

METALLI PESANTI

Determinazione dei livelli di contaminazione nel latte nella zona Sud di Verona

Marco Rasetti¹, Roberto Angeletti², Giovanni Binato²

¹ Servizio Veterinario, AULSS 21 - Legnago (VR)

² Istituto Zooprofilattico Sperimentale delle Venezie – Laboratorio Contaminanti e Biomonitoraggio

Fenomeni di contaminazione chimica degli alimenti sono noti fin dall'antichità. Si può anzi affermare con una certa sicurezza, che i danni provocati all'uomo, agli animali e all'ambiente dai contaminanti di tipo chimico sono stati notevoli fin dalla preistoria ed è perfino ipotizzabile che abbiano influenzato il declino di antiche civiltà. Nel corso dei secoli contaminazioni dell'ambiente da parte di elementi chimici si sono succedute regolarmente e, oltre ai fenomeni naturali dovuti alle eruzioni vulcaniche che in pochi istanti inondavano di veleni acqua, aria e suolo, i principali inquinamenti di acqua e alimenti vanno ricondotti alle attività artigianali e manifatturiere dell'uomo. Con l'avvicinarsi della rivoluzione industriale, si è verificato un aumento esponenziale della concentrazione di sostanze inquinanti che hanno gradualmente contaminato l'ambiente in cui viviamo ed è dopo il secondo dopoguerra che anche in Italia si arriva al massimo della produzione industriale e dell'agricoltura industrializzata, ottenendo così la massima esposizione del territorio e di tutto ciò che lo popola, alle sostanze e ai composti che derivano da tali attività.

Come conseguenza ha trovato vasto consenso nell'opinione pubblica la consapevolezza che uno sviluppo senza limiti o controlli nel campo delle emissioni e dei residui delle lavorazioni dovesse cambiare in senso maggiormente rispettoso dell'ambiente.

Esemplificativo in questo senso è l'emanazione delle grandi Leggi di tutela sanitaria e dell'ambiente che hanno visto la luce negli anni '60 - '70 come la Legge n. 319 del 10 maggio 1976 (Legge Merli) che stabilisce «*La disciplina degli scarichi di qualsiasi tipo, pubblici e privati, diretti e indiretti, in tutte le acque superficiali e sotterranee, interne*

e marine, sia pubbliche che private, nonché in fognature, sul suolo e nel sottosuolo», e la Legge 13 luglio 1966, n. 615 recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico. Anche la nota Legge 30 aprile 1962 n. 283 «*Disciplina igienica della produzione e della vendita delle sostanze alimentari e delle bevande*» tende a stabilire limiti ai contaminanti degli alimenti.

Gli anni seguenti sono stati testimoni dell'avvicinarsi di numerosi atti normativi che avevano e hanno la finalità di contrastare, limitare e regolamentare l'eventuale presenza di inquinanti di tipo chimico nell'ambiente, nell'acqua e negli alimenti.

Al momento attuale le principali normative che stabiliscono i limiti massimi per i contaminanti oggetto della presente trattazione sono:

1. Regolamento CE/1831/2003 della Commissione del 19 dicembre 2003 e s.m.i., che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.
2. Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31 – «Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano».

Il latte prodotto negli allevamenti situati sul territorio facente parte dell'AULSS 21 di Legnago (VR) è stato preso in considerazione per verificare il carico di metalli pesanti in esso contenuto, così da valutarne l'idoneità al consumo umano, ma anche per ottenere informazioni sul grado di inquinamento del territorio circostante. Le prove effettuate hanno permesso di evidenziare un livello di sicurezza alimentare elevato sia per quanto riguarda i livelli riscontrati sia per il numero dei campioni analizzati. A tal proposito è utile ricordare che nel corso del 2011 in Italia sono stati effettuati 43 campioni in totale per metalli pesanti nel latte



vaccino. Di questi: 18 per Piombo e 25 per Cadmio (fonte: Min. Salute Piano Nazionale Residui 2011). La nostra ricerca, invece, ha portato al prelevamento di 81 campioni di latte (77 campioni di latte vaccino, 2 campioni di latte caprino e 2 campioni di latte ovino) analizzati per quattro inquinanti chimici: Cadmio, Cromo, Arsenico e Piombo.

L'Agenzia Internazionale per le ricerche sul cancro (IARC) classifica questi inquinanti nel seguente modo:

- Arsenico (As): Gruppo 1 - cancerogeni per l'uomo (composti inorganici).
- Cadmio (Cd): Gruppo 1 - cancerogeni per l'uomo (via inalatoria).

Arsenico (As): è un metalloide che si comporta come un metallo pesante per via della proprietà tiolopri¹ e pertanto viene di solito considerato alla stregua di questi ultimi. Esiste in vari stati di ossidazione. Nelle acque e nei suoli i composti dell'arsenico vanno incontro a fenomeni di ossido-riduzione, metilazione e demetilazione che portano alla formazione di composti alchilici volatili che permettono la mobilizzazione dal suolo e il trasferimento nell'aria. Nei monogastrici i composti inorganici trivalenti e pentavalenti vengono facilmente assorbiti dal tratto gastro-intestinale e trasportati a organi e tessuti mentre nei ruminanti la biodisponibilità sembra essere decisamente inferiore pertanto la via di escrezione predominante è quella fecale: quantità modeste vengono eliminate attraverso l'emuntorio mammario. L'arsenico pentavalente, dopo essere stato ridotto alla forma trivalente viene successivamente metilato a metil- e dimetilderivati che si pensa abbiano proprietà citotossiche e cancerogene superiori a quelle del metalloide. I composti organici sono meno tossici e meno assorbiti: vengono rapidamente eliminati con l'urina sostanzialmente immutati.



