

66. F. DI STEFANO e Alice DAVIDOVA. — Sul trattamento del frumento con il DDT. (*)

Riassunto. — Viene dimostrato che usando per la disinfestazione del frumento il D.D.T. quest'ultimo si riscontra nei prodotti della macinazione anche se il frumento è stato preventivamente sottoposto ad accurata pulitura.

Résumé. — On démontre qu'en employant pour le traitement des blés infestés le DDT, on retrouve ce dernier dans les produits sortant du moulin même lorsque le blé a été soumis à un soigneux nettoyage préventif.

Summary. — The AA. show that, when DDT is used as pest control in wheat, the agent is detected in the milling products also if the cereal has been thoroughly cleaned before milling.

Zusammenfassung. — Es wird gezeigt, dass bei Verwendung von DDT zur Befreiung des Getreides von Ungeziefer das DDT trotz gründlicher Reinigung des Getreides vor dem Mahlen sich auch noch im Endprodukt findet.

Fra i prodotti usati per la disinfestazione del frumento figura il D.D.T. che per la sua facilità di impiego viene spesso preferito ad altri prodotti già da tempo usati e riscontrati non tossici sia per la loro natura sia perchè durante i procedimenti di pulitura non resta traccia di essi nei prodotti della macinazione.

Il presente lavoro è diretto ad accertare se anche del D.D.T. non resti traccia nei prodotti di macinazione del frumento sottoposto, prima della macinazione, ai normali procedimenti di pulitura.

A tale scopo ci siamo procurati del grano sicuramente non trattato con D.D.T. nella quantità di un quintale, proveniente da Acquapendente (Viterbo), in ottimo stato di conservazione, integro ed esente da parassiti animali perchè precedentemente disinfestato con solfuro di carbonio.

(*) Presentato al VII Congresso Nazionale di Chimica - Genova 30 maggio-5 giugno 1954.

Dopo la pulitura il grano ha dato all'analisi i seguenti risultati:

TABELLA I.

Campione	Peso per ettolitro in Kg.	Impurezze g ‰	Acqua g ‰	Ceneri sost. secca g ‰	Cellulosa sost. secca g ‰	Glutine secco sost. secca g ‰
Grano tenero Acqua- pendente	79,60	2,20	11,90	1,60	3,10	13,15

PARTE SPERIMENTALE

Il grano è stato posto in porzioni da kg 50 ciascuna in un dispositivo di legno, appositamente costruito (fig. 1). In esso vi sono due piani di

