

79. Maria E. ALESSANDRINI (*) e Ida CHIARI. — Prove sulla sospensività di polveri bagnabili insetticide. (**)

Riassunto. — E' stata eseguita una serie di prove sulla sospensività di alcune polveri bagnabili insetticide, inviate dall'OMS, con metodi diversi. Ciò allo scopo di stabilire il metodo più idoneo da adottare dal Comitato degli Esperti degli Insetticidi dell'OMS, per la determinazione di detta sospensività.

In base ai risultati ottenuti con vari metodi, sono stati dati suggerimenti al riguardo, tra cui quello di usare speciali cilindri, ideati dagli Autori, sia per il prelevamento, che per lo scarico automatico delle sospensioni.

Résumé. — On a effectué une série d'épreuves sur la capacité de suspension d'un certain nombre de poudres insecticides mouillables, envoyées par l'OMS. On s'est servi de plusieurs méthodes, dans le but d'établir la plus opportune à faire adopter par le Comité des Experts des Insecticides de l'OMS comme la plus apte à déterminer la capacité de suspension.

Des avis ont été donnés à ce sujet, fondés sur les résultats obtenus par les diverses méthodes, suggérant des façons d'opérer, entre autres celle de se servir de cylindres spéciaux, imaginés par les Auteurs, tant pour le prélèvement que pour l'élimination automatique des matières en suspension.

Summary. — A series of tests has been carried out on the suspensibility of some insecticidal dispersible powders sent by WHO, following various methods. This has been done with a view to establishing the most suitable method to be adopted by the Committee of Experts on Insecticides of WHO for the determination of this suspensibility.

On the basis of the results obtained by the various methods, some suggestions have been made in this connexion, among them that of using special cylinders, devised by the authors, for automatic sampling out and discharge of the suspension.

(*) Membro del Comitato degli Esperti degli Insetticidi dell'OMS.

(**) Lavoro eseguito per incarico del suddetto Comitato e presentato alla riunione dello stesso Comitato tenutasi a Caracas (Venezuela) nel settembre 1954, allo scopo di decidere il miglior metodo da adottare per la determinazione della sospensività delle polveri bagnabili insetticide.

Zusammenfassung. — Nach verschiedenen Verfahren wurde eine Reihe von Versuchen über die Suspensionsfähigkeit einiger, von der Weltgesundheits-Organisation gesandten insektiziden Netzpulver durchgeführt. Der Zweck war, das geeignetste Verfahren festzustellen, nach dem der Ausschuss der Fachleute für Insektenvertilgungsmittel bei der Weltgesundheits-Organisation bei der Ermittlung der Suspensionsfähigkeit vorgehen soll.

Auf Grund der mit den verschiedenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse wurden verschiedene Anregungen gemacht, darunter auch der Gebrauch von Spezialzylindern, die von den Verfassern entwickelt wurden, und zwar für die Entnahme wie auch für den selbsttätigen Abfluss der Suspensionen.

E' stata eseguita una serie di prove sulla sospensività di alcune polveri bagnabili insetticide, con metodi differenti. Ciò allo scopo di stabilire il metodo più conveniente da adottare per detta determinazione, dal Comitato degli Esperti degli Insetticidi dell'Organizzazione Mondiale della Sanità.

I campioni esaminati, inviati allo scopo dall'OMS, sono stati i seguenti:

- 1) *DDT Geigy* 50%, 490-WH-95
- 2) *DDT Geigy* 75%, 496-WH-164
- 3) *Methoxychlor* 50% *W.P.*, WH-86
- 4) *Methoxychlor* 50% *W.P.*, order no. 5486

I metodi applicati sono stati i seguenti:

I) Metodo descritto nel Fourth Report of the Expert Committee on Insecticides (¹).

II) Metodo proposto da J. TREBOUX e descritto nell'Appendice n. 2.

III) Metodo proposto anche da J. TREBOUX e descritto nell'Appendice n. 3.

Tutte le prove descritte con i tre sopracitati metodi, sono state eseguite alla temperatura di $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Le pipette usate per i prelevamenti, automatici o per aspirazione, sono state lavate con cm^3 2 di acqua

dura standard, preparata secondo quanto indicato nel Fourth Report di cui sopra, pag. 67, e, precisamente, nel modo seguente:

« Sciogliere g 2,74 di carbonato di calcio (puro per analisi) e g 0,276 di ossido di magnesio (puro per analisi) nella minima quantità di acido cloridrico (2 N). Eliminare l'eccesso dell'acido, evaporando a secco su bagnomaria, e sciogliere il residuo in cm³ 100 di acqua distillata. Prelevare cm³ 10 di questa soluzione madre e diluirli ad un litro con acqua distillata ».

IV) Metodo proposto da H. L. HALLER per il dieldrin ⁽²⁾, descritto nell'Appendice n. 4 ed opportunamente applicato agli insetticidi di cui sopra.

V) Infine abbiamo eseguito una serie di prove, effettuando il prelevamento dell'aliquota inferiore comprendente il sedimento, anzichè quello dell'aliquota media della sospensione. Il metodo perciò è basato sullo stesso principio di quello di FISHER ⁽³⁾, varia solo per alcuni dettagli che, a nostro parere, sarebbero vantaggiosi. La principale variazione consiste nello scarico automatico della sospensione. Nell'Appendice n. 1 della seguente Nota, è descritto dettagliatamente il metodo da noi seguito.

Non è stato possibile eseguire contemporaneamente tutte le prove, come sarebbe stato desiderabile; tuttavia abbiamo cercato di effettuarle nel più breve periodo possibile, affinchè le variazioni dovute al tempo intercorso fra una prova e l'altra, non incidessero troppo sui risultati. Ad ogni modo, nelle accluse tabelle, contenenti i risultati ottenuti, sono indicate le date in cui le diverse determinazioni furono effettuate.

Nelle tabelle 1, 2, 3, 4, 5, i risultati, per tutti i campioni, sono rispettivamente riuniti metodo per metodo, mentre la tabella 6 contiene un riassunto dei risultati di tutte le prove eseguite sui predetti campioni con i vari metodi. Abbiamo ritenuto conveniente riportare il riassunto di detti risultati in una tabella unica, allo scopo di un più rapido confronto. Per ciascun campione sono state, generalmente, eseguite, almeno tre prove con ogni metodo.

Le osservazioni che si possono ricavare dai risultati riportati nelle tabelle sono le seguenti.

TABELLA 1. - *Metodo descritto nel Technical Report Series n. 54 of the Expert Committee on Insecticides.*

In questa tabella abbiamo ritenuto conveniente esprimere il valore della sospensività in % di sostanza attiva, ai fini di una maggiore evi-

denza delle variazioni e di un più rapido confronto circa la riproducibilità dei risultati.

TABELLA N. 4. — Determinazione della sospensività di polveri bagnabili secondo il procedimento descritto nel Technical Report series N. 54 of the « Expert Committee on Insecticides » (operando sempre su g 2,5 di sostanza attiva in cm³ 100 di sospen.)