Cromo (Cr): metallo che rivela una duplice attitudine nei confronti degli organismi viventi e, a seconda della forma chimica e della concentrazione, può essere, alternativamente, oligoelemento essenziale per la vita oppure sostanza tossica e cancerogena. In natura si trova in diversi stati di ossidazione e la forma esavalente e quella trivalente sono quelle che rivestono maggiore importanza dal punto di vista tossicologico. Infatti, la biodisponibilità del cromo esavalente è decisamente superiore a quella del trivalente e, dopo essere stato assorbito per via cutanea, respiratoria e anche digerente, perviene nel torrente circolatorio dove, in competizione con il ferro, va a legarsi alla transferrina. Quindi si concentra in milza, fegato, reni e polmoni. L'eliminazione avviene soprattutto per via urinaria e meno con le feci. Mentre la forma esavalente è stata classificata da IARC nel gruppo I dei cancerogeni per inalazione, la forma metallica e quella trivalente invece sono stati inseriti nel gruppo III "non classificati per cancerogenicità sull'uomo". Esiste prova di una limitata escrezione attraverso la mammella mentre i molluschi denotano una concentrazione maggiore rispetto ad altri alimenti di origine animale.



Cadmio (Cd): è un metallo pesante il cui uso industriale in passato e la fonte costituita dalle risorse naturali hanno determinato la contaminazione di suolo, aria, acqua, vegetali e alimenti. È uno dei pochi metalli in grado di concentrarsi nelle porzioni edibili delle piante fino a raggiungere livelli tossici per l'uomo. Nell'ambiente acquatico si concentra soprattutto nel fitoplancton, nelle macrofite e perciò nei crostacei e nei molluschi. A differenza del mercurio da origine a fenomeni di bioaccumulo, ma non di biomagnificazione². Il cadmio è in grado di legarsi a numerosi enzimi alterandone struttura e funzionalità. I principali effetti tossici rilevabili nell'uomo e negli animali sono legati all'esposizione cronica per via alimentare inoltre le diverse specie animali denotano una diversa sensibilità al cadmio e ciò comporta variazioni anche nei fenomeni di accumulo. Infatti, anche se in generale gli animali terrestri sono meno contaminati rispetto a quelli marini, fa eccezione l'equino che, probabilmente a causa della notevole capacità di sintesi di metallotioneine, presenta maggiori concentrazioni di cadmio nel fegato e nel rene rispetto ad altre specie. Per questo motivo, a scopo cautelare il Ministero della Salute aveva raccomandato fin dall'ottobre del 1995 di escludere dal consumo umano i fegati e i reni di equini provenienti da Polonia e Lituania per poi estendere il divieto di consumo di tali organi a tutti gli equini di qualsiasi età di qualsiasi provenienza ammettendone il consumo solamente in seguito a controllo analitico favorevole (Nota DGSA/3/7030/P). Sempre a proposito di cadmio è interessante notare come la Normativa comunitaria sui concimi Regolamento CE/2003/2003 del 13 ottobre 2003 nulla dica al riguardo dei livelli di metalli pesanti eventualmente presenti in essi. Tuttavia proprio per questo alcuni Stati membri hanno richiesto deroghe, in particolare per il cadmio, vista la presenza di terreni già ricchi di tale elemento in quei Paesi. Si vedano in proposito, le Decisioni 2006/347/CE per la Svezia (Cd non superiore a 100 g/T di fosforo), 2006/348/CE per la Finlandia (Cd non superiore a 50mg/kg di P₂O₅) e 2006/349/CE per l'Austria (Cd non superiore a 75mg/kg di P₂O₅).



Piombo (Pb): tipico metallo pesante, è presente nell'ambiente sia per motivi naturali (minerali contenenti piombo) che per la produzione industriale. L'assorbimento da parte degli organismi viventi avviene soprattutto per via alimentare e si accumula negli organi in modo uniforme, trasportato in circolo legato agli eritrociti: fegato, rene, muscolo e cervello sono gli organi di accumulo nelle intossicazioni acute, mentre nelle esposizioni di tipo cronico lo ritroviamo nelle ossa sotto forma di trifosfato. Oltre all'escrezione con urine, bile e feci il piombo viene eliminato anche con il latte e nel bovino tale escrezione aumenta in relazione alla concentrazione ematica del metallo. Il meccanismo d'azione tossica del piombo è dovuta alla sua capacità di legarsi con i gruppi sulfidrilici, ma anche alla possibilità di ostacolare il calcio nei meccanismi di scambio ionico così come all'eventualità di disaccoppiare la fosforilazione ossidativa. I composti inorganici del piombo sono stati classificati da IARC come "probabili cancerogeni per l'uomo" - gruppo 2A - mentre i composti organici appartengono alla categoria dei "non cancerogeni per l'uomo" - gruppo 3.



