

44. M. E. ALESSANDRINI e V. AMORMINO. — Ricerca del DDT nelle farine (*).

Riassunto. — E' descritto un metodo che permette di riconoscere fino a 20 γ di DDT in 20 g di farina (1:1.000.000 pari a 1 mg per kg).

Résumé. — Description d'une méthode qui permet de déceler la présence même de 20 γ de DDT dans 20 g de farine (1:1.000.000 égal à 1 mg par kilo).

Summary. — A method is reported, allowing to detect quantities of 20 γ of DDT in 20 grams of flour. (1:1.000.000 that is 1 mg in 1 kg).

Zusammenfassung. — Es wird ein Verfahren beschrieben, mit Hilfe dessen man das Vorhandensein von Mengen von 20 γ DDT in 20 gr Mehl nachweisen kann. (1:1.000.000 das heisst 1 mg pro kg).

L'aggiunta ai grani, ed ai cereali in genere, di piccole quantità di DDT mescolato con polveri inerti, si va sempre più diffondendo.

E' ovvia quindi l'utilità di un metodo che permetta la sua identificazione nei suddetti prodotti, e, specialmente, nelle farine.

Le maggiori difficoltà s'incontrano infatti proprio per le farine dove il DDT può trovarsi presente anche in quantità estremamente piccole, in quanto, generalmente, il grano che ha subito il trattamento, prima della macinazione, viene ben ventilato, spazzolato e lavato, e quindi il DDT viene eliminato pressochè integralmente. D'altra parte, nelle farine, i solventi organici estraggono, col DDT, maggiori quantità di sostanze grasse che disturbano la reazione e la cui eliminazione è particolarmente laboriosa e delicata.

Nella presente Nota riferiremo sulla ricerca del DDT nelle farine, avvertendo che lo stesso procedimento può essere applicato, in modo analogo e con più facilità, anche ai grani ed agli altri cereali.

Secondo le modalità indicate dettagliatamente nella parte sperimentale, l'estrazione del DDT viene eseguita con etere etilico; allontanato l'etere, la separazione dei grassi dal DDT viene effettuata secondo il metodo

(*) Presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica e XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano 17-23 settembre 1950.

usato da SCHECHTER, POGORELSKIN e HALLER (1) per la determinazione del DDT nel latte e nelle sostanze grasse, con acido solforico conc., che, da una soluzione cloroformica, estrae i grassi, ma non il DDT. Dopo ripetute estrazioni con tale acido ed un'ultima estrazione con soluzione di bicarbonato sodico, rimane, oltre al DDT eventualmente presente, solo un piccolo residuo di sostanze probabilmente lipidiche o lipoidiche. Su tale residuo, i sopra citati AA. eseguono la ricerca del DDT secondo il metodo di SCHECHTER, SOLOVAY, HAYES e HALLER (2-3), avvertendo che le piccole quantità rimaste di lipoidi danno qualche interferenza nella colorazione.

Sono ovvi i vantaggi di eseguire il saggio sulla minor quantità possibile di farina e perciò ci siamo limitati ad effettuare la ricerca su soli 20 g. Dopo cinque estrazioni con acido solforico conc., anzichè eseguire l'ultima estrazione con una soluzione di bicarbonato di sodio, abbiamo preferito usare una soluzione acquosa d'idrato di sodio al 5%. Infatti, in base a numerose prove da noi effettuate con quantità note di DDT, abbiamo potuto accertare che tale soluzione, nelle condizioni seguite, non decolora il DDT in misura apprezzabile ed offre il vantaggio, rispetto alla soluzione di bicarbonato sodico, di allontanare una maggiore quantità di acidi grassi rimasti dopo il trattamento con acido solforico conc.