Campioni esaminati	Data di analisi	Peso del residuo g	Sostanza attiva trovata nel residuo (Stepanow) g	Sospensività su cm ³ 100 di sospensione	Media	Sospensività su g 100 di sostanza attiva	Media
N. 1) <i>DDT Geigy</i> 50% 490-WH-95	31.3.54	0.7858	0.360	1.44	1.54	57.6	61.8
	»	0.8878	0.420	1.68		67.2	
	»	0.8528	0.380	1.52		60.8	
N. 2) <i>DDT Geigy</i> 75% 496-WH-164	20.4.54	0.4998	0.374	1.49	1.62	59.8	65.1
	»	0.6424	0.461	1.84		73.7	
	»	0.5588	0.388	1.55		62.0	
» (*)	20.4.54	0.5092	0.330	1.32	1.24	52.8	49.7
	»	0.4844	0.312	1.24		49.9	
	»	0.4564	0.291	1.16		46.5	
N. 3) <i>Methoxychlor</i> 50% W.P. WH-86	8.6.54	0.7392	0.380	1.52	1.56	60.8	62.7
	»	0.7845	0.406	1.62		64.9	
	»	0.7500	0.390	1.56		62.4	
N. 4) <i>Methoxychlor</i> 50% W.P. (Order 5486)	11.6.54	0.6500	0.308	1.23	1.19	49.2	47.7
	»	0.6332	0.296	1.18		47.3	
	»	0.6302	0.293	1.17		46.8	

(*) Prelevamento effettuato con cilindro automatico come in fig. 1.

Per il calcolo della sospensività su g 100 di sostanza attiva, si è proceduto nel modo seguente:

poichè, per la determinazione, sono stati prelevati cm³ 25 da un volume di cm³ 100 di una sospensione al 2,5% di sostanza attiva (cioè la quarta parte), se la sospensività fosse stata del 100%, nell'aliquota

prelevata si sarebbero dovuti trovare g 0,625 di sostanza attiva. Perciò indicando con :

a = la quantità di sostanza attiva trovata, si ha :

$$\frac{a}{0.625} \times 100 = \text{sospensività per g 100 di sostanza attiva.}$$

Si è subito notato nell'esecuzione di questo metodo, ed in seguito per gli altri, che la fase più delicata per la determinazione della sospensività, è quella del prelevamento. Infatti, l'introduzione della pipetta nel cilindro comporta perturbazioni e vibrazioni della sospensione, diverse di volta in volta e l'aspirazione, anche se fatta col vuoto, difficilmente si può effettuare in maniera costante. Perciò abbiamo pensato di effettuare il prelevamento applicando al cilindro, al livello stabilito, una bolla tarata della capacità di cm³ 25 munita di due rubinetti, uno tra la bolla ed il cilindro per effettuare il prelevamento, ed uno al fondo della bolla per lo scarico.

Il cilindro (fig. 1) ha la bolla ad un livello tale per cui il riempimento della stessa si effettua in base al principio dei vasi comunicanti. Con questo sistema si evita qualsiasi perturbamento nella sospensione durante il prelevamento. Col suddetto cilindro a prelevamento automatico, applicato a questo metodo, sono state effettuate alcune prove solo per la polvere bagnabile di DDT al 75%.

Dai valori riportati nella tabella, si può facilmente osservare che i risultati ottenuti col prelevamento automatico sono più bassi, ma più riproducibili. Ciò è stato generalmente confermato anche dalle prove effettuate secondo gli altri metodi con questo sistema di prelevamento.

TABELLA 2. - Metodo proposto da J. TREBOUX e descritto nell'Appendice n. 2

Praticamente, questo metodo differisce dal precedente solo nella fase preliminare. Infatti, mentre col metodo precedente la polvere in esame viene direttamente introdotta nel cilindro e portata in sospensione, con questo metodo viene prima spappolata con cm³ 25 di acqua dura standard, e, dopo digestione di 10 minuti, portata nel cilindro: si procede poi in modo analogo.

Le percentuali della sospensività sono state calcolate come per il metodo precedente.

Anche in questa tabella si può osservare che effettuando il prelevamento automatico, i risultati sono tutti più riproducibili.

TABELLA N. 2. — Determinazione della sospensività di polveri bagnabili secondo il metodo proposto da J. Treboux e descritto nell'Appendice N. 2. (Operando sempre su g 2,5 di sostanza attiva in cm³ 100 di sospensione).

Campioni esaminati	Data di analisi	Peso del residuo g	Sostanza attiva trovata nel residuo (Stepanow) g	Sospensività su cm ³ 100 di sospensione	Media	Sospensività su g 100 di sostanza attiva	Media
N. 1) DDT Geigy 50% 490-WH-93	3.4.54	0.9220	0.414	1.65	1.66	66.2	66.6
	»	0.9968	0.473	1.89		75.6	
	7.4.54	0.7844	0.352	1.40		56.3	
	»	0.8746	0.402	1.61		64.3	
	»	0.9546	0.442	1.76		70.7	
	»				1.38	56.1	55.0
	16.6.54	0.7846	0.351	1.40		54.5	
	»	0.8176	0.341	1.37		54.4	
	»	0.8206	0.340	1.37			
	»						
N. 2) DDT Geigy 75% 496-WH-164	3.5.54	0.5790	0.413	1.65	1.69	66.0	67.9
	»	0.6066	0.431	1.72		68.9	
	»	0.6136	0.430	1.72		68.8	
	»				—	—	—
	7.5.54	0.5112	—	—		—	
	»	0.5196	—	—		—	
	»	0.5126	—	—		—	
	»	0.5211	—	—		—	
	»	0.5214	—	—		—	
	»						
N. 3) Methoxychlor 50% W.P. WH-86	16.5.54	0.9004	0.480	1.92	1.82	76.8	72.9
	»	0.8634	0.460	1.84		73.6	
	»	0.8032	0.428	1.71		68.4	
	»				1.56	63.3	62.3
	16.5.54	0.7698	0.396	1.58		61.4	
	»	0.7588	0.384	1.54			
N. 4) Methoxychlor 50% W.P. Order 5486	31.5.54	0.8336	0.480	1.92	1.88	76.8	75.5
	»	0.8196	0.465	1.86		74.4	
	»	0.8356	0.471	1.88		75.3	
	»				1.89	76.1	76.1
	3.6.54	0.8300	0.476	1.89		76.6	
	»	0.8345	0.479	1.91		75.6	

(*) Prelevamento automatico eseguito coi cilindri come in fig. 1.

TABELLA 3. - Metodo proposto anche da J. TREBOUX e descritto nell'Appendice n. 3.

Con questo metodo la preparazione della sospensione viene effettuata come nel precedente. Poi, la parte aliquota prelevata, invece di

essere portata a secco, viene filtrata raccogliendo il precipitato su di un filtro a vuoto. Sul residuo, che deve essere il più asciutto possibile, si fa passare la quantità prescritta di acetone a porzioni di cm³ 25 per volta. Il solvente viene quindi evaporato ed il residuo pesato, dopo essiccamento di un'ora, in stufa a 55-60°C.

Mentre con i metodi precedenti la sospensività in % si riferiva alla sostanza attiva, con questo metodo va riferita alla sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua.

Essa è stata calcolata nel modo seguente:

$$\text{Sospensività \%} = \frac{b}{\frac{a}{100} \times c} \times 100$$

TABELLA N. 3. — Determinazione della sospensività di polveri bagnabili secondo il metodo proposto da J. Treboux e descritto nell'Appendice N. 3. (Operando sempre su g 2,5 di sostanza attiva in cm³ 100 di sospensione).

