



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Dipartimento di Scienze della Terra

**DOTTORATO IN SCIENZE DELLA TERRA
XXXI CICLO**

**Il ruolo della geologia e della geochimica nella tracciabilità
geografica di prodotti alimentari DOP mediante l'uso del
rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$**

Settore scientifico-disciplinare: GEO/08

Dottoranda:
Angelica Spurio

Docente guida:
Francesca Castorina

ANNO ACCADEMICO 2017/2018

INDICE

ABSTRACT

1- INTRODUZIONE	pag. 1
2-SICUREZZA E TRACCIABILITÀ ALIMENTARE: QUADRO NORMATIVO	pag. 3
2.1 TRACCIABILITÀ DI PRODOTTO: I MARCHI DI QUALITÀ	pag. 4
2.2.1 Etichettatura	pag. 5
2.3 TRACCIABILITÀ: METODOLOGIE SCIENTIFICHE	pag. 6
3-TECNICHE GEOCHIMICHE	pag. 8
3.1 ANALISI ELEMENTARE	pag. 8
3.2-ANALISI DELLE REE	pag. 9
3.3-TRACCIANTI ISOTOPICI	pag.10
3.3.1-Gli Isotopi Stabili Leggeri	pag.10
3.3.2-Gli Isotopi Radiogenici	pag.12
3.5-ANALISI DEI LIVELLI DI RADIOATTIVITÀ	pag.14
4-MATERIALI E METODI	pag.16
4.1-SISTEMATICA ISOTOPICA DELLO Sr	pag.16
4.1.2-Assorbimento dei nutrienti dal suolo: il ciclo dello Sr	pag.17
4.2-INDIVIDUAZIONE PRODOTTI OGGETTO DI STUDIO: PRODOTTI DOP	pag.18
4.3-IL PECORINO ROMANO DOP	pag.18
4.3.1-Processo Di Produzione	pag.21
4.4-PECORINO ROMANO DOP DEL LAZIO: PRODOTTO GUIDA	pag.22
4.5-INQUADRAMENTO GEOGRAFICO-GEOLOGICO DELLA REGIONE LAZIO	pag.22
4.6-INQUADRAMENTO GEOGRAFICO-GEOLOGICO DELLA REGIONE SARDEGNA	pag.24
4.7-GEOLOGIA DELLE AREE DI STUDIO CAMPIONATE	pag.26
4.7.1- Distretto Vulcanico Di Vico	pag.27
4.7.2-Distretto Vulcanico Dei Sabatini	pag.28

4.7.3-Distretto Vulcanico Dei Colli Albani	pag. 29
4.8-LITOLOGIE DELLE AREE DI STUDIO	pag. 31
4.9-CAMPIONAMENTI	pag. 33
4.10-PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	pag. 34
4.11-ANALISI CHIMICHE	pag. 36
4.12-ANALISI MINERALOGICHE	pag. 36
4.13-ANALISI DEGLI ISOTOPI STABILI	pag. 36
5-RISULTATI	pag. 38
5.1-CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA	pag. 38
5.2-ANALISI ISOTOPICHE	pag. 38
5.3-ANALISI CHIMICHE	pag. 47
5.3-LE TERRE RARE	pag. 56
6- DISCUSSIONE	pag. 67
7-E NEL CASO DI UNA GEOLOGIA PIÙ COMPLESSA?	pag.101
7.1-IL CASTELMAGNO DOP	pag.101
7.2-PROCESSO DI PRODUZIONE	pag.102
7.3-INQUADRAMENTO GEOGRAFICO-GEOLOGICO DELLA PROVINCIA DI CUNEO	pag.104
7.4-LITOLOGIE DELLE AREE DI STUDIO	pag.106
7.5-CAMPIONAMENTO	pag.107
7.6-MATERIALI E METODI	pag.107
7.7-RISULTATI	pag.108
7.7.1-Caratterizzazione Mineralogica	pag.108
7.7.2-Isotopi dello Sr	pag.108
7.7.3-Le Terre Rare	pag.110
7.8 DISCUSSIONE	pag.113
8-CONCLUSIONI	pag.120
BIBLIOGRAFIA	

APPENDICE A

APPENDICE B

ABSTRACT

This work examines the applicability of the isotopic marker of strontium (Sr) as a tracer of dairy products to Protected Designation of Origin (PDO), such as Pecorino Romano PDO cheese from Latium and Castelmagno PDO cheese, to verify the existence of a correlation with the original area so to bind the product to the geographical site of origin. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio was determined in samples of rocks, soil, vegetation, water, fresh milk and cheese; in order to define the isotopic compositions of production chain of these two typical Italian cheeses produced in two different geographical areas distinguished by a peculiar geology. Sampling took place over two years in different seasons. In addition, the isotopic composition of carbon (C) and nitrogen (N) analyzed of selected samples were carried out and determined the concentrations of some metals (Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi and U) and Rare Earths Elements (REE) in the various samples.

For what concerns the Pecorino Romano PDO cheese from Latium, it was observed that the isotopic composition of the Sr of rock (0.710479-0.710765) and of the soils (0.709216-0.710408) indicate a provenance from an area characterized by substantial geological uniformity, such as Norther of Latium. The different samples of grass ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709458\text{-}0.710341$), of milk ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709341\text{-}0.710264$) and Pecorino Romano DOP from Latium (0.710013-0.710100) result in Sr isotopic composition of overlapping, confirming the absence of significant fractionation due to metabolic processes and/or production. In addition, repeated analyses over a period of two years showed an absence of fractionation due to seasonality. This presupposes that the isotopic marker of the Sr can be a useful tool for the characterization of the production chains of dairy products. Finally, the comparison of the Sr isotopic values of samples Pecorino Romano PDO from Latium and Sardinia (0.709171-0.709859) shows the potentials of the isotopic marker of the Sr in the field of geographical traceability. However, to characterize the geographic origin of some samples of Pecorino Romano PDO, Italian and foreign samples, with the region of Sardinia on the label, the isotopic ratio of the Sr has been associated with further parameters such as the isotopic analysis of stable light elements (C and N), the determination of the concentration of REEs and certain metals, demonstrating how a multi-isotopic approach can be valid in determining the geographical origin of PDO dairy products.

The applicability of Sr isotopic systematics has been used to characterize the production chain of Castelmagno PDO cheese. The isotopic compositions of the Sr of the rocks (0.707765- 0.712842) and of the soils (0.707756 - 0.709001) show how the area is characterized by a certain geological heterogeneity, which affects the isotopic value of the grass Sr (0.708241 - 0.709646), of milk (0.709421 - 0.709644) and consequently the Castelmagno PDO cheese (0.709169 - 0.709777). To better understand the relationship between geology and food traceability in areas characterized by geological complexity, the isotopic ratio of Sr has been associated with the determination of REE concentrations of some samples.

In conclusion, Sr isotopic systematic is a promising tool to characterize the production chains of PDO cheeses and to discriminate them. However, in the case of production areas with a marked geological

complexity, it is considered appropriate to associate additional analytical data to the Sr isotopic composition.

RIASSUNTO

In questo lavoro viene studiata l'applicabilità del marker isotopico dello Sr come tracciante di prodotti caseari, quali i formaggi Pecorino Romano DOP del Lazio e Castelmagno DOP, per verificare l'esistenza di una correlazione con l'areale di origine, in modo da legare il prodotto al sito geografico di provenienza. Il rapporto $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ è stato determinato in campioni di rocce, suolo, vegetazione, acqua, latte fresco e formaggio, per definire le composizioni isotopiche della filiera di produzione di questi due formaggi tipici italiani prodotti in due diverse aree geografiche contraddistinte da una geologia peculiare. I campionamenti sono avvenuti nell'arco di tre anni in differenti stagioni. In aggiunta sono state effettuate le analisi isotopiche di carbonio (C) e azoto (N) di selezionati campioni e determinate le concentrazioni di alcuni metalli (Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi and U) e di terre rare (REE) nei diversi campioni.

Per formaggio Pecorino Romano DOP del Lazio si è osservato che le composizioni isotopiche dello Sr delle rocce (0.710479 – 0.710765) e dei suoli (0.709216 – 0.710408) indicano una provenienza di questo formaggio da un'area caratterizzata da una sostanziale uniformità geologica, come il Nord del Lazio. I diversi campioni di erba ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709458 - 0.710341$), di latte ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709341 - 0.710264$) e formaggio Pecorino Romano DOP del Lazio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710013 - 0.710100$) risultano avere composizioni isotopiche dello Sr sovrapponibili, confermando l'assenza di un frazionamento significativo dovuto a processi metabolici e/o di produzione. Inoltre le analisi ripetute nell'arco di tre anni hanno evidenziato un'assenza di frazionamento dovuto alla stagionalità. Questo fa presupporre come il marker isotopico dello Sr possa essere uno strumento utile per la caratterizzazione delle filiere produttive di prodotti caseari DOP. Infine il confronto dei valori isotopici dello Sr di campioni di Pecorino Romano DOP provenienti dal Lazio e dalla Sardegna (0.709171 – 0.709859) mostra le potenzialità del marker isotopico dello Sr nell'ambito della tracciabilità geografica. Tuttavia per caratterizzare l'origine geografica di alcuni campioni di Pecorino Romano DOP, campioni italiani e stranieri, che riportano in etichetta come area di produzione la regione Sardegna, il rapporto isotopico dello Sr è stato associato ad ulteriori parametri come le analisi isotopiche di elementi stabili leggeri (C e N), la determinazione delle concentrazioni delle REE e di determinati metalli, dimostrando come un approccio multi-isotopico possa essere valido nel discriminare l'origine geografica di prodotti caseari DOP.

L'applicabilità della sistematica isotopica dello Sr è stata utilizzata per caratterizzare la filiera produttiva del formaggio Castelmagno DOP. Le composizioni isotopiche dello Sr delle rocce (0.707765- 0.712842) e dei suoli (0.707756 – 0.709001) evidenziano come l'area sia caratterizzata da una certa eterogeneità geologica, che si ripercuote sul valore isotopico dello Sr dell'erba (0.708241 – 0.709646), del latte (0,709421 – 0,709644) e di conseguenza del formaggio Castelmagno DOP (0.709169 - 0.709777). Per comprendere meglio il rapporto tra geologia e tracciabilità alimentare in zone contraddistinte da

complessità geologica, il rapporto isotopico dello Sr è stato associato alla determinazione delle concentrazioni di REE di alcuni campioni.

In conclusione, la sistematica isotopica dello Sr risulta essere un promettente strumento per caratterizzare le filiere produttive di formaggi DOP e per discriminarne. Tuttavia, nel caso di aree produttive con una marcata complessità geologica si ritiene opportuno associare alla composizione isotopica dello Sr ulteriori dati analitici.

1-INTRODUZIONE

I prodotti enogastronomici rappresentano da sempre grandi e preziose risorse per diversi paesi europei. A partire dagli anni Novanta, le filiere agroalimentari hanno iniziato a scontrarsi con un processo legato alla crescita dell'integrazione economica, sociale e culturale tra le diverse aree del mondo: la globalizzazione. A livello economico, questo fenomeno ha portato alla creazione di un mercato unico globale con l'abolizione delle barriere doganali e lo sviluppo dei trasporti su scala mondiale, consentendo il libero scambio e la commercializzazione di prodotti da una parte all'altra del globo. L'Unione Europea (UE) è il più grande mercato unico del mondo e rappresenta il 16.5% di tutte le importazioni ed esportazioni. I consumatori e gli investitori, europei ed extraeuropei, usufruiscono dei numerosi vantaggi offerti da un sistema semplificato, in un'area in cui persone, beni, servizi e denaro possono circolare liberamente.

La diffusione di prodotti alimentari provenienti da ogni parte del mondo ha da un lato promosso la diffusione e la conoscenza di prodotti tipici locali, dall'altro ha reso estremamente complesso riuscire a controllare il fenomeno sempre più crescente dell'introduzione sul mercato di alimenti derivanti da imitazioni, sofisticazioni e contraffazioni di prodotti tradizionali, che rappresenta sia un rischio potenziale per la salute dei consumatori che un complessivo danno per l'economia dei diversi paesi. Ne sono un esempio negli ultimi anni una serie di gravi emergenze alimentari, come encefalopatia spongiforme bovina (BSE) che hanno avuto un impatto notevole sulle abitudini di consumo nei Paesi UE, determinando una condizione di forte diffidenza verso il sistema produttivo agroalimentare. Per fronteggiare questo problema, l'UE si è impegnata a definire delle politiche e degli strumenti per garantire la sicurezza delle produzioni agroalimentari, basati sui termini di tracciabilità e rintracciabilità, che permettono di conoscere l'origine e la storia di un prodotto agroalimentare. Inoltre, a tutela della qualità e nel rispetto delle culture enogastronomiche che esistono nei suoi confini, l'UE ha introdotto delle denominazioni di qualità, ossia "Specialità Territoriale Garantita" (STG), "Indicazione Geografica Protetta" (IGP) e "Denominazione di Origine Protetta" (DOP).

Nonostante queste certificazioni, il problema della contraffazione e della falsificazione continua a colpire i prodotti alimentari, soprattutto il patrimonio agroalimentare italiano, apprezzato in tutto il mondo.

L'autenticità del formaggio è in crescente interesse soprattutto per il settore lattiero-caseario. La catena produttiva del formaggio spesso comporta molti passaggi, dalla produzione primaria alla vendita al consumatore. L'ambiente di produzione lascia un'impronta chimica specifica sul formaggio, pertanto ogni prodotto caseario ha caratteristiche distinte e qualità peculiari, che dipendono principalmente dalle procedure di produzione di latte e di formaggio, a loro volta, legate all'area geografica. La qualità del latte dipende dalla geologia, dal clima, dal foraggio e dalla razza animale. La modalità di produzione di un formaggio è influenzata principalmente dalle tradizioni locali e/o nazionali.

Lo scopo di questa di ricerca è quello di caratterizzare da un punto di vista geochimico i formaggi DOP "Pecorino Romano" e "Castelmagno" attraverso l'analisi dell'intera filiera produttiva. Il tracciante geochimico usato è il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e lo scopo è quello di individuare un *link* tra il prodotto

alimentare e il sito geografico di provenienza, importante per limitare le imitazioni e contraffazioni. Il tracciante isotopico dello Sr ha alcune peculiarità : a) lo Sr è un elemento in traccia ubiquitario, b) i rapporti isotopici dello Sr non si alterano in modo significativo durante le reazioni biochimiche e fisiche e lungo tutta la catena alimentare, c) i connotati isotopici di regioni con diverse storie geologiche sono peculiari.

La scelta di questi due tipi di formaggio è legata al contesto geologico: il Pecorino Romano del Lazio è prodotto nella zona di Nepi, la roccia madre dei suoli è rappresentata quasi esclusivamente da vulcaniti del complesso alcalino-potassico. Al contrario il formaggio Castelmagno è prodotto in una zona geologicamente complessa composta da rocce alpine magmatiche e metamorfiche e da morene. Queste due aree geologiche possono essere considerate un buon test di applicabilità del tracciante isotopico dello stronzio nell'ambito della tracciabilità geografica alimentare.

2-SICUREZZA E TRACCIABILITÀ ALIMENTARE: QUADRO NORMATIVO

Negli ultimi decenni si sono verificati in Europa e nel mondo numerose emergenze alimentari, come la BSE (*Bovine Spongiform Encephalopathy* o comunemente detta “mucca pazza”) o l’influenza aviaria, che hanno portato i consumatori ad una progressiva mancanza di fiducia dei prodotti immessi sul mercato. Per questo motivo una delle maggiori priorità dell’Unione Europea è diventata l’esigenza di garantire un elevato livello di sicurezza alimentare.

Il primo intervento concreto in materia fu la pubblicazione del *Libro Verde della Commissione sui principi generali della legislazione in materia alimentare dell’Unione Europea*, proposto dalla Comunità Europea nel 1997. Nel 2000 venne presentato il *Libro Bianco sulla sicurezza alimentare*, con il quale presero corpo i concetti enunciati nel Libro verde e si introdusse il termine tracciabilità, come strumento atto a monitorare tutto il percorso dei prodotti alimentari attraverso la realizzazione di sistemi di rintracciabilità dell’intero processo produttivo. In questo testo si propose lo sviluppo di un quadro giuridico che comprendesse tutti i settori della filiera alimentare - “dai campi alla tavola” - basandosi su un approccio completo ed integrato. L’attuazione di tutte le misure proposte nel Libro Bianco portò ad un’importante e innovativa svolta nella legislazione in materia di sicurezza alimentare con l’emanazione del *Regolamento (CE) n. 178/2002*, secondo il quale la rintracciabilità è: “*La possibilità di ricostruire e seguire il percorso di un alimento, di un mangime, di un animale destinato alla produzione alimentare o di una sostanza destinata o atta ad entrare a far parte di un alimento o di un mangime attraverso tutte le fasi della produzione, della trasformazione e della distribuzione*” (art. 3, comma 15). La legislazione alimentare generale dell’UE, adottata nel 2002, non solo disciplina i prodotti alimentari ed istituisce l’Autorità Europea per la sicurezza alimentare ma regola tutte le fasi della catena alimentare ed individua nei singoli operatori alimentari la responsabilità primaria per quanto concerne la sicurezza degli alimenti. Questo approccio integrato garantisce la tracciabilità di tutti gli alimenti e i mangimi prodotti e venduti nell’UE. A livello legislativo ha assunto così una maggiore rilevanza il concetto di tracciabilità nelle filiere agroalimentari, in quanto consente di stabilire l’identità, la storia e l’origine del prodotto, garantendo la sicurezza degli alimenti.

Nel citato Regolamento, si introduce accanto al concetto di *tracciabilità* quello di *rintracciabilità* di tutti gli alimenti e mangimi. I due termini spesso vengono erroneamente considerati sinonimi ma in realtà si identificano due processi distinti. La tracciabilità (*tracking*) è il processo che permette di verificare il percorso di un prodotto partendo dalle materie prime sino ad arrivare al prodotto finito, attraverso determinate informazioni acquisite lungo la filiera produttiva. La rintracciabilità (*tracing*) è il processo inverso, ovvero la possibilità di ricostruire e seguire il percorso di un prodotto mediante la documentazione raccolta dai vari operatori coinvolti nel processo di produzione. Possiamo pertanto dire che la rintracciabilità è diretta conseguenza della tracciabilità. Gestire la tracciabilità significa definire quali informazioni registrare nel corso della produzione e trasformazione del prodotto: la rintracciabilità di filiera garantisce così un controllo su provenienza, produzione e distribuzione di un prodotto

alimentare.

2.1-Tracciabilità di prodotto: i marchi di qualità

La liberalizzazione dei mercati e lo sviluppo della circolazione degli alimenti sul territorio dell'Unione Europea se da un lato ha favorito la diffusione di prodotti tipici, dall'altro ha reso estremamente complesso riuscire a controllare il fenomeno sempre più crescente dell'introduzione sul mercato di prodotti a basso costo derivanti da imitazioni, sofisticazioni e contraffazioni di alimenti, che rappresenta sia un rischio potenziale per la salute dei consumatori che un complessivo danno per l'economia dei diversi paesi.

Per far fronte alla necessità di tutelare i prodotti agroalimentari che presentano caratteristiche specifiche, l'Unione Europea ha introdotto dei marchi di tutela giuridica con le quali si danno maggiori garanzie ai consumatori con un livello di tracciabilità e di sicurezza alimentare più elevato rispetto agli altri prodotti. Il Reg. (CEE) n. 2081/92 del Consiglio del 14 Luglio 1992 sulla protezione delle indicazioni geografiche e delle denominazioni d'origine dei prodotti agricoli ed alimentari intende per:

-“Denominazione di Origine” *il nome di una regione, di un luogo determinato o, in casi eccezionali, di un paese che serve a designare un prodotto agricolo o alimentare originario di tale regione, di tale luogo determinato o di tale paese e la cui qualità o le cui caratteristiche siano dovute essenzialmente o esclusivamente all'ambiente geografico comprensivo dei fattori naturali ed umani e la cui produzione, trasformazione ed elaborazione avvengano nell'area geografica delimitata;*

-“Indicazione Geografica” *il nome di una regione, di un luogo determinato o, in casi eccezionali, di un paese che serve a designare un prodotto agricolo o alimentare originario di tale regione, di tale luogo determinato o di tale paese e di cui una determinata qualità, la reputazione o un'altra caratteristica possa essere attribuita all'origine geografica e la cui produzione e/o trasformazione e/o elaborazione avvengano nell'area geografica determinate* (art.2, comma 2). A questo si aggiunse il Reg. (CEE) n.2082/92 che tutela l'attestazione di specificità dei prodotti agricoli ed alimentari. Entrambi i regolamenti sono stati sostituiti dal Reg. (CE) N. 509/2006 relativo alle specialità tradizionali garantite dei prodotti agricoli e alimentari e dal Reg. (CE) N. 510/2006 riguardante la protezione delle indicazioni geografiche e delle denominazioni d'origine dei prodotti agricoli e alimentari. Nel 2012 il Parlamento e il Consiglio dell'Unione Europea ha abrogato i precedenti regolamenti e ha deliberato il Reg.(UE) n.1151/2012 sui regimi di qualità dei prodotti agricoli e alimentari, con l'obiettivo di sostenere le attività agricole e di trasformazione e i sistemi di produzione associati a prodotti di qualità elevata.

Per beneficiare di una Denominazione di Origine Protetta (DOP), di un'Indicazione Geografica Protetta (IGP) o di una Specialità Tradizionale Garantita (STG) il prodotto agricolo o alimentare deve essere conforme ad un Disciplinare. Quest'ultimo comprende:

- il nome del prodotto indicando la denominazione di origine o di indicazione geografica o la specificità;
- la descrizione e le caratteristiche del prodotto;
- la delimitazione della zona geografica e gli elementi che comprovano che il prodotto sia originario della zona geografica o la specificità del prodotto;
- gli elementi che dimostrano il legame con l'ambiente geografico o con l'origine geografica o che

attestano la tradizionalità del prodotto;

-la descrizione del metodo di produzione;

-i riferimenti relativi alle strutture di controllo;

-gli elementi specifici all'etichettatura DOP, IGP o STG;

-eventuali condizioni da rispettare in forza di disposizioni comunitarie e/o nazionali.

Il Paese Europeo con il maggior numero di prodotti agroalimentari a denominazione di origine e a indicazione geografica è proprio l'Italia. Ciò dimostra come sia forte il legame che lega le eccellenze agroalimentari italiane al proprio territorio di origine. Nonostante queste certificazioni, il problema della contraffazione e della falsificazione colpisce sempre di più il patrimonio agroalimentare italiano, apprezzato in tutto il mondo. Come conseguenza di questa popolarità, è cresciuta via via negli anni un'economia parallela che, sottraendo quote di mercato ai prodotti tutelati, determina pesanti danni alle aziende italiane. Tale fenomeno è conosciuto come "Italian Sounding", ovvero l'utilizzo di denominazioni geografiche, immagini e marchi che evocano l'Italia per promuovere e commercializzare prodotti affatto riconducibili al nostro Paese.

Sulla base di queste considerazioni, l'autenticità di un alimento tipico comporta la contemporanea verifica di due aspetti strettamente correlati fra di loro:

a) la caratterizzazione dell'alimento, per il monitoraggio e la verifica dei suoi costituenti;

b) la certificazione della sua origine geografica.

Autenticità e tracciabilità geografica rappresentano pertanto due aspetti fondamentali di un prodotto alimentare di qualità. Per questo motivo l'identificazione dell'origine, la caratterizzazione e l'autenticazione delle materie prime utilizzate nella filiera produttiva hanno una notevole rilevanza e spingono alla ricerca di una tracciabilità che possa essere certificata.

2.1.1-Etichettatura

Attualmente la tracciabilità di cui si dispone è di tipo cartaceo e si fonda sulla rilevazione e registrazione delle informazioni che descrivono il processo di formazione e trasformazione del prodotto.

Lo strumento che permette ad un determinato prodotto di essere rintracciabile è rappresentato dall'etichettatura. Nel Regolamento(UE) N. 1169/2011 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 25 ottobre 2011 l'etichetta viene definita come *qualunque marchio commerciale o di fabbrica, segno, immagine o altra rappresentazione grafica scritto, stampato, stampigliato, marchiato, impresso in rilievo o a impronta sull'imballaggio o sul contenitore di un alimento o che accompagna detto imballaggio o contenitore*. Essa rappresenta la carta di identità degli alimenti nella quale vengono riportate informazioni sulla provenienza delle materie prime, sulla qualità e sui controlli, permettendo di ricostruire i vari aspetti della filiera produttiva. A partire dal 13 Dicembre 2014 è obbligatorio indicare sull'etichetta del prodotto:

a) Denominazione di vendita;

b) Elenco degli ingredienti;

c) Sostanze che provocano allergie o intolleranze;

d) Paese di origine o luogo di provenienza;

- e) Quantità o categorie di ingredienti;
- f) Quantità netta dell'alimento;
- g) Dichiarazione nutrizionale;
- h) Termine di conservazione o data di scadenza;
- i) Nome o ragione sociale e indirizzo dell'operatore o dell'importatore;
- j) Sede dello stabilimento;
- k) Codice relativo al lotto;
- l) Condizioni particolari di conservazione ed eventuali istruzioni per l'uso.

Nel caso di prodotti a denominazione di origine protetta, di indicazione geografica protetta o di specialità tradizionale garantita, i marchi associati a questi alimenti appaiono in etichetta e nello stesso campo visivo dovrebbe comparire il nome registrato del prodotto; possono inoltre figurare le indicazioni o le corrispondenti abbreviazioni DOP, IGP o STG.

Tra tutte le informazioni riportate in etichetta ciò che consente la tracciabilità del prodotto è il lotto di produzione. Questa indicazione non era stata prevista nella Direttiva 2000/13/CE ma è stata introdotta nella Direttiva 2011/91/UE del 13 dicembre 2011 relativa alle diciture o marche che consentono di identificare la partita alla quale appartiene una derrata alimentare. L'indicazione del lotto di produzione fornisce così una migliore informazione sull'identità dei prodotti.

2.3-Tracciabilità: Metodologie Scientifiche

Negli ultimi decenni il mondo della ricerca ha posto particolare attenzione allo sviluppo e all'utilizzo di tecniche analitiche per discriminare l'origine geografica dei prodotti alimentari. La metodologia di tracciabilità attuale si fonda sulla registrazione delle informazioni che descrivono ogni stadio della filiera. In un contesto mondiale globalizzato ciò di cui si ha realmente bisogno è una tracciabilità di tipo "scientifico" degli alimenti, basata su approcci analitici innovativi che mirino al monitoraggio dei processi di produzione, al controllo delle tecniche di miscelazione e trattamento delle materie prime e alla tutela della zona di provenienza. Per determinare la provenienza geografica e l'autenticazione degli alimenti sono state applicate numerose metodologie. Le più utilizzate sono le seguenti.

-tecniche di analisi elementare: sono tra le metodiche più utilizzate e permettono di determinare le concentrazioni di determinati elementi e/o composti, anche a livelli di elementi in tracce. Particolarmente interessante per quanto riguarda la tracciabilità sembra essere la determinazione delle terre rare (REE). *Coetzee et al.(2005)* hanno analizzato 40 elementi in 40 vini per classificarli in base all'origine geografica, mentre *Watling et al. (2010)* hanno utilizzato la spettrometria massa-plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-MS) per la tracciabilità di vegetali, ottenendo buoni risultati.

-tecniche di analisi isotopica: la spettrometria di massa si basa sulla ionizzazione di una molecola e sulla sua successiva frammentazione in ioni di diverso rapporto massa/carica. Questa tecnica è in grado di distinguere gli isotopi di uno stesso elemento e calcolarne i rapporti isotopici. I più utilizzati per la caratterizzazione di prodotti alimentari sono gli isotopi stabili leggeri come carbonio (C), ossigeno (O), idrogeno (H), azoto (N) e zolfo (S) perché maggiormente presenti nelle matrici biologiche. I rapporti

isotopici di questi elementi sono misurati con la tecnica IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry), tramite la trasformazione in gas puri. Ad esempio sono stati impiegati per l'autenticazione dei succhi di frutta (*Jamin et al., 2005*) e della carne di agnello (*Piasienter et al., 2003*), per ottenere informazioni sull'origine del miele (*Schellenberg et al., 2010*) e per l'identificazione di adulterazioni nel vino (*Rossmann et al., 1998; Christoph et al., 2003; Jiang et al., 2015*).

