

# ELEMENTI INORGANICI IN CAMPIONI DI LATTE CRUDO BOVINO E OVINO PROVENIENTI DAL PARCO NAZIONALE DEL GARGANO

## ***INORGANIC ELEMENTS IN COW AND SHEEP RAW MILK SAMPLES FROM NATIONAL PARK OF GARGANO***

Carosielli L.<sup>1</sup>, Marchesani G.<sup>2</sup>, Chiaravalle E.<sup>2</sup>, Lauriola S.<sup>3</sup>, Mangiacotti M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> AUSL-Foggia; <sup>2</sup> Centro di Referenza Nazionale per la Ricerca della Radioattività nel Settore Zootecnico-Veterinario Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata - Foggia; <sup>3</sup> Medico Veterinario – Libero Professionista – Manfredonia (FG)

### **SUMMARY**

A study about cow and sheep raw milk collected from different farms in the National Park of Gargano was carried out. A number of 93 raw milk samples (50 cow milk and 43 sheep milk) were analysed for the detection of several trace element (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Pb, Se, Zn) and artificial gamma radionuclide (Cs-134, Cs-137) content. Data analysis shows a significant statistical difference between the two species. Cow milk mean values are always lower than sheep ones for Cu, Fe, Mn and Pb. Artificial long-term gamma radionuclide activity was not detected in all samples, resulting lower than the minimum detectable concentration (MDC). All inorganic contaminant concentration levels actually don't represent a primary health concern. This research is also a contribution in the risk assessment related to the consumption of these products and confirm both sheep and cow milk as a good environmental pollution indicator. Furthermore, this investigation is a contribution to enhance safety and quality of typical dairy products from National Park of Gargano.

### **Key words**

*Trace elements, artificial gamma radionuclides, cow and sheep raw milk.*

### **INTRODUZIONE**

Sicurezza e qualità sono i cardini della politica adottata dall'Unione Europea in campo alimentare per fronteggiare gli avvenimenti degli ultimi decenni quali le clamorose emergenze alimentari, l'apertura dei mercati, le innovazioni tecnologiche, frodi e adulterazioni alimentari etc., e ciò allo scopo di proteggere e tutelare la salute del cittadino e recuperare l'ormai logorato rapporto di fiducia tra consumatore e produttore. La determinazione degli elementi chimici essenziali (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn), tossici (As, Cd, Cr, Pb) e di altri contaminanti inorganici come i radionuclidi gamma emettitori (Cs-134 e Cs-137) in matrici alimentari, riveste quindi un'importanza fondamentale costituendo un indispensabile strumento per una concreta valutazione da un lato delle proprietà nutrizionali dell'alimento e dall'altro dell'esposizione e del rischio per la sa-

lute dell'uomo. Inoltre qualità e sicurezza degli alimenti sono strettamente legate all'inquinamento ambientale causato dal continuo incremento delle attività antropiche. Tale fenomeno ha suscitato negli organismi pubblici preposti alla tutela della salute della popolazione e dell'ambiente, un crescente interesse nella valutazione del rischio sanitario al fine di poter intraprendere eventuali azioni correttive. L'obiettivo principale di questo lavoro è quindi quello di analizzare gli elementi in traccia, essenziali e tossici, unitamente ai radionuclidi gamma artificiali, in campioni di latte di due diverse specie animali, bovina ed ovina, determinando i valori medi ed evidenziando le eventuali differenze, statisticamente significative, interspecie. Gli stessi dati potranno anche fornire un primo quadro generale del livello di contaminazione ambientale presente nel territorio del Parco Nazionale del Gargano e approfondire le conoscenze scientifiche sul contenuto

di tali elementi inorganici valorizzando le produzioni agroalimentari tradizionali.

