

# c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

# Metodi analitici

# per le acque

## notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 7 - N. 4

Ottobre-Dicembre 1987

- Proposta di un metodo standard per la ricerca ed il dosaggio di alcuni erbicidi nelle acque potabili (V. Leoni, G. Puccetti, C. Cremisini, I. Ciaramella, E. De Luca d'Alessandro, A. Casuccio, D. Sirilli, A. Grella)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»
  
- *Standard method for the identification and quantitative determination of some herbicides in drinking waters (V. Leoni, G. Puccetti, C. Cremisini, I. Ciaramella, E. De Luca d'Alessandro, A. Casuccio, D. Sirilli, A. Grella)*
- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.

Notiziario di informazioni scientifico-tecniche dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R.  
Direzione e Redazione: Istituto di Ricerca sulle Acque. Via Reno, 1 - 00198 Roma - Tel. 06/841451 - Telex IRSAI 614588  
Comitato di Redazione: Luigi Campanella, Tullio La Noce, Alfredo Liberatori  
Segreteria di Redazione: Mario Barboni - Grafico: Piero Fusco

La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:  
C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

ISSN: 0382-1422

Ottobre-Dicembre 1987

Anno 7 - N. 4

Con questo Notiziario trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammmodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nel settore dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro. Le metodologie che vengono proposte per la determinazione di inquinanti non potranno, in ogni caso, essere considerati ufficiali finché non verranno recepite nel Manuale IRSA «Metodi Analitici per le acque».

#### NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.
2. I testi dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.
3. Il materiale illustrativo deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.
4. La Bibliografia sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro.  
La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro.  
Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

**PROPOSTA DI UN METODO STANDARD PER LA RICERCA ED IL DOSAGGIO DI ALCUNI ERBICIDI NELLE ACQUE POTABILI**

V. Leoni (\*), G. Puccetti (\*\*), C. Cremisini (\*), I. Ciaramella (\*\*), E. De Luca d'Alessandro (\*\*),  
A. Casuccio (\*\*), D. Sirilli (\*\*), A. Grella (\*\*)

(\* Cattedra di Igiene, Facoltà di Medicina e Chirurgia, Università dell'Aquila

(\*\*) Istituto di Igiene «G. Sanarelli», Università di Roma «La Sapienza»

(\*) Dipartimento Protezione Ambientale e Salute dell'Uomo - ENEA  
Laboratorio di Geochimica Ambientale - C.R.E. Casaccia

(\*\*) Istituto di Igiene «G. D'Alessandro» Università di Palermo

**Riassunto**

Viene proposto un metodo semplice e rapido per la ricerca ed il dosaggio di alcuni erbicidi nelle acque potabili. Il metodo si basa sull'estrazione degli inquinanti dall'acqua con cloruro di metilene, concentrazione, eventuale purificazione e smistamento per cromatografia su microcolonna di gel di silice ed analisi gas-cromatografica con rivelatore azoto/fosforo.

I risultati relativi alle prove di recupero (in media superiori all'85%) dimostrano l'efficacia del metodo che è stato provato con 10 triazine: Atrazina, Propazina, Simazina, Terbutilazina, Terbutrina, Ametrina, Desmetrina, Prometrina, Cyanazina, Chlorsulfuron, e con altri tre erbicidi di largo impiego: Molinate, Trifluralin ed Alachlor; la sensibilità analitica è di 0,1 ppb.

**Summary**

A rapid and efficient method is described for the determination of trace quantities of some herbicides in drinking waters. The method involves preconcentration of water samples by liquid-liquid extraction (using methylene chloride as extractant), concentration to small volume, and, if necessary, clean-up and screening step with silica gel microcolumn/chromatography.

The analytical determination was carried out by packed columns gas-chromatography with a nitrogen-phosphorous detector.

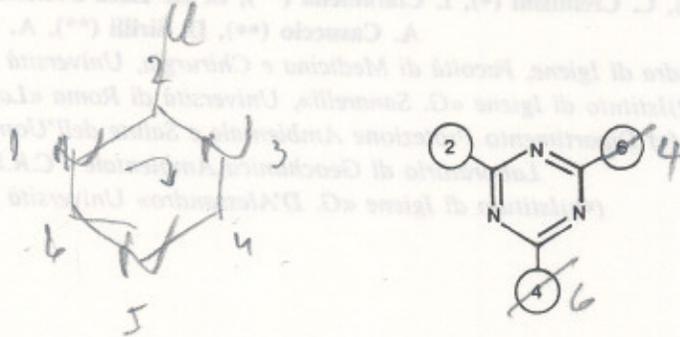
This method, as confirmed by reproducible and satisfactory recoveries (generally > 85%) and reliable results, is efficient and rapid for determining herbicides in natural waters at 0.1 ppb level.