Sul residuo si esegue infine la ricerca del DDT secondo le modalità proposte da uno di noi per la ricerca e la determinazione di piccole quantità di DDT sulle superfici spruzzate (4): il metodo è essenzialmente quello di M. S. SCHECHTER e collab. (2 e 3 loc. cit.), il quale, con le semplificazioni apportate, risponde bene agli scopi pratici.

Il metodo permette di svelare nettamente 20 γ di DDT in 20 g di farina: ciò equivale a una parte di DDT per un milione, cioè a un mg. per kg.

Se si sospetta che la farina contenga una percentuale di DDT maggiore di quella indicata, il saggio può essere eseguito su una quantità di farina inferiore a 20 g, così da ottenere una reazione colorimetrica più netta per la minore quantità di lipidi asportati insieme al DDT dalla farina.

Da un campione contenente 10 parti di DDT per milione, è sufficiente prelevare solo 2 g di farina. E' conveniente, pertanto, eseguire una prima ricerca su soli 2 g e, solo in caso di risultato negativo, eseguirne una seconda su 20 g.

Il metodo è alquanto laborioso, ma, lavorando sempre con piccoli volumi, non richiede un tempo eccessivo. Inoltre, istituendo opportuni confronti, il metodo può dare anche risultati quantitativi con approssimazione sufficiente ai fini pratici.

PARTE SPERIMENTALE

Occorre anzitutto preparare i seguenti reattivi:

Miscela acido solforico-solfato di sodio — g 10 di solfato sodico anidro (seccato in stufa) si sciolgono in cm^3 100 di acido solforico conc. ($D = 1,84$) scaldando leggermente: si lascia poi raffreddare a temperatura ambiente. L'aggiunta del solfato sodico ha lo scopo di evitare la formazione di emulsioni stabili.

Miscela acido solforico-oleum — Si mescolano a parti uguali acido solforico conc. ($D = 1,84$) con acido solforico fumante (contenente il 10-20% di SO_3).

Soluzione acquosa d'idrato sodico al 5% ca.

Potassa alcolica ca N/1 (g. 56 ca. di potassio idrato in un litro di alcool etilico a 95°).

Occorrono inoltre etere etilico, cloroformio, benzolo ed acido nitrico fumante ($D = 1,52$).

Modo di eseguire il saggio — g 20 di farina si estraggono in un matraccio tre volte, con cm^3 40-50 ogni volta di etere etilico. Si filtra quantitativamente per doppio filtro, si distilla il solvente e si scioglie il residuo in cm^3 15-20 di cloroformio, travasando poi il liquido in un piccolo separatore cilindrico della capacità di cm^3 30. In un'altro separatore uguale si versano altri cm^3 20 di cloroformio.

Si eseguono poi cinque estrazioni del cloroformio contenente disciolto il residuo dell'estratto etero della farina, e, precisamente, due volte con la miscela acido solforico-solfato sodico, una volta con la miscela acido solforico-oleum ed infine altre due volte con la miscela acido solforico-solfato sodico usando per ogni estrazione 5 cm^3 di miscela acida.

Ogni volta si agita a lungo ma delicatamente, si aspettano 15 minuti e più finchè non si sono separati bene i due strati, si versa poi lo strato inferiore nel secondo separatore. Questo secondo trattamento con cloroformio ha lo scopo di trattenere le piccole quantità di soluzione cloroformica eventualmente emulsionate con l'acido solforico nelle estrazioni eseguite nel primo imbuto a rubinetto.

