

Sergio Bonora, Michele Di Foggia

Dipartimento di Biochimica "G. Moruzzi"

Università di Bologna

Michele Iafisco

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician"

Università di Bologna

sergio.bonora@unibo.it

SERS NELL'ANALISI DI PESTICIDI (ERBICIDI TRIAZINICI)

Sono stati studiati gli spettri SERS di soluzioni diluite di atrazina, prometrina e simetrina in presenza di ioni Cu^{2+} .

Si è osservato che la presenza di tali ioni produce un'ulteriore intensificazione dello spettro che, nel caso dell'atrazina e relativamente al picco a 1.455 cm^{-1} , è di ~10 volte.

Le S-triazine sono composti eterociclici azotati, formati da un anello esa-atomico caratterizzato dall'alternanza di atomi di carbonio e azoto e dalla presenza di gruppi sostituenti in posizione 2 (-Cl, -S-CH₃, -OH oppure -O-CH₃) e in posizione 4 e 6 (gruppi alchilici: etilammina, isopropilammina, terbutilammina). L'atrazina, introdotta nel 1958, è la più nota cloro-S-triazina ed è il più utilizzato erbicida triazinico. È stata largamente utilizzata per il controllo di infestanti appartenenti al gruppo delle dicotiledoni ed utilizzata prevalentemente nelle coltivazioni di mais, sorgo e canna da zucchero. L'atrazina è un erbicida ad adsorbimento radicale e, in misura minore, fogliare. Viene trasportato per via xilematica e agisce a livello del fotosistema II, inibendo il trasporto di elettroni. È dotata di moderata solubilità in acqua (~30 mg/l a 20 °C) e presenta un'elevata persistenza ambientale con conseguente inquinamento sia di acque superficiali che di falda. Fra i motivi che contribuiscono ad aumentare la persistenza ambientale dell'atrazina è da annoverare la difficoltà degli organismi biodecompositori nel metabolizzare le cloro-triazine, tanto che in Italia il suo impiego è stato vietato nel 1992 dopo diversi episodi di contaminazione di falde idriche.

La prometrina e la simetrina appartengono al gruppo delle tio-S-triazine, cioè con un sostituito -S-CH₃ in posizione 2 al posto del cloro. Sono entrambi erbicidi sistemici assorbiti per via radicale e fogliare introdotti alla fine degli anni Sessanta e usati per il controllo delle piante a foglia larga e altre erbe. Hanno una solubilità in acqua da elevata a media (simetrina: 450 mg/l a 20 °C; prometrina: 48 mg/l a 20 °C) e presentano un tempo di dimezzamento assai limitato (circa 60 giorni) unitamente ad una tossicità assai inferiore a quella dell'atrazina, fattori che contribuiscono a limitare il rischio di inquinamento delle falde acquifere.

L'analisi e il dosaggio degli erbicidi triazinici nei campioni ambientali viene effettuata per lo più con tecniche strumentali, quali la gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa (GC-MS) e con la cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC), eventualmente integrata con un rivelatore a spettrometria di massa per l'identificazione dell'analita. Anche le tecniche legate alla spettroscopia vibrazionale (FT-IR e Raman) sarebbero potenzialmente idonee all'identificazione della sostanza, tuttavia, la bassa sensibilità intrinseca di entrambe, ha reso sinora impossibile il loro uso nell'analisi di inquinanti presenti in tracce.

Di recente questa situazione si è modificata notevolmente a favore delle tecniche spettroscopiche vibrazionali grazie alla 'Surface Enhanced Raman Spectroscopy' (SERS) che, a seguito dell'adsorbimento dell'analita su particelle di un colloide metallico (più comunemente Ag, meno spesso Au e Cu), evidenzia un aumento dell'intensità dei picchi dello spettro Raman di un fattore 10^6 - 10^7 , aprendo così la possibilità dello studio vibrazionale di sostanze presenti in tracce. Inoltre, la presenza contemporanea di altri ioni porta talora ad un ulteriore aumento del fattore di amplificazione [1].