¹ Proprietà tiolopri¹: capacità di legarsi ai gruppi sulfidrilici (-SH) di proteine, enzimi, coenzima A e glutazione ridotto.

² Bioaccumulo: arricchimento di una sostanza tossica per via respiratoria o alimentare o altra via, es. contatto. Biomagnificazione = accumulo di una sostanza tossica soprattutto per via alimentare.

argomenti

Appendice 1 – Punto 28 – Sostanze cancerogene: categoria 1

| Sostanza | Numero indice | Numero CE | Numero CAS |
|--|----------------------|------------------|-------------------|
| Cromo (VI) triossido; anidride cromica | 024-001-00-0 | 215-607-8 | 1333-82-0 |
| Diarsenico triossido; arsenico triossido | 033-003-00-0 | 215-481-4 | 1327-53-3 |
| Pentaossido di di arsenico | 033-004-00-6 | 215-116-9 | 1303-28-2 |
| Acido arsenico e i suoi sali | 033-005-00-1 | - | - |
| Idrogenoarsenato di piombo | 082-011-00-0 | 232-064-2 | 7784-40-9 |
| Arseniato trietilico | 601-067-00-4 | 427-700-2 | 15606-95-8 |

Appendice 2 – Punto 28 – Sostanze cancerogene: categoria 2

| Sostanza | Numero indice | Numero CE | Numero CAS |
|--|----------------------|------------------|-------------------|
| Potassio bicromato | 024-002-00-6 | 231-906-6 | 7778-50-9 E |
| Ammonio bicromato | 024-003-00-1 | 232-143-1 | 7789-09-5 E |
| Sodio bicromato | 024-004-01-4 | 234-190-3 | 10588-01-9 E |
| Sodio bicromato biidrato | 024-004-01-4 | 234-190-3 | 7789-12-0 E |
| Cloruro di cromile | 024-005-00-2 | 239-056-8 | 14977-61-8 |
| Potassio cromato | 024-006-00-8 | 232-140-5 | 7789-00-6 |
| Calcio cromato | 024-008-00-9 | 237-366-8 | 13765-19-0 |
| Stronzio cromato | 024-009-00-4 | 232-142-6 | 7789-06-2 |
| Cromo (III) cromato | 024-010-00-X | 246-356-2 | 24613-89-6 |
| Sali di cromo dell'acido cromico (VI) | 024-010-00-X | 246-356-2 | 24613-89-6 |
| Composti di cromo (VI), esclusi bario cromato e quelli espressamente indicati nell'allegato I della direttiva 67/548/CEE | 024-017-00-8 | - | - |
| Cromato di sodio | 024-018-00-3 | 231-889-5 | 7775-11-3 |
| Cadmio ossido | 048-002-00-0 | 215-146-2 | 1306-19-0 E |
| Cadmio fluoruro | 048-006-00-2 | 232-222-0 | 7790-79-6 E |
| Cadmio cloruro | 048-008-00-3 | 233-296-7 | 10108-64-2 E |
| Cadmio solfato | 048-009-00-9 | 233-331-6 | 10124-36-4 E |
| Cadmio solfuro | 048-010-00-4 | 215-147-8 | 1306-23-6 E |
| Cadmio (piroforico) | 048-011-00-X | 231-152-8 | 7440-43-9 |

Appendice 4 – Punto 29 – Sostanze mutagene: categoria 2

| Sostanza | Numero indice | Numero CE | Numero CAS |
|--|----------------------|------------------|-------------------|
| Cromo (VI) triossido; anidride cromica | 024-001-00-0 | 215-607-8 | 1333-82-0 E |
| Potassio bicromato | 024-002-00-6 | 231-906-6 | 7778-50-9 E |
| Ammonio bicromato | 024-003-00-1 | 232-143-1 | 7789-09-5 E |
| Sodio bicromato | 024-004-00-7 | 234-190-3 | 10588-01-9 E |
| Sodio bicromato biidrato | 024-004-01-4 | 234-190-3 | 7789-12-0 E |
| Cloruro di cromile | 024-005-00-2 | 239-056-8 | 14977-61-8 |
| Potassio cromato | 024-006-00-8 | 232-140-5 | 7789-00-6 |
| Sodio cromato | 024-018-00-3 | 231-889-5 | 7775-11-3 E |
| Fluoruro di cadmio | 048-006-00-2 | 232-222-0 | 7790-79-6 E |
| Cloruro di cadmio | 048-008-00-3 | 233-296-7 | 10108-64-2 E |
| Solfato di cadmio | 048-009-00-9 | 233-331-6 | 10124-36-4 E |