**INTRODUZIONE**

Le triazine (Tab. 1) sono tra gli erbicidi più comunemente impiegati in agricoltura. Le elevate dosi di applicazione e la loro relativa stabilità fanno sì che i loro residui vengano spesso trovati nell'ambiente: in particolar modo sono state identificate nelle acque dei principali fiumi europei (Hormann et al., 1979) e l'atrazina anche in alcune acque del sottosuolo utilizzate a scopo potabile in Italia (Berri et al., 1982).

Conseguentemente anche in Italia sono state prese misure restrittive per limitare la contaminazione ambientale causata da tali pesticidi (Ord. Min. Sanità 25 giugno 1986).

Tab. 1 - Struttura delle triazine esaminate nel metodo



	nome comune	nome chimico	②	④	⑥
2-Cloro	Atrazina	2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-1,3,5-triazina	Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Propazina	2-cloro-4,6-bis-isopropilammino-1,3,5-triazina	Cl	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Terbutilazina	2-cloro-4-terbutilammino-6-etilammino-1,3,5-triazina	Cl	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	Simazina	2-cloro-4,6-bis-etilammino-1,3,5-triazina	Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	Cyanazina	2-cloro-4-etilammino-6-(1-ciano-1-metiletilammino)-1,3,5-triazina	Cl	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-Metiltio	Ametrina	2-metiltio-4-etilammino-6-isopropilammino-1,3,5-triazina	CH <sub>3</sub> S	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Prometrina	2-metiltio-4,6-bis-isopropilammino-1,3,5-triazina	CH <sub>3</sub> S	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Terbutrina	2-metiltio-4-terbutilammino-6-etilammino-1,3,5-triazina	CH <sub>3</sub> S	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	Desmetrina	2-metiltio-4-isopropilammino-6-metilammino-1,3,5-triazina	CH <sub>3</sub> S	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>
2-Metossi	Chlorsulfuron	2-metossi-4-(2-cloro-benzensulfonil)urea-6-metil-1,3,5-triazina	OCH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>

Per controllare i fenomeni di contaminazione prima citati, negli ultimi anni sono state proposte diverse metodiche analitiche per la ricerca ed il dosaggio di questi composti nell'ambiente ed in particolare nell'acqua.

La gas-cromatografia continua ad essere la tecnica analitica più usata, come dimostrano i numerosi

lavori in letteratura (Bardalaye e Wheeler 1986; Lee e Stokker 1986; Steinheiner e Brooks 1984; Vietti et al., 1986). Dalla analisi preliminare del problema è scaturita la considerazione che l'estrazione liquido-liquido viene in genere preferita per rapidità ed efficienza alle altre tecniche di recupero di questi composti dai campioni di acqua e che il miglior solvente di estrazione risulta essere il cloruro di metilene. Per quanto riguarda le condizioni di estrazione, in accordo con Lee e Stokker (1986), abbiamo osservato quanto segue:

— a pH 6-8 (che è quello della maggioranza delle acque potabili e superficiali) si estraggono con buoni recuperi tutti gli erbicidi in studio ma per il chlorsulfuron si ha un recupero insufficiente;

— a pH 1-4,5 si estraggono le clorotriazine ed il chlorsulfuron, mentre le 2-metiltio-triazine vengono recuperate in percentuali molto basse o nulle; in questo range di pH si ottengono buoni recuperi anche per Trifluralin ed Alachlor.

Da questo esposto si deduce che se l'analisi interessa il maggior numero possibile di prodotti deve essere evitata l'acidificazione dell'acqua subito dopo il campionamento (tecnica generalmente utilizzata per diminuire la degradazione batterica dei principi attivi prima dell'estrazione) e che invece è opportuno conservare al freddo i campioni e procedere quanto prima possibile all'estrazione.

Se invece l'analisi interessa specificatamente il chlorsulfuron il campione deve essere acidificato prima dell'estrazione.

Naturalmente l'analisi di confronto tra le due estrazioni (pH circa neutro e pH nettamente acido) può essere di ausilio nella conferma delle metiltio-triazine (basandosi sulla riduzione o assenza di recupero a pH acidi).