In questo lavoro sono stati studiati gli spettri SERS di soluzioni acquose diluite di atrazina, prometrina e simetrina, sia da sole sia in presenza di ioni Cu^{2+} . L'effetto SERS è stato ottenuto facendo adsorbire gli analiti su di una sospensione colloidale di Ag ottenuta per riduzione di AgNO_3 con citrato [2].

La Fig. 1 mostra la regione 150 - 1.700 cm^{-1} dello spettro Raman della simetrina solida (Fig. 1a) assieme agli spettri SERS di soluzioni acquose diluite di simetrina (200 ppm) (Fig. 1b) e di simetrina in presenza di ioni Cu^{2+} (simetrina = 100 ppm; rame = 65 ppm) (Fig. 1c). La Fig. 2 mostra gli spettri relativi alla prometrina nelle stesse condizioni (Fig. 2a,b,c). In questo caso, per solubilizzare la quantità richiesta di analita, si è aggiunto al sistema una modesta quantità di etanolo (1% ca., non rilevabile mediante spettroscopia SERS) [3].

La Fig. 3 riporta gli spettri Raman e SERS nella regione 300 - 1.700 cm^{-1} dell'atrazina, sia solida (Fig. 3a) che in soluzione acquosa estremamente diluita, sia da sola (20 ppm) (Fig 3b), sia in presenza di ioni Cu^{2+} (atrazina = 20 ppm; rame = 65 ppm) (Fig. 3c).

Tutti gli spettri SERS su Ag sono caratterizzati da una banda intensa a circa 240 cm^{-1} , dovuta alla natura del colloide utilizzato e la cui origine non è ben chiara, anche se implica la formazione di legami in cui prende parte l'argento stesso [4].

Gli spettri SERS di prometrina e simetrina sono caratterizzati da un'intensa banda a $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$, che è la più intensa sia nello spettro del solido che in quello della soluzione. Tale banda, dovuta alle vibrazioni di 'breathing' dell'anello triazinico, è evidenziabile anche negli spettri SERS di atrazina; tuttavia, in quest'ultimo caso, essa è molto intensa nel solido e di intensità notevolmente inferiore nelle soluzioni acquose diluite.

Comune a tutte le sostanze è il forte cambiamento di aspetto che si osserva paragonando lo spettro Raman del solido puro con gli spettri SERS delle sostanze adsorbite sul colloide. Le differenze sono dovute sia alla presenza dell'anello triazinico, facilmente polarizzabile, sia a quella di gruppi polari, come $-\text{Cl}$ o $-\text{S}-\text{CH}_3$, in

grado di interagire facilmente con la superficie metallica del colloide o con ioni metallici eventualmente presenti. Poiché solo le bande dovute alle vibrazioni dei gruppi direttamente interagenti con la superficie di Ag vengono amplificate dall'effetto SERS (e in particolare le vibrazioni con una componente perpendicolare alla superficie), si ha come conseguenza che l'aspetto generale dello spettro può cambiare notevolmente, in quanto possono essere visibili modi vibrazionali non attivi con le tecniche tradizionali Raman.

L'aggiunta di ioni Cu^{2+} (65 ppm) provoca, nell'aspetto degli spettri, variazioni molto evidenti nell'atrazina, mentre sono quasi