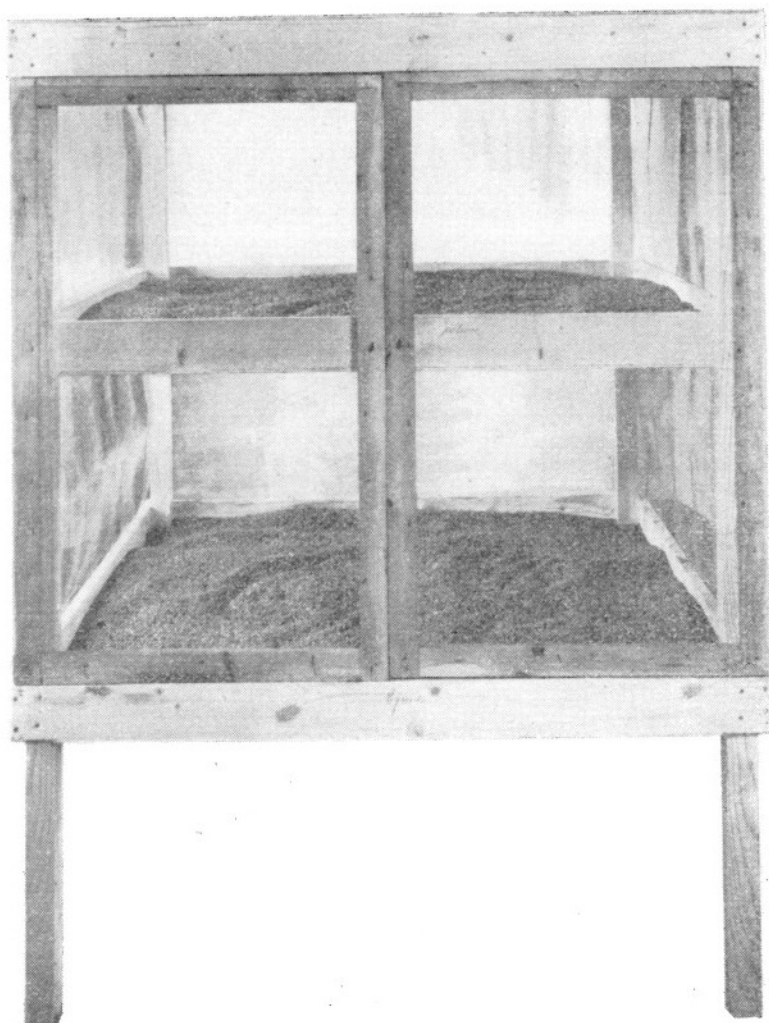


Fig. 1. - Dispositivo per la disinfestazione del grano con il DDT

legno da cm 115 x 115 e su ciascun piano fu posto il grano con uno spessore di cm 5. Il grano posto nel piano superiore fu mescolato con disinfestante in polvere a base di D.D.T. e quello posto nel piano inferiore fu spruzzato con disinfestante liquido a base di D.D.T.

Per garantire il grano da invasioni di topi e da altri inquinamenti, il dispositivo è stato rivestito lateralmente di reticella metallica, mentre la parte superiore è stata chiusa con un foglio di legno compensato. Nella parte frontale il dispositivo porta due sportelli di legno, con reticella metallica, aprendo i quali si è potuto agevolmente, con una paletta, muovere e rimuovere il grano ogni settimana.

Il disinfestante in polvere a base di D.D.T. è costituito da polvere inerte contenente il 10% di D.D.T. tecnico che, all'analisi, è risultato costituito dall'85% di p-p'-dicloro-difenil-tricloroetano. g 50 del disinfestante in polvere vennero spruzzati, mediante una pompetta di gomma, sul grano posto al piano superiore, rimescolando opportunamente in modo che g 5 di D.D.T. tecnico vennero distribuiti nei kg 50 del grano in esame.

Il disinfestante liquido a base di D.D.T. è costituito da una soluzione emulsionabile di D.D.T. tecnico al 20% della seguente composizione:

D.D.T. .	20%
Triton X-155	10%
Xilolo	70%

Detta soluzione venne diluita con acqua in modo da avere una emulsione al 5% di D.D.T.; cm³ 100 di detta emulsione vennero spruzzati sul grano posto al piano inferiore in modo che g 5 di D.D.T. tecnico vennero distribuiti sui kg 50 di grano in esame.

Dopo 30 giorni dall'inizio del trattamento con il disinfestante, furono prelevati kg 5 di grano da ciascun piano e precisamente kg 5 di grano trattati con il « D.D.T. in polvere » e kg 5 di grano trattati con il « D.D.T. liquido » (*).

Prima di passare il grano alla macinazione, invece di sottoporlo alla solita pulitura a secco e successivo lavaggio, per liberarlo quantitativamente dal D.D.T. che si trovava sulla superficie esterna del chicco che con la macinazione sarebbe passato nel macinato, ed inoltre, allo scopo di stabilire se il D.D.T. riscontrato nei vari prodotti della macinazione fosse

(*) Per brevità di esposizione invece dell'indicazione Disinfestante in polvere o liquido a base di D.D.T. usiamo l'indicazione « D.D.T. in polvere » e « D.D.T. liquido ».

penetrato nella cariosside durante il periodo di riposo, abbiamo trattato *rapidamente* il grano con etere etilico che scioglie facilmente il D.D.T. Indi il grano venne macinato attraverso un Mulino Sperimentale Bühler mod. MCK.

