



# Analisi di contaminanti nei mieli siciliani

Marcello Saitta, Maria Rita Fede, Giacomo Dugo

Dipartimento S. A. S. T. A. S.  
Università di Messina



La necessità di controllare i prodotti alimentari del nostro territorio nasce da diverse esigenze:

- La tutela dei consumatori;
- Il controllo della qualità dei produttori;
- La possibilità di migliorare qualitativamente i prodotti siciliani e renderli così ancora più competitivi sul mercato.



Dall'insieme di queste necessità e soprattutto per il fatto che non ci sono pubblicazioni recenti su questo argomento scaturisce questa ricerca:

La determinazione di contaminanti in campioni di miele prodotti esclusivamente in Sicilia.

Secondo la Direttiva 96/23/CE, le sostanze da ricercare nel miele sono:

Sostanze antibatteriche;

Carbammati e piretroidi;

Composti organoclorurati compresi i PCB;

Composti organofosforati;

Metalli pesanti.



Inoltre, il regolamento CEE 2377/90 prevede che non ci sia nessun limite per il Fluvalinate se utilizzato come antivarroa, mentre per altri pesticidi, come i composti organoclorici ed organofosforici si può applicare l'Ordinanza Ministeriale 6/6/85 che fissa per queste sostanze un limite generico di  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Questo limite si può estendere a contaminanti organici di tipo diverso, come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici ed i PoliCloroBifenili.



Si è quindi pensato di includere nella ricerca il maggior numero di contaminanti possibili, tra quelli riscontrati in letteratura:

Idrocarburi Policiclici Aromatici;

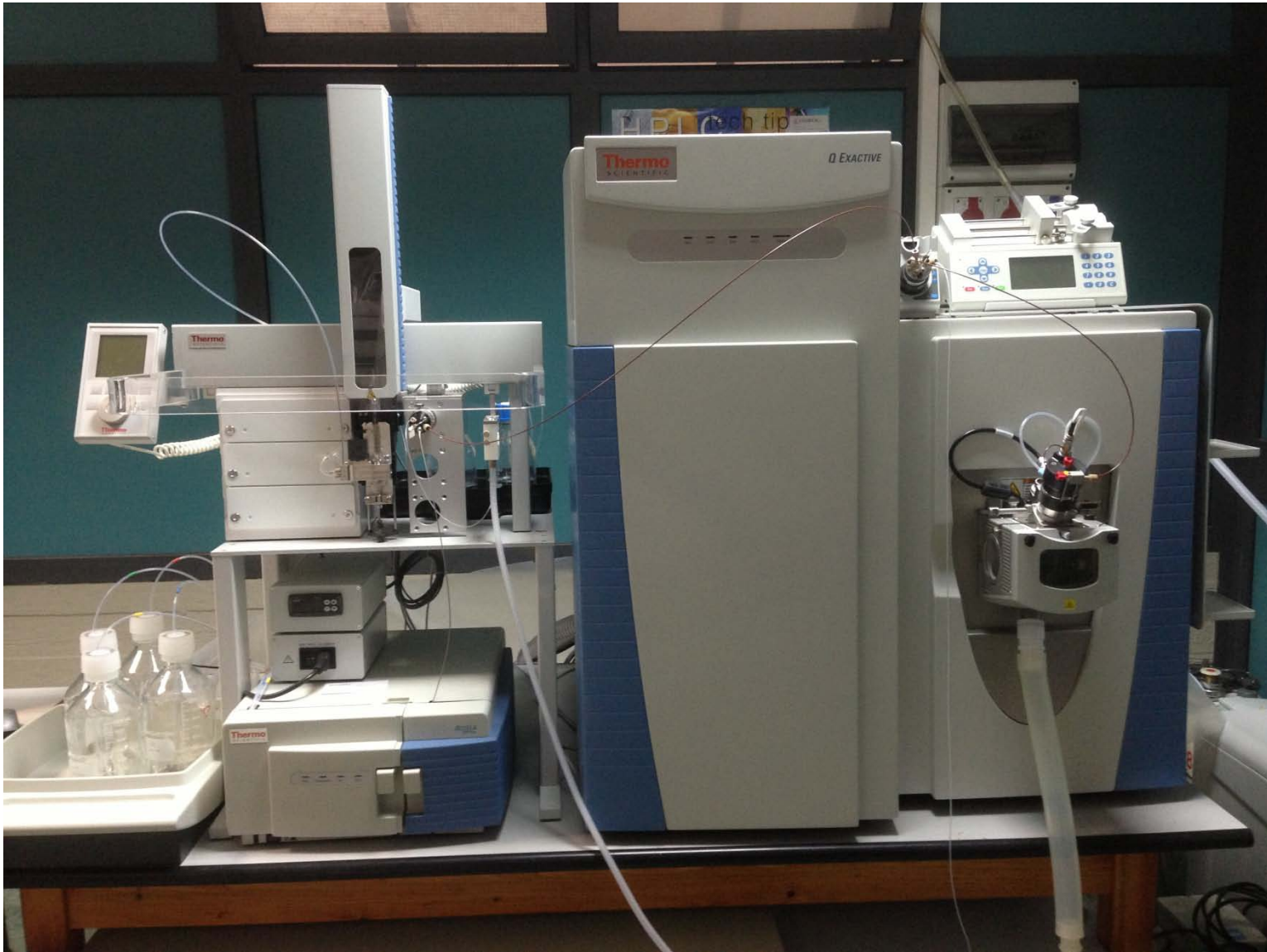
PoliCloroBifenili;

Pesticidi organoclorici, organofosforici ed eventuali altri composti la cui presenza è possibile nel miele.

La strumentazione che si è previsto di impiegare includeva un GC-MS/MS ed un LC-MS/MS di ultima generazione:



GC-MS/MS Thermo TSO Quantum XLS



LC-MS/MS Thermo Q-Exactive



Nello sviluppo di questa ricerca, la metodica è stata inizialmente indirizzata solo all'analisi GC-MS/MS.

I dati qui presentati sono pertanto da considerare preliminari.

Il primo passo è stato quello di verificare la presenza, in letteratura, di metodiche adatte alla determinazione di questi contaminanti nel miele e la loro applicabilità con la strumentazione in nostro possesso.





## Letteratura recente sull'argomento:

Gomez-Perez, M. L., *et al.*, Comprehensive qualitative and quantitative determination of pesticides and veterinary drugs in honey using liquid chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry, *J. Chrom. A* 1248 (2012), 130-138.

Lambert, O., *et al.*, Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants, *Chemosphere* 86 (2012), 98-104.

Zacharis, C. K., *et al.*, Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides residues in honey by gas chromatography-electron capture and ion trap mass spectrometric detection, *Food Chem.* 134 (2012), 1665-1672.

Wiest, L., *et al.*, Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection, *J. Chrom. A* 1218 (2011), 5743-5756.



Gomez-Perez, M. L., *et al.*, Comprehensive qualitative and quantitative determination of pesticides and veterinary drugs in honey using liquid chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry, *J. Chrom. A* 1248 (2012), 130-138.

Secondo gli autori, permette di analizzare contemporaneamente più di 350 composti appartenenti alle classi dei pesticidi organofosforici, organoclorici, carbammati, piretroidi, triazinici, triazolici, neonicotinoidi e di farmaci come le tetracicline, le solfonammidi, le penicilline, ecc., con limiti di rivelabilità (LOD) compresi tra 1 e 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

La metodica estrattiva risultava estremamente semplice e priva di stadi di clean-up (LLE  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$  e centrifugazione).

Venivano analizzati 26 campioni reperiti localmente (Spagna); solo in 4 campioni veniva riscontrato un contaminante (in due casi a livello di tracce e quindi non quantificati). Solo il coumaphos e l'azoxystrobin venivano ritrovati, rispettivamente, nelle quantità di 5.1  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e 1.5  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .



Lambert, O., *et al.*, Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants, *Chemosphere* 86 (2012), 98-104.

Gli autori determinano mediante GC-MS/MS i livelli di 19 PAHs in campioni di miele, polline ed api. Vengono dichiarati LOD compresi tra 0.008 e 0.017 mg kg<sup>-1</sup>. Il miele sciolto in acqua viene estratto mediante LLE con una miscela di cicloesano/etile acetato 50/50 utilizzando la strumentazione ASE (Accelerated Solvent Extractor); gli estratti erano poi purificati mediante SPE. Sono stati analizzati 144 campioni, tutti di origine francese. La contaminazione del miele non risultava particolarmente grave, con valori totali di PAHs da un minimo di 0.03 ad un massimo di 5.8 µg kg<sup>-1</sup>.