## MATERIALI E METODI

Il campionamento è stato effettuato nel periodo di tempo che intercorre tra ottobre 2006 e giugno 2007, da organi ufficiali, presso 30 aziende zootecniche bovine e 22 aziende ovine, ubicate nel Parco Nazionale del Gargano in provincia di Foggia, prelevando complessivamente 93 campioni di latte di massa crudo: 50 di latte bovino e 43 di latte ovino. Si precisa che la maggior parte dei capi di bovini sono allevati a stabulazione semilibera, mentre la totalità degli allevamenti ovini risultano allevati al pascolo. Il campione (circa 500 ml) è stato conservato esclusivamente in recipienti monouso di polietilene al fine di eliminare una delle principali fonti di contaminazione esterna. I campioni di latte sono stati omogeneizzati per migliorare la riproducibilità dei risultati analitici. Una volta omogeneizzato, il campione è stato mineralizzato con forno a microonde modello MARS 5 della ditta CEM. La procedura è consistita nel pesare una massa di 1 g di campione di latte direttamente nelle vessel OMNI XP 1500, utilizzando una bilancia analitica con precisione di 0,1 mg. All'interno di ogni contenitore, dopo la pesata, sono stati aggiunti 8 ml di acido nitrico (67 ÷ 69 %) e 2 ml di perossido di idrogeno 120 volumi. Tutti i reagenti utilizzati sono del tipo Ultrapur della ditta ROMIL.

In ogni ciclo di mineralizzazione sono stati processati 5 campioni in doppio, un bianco reagente ed un materiale di riferimento certificato (BCR063R). La soluzione diluita è stata successivamente sottoposta ad analisi strumentale utilizzando l'ICP-MS Modello ELAN DRC II della Perkin Elmer, spettrometro di massa di tipo quadrupolare dotato di cella di reazione dinamica. La determinazione quantitativa ha previsto la taratura dello strumento per mezzo di una curva costruita preparando una solu-

zione di bianco e 4 soluzioni standard degli analiti di interesse a concentrazioni note e crescenti di (0.5 ppb, 1 ppb, 5 ppb, 20 ppb). La metodologia applicata prevede l'uso dello standard interno (Rodio), nelle soluzioni di taratura e nei campioni, per compensare le possibili fonti di variabilità sia strumentale che di composizione dei campioni (effetto matrice). Per la determinazione di cromo, arsenico, selenio e ferro sono stati utilizzati ammoniaca e metano come gas di reazione per eliminare le specie poliatomiche interferenti. Il livello di concentrazione dei restanti analiti è stato determinato in modalità standard.

Per la determinazione dei radionuclidi gamma-emittenti i campioni tal quale sono stati posti in contenitori di tipo Marinelli da 500 ml e introdotti in uno spettrometro gamma ad alta risoluzione, modello "Oxford Instr. CP 25190", con rivelatore a semiconduttore HPGe di tipo P con efficienza relativa del 25% ed operante nell'intervallo di energia da 40 keV a 2 MeV. I campioni posti a diretto contatto con il rivelatore, sono stati poi conteggiati per la durata di 86400 s al fine di ottenere livelli di minima attività rivelabile confrontabili con i livelli attuali. Durante l'intera attività l'apparato sperimentale è stato sottoposto a controlli di qualità.

## RISULTATI

Le concentrazioni di attività espresse in Bq/l riscontrate in tutti i campioni di latte bovino e ovino analizzati, risultano per entrambi gli isotopi artificiali del cesio (Cs-134 e Cs-137) inferiori alla minima attività rivelabile (MAR) rispettivamente di 0,14 e 0,19 Bq/l.

I valori di concentrazione relativi a ciascun elemento in traccia, espressi come g/kg di peso fresco, sono stati calcolati effettuando una operazione di media sui valori di tre letture ripetute. L'analisi quantitativa ha fornito i risultati presenti in tabella 1 e in figure 1.

Tab. 1 – Valori di media geometrica, minimo e massimo degli elementi in traccia, essenziali e tossici.