Il rilevatore azoto/fosforo accoppia le doti di selettività e sensibilità necessarie per il lavoro analitico. Sulla base di queste premesse è stato sviluppato il metodo d'analisi descritto che comprende, quando ritenuto necessario, anche un procedimento di purificazione e smistamento dei pesticidi mediante cromatografia su microcolonna di gel di silice. Tale procedimento è anche valido come tecnica di conferma.

## Parte sperimentale

### Vetreteria ed accessori

- a) Bottiglie per il prelievo e la conservazione dei campioni: in vetro neutro, preferibilmente opaco (scuro), della capacità di 1000 ml, con chiusura a smeriglio oppure con tappo a vite e guarnizioni in teflon.
- b) Imbuti separatori da 1000 ml in vetro con rubinetto in teflon e chiusura a smeriglio.
- c) Beute da concentrazione da 300 ml e provette da concentrazione 12-25 ml con graduazione a 5 e 1 ml oppure palloni da concentrazione a due stadi con serbatoio superiore della capacità di 300 ml e contenitore inferiore della capacità di 12 ml, con graduazione a 5 ed 1 ml. (I coni devono essere normalizzati con il giunto dell'evaporatore rotante).
- d) Candele filtranti d.i.=4 cm, h=10 cm con parte inferiore sfinata.
- e) Cilindri graduati con chiusura a smeriglio da 100, 50 e 25 ml.
- f) Pipette Pasteur.
- g) Evaporatore rotante con bagno-maria termostatabile e connessione con un sistema di vuoto.
- h) Colonne cromatografiche in vetro (h=30 cm, d.i.=4,2 mm) con parte inferiore sfinata (h=3,5 cm, d.i.=2 mm) e serbatoio solventi della capacità di circa 60 ml. (Per le specifiche vedi Leoni, 1971).

### Solventi e reattivi

- Tutti i solventi devono essere dichiarati «per analisi di pesticidi».
- Sodio solfato anidro (tipo granulare per l'analisi dei pesticidi). Il prodotto va tenuto in muffola per almeno 3 ore a 550°C e successivamente conservato in contenitore di vetro a chiusura ermetica. Se necessario prima del trattamento descritto si può «lavare» il prodotto con solvente organico apolare (etere di petrolio o n-esano) e poi con solvente polare (etere etilico o benzene). Quindi il prodotto va decantato, essiccato all'evaporatore rotante ed infine messo in muffola.
- Gel di silice, 100-200 mesh (SIGMA N° S-4133 o equivalente), prima attivato e poi disattivato con il 6,5% di acqua con la tecnica sotto descritta.

### Preparazione gel di silice

- Si distribuisce in strato sottile il gel di silice su di una capsula di porcellana piuttosto larga.
- Si mette la capsula in stufa a 130°C per 3 ore. Si pone quindi il gel in una beuta tarata e dopo averlo lasciato raffreddare a temperatura ambiente e ripesato vi si aggiunge il 6,5% in peso di acqua distillata, facendo scorrere l'acqua lungo le pareti della beuta. Si agita continuamente per circa 30 minuti in modo da distribuire nel miglior modo possibile l'acqua. Si conserva la beuta chiusa in recipiente di vetro ermeticamente chiuso (ad esempio in essiccatore, senza agente essiccante).
- Generalmente il gel così preparato mantiene le sue caratteristiche per circa 7-10 giorni.

### Acqua distillata

È consigliato l'uso di acqua bidistillata passata su adatti filtri per la completa eliminazione dei contaminanti organici. Per gli eventuali controlli e purificazioni procedere come descritto da Leoni e Puccetti (1978).

### Standards di erbicidi

- 1) Standards in acetone per analisi gas cromatografica e prove di recupero.
  - *Standards primari*. Si preparano alla concentrazione di circa 100 µg/ml in acetone.
  - *Standards secondari*. Si preparano alla concentrazione di 2 µg/ml in acetone. Da questi standards vengono preparati per diluizione quelli per le prove di recupero alle concentrazioni di 0,1-0,2-0,5 e 1 µg/ml. Per il controllo delle colonne GLC è opportuno preparare miscele standard di erbicidi a concentrazione compresa tra 0,1 e 0,5 µg/ml di ciascun erbicida, tenendo conto della separazione in colonna e della risposta al rivelatore.
- 2) Standards per l'eventuale controllo delle colonne in gel di silice. Vengono preparati in esano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 80:20 alla concentrazione di 1 µg/ml.