Zacharis, C. K., *et al.*, Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides residues in honey by gas chromatography-electron capture and ion trap mass spectrometric detection, *Food Chem.* 134 (2012), 1665-1672.

Gli autori propongono un metodo di microestrazione dispersiva liquido-liquido per la determinazione di pesticidi organoclorici in campioni di miele. L'estrazione viene eseguita su un campione di miele sciolto in acqua, addizionando 750  $\mu\text{l}$  di  $\text{CH}_3\text{CN}$  e 50  $\mu\text{l}$  di  $\text{CHCl}_3$  e centrifugazione. I valori di LOD misurati mediante GC-MS (SIM) variavano da 0.01 a 0.2  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . L'analisi applicata a campioni di miele di origine greca non permetteva di rivelare residui di pesticidi organoclorici al di sopra dei limiti strumentali.



Wiest, L., *et al.*, Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection, *J. Chrom. A* 1218 (2011), 5743-5756.

Gli autori propongono una metodica multiresiduale per determinare contaminanti di varie classi (pesticidi organoclorurati, organofosforati, piretroidi, triazolici, nicotinoidi, carbammati, ecc.) nel miele, nel polline e nelle api. La metodica estrattiva è basata sulla dissoluzione del miele in acqua e sull'estrazione liquido-liquido con  $\text{CH}_3\text{CN}$  facendo uso di QuEChERS citrato. L'estratto organico viene quindi purificato mediante dSPE e concentrato prima dell'analisi. Vengono usati un GC-MS TOF ed un LC-MS/MS a triplo quadrupolo; i valori di LOD variano da 0.1 a  $23.9 \mu\text{g kg}^{-1}$  ed i recuperi medi vanno da 23 a 136%. Il metodo, applicato all'analisi di 142 campioni di miele francese, rivela la presenza di 36 composti diversi: il composto maggiormente presente (77% dei campioni) è il coumaphos (massimo:  $29 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).



Risulta chiaro che una metodica estrattiva multiresiduale per i principi attivi previsti, sulla matrice miele, non è riportata in letteratura ed è probabilmente di difficile soluzione.

L'approccio è quindi stato di verificare le metodiche esistenti. La microestrazione con  $\text{CHCl}_3$  risultava particolarmente complicata nel recupero di una adeguata quantità di solvente, poiché la formazione di prodotti gelatinosi rendeva quasi impossibile il discernere la fase organica.

L'estrazione liquido-liquido con  $\text{CH}_3\text{CN}$  senza ulteriore purificazione non permetteva il recupero di alcuni composti (in prevalenza Idrocarburi Policiclici Aromatici); inoltre gli estratti risultavano fortemente colorati, denotando così la contemporanea estrazione di notevoli quantità di pigmenti.



In seguito, si è provato un differente solvente di estrazione, con polarità medio-bassa, allo scopo di incrementare anche il recupero dei composti apolari. A questo proposito un buon compromesso è risultato il solvente costituito da n-esano ed etile acetato in rapporto 90:10.

L'estrazione, assistita da un bagno ad ultrasuoni, è stata effettuata in contenitore chiuso su miele sciolto in acqua ultrapura; la fase organica veniva poi sottoposta a centrifugazione prima dell'analisi. Le prove sono state effettuate su quantità diverse di matrice (1-10 g) per valutare recuperi e sensibilità. Per diminuire i tempi della preparazione, si è poi valutato l'uso di QuEChERS (citrato, NaCl, acetato). Il risultato migliore è stato ottenuto con il QuEChERS costituito da  $MgSO_4$  ed NaCl (rapporto 4:1).



In pratica, 10 g di miele sono stati disciolti in 20 mL di acqua ultrapura e trasferiti in tubo da centrifuga con tappo a vite, poi sono stati aggiunti 10 mL della miscela esano/etile acetato 90:10 e 10 g di QuEChERS. Dopo aver agitato la miscela per un minuto si è centrifugato il tutto per 5' a 5000 rpm. Sono stati prelevati 5 mL della fase organica, concentrati poi sotto vuoto a circa 1 mL e con flusso d'azoto a 0.5 mL. Infine, prima dell'analisi, è stato aggiunto in quantità opportuna lo standard interno prescelto (Bromophos-methyl).

Come bianco è stato utilizzato, nelle stesse condizioni sperimentali, dello sciroppo di glucosio commerciale, che per consistenza e composizione chimica era ciò che più si avvicinava al miele.

I valori di recupero, calcolati per i composti in esame (spike a  $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ , media di 3 determinazioni, variavano da un minimo di  $38 \pm 4\%$  ad un massimo di  $152 \pm 24\%$ ); I valori di LOD variavano da 0.01 a  $45.6 \text{ mg kg}^{-1}$ .





I campioni di miele ci sono stati forniti personalmente dagli apicoltori, con l'indicazione dell'essenza, la località in cui erano situate le arnie (talune in zone ad alta concentrazione industriale) e la data di smielatura.



Milazzo

S. Lucia del Mela

Torregrotta

Oliveri

Messina

- Bordonaro
- Larderia
- Tremestieri

Zafferana Etnea

Agrigento



N°	TIPOLOGIA MIELE	ORIGINE	N°	TIPOLOGIA MIELE	ORIGINE
1	Miele millefiori	Località San Leone (Agrigento)	12	Miele di melata	Zafferana Etnea (CT)
2	Miele millefiori	Località Cardà (Torregrotta - ME)	13	Miele di achillea	Zafferana Etnea (CT)
3	Miele misto millefiori	Località Cardà (Torregrotta - ME)	14	Miele di timo	Zafferana Etnea (CT)
4	Miele eucalipto e castagno	Località Cardà (Torregrotta - ME)	15	Miele di eucalipto	Zafferana Etnea (CT)
5	Miele millefiori	Località Grazia (Milazzo- ME- )	16	Miele di sulla	Zafferana Etnea (CT)
6	Miele millefiori con prevalenza di eucaliptus	Località Tremestieri (Messina)	17	Miele millefiori	Località Capo Milazzo, (Milazzo - ME)
7	Miele millefiori (cardo, sulla, veccia, rovi, trifoglio, ecc..)	Località Cardà (Torregrotta - ME)	18	Miele millefiori	Santa Lucia del Mela (ME)
8	Miele millefiori con prevalenza di zagara e acacia	Miele zagara: Tremestieri (Me) Miele acacia: Bordonaro (Me)	19	Miele di zagara	Oliveri (ME)
9	Miele di castagno	Località Larderia, Monte Dinnammare (Messina)	20	Miele di melata millefiori	Oliveri (ME)
10	Miele di arancio	Zafferana Etnea (CT)	21	Miele di melata millefiori	Oliveri (ME)
11	Miele di castagno	Zafferana Etnea (CT)			



## Composti ricercati:

PAHs (13)
Acenaphtilene
Fluorene
Phenantrene
Anthracene
Pyrene
Benzo[a]anthracene
Crisene
Benzo[b]fluorantene
Benzo[k]fluorantene
Benzo[a]pyrene
Indeno[1,2,3-cd]pyrene
Dibenzo[a, h]anthracene
Benzo[g, h, i]perilene

PCBs (18)	
PCB-28	PCB-105
PCB-52	PCB-138
PCB-101	PCB-126
PCB-81	PCB-167
PCB-77	PCB-156
PCB-123	PCB-157
PCB-118	PCB-180
PCB-114	PCB-169
PCB-153	PCB-189



Pesticidi	Organoclorici (16)
$\alpha$ -BHC	4,4'-DDE
$\beta$ -BHC	2,4'-DDD
$\gamma$ -BHC	Dieldrin
Alachlor	Endrin
Aldrin	Endosulfan II
cis-Chlordane	4,4'-DDD
2,4'-DDE	2,4'-DDT
trans-Chlordane	4,4'-DDT

Pesticidi Organofosforici (7)
Dimetoate
Diazinon
Chlorpyrifos-ethyl
cis e trans-Chlorfenvinphos
Triphenyl phosphate (TPP)
Phosmet
Coumaphos



Altri contaminanti (11)	Tipo	Uso
Atrazine	Triazinico	Erbicida
Imazalil	Imidazolico	Fungicida
Bupirimate	Pirimidinico	Fungicida
Flusilazole	Triazolico	Fungicida
Buprofezin	Tiadiazinico	Insetticida, regolatore della crescita
Tebuconazole	Triazolico	Fungicida
Piperonyl butoxide	Benzodioxol derivato	Sinergizzante dei piretroidi
Pyriproxyfen	Piridinico	Inibitore della crescita
Cypermethrin I, II, III, IV	Piretroide	Insetticida
cis e trans- $\tau$ -Fluvalinate	Piretroide	Acaricida
Azoxystrobin	Pirimidinico	Fungicida



Le condizioni strumentali adoperate sono state le seguenti:  
Colonna Supelco SLB-5ms da 30 m x 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$  di film di fase stazionaria;  
Gas carrier He, 1 mL/min (flusso costante);  
Temperatura forno colonne: 60 °C (1'), 15 °C/min fino a 120 °C, 10 °C/min fino a 280 °C (15' isoterma finale);  
Temperatura iniettore PTV: 60 °C (0.05'), 14.5 °C/sec fino a 250 °C (1'), poi ciclo di pulizia a 320 °C per 4';  
Temperatura transfer-line: 300 °C;  
Iniezione splitless per 1', poi split 20 mL/min;  
Temperatura sorgente ionica (EI, 70 eV) 250 °C;  
Scansione in SRM ad energie di collisione variabili, 2 frammentazioni caratteristiche per composto.