Latte	Co µg/kg	Cu µg/kg	Fe µg/kg	Mn µg/kg	Mo µg/kg	Se µg/kg	Zn µg/kg	As µg/kg	Cd µg/kg	Cr µg/kg	Pb µg/kg
Bovino	8,9 (4.2-28.3)	49 (13.4-457)	464 (175-1354)	28 (11.1-133)	54 (10.1-128)	8,2 (0.1-32.8)	4170 (2970-6065)	0,24 (0.15-4)	2,6 (0.1-5.6)	0,57 (0.2-18.7)	7,2 (0.16-18.7)
Ovino	13,5 (4.3-52.8)	114 (29.7-542)	1238 (249-3670)	82,2 (13.2-239)	49,2 (4.9-146)	21 (0.13-107)	5420 (1366-8238)	0,47 (0.15-2.6)	3,27 (0.2-6.2)	0,58 (0.2-13)	10,4 (0.77-15.6)

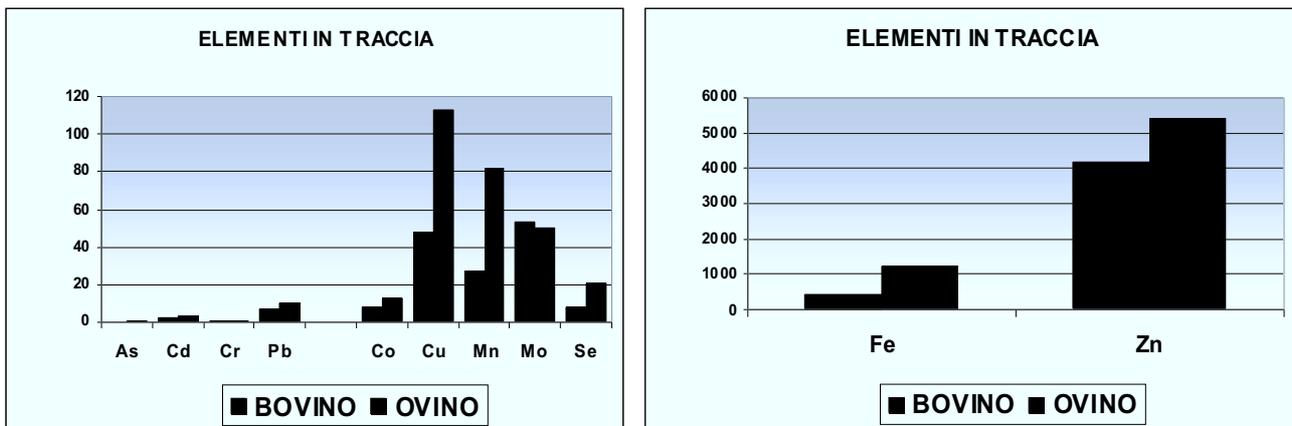


Fig 1 – Confronto delle concentrazioni medie (g/kg) degli elementi in traccia, tossici ed essenziali, presenti nel latte della specie bovina ed ovina.

Gli elementi che risultano maggiormente presenti in tutti i campioni di latte bovino e ovino analizzati sono lo zinco ed il ferro, mentre arsenico e cromo sono gli elementi con concentrazione più bassa.