Si avvia verso una crescente applicazione, come tracciante alimentare, l'utilizzo della sistematica isotopica dello stronzio (Sr): è stato utilizzato per la tracciabilità del riso (*Kawasaki et al. 2002*), del pomodoro (*Trincherini et al., 2015*), del caffè (*Rodrigues et al., 2014*), degli asparagi (*Swoboda, 2008*) ma soprattutto del vino (*Castorina e Masi, 2011; Marchionni et al., 2013; Durante et al., 2015; Petrini et al., 2015*). Per gli isotopi dello Sr è particolarmente adatta è la spettrometria di massa con sorgente a ionizzazione termica (TIMS) che permette di ottenere misure ad altissima precisione.

Altre metodologie utilizzate in studi di tracciabilità alimentare sono le tecniche di separazione che possono essere suddivise in tecniche cromatografiche, alcune utilizzate per determinare classi di composti al fine di differenziare i prodotti alimentari, e in tecniche elettroforetiche le quali vengono utilizzate per separare le proteine, i polinucleotidi e altri biopolimeri. Si annoverano tra di esse HPLC (High Performance Liquid Chromatography) e la GC-MS (Gas Chromatography- Mass Spectrometry). Un altro approccio consiste nell'impiego di tecniche spettroscopiche come la NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), IR (*Infrared Spectroscopy*), FFFS (*Front Face Fluorescence Spectroscopy*) e la Spettroscopia Raman che determinano rispettivamente parametri come l'assorbimento, le differenze di frequenza, la fluorescenza e la diffusione di una radiazione magnetica monocromatica (*Cordella et al., 2002; Luykx And Van Ruth, 2008*). Altre tecniche in continuo sviluppo sono basate su metodi genomici e biotecnologici: il DNA viene impiegato nell'identificazione della carne, del pesce e dei vegetali (*Ardura et al., 2010; Geißler et al., 2017; Hellberg et al., 2017*).

Lo sviluppo di queste metodologie per determinare l'origine geografica e le caratteristiche dei diversi prodotti alimentari diventa quindi fondamentale per realizzare gli obiettivi di maggiore sicurezza alimentare e di tutela della qualità delle filiere agroalimentari in quanto un simile controllo garantirebbe una maggiore sicurezza, più competitività per le imprese e per l'Italia la massima valorizzazione dei marchi del *Made in Italy*.

3-TRACCIABILITÀ: TECNICHE GEOCHIMICHE

Nel contesto della tracciabilità geografica, le competenze geologiche e i traccianti geochimici rivestono un ruolo di rilievo per discriminare i prodotti alimentari sulla base della loro zona di produzione. Per questo motivo sono state messe a punto una serie di metodologie analitiche che possono essere in grado di attribuire in modo oggettivo l'origine geografica di un prodotto.

3.1-Analisi elementare

Le tecniche di analisi elementare sono tra le più utilizzate per autenticare o tracciare un prodotto alimentare. Queste sono in grado di determinare le concentrazioni di molti elementi chimici nelle diverse matrici ambientali compresi gli elementi in traccia, che possono presentare concentrazioni anche inferiori allo 0,1%. Il suolo svolge un ruolo importantissimo nel determinare la circolazione e la ripartizione degli elementi chimici tra le diverse sfere geochimiche. Nello specifico svolge una funzione di interfaccia fra la litosfera e la biosfera. Il contenuto naturale di questi elementi è principalmente il prodotto dell'alterazione (*weathering*) del substrato roccioso da cui esso deriva e il *carrier* delle specie chimiche in soluzione è la *soil solution*, la fase liquida del suolo. La presenza, la mobilità e la biodisponibilità degli elementi sono condizionate da numerosi fattori, tra cui le caratteristiche dell'elemento, le proprietà del suolo, la presenza di microorganismi e piante e le condizioni ambientali. Gli elementi chimici possono essere presenti sotto forma di ioni semplici, complessi ionici e complessi molecolari solubili. L'abbondanza degli elementi chimici nella *soil solution* è legata soprattutto dalle caratteristiche del suolo: i valori di pH e di ossido-riduzione (Eh) controllano le condizioni di equilibrio tra la *soil solution*, i minerali argillosi, gli ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn e la materia organica. Al diminuire del pH, nel sistema suolo si determina un incremento della mobilità di gran parte degli elementi chimici.

Di particolare interesse è lo studio di alcuni elementi non essenziali per le piante, come ad esempio piombo, arsenico o cadmio, che possono essere assorbiti passivamente dalla vegetazione, accumularsi nei tessuti vegetali ed entrare nella catena alimentare. Le specie vegetali mostrano una diversa capacità di assorbimento ionico ed essa varia in funzione della specie stessa, delle condizioni ambientali e delle proprietà del suolo. *Bogdanov et al.*, (2007) hanno analizzato le concentrazioni di cadmio, piombo, manganese, ferro, cromo, nichel, rame e zinco di 95 campioni di miele discriminandone l'origine botanica. Questa peculiarità è stata utilizzata per distinguere l'origine geografica di molti altri prodotti alimentari, in particolare del vino. I primi studi risalgono infatti al 1992: *McCurdy et al.* determinarono con ICP-MS i lantanidi e altri microelementi in vini di varia provenienza, verificandone la differenza di distribuzione. *Fabani et al.* (2010) analizzando 11 elementi in 31 campioni di vino e in 137 campioni, in combinazione con la chemiometria, hanno indagato l'origine geografica dei vini argentini verificando come queste analisi possano essere un valido strumento per discriminare l'origine geografica dei vini.

Marcos et al., (1998) hanno utilizzato le concentrazioni dei metalli pesanti per classificare il the in base alla sua origine geografica, distinguendo tra il the proveniente dall'Africa e dall'Asia e tra il the cinese e le altre produzioni asiatiche.

3.2-Analisi delle REE

Per gli studi di tracciabilità sta acquistando particolare attenzione l'utilizzo della distribuzione degli elementi appartenenti al gruppo dei lantanidi o Terre Rare (REE).

Il termine "Terre Rare" deriva dal fatto che questi elementi furono isolati per la prima volta da minerali non comuni, estratti da una miniera del villaggio di Ytterby in Svezia alla fine del XVII secolo. In realtà, l'aggettivo "raro" non è appropriato, poiché questi elementi sono alquanto diffusi nella crosta terrestre (ad eccezione del promezio, di origine artificiale).

In accordo con l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), le REE sono costituite da 17 metalli di transizione, che appartengono al terzo gruppo della tavola periodica e comprendono lo scandio (Sc), l'yttrio (Y) e la serie dei lantanidi, dal lantanio (La) al lutezio (Lu). Lo Sc e Y sono stati raggruppati con i lantanidi per le loro proprietà chimiche simili e per la presenza negli stessi depositi minerari.

La serie dei lantanidi viene convenzionalmente suddivisa in:

- Terre Rare Leggere (LREE) che comprendono lantanio (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd);
- Terre Rare Intermedie (MREE) che includono samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy);
- Terre Rare Pesanti (HREE) costituite da olmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), itterbio (Yb) e lutezio (Lu). L'yttrio (Y) è raggrupato con le HREE in quanto il suo raggio ionico è simile a quello dell'Ho; lo Sc non presenta proprietà chimiche sufficientemente simili a permettere una catalogazione in uno dei tre gruppi.

Le REE costituiscono un gruppo molto omogeneo per analogia di comportamento chimico e fisico dovuta alla natura della loro configurazione elettronica, legata al caratteristico stato di ossidazione +3 (stati di ossidazione +2 e +4 si verificano solo per Eu^{+2} e Ce^{+4}), e al decrescere del raggio ionico con l'incremento del numero atomico. Questo aspetto è molto importante per quanto riguarda l'utilizzo dei lantanidi come indicatori della provenienza geografica, in quanto potrebbero non essere soggetti a frazionamento nella distribuzione di concentrazione dal suolo al prodotto finito.

Le concentrazioni di questi elementi nei suoli riflettono il substrato geologico da cui ha avuto origine e la loro biodisponibilità è funzione del pH, della materia organica e delle condizioni di *weathering*. Dati di letteratura evidenziano come le REE vengano assorbite dall'apparato radicale delle piante e si trasmettano nei prodotti agroalimentari (Li et al.,2013; Tyler.,2004): generalmente si osserva il decrescere delle concentrazioni nei vari passaggi dell'intera filiera agroalimentare ma la distribuzione rimane costante e in relazione a quella del contenuto di REE del suolo. Per questo motivo le REE possono rappresentare un valido strumento per la tracciabilità geografica: sono state ampiamente

utilizzate per l'identificazione dell'origine geografica dei vini (Aceto et al., 2013; D'Antone et al., 2017), dell'olio (Joebstl et al., 2010), dei pomodori (Spalla et al., 2009) e del latte (Aceto et al., 2017). Molto interessante lo studio sulle nocciole di Oddone et al., 2009, che mostra la possibilità di discriminare le nocciole provenienti da diverse zone in base alla distribuzione dei lantanidi.

3.3-Traccianti isotopici

Il termine isotopo deriva dal greco ἴσος (isos, "stesso") e τόπος (tòpos, "posto") ed è stato introdotto per indicare atomi di uno stesso elemento chimico, aventi stesso numero atomico Z ma differente numero di massa A . La differenza del numero di massa è dovuta a un diverso numero di neutroni all'interno del nucleo dell'atomo che determina delle variazioni delle proprietà fisiche legate alla massa. Gli isotopi di uno stesso elemento sono presenti in natura con abbondanze relative differenti: uno in concentrazione elevata e l'altro, o gli altri, con concentrazioni molto minori. Il rapporto isotopico viene definito come:

$$R = \frac{n. \text{atomi dell'isotopo più raro}}{n. \text{atomi dell'isotopo più abbondante}}$$

come ad esempio D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Le variazioni sono tipicamente molto piccole e per questo vengono espresse in parti per mille, in termini di deviazione δ da uno standard:

$$\delta = \left[\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

dove R_{sample} e R_{standard} sono rispettivamente i rapporti isotopici nel campione e nello standard. Valori positivi di δ indicano che l'isotopo più pesante è arricchito nel campione rispetto allo standard, valori negativi indicano un impoverimento rispetto allo standard.

Le misurazioni isotopiche rappresentano una tecnica d'indagine i cui campi di applicazione sono molto vasti, spaziando dagli studi geologici ed idrogeologici, a quelli di carattere ambientale o legati alla valutazione di diversi tipi di inquinamento, alla tutela del patrimonio artistico e alla diagnostica medica. Dal 1993 la determinazione della composizione isotopica di elementi come idrogeno, ossigeno, carbonio, azoto, zolfo, stronzio e neodimio nelle diverse matrici ambientali è stata ampiamente utilizzata per determinare la provenienza geografica e l'autenticazione degli alimenti.

3.3.1-Gli Isotopi Stabili Leggeri

La geochimica degli isotopi stabili leggeri studia le variazioni di composizione isotopica degli elementi legate al frazionamento chimico-fisico. La sua origine è legata allo sviluppo della fisica moderna nella prima metà del XX secolo. L'identificazione del neutrone e la quasi contemporanea scoperta del deuterio, nel 1932 da parte di H. Urey e gli studi condotti da A. Nier tra il 1930 e il 1940 che dimostrarono

le variazioni di composizione isotopica degli elementi leggeri furono i precursori di questa branca della geochimica. Il vero sviluppo si ebbe nel 1947 con la pubblicazione del lavoro di H. Urey “*The thermodynamic Properties of Isotopic Substances*” in cui argomentava su basi teoriche il frazionamento isotopico e l’utilizzo dei frazionamenti per comprendere i processi geologici.

Degli elementi chimici conosciuti, i primi 82, dall’idrogeno al piombo, hanno almeno un nuclide stabile, con le eccezioni del tecnezio e del promezio, che non presentano nuclidi stabili. Durante alcuni processi biologici, chimici e fisici si assiste ad una variazione nelle abbondanze isotopiche, fenomeno noto come frazionamento isotopico, il quale risulta più significativo per isotopi con numeri atomici meno elevati. Generalmente i principali elementi di interesse della geochimica degli isotopi stabili leggeri sono l’idrogeno (H), il carbonio (C), l’azoto (N), l’ossigeno (O) e lo zolfo (S), che possiedono una massa atomica piccola mentre è relativamente grande la differenza di massa tra i rispettivi isotopi e per questo vengono impiegati come strumento di indagine per comprendere i processi di frazionamento isotopico nei sistemi naturali. Il frazionamento isotopico è dipendente dalla massa, per cui a parità di altre condizioni, i frazionamenti dell’idrogeno saranno più significativi di quelli del carbonio, dell’ossigeno o dello zolfo. Nella Tabella 1 si riportano gli isotopi applicati in campo alimentare.

Tabella 1- Processi di frazionamento degli isotopi utilizzati per la tracciabilità ambientale (Kelli et al., 2005).

Rapporto isotopico	Frazionamento	Informazione ottenibile
D/H	Evaporazione, condensazione, precipitazione	Geografica
¹³ C/ ¹² C	Fissazione biologica (piante)	Dieta (proxy geografico)
¹⁵ N/ ¹⁴ N	Catena trofica, piante, pratiche agricole	Dieta (proxy geografico)
¹⁸ O/ ¹⁶ O	Evaporazione, condensazione, precipitazione	Geografica
³⁴ S/ ³² S	Batteri	Geografica (marina)
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Età della roccia e rapporto Rb/Sr	Geologia sottostante

Per quanto riguarda i rapporti isotopici in termini di δ , lo standard utilizzato per l’idrogeno e l’ossigeno è lo SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), preparato dall’IAEA (*International Atomic Energy Agency*), che corrisponde ai rapporti isotopici medi ponderati dell’acqua oceanica; per il carbonio lo standard è costituito dal PDB (*Pee Dee Belemnite*), il rostro calcareo della Belemnite americana proveniente dalla formazione Pee Dee del South Carolina, USA. Non essendo più disponibile, vengono utilizzati standard secondari quali NBS-18, NBS-19, NBS-20 e NBS-21. Per lo zolfo si usa il CDT (*Canon Diablo Troilite*), zolfo meteoritico della fase troilite della meteorite Canon Diablo, in Arizona ma anche in questo caso vengono utilizzati standard di intercalibrazione quali NBS-120, IAEA-S-1 e IAEA-S-2; infine per l’azoto lo standard di riferimento è rappresentato dall’azoto atmosferico.

I differenti rapporti isotopici di questi elementi sono stati ampiamente utilizzati nel campo della tracciabilità dei prodotti agroalimentari. In letteratura sono presenti diversi lavori sull’uso degli isotopi stabili per determinare non solo l’origine geografica ma anche l’autenticazione e l’adulterazione degli

alimenti, come la carne, il latte, il burro, il formaggio, il caffè, il riso, il grano, l'olio, i succhi di frutta, gli aromi naturali ma soprattutto il vino.

Diversi studi mostrano come i rapporti tra isotopi stabili di H, O, N e C di carne, latte e formaggio riflettano i rapporti isotopici della dieta dell'animale e dell'acqua bevuta (*Camin et al., 2008; Perini et al., 2009; Chesson et al., 2010; Camin et Bontempo, 2010*). *Weckerle et al., 2002* hanno cercato di discriminare i chicchi di caffè Arabica di differente origine attraverso i valori isotopici di C, H e O della caffeina, ottenendo risultati significativi con gli isotopi dell'O. Gli isotopi del C e dell'O sono stati utilizzati da *Angerosa et al., 1999* per caratterizzare l'origine geografica dell'olio d'oliva prodotto in Grecia, Marocco, Spagna, Italia, Tunisia e Turchia, mentre *Kelly et al., 2002* hanno impiegato questi due isotopi, associandoli ad un'analisi elementare, per determinare l'origine geografica del riso coltivato negli USA, in Europa e nelle zone di India e Pakistan. *Brescia et al., 2002* hanno dimostrato come esista una correlazione tra gli isotopi di C, O e N con l'origine geografica di campioni di grano provenienti da Italia, Canada e Turchia. L'utilizzo degli isotopi stabili per l'autenticazione o l'identificazione di frodi è ampiamente applicato per gli aromi naturali, i succhi di frutta e il vino. Ad esempio il rapporto isotopico del C è impiegato per stabilire l'autenticità o meno della vaniglia. Dei test sulla vanillina stabiliscono un intervallo di valori entro il quale la vaniglia si può considerare naturale; valori al di fuori di questi limiti sono considerati evidenza di adulterazione fraudolenta (*Krueger D.A. et Krueger H.W., 1983; Hansen et al., 2014*).

Per quanto riguarda i vini, livello europeo, dal 1990 esiste un database di vini che contiene i dati dei valori di δD , $\delta^{13}C$ dell'etanolo e $\delta^{18}O$ dell'acqua presente nel vino, secondo le indicazioni del Regolamento UE 2676/90. Attraverso questi isotopi è possibile individuare l'aggiunta di acqua, zuccheri o alcool: l'interpretazione delle analisi richiede un numero statisticamente significativo di campioni e sull'origine regionale e stagionale, in quanto questi parametri isotopici sono dipendenti dai fattori climatici (*Rossmann, 2001*). *Christoph et al., 2003* nel determinare l'autenticità di alcuni vini della regione della Franconia e del lago di Costanza evidenziano come le condizioni climatiche possano modificare i rapporti isotopici di C, O e H nell'etanolo e nell'acqua del vino, a seconda del periodo.

Il punto forte e il limite dell'applicazione degli isotopi stabili leggeri è proprio la loro facilità di frazionamento. Se da un lato questo permette di riconoscere adulterazioni o frodi, dall'altro diventa problematico per risolvere i problemi legati alla tracciabilità geografica a causa della variabilità naturale dei dati.

3.3.2-Gli Isotopi Radiogenici

Gli isotopi radiogenici sono atomi derivanti dal decadimento radioattivo di isotopi instabili, che si trasformano spontaneamente emettendo particelle ed energia radiante. Questi processi di trasformazione danno vita al fenomeno della radioattività. La sua scoperta si deve al fisico francese A. H. Becquerel che nel corso dei suoi studi sulle relazioni tra sostanze fosforescenti e raggi X scoprì la radioattività dell'uranio. Questa scoperta aprì un nuovo filone di ricerca orientata a determinare l'eventuale presenza in natura di altri elementi che presentassero la stessa proprietà dell'uranio e soprattutto la natura di ciò

che veniva emesso. In Francia, Pierre e Marie Curie scoprirono che il torio aveva le stesse proprietà dell'uranio ed isolarono due nuovi elementi, il polonio e il radio. Per gli studi condotti sulla radioattività naturale i coniugi Curie e Becquerel furono insigniti nel 1903 del premio Nobel per la Fisica. In seguito agli studi di Rutherford, i decadimenti radioattivi furono raggruppati in tre classi principali:

-decadimento α : le particelle emesse sono nuclei di elio formati da due protoni e due neutroni. Il nucleo prodotto ha due protoni in meno rispetto a quello di partenza e il suo numero di massa è più piccolo in totale di quattro unità.

-decadimento β : può avvenire in due modi. I nuclei resi instabili dall'eccessivo squilibrio tra neutroni e protoni decadono emettendo un elettrone (decadimento β^-) oppure un positrone (decadimento β^+). il numero di massa dell'elemento resta invariato.

-decadimento γ : emissione di radiazioni elettromagnetiche particolarmente energetiche in grado di riportare il nucleo eccitato a uno stato di minore energia senza alterarne la natura.

Il decadimento radioattivo è descritto dall'equazione $N = N_0 e^{-\lambda t}$, dove N_0 è il numero di atomi dell'isotopo radioattivo al tempo iniziale e λ è la costante di decadimento. Ciò vuol dire che il numero dei decadimenti dipende dal numero di atomi presenti. Un altro parametro importante è il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$, ovvero il tempo impiegato affinché il numero iniziale di atomi radioattivi sia ridotto della metà ($N/N_0 = 1/2$), dato da $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$. Si tratta di una grandezza che può assumere valori molto diversi al variare dell'elemento: ogni isotopo radioattivo presenta un valore caratteristico, con periodi che vanno da un millesimo di milionesimo di secondo fino a miliardi di anni.

Il nuclide prodotto durante un decadimento radioattivo può essere egli stesso radioattivo e continuare a decadere fino ad una configurazione stabile. In tal caso il radionuclide di partenza viene chiamato capostipite e i prodotti intermedi e finali sono raggruppati come famiglia radioattiva. Le famiglie radioattive si raggruppano in tre famiglie aventi rispettivamente per capostipiti i nuclidi ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th e hanno come ultimo discendente un nuclide stabile.

L'utilizzo degli isotopi radiogenici si basa su due assiomi:

-il decadimento radioattivo è un processo indipendente da qualsiasi fattore chimico o fisico;
-due isotopi di uno stesso elemento presentano lo stesso comportamento chimico, per cui i processi chimici non possono frazionare il loro rapporto isotopico.

In realtà questi due principi non sono veri in assoluto, ma le influenze nei rapporti isotopici di uno stesso elemento nei sistemi geologici sono trascurabili o misurabili.

Gli isotopi radiogenici vengono applicati in tutti i campi della scienza e della tecnica. Oltre alla geologia, in cui vengono utilizzati per determinare l'età assoluta delle rocce e minerali (Geocronologia) e per lo studio dei processi naturali (Geochemica isotopica), trovano numerose applicazioni in medicina, biologia, beni culturali e tracciabilità alimentare.

Per quanto concerne la tracciabilità geografica, lo stronzio radiogenico è un potenziale tracciante dell'origine geografica degli alimenti in quanto:

-il rapporto isotopico ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ presente) può essere misurato in modo preciso;
-tende ad esibire abbondanze isotopiche che variano nel campo dei materiali geologici;

-non risulta significativamente frazionato da processi fisici, chimici e biologici, a differenza degli isotopi stabili leggeri.

Pertanto lungo tutta la filiera produttiva assume il valore che eredita dall'ambiente. Poiché il suolo rappresenta l'interfaccia fra il substrato geologico e l'ambiente in s.s., la composizione isotopica misurata sarà funzione della litologia e dell'età geologica delle rocce da cui esso deriva. *Fortunato et al.*,(2004) hanno dimostrato come il rapporto isotopico dello Sr in formaggi provenienti da diverse aree geografiche sia in accordo con le caratteristiche geologiche locali. Alcuni studi evidenziano le potenzialità del marker isotopico dello stronzio: *Rosmann et al.*,(2000), *Crittenden et al.*,(2007) e *Asfaha et al.*, (2011) hanno utilizzato un approccio multi-isotopico (C – O – N – S – Sr) per la tracciabilità rispettivamente di burro, latte e cereali. *Fortunato et al.* (2004) hanno usato la sistematica dello Sr per tracciare la provenienza geografica dell'Emmental ma in diversi lavori è stata adoperata anche determinare la tracciabilità del riso (*Kawasaki et al.*,2002), del pomodoro (*Trincherini et al.*,2014), del caffè (*Rodrigues et al.*, 2014), degli asparagi (*Swoboda*, 2008) ma soprattutto del vino (*Castorina e Masi*, 2011; *Marchionni et al.*, 2013; *Durante et al.*, 2015; *Petrini et al.*, 2015).

3.4-Analisi dei livelli di radioattività

Come descritto precedentemente, tra la fine del XIX e l'inizio del XX secolo la radioattività è stata oggetto di numerosi studi da parte di importanti scienziati, come Wilhelm Röntgen, Henri Becquerel, Maria Sklodowska-Curie e Pierre Curie ed Ernest Rutherford. Da allora la conoscenza sulla radioattività è così ampliata da permettere oggi una sua applicazione in numerose pratiche della nostra vita quotidiana, da quelle industriali, a quelle mediche e di ricerca.

La radioattività naturale è dovuta non solo alla presenza di radiazioni provenienti dal cosmo ma anche alla presenza di elementi radioattivi naturali. Questi radionuclidi si trovano in tutte le matrici ambientali e sono rappresentati dalle famiglie dell'uranio, del torio, dell'attinio, aventi per capostipiti ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U rispettivamente, e del potassio (^{40}K). Per quanto riguarda la radioattività artificiale, essa è da imputare all'attività umana degli ultimi 50 anni, ovvero agli esperimenti atomici e ai disastri nucleari, come i test nucleari in atmosfera negli anni 50-60 e gli incidenti alle centrali nucleari di Chernobyl nel 1986 e di Fukushima nel 2011.

Tra le fonti di radioattività artificiale sono da annoverare il $^{134}\text{Cesio}$, $^{137}\text{Cesio}$, $^{90}\text{Stronzio}$ e $^{131}\text{Iodio}$. Quest'ultimo presenta un tempo di dimezzamento di circa 8 giorni e generalmente è un indicatore di contaminazioni recenti, mentre il $^{137}\text{Cesio}$ e lo $^{90}\text{Stronzio}$ sono i radioisotopi dagli effetti più persistenti in quanto presentano tempi di dimezzamento di circa 30 anni. Nel periodo immediatamente successivo all'incidente di Chernobyl sono state effettuate diverse analisi sulle matrici ambientali ed alimentari. Inizialmente sono state eseguite per analizzare la rilevanza sanitaria di tale esposizione e per prendere decisioni in merito alle eventuali necessità di restrizioni per il consumo di alimenti da parte della popolazione e di foraggio da parte del bestiame. Con il tempo il monitoraggio della radioattività ambientale è stato inserito all'interno di programmi, sia nazionali che regionali. Questi studi hanno lo scopo di studiare l'andamento nel tempo della contaminazione degli alimenti, i coefficienti di

trasferimento dal suolo al foraggio e, attraverso la catena alimentare, all'uomo. Il consumo di latte contaminato è generalmente una delle principali fonti di radionuclidi dovuti ai fallout. *Gastberger et al., 2000* hanno descritto i fattori che influenzano il trasferimento di ^{90}Sr e ^{137}Cs dal suolo alla vegetazione e in un lavoro del 2001 hanno determinato i coefficienti di trasferimento di questi due radionuclidi dalla vegetazione al latte vaccino, in pascoli austriaci. La misura della radioattività, sia naturale che artificiale, può dare importanti informazioni riguardo l'origine geografica dei prodotti alimentari. $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ sono altamente dipendenti dalla geologia del suolo e dai processi di alterazione della roccia e possono essere probabilmente utilizzati come indicatori dell'origine geografica dei formaggi (*Pillonel et al., 2003*). Ad esempio *Froidevaux et al., 2004* hanno determinato ^{90}Sr , ^{238}U , ^{234}U , ^{137}Cs , ^{40}K e $^{239/240}\text{Pu}$ in campioni di formaggio Emmental proveniente dai caseifici di sei paesi europei dimostrando come lo ^{90}Sr possa distinguere le zone di produzione e come la geomorfologia giochi un ruolo molto importante nella distribuzione di ^{90}Sr , che si riflette in una correlazione positiva fra lo ^{90}Sr e l'altitudine dei pascoli (*Froidevaux et al., 2004; Pillonel et al., 2003*).

4-MATERIALI E METODI

4.1- Sistematica isotopica dello Sr

Lo stronzio è un elemento chimico appartenente al gruppo dei metalli alcalino-terrosi. Il suo nome deriva dalle miniere di Strontian, in Scozia, dove fu rinvenuto per la prima volta. In natura è presente principalmente nei minerali come solfato (SrSO_4 , celestina) e carbonato (SrCO_3 , stronzianite), ma è abbondante anche nei più comuni minerali silicatici delle rocce magmatiche. Lo stronzio sulla tavola periodica degli elementi viene identificato con il simbolo Sr e possiede un raggio ionico pari a 1,18 Å, molto simile a quello del calcio e generalmente i due elementi sono vicarianti. In alcuni casi lo stronzio può sostituire anche il potassio e in questo caso vi è una contemporanea sostituzione di Si^{+4} con Al^{+3} per mantenere le cariche bilanciate. In natura questo elemento presenta quattro isotopi stabili, ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr . L'unico isotopo radiogenico è lo ^{87}Sr , proveniente dal decadimento radioattivo dell'isotopo ^{87}Rb ed ha un tempo di dimezzamento pari a 4.48×10^9 anni.



Per questo motivo, lo stronzio è considerato un importante tracciante geocronologico. Il decadimento radioattivo $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$ permette di datare le rocce poiché la concentrazione dello ^{87}Sr tende ad aumentare nel tempo proprio per effetto del decadimento radioattivo del ^{87}Rb . L'abbondanza relativa di ^{87}Sr , espressa dal rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, è variabile e dipende dalla natura delle rocce stesse e dalla loro età geologica. Nel calcolo dell'età radiometrica bisogna considerare la presenza di ^{87}Sr naturale:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{tot}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$

dove $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$ e $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ sono rispettivamente il rapporto iniziale e quello determinato al presente.