## Transizioni selezionate

Nome	Reaction 1 (Q)	Reaction 2 (C)
Acenaphtilene	152-150 (40)	152-126 (40)
Fluorene	166-164 (30)	166-139 (30)
Phenantrene	178-176 (30)	178-150 (35)
Anthracene	178-176 (30)	178-150 (35)
Pyrene	202-200 (35)	202-174 (35)
Benzo[a]anthracene	228-226 (35)	228-200 (40)
Crisene	228-226 (35)	228-200 (40)
Benzo[b]fluorantene	252-250 (40)	252-224 (40)
Benzo[k]fluorantene	252-250 (40)	252-224 (40)
Benzo[a]pyrene	252-250 (40)	252-224 (45)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276-274 (40)	276-248 (50)
Dibenzo[a, h]anthracene	278-276 (35)	278-252 (35)
Benzo[g, h, i]perilene	276-274 (40)	276-248 (50)





Nome	Reaction 1 (Q)	Reaction 2 (C)	Nome	Reaction 1 (Q)	Reaction 2 (C)
PCB-28	256-186 (17)	258-186 (17)	PCB-105	324-254 (21)	326-256 (21)
PCB-52	290-220 (17)	292-220 (17)	PCB-138	358-288 (20)	360-290 (25)
PCB-101	324-254 (20)	326-256 (20)	PCB-126	324-254 (21)	326-256 (21)
PCB-81	290-220 (18)	292-220 (18)	PCB-167	358-288 (20)	360-290 (25)
PCB-77	290-220 (18)	292-220 (18)	PCB-156	358-288 (20)	360-290 (25)
PCB-123	324-254 (21)	326-256 (21)	PCB-157	358-288 (20)	360-290 (25)
PCB-118	324-254 (21)	326-256 (21)	PCB-180	392-322 (20)	394-324 (20)
PCB-114	324-254 (21)	326-256 (21)	PCB-169	358-288 (20)	360-290 (25)
PCB-153	358-288 (20)	360-290 (25)	PCB-189	392-322 (20)	394-324 (20)



Nome	Reaction 1 (Q)	Reaction 2 (C)	Nome	Reaction 1 (Q)	Reaction 2 (C)
$\alpha$ -BHC	181-145 (9)	219-183 (9)	4,4'-DDE	246-176 (30)	318-246 (30)
$\beta$ -BHC	181-145 (15)	219-183 (10)	2,4'-DDD	235-165 (25)	237-165 (18)
$\gamma$ -BHC	181.-145 (15)	219-183 (10)	Dieldrin	263-193 (24)	263-228 (18)
Alachlor	188-160 (14)	161-146 (14)	Endrin	263-193 (25)	281-245 (14)
Aldrin	263-193 (20)	293-258 (17)	Endosulfan II	241-206 (11)	272-237 (11)
cis-Chlordane	373-266 (20)	410-375 (20)	4,4'-DDD	235-165 (17)	235-199 (21)
2,4'-DDE	246-176 (20)	318-246 (20)	2,4'-DDT	235-165 (17)	237-165 (11)
trans-Chlordane	373-266 (21)	410-375 (18)	4,4'-DDT	235-165 (17)	235-199 (17)



Nome	Reaction 1 (Q)	Reaction 2 (C)
Dimetoate	125-79 (10)	229-87 (10)
Diazinon	304-179 (18)	179-137 (20)
Chlorpyriphos-ethyl	197-169 (8)	199-169 (8)
cis e trans- Chlorfenvinphos	323-267 (13)	267-159 (13)
Triphenyl phosphate (TPP)	326-233 (11)	325-169 (15)
Phosmet	160-77 (17)	160-133 (17)
Coumaphos	226-163 (17)	362-334 (13)

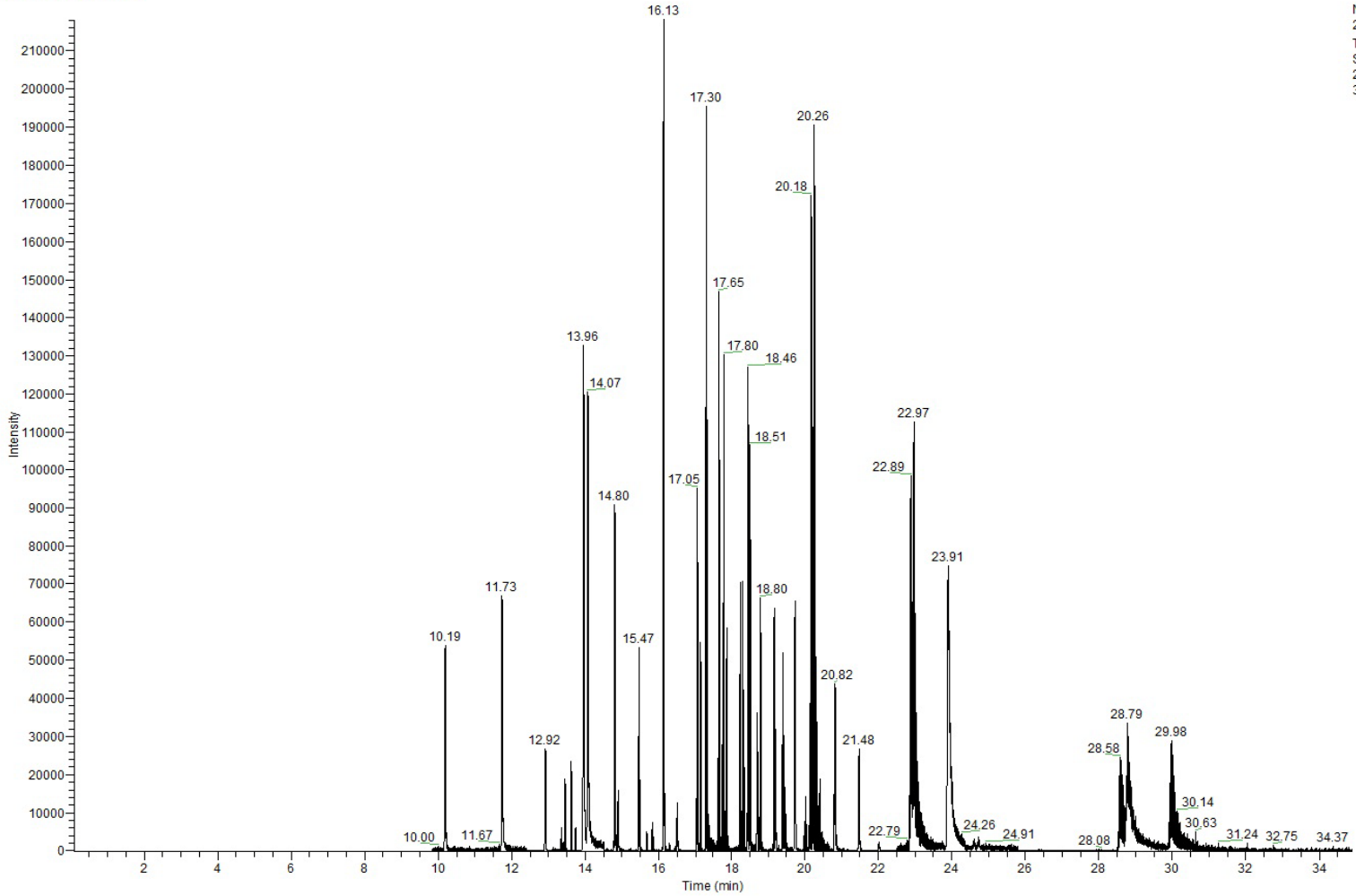


Nome	Reaction 1 (Q)	Reaction 2 (C)
Atrazine	215-200 (15)	200-104 (18)
Imazalil	215-173 (8)	217-175 (8)
Bupirimate	316-208 (18)	273-193 (18)
Flusilazole	233-165 (18)	233-151 (18)
Buprofezin	172-57 (18)	305-172 (14)
Tebuconazole	250-125 (15)	252-127 (11)
Piperonyl butoxide	176-103 (21)	176-117 (21)
Pyriproxyfen	136-96 (5)	136-78 (20)
Cypermethrin I, II, II, IV	181-152 (25)	163-127 (5)
cis e trans- $\tau$ -Fluvalinate	250-200 (25)	181-152 (30)
Azoxystrobin	388-345 (19)	344-156 (25)