In esso il chicco di grano, visto in sezione (fig. 2) passa successiva-

CHICCO DI FRUMENTO

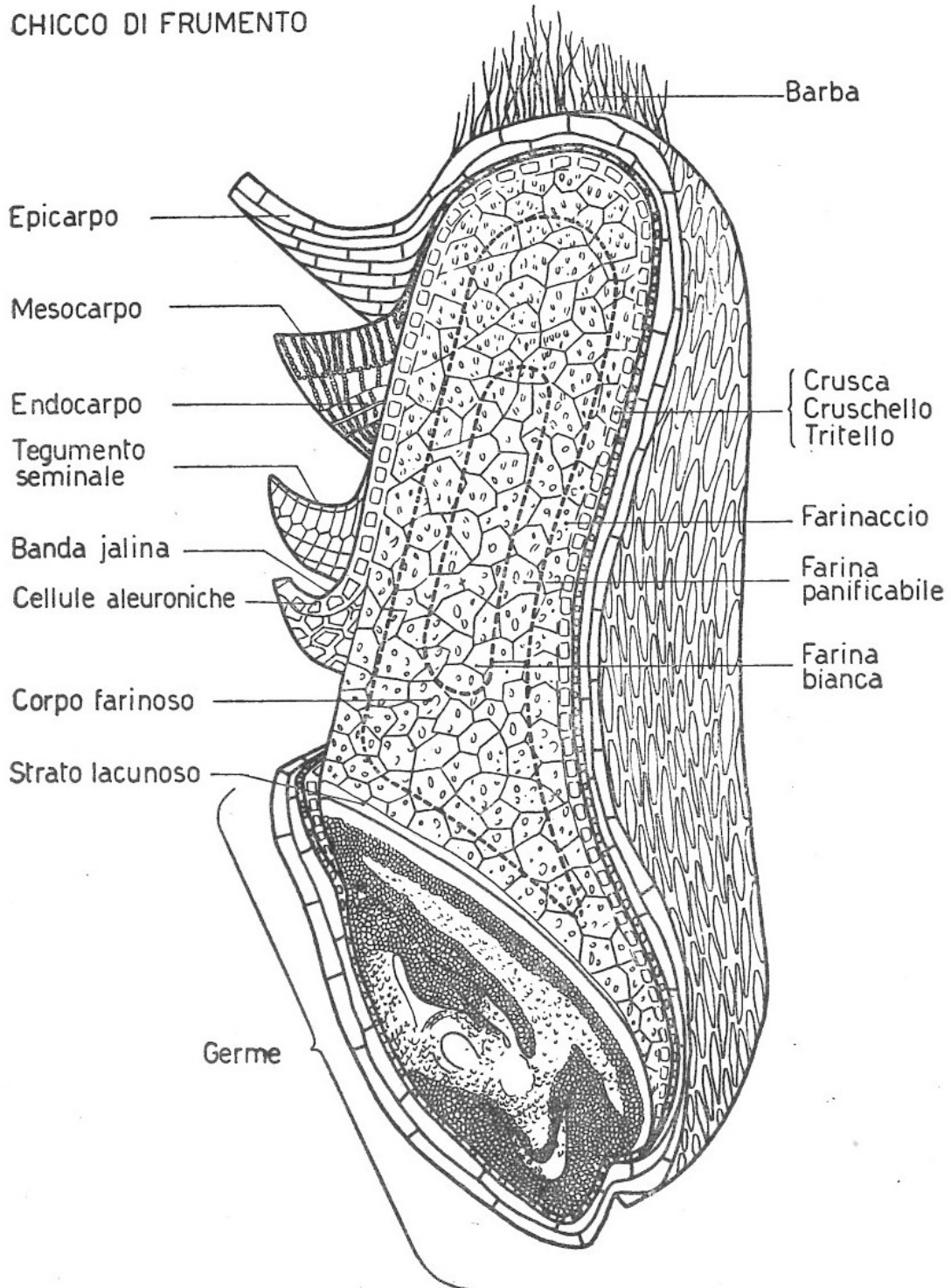


Fig. 2. - Sezione della cariosside di frumento

mente attraverso tre coppie di cilindri di rottura (B_1 , B_2 , B_3) (fig. 3); dopo il passaggio per ciascuna coppia di cilindri il macinato passa sui setacci oscillanti che separano ogni volta la farina: si ottengono così tre diverse farine di rottura (farina B_1 , farina B_2 e farina B_3). Il terzo setaccio separa la crusca grossa che si raccoglie a parte ed assieme ad essa si raccoglie