Il rapporto isotopico dello stronzio ha un ruolo importante anche in petrologia, precisamente come tracciante petrogenetico. Lo stronzio, come il rubidio, appartiene al gruppo degli elementi litofili di grande raggio ionico (LILE), i quali tendono ad arricchirsi nel fuso durante i processi di fusione parziale. Attraverso la determinazione dei rapporti isotopici si possono individuare le zone sorgenti dei fusi magmatici e si possono evidenziare processi petrogenetici quali il mescolamento, assimilazione e contaminazione crostale. La sistematica dello Sr viene impiegata anche in idrologia e in idrogeologia in quanto nelle acque questo rapporto riflette la composizione isotopica della roccia da cui deriva lo Sr in soluzione. Infatti una volta acquisito, il rapporto isotopico di questo elemento non si modifica ed è molto utile per caratterizzare le rocce che costituiscono l'acquifero e per valutare i mescolamenti tra acque di diversa origine. Le maggiori concentrazioni di Sr e Rb si riscontrano nella crosta, dove sono presenti con concentrazioni variabili nei diversi serbatoi geochimici. In particolare lo stronzio, oltre ad essere ubiquitario, tra gli elementi in traccia, è uno dei più abbondanti, in quanto si ritiene che costituisca circa lo 0,03490 % delle rocce ignee.

I rapporti isotopici si esprimono solitamente in termini di isotopo radiogenico su isotopo stabile, nel caso dello stronzio si ha $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. L'uso di questo rapporto isotopico come tracciante ambientale dove non si ha il fattore tempo di decadimento spesso esprime la variabilità isotopica, in termini di $\delta^{87}\text{Sr}$, utilizzando come standard il MSS (*Moder Seawater Strontium*), ovvero il rapporto isotopico dello stronzio negli oceani attuali, il quale risulta costante su scala globale in tempi brevi.

4.1.1 Assorbimento dei nutrienti dal suolo: il ciclo dello Sr

Le piante ricavano dall'ambiente esterno le sostanze necessarie alle reazioni biochimiche dei processi vitali. Le quantità di sostanze nutritive che vengono trasferite alla pianta dipendono dalla quantità di acqua utilizzata dalla pianta e dalla concentrazione di nutrienti in essa (*Barber et al., 1963*). La domanda di nutrienti da parte della pianta è a sua volta funzione di fattori quali disponibilità di luce, temperatura, disponibilità di acqua (*Aerts and Chapin, 1999; Kelly et al., 2011*). Un macronutriente essenziale per la vegetazione implicato nei processi metabolici di tutte le piante è il Ca, che serve a regolare la permeabilità delle membrane cellulari. Il Ca può essere sostituito dallo Sr, in quanto i due ioni presentano caratteristiche simili (stessa carica e raggio simile). Lo Sr è un vicariante del Ca in molti minerali, come feldspato, apatite, solfati (gesso ed anidride) e carbonati (*Capo et al., 1998*). Di conseguenza i minerali primari costituenti la roccia madre del suolo sono tutte sorgenti di Sr biodisponibile, in funzione delle diverse cinetiche di alterazione e rilascio. In particolare, minerali facilmente alterabili potranno fornire più rapidamente determinate quantità di Sr alla soluzione circolante, dalla quale poi la pianta preleverà i nutrienti. Lo Sr viene rapidamente assorbito dai tessuti in formazione e numerosi studi dimostrano come l'assorbimento dello Sr sia direttamente legato a quello del Ca, e il rapporto Ca/Sr della soluzione nutriente sia mantenuto nella pianta (*Hutchin and Vaughan, 1968*); altri, che le variazioni di Ca e Sr siano generalmente correlate, anche se in particolari condizioni si può avere un assorbimento differenziale dei due cationi (*Poszwa et al., 2000*). I processi biologici, che avvengono nella vegetazione e nel metabolismo animale non frazionano significativamente gli isotopi dello Sr, mostrando una composizione isotopica dello Sr simile a quella della frazione labile del suolo (*Capo et al., 1998*).

4.2-Individuazione prodotti oggetto di studio: Prodotti DOP

L'Italia si distingue per un patrimonio agroalimentare unico in termini di ricchezza, varietà e pregio. Attualmente l'Italia dispone di circa 266 prodotti DOP, IGP e STG ed è il paese europeo con il maggior numero di eccellenze agroalimentari. Il marchio STG è volto a tutelare prodotti che siano caratterizzati da composizioni o metodi di produzione tradizionale di una determinata area, ma che non vengono prodotti necessariamente solo in tale zona. Al contrario, i marchi DOP e IGP garantiscono entrambi la zona protetta in cui vengono prodotti gli alimenti. Seppur apparentemente simili, le due certificazioni differiscono su un punto fondamentale: per il riconoscimento della DOP tutte le fasi di produzione, di trasformazione ed elaborazione devono avvenire nell'area geografica delimitata, mentre per l'IGP è sufficiente che la qualità o la reputazione possa essere attribuita all'origine geografica, per cui parte del processo produttivo può verificarsi al di fuori di tale area.

In questo lavoro si è deciso di prendere in considerazione come oggetto di studio i prodotti a Denominazione di Origine Protetta (DOP), certificazione geografica con cui si intende *il nome di una regione, di un luogo determinato o, in casi eccezionali, di un paese che serve a designare un prodotto agricolo o alimentare originario di tale regione, di tale luogo determinato o di tale paese e la cui qualità o le cui caratteristiche siano dovute essenzialmente o esclusivamente all'ambiente geografico e la cui produzione, trasformazione ed elaborazione avvengano nell'area geografica delimitata (Reg. CE n. 510/06, articolo 2).*

L'obiettivo è la caratterizzazione dell'intera filiera produttiva di prodotti DOP mediante l'applicazione della sistematica isotopica dello stronzio (Sr), in modo che possa consentire una correlazione con l'areale d'origine, così da legare il prodotto al sito geografico di provenienza.

Dopo un'attenta ricerca bibliografica si è scelto di studiare la filiera produttiva di alcuni formaggi, che in Italia trovano ampia produzione e commercializzazione nazionale e internazionale.

La scelta dei prodotti agroalimentari, avvenuta tra gli iscritti nel Registro delle Denominazioni di Origini Protette e presenti sul sito del Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, è stata svolta sulla base dei contesti geologici delle diverse aree produttive, in cui sono presenti litologie dai valori isotopici peculiari.

4.3-II Pecorino Romano DOP

Il Pecorino Romano è uno dei principali formaggi italiani DOP e uno dei maggiori prodotti agroalimentari del *Made in Italy* esportati nel mondo.

Pochi formaggi al mondo vantano origini così antiche come quelle del Pecorino Romano. Numerose testimonianze storiche fanno risalire la sua presenza nella vita quotidiana delle popolazioni sabine ad almeno 2.000 anni fa. Fu lo storico Columella nel suo trattato sull'agricoltura "De re rustica", scritto nel I secolo d.C, a riportare la tecnica di caseificazione, comprendente anche la stagionatura, sostanzialmente applicata ancora oggi:

"il latte viene generalmente fatto rapprendere con caglio di agnello o di capretto (...) Il secchio della mungitura, quando sia stato riempito di latte, si deve mantenere a medio calore: non si deve tuttavia accostarlo al fuoco (...) ma si deve porre lontano da esso, e appena il liquido si sarà rappreso dovrà essere trasferito in cesti, panieri o forme. Infatti è essenziale che il siero possa scolare immediatamente ed essere separato dalla materia solida (...). Poi quando la parte solida è tolta dalle forme o dai panieri dovrà essere collocata in ambiente fresco e oscuro, perché non possa guastarsi, su tavole più pulite possibile, e cosparse di sale tritato affinché trasudi il proprio umore acido"

Questo formaggio viene prodotto esclusivamente con latte di pecora intero nel periodo compreso tra ottobre e luglio, secondo gli usi tradizionali legati alle condizioni ambientali.

Sebbene il nome e la storia lo leghino indissolubilmente al territorio laziale, la sua produzione avviene in gran parte al di fuori di esso, precisamente in Sardegna. Tale lavorazione venne introdotta sull'isola dopo il 1884, anno in cui il sindaco di Roma introdusse il divieto di salagione del formaggio all'interno della città. Questo fatto costrinse molti casari romani a spostare la produzione nell'isola, favorendo così l'introduzione di nuove tecnologie e accrescendo notevolmente la produzione e la conseguente esportazione.

È uno dei primi prodotti tipici italiani ad aver ottenuto riconoscimenti nazionali ed internazionali. Nel 1951, in occasione della Convenzione di Stresa, il Pecorino Romano è stato riconosciuto internazionalmente come Denominazione di Origine Tutelata. A livello nazionale, la legge 125/1954, dal D.p.r. n° 1269 del 30 ottobre 1955 stabilisce la Denominazione d'Origine e definisce il relativo standard di produzione. Nel novembre del 1979 viene istituito il Consorzio per la Tutela del Formaggio Pecorino che ottiene il 14 gennaio 1981, dal Ministero dell'Agricoltura in accordo con il Ministero dell'Industria, l'affidamento dell'incarico di vigilanza sulla produzione e sul commercio del Pecorino Romano. Il Consorzio nasce con lo scopo di tutelare la produzione e il commercio del Pecorino Romano, e contrastare, quindi, il commercio dei formaggi di imitazione attraverso l'istituzione del Marchio d'Origine a fresco, la promozione del prodotto sui mercati nazionali e internazionali e la vigilanza sul rispetto delle norme sulla produzione e sul commercio; inoltre, per salvaguardare le caratteristiche di origine del formaggio e migliorarne la qualità. Nel maggio del 1989 tutti i caseifici produttori di Pecorino Romano del Lazio e della Sardegna confluiscono nel Consorzio, che diventa il maggior organismo di rappresentanza del settore. La tutela inizia dalle zone di origine e abbraccia tutte le fasi di lavorazione, che devono avvenire nel pieno rispetto delle norme stabilite dalla legge. Questo grande impegno a difesa della qualità è riportato bene in evidenza su ogni forma di Pecorino Romano: sotto il marchio del Consorzio viene riportata la firma del produttore consociato che garantisce personalmente le caratteristiche qualitative del prodotto. Nel giugno del 1995, il Ministero delle Risorse Agricole ha firmato il decreto di aggiornamento del disciplinare di produzione del Pecorino Romano, proposto diversi anni prima dal Consorzio, per adeguare lo standard di legge al processo di ammodernamento degli stabilimenti e delle tecniche di produzione intervenuto nel corso degli ultimi 40 anni. Ma è nel 1996, con il Reg. attuativo Ce 1107/96, che il Pecorino Romano entra a pieno titolo fra i prodotti agroalimentari a Denominazione di Origine Protetta (DOP). Infine, nel giugno del 1997, al Pecorino Romano viene riconosciuto dall'*United States Patent and Trademark Office* il marchio "*Roman cheese*

made from sheep's milk", che consente al formaggio italiano di porsi parzialmente al riparo da eventuali speculazioni commerciali in territorio statunitense.

Secondo il disciplinare di produzione, la zona di provenienza del latte destinato alla trasformazione del formaggio "Pecorino Romano" comprende l'intero territorio delle regioni della Sardegna, del Lazio e della provincia di Grosseto e deve essere prodotto esclusivamente con latte fresco di pecora intero, proveniente da allevamenti ubicati nelle suddette regioni.

In realtà questo formaggio viene prodotto per il 97% in Sardegna, dove ha sede anche il Consorzio di Tutela, e per un 3% nel Lazio. Ne consegue una guerra tra i produttori laziali e quelli sardi che va avanti dal 1989, cioè da quando una legge dello Stato istituì il marchio DOP per il pecorino romano, estendendolo, per una singolare forma di "continuità" territoriale, alla provincia di Grosseto e alla regione Sardegna (*Corriere di Viterbo*, 28 luglio 2016). I produttori caseari del Lazio hanno chiesto all'Unione Europea di cancellare la DOP omonima. La richiesta, spedita anche al ministero delle Politiche agricole, chiede come *extrema ratio* "di escludere il territorio della Regione Lazio dalla zona di produzione del Pecorino Romano DOP, e quindi alla cancellazione della DOP stessa". Al loro fianco i rappresentanti della filiera lattiero-casearia ovina del Lazio hanno trovato la Coldiretti regionale. È la prima volta che accade nella storia del mercato unico continentale. Gli allevatori e le aziende casearie laziali, concentrate soprattutto nelle province di Roma e Viterbo, hanno via via lasciato il consorzio, con sede a Macomer (Nuoro). Il Pecorino Romano in vendita oggi, anche nella stessa Capitale, proviene quasi tutto dall'isola; tutto questo ha portato all'uscita di allevatori e produttori laziali dal remunerativo mercato della DOP, che pure ha nel certificato di nascita il proprio nome. Nella richiesta di intervento di Bruxelles sulla DOP del Pecorino Romano, i maggiori industriali lattiero-caseari del Lazio chiedono la revoca di un indicatore geografico che non corrisponderebbe più alla realtà e che favorirebbe una comunicazione ingannevole nei confronti del consumatore.

Complessivamente i formaggi pecorini (Fiore Sardo, Pecorino Sardo, Pecorino Siciliano, Pecorino Toscano) rappresentano l'8% del mercato di formaggi DOP italiani, ma il solo Pecorino Romano raggiunge in tale ambito una quota del 92%. Questa eccellenza italiana rappresenta uno dei principali formaggi DOP prodotti in Italia, preceduto solo da Grana Padano, Parmigiano Reggiano e Gorgonzola. Da diversi anni, ormai, la maggior parte della produzione di Pecorino Romano è destinata ai mercati esteri, fra i quali spiccano gli Stati Uniti, che sono i maggiori acquirenti a livello mondiale di questa pregiata DOP, la Francia, la Gran Bretagna, il Giappone e la Cina. Purtroppo, subito dopo il Parmigiano, il Pecorino Romano è tra le produzioni agroalimentari italiane di qualità più soggette al fenomeno delle contraffazioni sui mercati esteri. Ad esempio, da uno studio della Coldiretti sul "Pecorino Made in Italy sotto attacco", negli Stati Uniti 7 pecorini su 10 sono imitazioni: oltre la metà del Romano cheese e simili viene prodotta in Wisconsin, ma ingenti quantità anche in California e nello stato di New York e soprattutto viene prodotto con latte vaccino. La diffusione delle contraffazioni penalizza fortemente il mercato di questa eccellenza italiana, che potrebbe migliorare con una seria azione di contrasto alle imitazioni che tolgono spazio al prodotto originale.

4.3.1-Processo Di Produzione

Come descritto nel Disciplinare di Produzione, il formaggio a pasta dura e cotta “Pecorino Romano”, prodotto esclusivamente con latte fresco di pecora intero, è ottenuto nel rispetto di apposite prescrizioni relative al seguente processo di produzione:

- A) il latte, può subire un trattamento termico di termizzazione, ed essere eventualmente inoculato con colture di fermenti lattici naturali ed autoctoni, talora integrate con ceppi provenienti dell’area di produzione, deve essere coagulato ad una temperatura compresa tra i 38°/40°C, con caglio di agnello in pasta proveniente esclusivamente da animali allevati nella medesima zona di produzione;
- B) la cottura della cagliata dovrà avvenire a temperature che variano tra 45°C/48°C;
- C) la salatura può essere effettuata a secco e/o in salamoia. La stagionatura si protrae per almeno cinque mesi per il formaggio da tavola, per almeno otto mesi per il formaggio da utilizzarsi grattugiato. Si può effettuare la cappatura con protettivi per alimenti di colore neutro o nero;
- D) la forma cilindrica a facce piane;
- E) dimensioni: il diametro del piatto è compreso fra 25 cm e 35 cm e l’altezza dello scalzo compresa tra 25 cm e 40 cm.
- F) il peso variabile da 20 kg a 35 kg in relazione alle dimensioni della forma. Sono tollerate leggere variazioni delle caratteristiche dimensioni e del peso in rapporto alle condizioni tecniche di produzione;
- G) aspetto esterno: crosta sottile, di colore avorio o paglierino naturale, talora cappata con appositi protettivi;
- H) pasta: struttura compatta o leggermente occhiata; al taglio il colore si presenta variabile dal bianco al paglierino più o meno intenso, in rapporto alle condizioni tecniche di produzione;
- I) sapore: aromatico e lievemente piccante per il formaggio da tavola; piccante, intenso e gradevole a stagionatura avanzata nel formaggio da grattugia. Il formaggio presenta un aroma caratteristico delle particolari procedure di produzione;
- J) grasso sulla sostanza secca: non inferiore al 36%.

La zona di produzione e stagionatura del formaggio Pecorino Romano comprende l’intero territorio delle regioni della Sardegna, del Lazio e della provincia di Grosseto. Il formaggio si produce, secondo gli usi tradizionali legati alle condizioni ambientali, nel periodo compreso da ottobre a luglio. Deve recare apposto all’atto della sua immissione al consumo il logo della denominazione, a garanzia della rispondenza alle specifiche prescrizioni normative. Il logo della denominazione è costituito da un rombo in linea continua o tratteggiata, con angoli arrotondati contenente la testa stilizzata di una pecora e con sotto la dicitura della denominazione Pecorino Romano.

Le forme di Pecorino Romano sono sottoposte alla marchiatura all’origine su tutto lo scalzo mediante apposita matrice. La matrice imprime sulla forma la denominazione Pecorino Romano ed il logo della denominazione, in apposito riquadro la sigla della provincia di provenienza, il codice del caseificio produttore, il mese e l’anno di produzione.

Alla denominazione Pecorino Romano può essere aggiunta nella matrice entro il perimetro del casello identificativo della ditta e della provincia di appartenenza, l'indicazione "Lazio" o "Sardegna" o "Grosseto", a condizione che l'intero ciclo produttivo si compia nel territorio geografico indicato.

È consentito l'utilizzo di un logo aggiuntivo Regionale da apporre insieme al logo della denominazione nelle etichette da applicare sul piatto della forma se l'intero ciclo produttivo si compie nella Regione stessa.

4.4-Pecorino Romano DOP Del Lazio: Prodotto Guida

Come già riferito, il formaggio Pecorino Romano DOP è prodotto esclusivamente con latte di pecora intero, proveniente dagli allevamenti presenti nelle regioni di Lazio e Sardegna e nella provincia di Grosseto, in Toscana.

L'aggettivo Romano associato a questo formaggio ha cancellato la distinzione geografica fra le due uniche terre di produzione di "Pecorino Romano DOP", che in realtà sono così diverse e lontane, differenze che si rispecchiano sia nel foraggio che mangiano le pecore che nelle caratteristiche organolettiche del prodotto finale dovute a un latte che non può essere lo stesso fra Lazio e Sardegna. Queste diversità sono da imputare alle caratteristiche geologiche e geomorfologiche delle diverse aree di produzione, in quanto questo prodotto agroalimentare è indissolubilmente legato al territorio.

Nel presente lavoro il Pecorino Romano DOP del Lazio è stato scelto come prodotto guida della ricerca per una serie di motivi: per la massima disponibilità dell'unico produttore della regione Lazio (I Buonatavola Sini), per la facilità di reperire campioni ma soprattutto per le litologie presenti nelle aree di provenienza del latte, che presentano peculiari valori isotopici dello Sr.

L'azienda I Buonatavola Sini, attualmente situata a Nepi (VT), ha permesso di prelevare in 5 siti da cui ottiene il latte per produrre Pecorino Romano DOP campioni di roccia, dove affiorante, suolo, vegetazione, foraggio, latte e formaggio. Ubicate nelle province di Viterbo e Roma, le zone di provenienza del latte sono contraddistinte da una geologia nel complesso omogenea, costituita dai depositi piroclastici dovuti al vulcanismo che si è sviluppato a partire dalla fine del Pliocene nel Lazio. Questa uniformità geologica delle aree di provenienza del latte con cui viene prodotto il Pecorino Romano DOP può rivelarsi uno strumento valido per testare l'applicabilità della sistematica isotopica dello Sr lungo tutta la filiera di produzione e permettere di legare il prodotto agroalimentare e la sua qualità alla geologia del sito geografico di produzione.

4.5-Inquadramento Geografico-Geologico Della Regione Lazio

Il Lazio è la nona regione per superficie della penisola italiana ed occupa circa 17.242 km² di territorio italiano, estendendosi dagli Appennini al Mar Tirreno. Ubicata nel Centro Italia è delimitata a nord-ovest dalla Toscana, a nord dall'Umbria, a nord-est dalle Marche, ad est con l'Abruzzo e con il Molise, a sud-est con la Campania e a sud-ovest con il Mar Tirreno. Il paesaggio fisico si presenta estremamente eterogeneo: circa il 54% è collinare, mentre il 26% è occupato da zone montuose e il restante 20% da

zone pianeggianti. La varietà morfologica della regione è il risultato di vari e complessi eventi geologici che hanno interessato questa area a partire dal Mesozoico fino all'era attuale. Nell'area centro-settentrionale si individuano da N a S i grandi distretti vulcanici pleistocenici: Vulcini, Cimini, Vico, Tolfa-Ceriti-Manziana, Sabatini e Colli Albani. Gran parte di questi complessi presentano nelle loro porzioni centrali depressioni lacustri più o meno ampie di natura vulcanica, come il lago di Vico, Martignano, Albano o di natura vulcano-tettonica, come nel caso del lago di Bolsena e Bracciano. Più a S, oltre il delta del Fiume Tevere, la fascia costiera prosegue nell'ampia Pianura Pontina, la parte più depressa da un punto di vista morfologico-strutturale dell'intero Lazio; ad oriente della Pianura Pontina si individuano le dorsali calcaree dei Monti Lepini-Ausoni-Aurunci e dei Monti Simbruini-Ernici, separate dalla Valle Latina.

L'assetto geologico attuale della regione Lazio è il risultato dei processi di convergenza tra la placca africana e quella europea che hanno portato alla formazione della catena appenninica e al suo successivo smembramento e alla conseguente apertura del bacino tirrenico. L'evoluzione geodinamica è stata controllata dalla presenza di una serie di unità paleogeografico-strutturali distinte in (*Praturlon, 1993*): piattaforma carbonatica laziale-abruzzese, bacini esterni adiacenti (bacino umbro-marchigiano-sabino, bacino molisano) e bacini più interni. Queste unità si sono sviluppate a partire dal Trias superiore sul margine meridionale passivo della Tetide in espansione e furono progressivamente deformate ed incorporate all'interno della catena. Prevalentemente formate da carbonati Mesozoici e Terziari, sia in facies di piattaforma che di scarpata e di bacino, costituiscono oggi gran parte della struttura appenninica.

Ben poco si può affermare sulla storia pre-alpina dell'area, in quanto affioramenti pre-triassici sono presenti in modo frammentario nel settore centrale dell'Appennino. Anche per quanto riguarda la storia pre-ercinica ed ercinica esistono scarsi affioramenti di dubbia interpretazione (*Praturlon, 1993*). L'inizio del ciclo sedimentario post-ercinico è legato a fasi di pre-rifting continentale e prosegue il suo sviluppo nel Trias superiore durante una fase di rifting continentale avanzato. Sono riconoscibili facies evaporitiche, euxiniche e marine di acqua poco profonda. All'inizio del Lias medio una fase distensiva legata all'assottigliamento crostale lungo quello che sarà il margine passivo africano ha determinato un vasto sistema di settori disarticolati che in parte annegano dando origine a bacini pelagici e in parte ospitano un'intensa sedimentazione carbonatica, permettendo la deposizione di alcune migliaia di metri di dolomie e calcari. Nel Cretacico superiore, i meccanismi di apertura fra Africa ed Europa comportano fenomeni di convergenza con la conseguente chiusura dell'Oceano Ligure-Piemontese. Nell'area laziale ciò comporta la sospensione della subsidenza delle unità più esterne, che si traduce in fasi di emersione, testimoniate da importanti lacune e depositi bauxitici. Verso la fine del Cretacico si osservano annegamenti di vaste porzioni marginali della piattaforma carbonatica e nel Paleogene si ha infine l'emersione della piattaforma smembrata e priva di unità, con condizioni variabili di sedimentazione.

Nell'area dei rilievi appenninici laziali, l'impostarsi della successiva fase compressiva è marcato da abbondanti apporti silicoclastici torbiditici e dalla formazione dei bacini di avanfossa che è avvenuta principalmente nel Miocene medio e superiore, come testimoniato dall'età dei depositi sinorogenici affioranti nelle depressioni strutturali della Valle Latina e della Valle dell'Aniene (*Civitelli & Corda, 1988; Cipollari & Cosentino, 1992; Patacca et al., 1992*).

Questi eventi hanno portato alla definizione dei diversi domini strutturali dell'area e all'ulteriore disarticolazione delle strutture deformative sviluppatasi durante i primi stadi di evoluzione della catena appenninica, definendo l'attuale assetto delle strutture appenniniche affioranti e di quelle sepolte al di sotto della copertura sedimentaria e vulcanica plio-quadernaria della campagna romana. Con il Pliocene inferiore i processi tettonici responsabili dell'orogenesi appenninica migrano verso i settori adriatici, come testimoniato dall'ingente spessore dei depositi silicoclastici plio-pleistocenici affioranti in questo settore della catena appenninica (Royden et al, 1987; Sartori et al, 1989; Patacca, et al, 1990; Patacca et al, 1992). Allo stesso tempo l'intero margine tirrenico laziale è soggetto ad un regime estensionale collegato ai processi di apertura del bacino tirrenico, a causa dei quali le strutture appenniniche iniziano ad essere progressivamente dislocate e smembrate. Questa fase tettonica ha interessato il substrato carbonatico Meso-Cenozoico (*Basal Carbonate Succession, Mariotti, 1993*), formando una serie di horst e graben con trend NW-SE e causando l'ingressione marina durante il Pliocene Superiore e il Pleistocene Inferiore con la conseguente deposizione di alternanze di sabbia e argilla (*The Neautochthonous Cycles, Carboni et al., 1993*). Durante il Miocene superiore e fino al Quaternario lo sviluppo della tettonica estensionale ha dato luogo ad un significativo assottigliamento della crosta continentale e a un'importante attività magmatica e vulcanica particolarmente intensa a partire dal Pleistocene medio.

4.6-Inquadramento Geografico-Geologico Della Regione Sardegna

Seconda isola del Mediterraneo per estensione, dopo la Sicilia, la Sardegna è una regione italiana a statuto speciale ubicata al centro del Mar Mediterraneo occidentale. La regione occupa una superficie di 24,098 km² ed è compresa tra i 38° 51' 52" e i 41° 15' 42" di latitudine N e tra gli 8° 8' e 9° 50' di longitudine E. È lambita a N dalle acque delle Bocche di Bonifacio che la separano dalla Corsica, a W dal Mar di Sardegna, a E dal Mar Tirreno e a S dalle acque del Canale di Sardegna. Il territorio è prevalentemente collinare (67,9%), le pianure occupano il 18,5 % della superficie con la massima distribuzione nel Campidano che si estende nel centro-sud dell'isola, ed è montuosa per il 13,6 % con le cime più alte nel Massiccio del Gennargentu, situato nella parte centro-orientale della Sardegna.

Nessuna regione italiana presenta la varietà di rocce che affiorano in Sardegna e una storia geologica documentata tanto lunga. Le rocce affioranti, diverse per natura e origine, testimoniano una lunga e complessa storia geologica iniziata nel Cambriano (570 Ma), e forse nel Precambriano, e proseguita sino al Quaternario. Da un punto di vista geologico, la Sardegna può essere suddivisa in tre grandi complessi: 1-il basamento metamorfico ercinico, 2-il complesso intrusivo tardo-Paleozoico, 3- le coperture sedimentarie e vulcaniche del tardo-Paleozoico, Mesozoico, Cenozoico e Quaternario. L'evoluzione dell'isola è segnata dalla strutturazione del suo basamento, considerato come l'elemento più orientale della Catena Ercinica Sud-Europea, con subduzione di litosfera oceanica e metamorfismo d'alta pressione a partire dal Siluriano, e collisione continentale con importante ispessimento crostale, metamorfismo e magmatismo durante il Devoniano e il Carbonifero.