RT: 0.09 - 34.90 SM: 5G

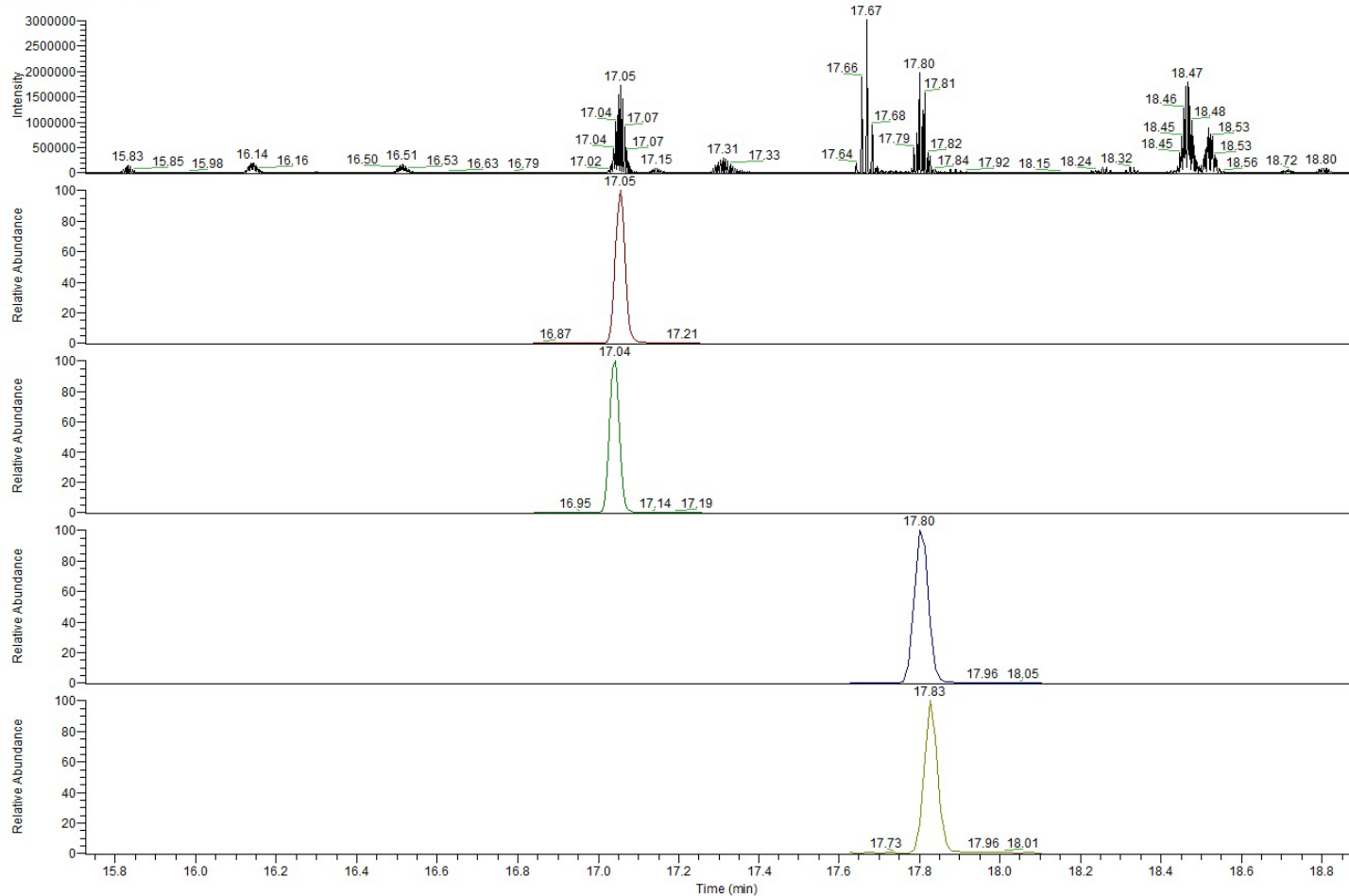
NL:  
2.18E5  
TIC MS  
Standard\_  
24\_04\_201  
3



TIC miscela standard degli analiti, tutti alla concentrazione di  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .