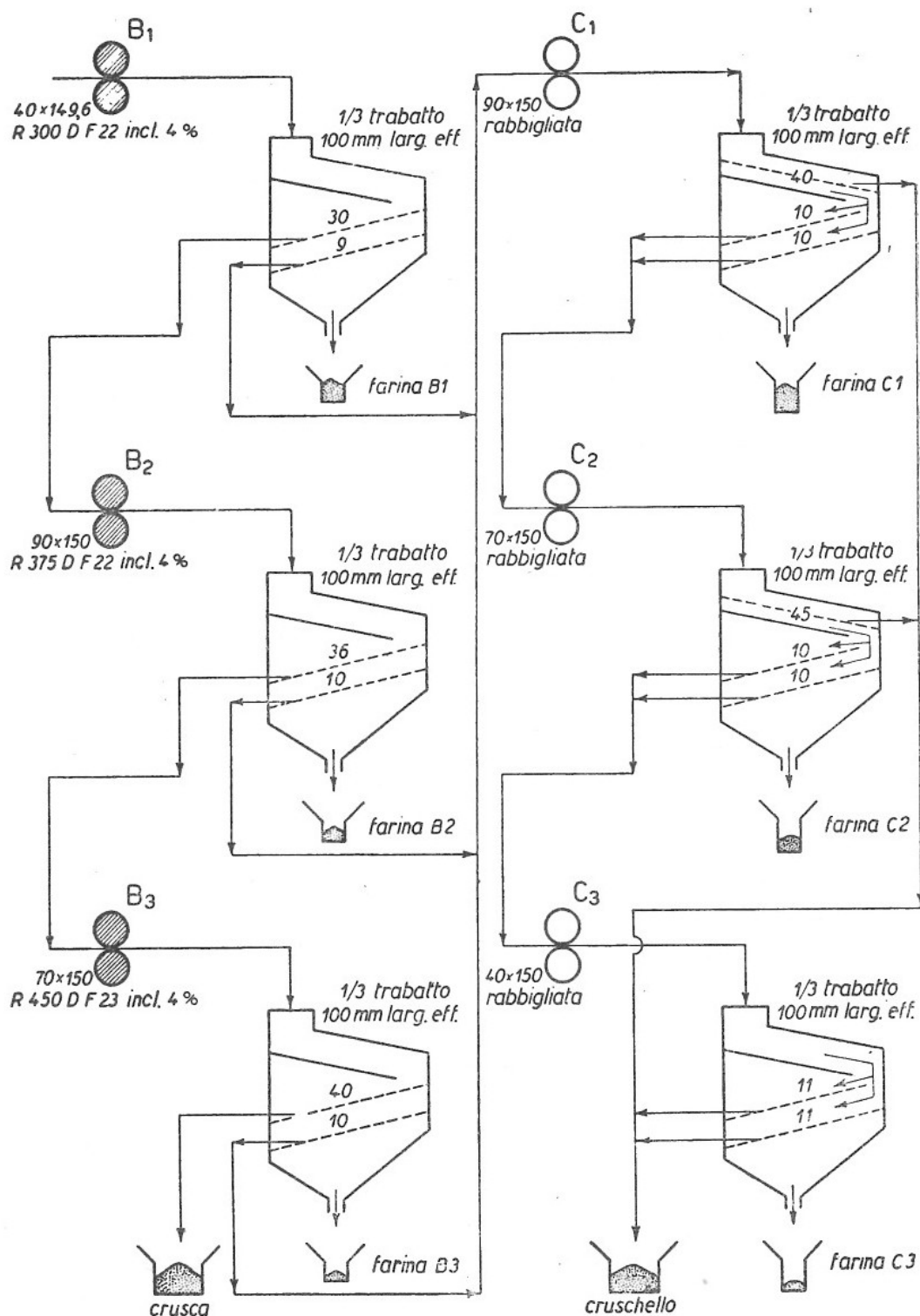


Fig. 3. - Diagramma di macinazione (grano tenero) per molino sperimentale Bühler mod. MCK