La geometria del basamento sardo deriva dalla collisione tra il microcontinente Armoricano e il Gondwana. Il margine americano sovrascorso è rappresentato dal Complesso metamorfico di alto-grado che affiora nella Sardegna settentrionale, mentre il margine del Gondwana subdotto è rappresentato dal Complesso metamorfico di basso e medio grado che affiora nella Sardegna centrale e sud orientale. La subduzione si interrompe a causa della Collisione continentale avvenuta nel Carbonifero tra le due placche, con conseguente chiusura dell'oceano interposto tra di esse. La testimonianza di questo processo si trova lungo la linea tettonica Posada-Asinara dove sono state rinvenute evidenze di un paleo-oceano che si è chiuso durante la collisione (*Cappelli et al., 1992*). Il collasso gravitativo del cuneo collisionale orogenico ha dato luogo alla messa in posto di granitoidi tardo-ercinici che ricoprono circa un terzo della superficie della Sardegna. Insieme a quelli della Corsica, formano il batolite Sardo-Corso uno dei più importanti della catena ercinica europea. L'età dell'orogene è stata determinata tramite datazioni radiometriche e attraverso ricostruzioni stratigrafiche che individuano il metamorfismo tra 350 e 284 Ma e il complesso magmatico intrusivo tra 307 e 274 Ma. La tettonica post-collisione e la successiva evoluzione geodinamica della Sardegna è legata al margine sud-europeo fino all'Oligocene. Dopo la formazione della Catena ercinica nell'Isola si instaurano condizioni di continentalità che perdurano per tutto il Carbonifero superiore, il Permiano e il Triassico inferiore. Durante questo lungo intervallo di tempo, i rilievi ercinici appena formati vengono profondamente erosi sino alla loro peneplanazione (*Carmignani et al., 1992*). Durante il Mesozoico si ha la formazione di una piattaforma stabile la quale viene interessata da parziali ingressioni marine della Neo-Tetide. Il passaggio dall'ambiente continentale a quello marino è segnato da una facies transizionale permo-triassica costituita da conglomerati quarzosi di ambiente fluvio-lacustre in discordanza sul basamento metamorfico-intrusivo (*Carmignani et al., 1992*). Una trasgressione iniziata nel Triassico, durante il Giurassico si estende gradualmente verso la parte est del Massiccio Sardo-Corso con la deposizione di un complesso carbonatico. Episodi pelagici testimoniano la presenza di bacini confinati all'interno della piattaforma, collegati alla tettonica estensiva sinsedimentaria; essi sono anche i primi segnali dell'apertura del bacino Ligure-Piemontese, che porterà alla separazione del Massiccio Sardo-Corso dalla Toscana (*GEOBASI, Il Foglio IGMI N.549-Muravera*). Fino al Cretacico medio si ha una tettonica quiescente e la sedimentazione di mare poco profondo perdura. Questa attività sedimentaria origina una sequenza carbonatica costituita da calcari e calcari-dolomitici. Un primo segnale di una ripresa dell'attività tettonica si ha in concomitanza della Fase Austriaca del Ciclo Alpino, testimoniata da una discordanza angolare di importanza regionale nella piattaforma carbonatica, dove una lacuna stratigrafica contenente bauxite separa le successioni discordanti del Cretacico inferiore e superiore. Questa discordanza è legata all'inizio della subduzione dell'Oceano Ligure-Piemontese e quindi la transizione del margine sub-europeo da passivo ad attivo determina un'inversione della tettonica da transtensiva (*Aptiano inferiore -Albiano medio, Rousset, 1969*) a transpressiva a partire dall'Albiano superiore (*Combes & Peybernes, 1989*). Alla fine del Cretaceo superiore la Sardegna è interessata da una generale e definitiva emersione. Durante il Cenozoico la Sardegna assume un carattere continentale o di mare poco profondo con la deposizione di sedimenti clastico-terrigeni e carbonatici. Nell'Oligocene ha inizio l'attività vulcanica terziaria caratterizzata da lave basaltico-andesitiche e da potenti coltri ignimbriche con affinità calcalcalina che testimoniano la subduzione oceanica, dato che non vi sono

in Sardegna tracce di collisione continentale. Lo stile tettonico che si sviluppa in questo periodo e che interessa il blocco sardo è rappresentato da processi deformativi legati alla convergenza tra l'Europa meridionale e la placca Apula che iniziarono nel Cretacico superiore, con collisione continentale tra l'Eocene superiore fino all'Aquitaniense. Nell'Aquitaniense si osserva una trasgressione marina caratterizzata da importanti depositi terrigeni. Nel Burdigaliano medio (20-18 Ma) cambia il regime geodinamico da trascorrente si passa a una tettonica estensiva che interessa tutto il Mediterraneo occidentale dal margine provenzale all'Appennino settentrionale. Durante questo periodo si ha la deposizione di sedimenti miocenici, legati a una trasgressione con sedimentazione silicoclastica e carbonatica nei bacini intracontinentali della Sardegna e della Corsica, che si protrae fino al Serravalliano. Questa tettonica è contemporanea all'apertura del Bacino Balearico e alla separazione del blocco Sardo-Corso dall'Europa meridionale con una rotazione antioraria di circa 30-35°. La rotazione avvenne a partire dal Burdigaliano superiore (19 Ma) fino al Langhiano superiore (15 Ma) (*Vigliotti & Langenheim, 1995*). All'interno di questa fase si ha un vulcanismo calcalkalino associato a un modello di subduzione oceanica con formazione di un bacino di retroarco che sarebbe rappresentato dal Bacino Balearico (*Alvarez, 1972; Lecca et alii, 1997*). Il vulcanismo oligo-miocenico sardo rappresenta uno degli eventi geologici terziari più importanti del Mediterraneo occidentale. Nel Serravalliano si ha una nuova emersione ed erosione dell'isola con la formazione di un hiatus sedimentario visibile nella Sardegna settentrionale, marcato anche da una discordanza angolare. Dal Tortonian al Messiniano si verifica un nuovo evento trasgressivo, caratterizzato da sedimentazione carbonatica di mare basso. Durante il Quaternario la Sardegna raggiunge una conformazione simile a quella attuale.

4.7-Geologia delle aree di studio campionate

I siti di campionamento sono ubicati in corrispondenza di depositi vulcanici, che appartengono ai Distretti di Vico, dei Sabatini e dei Colli Albani. Questi vulcani differiscono tra loro per età, prodotti, struttura ed evoluzione degli apparati. Fanno parte del vulcanismo alcalino-potassico della provincia tosco-laziale, sviluppatosi in una fascia allungata parallelamente alla costa tirrenica e la loro posizione lungo un trend tettonico NW-SE è legata all'apertura del bacino di retroarco tirrenico nel Pliocene (*Wezel, 1982, 1985; Malinverno & Ryan, 1986; Finetti & Del Ben, 1986; Patacca & Scandone, 1989; Serri et al., 1991; Barberi et al., 1994*). I vulcani della Provincia Comagmatica Romana sono conosciuti nel mondo per il forte arricchimento in K₂O rispetto alla SiO₂ (*Washington, 1906; Rogers et al., 1985*). I rapporti isotopici dello Sr, del Nd e del Pb indicano un'origine ed evoluzione attraverso processi di differenziazione dei magmi corrispondenti dominati all'interazione tra crosta e mantello (*Dolfi et al., 1976; Peccerillo et al., 1984; Serri et al., 1991; Trigila et al., 1991*).

Successivamente verrà trattata nello specifico l'evoluzione dei singoli Distretti Vulcanici di Vico, dei Sabatini e dei Colli Albani.

4.7.1- Distretto Vulcanico Di Vico

L'attività del Distretto Vicano, iniziata circa 800.000 anni fa e terminata meno di 90.000 anni fa, si sviluppa da un edificio centrale, il Vulcano di Vico. Questo stratovulcano è costituito da una caldera centrale di sprofondamento e da un cono più giovane, il vulcano di Monte Venere, sviluppatosi all'interno della caldera stessa. Caratterizzato da un'attività prevalentemente esplosiva, presenta un chimismo alcalino-potassico. La particolarità di questo vulcano è quella di essersi messo in posto molto più tardi rispetto ai Vulsini, ai Sabatini e ai Colli Albani, mentre l'attività termina nello stesso periodo ovunque, tranne che nel Vulcano Laziale.

Si distinguono quattro fasi principali di attività, con un massimo di parossismo intorno ai 150.000 anni fa.

Nella prima fase, compresa fra 800.000 e 400.000 anni fa, le prime eruzioni furono esplosive e coprono di pomici un'area molto vasta, arrivando a fraporsi ai prodotti dei Vulsini a nord e dei Sabatini a sud. Insieme alle pomici, furono emessi alcuni flussi piroclastici di limitato volume che formarono i depositi chiamati "Tufi Stratificati Varicolori Vicani", a cui seguirono alcune sporadiche e isolate colate di lava. La composizione delle piroclastiti varia da latiti a trachiti sovrassature.

Dopo un periodo di stasi eruttiva, le eruzioni ripresero con un'attività essenzialmente effusiva. Questa seconda fase, compresa fra 350.000 e 200.000, diede origine all'edificio centrale, edificato dall'emissione di ingenti colate laviche dalla bocca centrale. La composizione delle lave emesse si differenzia dalla base verso l'alto, dove si riconoscono delle trachiti a leucite, sostituite da lave più sottosature, da tefriti fonoliti a fonoliti tefritiche. Al tetto della sequenza eruttiva sono presenti lave fonolitiche.

La terza fase, a carattere esplosivo, compresa fra 200.000 e 150.000 anni fa, porta alla messa in posto delle principali colate piroclastiche, note come Ignimbrite A, B, C e D. Le due prime ignimbriti sono molto simili tra loro, con uno strato di pomici da caduta alla base e successivi prodotti da flusso piroclastico, spesso saldati. La terza è la più voluminosa, con un deposito stimato in circa 10 km³. I prodotti dell'Ignimbrite C hanno, sopra le pomici della fase iniziale, un ammasso di breccie vulcaniche, presenti soprattutto sul bordo meridionale della caldera. Sopra le breccie si trovano i depositi dei flussi piroclastici, noti come "Tufo Rosso a Scorie Nere", una denominazione descrittiva che spesso ricorre nelle rocce vulcaniche laziali. I flussi si allargarono nel raggio di 25 km dal vulcano e arrivarono in contatto con i vulcani di Latera, che erano all'epoca attivi, raggiunsero la valle del Tevere verso sud-est e, a sud, coprono i prodotti dei vulcani Sabatini. Le eruzioni esplosive causarono lo sprofondamento della parte centrale della struttura vulcanica di Vico e la formazione della caldera, il cui fondo è ora occupato dal lago omonimo. Dopo la formazione della caldera, continuarono le eruzioni esplosive, ma con caratteristiche diverse dalle precedenti.

Le eruzioni successive furono ancora esplosive. La quarta ed ultima fase, fra 140.000 e 95.000 anni fa, è caratterizzata da un cambiamento nello stile eruttivo, condizionato dalla presenza del bacino lacustre all'interno della caldera. Si riscontrano prodotti dovuti ad attività idromagmatica, chiamati "Tufi Finali" e consistono in una successione di ceneri da caduta e depositi con vario contenuto in gas, distribuiti nei settori est e nord, all'interno della caldera e sulle pendici del vulcano. Contemporanee sono le eruzioni

che formarono i coni di scorie di Poggio Nibbio. L'attività del Vulcano di Vico si concluse con la formazione del Monte Venere, circa 95.000 fa, nel settore NE della caldera.

4.7.2-Distretto Vulcanico Dei Sabatini

Il distretto vulcanico Sabatino, ubicato a NW della città di Roma, appartiene anch'esso alla Provincia Magmatica Romana ed è caratterizzato da un'alta esplosività e una composizione del magma relativamente povera in silice e ricca in potassio.

L'attività vulcanica dei Monti Sabatini si è sviluppata contemporaneamente agli altri distretti alcalino-potassici del Lazio, circa 600.000 anni fa, in un'area delimitata ad Ovest dai rilievi sedimentari dei Monti della Tolfa e dai domi acidi dei distretti Tolfa-Ceriti-Manziana e a Est dalla struttura carbonatica dei Monti Carnicolani-Monte Soratte. Il vulcanismo si è esplicato attraverso una serie di centri eruttivi in una vasta area di circa 1800 km², largamente occupata dai sedimenti argilloso-sabbiosi del Plio-Pleistocene. Le vulcaniti si intercalano a sud con i depositi piroclastici di età 0.56-0.35 Ma della fase del Tuscolano-Artemisio (*De Rita et al., 1988*) del Distretto Vulcanico dei Colli Albani, e sono sepolti a nord dall'Ignimbrite C di Vico di circa 0.15 Ma (*Cioni et al., 1987*). Le vulcaniti più antiche sono rappresentate da un flusso di lava trachitica, circa 600 ka, alla base della successione piroclastica dell'edificio di Morlupo, localizzato nel settore orientale del distretto (*Cioni et al., 1993; Villa 1993*).

A partire da 0,6 Ma fa, nel settore centro-orientale, si è formato il centro vulcanico di Sacrofano, dando origine all'edificio centrale più importante dell'intero complesso sabatino (*De Rita et al., 1983*). La prima fase di questo centro eruttivo è stata contraddistinta da attività esplosiva, durante la quale fu emessa una colata piroclastica denominata "Colata piroclastica inferiore di Sacrofano" (Tufo Giallo della Via Tiberina), circa 561 ka fa (*Karner et al., 2001*). Le colate piroclastiche prodotte da Sacrofano si estesero fino a 30-40 km dal punto di emissione, interessando gran parte dell'attuale area nord della città di Roma. Per le loro caratteristiche di messa in posto, hanno via via modellato la morfologia rendendola estremamente pianeggiante (*Guida Geologica Regionale del Lazio, 1993*). Intorno ai 400.000 anni fa, il centro di Sacrofano riprese un'attività di tipo stromboliano, producendo una potente coltre di "Piroclastiti di ricaduta" (Tufi varicolori di Sacrofano e Tufi di La Storta). Contemporaneamente, l'attività vulcanica migra verso ovest e inizia la formazione del vulcano di Bracciano. Durante questa fase hanno inoltre avuto luogo estese colate laviche, emesse lungo fratture a carattere regionale che originarono vasti plateaux, come ad esempio nell'area di Monterosi-Settevene. In tutto il settore centro-orientale, alle piroclastiti di ricaduta si è intercalata la potente colata piroclastica del "Tufo a Scorie Nere" (*Scherillo, 1943*) o "Tufo Grigio Sabatino" (*Campobasso et al., 1994*), il marker stratigrafico più importante in tutto il distretto (449 ka, *Karner et al., 2001*) e la cui provenienza è tutt'ora incerta. Un sistema di faglie determinò lo sprofondamento di un ampio settore, all'interno del quale si formò il lago di Bracciano.

L'esaurirsi di questa fase di massima intensità eruttiva è stata seguita da un'intensa attività tettonica che determinò profondi cambiamenti nello stile eruttivo del Centro di Sacrofano e dei centri minori, che assunsero un carattere idromagmatico. Questa fase è caratterizzata dalla messa in posto della "Colata piroclastica superiore di Sacrofano", riferibile a circa 0,36 Ma fa, durante la quale si ebbe il collasso del

rilievo vulcanico, con la formazione di un'ampia caldera, osservabile tra gli abitati di Sacrofano e Formello a Sud e di Magliano Romano e Campagnano a Nord. Con la formazione della caldera si conclude il ciclo eruttivo del Centro di Sacrofano. L'attività riprese poi all'interno della caldera con eruzioni idromagmatiche che edificarono il rilievo di Monte Razzano, Monte Sant'Angelo e portarono alla formazione del centro di Baccano, la cui attività termina intorno ai 40.000 anni fa. Quest'ultimo presenta un'attività idromagmatica, che attraverso vari collassi successivi, dà luogo alla caldera di Baccano, riconoscibile nella depressione ad Ovest di Sacrofano. L'attività vulcanica dell'intero Distretto sabatino termina con violenti episodi idromagmatici, verificatisi nei crateri localizzati in un'area compresa fra Baccano e la depressione vulcano-tettonica di Bracciano, formando diversi maar e coni di scorie, come ad esempio Martignano, Monterosi e Tre Querce, e un minore flusso di lava fonolitica ricca in hauyna e leucite (*Conticelli et al., 1997*). I centri idromagmatici sono presenti prevalentemente negli horst carbonatici che comunemente ospitano le falde acquifere. La fine dell'attività eruttiva è ancora incerta. Fino ad ora, la più giovane età radiometrica di circa 85 ka è stata ottenuta per i prodotti esplosivi del centro eruttivo di Baccano (*Villa, 1993*). Il volume complessivo dei depositi è di circa 180 km³ (*Feroci et al., 1987*), derivato soprattutto dall'attività esplosiva, a grande scala, dalla zona centrale del distretto e dagli edifici di Morlupo e Sacrofano. I prodotti provenienti dai centri circostanti la caldera di Sacrofano e la depressione di Bracciano sono piuttosto subordinati in termini di volumi eruttati. I depositi vulcanoclastici secondari, tra cui lahar e depositi fluviolacustri, sono intercalati con le vulcaniti a vari livelli stratigrafici in tutta l'area.

4.7.3-Distretto Vulcanico Dei Colli Albani

Il distretto vulcanico dei Colli Albani o Vulcano Laziale è un grande strato vulcano con una caldera centrale, situato a circa 20 km a sudest di Roma. È delimitato a NW dall'apparato sabatino, ad E e SE dalle successioni sedimentarie meso-cenozoiche dei Monti Lepini, dei Monti Prenestini e Tiburtini, a S dalla Pianura Pontina e a W dal Mar Tirreno. Il corso del Fiume Tevere tende ad essere il limite di demarcazione tra i prodotti messi in posto dal Distretto vulcanico dei Sabatini e quello dei Colli Albani. Il vulcano si è sviluppato al di sopra del substrato sedimentario costituito da unità delle successioni pelagiche mesozoiche con testimonianze di una transizione esterna nelle parti più meridionali (*Funicello & Parotto, 1978*). L'evoluzione geologica dei Colli Albani viene suddivisa in tre fasi principali:

1-Tuscolano-Artemisio;

2-Faete;

3-Fase idromagmatica finale.

Nella prima fase, riferita al periodo compreso fra 600.000 e 360.000 anni fa (*Marra et al., 2003*), l'attività vulcanica è stata principalmente di tipo centrale e l'edificio principale era rappresentato dal Tuscolano Artemisio. Si riconoscono in questa prima fase quattro cicli, ognuno caratterizzato dalla messa in posto di flussi piroclastici seguiti da depositi da ricaduta e lave a chiusura dell'attività. Durante il primo ciclo vengono eruttate quattro colate piroclastiche in rapida successione, seguite da un'ingente fase effusiva maggiormente concentrata nel settore sudoccidentale del Vulcano. Tale ciclo si verifica intorno ai 600.000-500.000 anni ed ha una sorprendente correlazione con una fase di abbassamento del

livello marino (*De Rita et al., 1991*). La prima di tali colate piroclastiche chiamata “Formazione di Tor de’ Cenci” è stata datata a circa 560 ka. Ai depositi delle quattro colate piroclastiche generate da violente eruzioni freatomagmatiche si attribuiscono volumi di almeno 10 km³ ad ogni deposito (*De Rita et al., 2002*). L’attività in questa fase viene controllata dalla presenza di forti quantità di acqua in superficie la quale presumibilmente riempiva una vasta depressione vulcano-tettonica. È ipotizzabile che ogni ciclo eruttivo si chiudesse con un collasso calderico (*De Rita et al., 2002*). Il secondo ciclo comprende l’eruzione più importante del Vulcano Laziale, che porta alla messa in posto di un’imponente unità in colata piroclastica che ha raggiunto anche i 90 metri di spessore in paleomorfologie localizzate nel settore orientale del vulcano. *De Rita et al., 1988* hanno calcolato che il volume minimo di tale unità, nota come “Pozzolane rosse o di San Paolo”, risulterebbe pari a circa 34 km³ e che si è espansa a circa 80 Km dal centro di emissione risalendo le pendici dei Monti Tiburtini fino a circa 400 metri di quota. Tale ciclo, datato intorno ai 480.000 anni, termina con un’attività effusiva di notevole entità, in corrispondenza con un minimo eustatico. Il terzo ciclo comprende un’altra colata piroclastica dalle dimensioni analoghe alla precedente. Nell’ultimo ciclo, datato intorno ai 360.000 anni, viene emessa un’ulteriore colata piroclastica, costituita da due distinte unità di flusso note in letteratura come “Tufo Litoide o Tufo di Villa Senni”. Questa eruzione determina la fine dell’attività dell’edificio Tuscolano-Artemisio, con conseguente collasso e formazione di un’enorme caldera, con un diametro pari ad 11 km.

Dopo un periodo di quiescenza, l’attività riprese all’interno della depressione calderica, con l’edificazione di un nuovo stratovulcano, fase definita dei Campi di Annibale o delle Faete. Quest’ultima ricopre un periodo compreso fra i 277.000 e i 250.000 anni (*Watkins et al., 2002; Funicello et al., 2003*). I prodotti della fase delle Faete vengono anch’essi suddivisi in cicli ma volumetricamente inferiori rispetto alla fase del Tuscolano-Artemisio. Tra le effusioni più importanti è la famosa “Colata di Capo di Bove”.

L’attività del Vulcano Laziale si conclude con una fase idromagmatica finale (*De Rita et al., 1988*), che ricopre un lasso di tempo compreso fra 200.000 e 20.000 anni fa. Si verificarono diverse eruzioni idromagmatiche dai crateri eccentrici coalescenti del settore nordoccidentale con una sequenza da S verso N a partire da Ariccia, Nemi ed Albano. Il maar di Albano sembra essersi formato con il susseguirsi di almeno cinque eventi eruttivi che hanno dato luogo ad altre depressioni coalescenti.

L’evento più significativo della fase idromagmatica avvenne 25.000 anni fa con la messa in posto del “Peperino di Albano”, un’ignimbrite con un volume di circa 0.2-0.5 km³ che raggiunse una distanza massima pari a 7 km dal punto di emissione (*Giordano et al., 2002, a,b*). Generalmente si pensava che il “Peperino di Albano” rappresentasse l’ultima eruzione dei Colli Albani, ma indagini di campagna mostrano la presenza di attività nell’Olocene. Sono stati riconosciuti depositi di attività freatomagmatica, sovrastanti un paleosuolo al top del Peperino di Albano, e depositi da lahar, in direzione NW (*Funicello et al., 2003*). Il paleosuolo è stato datato intorno ad un’età pari a 5100 ±100 anni fa (*Funicello et al., 2003*).

4.8-Litologie delle aree di studio

Le aree di studio ricadono all'interno del Foglio 143 "Bracciano", del Foglio 144 "Palombara Sabina" e nel Foglio 150 "Roma" della Carta Geologica d'Italia alla scala 1: 100.000.

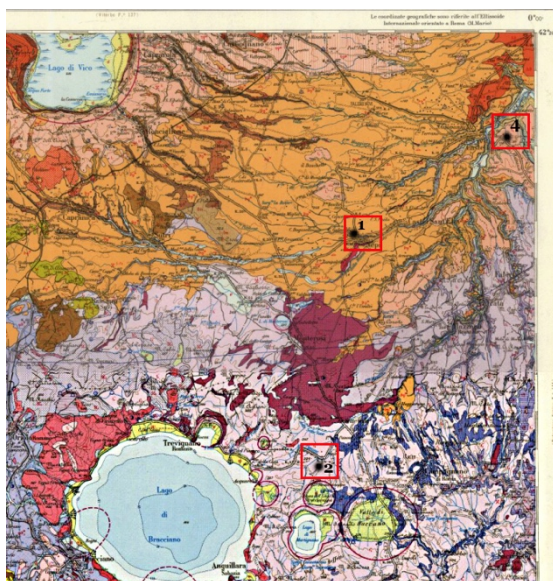


Fig.1-Stralcio del Foglio 143 "Bracciano" con l'ubicazione dei siti 1-2-4.

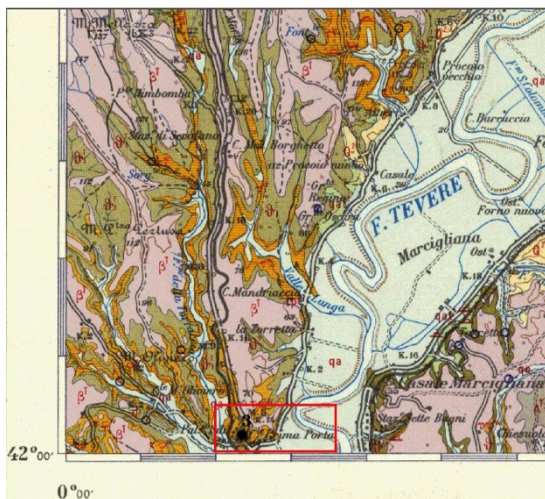


Fig.2-Stralcio del Foglio 144 "Palombara Sabina con l'ubicazione del sito 3.

In queste zone di approvvigionamento del latte sono presenti le seguenti litologie:

-Distretto Vulcanico di Vico-Tufo Rosso a Scorie Nere Vicano (SITO 1). Ignimbrite prevalentemente tefritico-fonolitica, rappresentata da tufi massivi al cui interno si rinvencono grosse scorie nere porfiriche a leucite e sanidino, immerse in una matrice di ceneri e lapilli scoriacei zeolitizzati. Il tipico colore rosso giallastro è dovuto alla phillipsite, un minerale del gruppo delle zeoliti (Fig.1).

-Distretto vulcanico dei Sabatini-Lava Tefritico-Leucitica (SITO 1). La lava si presenta massiva, di colore grigio-scuro con abbondanti fenocristalli di leucite e pirosseno, di dimensioni fino a centimetriche e contrassegnata da una moderata bollosità, con vescicole da raffreddamento millimetriche, disorientate. È caratterizzata da un notevole grado di compattezza e durezza, da frattura scheggiata e fessurazione prismatico-colonnare (Fig.1)

-Distretto Vulcanico dei Sabatini-Prodotti Freatomagmatici di Stracciacappa (SITO 2). Tufi stratificati contenenti prodotti di lancio, dovuti al complesso di manifestazioni esplosive che hanno prodotto le caldere di Bracciano, Martignano, Stracciacappa ecc. Presentano strati cineritici di notevole potenza, di colore biancastro, a volte litoidi, contenenti rari frammenti lavici (Fig.1).

-Distretto Vulcanico dei Sabatini-Tufi Varicolori della Storta (SITO 3). Tufi granulari di colore variabile da grigio chiaro a biancastro; tufi pisolitici con sottili livelli di tufi gialli litoidi e lenti alluvionali intercalate (Fig.2)

-Distretto Vulcanico dei Sabatini-Tufo Rosso a Scorie Nere (SITO 4). Ignimbrite fonolitico-tefritica caratterizzata da una matrice rossastra pomicea prevalentemente litoide, con abbondanti scorie nere di dimensioni variabili e litici lavici di varia natura. A differenza dell'analogia unità vicina, le scorie sono contraddistinte da abbondanti fenocristalli di sanidino e da un minor contenuto in leucite (Fig.1)



Fig.3-Stralcio del Foglio 150 “Roma” con l’ubicazione del sito 5.

-Distretto Vulcanico dei Colli Albani-Tufi di Villa Senni (SITO 5). Tufi poco coerenti con leucite alterata con proietti scoriacei e blocchi rigettati (Fig.3).

4.9-Campionamenti

I campioni relativi alla filiera del Pecorino Romano DOP del Lazio sono stati prelevati in 5 siti, distribuiti fra le province di Viterbo e Roma (Fig.4), indicati dal produttore laziale come le zone principali di provenienza del latte con cui viene prodotto il formaggio Pecorino Romano DOP.

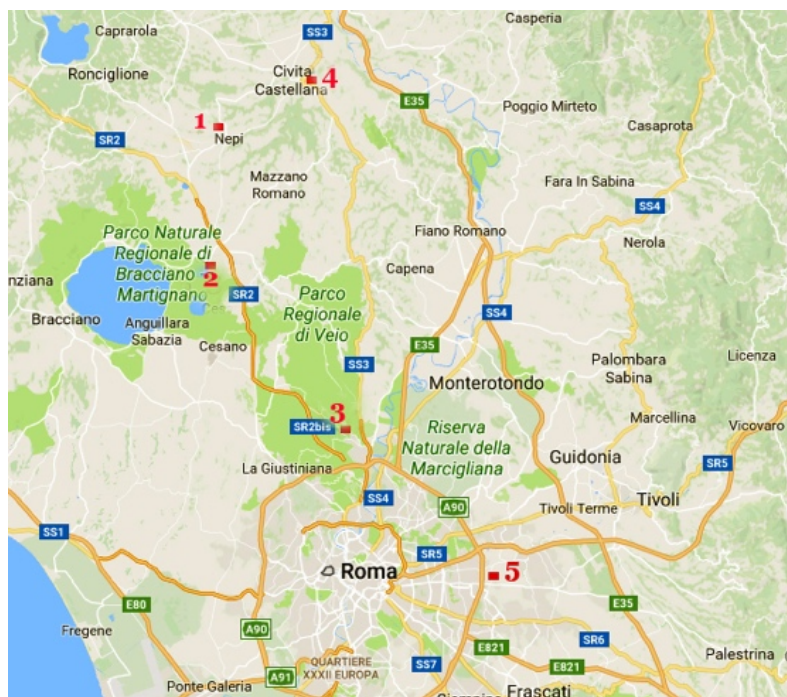


Fig.4-Localizzazione geografica dei siti di campionamento.