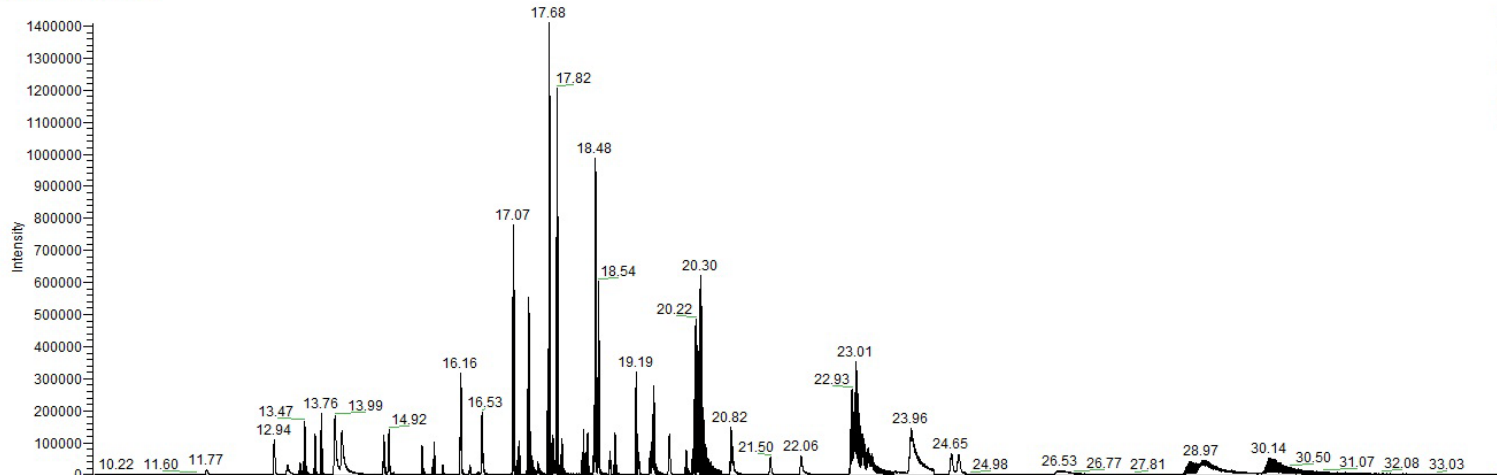
RT: 15.73 - 18.91 SM: 5G



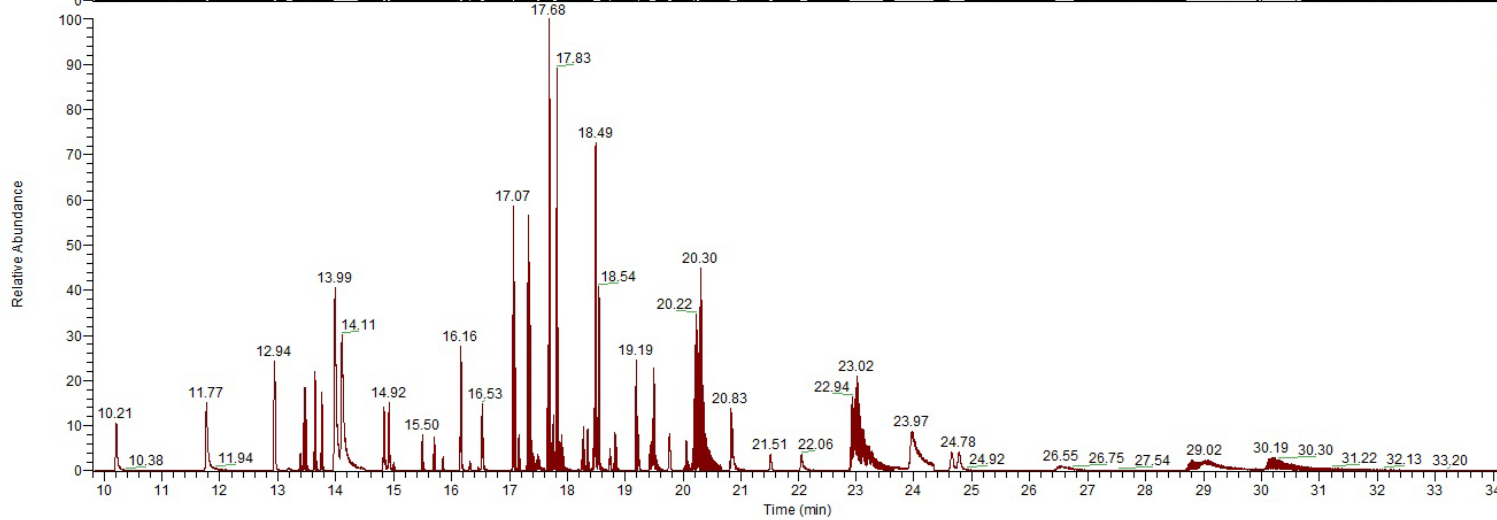
Anche i composti che coeluiscono possono essere discriminati con facilità grazie alle reazioni selezionate: 246 → 176 (2,4'-DDE); 373 → 266 (cis-Chlordane); 235 → 165 (2,4'-DDD); 263 → 193 (Dieldrin).



RT: 9.80 - 34.16 SM: 5G



NL:  
1.41E6  
TIC MS  
estrazione  
\_acetonitril  
e\_plus\_sal  
i



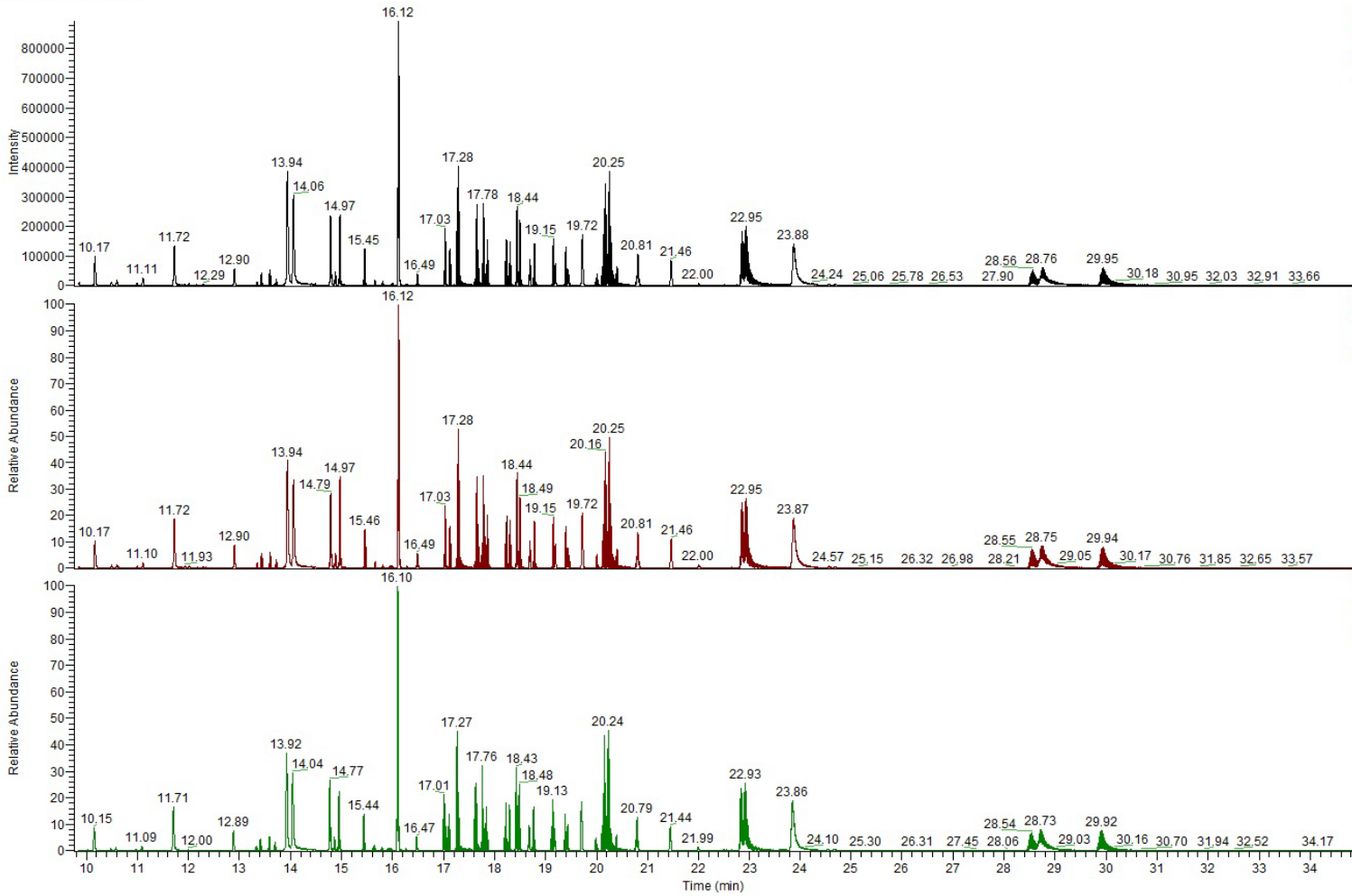
NL:  
1.03E6  
TIC MS  
estr\_esano  
\_acetatoet  
\_sali

Confronto tra estrazione effettuata con  $\text{CH}_3\text{CN}$  oppure con Esano/Etile Acetato 90:10 (In entrambi i casi, usato QuEChERS citrato).



RT: 9.76 - 34.84 SM: 5G

NL:  
8.94E5  
TIC MS  
prova\_estr  
\_Q1



NL:  
8.60E5  
TIC MS  
prova\_recu  
pero\_q2

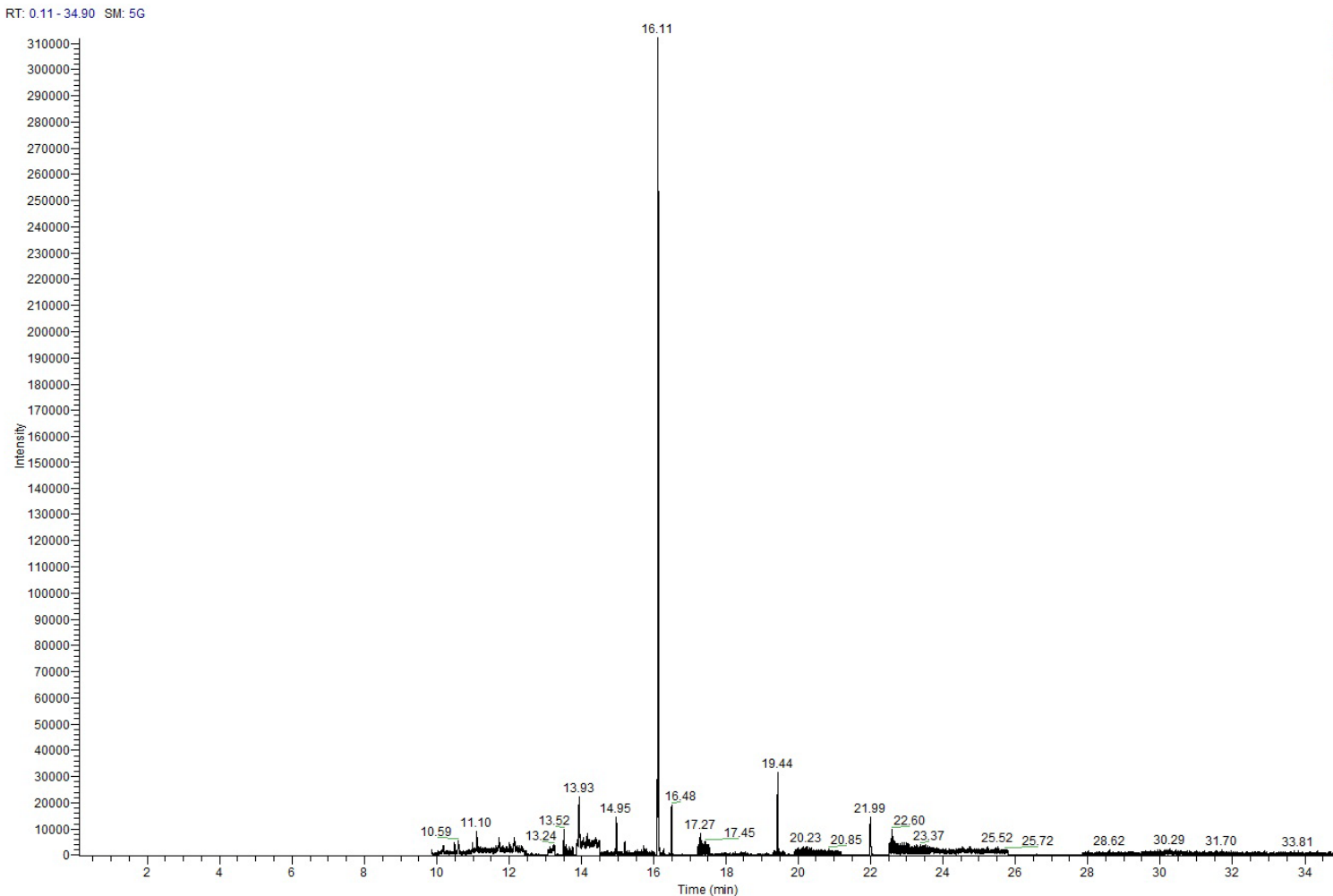
NL:  
1.20E6  
TIC MS  
prova\_recu  
pero\_q3