Appendice 5 – Punto 30 – Sostanze tossiche per la riproduzione: categoria 1

| Sostanza | Numero indice | Numero CE | Numero CAS |
|---|----------------------|------------------|-------------------|
| Piombo esafluosilicato | 009-014-00-1 | 247-278-1 | 25808-74-6 |
| Composti del piombo, esclusi quelli espressamente indicati in questo allegato | 082-001-00-6 A, E | - | - |
| Piomboalchili | 082-002-00-1 A, E | - | - |
| Azoturo di piombo | 082-003-00-7 | 236-542-1 | 13424-46-9 |
| Cromato di piombo | 082-004-00-2 | 231-846-0 | 4458-97-6 |
| Diacetato di piombo | 082-005-00-8 | 206-104-4 | 301-04-2 |
| Bis (ortofosfato) di piombo | 082-006-00-3 | 231-205-5 | 7446-27-7 |
| Acetato basico di piombo | 082-007-00-9 | 215-630-3 | 1335-32-6 |
| Metansulfonato di piombo | 082-009-00-X | 215-693-7 | 1344-37-2 |
| Giallo di piombo solfocromato | 082-008-00-4 | 401-750-5 | 17570-76-2 |
| Piombo cromato molibdato solfato rosso | 082-010-00-5 | 235-759-9 | 12656-85-8 |
| Idrogenoarsenato di piombo | 082-011-00-0 | 232-064-2 | 7784-40-9 |
| Dicromato di potassio | 024-003-00-1 | 231-906-6 | 7778-50-9 E |
| Dicromato di ammonio | 024-003-00-1 | 232-143-1 | 7789-09-5 E |
| Dicromato anidro di sodio | 024-004-00-7 | 234-190-3 | 10588-01-9 E |
| Dicromato di sodio diidrato | 024-004-01-4 | 234-190-3 | 7789-12-0 E |
| Cromato di sodio | 024-018-00-3 | 231-889-5 | 7775-11-3 E |
| Fluoruro di cadmio | 048-006-00-2 | 232-222-0 | 7790-79-6 E |
| Cloruro di cadmio | 048-008-00-3 | 233-296-7 | 10108-64-8 E |
| Solfato di cadmio | 048-009-00-9 | 233-331-6 | 10124-36-4 E |

Tabella 1. Classificazione del REACH (*European Community Regulation on chemicals and their safe use* – Regolamento CE/1907/2006) di arsenico, cadmio, piombo, cromo e loro composti.



- Cromo (Cr): Gruppo 1 - cancerogeni per l'uomo (Cromo esavalente per via inalatoria).

- Piombo (Pb): Gruppo 2 - probabili cancerogeni per l'uomo (composti inorganici).

Per il REACH (*European Community Regulation on chemicals and their safe use* – Regolamento CE/1907/2006), Arsenico, Cadmio, Piombo, Cromo e loro composti sono classificati come da appendici riportate in tabella 1.

L'EFSA (*European Food Safety Agency*) ha formulato vari pareri sui metalli pesanti e ha stabilito che la dose settimanale tollerabile provvisoria o PTWI (*provisional tolerable weekly intake*) per Arsenico di 5µg/Kg di peso corporeo stabilito da OMS/FAO (JECFA) non è più adeguata.

L'EFSA ha messo in luce come dati più recenti mostrano che dosi più basse di Arsenico inorganico di quelle considerate da OMS/FAO (JECFA) hanno effetti rilevabili.

La PTWI per Cadmio di 5,8 µg/Kg di peso corporeo stabilito da OMS/FAO (JECFA) con il metodo HBVG (*Health-Based Guidance Value*) è in contrasto con il limite proposto da EFSA che corrisponde a 2,5 g/kg di peso corporeo. Certe categorie di consumatori possono eccedere il limite calcolato da OMS/FAO (JECFA)

La PTWI per Cromo di 23,3 µg/Kg di peso corporeo stabilito da OMS/FAO (JECFA) non è stato valutato da EFSA in termini di adeguatezza, tuttavia già il Regolamento CE/1925/2006 aveva introdotto la possibilità di utilizzo di cloruro di Cromo (III) e il suo esaidrato e del solfato di Cromo (III) e il suo esaidrato negli alimenti, mentre il Regolamento CE/1161/2011 del 14 novembre 2011 ha aggiunto la possibilità di utilizzo del Cromo (III) picolinato. In quest'ultimo caso però l'EFSA ha indicato che «[...] l'uso di Cromo (III) picolinato, come fonte di Cromo, non desta preoccupazioni per la sicurezza a condizione che la quantità di Cromo integrato non superi i 250 µg/giorno, ovvero il valore fissato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità».

Il PTWI per Piombo di 25 µg/Kg di peso corporeo stabilito da OMS/FAO (JECFA) non è più adeguato.

L'EFSA ha concluso che il PTWI (*provisional tolerable weekly intake*) di 25 g/kg di peso corporeo stabilito da OMS/FAO e supportato dal comitato scientifico sugli alimenti non è più adeguato: per il fatto che non c'era evidenza di un valore soglia per numerosi parametri critici, incluse la nefrotossicità e la neurotossicità negli adulti, allora non sarebbe stato appropriato stabilire

un PTWI. L'EFSA considera invece adeguato quanto stabilito da OMS/FAO per calcolare i margini di esposizione a supporto della caratterizzazione del rischio.

MATERIALI E METODI

Tutti gli allevamenti di bovini da latte situati nel territorio dell'Azienda ULSS 21 di Legnago (VR) sono stati sottoposti a campionamento per la ricerca di metalli pesanti. L'AULSS 21 di Legnago comprende 25 comuni situati nella Provincia di Verona a sud della città: Angiari, Bevilacqua, Bonavigo, Boschi Sant'Anna, Bovolone, Casaleone, Castagnaro, Cerea, Concarnarise, Gazzo Veronese, Isola Rizza, Legnago, Minerbe, Nogara, Oppeano, Palù, Ronco all'Adige, Roverchiara, Salizzole, Sanguinetto, San Pietro di Morubio, Sorgà, Terrazzo, Villa Bartolomea e Zevio Nella sua attuale estensione l'ULSS n. 21 comprende un ampio territorio pianeggiante di 828 kmq. I cittadini residenti sono circa 151.531 (figura 1).