LOCALITÀ	LATITUDINE	LONGITUDINE
SITO 1 -NEPI (VT)	42° 14' 40"N	12° 20' 15"E
SITO 2 – CAMPAGNANO DI ROMA (RM)	42° 08' 35"N	12° 19' 12"E
SITO 3 – ROMA PRIMA PORTA	42° 00' 10"N	12° 29' 20"E
SITO 4 – CIVITA CASTELLANA (VT)	42° 17' 20"N	12° 26' 05"E
SITO 5 – ROMA PRENESTINA	41°53' 28"N	12°40' 30"E

I campionamenti sono avvenuti durante le diverse stagioni degli anni 2015, 2016 e 2017. Sono stati prelevati campioni rappresentativi di tutta la filiera produttiva come suoli, vegetazione, foraggio, acqua, latte e prodotto finito. Dove presenti in affioramento, sono stati prelevati anche campioni di rocce, la

cui alterazione ha originato il suolo del pascolo. I suoli sono stati campionati fra zero e 10 cm, in modo da poter analizzare la parte interessata dall'apparato radicale della vegetazione di cui si nutrono le greggi. Le diverse erbe sono state campionate nei pascoli dei 5 siti in differenti stagioni, mentre il foraggio campionato è stato prodotto direttamente dalle aziende o acquistato esternamente. I campioni di latte sono stati prelevati direttamente dopo la mungitura in loco. Per quanto riguarda i formaggi, alcuni sono stati acquisiti direttamente nell'azienda i Buonatavola Sini, mentre altri sono stati acquistati in diversi esercizi pubblici del Lazio, della Gran Bretagna e della Francia. I campioni di formaggio sono stati acquisiti prevalentemente in confezione sigillata per acquisire le informazioni relative all'etichetta. Per il disegno di legge del 2009 i prodotti a denominazione protetta, devono riportare l'indicazione obbligatoria del luogo di origine del prodotto e, se trasformato, del luogo dell'ultima trasformazione sostanziale e dell'origine del prodotto principale.

4.10-Preparazione Dei Campioni

Data la complessità e diversità dei campioni selezionati è stato necessario approntare diversi protocolli analitici.

-Campioni Inorganici

I campioni di roccia sono stati trattati secondo il protocollo standard: circa 200 mg di polvere di campione sono stati trattati con una miscela di HF + HNO₃ ultrapuri nel rapporto 3:1 in beaker di teflon Savillex per circa 24h a 70 gradi, poi portati a secco, ripresi con HNO₃, portati di nuovo a secco e, infine, HCl 6N e portati nuovamente a secco. La procedura è stata ripetuta a 200 °C per garantire una completa dissoluzione del campione. I campioni di suolo sono stati messi ad asciugare per circa 24 ore a temperatura ambiente e, una volta essiccati, sono stati macinati finemente con un mortaio di agata. Al fine di analizzare lo Sr presente nella frazione labile del suolo, rappresentativa dello Sr che può essere scambiato nella matrice suolo-acqua-vegetazione, sono stati pesati circa 2 grammi di suolo secco macinato in un beaker, ai quali sono stati aggiunti 100 ml di CH₃COONH₄ 1 M tamponato a pH=7, in agitazione termica su piastra magnetica per circa 2 ore.

Successivamente, la soluzione di ogni beaker è stata lasciata decantare quindi filtrata e lavata ripetutamente con acqua bidistillata e di nuovo evaporata su piastra scaldante.

Gli evaporati dei campioni di roccia e suolo sono stati ridisciolti con 10 ml di HNO₃ concentrato e portati a volume di 100 ml. Di questi, 25 ml sono stati evaporati per misurare le composizioni isotopiche e 25 ml sono stati utilizzati per determinare la composizione elementare.

Per quanto riguarda i campioni di acqua, sono stati filtrati a 0,4 µm e un'aliquota è stata evaporata.

-Campioni organici

Per poter analizzare la componente isotopica di vegetazione, latte, foraggio e formaggio sono state sperimentate diverse procedure per il trattamento chimico dei campioni, al fine di mettere appunto il metodo più efficace allo scopo del progetto.

Protocollo A- Ossidazione chimica

A circa 2 g di campione di formaggio Pecorino Romano DOP, pesati in un beaker, sono stati aggiunti 50 ml di HCl 6N ultrapuro e messi su piastra ad evaporare. Il residuo secco, contenente materia organica, è stato poi ripreso con HNO₃ concentrato e messo di nuovo ad evaporare. L'attacco con acido nitrico causa una reazione abbastanza violenta.

Tuttavia l'ossidazione della materia organica non è mai completa e si manifesta come un residuo gelatinoso incolore.

Questo protocollo è stato escluso sia per i campioni alimentari che vegetali in quanto la materia organica residua interferisce sia in fase di separazione cromatografica dello stronzio dalla matrice che nella successiva misura isotopica.

Protocollo B- Ossidazione termica, prima prova

Circa 2g di campione di formaggio Pecorino Romano DOP sono stati pesati in un crogiolo di nickel e sottoposti a calcinazione in muffola, con crogiolo aperto ad intervalli di temperatura crescenti di 50 °C ogni 30 minuti con monitoraggio visivo costante. A circa 300 °C l'incremento di temperatura è stato interrotto per evitare di perdere parte del campione a causa di una reazione parossistica che accompagna l'ossidazione della sostanza organica. Dopo circa due ore si è di nuovo ripreso ad aumentare la temperatura fino ad arrivare a 600 °C, mantenendola per circa 2 ore. Le ceneri sono state riprese con HCl 5 N ultrapuro. La soluzione ottenuta conteneva tracce di sostanza organica.

Protocollo C-Ossidazione termica, procedura definitiva

La procedura con cui si è riusciti a distruggere totalmente la sostanza organica è la seguente:

circa 2g di campione, pesati in crogioli di nickel o acciaio, sono stati sottoposti a calcinazione in muffola, a crogiolo chiuso, con incrementi di temperatura in diversi tempi: 100 °C per circa 30 minuti, 200 °C per circa 30 minuti, 300 °C per circa 2 ore, 400 °C per circa 15 minuti, 500 °C per circa 15 minuti, 600 °C per circa 15 minuti e 700 °C per circa un'ora; le ceneri ottenute sono state riprese con HCl 5N ultrapuro e travasate in un beaker con diversi lavaggi in H₂O bidistillata e infine messe ad evaporare sulla piastra.

Il latte prima del trattamento sopra esposto è stato evaporato su piastra riscaldante. I residui così ottenuti dei diversi campioni organici (Formaggio, Latte, Vegetazione e Foraggio) sono stati ripresi con 10 ml

di HNO₃ e portati ad un volume di 100 ml. Dei 100 ml delle diverse soluzioni, 25 ml sono stati messi direttamente ad evaporare.

Per la separazione dello Sr dalla matrice, è stata utilizzata la cromatografia ionica. 1 ml di soluzione del campione opportunamente centrifugato è stato trattato in cromatografia usando la resina "Bio-Rad AG 50W-X12 (200-400 mesh) come fase statica. Questa resina a scambio cationico è in grado di separare sia lo Sr che le REE. La frazione di eluato contenente lo Sr è stata raccolta in un beacker di quarzo ed evaporata su piastra. Infine lo Sr è stato convertito in SrNO₃ tramite l'aggiunta di 3 gocce di HNO₃ concentrato ultrapuro, seguita da evaporazione.

L'attività di laboratorio e le misure TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) sono state effettuate presso il Laboratorio di Geochimica degli Isotopi Radiogenici del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma, La Sapienza dell'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del CNR. Le misure di composizione isotopica sono state effettuate su filamento doppio di renio in modo "statico". Durante il periodo dell'analisi il valore dello standard di riferimento era: NBS 987: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71026 \pm 0,00002$.

4.11-Analisi Chimiche

Le analisi isotopiche dello Sr sono state associate alla determinazione elementare della concentrazione di selezionati elementi chimici: Terre Rare (REE) e metalli pesanti. Le analisi chimiche sono state effettuate presso il Laboratorio di Ricerche Idrogeologiche del Politecnico di Torino tramite spettrometria di massa ad accoppiamento induttivo (ICP-MS).

4.12-Analisi Mineralogiche

I campioni di roccia e suolo polverizzati sono stati caratterizzati mediante diffrazione a raggi X con il metodo delle polveri. Per confronto con un apposito database è possibile risalire alle fasi mineralogiche presenti nel campione ed effettuare delle analisi composizionali semi-quantitative. Le analisi sono state effettuate presso il Laboratorio di Diffrazione RX Polveri del Dipartimento di Scienze della Terra della Sapienza di Roma tramite Diffratometro automatico polveri Siemens D5000, operante in geometria Bragg Brentano $\theta/2\theta$, provvisto di monocromatore sul fascio diffratto.

4.12-Analisi Degli Isotopi Stabili

È stato possibile effettuare su alcuni campioni di formaggio Pecorino Romano DOP le analisi isotopiche di Carbonio e Azoto. I campioni sono stati analizzati mediante IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometry*) Isoprime 100 collegato in flusso continuo ad un analizzatore elementare FlashEA1112

(*Thermoscientific*) e ad un analizzatore ad alta temperatura VarioPyroCube (*Elementar*). Le analisi sono state effettuate presso il laboratorio LEHNA (Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés) dell'Università Claude Bernard Lyon 1 di Lione.

5- RISULTATI

5.1-Caratterizzazione mineralogica

I diffrattogrammi relativi alle rocce e ai suoli dei cinque siti di approvvigionamento del latte per la produzione del Pecorino Romano DOP sono mostrati in Appendice A. Dall'interpretazione qualitativa degli spettri relativi alle rocce risulta che nel Tufo Rosso a Scorie Nere (TRSN) le fasi più abbondanti sono chabasite, leucite, sanidino, augite e albite.

La mineralogia dei suoli del sito 1 riflette la composizione media delle rocce affioranti nell'area: chabasite, augite, sanidino, analcime, illite, caolinite e plagioclasio. Per questo motivo è possibile correlare la composizione con quella dell'Unità ignimbratica del Tufo Rosso a Scorie Nere vicano e dedurre che i suoli si siano formati direttamente su un bedrock alterato. I suoli del sito 2 mostrano abbondanza di sanidino, analcime, augite, albite e caolinite, mentre le fasi più abbondanti rilevate nel suolo campionato nel Sito 3 sono analcime, augite e sanidino. Nel sito 4 risultano abbondanti chabasite, sanidino, leucite, augite e albite. Infine le fasi più abbondanti nel suolo 5 sono quarzo e sanidino.

La paragenesi mineralogica dei suoli riflette quella dei substrati geologici riportati nel Foglio 143 "Bracciano", Foglio 144 "Palombara Sabina" e Foglio 150 "Roma" della Carta Geologica d'Italia alla scala 1: 100.000, in accordo con i diversi dati di letteratura (Rogers *et al.*, 1985; Ferrara *et al.*, 1985; Ferrara *et al.*, 1986; Conticelli *et al.*, 1997; Gasperini *et al.*, 2003; Perini *et al.*, 2004; Perini *et al.*, 2004; Boari *et al.*, 2009).

5.2-Analisi isotopiche

-Composizione isotopica dello Sr

Nelle Tabelle 2-3-4 sono riportati i valori isotopici dello Sr di 60 campioni delle matrici ambientali-vegetali-alimentari relative alla filiera di produzione del Pecorino Romano DOP ottenuti tramite tecnica TIMS.

Il sito 1 è rappresentativo dell'area di maggior approvvigionamento di latte ed è anche quello maggiormente campionato grazie alla disponibilità dei proprietari e degli allevatori. Pertanto nel sito 1 sono state campionate le diverse componenti della filiera: le rocce in affioramento, i suoli, la vegetazione dei pascoli, il foraggio e il latte degli ovini. In questo sito, la presenza del substrato roccioso in affioramento, l'Unità Ignimbratica del Tufo Rosso a Scorie Nere (TRSN) del Distretto Vulcanico di Vico e la Lava del Distretto Vulcanico dei Sabatini, ha reso possibile analizzare la composizione isotopica dello Sr del campione tal quale e della frazione ottenuta trattando il campione con acetato di ammonio (NH₄A), al fine di mimare le condizioni ambientali a cui sono soggette non solo i suoli ma anche le rocce (Schollenberger C. J.; Simon, R. H., 1945). I dati della Tabella 2 evidenziano che le rocce tal quale del Sito 1 hanno valore isotopico dello Sr di $0,710479 \pm 0,000017$ per il campione TRSN e di

0,710765 ± 0,000005 per il campione LAVA, mentre gli stessi estratti in acetato di ammonio hanno una composizione isotopica di 0,710162 ± 0,000012 per il campione TRSN AA e 0,710235 ± 0,000010 per il campione LAVA AA.

Tabella 2- Composizione isotopica delle diverse componenti della filiera del PRD del Lazio prelevate in cinque siti di approvvigionamento del latte.

Campioni	Sigla Campione	Data campionamento	Sito Campionamento	Estrazione	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
Roccia	TRSN	Dicembre 2015	Sito 1	Totale	0,710479	± 0,000017
Roccia	LAVA	Aprile 2016	Sito 1	Totale	0,710765	± 0,000005
Roccia	TRSN AA	Dicembre 2015	Sito 1	NH ₄ -A	0,710162	± 0,000012
Roccia	LAVA AA	Aprile 2016	Sito 1	NH ₄ -A	0,710235	± 0,000010
Suolo (0-10 cm)	Suolo 1A	Dicembre 2015	Sito 1	NH ₄ -A	0,710278	± 0,000009
Suolo (0-10 cm)	Suolo 1B	Dicembre 2015	Sito 1	NH ₄ -A	0,710274	± 0,000009
Suolo (0-10 cm)	Suolo 1C	Aprile 2016	Sito 1	NH ₄ -A	0,710266	± 0,000007
Suolo (0-10 cm)	Suolo 1D	Aprile 2016	Sito 1	NH ₄ -A	0,710144	± 0,000028
Vegetazione	Erba 1A	Dicembre 2015	Sito 1	Calcinazione	0,710281	± 0,000010
Vegetazione	Erba 1B	Aprile 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710216	± 0,000008
Vegetazione	Erba 1C	Giugno 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710341	± 0,000020
Foraggio	Barbabietola	Dicembre 2015	Sito 1	Calcinazione	0,707699	± 0,000012
Foraggio	Fieno	Agosto 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710073	± 0,000009
Latte	Latte 1A	Dicembre 2015	Sito 1	Calcinazione	0,710263	± 0,000015
Latte	Latte 1B	Giugno 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710264	± 0,000009
Suolo (0-10 cm)	Suolo 2A	Ottobre 2016	Sito 2	NH ₄ -A	0,709424	± 0,000009
Suolo (0-10 cm)	Suolo 2B	Ottobre 2016	Sito 2	NH ₄ -A	0,709457	± 0,000008
Suolo (0-10 cm)	Suolo 2C	Ottobre 2016	Sito 2	NH ₄ -A	0,709272	± 0,000012
Suolo (0-10 cm)	Suolo 2D	Ottobre 2016	Sito 2	NH ₄ -A	0,709216	± 0,000007
Vegetazione	Erba 2A	Ottobre 2016	Sito 2	Calcinazione	0,709473	± 0,000006
Vegetazione	Erba 2B	Ottobre 2016	Sito 2	Calcinazione	0,709458	± 0,000021
Foraggio	Orzo	Ottobre 2016	Sito 2	Calcinazione	0,709908	± 0,000008
Foraggio	Erba Medica	Ottobre 2016	Sito 2	Calcinazione	0,709204	± 0,000034
Latte	Latte 2A	Ottobre 2016	Sito 2	Calcinazione	0,709341	± 0,000018

Campioni	Sigla Campione	Data campionamento	Sito Campionamento	Estrazione	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
Suolo (0-10cm)	Suolo 3A	Luglio 2017	Sito 3	NH ₄ -A	0,710218	$\pm 0,000015$
Vegetazione	Erba 3A	Luglio 2017	Sito 3	Calcinazione	0,709994	$\pm 0,000015$
Foraggio	Foraggio 3A	Luglio 2017	Sito 3	Calcinazione	0,70917	$\pm 0,000012$
Latte	Latte 3A	Luglio 2017	Sito 3	Calcinazione	0,710011	$\pm 0,000025$
Suolo (0-10cm)	Suolo 4A	Luglio 2017	Sito 4	NH ₄ -A	0,710408	$\pm 0,000010$
Vegetazione	Erba 4A	Luglio 2017	Sito 4	Calcinazione	0,710195	$\pm 0,000010$
Latte	Latte 4A	Luglio 2017	Sito 4	Calcinazione	0,710161	$\pm 0,000011$
Suolo (0-10cm)	Suolo 5A	Novembre 2017	Sito 5	NH ₄ -A	0,710120	$\pm 0,000031$
Vegetazione	Erba 5A	Novembre 2017	Sito 5	Calcinazione	0,709998	$\pm 0,000024$
Latte	Latte 5A	Novembre 2017	Sito 5	Calcinazione	0,710086	$\pm 0,000011$

I valori isotopici dello Sr degli estratti in acetato dei suoli nelle cinque aree campionate variano tra $0,709216 \pm 0,000007$ del campione Suolo 2D del sito 2 e $0,710408 \pm 0,000010$ del campione Suolo 4A del sito 4. La caratterizzazione isotopica dello Sr mostra composizioni isotopiche del substrato roccioso e dei suoli in accordo con i valori isotopici di letteratura relativi alle litologie dei Distretti Vulcanici dei Vulsini, dei Sabatini, dei Colli Albani e di Vico (*Rogers et al., 1985; Ferrara et al., 1985; Ferrara et al., 1986; Conticelli et al., 1997; Gasperini et al., 2003; Perini et al., 2004; Perini et al., 2004; Boari et al., 2009*). Come si può notare dalla figura 5, si riscontra una sovrapposizione tra le composizioni isotopiche dei campioni di suolo, di erba e di latte prelevati nei cinque siti studiati e la geologia presente nell'area laziale. I siti sono ubicati su aree in cui la geologia è nel complesso uniforme: i depositi vulcanici presenti nelle zone di produzione sono caratterizzati da un'età compresa tra i 600.000 e i 15.000 anni fa e da una analoga paragenesi mineralogica. Come indicato dalle analisi diffrattometriche, i campioni di suolo riflettono la composizione mineralogica delle rocce da cui derivano e che principalmente determina la composizione isotopica della frazione labile di Sr.

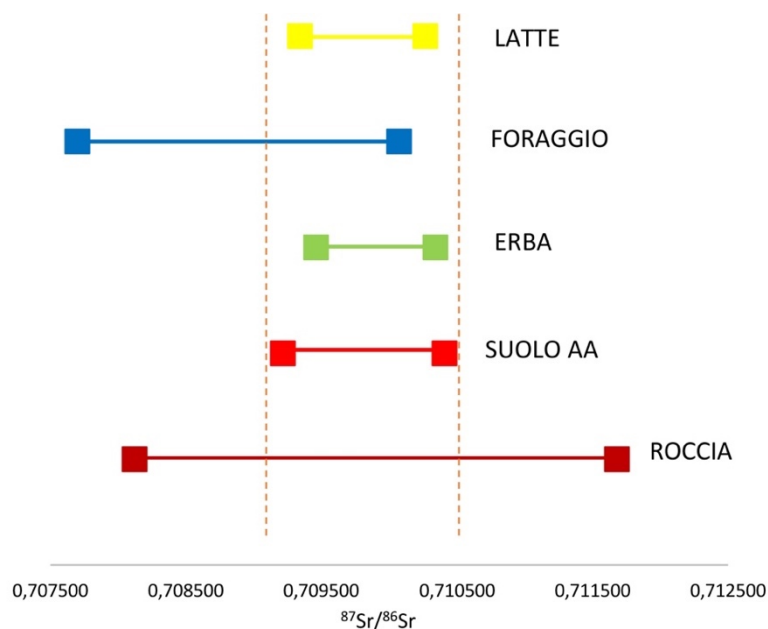


Fig.5-Quadro riassuntivo delle variazioni isotopiche nelle matrici ambientali dell'area di produzione del Pecorino Romano DOP del Lazio.

I rapporti isotopi dello Sr degli estratti totali dei campioni di erba presente nei pascoli invece oscillano tra $0,709458 \pm 0,000021$ del campione Erba 2B del sito 2 e $0,710341 \pm 0,000020$ del campione Erba 1C del sito 1. Gli estratti totali dei campioni di latte presentano composizioni isotopiche tra $0,709341 \pm 0,000018$ del campione Latte 2A del sito 2 e $0,710264 \pm 0,000009$ del campione Latte 1B del sito 1. Negli estratti totali relativi al foraggio si riscontrano valori del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ che variano tra $0,707699 \pm 0,000008$ del campione Barbabietola da zucchero essiccata in uso nel Sito1 e $0,710073 \pm 0,000034$ del campione Fieno del sito 1.

Nel sito 1 è stata misurata la composizione isotopica dello Sr anche di resti organici e materiale fecale per incrementare il database isotopico dello Sr lungo la catena alimentare. In aggiunta è stata misurata la composizione isotopica dello Sr delle acque della rete idrica locale e di un pozzo artesiano usato per abbeverare le greggi e per il ciclo produttivo dei formaggi (Tabella 3).

Tabella 3-Analisi isotopiche di campioni di acqua, dente e feci degli ovini e formaggi locali prelevati nel sito1.

Campioni	Sigla Campione	Data campionamento	Sito Campionamento	Estrazione	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
Acqua Pozzo	Acqua 1A	Dicembre 2015	Sito 1	Evaporazione	0,710573	$\pm 0,000012$
Acqua Rete Idrica	Acqua 1B	Dicembre 2015	Sito 1	Evaporazione	0,710337	$\pm 0,000012$
Smalto Dentale Ovino	DO	Marzo 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710290	$\pm 0,000007$
Feci	Feci 1	Giugno 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710255	$\pm 0,000005$
Formaggio Locale	Caciotta	Aprile 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710039	$\pm 0,000007$
Formaggio Locale	Ricotta	Giugno 2016	Sito 1	Calcinazione	0,710056	$\pm 0,000010$

I campioni di acqua mostrano valori isotopici dello Sr in accordo con quelli delle rocce totali. I campioni di materiale fecale e lo smalto dentale di un ovino presentano composizioni isotopiche dello Sr simili a quello dei campioni di suolo, di erba e di latte.

I campioni di altri formaggi locali non stagionati (Caciotta e Ricotta) del produttore locale hanno valori isotopici sovrapponibili, non influenzato dalla stagione: il campione di formaggio tipo Caciotta è stato prodotto con latte ovino nella stagione primaverile, mentre il campione di formaggio tipo Ricotta è stato prodotto con latte bovino nella stagione estiva.

Per quanto riguarda i campioni di formaggio Pecorino Romano DOP, nella Tabella 4 sono riportati i rapporti isotopici dello Sr di nove campioni prelevati direttamente dal produttore laziale “I Buonatavola” e indicati con la sigla PRDL (provenienza dalla regione Lazio) e tre campioni generici di Pecorino Romano DOP (PRDD) acquistati negli esercizi commerciali della provincia di Viterbo e Roma. Per raffinare la caratterizzazione geografica del Pecorino Romano DOP del Lazio sono stati analizzati, dei campioni di formaggio Pecorino con etichetta di provenienza e produzione nella regione Sardegna, che detiene il monopolio produttivo di questo tipo di formaggio ed indicati con la sigla PRDS. Sempre con l’obiettivo della caratterizzazione geografica dei prodotti alimentari DOP, è stata misurata la composizione isotopica di due campioni di Pecorino Romano DOP provenienti dalla Gran Bretagna (PRDGB) e dalla Francia (PRDF), che riportano in etichetta come area di produzione la regione Sardegna.

Tabella 4-Composizione isotopica dello Sr dei campioni di formaggio Pecorino Romano DOP.

Campioni	Sigla Campione	Data campionamento	Sito Campionamento	Estrazione	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
Pecorino Romano DOP	PRDL1	2015	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710100	$\pm 0,000012$
Pecorino Romano DOP	PRDL2	2016	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710013	$\pm 0,000014$
Pecorino Romano DOP	PRDL3	2016	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710068	$\pm 0,000015$
Pecorino Romano DOP	PRDL4	2016	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710072	$\pm 0,000010$
Pecorino Romano DOP	PRDL5	2016	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710055	$\pm 0,000010$
Pecorino Romano DOP	PRDL6	2017	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710067	$\pm 0,000012$
Pecorino Romano DOP	PRDL7	2017	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710027	$\pm 0,000013$
Pecorino Romano DOP	PRDL8	2017	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710017	$\pm 0,000006$
Pecorino Romano DOP	PRDL9	2017	Produttore Lazio	Calcinazione	0,710067	$\pm 0,000012$

Campioni	Sigla Campione	Data campionamento	Sito Campionamento	Estrazione	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
Pecorino Romano DOP	PRDS1	2015	Commercializzato Sardegna	Calcinazione	0,709524	$\pm 0,000024$
Pecorino Romano DOP	PRDS2	2016	Commercializzato Sardegna	Calcinazione	0,709757	$\pm 0,000007$
Pecorino Romano DOP	PRDS3	2016	Commercializzato Sardegna	Calcinazione	0,709510	$\pm 0,000006$
Pecorino Romano DOP	PRDS4	2017	Commercializzato Sardegna	Calcinazione	0,709859	$\pm 0,000022$
Pecorino Romano DOP	PRDS5	2017	Commercializzato Sardegna	Calcinazione	0,709171	$\pm 0,000012$
Pecorino Romano DOP	PRDD1	2016	Commercializzato Lazio	Calcinazione	0,710300	$\pm 0,000009$
Pecorino Romano DOP	PRDD2	2016	Commercializzato Lazio	Calcinazione	0,710616	$\pm 0,000012$
Pecorino Romano DOP	PRDD3	2017	Commercializzato Lazio	Calcinazione	0,708904	$\pm 0,000012$
Pecorino Romano DOP	PRDGB	2016	Commercializzato Gran Bretagna	Calcinazione	0,708171	$\pm 0,000028$
Pecorino Romano DOP	PRDF	2017	Commercializzato Francia	Calcinazione	0,709465	$\pm 0,000022$

I valori isotopici dei formaggi prelevati direttamente dal caseificio del produttore laziale variano tra $0,710013 \pm 0,000014$ del PRDL2 e $0,710100 \pm 0,000012$ del PRDL1. I campioni del Pecorino Romano DOP prodotti in Sardegna variano tra $0,709171 \pm 0,000012$ del PRDS5 a $0,709859 \pm 0,000022$ del PRDS4. I restanti formaggi venduti in confezione, sia italiani che esteri, mostrano valori molto differenti: compresi tra $0,708171 \pm 0,000022$ (PRDGB) e $0,710616 \pm 0,000012$ (PRDD2). Nella fig. 6 sono riportati le composizioni isotopiche dello Sr dei campioni di formaggio Pecorino Romano DOP analizzati.

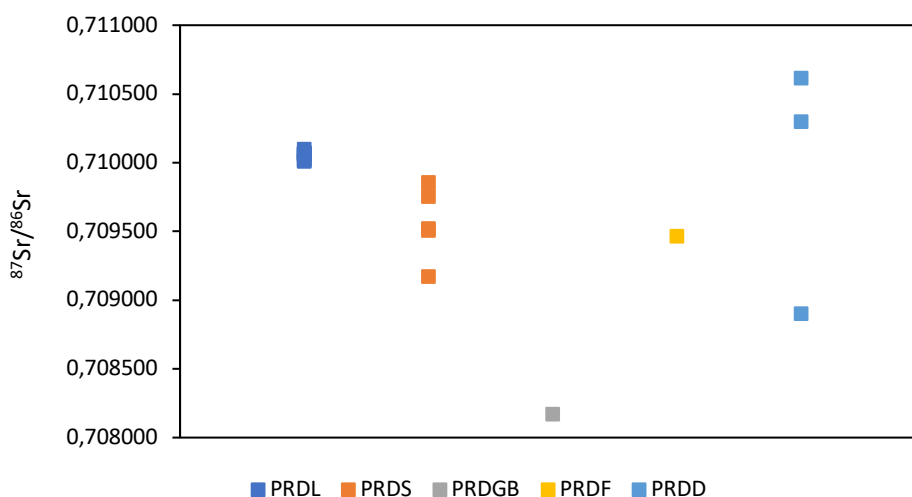


Fig. 6-Composizioni isotopiche dello Sr dei diversi campioni di Pecorino Romano DOP.