## CONSIDERAZIONI E CONCLUSIONI

Dai dati in nostro possesso è possibile affermare che i livelli di contaminazione del latte, per entrambe le specie allevate nel territorio del Parco Nazionale del Gargano, non destano preoccupazione di carattere sanitario e risultano nettamente al di sotto dei limiti normativi (1,2). Analizzando i tenori di alcuni contaminanti chimici, noti per la loro tossicità, quali Pb, Cd, Cr ed As, e considerando anche il Cs-134 ed il Cs-137, si nota un inquinamento ambientale minimo confermato dai valori medi molto bassi presenti nel latte di entrambe le specie. Dal confronto tra le due tipologie di latte si evince che solo alcuni elementi essenziali Fe, Cu e Mn, presentano una differenza statisticamente significativa ( $p=0.05$ ), con livelli di concentrazione media superiori nel latte ovino. Per il latte bovino si evince che le concentrazioni medie di Fe, Mo, Se e Zn risultano simili ai valori riportati in letteratura da altri autori (3,4,5,6,7,8). Nel latte ovino, invece, gli elementi che mostrano valori confrontabili con quelli riportati in altri studi (6,7,8,9) sono Co, Fe, Mn, Se e Zn. In questo lavoro è stata confermata anche l'influenza della stagionalità (10,11,12) nella composizione degli elementi in traccia nel latte durante l'intero periodo di campionamento (autunno-inverno-primavera). Tale fenomeno, dovuto principalmente

alle variazioni della temperatura e del fotoperiodo (6), fattori che verosimilmente influenzano la secrezione ormonale, il metabolismo e la composizione dei vegetali (13), è stato evidenziato solo per alcuni elementi: Mn e Pb per il latte ovino e Co, Cd, Mn e Pb per il latte bovino. I risultati ottenuti suggeriscono anche una adeguata valorizzazione del latte crudo di produzione locale grazie alla sua composizione in oligoelementi ed alla presenza di livelli minimi di contaminazione. In conclusione è possibile affermare che il latte è un ottimo indicatore della contaminazione ambientale del territorio e che il rischio associato al consumo dei prodotti analizzati è minimo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Regolamento (CE) 1881/2006 in G.U.C.E. L 364 del 20-12-2006
- 2) Regolamento (CEE) 737/1990 e s.m.i. in G.U.C.E. L 82 del 29-03-1990
- 3) R.M. Tripathi, R. Raghunath, V.N. Sastry, T.M. Krishnamoorthy. Daily intake of heavy metals through milk and milk products. *The Science of the Total Environment* 227 (1999) 229 – 235
- 4) Kevin D. Cashman. Milk minerals (including trace elements) and bone health. *International Dairy Journal* 16 (2006) 1389 – 1398
- 5) P. Cava-Montesinos, M. L. Cervera, A. Pastor, M. De La Guardia. Room temperature acid sonication ICP-MS multielemental analysis of milk. *Analytica Chimica Acta* 531 (2005) 111 – 123

- 6) Y.W. Park, M. Juárez, M. Ramos, G.F.W. Haenlein. Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research* 68 (2007) 88 - 113
- 7) Souci, Fachmann, Kraut. Food composition and nutrition table 1989/90 . Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Mbh Stuttgart
- 8) M. Baldini, E. Coni, A. Stacchini, P. Stacchini. Presence and assessment of xenobiotic substances in milk and dairy products. *Annali Istituto Superiore di Sanità* 1990; 26 (2); 167 -176
- 9) L. Assenta. Leche de oveja, composición y propiedades. In: Luquet, F.M. (Ed.) Leche y producción lácteos, vol. 1. La leche de la mama a la lechería, Acribia, Zaragoza, 1991
- 10) E. Coni, A. Bocca, D. Ianni & S. Caroli. Preliminary evaluation of the factors influencing the trace element content of milk and dairy products. *Food chemistry* 52 (1995) 123 - 130
- 11) E. Coni, A. Bocca, P. Coppolelli, S. Caroli, C. Cavallucci & M. T. Marinucci. Minor and trace element content in sheep and goat milk and dairy products. *Food Chemistry Vol 57, No 2 pp 253 - 260, 1996*
- 12) P. Licata, D. Trombetta, M. Cristiani, F. Giofrè, D. Martino, M. Calò, F. Naccari. Levels of "toxic" and "essential" metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria Italy. *Environment International* 30 (2004) 1-6
- 13) R.G. Ramirez, G.F.W. Haenlein, M.A. Núñez-González. Seasonal variation and trace contents in 14 browse species that grow in northeastern Mexico. *Small Ruminant Research* 39 (2001) 153-159.