Finite le cinque estrazioni con l'acido solforico, si riuniscono le due porzioni di cloroformio contenute nei due separatori e si filtra lentamente alla pompa attraverso un crogiuolo di vetro a fondo poroso, contenente, anche nel fondo, uno strato di cotone compresso, lavato precedentemente con cloroformio. Si versa il cloroformio filtrato in un separatore cilindrico

della capacità di ca. cm^3 100, si lava la beuta con cloroformio, che poi si versa anche nel separatore. Si aggiungono quindi ca. cm^3 15 della soluzione d'idrato sodico al 5% e si agita molto a lungo. Si lasciano separare i due strati e si raccoglie lo strato cloroformico (dopo averlo lavato due o tre volte con acqua) in una beuta, vi si aggiungono ca. g. 10-15 di solfato sodico anidro, si lascia pochi minuti agitando di tanto in tanto, si filtra quantitativamente raccogliendo il filtrato in una beuta e si lava solfato sodico e filtro con altro cloroformio. Si distilla la massima parte del solvente e si versano gli ultimi 5-10 cm^3 in una piccola capsula di vetro, si lava con cloroformio la beuta e si raccoglie anche il liquido di lavaggio nella capsula. Si evapora su b. m. fino a completa eliminazione del solvente. Si aggiungono nella capsulina, a piccole porzioni, complessivamente ca. cm^3 5 di miscela solfonitrica, preparata di volta in volta, mescolando cm^3 10 di acido solforico conc. ($D = 1,84$) con cm^3 14-15 di acido nitrico fumante ($D = 1,52$ o più, ma non meno) e si riuniscono tutte le porzioni in un tubo da saggio. Si immerge il tubo da saggio in un b. m. già portato alla ebollizione (o in un piccolo beker con poca acqua che funzioni come b. m.) e vi si mantiene immerso fino a cinque minuti dopo il momento in cui il liquido nell'interno del tubo comincia a svolgere abbondanti vapori nitrosi. Dopo il raffreddamento, si versa il liquido in un piccolo separatore cilindrico della capacità di ca. cm^3 30 contenente cm^3 8-10 di acqua. Si lava due o tre volte il tubo da saggio con ca. cm^3 2 di acqua ogni volta e tutt'intorno lungo le pareti e si versano anche le acque di lavaggio nel separatore. Quando il liquido acquoso acido è *ben freddo*, vi si aggiungono cm^3 3 di benzolo puro. Si agita ripetutamente, si lasciano separare i due strati, si getta via lo strato acquoso sottostante e si raccoglie il benzolo in un tubo da saggio bene asciutto. Si aggiungono al benzolo, stratificando delicatamente, cm^3 2 di potassa alcolica ca. N/1 e si aspetta 1-2 minuti.

In presenza di DDT, l'anello di contatto fra i due liquidi presenta un colore più o meno verdognolo con riflessi più o meno bleu. Invece in assenza di DDT, l'anello ha solo un colore giallo-bruno. Agitando appena appena, il colore si diffonde nello strato superiore.

E' ben noto che il tetranitro-derivato del DDT sciolto in benzolo, per aggiunta di potassa alcolica dà una colorazione azzurra, ma poichè nel caso specifico sono presenti anche le sostanze grasse che con potassa alcolica danno una colorazione giallo-bruna, i due colori (azzurro e giallo) si compengono per dare la colorazione verde. Quanto maggiore è la quantità di DDT presente, tanto più il colore, oltre che essere più intenso, tenderà all'azzurro. La soluzione di potassa alcolica si deve stratificare sul ben-

zolo perchè trattandosi di quantità piccolissime di DDT, notevolmente inferiori a quelle delle sostanze grasse presenti, se i due liquidi si mescolano, la colorazione del DDT, può venire completamente mascherata. Con l'anello invece non si può cadere in errore: anche con 5 γ di DDT contenuti in 5 g di farina, chi ha esperienza può ancora apprezzare una tenue colorazione, soprattutto se si paragona a un campione di farina non contenente DDT; ma con 20 γ di DDT contenuti in 20 g di farina, chiunque può essere in grado di osservare nettamente la colorazione.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

(¹) Anal. Chem. 19, 51 (1947).

(²) Ind. Eng. Chem. An. Ed. 17, 438 (1945).

(³) Am. Chem. Soc. 66, 2129 (1944).

(⁴) Questi Rend. 11, 521, (1948) e Annali di Chimica Applicata 38, 414 (1948).