Campioni esaminati	Data di analisi	% di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua presente nel campione	Sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua presente nei cm ³ 25 prelev. (g)	Sospensività su g 100 di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua	Media
N. 1) DDT Geigy 50% 490-WH-93	13.4.54	49.05	0.4672	76.2	71.8
	»		0.4308	70.2	
	»		0.4704	76.7	
	15.4.54		0.4138	67.5	
	»		0.4364	71.1	
N. 2) DDT Geigy 75% 496-WH-164	28.4.54	74.74	0.4286	68.8	67.8
	»		0.4280	68.7	
	»		0.4102	65.9	
	28.4.54		0.3510	56.4	
	»		0.3400	54.6	
N. 3) Methoxychlor 50% W.P. WH-86	20.5.54	50.36	0.4520	72.5	69.4
	»		0.4074	64.9	
	»		0.4448	70.8	
	»		0.3856	61.7	
	»		0.4126	66.0	
N. 4) Methoxychlor 50% W.P. Order 5486	4.6.54	49.97	0.3984	63.7	63.8
	»				

(*) Prelevamento automatico eseguito coi cilindri come in fig. 1.

dove:

a = % di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua, ricavata in base alla quantità trovata sui g 3 di sostanza, analizzata secondo quanto indicato.

b = peso in g del residuo trovato in cm³ 100 di sospensione.

c = g di polvere bagnabile usata per cm³ 100 di sospensione.

La filtrazione è stata fatta su filtri a piastra porosa G4, del diametro di cm 5: un filtro di diametro inferiore non è indicato, perchè si forma uno strato compatto delle particelle in sospensione e la filtrazione procede molto lentamente, mentre altri filtri di diversa porosità (G1, G2, G3) danno filtrati torbidi.

Anche con questo metodo sono stati effettuati dei prelevamenti automatici a mezzo del solito cilindro (fig. 1): su tre prove, due risultati sono abbastanza concordanti, mentre il terzo ha dato uno scarto piuttosto rilevante.

Nei riguardi di questo metodo dobbiamo osservare che:

a) La quantità di cm³ 300 di solvente usata per l'aliquota di cm³ 25 di sospensione ci sembra eccessiva, in quanto è uguale a quella impiegata per i g 3 di polvere in sospensione in cm³ 300 di acqua, cioè per un quantitativo molto maggiore di sostanza attiva. Comunque, le prove sono state condotte come descritto nel metodo.

b) L'estrazione con acetone del residuo, consigliata con questo metodo, invece dell'evaporazione della sospensione acquosa, costituisce un vantaggio, in quanto detto solvente si può eliminare più facilmente dell'acqua e viene così ridotta la possibilità di una eventuale diminuzione di sostanza attiva durante l'evaporazione della sospensione.

TABELLA 4. - *Metodo proposto da H. L. HALLER e descritto nell'Appendice n. 4.*

Questo metodo, a differenza dei precedenti, comporta un pretrattamento della polvere e precisamente il « Tropical Storage ». Inoltre si opera con un volume di cm³ 250 e quindi su una quantità di polvere bagnabile corrispondentemente maggiore, ciò che permette di avere campioni più omogenei.

Questo metodo mette in evidenza che la temperatura influisce notevolmente sulla sospensività, come risulta dai valori, riportati nella tabella, ottenuti operando a 10°C e a 30°C, secondo quanto consigliato da H. L. HALLER.

TABELLA N. 4. — Determinazione della sospensività di polveri bagnabili secondo il metodo proposto da H. L. Haller e descritto nell'Appendice N. 4. (Operando sempre su g 2,5 di sostanza attiva per cm³ 100 di sospensione e con polveri sottoposte al Tropical-Storage test).

Campioni esaminati	Data di analisi	% di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua presente nel campione	Sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua presente nei cm ³ 25 prelev. (g)	Sospensività su g 100 di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua	Media			
Prelevamento a 10° C								
N. 1) DDT Geigy 50% 490-WH-95	5.5.54 " 12.5.54 "	49.05	0.4298 0.2962 0.3632 0.4425	70.1 48.3 59.2 72.2	62.4			
N. 2) DDT Geigy 75% 496-WH-164	7.5.54 "		0.2302 0.2344	37.0 37.7		37.3		
N. 3) Methoxychlor 50% W.P. WH-86	24.5.54 " "		0.2658 0.2896 0.2514	42.2 46.1 40.0			42.7	
N. 4) Methoxychlor 50% W.P. Order 5486	8.6.54 " "		0.3256 0.3536 0.2988	52.1 56.1 47.8				52.0
Prelevamento a 30° C								
N. 1) Come sopra	8.5.54 " " 14.6.54 " "	49.05	0.0600 0.0556 0.0528 0.0722 0.0752 0.0656	9.6 9.0 8.5 11.6 12.1 10.2	10.1			
N. 2) Come sopra	11.5.54 " "		0.1278 0.1312 0.1330	20.5 21.0 21.6		21.0		
N. 3) Come sopra	24.5.54 " "		0.2548 0.2050 0.2006	40.4 32.8 31.8			35.0	
N. 4) Come sopra	7.6.54 " "		0.2744 0.2964 0.3080	44.0 47.4 49.3				46.9

E' da notare che per alcune polveri questa variazione è molto forte e così, per esempio, nel caso del DDT 50%, dal valore medio di 62,4% riscontrato a 10°C, si è scesi ad un valore di 10,1% alla temperatura di 30°C, mentre per i campioni di metossicloro la variazione è minima.

Anche con questo metodo, come nel precedente di TREBOUX, Appendice n. 3, la sospensività in %, calcolata nello stesso modo, è riferita alla parte solubile in acetone ed insolubile in acqua.

TABELLA 5. - Prove eseguite con cilindro da cm³ 250 a scarico automatico della sospensione.

Coi metodi precedenti il prelevamento dell'aliquota è stato effettuato in mezzo alla sospensione, in punti determinati e fissi, in modo da fornire il valore medio della sospensività.

Abbiamo pensato di condurre alcune prove determinando, invece della quantità di polvere rimasta in sospensione, la quantità sedimentata, analogamente al metodo di FISHER, ma usando allo scopo uno speciale cilindro con scarico automatico della sospensione.

TABELLA N. 5. — Determinazione della sospensività di polveri bagnabili con cilindro da cm³ 250 a scarico automatico della sospensione (fig. 4). (Operando a 20°C. e su g 2,5 di sostanza attiva per ogni cm³ 100 di sospensione).

Campioni esaminati	Data di analisi	Polvere usata g	Peso del residuo g	Sospensività sul residuo %	Media	Sostanza attiva trovata nel residuo (Stepanow) g	Sospensività su g 100 di sostanza attiva	Media
N. 1) DDT Geigy 50% 490-WH-95	18.6.54		4.5738	70.4		2.526	66.2	
	"	12.50	4.5604	70.6	70.0	2.500	66.6	66.4
	"		4.7550	68.9		—	—	
N. 2) DDT Geigy 75% 496-WH-164	19.6.54		3.4954	64.5		2.860	60.2	
	"		3.1418	69.2		2.568	65.4	
	"	8.333	3.2406	67.9	68.5	—	—	62.8
	"		2.8974	72.5		—	—	
N. 3) Methoxychlor 50% W.P. WH-86	21.6.54		5.1576	65.2		2.350	69.3	
	"		5.2810	64.2		2.400	68.4	
	"	12.50	4.9970	66.7	64.7	—	—	68.8
	"		5.4108	63.0		—	—	
N. 4) Methoxychlor 50% W.P. (order no. 5486)	22.6.54		5.4098	63.0		2.400	68.4	
	"		5.4888	62.3		2.490	66.8	
	"	12.50	5.6402	61.0	63.7	—	—	67.6
	"		5.8566	68.8		—	—	

TABELLA N. 6. — Riassunto delle prove di sospensività eseguite coi diversi metodi su 4 campioni di polveri bagnabili.