All'interno di questo territorio sono particolarmente sviluppate le attività agricole e l'allevamento delle principali specie di animali da reddito. Tra questi una notevole importanza ha anche l'allevamento dei bovini da latte e, pertanto, tutte le 77 aziende produttrici di latte bovino e 4 aziende di latte ovi-caprino sono state sottoposte a campionamento per verificare e quantificare la presenza di metalli pesanti. Circa 150-200 ml di latte è stato prelevato dalla cisterna di raccolta di ciascun allevamento alla fine della mungitura (normalmente alla mattina in modo da avere un campione rappresentativo delle due

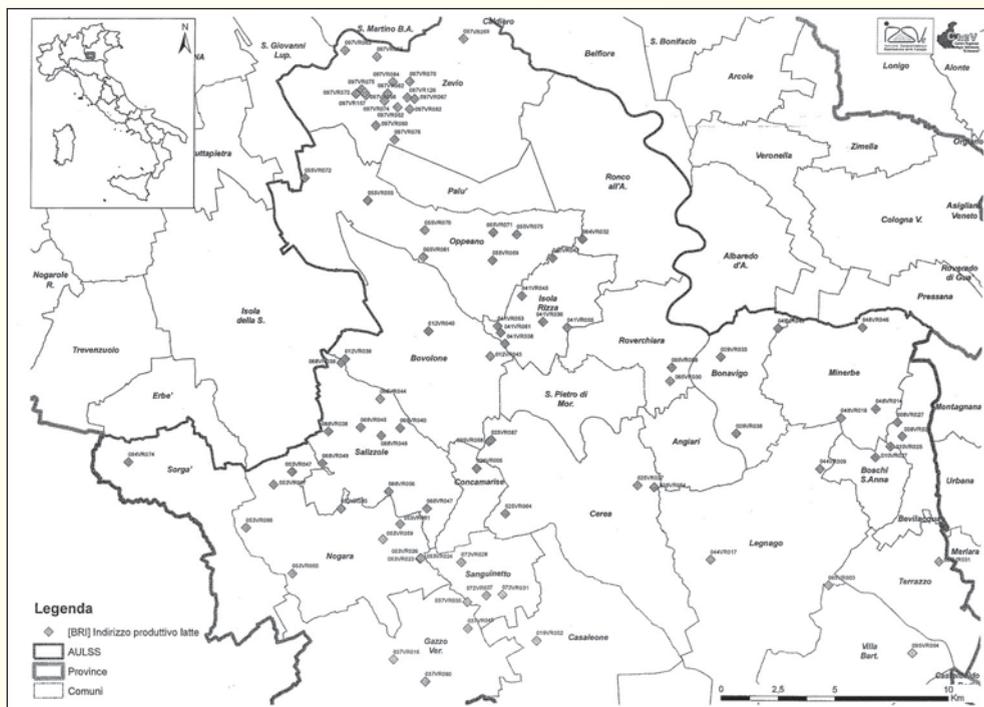


Figura 1. AULSS 21 con codici di allevamento georeferenziati [Fonte CREV].

munte giornaliera) e quindi congelato per essere poi inviato al laboratorio chimico dell'IZSVe di Legnaro (PD). Sono stati analizzati i seguenti parametri: Arsenico, Cadmio, Cromo e Piombo. Contestualmente al prelevamento dei campioni si è anche provveduto a compilare una scheda anamnestico-epidemiologica (figura 2) riportante i principali dati produttivi e statistici dell'azienda considerata (numero capi allevati, attrezzature e strumentazione utilizzata). La scheda è stata elaborata utilizzando anche informazioni e protocolli riportati nel manuale di corretta prassi igienica per gli allevamenti di bovini da latte (edito da Associazione Italiana Allevatori) ai sensi dei Regolamenti CE/178/2002 e CE/852/2004.

Allo scopo di ottenere informazioni utili per l'elaborazione dei risultati in relazione alle caratteristiche tecniche e strutturali dei siti produttivi, nella scheda di rilevazione dati epidemiologici sono state inserite anche le informazioni che potevano indicare una possibile fonte di contaminazione industriale o di qualsiasi altro tipo poste nelle immediate vicinanze dell'allevamento. Alcuni campioni che avevano fatto denotare un livello leggermente più alto di contaminazione, in particolare per Cromo e Piombo, sono stati ricampionati e rianalizzati successivamente, insieme con l'acqua di bevanda e l'alimento completo per ottenere conferma. Il risultato non è stato confermato.

Il dato analitico, nel caso di superamento dei limiti, sarebbe stato messo in correlazione anche con le possibili fonti di contaminazione tratte da banche dati (*anagrafica Ditte e codici INAIL-MATLINE* 2111 2161 2162 2172 2191 2197 2231 2310 5112 6121 6240 7281 7300 8150 8160 correlati a possibili fonti di Arsenico, Cadmio, Cromo, Piombo) già presenti all'interno di uffici e strutture afferenti al Dipartimento di Prevenzione dell'AULSS 21 Legnago: una valorizzazione di conoscenze e mezzi disponibili sul territorio improntata all'interdisciplinarietà e all'integrazione tra Servizi – nel caso in esame tra Servizi Veterinari, SIAN e Servizio Prevenzione e Sicurezza degli Ambienti di Lavoro - SPISAL.

