

## FENOMENI DI CESSIONE DI RAME NELLA PRODUZIONE DEI FORMAGGI PARMIGIANO REGGIANO E GRANA PADANO

### COPPER LEACHING PHENOMENA ALONG PARMIGIANO REGGIANO AND GRANA PADANO CHEESE MAKING

Ghidini S.<sup>°</sup>, Zanardi E.<sup>°</sup>, Conter M.<sup>°</sup>, Varisco G.\*<sup>°</sup>, Bolzoni G.\*<sup>°</sup>, Ianieri A.<sup>°</sup>

<sup>°</sup>*Dipartimento di Produzioni Animali, Biotecnologie Veterinarie, Qualità e Sicurezza degli Alimenti, Università degli Studi di Parma*

\**Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Lombardia e dell'Emilia Romagna, Centro di Referenza Nazionale per la Qualità del Latte Bovino (Brescia)*

**Parole chiave:** cessione, formaggio, Grana Padano, latte, Parmigiano Reggiano

**Key words:** cheese, copper, Grana Padano, leaching, milk, Parmigiano Reggiano

**SUMMARY** – Copper leaching phenomena were quantitatively determined along Grana Padano (GP) and Parmigiano Reggiano (PR) cheese making. Five different making were followed both for GP and PR. For each cheese making quantitative data such as milk volume (GP 942±8l; PR 991±11l), starter volume (GP 29±1l; PR 33±1l) and rennet volume (GP 3±0l; PR 3,5±0l) were recorded before coagulation, while the mass of cheese (GP 93±3kg; PR 95±4kg) and the volume of serum (GP 848±6l; PR 899±8l) were recorded after coagulation. Samples of milk, starter, rennet, cheese and serum were taken and analysed by means of ICP-AES for copper determination after microwave assisted wet digestion. The leaching of copper from the cheese vat to cheese was then calculated. On average 0,7g of copper leaches from the cheese vat (GP 0,6±0,2g; PR 0,8±0,1g;). No statistical differences were recorded between PR cheese and GP cheese.

**INTRODUZIONE** – La presenza di tracce di metalli in prodotti lattiero caseari assume particolare importanza poiché per diversi elementi è stata dimostrata una elevata biodisponibilità per l'uomo se presenti in tale categoria di prodotti [1]. Per quanto riguarda i due più importanti formaggi D.O.P. nazionali preoccupazioni sono destinate dalla lavorazione caldaie di rame, metallo essenziale, ma ad alte concentrazioni potenzialmente tossico. Anche le ricadute tecnologiche dovute alla presenza di rame sono rilevanti. Il metallo, infatti, può modificare il metabolismo di diversi ceppi batterici [2] potendo favorire la crescita di alcuni ceppi a scapito di altri. Concentrazioni di rame a livelli particolarmente elevati possono anche indurre modificazioni delle caratteristiche organolettiche del prodotto finito, fino a produrre un inverdimento del prodotto [3; 4]. Il rame può, inoltre, promuovere fenomeni di ossidazione delle frazioni lipidiche del formaggio con produzione di molecole dall'odore sgradevole, oltre ad ossidazione del colesterolo con formazione di ossidi promotori del processo di aterosclerosi [5].

**MATERIALI E METODI** – Sono state seguite 5 diverse lavorazioni di formaggio Parmigiano Reggiano e 5 diverse lavorazioni di formaggio Grana Padano in giornate sempre diverse. Le lavorazioni hanno avuto luogo in un caseificio della provincia di Parma ed in uno della provincia di Brescia. Per ogni lavorazione sono stati prelevati campioni di latte dopo l'unione del latte intero della mattina a quello scremato della sera precedente, campioni di siero innesto, campioni di caglio e cagliata prelevati al momento della divisione della cagliata in due forme. Dopo l'estrazione è stato prelevato un campione di siero. Il volume di latte posto in caldaia è stato misurato mediante una pompa volumetrica. Il volume di siero innesto è stato determinato mediante recipienti graduati, mentre il peso della cagliata è stato determinato pesando su bilancia le due forme gemelle e sommando i due pesi. Circa 1 g del campione (3 ml per i campioni liquidi) veniva pesato nei tubi in teflon del mineralizzatore a microonde. 3 ml di acido nitrico al 65% venivano aggiunti al campione. I campioni così preparati venivano posti in un mineralizzatore a microonde Milestone 1200 Mega. Il campione mineralizzato era al volume di 50 ml con acqua bidistillata. Per la determinazione analitica è stata utilizzata la tecnica della spettrometria di emissione atomica con eccitazione a plasma ad induzione (ICP-AES). È stato utilizzato un ICP Jobin Yvon Ultima 2. Il flusso del gas di trasporto era regolato a 12 l/min, la potenza del generatore era fissata a 1000 W. È stata utilizzata la riga analitica a 324,754 nm.

