando attraverso un batuffolo di cotone sgrassato. Evaporare la soluzione a circa 5 ml a temperatura ambiente in corrente di aria.

A questo punto procedere alla *purificazione chromatografica* da noi suggerita, versando l'estratto concentrato su colonna di florisil con flusso a gravità. Completare quantitativamente il trasferimento su colonna lavando più volte il becher con piccole porzioni di etere di petrolio. Eluire la colonna con 100 ml di etere di petrolio al 10 % di etere etilico, raccogliendo l'eluto in beuta da 250 ml a tappo smeriglio. Evaporare cautamente a secchezza a temperatura ambiente con l'ausilio di una leggera corrente d'aria.

Aggiungere al residuo 25 ml di acido solforico all'85 % e tappare la beuta. Lasciare a riposo per 45' agitando vigorosamente la miscela di tanto in tanto. Determinare la D. O. della soluzione colorata a 550 m μ leggendo contro un solvente costituito da acido solforico all'85 % come riferimento. Calcolare la quantità di metossicloro nel campione dalla curva di calibrazione tracciata analizzando quantità note di metossicloro sottoposte alla deidroalogenazione e sviluppate con acido solforico come sopra descritto.

Calcolo dei valori del bianco per i prodotti di molitura. — Analizzare per ogni tipo di estratto in esame contenente metossicloro il suo rispettivo estratto di campione non trattato. Procedere come per i campioni e leggere a 550 m μ contro un solvente costituito da acido solforico allo 85 %. Sottrarre il valore del bianco da quello dei rispettivi campioni trattati.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella Tabella 1 viene riportato uno schema che mostra in quale maniera nel corso dell'analisi avviene l'eliminazione delle sostanze estrattive provenienti dalle frazioni di molitura di un campione di grano della varietà *Hard Red Winter*.

TABELLA 1.

Eliminazione, durante il corso delle analisi, delle sostanze estratte da campioni di frazioni di molitura di grano «Hard Red Winter».

TIPO DI CAMPIONE	% macinazione	Residuo proveniente dall'estratto di g 5 (g)	Residuo dopo ripartizione: etero di petrolio acetonitrile (g)	Residuo dopo idrolisi alcalina (g)	Residuo dopo cromatografia su floril
Farina	78,5	0,0547	0,0079 colorato	0,0014 colorato	assente
Farinaccio	3,1	0,1462	0,0161 intens. colorato	0,0023 intens. colorato	assente
Crusca	14,6	0,1768	0,0182 colorato	0,0035 debolm. colorato	assente
Cruschello	3,8	0,2553	0,0230 intens. colorato	0,0021 colorato	assente

Red Winter. Come si può osservare, seguendo la sola purificazione mediante ripartizione fra solventi immiscibili, dopo idrolisi alcalina restano ancora piccole quantità di sostanze, costituite prevalentemente da pigmenti, che interferiscono nello sviluppo finale del colore. Con la cromatografia su floril, esse vengono eliminate e si ottengono valori bassi per il bianco. Tali valori risultano costanti e riproducibili in quanto la cromatografia elimina anche eventuali impurezze insolubili che possono aver inquinato il campione durante l'analisi.

Prove di purificazione cromatografica eseguite direttamente su estratti di prodotti di molitura hanno eliminato fino al 99 % delle sostanze estratte. È comunque indispensabile un'accurata pulizia della vetreria, come pure un rigoroso controllo della purezza dei reattivi. La lubrificazione dei rubinetti degli imbuti separatori con un leggero velo di grasso al silicone non porta

generalmente interferenze, se si ha l'avvertenza di rimuovere l'eccesso di grasso lavando più volte con etere di petrolio. Se tutte queste precauzioni non vengono osservate, il bianco non può essere preso come rappresentativo per tutti i campioni. È consigliabile in ogni caso esaminare un bianco per ogni serie di campioni.

Nella Tabella 2 vengono riportati i recuperi di standard di p,p' metossicloro cromatografati su colonna di florisil.

TABELLA 2.

**Recuperi di p,p' metossicloro
dalla colonna di florisil**

p,p' metossicloro		Recupero percentuale
calcolato (μg)	trovato (μg)	
5	4,9	98,0
10	10,0	100,0
15	14,9	99,3
20	19,8	99,0
25	25,0	100,0
50	49,8	99,6
75	74,7	99,6

Le piccole perdite di metossicloro, in qualche caso osservate, possono considerarsi dovute all'errore dell'analisi e perciò i recuperi del metodo da noi modificato possono ritenersi uguali a quelli del metodo suggerito dallo A. O. A. C.

La presente nota fa parte di un programma di ricerche dal titolo : « Persistenza e metabolismo di vari insetticidi in diversi tipi di grano trattati durante l'immagazzinamento, nonché nei prodotti di molitura e nel pane, pasta e pasticceria preparati con le farine da essi ricavate », diretto dalla Prof.ssa M. E. Alessandrini. La presente ricerca ha fruito del contributo del GRANT n. E. 15 AMS-8 (a) concesso dal Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti d'America.

22 maggio 1965.

BIBLIOGRAFIA

- ANGLIN, C. & W. P. Mc KINLEY, 1960. *J. Agr. Food Chem.*, **8**, 186.
 ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, Washington, D. C., 1960, *Official Methods of Analysis*, p. 346.
 FAIRING, J. D. & H. P. WARRINGTON, 1950. *Advan. Chem. Ser.*, **1**, 260.
 MILLS, P. A., 1961. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **44**, 171.
 PEASE, H. L., 1960. *Cereal Sci. Today*, American Association of Cereal Chemists, **5**, 278.