Metodo impiegato	Campione N. 1 <i>DDT Geigy</i> 50 ⁰ / ₁₀ analizzato nel periodo dal 31-3-54 al 18-6-54			Campione N. 2 <i>DDT Geigy</i> 75 ⁰ / ₁₀ analizzato nel periodo dal 20-4-54 al 19-6-54			Campione N. 3 <i>Methoxychlor</i> 50 ⁰ / ₁₀ W. P. analizzato nel periodo dal 17-5-54 al 21-6-54			Campione N. 4 <i>Methoxychlor</i> 50 ⁰ / ₁₀ W. P. analizzato nel periodo dal 31-5-54 al 22-6-54		
	Sospen- sività %	Media	Differenza dalla media	Sospen- sività %	Media	Differenza dalla media	Sospen- sività %	Media	Differenza dalla media	Sospen- sività %	Media	Differenza dalla media
(I) Metodo descritto nel Techni- cal Report series N. 54 of the «Expert Committee on In- secticides »	57.6	61.8	- 4.2	59.8	65.1	- 5.3	60.8	62.7	- 1.9	49.2	47.7	+ 1.5
	67.2		+ 5.4	73.7		+ 8.6	64.9		+ 2.2	47.3		- 0.4
	60.8		- 1.0	62.0		- 3.1	62.4		- 0.3	46.8		- 0.9
	—	—	—	52.8	49.7	+ 3.1	—	—	—	—	—	—
(II) Metodo proposto da J. Tre- boux descritto nell'Appen- dice N. 2	66.2	66.6	- 0.4	66.0		- 1.9	76.8		+ 3.9	76.8		+ 1.3
	75.6		+ 9.0	68.9		+ 1.0	73.6		+ 0.7	74.4		- 1.1
	56.3		- 10.3	68.8		+ 0.9	68.4		- 4.5	75.3		- 0.2
	64.3	55.0	- 2.3	—	—	—	—	—	—	—	75.5	—
» (*)	70.7		+ 4.1	—		—	—		—	—		—
	56.1		+ 1.1	—	—	—	63.3		+ 1.0	76.1		0.0
	54.5		- 0.5	—		—	61.4		- 0.9	76.6		+ 0.5
	54.4		- 0.6	—		—	—		—	75.6		- 0.5

(III) Metodo proposto da J. Tre- boux descritto nell'Appendice N. 3	76.2	+ 4.4	68.8	67.8	+ 1.0	72.5	69.4	+ 3.1	61.7	- 2.1
	70.2	- 1.6	68.7		+ 0.9	64.9		- 4.5	66.0	+ 2.2
	76.7	+ 4.9	65.9		- 1.9	70.8		+ 1.4	63.7	- 0.1
	67.5	- 4.3	-		-	-		-	-	-
	71.1	- 0.7	-		-	-		-	-	-
» (*)	69.3	- 2.5	-		-	-		-	-	-
	-	-	56.3	59.5	- 3.2	-	-	-	-	-
	-	-	54.6		- 4.9	-	-	-	-	-
	-	-	67.8		+ 8.3	-	-	-	-	-
(IV) Metodo proposto da H. L. Haller descritto nell'Appen- dice N. 4 a 10°C	70.1	+ 7.7	37.0	37.3	- 0.3	42.2	42.7	- 0.5	52.1	+ 0.1
	48.3	- 14.1	37.7		+ 0.4	46.1		+ 3.4	56.1	+ 4.1
	59.2	- 3.2	-		-	40.0		- 2.7	47.8	- 4.2
	72.2	+ 9.8	-		-	-		-	-	-
» a 30°C	9.6	- 0.5	20.5		- 0.5	40.4		+ 5.4	44.0	- 2.9
	9.0	- 1.1	21.0		0.0	32.8		- 2.2	47.4	+ 0.5
	8.5	- 1.6	21.6	21.0	+ 0.6	31.8	35.0	- 3.2	49.3	+ 2.4
	11.6	+ 1.5	-		-	-		-	-	-
	12.1	+ 2.0	-		-	-		-	-	-
(V) Metodo con scarico automa- tico della sospensione (**)	10.2	+ 0.1	-		-	-		-	-	-
	66.2	- 0.2	60.2	62.8	- 2.6	69.3	68.8	+ 0.5	68.4	+ 0.8
	66.6	+ 0.2	65.4		+ 2.6	68.4		- 0.4	66.8	- 0.8

(*) Prelevamento effettuato con cilindro automatico (fig. 1).

(**) Prelevamento effettuato con cilindro automatico (fig. 4).

Nei metodi 1, 2, 5 la sospensività si riferisce a 100 parti di sostanza attiva, mentre nei metodi 3 e 4 si riferisce a 100 parti di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua.

Nell'acclusa Appendice n. 1 è descritto dettagliatamente tale metodo e nella Fig. 4 è riprodotto il cilindro adoperato. Con questo metodo, come risulta dai valori riportati, sono state eseguite per ogni campione, quattro determinazioni del residuo, mentre solo su due di tali residui per ciascun campione è stata eseguita anche la determinazione della sostanza attiva con il metodo di Stepanow, e calcolando, in conseguenza, la relativa percentuale di sospensività come nei metodi n.ri 1 e 2.

Si può osservare che i valori, ottenuti con questo metodo, sono generalmente più bassi, ma più riproducibili di quelli ottenuti con gli altri metodi, a meno che, anche per gli altri, il prelevamento sia stato effettuato automaticamente. Tuttavia ciò non sembra dipendere solo dallo scarico automatico della sospensione, in quanto anche con il metodo di FISHER, in cui l'eliminazione della sospensione viene effettuata in modo diverso, i risultati sono più riproducibili rispetto a quelli ottenuti col metodo Treboux, Appendice n. 2.

TABELLA 6. — *Tabella riassuntiva delle prove di sospensività eseguite con i diversi metodi, su quattro campioni di polveri bagnabili.*

Come detto precedentemente, in questa tabella sono riassunti i risultati di tutte le prove eseguite sui vari campioni, allo scopo di un rapido idoneo confronto dei vari metodi seguiti.

Per quanto riguarda i valori ottenuti col metodo n. 5, ne sono stati riportati solo due per ciascun campione, cioè quelli della sospensività in % di sostanza attiva, i soli paragonabili con gli analoghi valori degli altri campioni.

Si può facilmente osservare che, generalmente, il prelevamento automatico, applicato a qualsiasi metodo, dà risultati più riproducibili. Fa eccezione il campione di polvere bagnabile di DDT al 75% esaminato secondo il metodo di Treboux, Appendice n. 3: su tre prove eseguite applicando il prelevamento automatico, due risultati sono abbastanza concordanti, mentre il terzo ha dato uno scarto piuttosto rilevante.

CONCLUSIONI

In base alle prove finora eseguite ed all'osservazione dei risultati ottenuti, si potrebbe consigliare quanto segue:

1) Qualsiasi metodo venga adottato per la determinazione della sospensività di polveri bagnabili insetticide, sarebbe utile impiegare cilin-

dri con prelevamento automatico (Fig. 1, 2, 3), o, adottando il metodo n. 5, con scarico automatico della sospensione (Fig. 4).

2) Effettuare le prove, operando su di un volume di cm^3 250 di sospensione anzichè di cm^3 100 e quindi su di una maggiore quantità di polvere bagnabile, in modo da avere campioni più omogenei.