### Trattamento della vetreria e degli accessori

Un accurato controllo della vetreria di laboratorio e degli accessori è indispensabile se si vogliono ridurre al minimo tutte quelle contaminazioni dei campioni d'acqua e dei loro estratti che possono falsare le determinazioni gas-cromatografiche.

Per il trattamento della vetreria si consiglia di procedere come descritto da Leoni e Puccetti (1978).

### Campionamento

Il campione di acqua va prelevato in contenitori di vetro del tipo precedentemente descritto. Conservare il campione a 4°C ed al buio, procedendo comunque all'estrazione il prima possibile. Se l'analisi interessa specificatamente il chloresulfuron acidificare il campione con 0,5-1 ml di HCl conc/litro di acqua e procedere immediatamente all'estrazione per la scarsa stabilità del prodotto a pH acidi. In tal caso tenere presente che i recuperi delle metiltiotriazine non sono soddisfacenti.

### Estrazione

L'acqua da analizzare (1 litro) viene immessa in un adatto imbuto separatore. Si aggiungono 100 ml di cloruro di metilene e si agita energicamente per non meno di tre minuti. Si lasciano separare le fasi e si scarica quella inferiore in una beuta da concentrazione da 300 ml, filtrandola su solfato di sodio anidro (circa 10 g). Si ripete l'estrazione con altre due aliquote da 50 ml di cloruro di metilene riunendo gli estratti.

### Trattamento dell'estratto

Gli estratti riuniti si evaporano a piccolo volume (circa 5 ml) mediante evaporatore rotante con bagno-maria termostato a 40°C e sotto leggero vuoto. Il residuo viene immesso quantitativamente in una provetta da concentrazione lavando la beuta con alcuni ml di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Si evapora quasi a secchezza e si termina l'evaporazione sotto flusso moderato di azoto o per evaporazione spontanea all'aria (attenzione: tracce di cloruro di metilene possono alterare enormemente le prestazioni del rivelatore NPD e ridurre la durata di funzionamento).

Il residuo viene ripreso con 1 ml di acetone ed iniettato nel gas-cromatografo. Se l'analisi gas-cromatografica mostra la presenza di picchi significativi nella zona degli erbicidi in analisi, oppure mostra la presenza di eventuali sostanze interferenti è opportuno procedere alla conferma della analisi su altra colonna ed eventualmente alla purificazione degli estratti mediante cromatografia su microcolonna di gel di silice come di seguito descritto.

### Cromatografia su microcolonna di gel di silice

L'estratto in acetone viene evaporato a secchezza sotto flusso modesto di azoto e ripreso con 1 ml di esano/cloruro di metilene 80:20.

Si procede secondo una modifica della tecnica di Leoni (1971). Nella colonna cromatografica si im-

mettono 2 g di gel di silice disattivato con il 6,5% di acqua in modo da riempirla per un'altezza di circa 20 cm.

L'estratto del campione ripreso con 1 ml di esano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  80:20 viene immesso mediante pipetta Pasteur in testa alla colonna. Un ulteriore ml di esano viene utilizzato per lavare la provetta da concentrazione ed immesso ugualmente in testa alla colonna. Si procede quindi alla eluizione secondo il seguente schema,

1) n-esano	26 ml (eluato A)
2) n-esano/benzene (4+6)	13 ml (eluato B)
3) benzene	14 ml (eluato C)
4) benzene/acetato d'etile (5+5)	36 ml (eluato D)

raccogliendo separatamente i quattro eluati.

Gli erbicidi in analisi vengono eluiti nella quarta frazione (eluato D) ad eccezione del trifluralin che viene eluito nella prima frazione (eluato A).

Queste frazioni (A e D) vengono evaporate quasi a secchezza con evaporatore rotante in bagno-maria termostato a 40°C e sotto vuoto modesto.

Si termina l'evaporazione sotto leggero flusso di azoto e si riprende il residuo con 1 ml di acetone per i controlli gas-cromatografici.

### Analisi gas-cromatografica

#### Strumentazione

È stato utilizzato un gas-cromatografo VARIAN mod. 3400 munito di rivelatore azoto/fosforo (tipo TSD).