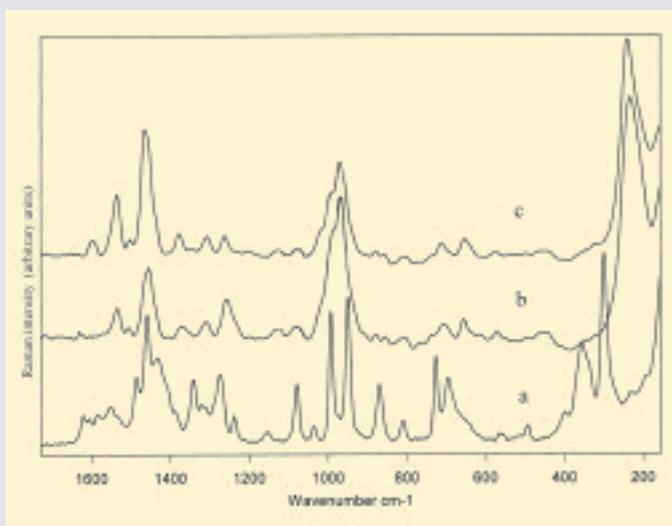


Fig. 1 - a) Regione spettrale 150 - 1.700 cm^{-1} dello spettro Raman di simetrina solida; b) degli spettri SERS di simetrina da sola (200 ppm); c) in presenza di ioni Cu^{2+} (simetrina = 100 ppm; Cu^{2+} = 65 ppm)

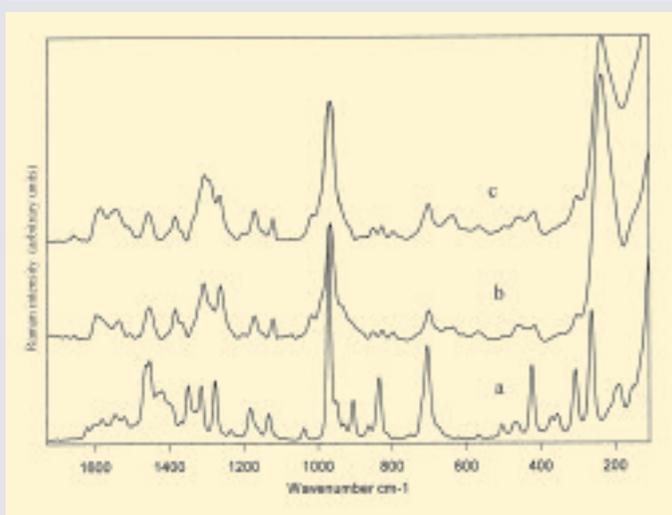


Fig. 2 - a) Regione spettrale 150 - 1.700 cm^{-1} dello spettro Raman di prometrina solida; b) degli spettri SERS di prometrina da sola (200 ppm); c) in presenza di ioni Cu^{2+} (prometrina = 100 ppm; Cu^{2+} = 65 ppm)

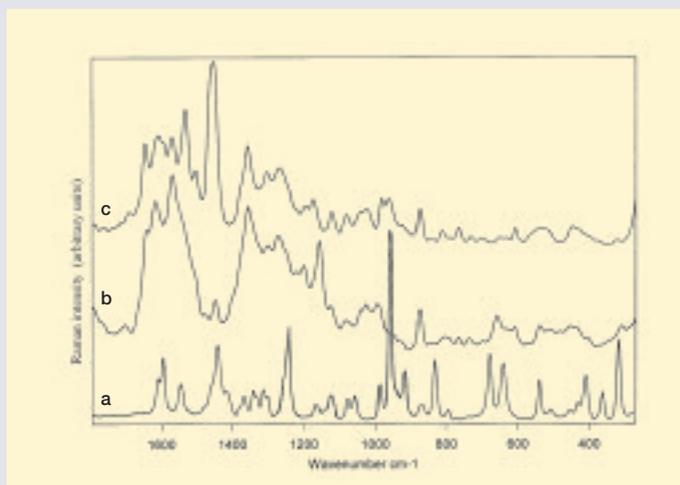


Fig. 3 - a) Regione spettrale 300-1.700 cm^{-1} dello spettro Raman di atrazina solida; b) degli spettri SERS di atrazina da sola (20 ppm); c) in presenza di ioni Cu^{2+} (atrazina = 20 ppm; Cu^{2+} = 65 ppm)

nulle in prometrina e simetrina. Si osserva, inoltre, che la presenza di ioni Cu^{2+} produce un'ulteriore intensificazione dello spettro, che raddoppia di intensità nel caso di prometrina e simetrina, sino a diventare, relativamente al picco a 1.455 cm^{-1} , quasi 10 volte più intenso nel caso dell'atrazina (Fig. 3c).