3) Finora le prove sono state effettuate prelevando sempre un'aliquota di cm^3 25 di sospensione, anche usando cilindri da cm^3 250. Sarebbe opportuno sperimentare se fosse più conveniente prelevare un volume maggiore di sospensione, ad esempio cm^3 50.

4) Per avere un valore reale ed assoluto della sospensività, applicare il metodo riportato nell'Appendice n. 1 e già sperimentato da FISHER, ma con lo scarico automatico della sospensione. Con tale metodo, pur prelevando solo cm^3 25, si opera su una quantità di residuo notevolmente maggiore rispetto agli altri metodi e quindi minore è l'influenza dei fattori negativi. Detto metodo offre inoltre il vantaggio di una maggiore rapidità di esecuzione.

5) Eseguire la sospensione impastando la quantità di polvere in esame in un adatto recipiente con pochissima acqua e aggiungendola poco alla volta, fino ad ottenere una pasta leggermente fluida. Travasarla quindi nel cilindro, e con le acque di lavaggio portare al volume stabilito, agitando. Lasciare in digestione per il tempo fissato, effettuare il dovuto numero di rotazioni e procedere quindi secondo le indicazioni del metodo che verrà adottato. In proposito si fa osservare, che, con qualsiasi metodo, sarebbe opportuno ridurre il tempo di riposo della sospensione, prima di effettuare il prelevamento, da 30 minuti a 10-15 minuti, analogamente a quanto è stabilito per le polveri bagnabili di isomero gamma dell'esacloroiulogano, e possibilmente, anzi adottare un tempo unico per tutte le polveri bagnabili.

6) Riferire la sospensività alla sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua, anzichè alla sostanza attiva. Oltre a ridurre notevolmente il tempo della determinazione, questa verrebbe alquanto semplificata. Inoltre la più bassa temperatura d'evaporazione dell'acetone eviterebbe la possibilità di eventuali perdite di sostanza attiva.

7) Stabilire una temperatura standard per le determinazioni della sospensività. Poichè molte misurazioni sono riferite a quella di 20°C , anche le prove di sospensività potrebbero essere effettuate a tale temperatura.

A = Guarnizione

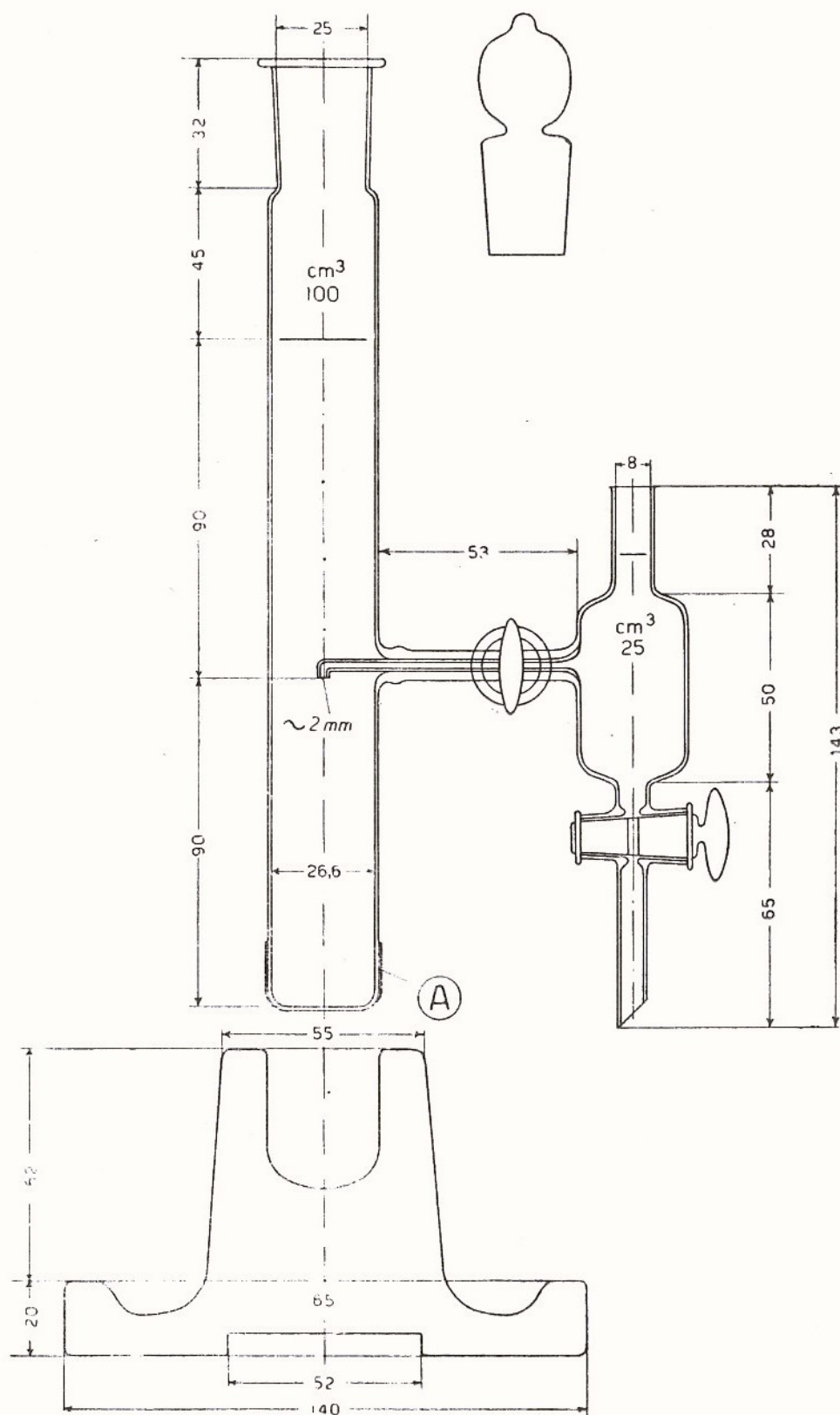


Fig. 1. - Cilindro con pipetta automatica consigliato da Alessandrini per la determinazione della sospensività di polveri bagnabili insetticide.