Estrazione con Esano/Etile Acetato 90:10. Confronto 3 diversi QuEChERS (Q1, citrato; Q2, NaCl, Q3, acetato).





NL:  
3.12E5  
TIC MS  
campione\_  
11

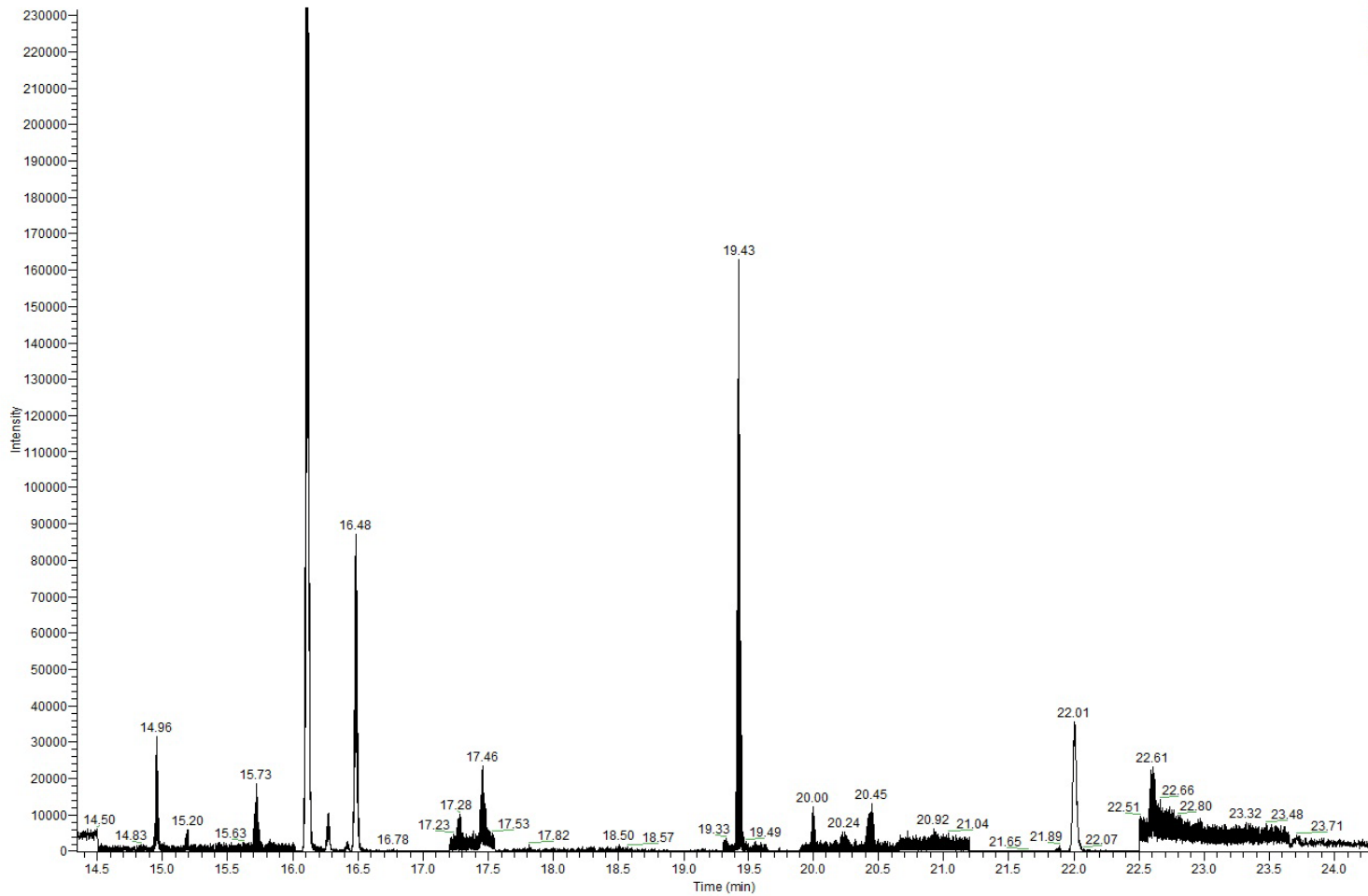


TIC campione 11.