Parte sperimentale

La determinazione dei metalli pesanti è stata effettuata mediante spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (fornetto di grafite – GFAAS) e correzione del fondo al deuterio (D2) o Zeeman. Il campione per l'analisi viene ottenuto mediante mineralizzazione in digestore a microonde per via umida in pressione.

Preparazione del campione

Un quantitativo di circa tre grammi di campione, esattamente pesato, viene addizionato di 8 ml di acido nitrico concentrato e 2 ml di acqua ossigenata (30%) in contenitore in teflon (liner CEM Xpress) e sottoposto a mineralizzazione condotta mediante digestore a microonde (CEM Mars Xpress) secondo i parametri riportati nella tabella 2. Dopo la digestione, il campione mineralizzato viene trasferito quantitativamente in matraccio tarato classe A da 25 ml e portato a volume con acqua bidistillata. Parallelamente ai campioni viene preparato un bianco, ottenuto conducendo l'intero procedimento di mineralizzazione con tutti i reattivi indicati omettendo la porzione del campione da analizzare.

|  DIPARTIMENTO DI PREVENZIONE SERVIZIO VETERINARIO IGIENE DEGLI ALIMENTI DI ORIGINE ANIMALE | | | |
|---|---|------------------------|----------|
| DATA | | | |
| Progetto di ricerca : IDENTIFICAZIONE DEI LIVELLI DI CONTAMINAZIONE DA METALLI PESANTI IN LATTE PRODOTTO NEL TERRITORIO DELL'AULSS 21 LEGNAGO-Vr | | | |
| Scheda di valutazione allevamento da compilarsi contestualmente al campionamento di latte crudo | | | |
| INDIRIZZO | | | |
| RAGIONE SOCIALE | | COD. IDENTIF. AZ. | |
| TIPO DI ALLEVAMENTO | INTENSIVO STANDARD | ALTRO | |
| TIPO DI LETTIERA | | | |
| NUMERO TOTALE CAPI BOVINI PRESENTI | | IN PRODUZIONE | |
| ACQUISTO ANIMALI NEGLI ULTIMI 5 ANNI | | | |
| APPROVVIGIONAMENTO IDRICO: ABBEVERATA | | LAVAGGIO IMPIANTI | |
| ANALISI POTABILITA' DELL'ACQUA PER METALLI PESANTI | | Cd | Pb As Cr |
| N°IMPIANTI DI MUNGITURA | TIPOLOGIA | | |
| N°CISTERNE INOX LATTE | CAPACITA' | | |
| TIPO DI ALIMENTAZIONE | | | |
| PRESENZA DI PASCOLO | GRUPPI DI ANIMALI UTILIZZATORI IN MEDIA | DURATA | |
| ALIMENTI PRODOTTI IN AZIENDA : | | | |
| TIPO | TIPO | TIPO | |
| ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | |
| ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | |
| QUANTITA' PRODOTTA | QUANTITA' PRODOTTA | QUANTITA' PRODOTTA | |
| INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | |
| TIPO | TIPO | TIPO | |
| ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | |
| ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | |
| QUANTITA' PRODOTTA | QUANTITA' PRODOTTA | QUANTITA' PRODOTTA | |
| INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | |
| TIPO DI FERTILIZZANTE UTILIZZATO:ORGANICO | CHIMICO | | |
| ORIGINE E TIPO DEI CONCIMI CHIMICI | | | |
| TIPO DI FITOFARMACI UTILIZZATI | | | |
| ALIMENTI ACQUISTATI : | | | |
| TIPO | TIPO | TIPO | |
| ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | |
| ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | |
| QUANTITA' | QUANTITA' | QUANTITA' | |
| INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | |
| TIPO | TIPO | TIPO | |
| ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | ANNO DI PRODUZIONE | |
| ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | ZONA DI STOCCAGGIO | |
| QUANTITA' | QUANTITA' | QUANTITA' | |
| INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | INIZIO E FINE UTILIZZO | |
| INTEGRATORI MINERALI/VITAMINICI ECC : | | | |
| TIPO | ORIGINE | | |

Figura 2. Scheda di valutazione allevamento da compilarsi contestualmente al campionamento di latte crudo.



Condizioni strumentali

Per la determinazione analitica è stato utilizzato uno spettrofotometro ad assorbimento atomico Thermo Electron M6 mkII con correzione del fondo (al deuterio o a effetto Zeeman), atomizzatore elettrotermico (fornetto di grafite) GF95 e autocampionatore FS95. I parametri strumentali utilizzati per la determinazione dei metalli in esame sono riportati nella tabella 3.

Come modificatori di matrice sono state utilizzate le seguenti soluzioni: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 2% p/v per determinazione Piombo e Cadmio, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,1% per determinazione Cromo e Ni $(\text{NO}_3)_2$ 0,1% per determinazione Arsenico.