Si è operato in due condizioni strumentali:

- A) Colonna in vetro 2 m x 3 mm d.i. riempita con il 5% CARBOWAX 20 M (TPA) su SUPELCOPORT 80-100 mesh.
- |                             |                                 |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Temperatura colonna         | 210°C                           |
| Temperatura iniettore       | 250°C                           |
| Temperatura detector        | 250°C                           |
| Gas di trasporto            | $\text{N}_2$ flusso 30 ml/min.  |
| Gas ausiliari al rivelatore | Aria flusso 175 ml/min.         |
|                             | $\text{H}_2$ flusso 4,5 ml/min. |
- B) Per la colonna ausiliaria di conferma può essere utilizzata la fase OV 101. Colonna in vetro 2 m x 3 mm d.i. riempita con il 4% OV 101 su SUPELCOPORT 80-100 mesh.
- |                             |                                 |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Temperatura colonna         | 180°C                           |
| Temperatura iniettore       | 250°C                           |
| Temperatura rivelatore      | 250°C                           |
| Gas di trasporto            | $\text{N}_2$ flusso 45 ml/min.  |
| Gas ausiliari al rivelatore | Aria flusso 175 ml/min.         |
|                             | $\text{H}_2$ flusso 4,5 ml/min. |

I tempi di ritenzione relativi all'atrazina sono riportati in Tab. 2.

Poiché il rivelatore utilizzato risponde anche ai pesticidi organofosforici ed altri composti organofosforici (quali il tri-n-butilfosfato), nella Tab. 1 sono riportati anche i tempi di ritenzione relativi all'atrazina di alcuni di questi prodotti.

Tab. 2 - Tempi di ritenzione dei principi attivi, relativi all'atrazina

Erbicidi	PRINCIPIO ATTIVO Pesticidi e composti organofosforici	Colonna CARBOWAX 20 M 5%	Colonna OV 101 4%
Molinate		0.17 <sup>a</sup>	0.46
Trifluralin		0.17 <sup>a</sup>	0.79 <sup>b</sup>
	Tri n-Butil Fosfato	0.17 <sup>a</sup>	0.76 <sup>b</sup>
Chlorsulfuron		0.34	0.37 <sup>f</sup>
Alachlor		0.70	1.90 <sup>c</sup>
Propazina		0.76	1.02 <sup>d</sup>
Terbutilazina		0.83	1.14
	Diazinone		1.28
Atrazina		<u>1.00</u>	<u>1.00<sup>d</sup></u>
	Metil Parathion		1.71
Prometrina		1.10	1.92 <sup>c</sup>
Terbutrina		1.24	2.13
	Malathion		2.37 <sup>e</sup>
Simazina		1.31	0.97 <sup>d</sup>
	Parathion		2.52
Ametrina		1.42	1.89 <sup>c</sup>
Desmetrina		1.58	1.60
Cyanazina		> 10	2.35 <sup>e</sup>

a,b,c,d,e = picchi non risolti.  
f = picco codato.

I cromatogrammi relativi alle due colonne sono riportati in Figg. 1 e 2. Come si può notare sulla colonna OV 101 non si separano Simazina, Atrazina e Propazina, né Alachlor, Prometrina ed Ametrina, mentre vengono ben separati Molinate e Trifluralin. Il Chlorsulfuron dà un picco stretto e simmetrico sulla colonna CARBOWAX 20 M mentre è difficilmente individuabile sulla colonna OV 101. Sulla colonna CARBOWAX 20 M vengono d'altra parte separati efficacemente sia Simazina, Atrazina e Propazina, sia Alachlor, Prometrina ed Ametrina.

### Risultati e discussione

Per valutare la affidabilità del metodo sono state effettuate una serie di prove di recupero.

Ad un litro di acqua potabile sono stati addizionati i principi attivi utilizzando piccoli volumi (massimo 1 ml) di soluzione standard di erbicidi preparati in acetone a concentrazioni comprese tra 0,1 e 2 ppb. Si è quindi effettuata l'estrazione e l'analisi con la metodica descritta. I risultati di tali prove sono riportati in Tab. 3.

I recuperi sono stati in genere superiori all'85% ed in alcuni casi praticamente totali.

I recuperi sono stati in genere sufficientemente riproducibili quando sono state effettuate prove multiple.