anche il germe. I cruschelli ancora vestiti e le parti grosse di mandorla farinosa passano quindi successivamente attraverso tre coppie di cilindri lisci di rimacina (C_1 , C_2 , C_3); all'uscita di ciascuna di queste coppie il macinato passa attraverso altri setacci oscillanti tripli che separano il cruschello dalla farina. Si ottengono così tre diverse farine di rimacina ed un tipo di cruschello. Le farine di rottura e quelle di rimacina furono opportunamente mescolate in modo da ottenere tre diversi tipi, corrispondenti a porzioni del chicco che vanno dall'interno alla periferia della mandorla farinosa e che sono quindi gradatamente sempre più scure a mano a mano che ci si avvicini alle parti periferiche del chicco. Abbiamo quindi denominato le farine, da noi sperimentate, di 1^a, 2^a e 3^a gradazione in ordine crescente del loro colore.

I vari prodotti, così ottenuti, furono sottoposti all'analisi al solo scopo di determinarvi il D.D.T. ed i risultati sono riportati nelle tabelle II e III.

Dopo 60 giorni dall'inizio del trattamento con il disinfestante, furono nuovamente prelevati kg 5 di grano trattato con il « D.D.T. in polvere », e kg 5 di grano trattato con il « D.D.T. liquido » e, previo trattamento con etere etilico, vennero sottoposti alla macinazione ed i vari prodotti ottenuti furono sottoposti di nuovo all'analisi, i cui risultati sono riportati nelle tabelle II e III; e così via, dopo 90 giorni, dopo 120, dopo 150 ed infine dopo 218 giorni, furono nuovamente prelevati kg 5 di grano per ciascun trattamento, vennero macinati ed i prodotti ottenuti al solito analizzati ed i risultati sono riportati nelle tabelle II e III. I valori esposti nelle tabelle II e III sono espressi in p-p'-dicloro-difenil-tricloroetano la cui determinazione venne effettuata con il procedimento che qui appresso descriviamo.

La presenza delle sostanze grasse, nelle farine e nei sottoprodotti della macinazione del frumento, rende difficoltoso il dosaggio del p-p'-dicloro-difenil-tricloroetano, specialmente per piccolissime quantità, nel caso in cui si adoperi il metodo colorimetrico di F. R. BRADBURY e coll. ⁽¹⁾; abbiamo perciò messo a punto un procedimento di estrazione del D.D.T. dal macinato, esente da sostanze grasse, modificando ed adottando il metodo di A. DAVIDOVA ⁽²⁾.

Il principio del metodo è basato sull'estrazione del D.D.T. in presenza di talco e carbone attivo con acetone diluito con acqua, nella proporzione di 2:1, particolarmente adatto a separare il D.D.T. dalle sostanze grasse contenute nella farina, crusca, cruschello e tritello. Il residuo che infatti si ottiene può considerarsi praticamente puro.

Nel caso invece che si debbano determinare minime quantità di D.D.T., dosabili soltanto mediante le numerose reazioni colorimetriche

già note in letteratura [M. S. SCHECHTER e collab. ⁽³⁾; E. L. BAILES e M. G. PAYNE ⁽⁴⁾; M. E. ALESSANDRINI ⁽⁵⁾], è però necessario avere un residuo purissimo. Modificando a tale scopo il procedimento di estrazione dei grassi mediante acido solforico conc. pubblicato da R. G. TOMKINS e F. A. ISHERWOOD ⁽⁶⁾ ed in seguito adottato per la purificazione del D.D.T. dai grassi del latte e del burro da S. SCHECHTER e collab. ⁽⁷⁾, abbiamo ottenuto risultati ottimi che ci hanno permesso di dosare il D.D.T. mediante la reazione colorimetrica di F. R. BRADBURY e collab. sopra menzionata, reazione di facile e rapida esecuzione.

DETERMINAZIONE

Farina: g 50 di farina ben mescolati entro un mortaio con g 50 di talco e g 10 di carbone attivo vengono introdotti quantitativamente in un pallone della capacità di cm³ 750 ed agitati con cm³ 300 di acetone diluito con acqua nelle proporzioni di 2:1 e lasciati depositare.

Si filtra alla pompa su un filtro Büchner munito di quattro strati di carta da filtro ben pressati. Si lava per cinque volte consecutive con cm³ 100 di acetone diluito impiegandone in tutto cm³ 800.