RT: 14.34 - 24.29 SM: 5G

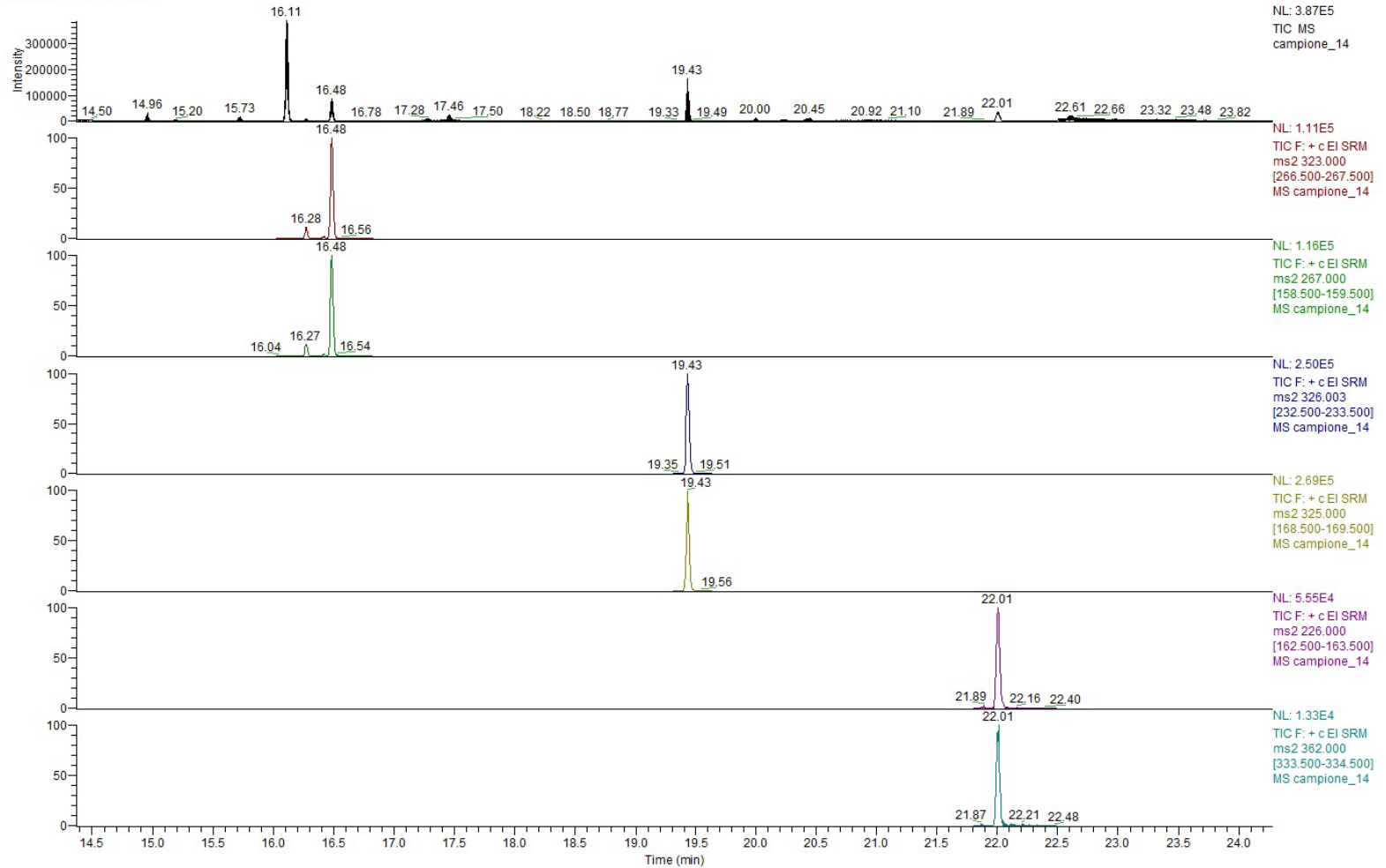
NL:  
3.87E5  
TIC MS  
campione\_  
14



Particolare della TIC campione 14



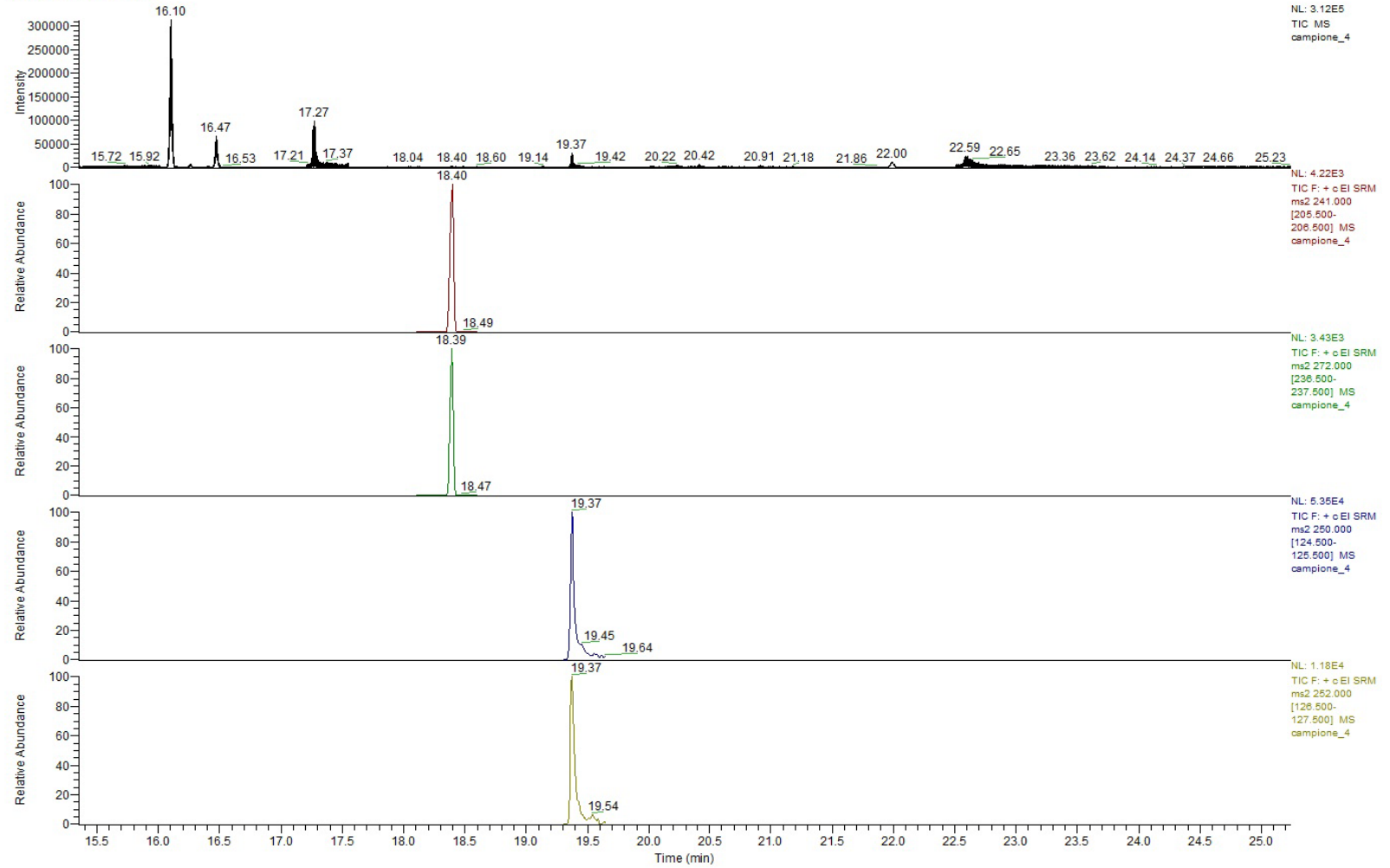
RT: 14.37 - 24.28 SM: 5G



TIC e reazioni selezionate camp.14: cis e trans chlorfenvinphos, TPP, coumaphos



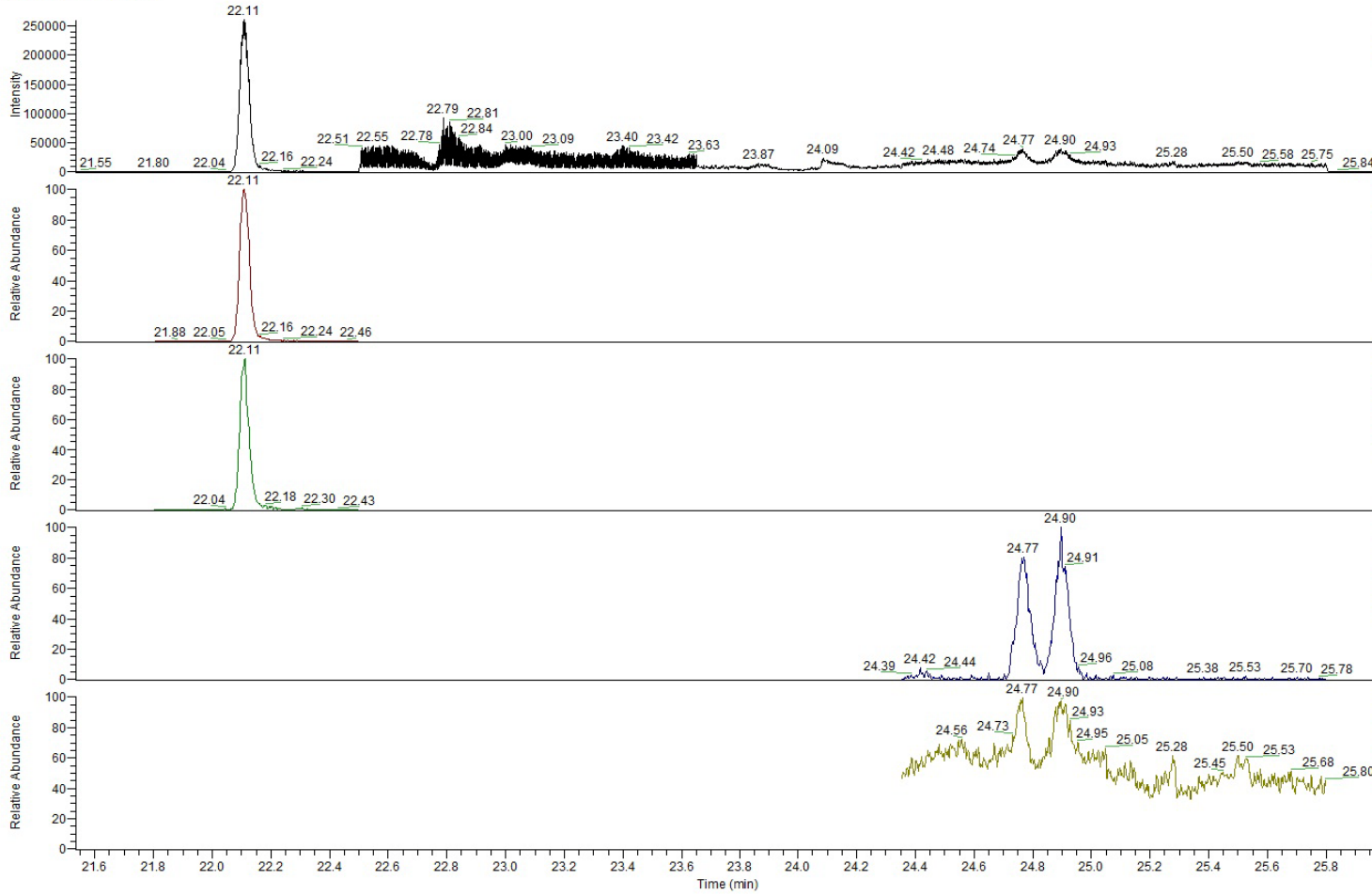
RT: 15.35 - 25.24 SM: 5G



TIC e reazioni selezionate camp. 4: endosulfan II e tebuconazole



RT: 21.53 - 25.99 SM: 5G



TIC e reazioni selezionate camp.5: coumaphos e fluvalinate



Thermo Xcalibur Quan Browser - seconda\_Quan\_miele.sld (Bracket 1, View All)

File View Zoom Options GoTo Help

Bracket in use: Bracket 1 Calibration File Embedded Calibration

	File Name	Sample Type	Sample Name	Integration Type	Area	ISTD Area	Area Ratio	Specified Amount	Calculated Amount	% Diff	%RSD-AMT	Peak Status	Level	Units
1	campione_5	Unknown		Method Settings	3696	619640	0.005	NA	2.439	NA	NA	NA	NA	ppb
2	campione_6	Unknown		Method Settings	NF	1087075	NF	NA	NF	NF	NF	Not Found	NA	ppb
3	campione_7	Unknown		Method Settings	NF	2751260	NF	NA	NF	NF	NF	Not Found	NA	ppb
4	campione_8	Unknown		Method Settings	NF	1139243	NF	NA	NF	NF	NF	Not Found	NA	ppb

RT: 14.53 - 19.53 SM: 5G

RT: 17.03  
AA: 3686  
SN: 241  
BP: 176.07

NL: 2.47E3  
m/z: 175.50-176.50  
F: + c EI SRM ms2  
248.000  
[175.500-176.500]  
MS ICIS  
campione\_5

2,4'-DDE  
 $Y = -0.0259142 + 0.0124697 \cdot X$   $R^2 = 0.9935$  W: Equal

Area Ratio

ppb

NUM 05/14/13 11:01  
11:01 AM  
05/14/13

Rivelazione e quantizzazione del 2,4'-DDE nel camp.5



Thermo Xcalibur Quan Browser - seconds\_Quan\_miele.zld (Bracket 1, View All)

File View Zoom Options GoTo Help

Bracket in use: Bracket 1 Calibration File Embedded Calibration

	File Name	Sample Type	Sample Name	Integration Type	Area	ISTD Area	Area Ratio	Specified Amount	Calculated Amount	% Diff	%RSD-AMT	Peak Status	Level	Units
1	campione_5	Unknown		Method Settings	246154	818640	0.301	NA	10.668	NA	NA	NA	NA	ppb
2	campione_6	Unknown		Method Settings	NF	1087075	NF	NA	NF	NF	NF	Not Found	NA	ppb
3	campione_7	Unknown		Method Settings	NF	2751260	NF	NA	NF	NF	NF	Not Found	NA	ppb
4	campione_8	Unknown		Method Settings	NF	1139243	NF	NA	NF	NF	NF	Not Found	NA	ppb

Fluorene  
alpha-BHC  
Dinitoate  
Aliazine  
beta-BHC  
gamma-BHC  
Diazinon  
Phenanthrene  
Anthracene  
PCB-28  
Alachlor  
PCB-52  
Chlorpyrifos-ethyl  
Aldrin  
1,S-(Biomophos-methyl)  
cis-Chlorfenvinphos  
trans-Chlorfenvinphos  
cis-Chlordane  
2,4'-DDE  
PCB-101  
trans-Chlordane  
Pyrene  
Inszalil  
4,4'-DDE  
PCB-81  
Bupirimate  
Flusilazole  
Buprofezin  
2,4'-DDD  
Dieldrin  
PCB-77  
Endrin  
PCB-123  
PCB-118  
Endosulfan\_II  
4,4'-DDD  
2,4'-DDT  
PCB-114  
PCB-153  
PCB-105  
4,4'-DDT  