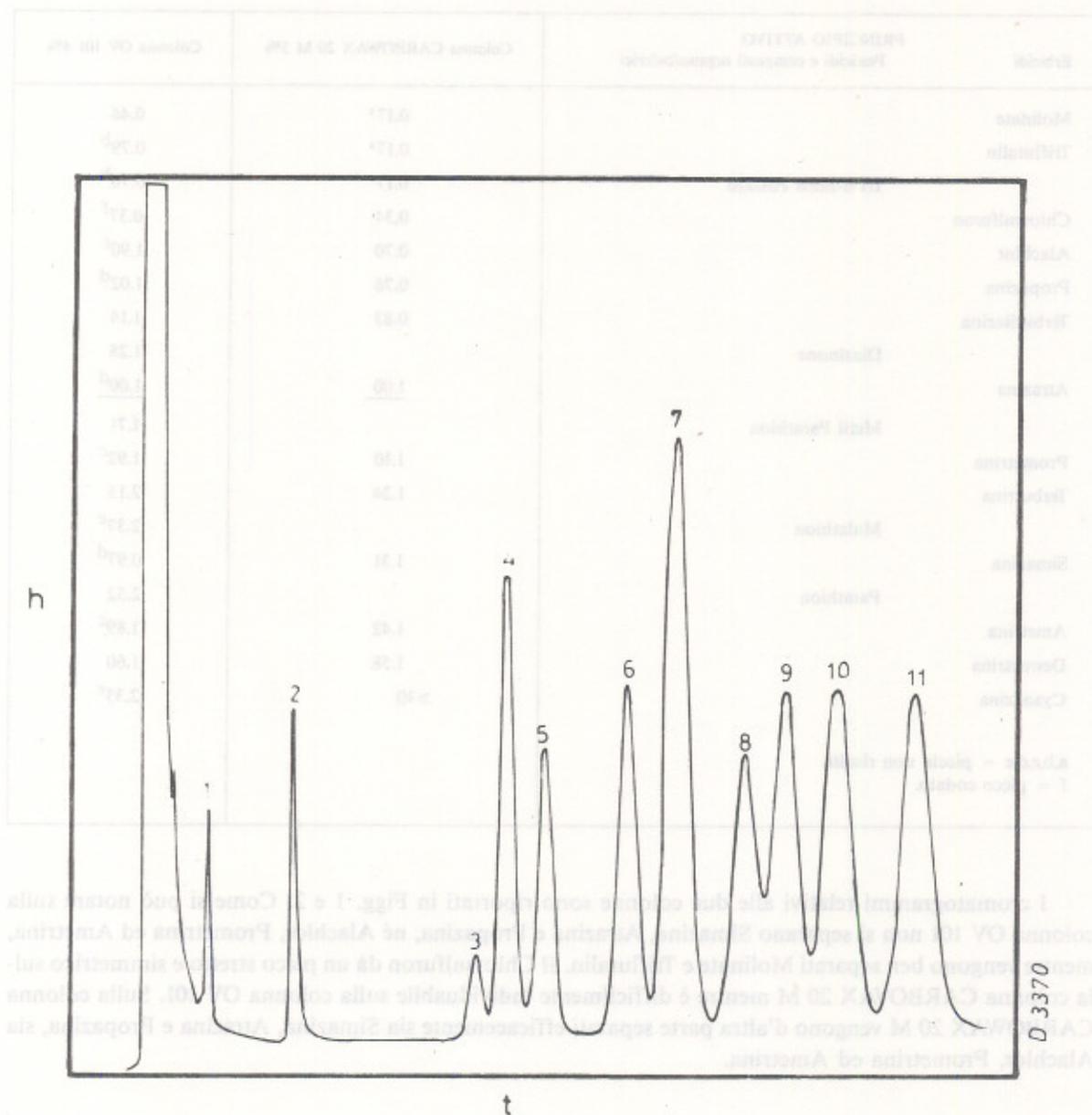


Fig. 1 - Gas-cromatogramma ottenuto con colonna in vetro riempita con 5% CARBOWAX 20M (trattato con TPA) su SUPELCOPORT 80/100; lung. 2 mt.; d.i. 3 mm; T Col. 210°C; T Iniett. 250°C; T Det. 250°C; Det.: TSD Sens.  $32 \times 10^{-12}$ ; Flusso  $N_2$  30 ml/min. 1 Molinate (e Trifluralin); 2 Chlorsulfuron; 3 Alachlor; 4 Propazina; 5 Terbutilazina; 6 Atrazina; 7 Prometrina; 8 Terbutrina; 9 Simazina; 10 Ametrina; 11 Desmetrina.