-Analisi isotopi stabili

Nella tabella 5 vengono riportate le analisi degli isotopi stabili di Azoto (N) e Carbonio (C) di alcuni elementi della filiera di produzione del Pecorino Romano DOP del Lazio relativi ai cinque siti di approvvigionamento del latte.

Tabella 5-Analisi degli isotopi di N e C di alcuni campioni prelevati nei cinque siti di approvvigionamento del latte.

CAMPIONI	SIGLA	SITO	$\delta^{15}\text{N}$	SD	N	$\delta^{13}\text{C}$	SD	N
			[‰] _{AIR}			[‰] _{V-PDB}		
Erba	Erba 1A	Sito1	-3,88	0,004	2	-25,18	0,3	3
Erba	Erba 2A	Sito 2	-3,88	0,003	2	-29,51	0,1	3
Erba	Erba 3A	Sito 3	-5,84	0,2	3	-26,42	0,06	3
Erba	Erba 4A	Sito 4	-4,86	0,03	2	-28,19	0,11	3
Erba	Erba 5A	Sito 5	-5,82	0,37	2	-31,05	0,13	3
Foraggio	Fieno	Sito 1	-6,73	0,11	2	-28,6	0,72	3
Foraggio	Orzo	Sito 2	-3,16	0,22	3	-25,71	0,02	3
Foraggio	Foraggio 3A	Sito 3	-3,79	0,27	2	-25,05	1,49	3
Latte	Latte 1A	Sito1	6,07	0,18	5	-30,14	0,23	5
Latte	Latte 2A	Sito 2	5,09	0,13	4	-26,51	0,37	4
Latte	Latte 3A	Sito 3	4,07	0,18	4	-24,52	0,12	4
Latte	Latte 4A	Sito 4	3,25	0,06	4	-28,65	0,17	4
Latte	Latte 5A	Sito 5	4,52	0,03	4	-28,16	0,07	4
Pecorino Romano DOP	PRDL1	Produttore Lazio	4,47	0,07	3	-29,53	0,07	3
Pecorino Romano DOP	PRDL4	Produttore Lazio	5,12	0,05	3	-29,21	0,08	3
Pecorino Romano DOP	PRDL5	Produttore Lazio	5,22	0,05	3	-29,95	0,11	3
Pecorino Romano DOP	PRDS1	Produttore Sardegna	7,13	0,02	3	-29,07	0,11	3
Pecorino Romano DOP	PRDS2	Produttore Sardegna	6,32	0,02	3	-27,32	0,08	3
Pecorino Romano DOP	PRDS3	Produttore Sardegna	6,31	0,01	3	-28,05	0,09	3
Pecorino Romano DOP	PRDS4	Produttore Sardegna	6,08	0,04	3	-27,85	0,08	3
Pecorino Romano DOP	PRDGB	Supermercato Gran Bretagna	6,89	0,06	3	-28	0,09	3
Pecorino Romano DOP	PRDF	Supermercato Francia	6,93	0,12	3	-28,67	0,2	3
Pecorino Romano DOP	PRDD1	Supermercato Italia	6,46	0,11	3	-26,59	0,04	3
Pecorino Romano DOP	PRDD2	Supermercato Italia	6,45	0,13	3	-28,35	0,08	3

Queste analisi sono state effettuate su cinque tipi di erba, ognuna appartenente ad uno dei cinque siti, sui tre tipi di foraggio utilizzato, su cinque campioni di latte prelevati nella stessa stagione (autunno 2017) in tutti e cinque i siti e infine su tre campioni laziali (PRDL), quattro sardi (PRDS), due provenienti da supermercati italiani (PRDD) e due da supermercati stranieri (PRDGB e PRDF) commercializzati in confezione con annessa etichetta.

I valori degli isotopi dell'azoto presentano valori negativi nei campioni di erba e di foraggio e valori positivi nei campioni di latte e di formaggio. Nei campioni di erba i valori di $\delta^{15}\text{N}$ variano da -5,84 del campione Erba 3A a -3,88 dei campioni Erba 1A ed Erba 2A. Per i campioni di foraggio i valori di $\delta^{15}\text{N}$ sono compresi tra quello del campione di fieno, il valore più negativo (-6,73), e quello del campione orzo (-3,16). I campioni di latte hanno valori isotopi dell'azoto compresi tra 3,25 (Latte 4A) e 6,07 (Latte 1A). I campioni di formaggio Pecorino Romano DOP del Lazio hanno $\delta^{15}\text{N} = 4,47 - 5,22$ (PRDL1 e PRDL4); mentre i prodotti sardi presentano $\delta^{15}\text{N} = 6,08 - 7,13$ (PRDS4 e PRDS1). I formaggi laziali e quelli esteri commercializzati presentano valori compresi nell'intervallo 6,45 del PRDD2 e 6,93 del PRDF, che si sovrappongono all'intervallo di valori del Pecorino Romano DOP della Sardegna (Fig.7)

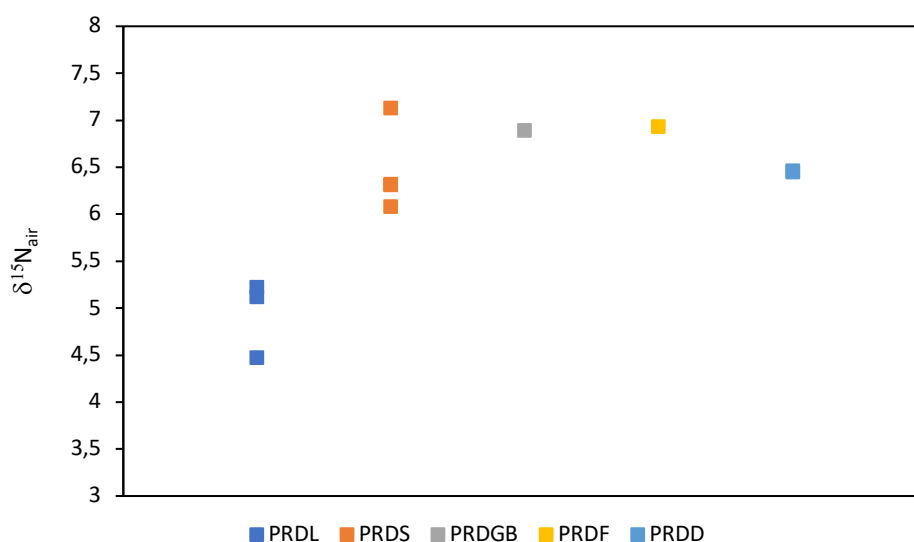


Fig.7-Valori isotopici di $\delta^{15}\text{N}$ nei diversi campioni di Pecorino Romano DOP.

Gli isotopi del carbonio sono negativi in tutti i campioni selezionati. I campioni di erba presentano valori di $\delta^{13}\text{C}$ molto variabili, compresi tra -31,05 del campione Erba 5A e -25,18 del campione Erba 1A. I campioni di foraggio variano da -28,60 del campione fieno a -25,05 del campione foraggio 3A, anche se questo campione presenta una deviazione standard (SD) significativa, in quanto maggiore di 0,5. Come i campioni di erba, anche quelli del latte presentano valori di $\delta^{13}\text{C}$ molto variabili compresi tra -30,14 (Latte 1A) e -24,52 (Latte 3A). I campioni di formaggio del Pecorino Romano DOP del Lazio sono simili: variano tra -29,95 del campione PRDL5 e -29,21 del campione PRDL4; il Pecorino Romano DOP prodotto in Sardegna ha valori isotopici del C più variabili compresi fra -29,07 del PRDS1 e -27,31 del PRDS2. I campioni di formaggio commercializzati all'estero, ma prodotto in Sardegna secondo le indicazioni in, presentano valori isotopici ($\delta^{13}\text{C}$ tra -28,67 e -28,00, rispettivamente per i campioni PRDF e PRDGB) che risultano nell'intervallo di valori dei campioni di Pecorino Romano DOP della Sardegna. Più variabili i campioni di formaggio commercializzati nel Lazio: il PRDD2 presenta un valore di -28,35 e PRDD1 un valore di -26,59. Nella figura 8 sono riassunti i valori isotopici del C dei campioni analizzati.

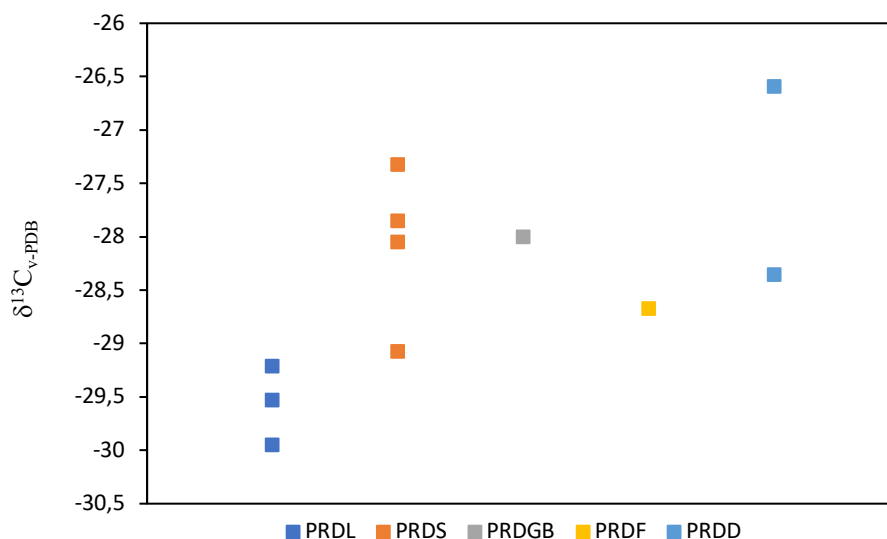


Fig.8- Valori isotopici del carbonio dei campioni di Pecorino Romano DOP analizzati.

5.3-Analisi chimiche

Sui diversi campioni della filiera di produzione del Pecorino Romano DOP sono state analizzate le concentrazioni di diversi elementi in traccia: Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi ed U. Le concentrazioni di questi metalli sono in accordo con i dati di letteratura (*Federico and Peccerillo, 2002; Conticelli et al., 1997; Barbieri et al., 1988*).

Poiché sono maggiormente rappresentativi dell'area in esame, nei campioni del sito 1 e del sito 2 sono state determinate le concentrazioni anche di Al, V, Cr, Mn ad esclusione delle matrici organiche a causa dell'interferenza avvenuta durante il processo di calcificazione con Ni ed acciaio

-SITO 1

Le concentrazioni di selezionati elementi in traccia di campioni suolo e roccia prelevati nel sito 1 sono riportati nella Tabella 6. Le rocce presentano concentrazioni degli elementi determinati simili a quelli di letteratura. *Federico and Peccerillo, 2002; Conticelli et al., 1997; Barbieri et al., 1988*).

I due litotipi vulcanici hanno concentrazioni diverse di tutti gli elementi determinati, ad eccezione del Ba. Negli estratti in acetato d'ammonio, utilizzati per definire la quantità degli elementi che può essere scambiata nell'interazione acqua-roccia-suolo, si può osservare una scarsa mobilità geochimica degli ioni, ad eccezione dell'Al, Mn, Fe, Rb, Sr e del Ba. Lo stesso protocollo di estrazione in acetato d'ammonio usato per i suoli, ha evidenziato che le concentrazioni degli elementi chimici analizzati sono comparabili con quelle negli estratti in acetato delle rocce. Si può osservare che Ga, Tl e Bi sono più abbondanti negli estratti dei suoli che delle rocce, verosimilmente per effetto dell'adsorbimento e successivamente rilascio da parte della componente argillosa del suolo, mentre As e Pb negli estratti in acetato d'ammonio dei suoli sono simili a quelli delle rocce.

Tabella 6-Analisi chimiche dei campioni roccia e suolo prelevati nel sito1. Le concentrazioni degli elementi sono in mg/kg.
bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)
SIGLA	TRSN	LAVA	TRSN AA	LAVA AA	Suolo 1A	Suolo 1B	Suolo 1C	Suolo 1D
Al	53193,31	52497,95	33,09	148,08	18,26	61,19	9,59	70,59
V	121,90	250,29	0,34	0,28	0,26	0,37	0,08	0,82
Cr	17,73	20,14	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,04
Mn	1077,58	538,90	3,51	2,35	5,94	5,15	12,12	14,81
Fe	29940	22166,26	4,78	7,58	10,72	59,50	7,52	48,97
Ga	172,61	227,97	0,09	0,31	0,98	1,35	5,7	10,94
As	14,5	46,76	0,02	0,34	0,05	0,08	0,06	0,15
Se	9,43	6,4	0,31	0,08	0,01	0,05	0,03	0,04
Rb	755,04	621,62	20,23	9,04	69,99	71,34	217,33	40,58
Sr	2369,5	1007	75,15	16,74	102,66	106,57	602,55	57,34
Cd	4,86	2,09	0,15	0,11	0,02	0,01	0,04	0,02
Cs	54,05	40,3	1,85	0,8	3,21	3,06	5,00	2,1
Ba	1039,01	1058,56	4,91	13,45	6,93	9,01	36,75	70,69
Tl	4,48	2,85	0,17	0,05	0,26	0,32	0,68	0,28
Pb	96,57	63,92	0,77	0,49	0,3	0,4	0,21	0,52
Bi	0,1	2,26	0,006	0,02	0,37	0,36	0,1	0,1
U	18,95	9,63	0,15	0,28	0,02	0,05	0,03	0,03

Per i campioni di erba, foraggio e latte le analisi chimiche sono riportate nella Tabella 7. Si può osservare come nei campioni totali di erba le concentrazioni di metalli pesanti sono più elevate rispetto agli estratti in acetato dei suoli. In aggiunta, lo Sr è l'elemento con valore di concentrazione maggiore in tutti i campioni: 36,37 mg/kg nel campione Erba 1A, 31,51 mg/kg in quello Erba 1B e 228,05 mg/kg nel campione di Erba 1C. Presenti in concentrazioni significative anche Rb e Ba. Il Tl risulta essere l'elemento in minor concentrazione nei campioni Erba 1B (0,004 mg/kg) ed Erba 1C (0,01 mg/kg) suggerendo che questo elemento non entra nella catena alimentare; assente nel campione Erba 1 A, dove invece è il Cs l'elemento con il valore di concentrazione più basso (0,02 mg/kg). L'As e il Pb sono più concentrati nella vegetazione. Nei campioni di foraggio si osservano concentrazioni significative per gli stessi elementi del suolo e dell'erba. Lo Sr nel campione Barbabietola da zucchero è l'elemento a maggior concentrazione con 70,22 mg/kg mentre il Tl è l'elemento con valori minimi di concentrazione (0,003 mg/kg). Nel campione fieno lo Sr presenta le concentrazioni più elevate (15,44 mg/kg), mentre Bi e Se i valori di concentrazione più bassi (0,04 mg/kg).

Tabella 7-Analisi chimiche dei campioni di erba, di foraggio e di latte del sito1. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Erba			Foraggio		Latte	
	Erba 1A	Erba 1B	Erba 1C	Barbabietola	Fieno	Latte 1A	Latte 1B
Ga	3,43	1,22	2,25	4,33	bdl	0,05	0,08
As	0,31	0,21	0,4	0,09	0,04	0,02	0,03
Se	6,03	2,18	6,25	0,07	8,77	0,39	0,15
Rb	19,6	30,59	52,98	3,21	6,13	0,36	1,03
Sr	36,37	31,51	228,05	70,22	15,44	1,81	3,43
Cd	0,06	0,02	0,03	0,02	0,06	0,09	0,01
Cs	0,02	0,05	0,09	0,02	bdl	0,0007	0,01
Ba	20,26	8,5	15,42	28,73	2,89	0,27	0,33
Tl	bdl	0,004	0,01	0,003	bdl	0,00005	0,008
Pb	3,6	0,86	2,1	0,68	1,15	0,56	0,71
Bi	0,14	0,24	0,09	0,33	0,04	0,003	0,23
U	bdl	0,04	0,03	0,03	bdl	bdl	0,04

Nel campione fieno sono assenti Ga, Cs, Tl ed U. Nei campioni di latte le concentrazioni di metalli sono inferiori rispetto a quelle rilevate nei campioni di erba. Il campione Latte 1A, prelevato nella stagione invernale, mostra per la maggior parte degli elementi delle concentrazioni più basse rispetto al campione Latte 2A, prelevato nella stagione estiva. Lo Sr è l'elemento a più alta concentrazione in entrambi i campioni di latte (1,81 mg/kg nel campione Latte 1A e 3,43 mg/kg nel campione Latte 2A). Il Tl è sempre in concentrazione bassa (0,00005 mg/kg - 0,008 mg/kg). As e Pb mostrano valori di concentrazione inferiori a quelli dei campioni di erba del pascolo ma simili a quelli degli estratti in acetato d'ammonio di rocce e suoli.

Inoltre per il Sito 1 sono state determinate anche le concentrazioni dei metalli in materiale organico (feci e smalto dente ovino). Nella Tabella 8 si riporta anche il chimismo di altri formaggi prodotti e venduti a Nepi (VT) da un caseificio locale.

I campioni di formaggio locale hanno alcune peculiarità. Nella Ricotta il Rb e il Bi sono rispettivamente gli elementi più abbondanti (9,20 mg/kg) e meno abbondante (0,007 mg/kg). Sr e Ba sono i più abbondanti nel formaggio tipo Caciotta. Trascurabili sempre le concentrazioni di Tl e U, mentre As e Pb sono simili a quelle riscontrate nei campioni di latte.

Nel materiale fecale si può osservare come i metalli con concentrazioni significative siano gli di suolo ed erba: Rb, Sr e Ba (17,95 - 62,36 - 7,03 mg/kg). Gli altri elementi sono tutti in concentrazione bassa. Nello smalto dentale ovino la quantità di Sr supera i 500 mg/kg, mentre As e Pb hanno concentrazione di 0,16 mg/kg e di 1,30 mg/kg, che risultano nell'intervallo di valori dell'erba.

Tabella 8- Analisi chimiche di formaggi locali, materiale fecale e dente ovino prelevati nel sito 1. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Formaggio Locale	Formaggio Locale	Materiale fecale	Smalto dentale ovino
SIGLA	Caciotta	Ricotta	Feci 1A	DO
Ga	0,66	0,04	1,25	1,79
As	0,02	0,05	0,15	0,16
Se	0,45	1,26	0,13	0,14
Rb	1,82	9,2	17,95	1,7
Sr	31,4	7,26	62,37	504,77
Cd	0,004	0,01	0,02	0,28
Cs	0,007	0,73	0,26	0,22
Ba	5,75	2,74	7,03	15,85
Tl	0,001	bdl	0,0005	0,34
Pb	0,2	0,41	0,61	1,3
Bi	0,05	0,007	0,51	bdl
U	0,002	bdl	0,08	0,15

-SITO 2

Le concentrazioni degli elementi chimici dei campioni del sito 2 sono riportati nella Tabella 9.

Gli estratti in acetato dei quattro suoli presentano tutti elevato tenore di Al (17,52 mg/kg del Suolo 2B e 124,78 mg/kg del Suolo 2D), Fe (4,58 mg/kg del Suolo 2B e 51,98 mg/kg del Suolo 2A), Sr (57,07 mg/kg del Suolo 2A e 82,70 mg/kg del Suolo 2D) e Ba (31,65 del Suolo 2A e 54,34 del Suolo 2D). In aggiunta il Suolo 2D ha concentrazioni maggiori per la maggior parte degli elementi chimici analizzati. Nel Suolo 2A il Cd e l'U sono gli elementi con concentrazione minore (0,01 mg/kg), per il campione Suolo 2B è l'U (0,009 mg/kg) e il Bi per i campioni Suolo 2C (0,005 mg/kg) e Suolo 2D (0,01 mg/kg). Concentrazioni significative si riscontrano anche per il Ba (31,65 mg/kg e 54,34 mg/kg rispettivamente nel Suolo 2A e nel Suolo 2D) e il Rb (11,63 mg/kg del Suolo 2A e 21,53 mg/kg del Suolo 2D). Ad eccezione del Ga, tutti gli altri metalli hanno concentrazioni inferiori a 1 mg/kg. Nel campioni di erba l'elemento a maggior concentrazione è lo Sr (24,88 mg/kg del campione Erba 2A e 27,23 mg/kg del campione Erba 2B), mentre il Cd è l'elemento con il minor valore di concentrazione (0,007 mg/kg nell'Erba 2A e 0,008 mg/kg nell'Erba 2B). Infine l'As mostra concentrazioni simili a quelle degli estratti in acetato d'ammonio dei suoli mentre il Pb è più concentrato (1,24 e 0,76 mg/kg Erba 2A e Erba 2B). In entrambi i campioni è assente il Tl. Il campione di foraggio relativo all'orzo ha alta e bassa concentrazione rispettivamente di Rb (77,35 mg/kg) e Bi (0,02 mg/kg). Inoltre, il Pb ha un valore di concentrazione di 0,37 mg/kg, mentre As, Tl e U sono assenti. Il campione di foraggio Erba Medica ha concentrazione in ordine decrescente di Rb (95,08 mg/kg), Sr (93,62 mg/kg) e Ba (9,30 mg/kg). Il valore più basso di concentrazione è misurato per l'U (0,006 mg/kg). L'As ha un valore di concentrazione di 0,19 mg/kg e il Pb di 0,80 mg/kg.

Tabella 9-Analisi chimiche dei campioni prelevati nel sito 2. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale; n.d = non determinati.

CAMPIONI	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Erba	Erba	Latte	Foraggio	Foraggio
SIGLA	Suolo 2A	Suolo 2B	Suolo 2C	Suolo 2D	Erba 2A	Erba 2B	Latte 2A	Orzo	Erba Medica
Al	72,35	17,52	18,54	124,78	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
V	0,40	0,30	0,26	0,90	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cr	bdl	bdl	bdl	bdl	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Mn	11,62	1,56	1,86	8,67	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Fe	51,98	4,58	4,87	34,70	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ga	5,29	6,27	6,52	8,45	1,02	0,63	0,07	0,05	1,45
As	0,07	0,06	0,09	0,2	0,06	0,07	0,02	bdl	0,19
Se	0,02	0,03	0,01	0,07	0,12	0,14	0,24	1,53	1,97
Rb	11,63	13,43	18,42	21,53	1,65	0,72	3,43	77,35	95,08
Sr	57,07	67,37	65,31	82,7	24,88	27,23	5,91	6,61	93,62
Cd	0,01	0,01	0,008	0,02	0,007	0,008	0,001	0,03	0,02
Cs	0,32	0,3	0,32	0,54	0,01	0,01	0,003	5,34	0,05
Ba	31,65	37,52	40,39	54,34	5,77	3,52	0,44	4,03	9,3
Tl	0,02	0,02	0,03	0,05	bdl	bdl	0,001	bdl	0,009
Pb	0,3	0,18	0,19	1,04	1,24	0,76	0,15	0,37	0,8
Bi	0,04	0,02	0,005	0,01	0,11	0,34	0,03	0,02	0,08
U	0,01	0,009	0,006	0,05	0,009	0,009	0,001	bdl	0,006

Nel campione di Latte autunnale 2A, le concentrazioni degli elementi analizzati sono più basse di quelle dell'erba totale. Sr e Rb sono i più concentrati (Sr = 5,91 mg/kg; Rb = 3,43 mg/kg); Cd, Tl e U hanno concentrazione di 0,001 mg/kg, As di 0,02 mg/kg e Pb di 0,15 mg/kg, entrambi con valori inferiori a quelli dei campioni di suolo, di erba e di foraggio.

-SITO 3

Nella tabella 10 vengono mostrati le analisi chimiche riferite ai campioni del sito 3. L'estratto in acetato di ammonio del campione di Suolo 3A mostra un'alta concentrazione di Ba (99,62 mg/kg), di Sr (67,55 mg/kg) e di Rb (17,07 mg/kg). Il valore di concentrazione dell'As è di 0,15 mg/kg, del Pb 1,20 mg/kg e del Tl 0,14 mg/kg. Il campione di Erba 3 A ha alta concentrazione di Rb (30,21 mg/kg) e valori significativi anche per Sr e Ba. Il Tl è scarso (0,03 mg/kg), mentre l'As (0,10 mg/kg) e il Pb (0,58 mg/kg), hanno concentrazioni più basse degli estratti in acetato di ammonio del campione di Suolo 3 A.

Tabella 10-Analisi chimiche dei campioni prelevati nel sito 3. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale

CAMPIONI	Suolo (0-10cm)	Erba	Latte	Foraggio
SIGLA	Suolo 3A AA	Erba 3A	Latte 3A	Foraggio 3A
Ga	4,77	0,18	0,01	0,19
As	0,15	0,1	0,02	0,06
Se	0,11	0,52	0,14	0,02
Rb	17,07	30,21	11,32	4,4
Sr	67,55	9,98	0,95	15,97
Cd	0,19	0,09	0,005	0,06
Cs	1,53	0,38	0,36	0,06
Ba	99,62	9,76	0,54	10,65
Tl	0,14	0,03	0,002	bdl
Pb	1,2	0,58	0,08	0,43
Bi	0,03	0,08	0,004	0,002
U	0,03	bdl	bdl	0,08

Nel campione totale di foraggio Sr (15,97 mg/kg) e Ba (10,65 mg/kg) hanno alte concentrazioni mentre As e Pb hanno concentrazioni inferiori a 1 mg/kg (As = 0,06 mg/kg; Pb = 0,43 mg/kg). Bassa è la concentrazione di Bi (0,002 mg/kg), assente il Tl. Nel campione Latte 3A, prelevato nella stagione estiva dal sito 3, la concentrazione massima si riscontra per il Rb (13,98 mg/kg) e la minima per il Tl (0,002 mg/kg), come per il campione Erba 3A. Risulta assente in entrambi i campioni l'U. Lo Sr ha una concentrazione di 0,95 mg/kg, inferiore di dieci volte rispetto a quello presente nel campione Erba 3A. Anche i valori dell'As e del Pb risultano essere inferiori a quelli dell'estratto in acetato del campione Suolo 3A, Erba 3 A e del Foraggio 3 A.

-SITO 4

Le analisi chimiche dei campioni del sito 4 sono riportate nella Tabella 11. L'estratto in acetato d'ammonio del Suolo 4A mostra un'elevata concentrazione di Ba (80,62 mg/kg). Concentrazioni rilevanti si osservano anche per lo Sr (17,93 mg/kg) e il Rb (8,19 mg/kg). L'As mostra un valore di concentrazione di 0,27 mg/kg, mentre il Pb è significativamente più elevato (4,12 mg/kg). Il campione Erba 4A tal quale mostra valori significativi di concentrazione di Rb (72,17 mg/kg) e Ba (27,30 mg/kg). Il Tl è l'elemento con la concentrazione più bassa(0,04 mg/kg). Si può, inoltre evidenziare che i contenuti di As e Pb risultano essere inferiori a quelli dell'estratto in acetato del Suolo 4A. Il campione tal quale del Latte 4A ha elevata concentrazione di Rb (15,75 mg/kg), mentre la concentrazione dello Sr è significativamente più bassa di quella del suolo e dell'erba (1,63 mg/kg). As, Cd, Pb e Tl sono inferiori a quelli riscontrati nel campione sono significativamente più bassi di quellidel Suolo 4A e dell'Erba 4A. L'U è al di sotto del limite di rivelabilità strumentale nel campione Erba 4A e Latte 4 A.

Tabella 11-Analisi chimiche dei campioni prelevati nel sito 4. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Suolo (0-10cm)	Erba	Latte
SIGLA	Suolo 4A AA	Erba 4A	Latte 4A
Ga	3,85	0,45	0,01
As	0,27	0,08	0,004
Se	0,13	0,2	0,25
Rb	8,19	72,17	15,75
Sr	17,93	18,55	1,63
Cd	1,26	0,1	0,002
Cs	1,85	0,48	0,43
Ba	80,62	27,3	1,05
Tl	0,19	0,04	bdl
Pb	4,12	0,56	0,03
Bi	0,04	0,05	0,001
U	0,23	bdl	bdl

-SITO 5

Le analisi chimiche dei campioni prelevati nel sito 5 sono mostrate nella Tabella 12. Nell'estratto in acetato del campione Suolo 5 A lo Sr (127,00 mg/kg) e il Bi (0,006 mg/kg) sono rispettivamente gli elementi a più alta e bassa concentrazione. Si hanno anche concentrazioni significative di Ba (73,5 mg/kg) e Rb (10,6 mg/kg). Il Se è assente mentre le concentrazioni di As, Pb e Tl sono inferiori a 1 mg/kg. Nel campione tal quale Erba 5A si hanno elevate concentrazioni di Sr (166,04 mg/kg) e di Ba (136,40 mg/kg) e subordinatamente di Rb (24,51 mg/kg) e Pb (7,40 mg/kg). Le concentrazioni di tutti i metalli sono maggiori nel campione Erba 5A all'estratto in acetato di ammonio del campione Suolo 5A, ad eccezione del Tl, che diminuisce in concentrazione (0,02 mg/kg). As e Pb sono arricchiti nell'erba. Nel campione Latte 5 A l'elemento a maggior concentrazione è il Rb (6,28 mg/kg). Tutti gli altri metalli hanno concentrazione di gran lunga minore rispetto agli altri componenti della filiera analizzati.