A = Guarnizione

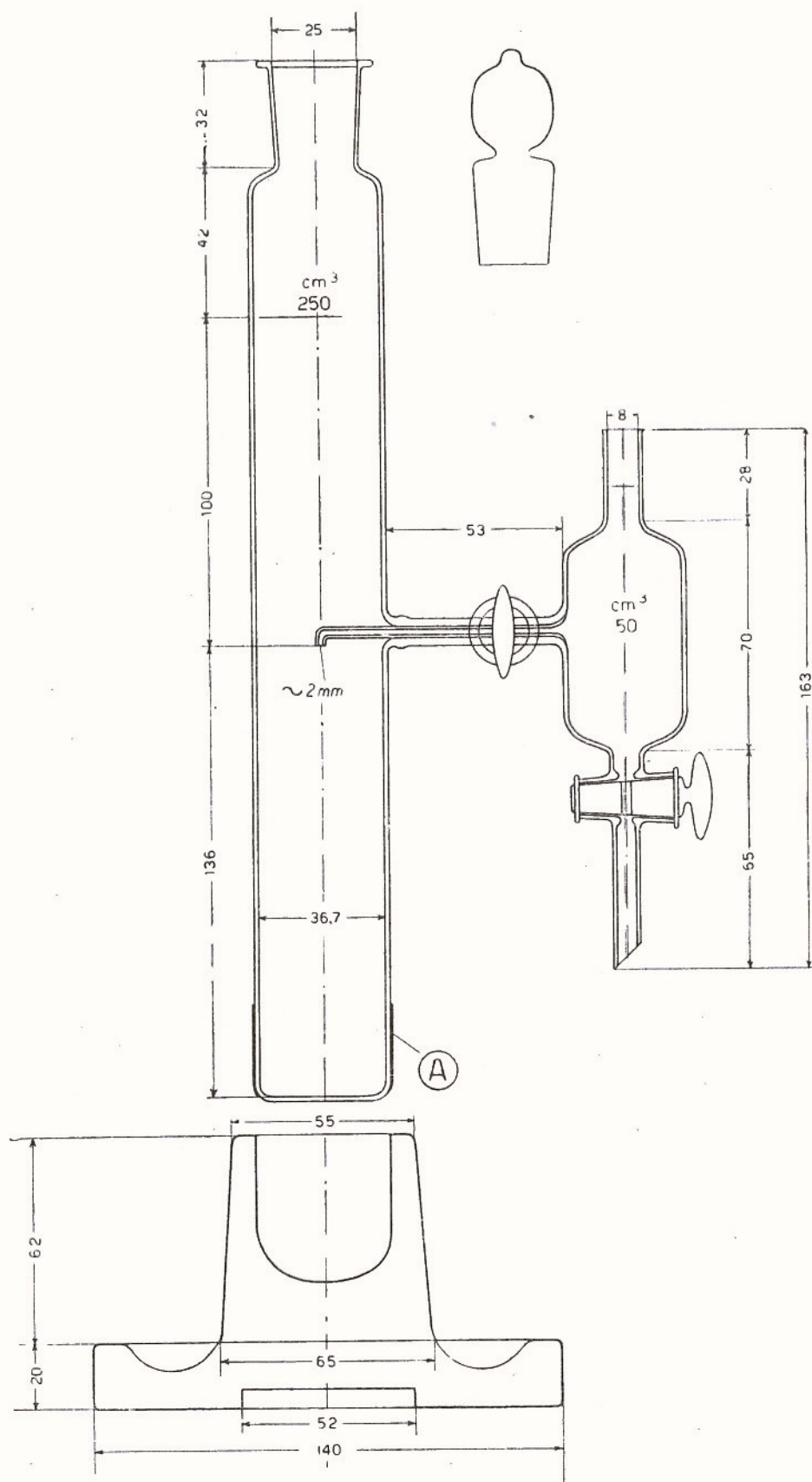


Fig. 3. - Cilindro con pipetta automatica consigliato da Alessandrini per la determinazione della sospensività di polveri bagnabili insetticide.

A = Guarnizione

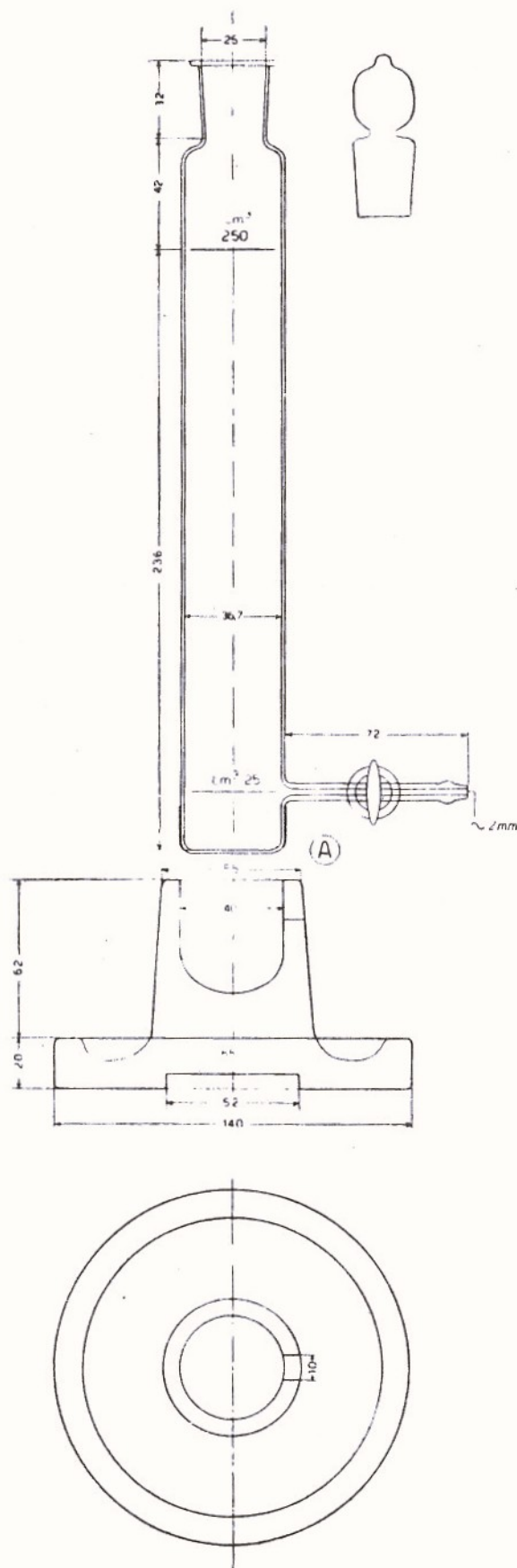


Fig. 4. - Cilindro consigliato da Alessandrini con scarico automatico della sospensione, per la determinazione della sospensività di polveri bagnabili insetticide. (Vedere descrizione Appendice I).

APPENDICE N. 1.

In un cilindro da cm³ 250, le cui caratteristiche sono riportate nella fig. 4, si introduce una quantità di polvere bagnabile tale da avere una concentrazione in sostanza attiva di g 2,5 per cm³ 100 di sospensione. Si aggiungono cm³ 125 di acqua dura standard, preparata secondo le indicazioni date nel Fourth Report of the Expert Committee on Insecticides, pag. 67. Si agita fino a scomparsa dei grumi eventualmente formati. Si lascia 10 minuti in riposo alla temperatura di 20°C. Si porta, sempre con acqua dura standard, al segno di cm³ 250, si eseguono 30 rotazioni complete nel periodo di circa 4 minuti; quindi si lascia per 30 minuti in riposo sempre alla temperatura di 20°C. Al termine di tale periodo si apre lo scarico posto all'altezza corrispondente al volume di cm³ 25. Si raccoglie la parte rimasta nel cilindro, in una capsula tarata, si lava poi ripetutamente il cilindro con acqua distillata che si raccoglie anche nella capsula, si evapora a bagnomaria ed infine, il residuo si tiene un'ora in stufa a 55-60°C e si pesa.

La sospensività in % si calcola nel modo seguente:

$$\text{Sospensività \%} = \frac{a - b}{a - \frac{1}{10} \times a} \times 100$$

dove:

a = g di sostanza attiva presente nell'aliquota usata nella determinazione.

b = g di sostanza attiva trovata nel residuo.

Infatti per avere un valore assoluto della sospensività, paragonabile con altri metodi, è logico che venga riferita alla parte in sospensione presente nei 9/10 del volume (il volume del sedimento può considerarsi praticamente trascurabile).