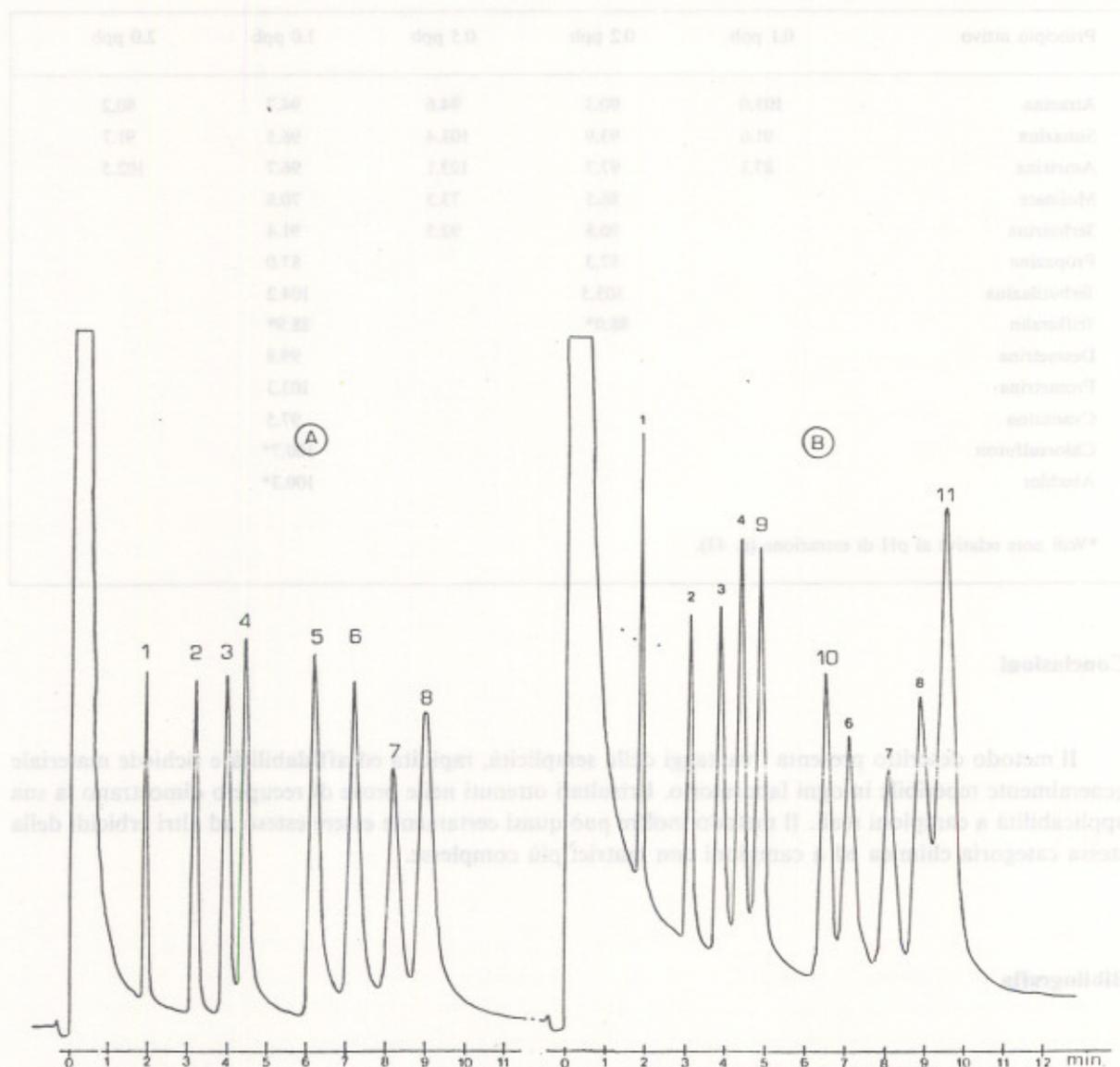


Fig. 2 - Gas-cromatogramma ottenuto con colonna in vetro riempita con 4% OV 101 su Supelcoport 80/100; lung. 2 mt.; d.i. 3 mm; T Col. 180°C; T Iniett. 250°C; T Det. 250°C; TSD Sens.  $64 \times 10^{-12}$ ; Flusso  $N_2$  45 ml/min. 1 Molinate; 2 Trifluralin; 3 Atrazina; 4 Terbutilazina; 5 Desmetrina; 6 Ametrina; 7 Terbutrina; 8 Cyanazina; 9 Diazinone; 10 Metil Parathion; 11 Parathion. A) erbicidi; B) erbicidi + 3 pesticidi organofosforici.