Tutte le soluzioni di riferimento utilizzate per la costruzione delle rette di taratura sono ottenute per diluizione a partire da una soluzione a titolo noto certificata (*Ultrascentific ULTRAGrade™* As, Pb, Cd e Cr da 1000 mg/ml).

La verifica di accuratezza del dato analitico è stata effettuata mediante l'analisi di alcuni materiali certificati di riferimento (BCR CRM185R, NRCC DORM2, NIST SRM1568).

I limiti di quantificazione (LOQ) per i vari analiti su latte sono riportati nella tabella 4.

minazione del latte prodotto nel territorio considerato e fa presumere, per i parametri analizzati un notevole margine di sicurezza alimentare anche in rapporto alle PTWI indicate dagli Organismi internazionali. Infatti, se da un lato è possibile valutare la conformità dei risultati ottenuti alla normativa vigente per il solo parametro Piombo, dall'altro lato la bassa concentrazione degli inquinanti rilevata anche per gli altri metalli garantisce un ampio margine di sicurezza dal punto di vista dell'accumulo nel tempo. In sostanza tutte le analisi hanno evidenziato risultati al di sotto o al massimo pari alla soglia di quantificazione (tabella 1). A confronto con quanto rilevato da altri autori, sebbene il limite soglia di quantificazione sia stato in questo caso più alto, viene sostanzialmente confermato quanto da essi rilevato: l'animale produttore di latte, in particolare il bovino, fa da filtro e limita la concentrazione di alcuni inquinanti, in particolare i metalli pesanti, nel latte secreto dalla ghiandola mammaria. Il fatto che, anche in un ambiente potenzialmente inquinato o comunque collegato a possibili fonti di contaminazione il latte risulti relativamente indenne da livelli pericolosi di metalli pesanti è probabilmente da ricondurre alla presenza di pochi *transfer factors* (concentrazione del composto o della sostanza nel prodotto di origine animale diviso per la concentrazione del composto o della sostanza nel mangime) e di conseguenza a uno scarso trasferimento di inquinanti dall'esterno (alimento, acqua, aria, suolo) al latte. Il contrario si deve dire invece per gli organi

RISULTATI

L'osservazione dei risultati ottenuti dimostra una bassa conta-

| Stadio | Potenza (W) | | Rampa (min) | Temperatura (°C) | Durata (min) | Campioni |
|--------|-------------|-----|-------------|------------------|--------------|-----------|
| | Max | % | | | | |
| 1 | 400 | 100 | 20.00 | 200 | 15.00 | Fino a 8 |
| 1 | 800 | 100 | 20.00 | 200 | 15.00 | Fino a 12 |
| 1 | 1600 | 100 | 20.00 | 200 | 15.00 | Fino a 40 |

Tabella 2. Parametri utilizzati per la mineralizzazione del campione.

| Parametro | As | Pb | Cd | Cr |
|-------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| Misura strumentale | assorbanza | assorbanza | assorbanza | assorbanza |
| Metodo di calibrazione | concentrazione | concentrazione | concentrazione | concentrazione |
| Modalità di misura | altezza di picco | altezza di picco | area di picco | altezza di picco |
| Fenditura (nm) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,2 |
| Lunghezza d'onda (nm) | 193,7 | 283,3 | 228,8 | 357,9 |
| Tempo di misura (sec) | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Correzione del fondo | Zeeman | D2 | D2 | - |
| T di atomizzazione (°C) | 2.600 | 1.500 | 1.300 | 2.550 |

Tabella 3. Parametri strumentali utilizzati per la determinazione dei metalli in esame.

| Analita | As | Cd | Pb | Cr |
|-------------|------|------|------|------|
| LOQ (mg/kg) | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,01 |

Tabella 4. Limiti di quantificazione (LOQ) per i vari analiti su latte.

| Origine | Acqua | Cuore | Fegato | Muscolo | Latte |
|---------------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Allevamento 1 | 27 µg/l | 0,008 mg/kg | Non rilevato | Non rilevato | — |
| Allevamento 2 | 40 µg/l | Non rilevato | 0,010 mg/kg | Non rilevato | Non rilevato |
| Allevamento 3 | 12 µg/l | 0,008 mg/kg | 0,008 mg/kg | Non rilevato | Non rilevato |
| Allevamento 4 | 13 µg/l | 0,006 mg/kg | 0,009 mg/kg | 0,005 mg/kg | Non rilevato |
| Allevamento 5 | 18 µg/l | — | — | — | Non rilevato |

Tabella 5. Esiti analitici estrapolati a titolo di esempio da "Progetto obiettivo monitoraggio arsenico AULSS 21 anno 2005-2006".

emuntori, in particolare fegato e reni che fungono da bioaccumulatori di metalli, così come segnalato da numerosi autori. In generale il *transfer factor* dipende dalla lipofilia della sostanza o composto (indicata con $\log P_{o/w}^3$), dalla capacità di accumulo nelle matrici animali e/o dal livello nell'alimento e dal tipo di alimentazione.

Ulteriore conferma a questa tesi ci è stata fornita da altri studi, svolti nel territorio dell'AULSS 21 negli anni passati, per testare l'entità dell'inquinamento da Arsenico nei prodotti di origine animale provenienti da aziende agricole situate in zone con acqua caratterizzata da alti livelli di Arsenico. Anch'essi hanno offerto risultati simili a quelli ottenuti dal nostro studio, e sono riportati nella tabella 5.