I valori riportati nella tabella n. 5 riguardante questo metodo e quelli corrispondenti nella tabella n. 6, sono stati calcolati come sopra indicato. Tuttavia, poichè in pratica, interessano solo i dati di confronto, più semplicemente si può calcolare la sospensività riferita al volume totale, secondo la formula seguente:

$$\frac{a - b}{a} \times 100$$

Sul residuo, volendo, si può inoltre determinare la quantità di sostanza attiva secondo il metodo di Stepanow, oppure si può raccogliere la parte sedimentata, sul filtro a piastra porosa, e quindi determinare la sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua.

APPENDICE N. 2.

PROVA DI SOSPENSIVITA' SECONDO J. TREBOUX

Prelevare Kg 1 del prodotto che deve essere esaminato, e mescolarlo, nel miglior modo possibile, impiegando a tale scopo un dispositivo meccanico o operando a mano. Setacciare e mescolare di nuovo. Pesare g 3,33 se si tratta di polvere bagnabile al

75% e g 5 se di polvere bagnabile al 50% (ciò per avere un campione contenente g 2,5 di dicloro-difenil-tricloroetano tecnico).

Impastare a mano il campione con cm³ 25 di acqua dura standard a 20°C in un becker da cm³ 100, e lasciare in riposo per 10 minuti circa a 20°C. Passare il campione dal becker (che viene poi risciacquato con acqua dura standard più volte), in un cilindro graduato da cm³ 100 con la stessa acqua a 20°C. Il cilindro, che dovrebbe avere un'altezza interna di cm 18, tappato, viene capovolto e sottoposto (con mezzi meccanici o a mano) a 30 cicli completi di rotazione per la durata di circa 1 minuto. Durante le rotazioni il cilindro deve essere termicamente isolato dalle mani in modo da mantenere la temperatura prescritta di 20°C.

Lasciare in riposo per 30 minuti, sempre a 20°C. Fare attenzione che il piano sul quale posa il cilindro sia protetto da qualsiasi vibrazione e sia tenuto alla temperatura di 20° ± 0,5°.

Al termine di tale periodo, introdurre la pipetta tarata da cm³ 25 nella sospensione in modo che la punta di essa arrivi a metà del cilindro. Questa posizione deve essere già prima esattamente controllata, affinché quando la pipetta viene inserita nell'emulsione non trasparente, possa automaticamente ritrovarsi nella sua posizione esatta. Se il cilindro non ha esattamente l'altezza interna di cm 18, la pipetta deve essere inserita a cm 9 dal livello superiore della sospensione. L'orifizio della pipetta deve essere tale che allorchè la pipetta è piena con acqua distillata a 20°C, i cm³ 25 defluiscono entro 12-16 secondi.

Dopo che la sospensione è stata in riposo per 30 minuti, inserire attentamente la pipetta, senza muovere il liquido, nella posizione descritta. Prelevare l'aliquota di cm³ 25 per mezzo di un pompa con aspirazione uniforme entro 12-16 secondi. Porre i cm³ 25 in un becker da cm³ 100, risciacquare la pipetta con acqua dura standard e portare a secco. Determinare la quantità di dicloro-difenil-tricloroetano secondo il metodo del cloro totale (Stepanow) descritto nel Fourth Report of the Expert Committee on Insecticides e fare attenzione che non si abbiano perdite di DDT durante il procedimento di essiccamento. Eseguire contemporaneamente una prova in bianco.

APPENDICE N. 3

PROVA DI SOSPENSIVITA' MODIFICATA SECONDO J. TREBOUX

Preparare la sospensione come nell'Appendice N. 2 ed operare poi nel modo seguente:

Portare i cm³ 25 prelevati su di un filtro a piastra porosa e risciacquare la pipetta con acqua dura standard in modo da assicurarsi che tutto sia stato asportato. Collegare il filtro con una pompa a vuoto fino a quando il residuo non sia bene sgocciolato e allontanare il filtrato acquoso. Lavare attentamente il residuo con piccole, successive porzioni di acetone raggiungendo complessivamente cm³ 300 e portare a secco il filtrato acetone alla temperatura di 55°C. Calcolare il residuo essiccato riferendolo al % di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua presente nel campione originale, sostanza che viene calcolata nel modo seguente:

Pesare g 3 della polvere, portarli in un pallone da cm³ 500 ed aggiungere cm³ 300 di acqua dura standard, agitare per 1 minuto sbattendo moderatamente o

capovolgendo ripetutamente, indi lasciare in riposo per mezz'ora. Al termine di tale periodo, agitare di nuovo la sospensione e filtrarla attraverso un filtro a piastra porosa avendo cura poi di lavare il pallone con acqua dura standard. Collegare il filtro con una pompa a vuoto fino a quando il residuo non sia bene sgocciolato e allontanare il filtrato acquoso. A moderata aspirazione lavare attentamente il residuo con piccole successive porzioni di acetone raggiungendo complessivamente cm^3 300 e portare a secco il filtrato acetone alla temperatura di 55°C . Pesare il residuo e calcolarne il %.

APPENDICE N. 4.

PROVA DI SOSPENSIVITA' SECONDO H. L. HALLER

I. - *Determinazione del contenuto di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua presente nel campione originale.*

Occorre anzitutto determinare il contenuto di sostanza solubile in acetone ed insolubile in acqua presente nel campione originale secondo il seguente procedimento:

Pesare g 3 della polvere, portarli in un pallone da cm^3 500 ed aggiungere cm^3 300 di acqua dura standard, agitare per 1 minuto sbattendo moderatamente o capovolgendo ripetutamente, indi lasciare in riposo per mezz'ora. Al termine di tale periodo agitare di nuovo la sospensione e filtrare attraverso un filtro a piastra porosa avendo cura poi di lavare il pallone con acqua dura standard. Collegare il filtro con una pompa a vuoto fino a quando il residuo non sia bene sgocciolato ed allontanare il filtrato acquoso. A moderata aspirazione lavare attentamente il residuo con piccole successive porzioni di acetone raggiungendo complessivamente cm^3 300 e portare a secco il filtrato acetone alla temperatura di 55°C . Pesare il residuo e calcolarne il %.

II. - *Pretrattamento della polvere.*

Mescolare bene l'intero campione disponibile o una parte rappresentativa di esso non più piccola di g 100, in un recipiente tappato, sbattendo vigorosamente. Prelevare circa g 20 della polvere mescolata e portarli in un becker Griffin da cm^3 250, livellare la polvere senza comprimerla. Porre dentro al becker sulla polvere un peso preparato in maniera tale che su tutta la superficie sia esercitata una pressione di 25 g/cm^2 . Tenere la polvere sotto tale pressione in una stufa a 55°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) per la durata di 20 ore. Dopo tale periodo togliere il becker dalla stufa, rimuovere il peso e lasciare che piano piano la polvere ritorni a temperatura ambiente. Passare la polvere attraverso un setaccio da 1 mm (BS N. 16; US Standard N. 18); schiacciare gli eventuali grumi in maniera tale che tutta la polvere possa passare senza esercitare alcuna pressione sul setaccio. Rimescolare di nuovo la polvere.

III. - *Determinazione della sospensività e norme relative.*

1. - *Temperatura:* La determinazione deve essere eseguita a due diverse temperature strettamente controllate, e ciò perchè la temperatura è un fattore molto importante per tre motivi. Una variazione di temperatura porta un cambiamento di viscosità e quindi un cambiamento del grado di sedimentazione (circa il 3% per

ogni grado C). Inoltre, se durante la fase di sedimentazione, intervengono variazioni di temperatura, le correnti di convezione del liquido impediscono la normale sedimentazione. Il terzo effetto, che non si può prevedere, è la formazione di flocculi nella sospensione. Le temperature scelte per due determinazioni condotte parallelamente, sono rispettivamente 10°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e 30°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Tali temperature possono essere raggiunte per mezzo di un normale bagno ad acqua o con altri accorgimenti simili disponibili nei vari laboratori. Per la temperatura di 10° si impiega di solito un comune frigorifero.