Tab. 3 - Valori % medi nelle prove di recupero

Principio attivo	0.1 ppb	0.2 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	2.0 ppb
Atrazina	105.0	90.3	94.6	94.7	80.2
Simazina	91.6	93.9	103.4	96.5	91.7
Ametrina	87.1	97.7	103.1	96.7	102.5
Molinate		86.5	73.5	70.8	
Terbutrina		90.8	92.5	91.4	
Propazina		87.3		87.0	
Terbutilazina		103.5		104.2	
Trifluralin		88.0*		88.9*	
Desmetrina				99.8	
Prometrina				103.3	
Cyanazina				97.5	
Chlorsulfuron				100.7*	
Alachlor				100.3*	

\*Vedi note relative al pH di estrazione (p. 43).

## Conclusioni

Il metodo descritto presenta i vantaggi della semplicità, rapidità ed affidabilità e richiede materiale generalmente reperibile in ogni laboratorio. I risultati ottenuti nelle prove di recupero dimostrano la sua applicabilità a campioni reali. Il metodo inoltre può quasi certamente essere esteso ad altri erbicidi della stessa categoria chimica ed a campioni con matrici più complesse.

## Bibliografia

- BARDALAYE P.C. & WHEELER W.B. (1986): «Solid-Phase Extraction and capillary gas chromatographic determination of Triazine Herbicides in Waters», *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **25**, 105-113.
- BERRI A., ALLIEVI C. & BURZI F. (1983): «Residui di atrazina e molinate nelle acque di falda di zone agricole sottoposte a diserbamento», *Acqua e Aria*, **3**, 259-264.
- HORMANN W.D., TOURNAYRE J.C. & EGLI H. (1979): «Triazine herbicide residues in Central European Stream», *Pesticide Monitoring J.*, **13**, 128-131.
- LEE H.B. & STOKKER Y.D. (1986): «Analysis of Eleven Triazines in Natural Waters», *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 568-571.
- LEONI V. (1971): «The separation of fifty pesticides and related compounds and polychlorobiphenyls into four groups by silica gel microcolumn chromatography», *J. Chromatog.*, **62**, 63-71.
- LEONI V. & PUCETTI G. (1978): «Metodi Analitici per le Acque. Determinazione dei pesticidi clorurati nelle acque di scarico», *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11**, vol. 5, 1-51.
- MINISTERO DELLA SANITA' (1986): «Divieto cautelativo nel territorio nazionale dell'impiego di presidi sanitari contenenti il principio attivo atrazina» Ordinanza 25 giugno 1986, G.U. della R.I. n. 146 del 26.6.86.



### INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI "METODI ANALITICI PER LE ACQUE" (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A - (Parte generale)</b>			
• A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	1984	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1983	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
<b>Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	
B-007	Salinità	—	
B-008	Odore	1972	
B-009	Torbidità	1972	
<b>Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	1981
C-002	Argento	1972	
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	
C-006	Boro	1972	1982
C-007	Cadmio	1972	1986
C-008	Calcio	1972	1986
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	1986
C-013	Magnesio	1972	1986
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1986
C-016	Molibdeno	—	
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979-1984
C-019	Potassio	1972	1986
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1986
C-022	Sodio	1972	1986
C-023	Stagno	1972	1981
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	1982

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993255). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

(\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## Segue: Indice generale sui «Metodi Analitici per le Acque»

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)</b>			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981-1983
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	1986
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	1984
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silice	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
<b>Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)</b>			
E-001	Azoto albuminoideo	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	1984
E-004	Oli minerali	—	1984
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	1984
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	1982
• E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
• E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
• E-011	Policlorodifenili	1981	—
• E-012	Policloroterfenili	1981	—
E-013	Tensioattivi non ionici	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi	—	1978
E-016	Solventi aromatici	—	1984
E-017	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
<b>Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)</b>			
F-001	Saggio di tossicità	1972	
F-002	Coliformi totali	1972	
F-003	Coliformi fecali	1972	
F-004	Streptococchi fecali	1972	

(\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI «METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE» (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubblicazione
	<b>Indicazioni generali</b>	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
<b>100</b>	<b>Caratteristiche chimico- fisiche</b>	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
<b>200</b>	<b>Specie metalliche</b>	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230.3	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
<b>300</b>	<b>Specie inorganiche non metalliche</b>	
310	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice	1983
<b>400</b>	<b>Composti organici</b>	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
440.1	Pesticidi clorurati	1986
<b>500</b>	<b>Saggi biologici e microbiologici</b>	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
<b>600</b>	<b>Prove di tossicità</b>	
610	Saggio di ittiossicità	

(\*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo raccoglitore, presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993.255). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.