Il filtrato limpido ed incolore, versato in un pallone contenente qualche perlina di vetro, viene distillato fino a ottenere una sospensione acquosa, più o meno limpida a seconda della quantità di D.D.T. presente. E' opportuno sospendere l'operazione quando lungo il raccordo di distillazione si notano goccioline di acqua; le ultime tracce di acetone vengono eliminate mediante una corrente d'aria. La sospensione acquosa viene agitata con g 20-30 di solfato di sodio anidro e lasciata raffreddare. Si versa quindi in un imbuto separatore e si estrae per quattro volte con etere etilico purissimo. Dopo disidratazione del solvente con solfato di sodio anidro si distilla fino a ottenere un residuo di circa cm³ 5, evaporando quindi su bagnomaria a 30-40°. Si ottiene un residuo quasi incolore.

Per eliminare le tracce di grassi contenuti nel residuo, esso si discioglie in cm³ 50 di cloroformio purissimo e si dibatte la soluzione in un imbuto separatore della capacità di cm³ 150 con cm³ 15 di acido solforico puro $d = 1,84$, precedentemente riscaldato per un'ora a 150°. Dopo completa separazione si lascia scorrere l'acido solforico coloratosi in un secondo imbuto della capacità di cm³ 150 contenente cm³ 50 di cloroformio purissimo. Si agita e dopo separazione dei due liquidi si allontana l'acido solforico.

Si ripete questa operazione tre o quattro volte finchè l'acido solforico, agitato con la soluzione cloroformica contenuta nel primo imbuto sepa-

ratore non si colori più. La soluzione cloroformica ed il cloroformio di lavaggio vengono riuniti in un terzo imbuto separatore della capacità di cm^3 300. Si lavano i due primi imbuti per due volte con cm^3 10 di cloroformio riunendolo alla soluzione contenuta nel terzo imbuto e si dibatte con cm^3 100 di acqua. Si ripete il lavaggio con acqua finchè essa non presenti più reazione acida; si dibatte la soluzione cloroformica con qualche grammo di carbone attivo, si filtra entro un palloncino, precedentemente lavato con cloroformio, si lava bene il filtro con altro cloroformio e di distilla. Il residuo ottenuto è costituito da D.D.T. puro che viene dosato con il metodo di F. R. BRADBURY (1).

Si discioglie il residuo in cm^3 0,5 di solfato etilico purissimo a cui si aggiungono cm^3 5,5 di una soluzione solforica al 0,5% di idrochinone bicristallizzato, tenendo presente che l'acido solforico deve essere precedentemente riscaldato per quattro ore a 150° con il 2% di carbonato di ammonio. Si agita bene la soluzione e si immerge il palloncino in acqua bollente per tre minuti agitando. Si raffredda il liquido ottenendo una colorazione rosso-vino. Nello stesso tempo si esegue la prova in bianco. Dopo 20 minuti dalla formazione del colore, si versa in vaschetta della capacità di cm^3 6 e si determina l'estinzione in fotometro a 480-500 μm in confronto con la soluzione in bianco.

Crusca, Cruschetto e Tritello: La determinazione del D.D.T. è identica a quella descritta per la farina, variano soltanto le proporzioni fra il peso del campione in esame, il talco ed il carbone.

Per ogni g 10 di tali prodotti necessitano g 20 di talco e g 80 di carbone attivo.

Qualche volta il filtrato è leggermente colorato per la presenza di sostanze che rimangono però trattenute dall'acqua e che vengono estratte in seguito dall'etere quindi non disturbano la determinazione.

I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti tabelle.

TABELLA II.

Grano trattato con disinfestante liquido a base di D.D.T. - Risultati espressi in p-p' D.D.T. su sostanza secca.

Giorni	Crusca g ‰	Cruschetto g ‰	Farina 3 gradaz. g ‰	Farina 2 gradaz. g ‰	Farina 1 gradaz. g ‰
30	0,0417	0,0098	0,0042	0,0008	0,0001
60	0,0407	0,0100	0,0041	0,0009	0,0001
90	0,0369	0,0086	0,0035	0,0008	0,0001
120	0,0442	0,0109	0,0042	0,0010	0,0001
150	0,0438	0,0108	0,0041	0,0009	0,0001
218	0,0439	0,0109	0,0042	0,0010	0,0001

TABELLA III.