Sommando il prodotto del volume del latte moltiplicato per la concentrazione di rame rilevata nel latte al prodotto del volume di siero per la concentrazione di rame rilevata nel siero innesto ed al prodotto del volume di caglio per la concentrazione rilevata nel caglio si è ottenuta la massa totale rame presente in caldaia al momento della lavorazione. È stata calcolata la massa di rame nella cagliata moltiplicando il volume della cagliata per la concentrazione. Analogamente si è calcolata la massa rame nel siero finale moltiplicando il volume di quest'ultimo per la concentrazione. Sommando la massa di rame presente nel formaggio a quella del siero finale si è ottenuta la massa totale finale di rame comprensiva del metallo naturalmente presente e di quello ceduto dalla caldaia. Per differenza tra tale valore e la massa totale rame presente in caldaia al momento della lavorazione è poi stata determinata l'entità del processo di cessione.

**RISULTATI** – Durante le diverse lavorazioni sono stati registrati i dati quantitativi riportati in tabella 1.

	Grana Padano	Parmigiano Reggiano
Latte lavorato (l)	942±8	991±11
Siero innesto (l)	29±1	33±1
Caglio (l)	3±0	3,5±0
Formaggio (kg)	93±3	95±4
Siero (l)	848±6	899±8

**Tab. 1:** medie e deviazioni standard dei dati quantitativi rilevati.

I risultati delle determinazioni analitiche effettuate su latte di caldaia, siero innesto, caglio, coagulo e siero sono riportate in tabella 2.

	Grana Padano	Parmigiano Reggiano
Latte (mg/l)	0,13±0,06	0,20±0,13
Siero innesto (mg/l)	0,26±0,02	0,27±0,02
Caglio (mg/l)	0,00±0,00	0,00±0,00
Formaggio (mg/kg)	6,38±2,58	7,28±3,80
Siero (mg/l)	0,24±0,02	0,42±0,17

**Tab. 2:** Concentrazioni medie e deviazioni standard di rame nelle diverse matrici considerate.

Applicando il modello descritto è stata calcolata ad ogni lavorazione una cessione totale di rame per caldaia di 0,6±0,2g per il Grana Padano e di 0,8±0,1 per il Parmigiano Reggiano. La differenza non è statisticamente significativa.

**DISCUSSIONE** – Il fenomeno della cessione di rame dalle caldaie è stato dimostrato per entrambi i formaggi e si è rivelato di entità comparabile, in accordo con le analogie tecnologiche nella produzione dei formaggi. Considerando che si possono ritenere sicuri livelli di assunzione di rame fino a 35 mg al giorno [6] per individuo, le concentrazioni del metallo sono da ritenere sicure per il consumatore dal momento che, pur prevedendo una ulteriore concentrazione del 30 % dovuta alla stagionatura del formaggio, sarebbero necessari consumi giornalieri compresi tra i 4 ed i 5 kg di entrambi i formaggi per raggiungere tali livelli.

**BIBLIOGRAFIA** – [1] Cabrera C., Lorenzo M. L., Mena C., Lopez M.C. (1996). Chromium, copper, iron, manganese, selenium and zinc levels in dairy products: in vitro study of absorbable fractions. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 47 (4), 331-339. [2] Bottazzi V., Boccelli R., Cattani I., (2000). Contamination of milk and cheese with copper: chemical, microbiological and enzymic aspects. *Latte*, 25 (6), 68-75. [3] Panari G., Pecorari M. (2000). Copper in Parmigiano-Reggiano cheese. *Scienza e Tecnica Lattiero Casearia*, 51 (2), 117-121. [4] Corradini C. (2001). Content and influence of copper in traditional cheeses, *Scienza e Tecnica Lattiero Casearia*, 52 (1), 23-28. [5] Tornadijo M. E., Marra A. I., Garcia Fontan M.C., Prieto B.(1998). Milk quality for cheese production: chemical quality. *Ciencia y Tecnologia Alimentaria*, 2 (2), 79-91. [6] Società Italiana di Nutrizione Umana (1996). Livelli di Assunzione Raccomandati di Energia e Nutrienti per la Popolazione Italiana. SINU, Roma.