Tabella 12- Analisi chimiche dei campioni prelevati nel sito 5. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Suolo (0-10cm)	Vegetazione	Latte
SIGLA	Suolo 5A	Erba 5A	Latte 5A
Ga	1,44	5,63	0,04
As	0,2	1,43	0,01
Se	bdl	0,65	0,02
Rb	10,36	24,51	6,28
Sr	127,00	166,04	1,94
Cd	0,07	0,34	0,003
Cs	0,40	2,2	0,15
Ba	73,46	136,4	0,86
Tl	0,16	0,02	0,0001
Pb	0,78	7,4	0,01
Bi	0,006	0,07	0,0002
U	0,02	0,44	0,0001

-PECORINO ROMANO DOP DEL LAZIO

Nella Tabella 13 vengono riportati i valori di concentrazione dei metalli di nove campioni di formaggio Pecorino Romano DOP del Lazio (PRDL) provenienti dall'azienda casearia del produttore laziale. Dalla Tabella 13 risulta che i campioni di Pecorino Romano DOP sono caratterizzati da concentrazioni variabili di metalli, tuttavia lo Sr è l'elemento più abbondante (8,31 mg/kg, PRDL6 e 37,64 mg/kg del PRDL3).

Tabella 13- Analisi chimiche dei campioni di Pecorino Romano DOP del Lazio (PRDL). Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

SIGLA	PRDL1	PRDL2	PRDL3	PRDL4	PRDL5	PRDL6	PRDL7	PRDL8	PRDL9
Ga	0,06	0,82	1,05	0,35	0,07	1,00	0,08	0,07	0,08
As	0,002	0,01	0,01	0,34	0,04	0,5	0,02	0,02	0,03
Se	0,4	0,02	0,03	0,05	0,07	0,38	0,01	0,06	0,01
Rb	1,74	6,94	9,37	6,86	4,77	4,09	5,61	7,14	4,17
Sr	7,85	37,59	37,64	20,97	19,8	8,31	23,8	19,28	22,77
Cd	0,01	0,02	0,01	0,04	0,08	0,04	0,02	0,03	0,01
Cs	bdl	0,07	0,05	0,08	0,07	0,06	0,06	0,08	0,04
Ba	4,68	7,84	9,11	7,37	5,4	3,16	6,32	6,18	6,39
Tl	bdl	bdl	bdl	0,01	0,0004	0,004	0,03	bdl	bdl
Pb	0,12	0,11	0,24	0,08	1,33	0,05	0,15	0,31	0,13
Bi	0,01	0,003	0,003	0,22	0,02	0,02	0,002	0,003	0,003
U	bdl	0,001	0,001	0,05	0,01	0,002	bdl	bdl	0,003

Altri elementi con valori di concentrazioni significativi nei diversi campioni di Pecorino Romano DOP sono il Rb (1,74 mg/kg PRDL5 e 7,14 mg/kg PRDL8) e il Ba (3,16 mg/kg PRDL6 e 9,11 mg/kg PRDL3). Tutti gli altri elementi hanno concentrazioni inferiori a 1 mg/kg ad eccezione del Pb che nel campione PRDL 5 ha concentrazione di 1,33 mg/kg.

-PECORINO ROMANO DOP DELLA SARDEGNA

Nella tabella 14 vengono riportate le analisi relative ai campioni di Pecorino Romano DOP prodotto in Sardegna (PRDS).

Tabella 14- Analisi chimiche dei campioni di PRD della Sardegna. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

SIGLA	PRDS1	PRDS2	PRDS3	PRDS4	PRDS5
Ga	0,32	0,24	0,22	0,03	0,59
As	0,01	0,01	0,002	bdl	0,69
Se	0,05	0,03	0,02	0,28	0,31
Rb	0,1	0,34	0,47	0,04	0,43
Sr	6,22	9,72	9,19	6,47	7,24
Cd	0,002	0,002	0,002	0,04	0,05
Cs	0,0004	0,001	0,001	bdl	0,01
Ba	2,93	2,28	1,96	2,24	2,14
Tl	0,00003	0,0002	bdl	bdl	0,002
Pb	0,15	0,11	0,21	0,08	0,08
Bi	0,01	0,01	0,002	0,01	0,004
U	bdl	0,004	0,001	bdl	0,001

Anche nel Pecorino Romano DOP sardo, lo Sr è l'elemento più abbondante in tutti i campioni: (6,22 mg/kg, PRDS1 e 9,72 mg/kg, PRDS2). Il Ba varia tra 1,96 mg/kg del campione PRDS3 e 2,93 mg/kg del campione PRDS1, Sr e Ba sono mediamente meno abbondanti che nel Pecorino Romano DOP del Lazio. Tutti gli altri elementi hanno concentrazioni inferiori a 1 mg/kg e di nuovo la loro concentrazione media è più bassa che nel formaggio laziale.

-PECORINO ROMANO DOP COMMERCIALIZZATO

Nella seguente tabella 15 vengono riportate le concentrazioni dei campioni di Pecorino Romano DOP commercializzati in confezione con etichetta presso gli esercizi pubblici italiani (PRDD), francese (PRDF) ed inglese (PRDGB).

Tabella 15- Analisi chimiche dei campioni di PRD commercializzati con etichetta in Italia, Francia e Gran Bretagna. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	ITALIA	ITALIA	ITALIA	FRANCIA	GRAN BRETAGNA
SIGLA	PRDD1	PRDD2	PRDD3	PRDF	PRDGB
Ga	0,03	0,05	0,04	0,02	0,04
As	0,03	0,05	0,04	0,004	0,02
Se	0,19	0,35	0,04	bdl	0,62
Rb	0,25	0,78	0,76	1,37	0,53
Sr	6,87	6,12	6,97	6,09	7,42
Cd	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01
Cs	bdl	0,04	0,01	0,01	bdl
Ba	2,83	2,04	3,58	2,01	3,53
Tl	bdl	0,02	bdl	bdl	bdl
Pb	0,16	0,24	0,31	0,23	0,2
Bi	0,01	0,03	0,002	0,002	0,01
U	0,03	0,004	bdl	0,002	bdl

Osservando i dati della tabella 14 non risulta evidente una differenza significativa tra i formaggi in confezione acquistati italiani ed esteri. Significative differenze esistono con i formaggi prodotti nel caseificio nepesino, mediamente più ricchi in Rb, Sr e Ba. Trattandosi di una produzione locale, l'arricchimento degli elementi sopra menzionati può essere ereditato dalla peculiarità geologica dell'area produttiva.

5.4- Le Terre Rare

Per ogni matrice ambientale-vegetale-alimentare campionata nei siti di approvvigionamento del latte utilizzato nel caseificio sono state determinate le concentrazioni degli elementi del gruppo delle Terre Rare includendovi anche l'Yttrio (REY). I valori di concentrazione sono in accordo con i dati riportati in letteratura (*Buttinelli et al; 2011; Conticelli et al., 1997; Barbieri et al., 1988*).

I diagrammi delle REE sono stati ottenuti usando la normalizzazione al PAAS (*Post Archean Australian Shale*) trattandosi di processi superficiali. Inoltre, sono stati calcolati alcuni parametri notoriamente associati alla geochimica delle REE come il rapporto La_N/Yb_N e le anomalie di europio (Eu/Eu^*), cerio (Ce/Ce^*) e gadolinio (Gd/Gd^*):

$$Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{Sm_N * Gd_N} \quad (Taylor \text{ and } McLennan, 1985);$$

$$Ce/Ce^* = 3Ce / (2La + Nd) \quad (Taylor \text{ and } McLennan, 1989);$$

$$Gd/Gd^* = Gd / \sqrt{0,33Sm + 0,66Tb} \quad (Bau \text{ and } Dulski, 1996).$$

-SITO 1

In tabella 16 sono riportati i valori di concentrazione delle REY analizzate negli estratti totali e in acetato delle rocce e negli estratti in acetato dei suoli campionati.

-Tabella 16-Concentrazio di REY nei campioni di roccia e suolo del sito 1. Le concentrazioni sono in mg/kg.

CAMPIONI	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)
SIGLA	TRSN	LAVA	TRSN NH4-Acetato	LAVA NH4-Acetato	Suolo 1A	Suolo 1B	Suolo 1C	Suolo 1D
La	127,64	38,6	2,22	2,99	0,17	0,41	0,12	0,26
Ce	178,44	68,51	4,02	5,32	0,20	0,63	0,06	0,50
Pr	26,48	9,02	0,7	0,71	0,04	0,09	0,02	0,06
Nd	93,27	63,8	2,21	0,22	0,12	0,31	0,09	0,23
Sm	16,74	6,46	0,36	0,32	0,02	0,05	0,02	0,04
Eu	2,98	2,99	0,06	0,05	0,005	0,01	0,008	0,02
Gd	14,07	11,56	0,32	0,3	0,02	0,05	0,01	0,04
Tb	1,52	1,26	0,04	0,03	0,002	0,005	0,001	0,004
Dy	6,84	5,47	0,18	0,13	0,01	0,02	0,007	0,02
Y	28,42	9,04	0,86	0,56	0,05	0,11	0,04	0,08
Ho	1,17	0,89	0,03	0,02	0,002	0,004	0,001	0,003
Er	3,42	2,44	0,08	0,05	0,005	0,01	0,003	0,009
Tm	0,43	0,29	0,01	0,006	0,0007	0,002	0,0005	0,001
Yb	2,83	1,85	0,07	0,03	0,005	0,01	0,003	0,007
Lu	0,41	0,26	0,01	0,004	0,0007	0,001	0,0005	0,001
Σ REE	476,24	213,38	10,31	10,18	0,61	1,61	0,35	1,18
LREE	442,57	186,39	9,51	9,56	0,55	1,49	0,31	1,09
HREE	30,69	24,02	0,74	0,57	0,05	0,1	0,03	0,09
Eu/Eu*	0,91	1,61	0,82	0,75	1,17	0,93	2,31	2,33
Ce/Ce*	0,69	0,64	0,81	1,21	0,59	0,76	0,25	0,9
Gd/Gd*	1,3	1,67	1,22	1,42	1,46	1,46	1,35	1,46
La _N /Yb _N	3,32	1,54	2,34	7,34	2,51	3,02	2,95	2,74

Gli estratti in acetato delle rocce (roccia madre dei suoli) mostrano valori di concentrazione delle REY più bassi dei campioni tal quale.

A dispetto dell'alta concentrazione nelle rocce, le REE negli estratti in acetato e nei suoli, risultano molto più basse. Questo non è anomalo in quanto le REE sono scarsamente mobili e sono anche adsorbite nella frazione argillosa dei suoli. In tutte le matrici analizzate si hanno arricchimenti in LREE rispetto alle HREE. Rilevanti sono le anomalie positive di Eu nei suoli e le anomalie negative di Ce (escluso l'estratto in acetato della LAVA) e positive di Gd.

Nella tabella 17 vengono riportate le concentrazioni di REY dei campioni di erba, foraggio e latte del Sito 1.

Tabella 17-Concentrazio di REY nei campioni di vegetazione, foraggio e latte del sito 1. Le concentrazioni sono in µg/kg.

CAMPIONI	Erba	Erba	Erba	Foraggio	Foraggio	Latte	Latte
	SIGLA	Erba 1A	Erba 1B	Erba 1C	Barbabietola	Fieno	Latte 1A
La	187,52	755,77	946,17	259,56	142,52	2,03	10,04
Ce	252,98	779,67	701,36	433,90	406,65	1,42	12,21
Pr	30,78	127,89	112,98	57,76	28,20	0,45	1,73
Nd	113,83	432,27	365,20	210,17	102,70	1,73	5,62
Sm	18,79	71,89	56,47	42,13	18,27	0,26	0,95
Eu	6,70	13,74	11,82	14,41	4,07	0,09	0,26
Gd	18,12	65,50	50,79	40,77	13,90	0,36	0,94
Tb	2,21	7,71	5,43	5,52	1,25	0,03	0,14
Dy	9,22	37,33	23,05	29,32	6,09	0,20	0,44
Y	48,48	204,67	128,30	138,40	31,63	0,60	2,02
Ho	2,00	6,87	4,19	5,43	0,98	0,03	0,11
Er	5,41	20,24	11,63	14,92	4,60	0,11	0,28
Tm	0,66	2,52	1,46	2,08	0,31	0,01	0,07
Yb	4,59	16,06	8,81	13,62	2,28	0,07	0,22
Lu	0,62	2,34	1,42	2,08	0,43	0,01	0,06
Σ REE	653,42	2339,79	2300,77	1131,67	732,25	6,80	33,07
LREE	603,91	2167,48	2182,18	1003,53	698,34	5,89	30,55
HREE	42,82	158,58	106,77	113,73	29,84	0,82	2,26
Eu/Eu*	1,63	0,67	0,85	0,8	1,47	1,55	1,21
Ce/Ce*	0,70	0,55	0,43	1,12	1,04	0,53	0,22
Gd/Gd*	1,46	1,34	1,35	1,92	5,16	1,37	1,94
La _N /Yb _N	2,80	2,76	7,78	1,92	5,16	3,68	2,11

Gli estratti totali dei campioni di erba mostrano concentrazioni totali di REE che variano da 653,42 µg/kg (Erba 1A) a 2339,79 µg/kg (Erba 1B) . Si evidenzia che la gran parte delle REE è formata da LREE. L'Eu, presenta anomalie positiva e negative, mentre Ce e Gd hanno anomalie rispettivamente negative e positive. Negli estratti totali il foraggio ha concentrazioni di REE simili a quelle delle erbe fresche. Per questi campioni anomalie positive di Eu, Gd e Ce, ad eccezione del campione Barbabietola che mostra un'anomalia negativa di Ce. I campioni di latte presentano concentrazioni molto basse di REE: 6,80 µg/kg nel campione Latte 1A e 30,55 µg/kg nel campione Latte 1B. Anche i campioni di latte risultano arricchiti in LREE, con anomalie positive di Eu e Gd e anomalia negativa di Ce. Come per le analisi isotopiche e chimiche, nei campioni di formaggio locale, di materiale fecale e del dente di ovino, sono state analizzate le concentrazioni di REY (Tabella 18).

Tabella 18-Concentrazio di REY nei campioni di formaggio locale, feci e smalto dentale ovino del sito 1. Le concentrazioni sono in $\mu\text{g}/\text{kg}$. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Formaggio Locale	Formaggio Locale	Materiale fecale	Smalto Dente Ovino
SIGLA	Caciotta	Ricotta	Feci 1A	DO
La	19,28	17,30	1237,48	440,32
Ce	91,03	58,22	1634,24	603,71
Pr	3,33	2,81	215,43	86,98
Nd	12,14	10,85	721,98	304,77
Sm	1,24	1,33	123,17	47,93
Eu	1,29	0,81	21,87	10,94
Gd	1,70	0,97	107,47	41,54
Tb	0,17	0,14	11,45	4,52
Dy	0,50	0,39	52,07	19,06
Y	3,24	3,62	255,49	95,23
Ho	0,13	0,08	8,99	3,54
Er	0,32	0,13	25,93	9,38
Tm	0,07	bdl	3,11	1,24
Yb	0,31	0,36	19,39	7,44
Lu	0,09	0,04	2,84	1,37
Σ REE	131,60	93,45	4185,43	1582,73
LREE	127,03	90,51	3932,30	1483,71
HREE	3,28	2,12	231,26	88,08
Eu/Eu*	2,45	1,75	0,70	1,14
Ce/Ce*	1,63	1,05	1,33	0,69
Gd/Gd*	4,62	3,50	4,70	1,31
La _N /Yb _N	4,62	3,50	4,70	4,36

Nel campione di materiale fecale sono state determinate 4185,43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ di REE, mentre nel campione di smalto dentale ovino 1582,73 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Entrambi sono arricchiti in LREE, con i valori di concentrazione maggiore osservati per Ce, La e Nd. I campioni mostrano entrambi anomalia positiva di Gd, negativa di Ce, mentre Eu/Eu* è $> e < 1$, rispettivamente nello smalto dentale ovino e nelle feci. I campioni di formaggio locale hanno basse concentrazioni di REE: 131,60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Caciotta) e 93,45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ricotta). Come per tutti i campioni della filiera, si osserva un arricchimento in LREE e anomalia positiva di Ce, che risulta essere una caratteristica di questi due prodotti. Positivi sono anche i valori di Eu/Eu* e Gd/Gd*.

-SITO 2

Nella Tabella 19 vengono riportate le concentrazioni di REY per i campioni di suolo prelevati nel sito 2. Negli estratti in acetato dei campioni di suolo del Sito 2 le concentrazioni di REE variano tra 0,58 mg/kg del Suolo 2B e 3,56 mg/kg del Suolo 2D. Tutti gli estratti in acetato dei suoli risultano arricchiti in LREE con anomalie positive di Gd (ad esclusione del Suolo 2B) e di Eu, mentre Ce/Ce* è < 1 in tutti i campioni.

Tabella 19-Concentrazio di REY nei campioni di suolo del sito 2. Le concentrazioni sono in mg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)	Suolo (0-10cm)
SIGLA	Suolo 2A	Suolo 2B	Suolo 2C	Suolo 2D
La	0,23	0,17	0,17	1,11
Ce	0,43	0,22	0,24	0,9
Pr	0,04	0,03	0,03	0,18
Nd	0,14	0,1	0,1	0,91
Sm	0,02	0,02	0,02	0,15
Eu	0,01	0,01	0,01	0,04
Gd	0,02	0,01	0,02	0,13
Tb	0,002	0,002	0,002	0,015
Dy	0,01	0,008	0,007	0,06
Y	0,05	0,04	0,04	0,31
Ho	0,002	0,001	0,001	0,01
Er	0,005	0,004	0,004	0,03
Tm	0,0007	0,0005	0,0005	0,004
Yb	0,004	0,003	0,003	0,02
Lu	0,0006	0,0005	0,0004	0,003
Σ REE	0,91	0,58	0,61	3,56
LREE	0,86	0,54	0,56	3,25
HREE	0,04	0,03	0,04	0,27
Eu/Eu*	2,33	3,3	2,33	1,34
Ce/Ce*	0,98	0,68	0,75	0,39
Gd/Gd*	1,46	0,73	1,46	1,26
La _N /Yb _N	4,24	4,18	4,18	4,09

Per quanto riguarda i campioni di erba, foraggio e latte del sito 2, le concentrazioni di REY sono riportate nella Tabella 20. I campioni di erba hanno concentrazioni di 922,84 µg/kg (Erba 2A) e 676,00 µg/kg (Erba 2B). Per i campioni di foraggio le REE sono 81,23 µg/kg per l'Orzo e 736,87 µg/kg per l'Erba medica. Il latte di concentrazione di REE di 1,51µg/kg. Tutti i campioni sono arricchiti in LREE e hanno anomalia positiva di Eu (ad eccezione di Erba 2B) e Gd, (escluso Erba 2A) e negativa di Ce (esclusi Orzo e Latte 2A).

Tabella 20-Concentrazioni di REY nei campioni di erba, foraggio e latte del sito 2. Le concentrazioni sono in µg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Erba	Erba	Foraggio	Foraggio	Latte
SIGLA	Erba 2A	Erba 2B	Orzo	Erba medica	Latte 2A
La	239,87	193,41	19,26	249,75	0,35
Ce	393,84	272,33	37,70	258,22	0,66
Pr	46,28	34,20	3,04	36,63	0,06
Nd	157,79	113,27	14,97	124,68	0,20
Sm	26,39	19,59	2,00	19,65	0,03
Eu	6,05	4,23	1,04	5,40	0,08
Gd	23,05	18,13	1,89	19,21	0,06
Tb	2,58	1,82	0,14	2,07	0,004
Dy	12,16	8,89	0,21	9,87	0,03
Y	55,04	42,02	4,12	55,23	0,22
Ho	2,17	1,53	0,17	1,74	0,004
Er	6,36	4,07	0,49	5,06	0,02
Tm	0,71	0,58	bdl	0,63	0,002
Yb	4,88	3,44	0,28	3,43	0,01
Lu	0,71	0,52	0,03	0,54	0,002
Σ REE	922,84	676,00	81,23	736,87	1,51
LREE	864,18	632,80	76,98	688,93	1,30
HREE	52,61	38,98	3,21	42,54	0,13
Eu/Eu*	1,14	0,93	2,33	1,17	8,79
Ce/Ce*	0,85	0,81	1,1	0,58	1,19
Gd/Gd*	0,97	1,46	2,08	1,46	2,43
La _N /Yb _N	3,54	4,91	4,91	6,14	2,76

-SITO 3

Il sito 3 è arricchito in REE (Tabella 21). Le concentrazioni maggiori di REE si riscontrano nell'estratto in acetato di ammonio del Suolo 3A (8,70 mg/kg). Nell'erba e nel latte, la concentrazione di REE è rispettivamente 356,74 µg/kg e 3,15 µg/kg, suggerendo che le REE sono verosimilmente ritenute nella componente argillosa del suolo. Nel campione di foraggio le REE sono pari a 1,44 mg/kg e hanno anomalie negative di Eu, Ce e Gd. I restanti campioni hanno anomalia positiva di Eu, Gd e Ce (escluso il suolo).

Tabella 21-Concentrazioni di REE nei campioni di suolo, erba, foraggio e latte del sito 3. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Suolo (0-10cm)	Foraggio	Erba	Latte
SIGLA	Suolo 3A	Foraggio 3A	Erba 3A	Latte 3A
	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg
La	2,42	0,41	82,46	0,90
Ce	3,6	0,34	165,16	0,96
Pr	0,5	0,1	17,11	0,19
Nd	1,43	0,36	55,02	0,65
Sm	0,22	0,04	12,09	0,07
Eu	0,12	0,008	4,15	0,12
Gd	0,21	0,04	7,73	0,06
Tb	0,02	0,01	1,28	0,01
Dy	0,09	0,05	4,72	0,08
Y	0,42	0,15	24,01	0,18
Ho	0,01	0,01	1,10	0,01
Er	0,04	0,03	2,34	0,04
Tm	0,005	0,004	0,74	0,01
Yb	0,03	0,03	2,52	0,04
Lu	0,005	0,005	0,33	0,01
Σ REE	8,70	1,44	356,74	3,15
LREE	8,17	1,25	331,83	2,77
HREE	0,41	0,18	20,76	0,26
Eu/Eu*	2,6	0,93	2,09	2,69
Ce/Ce*	0,78	0,39	1,05	1,02
Gd/Gd*	1,47	0,77	1,17	1,56
La _N /Yb _N	5,94	1,96	1,01	4,42

-SITO 4

I campioni del Sito 4 (Tabella 22) tutti risultano arricchiti in LREE. Le concentrazioni decrescono dal suolo all'erba al latte: 35,21 mg/kg – 914,34 µg/kg – 17,86 µg/kg e sono caratterizzati da anomalia positiva di Eu e Gd e negativa di Ce.

Tabella 22-Concentrazioni di REY nei campioni di suolo, erba e latte del sito 4. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Suolo	Erba	Latte
SIGLA	Suolo 4A	Erba 4A	Latte 4A
	mg/kg	µg/kg	µg/kg
La	9,35	212,69	4,32
Ce	10,1	418,00	8,31
Pr	2,45	46,75	0,86
Nd	8,5	152,66	2,64
Sm	1,55	24,76	0,53
Eu	0,34	9,32	0,32
Gd	1,34	21,47	0,44
Tb	0,14	2,60	0,04
Dy	0,71	11,78	0,14
Y	2,7	62,51	1,02
Ho	0,11	2,11	0,03
Er	0,31	5,70	0,12
Tm	0,04	0,67	0,01
Yb	0,24	5,37	0,07
Lu	0,03	0,46	0,01
Σ REE	35,21	914,34	17,86
LREE	31,95	854,86	16,67
HREE	2,92	50,16	0,88
Eu/Eu*	1,10	2,10	3,13
Ce/Ce*	0,50	1,00	0,99
Gd/Gd*	1,34	1,12	1,32
La _N /Yb _N	2,87	3,09	4,21

-SITO 5

Nella Tabella 23 sono riportati i valori di concentrazione delle REE dei campioni del Sito 5. Nel sito si osserva grande variabilità nella concentrazione di LREE, con valori decrescenti dal suolo all'erba al latte. In tutti i campioni si osserva anomalia positiva di Eu e negativa di Ce e Gd.

Tabella 23-Concentrazioni di REY nei campioni di suolo, erba e latte del sito 5. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	Suolo	Erba	Latte
SIGLA	Suolo 5A	Erba 5A	Latte 5A
	mg/kg	mg/kg	µg/kg
La	0,67	4,39	0,90
Ce	0,58	4,02	0,96
Pr	0,15	0,71	0,19
Nd	0,51	4,70	0,65
Sm	0,05	0,40	0,07
Eu	0,02	0,08	0,12
Gd	0,04	0,34	0,06
Tb	0,008	0,08	0,01
Dy	0,04	0,40	0,08
Y	0,08	0,70	0,18
Ho	0,006	0,06	0,01
Er	0,02	0,17	0,04
Tm	0,002	0,02	0,01
Yb	0,01	0,10	0,04
Lu	0,002	0,02	0,01
Σ REE	2,11	15,49	3,15
LREE	1,96	14,22	2,77
HREE	0,13	1,19	0,26
Eu/Eu*	2,09	1,01	7,20
Ce/Ce*	0,42	0,40	0,57
Gd/Gd*	0,86	0,78	1,00
La _N /Yb _N	4,94	3,23	1,66

-PECORINO ROMANO DOP del LAZIO

Tutti i campioni prodotti nel territorio nepesino sono arricchiti in LREE (10,44 µg/kg- PRDL7 e 30,47 µg/kg-PRDL3. Per tutti i campioni si ha anomalia negativa di Ce e positiva di Eu e Gd (ad eccezione di PRDL1).

Tabella 24-Concentrazioni di REY nei campioni di formaggio Pecorino Romano DOP del Lazio (PRDL). Le concentrazioni sono in µg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

SIGLA	PRDL1	PRDL2	PRDL3	PRDL4	PRDL5	PRDL6	PRDL7	PRDL8	PRDL9
La	4,68	4,38	7,13	4,70	3,98	3,76	3,34	4,61	6,58
Ce	10,39	7,23	12,78	7,12	5,23	5,14	3,94	5,63	7,09
Pr	0,49	0,79	1,18	0,95	0,93	0,86	0,76	0,98	1,12
Nd	3,59	2,81	8,58	3,84	2,97	3,08	2,34	3,96	3,57
Sm	0,59	0,53	0,80	0,13	0,13	0,22	0,07	0,20	0,25
Eu	1,23	1,37	1,72	0,93	0,72	0,48	0,70	0,76	0,70
Gd	bdl	0,50	0,84	0,41	0,34	0,37	0,35	0,41	0,46
Tb	0,03	0,06	0,10	0,05	0,03	0,05	0,02	0,01	0,04
Dy	0,03	0,26	0,44	0,43	0,50	0,36	0,38	0,36	0,37
Y	0,29	1,28	1,88	1,15	1,07	0,75	0,72	0,85	1,04
Ho	0,04	0,05	0,08	0,07	0,02	0,05	0,04	0,05	0,05
Er	0,05	0,17	0,21	0,12	0,15	0,13	0,08	0,15	0,14
Tm	bdl	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Yb	0,14	0,13	0,19	0,16	0,15	0,12	0,11	0,20	0,21
Lu	bdl	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Σ REE	21,55	18,33	34,10	19,00	15,20	14,65	12,14	17,33	20,63
LREE	19,74	15,74	30,47	16,74	13,24	13,06	10,44	15,37	18,61
HREE	0,29	1,22	1,91	1,33	1,24	1,11	0,99	1,20	1,31
Eu/Eu*	-	9,33	11,66	20,99	18,85	8,24	22,53	13,19	10,32
Ce/Ce*	0,97	0,86	0,58	0,68	0,62	0,62	0,68	0,58	0,53
Gd/Gd*	0	1,3	1,27	1,72	1,99	1,54	2,97	4,15	2,28
La _N /Yb _N	3,68	2,95	2,58	1,84	1,47	2,95	2,21	1,84	2,58

-PECORINO ROMANO DOP della SARDEGNA

Le concentrazioni di REY dei campioni di PRDS sono riportate nella Tabella 25.