Da notare, sempre nell'ambito di quel progetto obiettivo, che su un totale di 213 campioni di acqua analizzati nei comuni appartenenti all'AULSS 21, ben 34 campioni avevano superato il limite di 10 $\mu\text{g/l}$ di Arsenico.

Conclusioni

I risultati ottenuti dal nostro studio dimostrano chiaramente l'alto livello di sicurezza del latte prodotto nel territorio dell'AULSS 21 di Legnago (VR) relativamente ai parametri analizzati: Arsenico, Cadmio, Cromo e Piombo. Anche l'eventuale presenza sul territorio di potenziali fonti di inquinamento, come pratiche di agricoltura intensiva, arterie di intenso traffico veicolare, impianti industriali a rischio o caratteristiche geologiche specifiche, non sembrano in grado di influenzare in modo decisamente negativo la concentrazione di metalli pesanti. Nei confronti di questi inquinanti il latte è e rimane un alimento sano e l'animale produttore costituisce un filtro efficace a beneficio della salute del consumatore. Di particolare interesse per lo svolgimento della presente trattazione, ma anche per gli ulteriori sviluppi che ne potranno conseguire, è stato l'utilizzo interdisciplinare delle banche dati e delle ricerche precedenti a disposizione dei vari Servizi afferenti al Dipartimento di Prevenzione dell'Azienda ULSS.

³ $\log P_{o/w}$: coefficiente di ripartizione ottenuto dividendo la concentrazione della sostanza nel n-ottanolo per la concentrazione nell'acqua.

Bibliografia

1. Anastasio A, Caggiano R, Macchiato M, Castellani P, Ragosta M, Paino S, Cortesi ML. Heavy metals concentrations in dairy products

from sheep milk collected in two regions of southern Italy - Acta Vet. Scand. 2006; 47: 69-74.

2. Bhattacharya P, Welch AH, Stollenwerk KG, McLaughlin MJ, Bundschuh J, Panaullah G. Arsenic in the environment: biology and chemistry - Science of the total Environment. 2007; 379:109-120.

3. Bilandzic N, Dokic M, Sedak M. Survey of arsenic, cadmium, copper, mercury and lead in kidney of cattle, horse, sheep and pigs from rural areas in Croatia - Food Additives and Contaminants: Part B Vol 3, No 3, September. 2010: 172-177.

4. Cadmium dietary exposure in the European population. EFSA journal, published 20 March 2009 – adopted 30 January 2009. 2012; 10 (1): 2551

5. Cadmium in food - Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. Published 20 March 2009 - adopted 30 January 2009.

6. Caggiano S, Sabia S, D'Emilio M, Macchiato M, Anastasio A, Ragosta M, Paino S. Metal levels in fodder, milk, dairy products and tissues sampled in ovine farms of southern Italy - Environmental Research 99. 2005: 48-57.

7. Coni E, Bocca A, Ianni D, Caroli S. Preliminary evaluation of the factors influencing the trace element content of milk and dairy products - Food chemistry. 1995; 52:123-130.

8. EFSA assesses health implications of lead in food, 20 April 2010.

9. EFSA assesses arsenic in food, 22 October 2009.

10. EFSA sets lower tolerable intake level for cadmium in food, 20 March 2009 (published 20 April 2010 - adopted: 18 March 2010).

11. Ijaz J., Ibadullah J., Faqir M., Zia-ur-Rahman M., Zargham K., Bilal A., Javed I. S. – Heavy metal residues in the milk of cattle and goats during winter season - Bull. Environ. Contam. Toxicology. 2009; 82; 616-620.

12. Leeman WR, Van Der Berg KJ, Houben GF - Transfer of chemicals from feed to animal products: the use of transfer factors in risk assessment - Food Additives and Contaminants, January. 2007; 24 (1): 1-13.

13. Licata P, Trombetta D, Cristiani M, Giofrè F, Martino D, Calò M, Naccari F. Levels of toxic and essential metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy - Environment International. 2004; 30: 1-6.

14. Lucisano A, Severino L - Metalli Pesanti in "Residui di Farmaci e Contaminanti Ambientali nelle Produzioni Animali" a cura di C. Nebbia – E. EdiSES, 2009.

15. Moreno-Rojas R, Sanchez-Segarra PJ, Canal-Ruiz C, Amaro-Lopez M ad and Zurera-Cosano G. Lead content in Spanish market infant formulas and toxicological contribution - Food Additives and Contaminants. 2002; 19, (3); 241-245.

16. Moreno-Rojas R, Sanchez-Segarra PJ, Camara-Martos F, Amaro-Lopez MA. Heavy metal levels in Spanish cheeses: influence of manufacturing conditions - Food Additives and Contaminants: Part B. 2010; 3 (2): 90-100.

17. Nardone A, Valfrè F. Effects of changing production methods on quality of meat, milk and eggs - Livestock Production Science. 1999; 59: 165-182.

18. Regolamento CE/1907/2006.

19. Scientific opinion on arsenic in food (published 22 October 2009 - adopted 12 October 2009).

20. Soisungwan S, Baker JR, Urbenjapol S, Haswell-Elkins M, Reilly PEB, Williams DJ, Moore MR. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population, Toxicology Letters. 2003; 137; 65-83.