PCB-138  
Tebuconazole  
PCB-126  
TFP  
Piperonyl\_butoxyde  
PCB-167  
Phosmet  
PCB-156  
Benzo\_a\_antracene  
PCB-157  
**Crisene**  
PCB-180  
Pyriproxyfen  
PCB-169  
PCB-189  
Coumaphos  
Benzo\_b\_fluoranthene  
Cypermethrin\_I  
Benzo\_k\_fluorantene  
Cypermethrin\_II  
Cypermethrin\_III  
Cypermethrin\_IV  
Benzo\_a\_pyrene  
cis-T-fluvinalate  
trans-T-fluvinalate  
Azoxystrobin  
indeno-1,2,3-cd-pyrene  
dibenzo-a,h-anthracene

campione\_5 (Method Settings) 05/10/13 3:13:05 PM

RT: 17.75 - 22.75 SM: 3G

RT: 20.25  
AA: 246154  
SN: NA  
BP: 226.07

NL: 7.77E4  
m/z: 225.50-226.50  
F: + cEI SRM ms2  
228.000  
[225.500-226.500]  
MS Avalon  
campione\_5

Area Ratio

Y = -0.185773+0.0455991\*X R^2 = 0.9914 W: Equal

ppb

NUM 05/14/13 11:10  
11:10 AM  
05/14/13

Rivelazione e quantizzazione del crisene nel camp.5



Nel complesso, sui 21 campioni analizzati, sono stati riscontrati:

Chlorfenvinphos	(21)
Coumaphos	(21)
4,4'-DDE	(15)
Piperonyl butoxide	(8)
Triphenyl phosphate	(7)
Pyrene	(6)
Phosmet	(4)
4,4'-DDT	(4)
2,4'-DDE	(2)
2,4'-DDT	(1)
Crisene	(1)
Diazinon	(1)
Endosulfan II	(1)
Tebuconazole	(1)
PCB 28, 153, 138, 180	(1)





Le quantità ritrovate sul miele sono state ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ):

Chlorfenvinphos	(0.33 – 4.94)
Coumaphos	(1.26 – 23)
4,4'-DDE	(n. v. – 0.23)
Piperonyl butoxide	(n. v. – 1.64)
Triphenyl phosphate	(n. v. – 44)
Pyrene	(n. v. – 0.77)
Phosmet	(n. v. – 1.78)
4,4'-DDT	(n. v. – $\leq$ LOQ)
2,4'-DDE	(n. v. – $\leq$ LOQ)
2,4'-DDT	(n. v. – $\leq$ LOQ)
Crisene	(n. v. – $\leq$ LOQ)
Diazinon	(n. v. – 0.82)
Endosulfan II	(n. v. – 0.90)
Tebuconazole	(n. v. – 27)
PCB-28	(n. v. – 0.40)
PCB-153	(n. v. – 0.42)
PCB-138	(n. v. – 0.78)
PCB-180	(n. v. – 1.36)



Dai valori ritrovati si evince che il 71% dei campioni contiene residui di pesticidi oltre il limite di legge di  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Questo penalizza fortemente i produttori siciliani in quanto rende il loro prodotto inutilizzabile.

Gli apicoltori dichiaravano in tutti i casi di non avere fatto uso di alcun prodotto nel corso dell'ultimo anno.

Il problema principale sembra una totale contaminazione “di fondo” dei mieli, molto probabilmente dovuta al riciclo delle cere, pratica che ciascun apicoltore compie normalmente. E' ovvio che la matrice cerosa, molto affine nei confronti dei contaminanti organici, ha avuto nel passato una funzione di accumulo di queste sostanze ed ha, nel presente, una funzione di lento rilascio dei contaminanti nella matrice miele, in cui questi ultimi sono meno affini.

Una soluzione per risolvere il problema potrebbe essere l'eliminazione delle cere contaminate e l'utilizzo quindi di nuove cere esenti da residui.