Confrontando lo spettro del sistema simetrina- Cu^{2+} con quello della simetrina da sola, si osservano solo alcuni limitati cambiamenti sia nella frequenza che nell'intensità; ad esempio la banda a 968 cm^{-1} si sposta a 970 cm^{-1} nel sistema in presenza di Cu^{2+} , la spalla da 987 cm^{-1} a 995 cm^{-1} e la debole banda a 706 cm^{-1} si sposta sino a 714 cm^{-1} . Lo stesso comportamento si osserva nella regione spettrale a $\sim 1.500 \text{ cm}^{-1}$, caratterizzata dalla presenza dei modi di 'stretching' degli anelli S-triazinici, dove si osserva uno spostamento del massimo da 1.464 cm^{-1} a 1.454 cm^{-1} .

In presenza di prometrina si osservano unicamente modeste variazioni dell'intensità relativa dei picchi; al contrario, in presenza di atrazina, si notano notevoli variazioni fra lo spettro SERS di atrazina da sola e quello di atrazina in presenza di ioni Cu^{2+} . In questo caso la regione più interessata è quella compresa fra 1.350 e 1.600 cm^{-1} ; in modo particolare è evidente l'aumento (~ 10 volte) dell'intensità relativa del picco a 1.455 cm^{-1} attribuibile al modo di deformazione dell'anello.

Le modeste variazioni evidenziate dalle Fig. 1 e 2 sono state imputate al diverso impedimento sterico fra i gruppi metilamminici nella simetrina e i gruppi isopropilamminici nella prometrina, essendo il sito più probabile di interazione dello ione Cu^{2+} costituito dalle coppie di elettroni di non legame dello zolfo nel gruppo $-\text{S}-\text{CH}_3$.

Le notevoli variazioni evidenziate dall'atrazina (Fig. 3b,c) suggeriscono un diverso ruolo dello ione Cu^{2+} , che, non bloccato dall'interazione con lo zolfo, potrebbe avvicinarsi maggiormente alla superficie metallica del colloide e così aumentare l'interazione atrazina-Ag.

Si conclude che la tecnica SERS appare utile nell'identificazione degli erbicidi triazinici e in modo particolare dell'atrazina, essendo stimabile per tale composto, sulla base dell'intensità del picco a 1.455 cm^{-1} , una sensibilità analitica pari a $\sim 2 \text{ ppm}$.

Attualmente stiamo verificando la possibilità di incrementare ulteriormente la sensibilità della metodica facendo uso della pre-concentrazione centrifuga del colloide [3] o di altre nanostrutture metalliche [5]. Poiché a seguito dell'uso delle tecniche sopraindicate sono stati riportati in letteratura aumenti di almeno 10 volte nella intensità dei picchi SERS, contiamo di migliorare la sensibilità per l'atrazina sino a $< 0,5 \text{ ppm}$.

Bibliografia

- [1] W.E. Smith, C. Rodger, Handbook of vibrational spectroscopy, J. Wiley, 2002, 775
 [2] C.H. Munro *et al.*, *Langmuir*, 1995, **11**, 3712.

- [3] L. Huang *et al.*, *Vibrational Spectroscopy*, 2001, **26**, 15.
 [4] S. Sanchez-Cortez, J.V. Garcia Ramos, *J. Raman Spectrosc.*, 1992, **23**, 61
 [5] R.A. Alvarez-Puebla *et al.*, *Analyst*, 2004, **129**, 1251.

ABSTRACT

SERS in the Analysis of Pesticides - Triazinic Herbicides

SERS spectra of aqueous solutions of atrazine, prometryn and simetryn, both alone and in presence of Cu^{2+} ions have been studied. We observed that Cu^{2+} (65 ppm) addition induced noticeable variation in the Raman spectra of atrazine. Moreover, copper was able to further intensify the SERS effect of the Ag colloid, amplifying about 10 times the intensity of the $1,455 \text{ cm}^{-1}$ peak in the SERS spectrum of atrazine. We concluded that SERS technique is useful to identify triazinic herbicides.