2. - *Acqua dura usata per la sospensione.* L'acqua dura standard deve avere una durezza di 342 ppm calcolata come carbonato di calcio e deve avere la seguente composizione:

Cloruro di calcio diidrato	g 0,402
Cloruro di magnesio esaidrato	g 0,139
Acqua distillata fino a	litro 1,000

Tale acqua corrisponde a quella preparata secondo quanto indicato nel « Fourth Report of the Expert Committee on Insecticides » pag. 67.

3. - *Materiale occorrente per la prova.* Viene usato un cilindro graduato da cm³ 250 con collo conico smerigliato. Sul tappo smerigliato del cilindro è stato praticato un foro, attraverso il quale passa una pipetta da cm³ 25. Questa pipetta deve essere fissata nel tappo mediante una guarnizione di gomma in modo che la punta della pipetta, quando il tappo viene inserito nel cilindro, peschi nel cilindro stesso fino a cm 10 sotto al segno dei cm³ 250. La guarnizione che unisce la pipetta al tappo deve essere tagliata in modo da permettere il passaggio dell'aria. In commercio si trova il cilindro da cm³ 250 con collo smerigliato da mm 22 e il relativo tappo, nel quale viene introdotta la pipetta, che ha una misura esterna di mm 24/40 ed interna di mm 19/38.

(Nota: in caso di necessità un tappo di sughero può sostituire il tappo di vetro, ma in questo caso la posizione della pipetta è meno stabile e si rende perciò necessaria maggiore attenzione da parte dell'operatore).

Modo di operare. — Pesare una quantità di polvere (pretrattata, setacciata e mescolata come già descritto) in modo da ottenere una sospensione alla concentrazione in principio attivo del 2,5%. Porre il campione pesato nel cilindro graduato che deve essere già alla temperatura fissata, versarvi dentro circa cm³ 125 di acqua dura standard (alla stessa temperatura), rimettere il cilindro nell'ambiente avente la temperatura stabilita e costante e lasciare per 5 minuti. Portare al segno di cm³ 250 con la stessa acqua dura standard, tenuta sempre alla temperatura fissata, e capovolgere immediatamente il cilindro tappato eseguendo 30 cicli completi di rotazione nel tempo di circa 1 minuto, con mezzo meccanico o, in mancanza di questo, a mano. Durante le rotazioni il cilindro deve essere termicamente isolato dalle mani o da parti metalliche, in modo che la temperatura non abbia variazioni sensibili. Introdurre nuovamente il cilindro nell'ambiente a temperatura fissa e mantenerlo per 30 minuti. Al termine di tale periodo, inserire lentamente la pipetta nella sospensione fino a collocare il tappo nel collo del cilindro, e con lenta aspirazione prelevare la sospensione fino al segno di taratura della pipetta. Versare l'aliquota aspirata su di un filtro a piastra porosa, risciacquare la pipetta con l'acqua dura standard in modo che tutto venga asportato, e filtrare per aspirazione. Quando il residuo sul filtro è ben

ogni grado C). Inoltre, se durante la fase di sedimentazione, intervengono variazioni di temperatura, le correnti di convezione del liquido impediscono la normale sedimentazione. Il terzo effetto, che non si può prevedere, è la formazione di flocculi nella sospensione. Le temperature scelte per due determinazioni condotte parallelamente, sono rispettivamente 40°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e 30°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Tali temperature possono essere raggiunte per mezzo di un normale bagno ad acqua o con altri accorgimenti simili disponibili nei vari laboratori. Per la temperatura di 10° si impiega di solito un comune frigorifero.

2. - *Acqua dura usata per la sospensione.* L'acqua dura standard deve avere una durezza di 342 ppm calcolata come carbonato di calcio e deve avere la seguente composizione:

Cloruro di calcio diidrato	g 0,402
Cloruro di magnesio esaidrato	g 0,139
Acqua distillata fino a	litro 1,000

Tale acqua corrisponde a quella preparata secondo quanto indicato nel « Fourth Report of the Expert Committee on Insecticides » pag. 67.

3. - *Materiale occorrente per la prova.* Viene usato un cilindro graduato da cm³ 250 con collo conico smerigliato. Sul tappo smerigliato del cilindro è stato praticato un foro, attraverso il quale passa una pipetta da cm³ 25. Questa pipetta deve essere fissata nel tappo mediante una guarnizione di gomma in modo che la punta della pipetta, quando il tappo viene inserito nel cilindro, peschi nel cilindro stesso fino a cm 10 sotto al segno dei cm³ 250. La guarnizione che unisce la pipetta al tappo deve essere tagliata in modo da permettere il passaggio dell'aria. In commercio si trova il cilindro da cm³ 250 con collo smerigliato da mm 22 e il relativo tappo, nel quale viene introdotta la pipetta, che ha una misura esterna di mm 24/40 ed interna di mm 19/38.

(Nota: in caso di necessità un tappo di sughero può sostituire il tappo di vetro, ma in questo caso la posizione della pipetta è meno stabile e si rende perciò necessaria maggiore attenzione da parte dell'operatore).

Modo di operare. — Pesare una quantità di polvere (pretrattata, setacciata e mescolata come già descritto) in modo da ottenere una sospensione alla concentrazione in principio attivo del 2,5%. Porre il campione pesato nel cilindro graduato che deve essere già alla temperatura fissata, versarvi dentro circa cm³ 125 di acqua dura standard (alla stessa temperatura), rimettere il cilindro nell'ambiente avente la temperatura stabilita e costante e lasciare per 5 minuti. Portare al segno di cm³ 250 con la stessa acqua dura standard, tenuta sempre alla temperatura fissata, e capovolgere immediatamente il cilindro tappato eseguendo 30 cicli completi di rotazione nel tempo di circa 1 minuto, con mezzo meccanico o, in mancanza di questo, a mano. Durante le rotazioni il cilindro deve essere termicamente isolato dalle mani o da parti metalliche, in modo che la temperatura non abbia variazioni sensibili. Introdurre nuovamente il cilindro nell'ambiente a temperatura fissa e mantenerlo per 30 minuti. Al termine di tale periodo, inserire lentamente la pipetta nella sospensione fino a collocare il tappo nel collo del cilindro, e con lenta aspirazione prelevare la sospensione fino al segno di taratura della pipetta. Versare l'aliquota aspirata su di un filtro a piastra porosa, risciacquare la pipetta con l'acqua dura standard in modo che tutto venga asportato, e filtrare per aspirazione. Quando il residuo sul filtro è ben

sgocciolato, allontanare il filtrato acquoso e lavare il residuo stesso sotto moderata aspirazione, con successive piccole porzioni di acetone fino a raggiungere complessivamente il volume di cm^3 300. Evaporare il solvente e dal residuo calcolare la percentuale di sostanza presente rispetto a quella solubile in acetone ed insolubile in acqua contenuta nel campione originale e determinata in precedenza come già descritto.

Roma -- Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Technical Report - Series n. 54 - Section 8.5, 67 (1952).
 - (²) OMS - Working Paper n. 8 (Dicembre 1953).
 - (³) OMS - Working Paper n. 7, add. I (Maggio 1954).
-