Grano trattato con disinfestante in polvere a base di D.D.T. - Risultati espressi in p-p' D.D.T su sostanza secca.

Giorni	Crusca g ‰	Cruschello g ‰	Farina 3 gradaz. g ‰	Farina 2 gradaz. g ‰	Farina 1 gradaz. g ‰
30	0,0073	0,0010	0,0005	—	—
60	0,0074	0,0010	0,0005	—	—
90	0,0073	0,0010	0,0005	—	—
120	0,0074	0,0010	0,0007	—	—
150	0,0074	0,0010	0,0005	—	—
218	0,0074	0,0010	0,0007	—	—

Dai valori riportati nella Tabella II^a che si riferiscono *al grano trattato con « D.D.T. liquido »* si può rilevare che dopo 30 giorni dall'inizio del trattamento con il disinfestante, il D.D.T. si è riscontrato in tutte le parti della cariosside del grano e cioè nella crusca, nel cruschello e nelle varie farine sino a trovarne g 0,0001‰ nella farina di 1^a gradazione e cioè nella farina più bianca proveniente dalla parte più interna della mandorla farinosa.

Con il progredire del tempo e cioè dopo 60 giorni, dopo 90, dopo 120, dopo 150 sino a 218 giorni, la quantità di D.D.T. riscontrata è risultata praticamente la stessa nei vari prodotti, tenuto conto per la crusca, che ne contiene maggiormente, di qualche piccolo scarto da attribuirsi al campione prelevato ogni volta e che ovviamente non si può considerare perfettamente costante per il sistema già descritto di distribuzione del D.D.T. nei cinquanta chili di grano trattato.

Dai valori riportati nella tabella III^a e che si riferiscono *al grano trattato con il « D.D.T. in polvere »*, si può rilevare che dopo 30 giorni, dall'inizio del trattamento con il disinfestante, il D.D.T. si è riscontrato nella crusca, nel cruschello e nella farina di 3^a gradazione che costituiscono le porzioni più periferiche della cariosside del grano, mentre nelle farine più bianche, provenienti dalla parte più interna della mandorla farinosa, non se ne è riscontrato affatto.

Con il progredire del tempo e così dopo 60 giorni, dopo 90, dopo 120, dopo 150 sino a 218 giorni, la quantità di D.D.T. trovata nella crusca, nel cruschello e nella farina di 3^a gradazione, è praticamente la stessa in ciascun prodotto per tutta la durata delle esperienze.

CONCLUSIONE

Da quanto è stato esposto si può dedurre che, nel grano trattato con il disinfestante liquido a base di D.D.T., dopo la eliminazione completa di esso dalle parti esterne della cariosside e dopo successiva macinazione, il D.D.T. è stato riscontrato in tutti i vari prodotti ottenuti (crusca, cruschetto e farine) in varia misura, decrescente dalla crusca alla farina bianca.

Mentre nel grano trattato con il disinfestante in polvere a base di D.D.T. questo è stato riscontrato solo nella crusca, nel cruschetto e nella farina di 3^a gradazione e cioè nelle parti più periferiche della cariosside.

Disponendo di disinfestanti dei quali non resti traccia nei prodotti della macinazione non è perciò consigliabile l'uso del D.D.T.

* Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) F. R. BRADBURY e collab. - J. Soc. Chem. Ind., 66: 65 (1947).
 - (²) A. DAVIDOVA - Rend. Ist. Sup. Sanità, 13: 167 (1950).
 - (³) M. S. SCHECHTER e collab. - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 17: 704 (1945).
 - (⁴) E. L. BAILES e M. G. PAYNE - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 17: 438 (1945).
 - (⁵) M. E. ALESSANDRINI - Ann. Chim. Applicata, 38: 414 (1948).
 - (⁶) R. G. TOMKINS e F. A. ISHERWOOD - Analyst, 70: 330 (1945).
 - (⁷) S. SCHECHTER e collab. - An. Chem., 19: 51 (1947).
-