Tutti i formaggi prodotti nella regione Sardegna sono arricchiti in LREE, con concentrazioni comprese tra 8,57 µg/kg-PRDS3 e 43,78 µg/kg-PRDS4. Le anomalie di Eu risultano positive per tutti i campioni, ad eccezione del campione PRDS4. Le anomalie di Ce sono positive per i campioni PRDS1 e PRDS4 e negative per i campioni PRDS2, PRDS3 e PRDS5. Anche per Gd, nei campioni si riscontrano anomalie positive, con l'eccezione del campione PRDS2.

Tabella 25-Concentrazioni di REY nei campioni di formaggio Pecorino Romano DOP della Sardegna (PRDS). Le concentrazioni sono in µg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

SIGLA	PRDS1	PRDS2	PRDS3	PRDS4	PRDS5
La	1,94	3,46	2,08	12,54	3,27
Ce	3,61	4,07	3,27	4,02	3,62
Pr	0,39	0,64	0,37	3,01	0,77
Nd	1,48	2,27	1,32	12,39	2,64
Sm	0,30	0,49	0,33	2,33	0,21
Eu	0,51	0,49	0,37	0,58	0,37
Gd	0,32	0,53	0,31	3,80	0,35
Tb	0,04	0,08	0,05	0,35	0,03
Dy	0,20	0,39	0,21	1,53	0,37
Y	0,87	1,95	0,84	10,10	0,69
Ho	0,03	0,08	0,04	0,34	0,05
Er	0,12	0,24	0,12	1,36	0,08
Tm	0,02	0,04	0,02	0,18	0,03
Yb	0,13	0,22	0,08	1,21	0,19
Lu	0,02	0,05	0,01	0,13	0,02
Σ REE	9,10	13,05	8,57	43,78	12,00
LREE	7,72	10,93	7,37	34,30	10,51
HREE	0,87	1,63	0,83	8,89	1,12
Eu/Eu*	7,77	4,66	6,22	0,99	7,62
Ce/Ce*	1,10	0,68	0,82	0,18	0,60
Gd/Gd*	1,22	0,91	1,04	2,25	1,68
La _N /Yb _N	1,47	1,11	1,84	0,74	1,11

-CAMPIONI PECORINO ROMANO DOP

Il pecorino romano commercializzato in Italia e all'estero ha le concentrazioni di REY riportate nella Tabella 26. Tutti i formaggi hanno arricchimento in LREE (0,008 mg/kg- PRDF e 0,053 mg/kg PRDD2. Tutti i campioni mostrano anomalie positive di Eu e negative di Ce (escluso PRDD1) e di Gd (escluso PRDD3 e PRDF).

Tabella 26- Concentrazioni di REY nei campioni di PRD commercializzati italiani e stranieri. Le concentrazioni sono in µg/kg. bdl = al di sotto del limite di rivelabilità strumentale.

CAMPIONI	ITA	ITA	ITA	FRANCIA	GB
SIGLA	PRDD1	PRDD2	PRDD3	PRDF	PRDGB
La	5,53	13,37	4,20	2,27	4,23
Ce	17,39	24,67	4,95	2,42	6,32
Pr	0,77	3,03	1,05	0,55	0,15
Nd	4,81	12,22	3,94	2,02	3,06
Sm	1,18	2,54	0,25	0,10	0,69
Eu	0,70	0,89	0,52	0,29	0,66
Gd	0,30	2,22	0,42	0,22	0,06
Tb	0,08	0,28	0,05	0,04	0,08
Dy	0,14	1,64	0,47	0,32	0,05
Y	1,05	6,78	1,39	0,65	1,40
Ho	0,04	0,34	0,10	0,04	0,09
Er	0,16	1,13	0,27	0,12	0,05
Tm	0,02	0,04	0,04	0,01	0,04
Yb	0,15	0,47	0,29	0,15	0,12
Lu	0,00	0,08	0,04	0,02	bdl
Σ REE	31,27	62,93	16,61	8,58	15,60
LREE	29,68	55,83	14,40	7,35	14,45
HREE	0,90	6,22	1,69	0,94	0,48
Eu/Eu*	5,96	1,71	6,73	9,89	15,93
Ce/Ce*	1,59	0,89	0,56	0,45	0,74
Gd/Gd*	0,5	0,97	1,39	1,05	0,12
La _N /Yb _N	2,21	1,47	0,98	0,74	2,95

6-DISCUSSIONE

-Isotopi dello Sr

L'alterazione del substrato roccioso risulta essere un'importante sorgente di Sr per il suolo. Il rapporto isotopico di questo elemento è fortemente variabile e dipende dal contenuto iniziale di Rb e Sr nella roccia o minerale e dal tempo trascorso dal momento della sua formazione (Boari *et al.*, 2008). In generale ogni sistema roccia/soilo possiede un determinato rapporto Rb/Sr e perciò un caratteristico valore isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Ad esempio, un suolo impostato su un substrato di rocce granitiche è caratterizzato da un rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ generalmente $>0,710$, a causa dell'elevato rapporto Rb/Sr della roccia del substrato che nel tempo ha determinato un'alta produzione di ^{87}Sr radiogenico. Viceversa, suoli impostati su un substrato di rocce basaltiche e rocce sedimentarie carbonatiche – caratterizzate da bassi rapporti Rb/Sr - possiedono rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,710$ (Capo *et al.*, 1998). Ne consegue che il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ finisce per essere estremamente variabile da roccia a roccia ma costante all'interno della stessa formazione rocciosa, creando una peculiarità geologica per una determinata area. Questo è osservabile nelle composizioni isotopiche dello Sr dei suoli analizzati in questo lavoro, che derivano dall'alterazione di rocce della serie alcalino-potassica della Provincia Magmatica Romana. Il grafico riportato nella figura 8 evidenzia come la variazione spaziale del rapporto isotopico medio dei campioni di suolo nei diversi siti si rifletta anche nella composizione isotopica media dei campioni di erba e di latte. La composizione isotopica dei suoli dei cinque siti studiati è poco variabile intra e tra i siti ed è uguale a quella degli estratti in acetato della roccia madre suggerendo che si tratta di suoli autoctoni che pertanto ne ereditano il connotato isotopico. Solo nei suoli del sito 2 si misurano composizioni isotopiche più basse che possono essere indicative di una geologia locale peculiare: il suolo deriva dall'alterazione dei prodotti dell'attività freatomagmatica del Distretto vulcanico dei Sabatini, che durante le eruzioni hanno interagito con gli acquiferi carbonatici (De Rita *et al.*, 1993), che possono aver condizionato la composizione isotopica del substrato geologico dell'area.

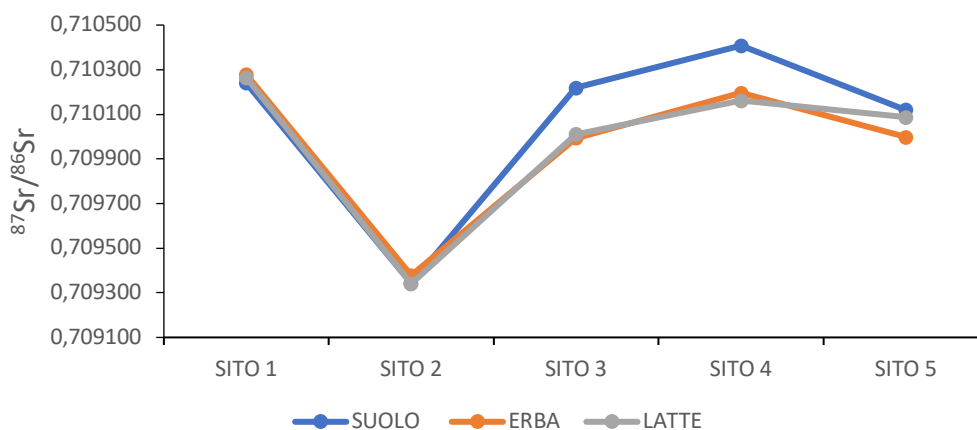


Figura 8- Variazione del rapporto isotopico dello Sr lungo la filiera dei cinque siti studiati.

Variazioni significative del rapporto isotopico dello Sr si riscontrano nei campioni di erba che in alcuni casi mostrano valori maggiori (Erba 1C) e in altri minori rispetto a quelli analizzati nei suoli (Erba 3A, Erba 4A e Erba 5A). Questo potrebbe essere interpretato con il fatto che il suolo, l'acqua contenuta in esso e i minerali secondari, come le argille, hanno una composizione isotopica dello Sr della roccia da cui derivano modificata da un'alterazione differenziale dei minerali primari e da sorgenti esterne come le precipitazioni e le deposizioni secche (Capo et al., 1998).

Nel Sito 1, che corrisponde al sito pilota, i rapporti isotopici dello Sr delle rocce tal quali risultano essere più alti rispetto a quelli riscontrati negli estratti in acetato di ammonio: questo suggerisce che una fase minerale con basso rapporto isotopico dello Sr può essere solubile in attacco debole acido. La composizione dei suoli risultano simili a quelli evidenziati negli estratti in acetato d'ammonio delle rocce, confermando come la principale sorgente di Sr biodisponibile sia dovuta all'alterazione dei minerali primari che costituiscono il substrato roccioso (chabasite, sanidino, leucite, augite e albite). La vegetazione possiede una composizione isotopica dello Sr simile a quella della frazione labile dei suoli, derivata a sua volta da quella del substrato (Stewart et al., 1998) e acquisita attraverso l'assorbimento di nutrienti dalla *soil solution* e dai cationi adsorbiti sulla superficie dei minerali argillosi e dalla materia organica, facilmente scambiabili e assimilabili dalle piante (Green et al., 2004). Ne consegue che gli isotopi dello Sr dei diversi campioni di erba analizzati non risultano frazionati da processi biologici, in accordo con i dati di letteratura (Capo et al., 1998; Fortunato et al., 2004; Victor et al. 2015).

In questo studio si può osservare come le analisi isotopiche condotte sulle diverse componenti della filiera relativa al sito 1 presentino una sovrapposizione delle diverse composizioni isotopiche dello Sr: i rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ degli estratti in acetato d'ammonio dei campioni di rocce e suoli risultano essere sovrapponibili con le composizioni isotopiche dello Sr dei campioni di erba e di latte (Fig.9). Questo suggerisce che il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del suolo può essere direttamente collegato al latte se gli animali pascolano su prati che si sviluppano su tali suoli (Rossmann et al., 2000).

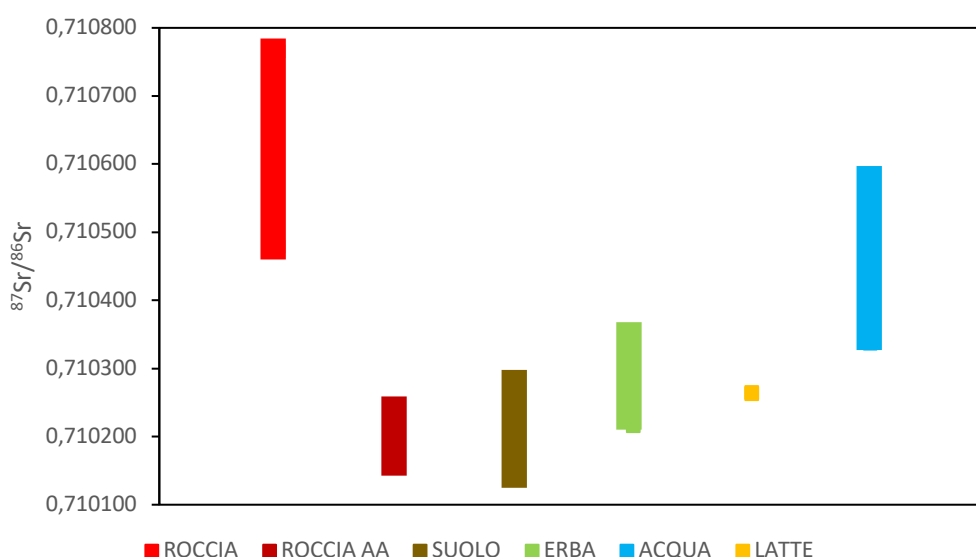


Figura 9-Boxplot della composizione isotopica dei campioni di roccia, suolo, erba, latte ed acqua prelevati nel sito 1.

Il rapporto isotopico dello Sr analizzato nelle acque della rete idrica locale e di un pozzo artesiano usato per abbeverare le greggi e per il processo produttivo del formaggio Pecorino Romano DOP riflette l'impronta isotopica delle rocce analizzate, poiché gli acquiferi sono ospitati nelle strutture vulcaniche e delimitate al letto da formazioni impermeabili che fungono da barriera tra gli acquiferi (*Capelli et al., 2006*). È interessante osservare come il valore isotopico di queste acque non sembri influenzare particolarmente la composizione isotopica del latte durante i processi metabolici. Il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del latte invece sembra riflettere la composizione isotopica della frazione labile di Sr assorbita dall'erba presente nella dieta degli animali, che riflette quella del suolo. Tali considerazioni sono in accordo con quanto riscontrato da *Baroni et al., 2011* per verificare l'origine geografica della carne, stabilendo l'influenza del suolo e dell'acqua sulla sua composizione isotopica. *Baroni et al., 2011* hanno analizzato campioni di suolo, acqua e carne prelevati in tre regioni dell'Argentina determinando le composizioni isotopiche di Sr, C e N e le concentrazioni di alcuni elementi chimici: hanno dimostrato che la composizione della carne è strettamente legata alla composizione del suolo e subordinatamente a quella dell'acqua. Anche *Kelly et al., 2005* hanno sottolineato che il rapporto isotopico dello Sr misurato nelle piante e nella dieta vegetale degli animali è simile a quello della componente biodisponibile di Sr del suolo. Lo stesso osserva nelle diverse componenti della filiera del sito 1.

Per comprendere meglio il ruolo degli alimenti nei processi metabolici che presiedono la produzione di latte, sembra opportuno dare una conoscenza di base dell'apparato digerente degli ovini e del suo funzionamento. I ruminanti hanno un apparato poligastrico composto da tre prestomaci (rumine-reticolo-omaso) ed uno stomaco vero e proprio (abomaso); ad esso seguono i vari tratti dell'intestino in cui si completano le fasi digestive e di assorbimento. Nei ruminanti poligastrici la digestione, che si completa nell'abomaso e nell'intestino tenue, è preceduta da una fermentazione microbica degli alimenti che avviene nei prestomaci. I ruminanti, attraverso gli enzimi prodotti dai batteri dei prestomaci, hanno la capacità di digerire la cellulosa trasformandola in acidi grassi volatili molto energetici che vengono direttamente assorbiti dalla mucosa ruminale e quindi trasportati nel circolo sanguigno. Tutti i prodotti della digestione vengono assorbiti nell'intestino e trasportati dal sangue alle cellule dei vari tessuti. Tra gli elementi assimilati dall'intestino passa in soluzione nel sangue anche lo Sr contenuto negli alimenti (*Bauer et al. 1958*). Nonostante lo Sr sia un micronutriente non essenziale, avendo un raggio ionico simile a quello del Ca, può sostituire quest'ultimo ed essere incorporato nei fosfati dello smalto dentale e delle ossa (*Capo et al., 1998*). Per individuare se la composizione isotopica del foraggio e dell'acqua con cui vengono abbeverate le greggi siano in qualche modo influenti durante i diversi processi biologici è stata analizzata la composizione isotopica dello Sr nello smalto dentale e nelle feci degli ovini. Si può osservare come la composizione isotopica di Sr che caratterizza lo smalto e le feci degli animali, risulti sovrapporsi alla composizione isotopica media di quella del latte prodotto dagli ovini, dell'erba del pascolo e del suolo (Fig.10).

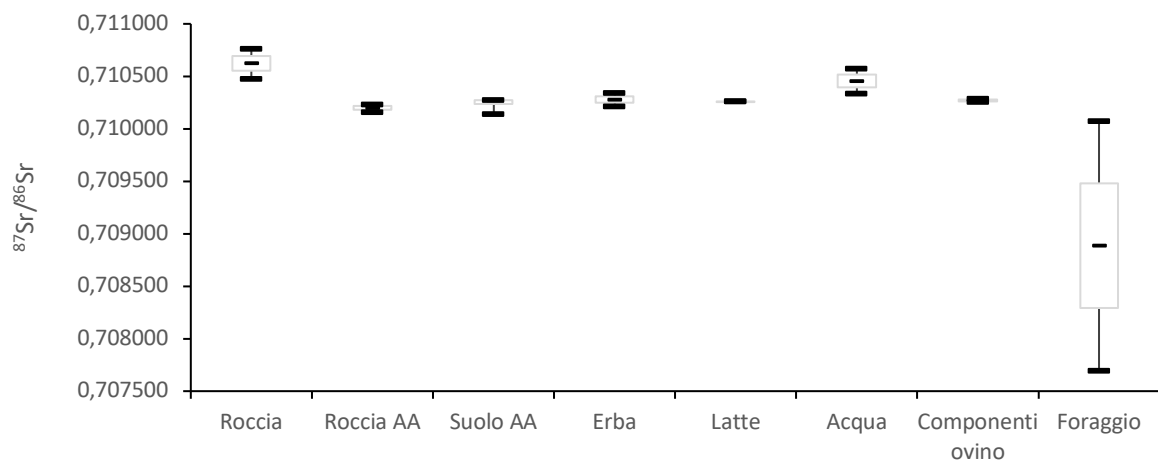


Figura 10 -Boxplot della composizione isotopica dello Sr delle diverse componenti della filiera prelevate nel Sito 1.

Per quanto riguarda il foraggio, non si osserva l'influenza né del valore isotopico del fieno né della barbabietola essiccata che vengono utilizzati nella dieta delle greggi. Dalle analisi effettuate sul latte campionato in due diverse stagioni (periodo invernale ed estivo) non si osservano effetti dovuti al diverso regime alimentare stagionale. *Pillonel et al, 2003* hanno evidenziato come il rapporto isotopico dello Sr rimanga relativamente costante nel tempo, poiché non risulta frazionato da processi biologici o variazioni stagionali. Per il sito 2 (Fig.11) si osserva la stessa sovrapposizione di valori: l'erba e il latte riflettono il valore isotopico dei suoli dell'area di produzione. Lo stesso si può osservare per il foraggio erba medica, che viene coltivato in loco dall'allevatore stesso (Fonte:Allevatore). Il foraggio orzo invece mostra chiaramente valori isotopici più elevati, che suggeriscono una diversa provenienza per questa componente della filiera. Come per il sito 1, anche in questo caso la composizione isotopica del latte non sembra essere condizionata dalla variazione della dieta degli erbivori.

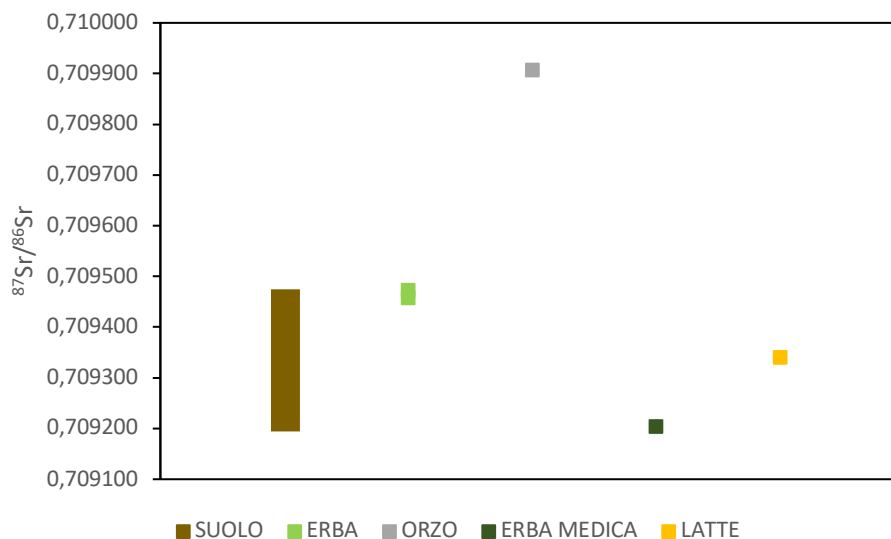


Figura 11 -Composizione isotopica dello Sr delle diverse componenti della filiera prelevate nel Sito 2.

Le composizioni isotopiche dei siti 3, 4 e 5 sono mostrate nelle figure 12, 13 e 14 anche se la serie di dati risulta essere limitata a causa della scarsa collaborazione degli allevatori.

Il sito 3 mostra una composizione isotopica dello Sr leggermente più alta di quella dell'erba analizzata, ma un solo dato non è rappresentativo dell'intera area di produzione. Come negli altri siti il foraggio campionato non sembra condizionare il valore isotopico dello Sr del latte, che invece risulta sovrapponibile con quello dell'erba, come già evidenziato nei siti 1 e 2.

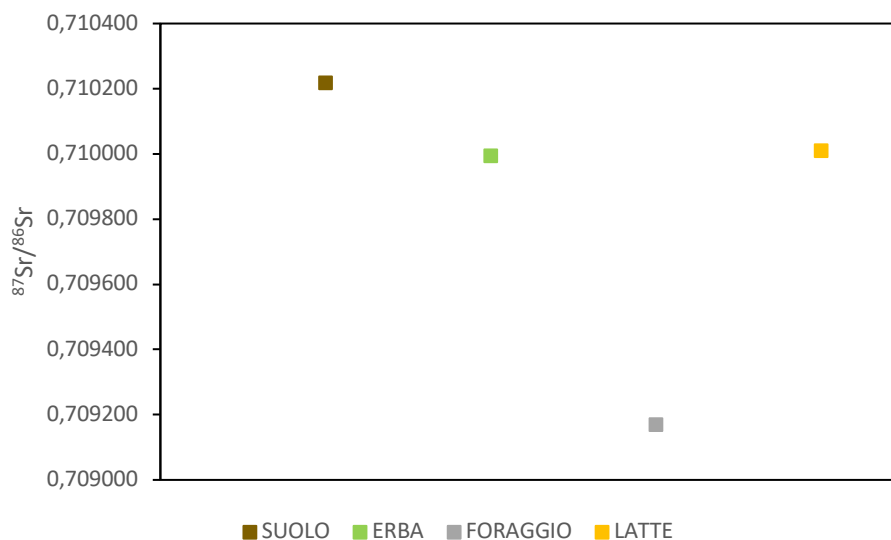


Figura 12 -Composizione isotopica dello Sr delle diverse componenti della filiera prelevate nel Sito 3.

Come per il sito 3, anche nel caso del sito 4 il rapporto isotopico dello Sr del suolo risulta essere più alto degli altri componenti della filiera, mentre l'erba e il latte sembrano avere composizioni sovrapponibili.

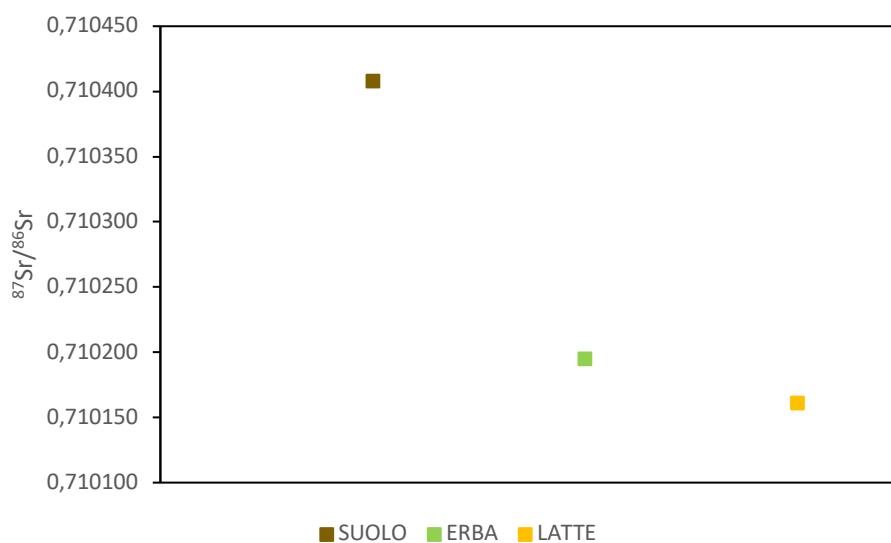


Figura 13 -Composizione isotopica dello Sr delle diverse componenti della filiera prelevate nel Sito 4.

Nel sito 5 invece l'unico campione di suolo analizzato mostra una sovrapposizione del valore isotopico dello Sr con l'erba e con il latte.

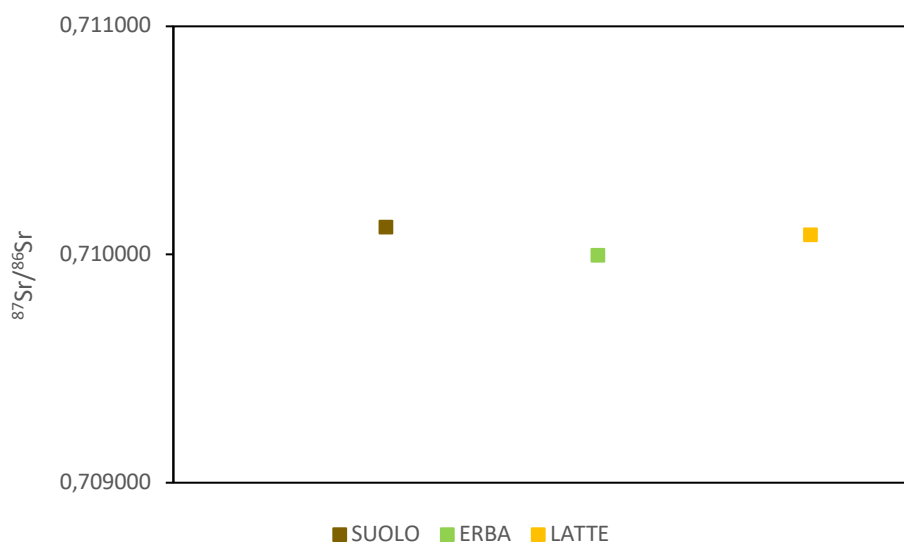


Figura 14 -Composizione isotopica dello Sr delle diverse componenti della filiera prelevate nel Sito 5.

Tutti i siti campionati mostrano come il rapporto isotopico della frazione labile di Sr si rifletta in tutte le componenti della filiera, suggerendo come lo Sr possa essere un buon parametro per caratterizzare le filiere produttive.

Per quanto riguarda il Pecorino Romano DOP, le composizioni isotopiche dell'intera filiera sono mostrate nella fig.15. Si evidenzia come il valore isotopico dei diversi campioni di latte risulta legato alla composizione isotopica dell'erba presente nella dieta degli ovini, e di conseguenza alla composizione della frazione labile di Sr dei suoli presenti nei siti.

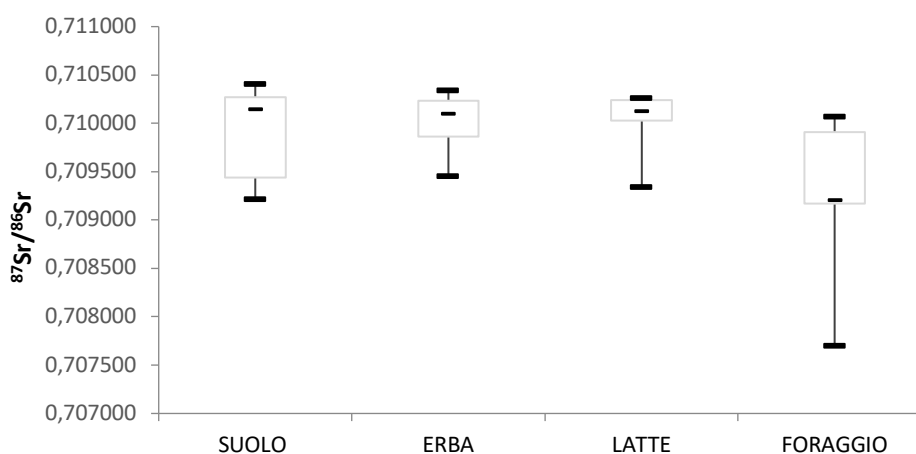


Fig.15- Boxplot della composizione isotopica della frazione labile di suolo, dell'erba, del latte e del foraggio dei cinque siti di rappresentativi della zona geografica del Pecorino Romano DOP.

Confrontando la composizione isotopica media della frazione labile del suolo con l'erba e il latte dell'area studio, si osserva una buona relazione tra i dati (Fig.16 e Fig.17). Lo stesso si osserva tra la composizione isotopica dell'erba e quella del latte (Fig.18).

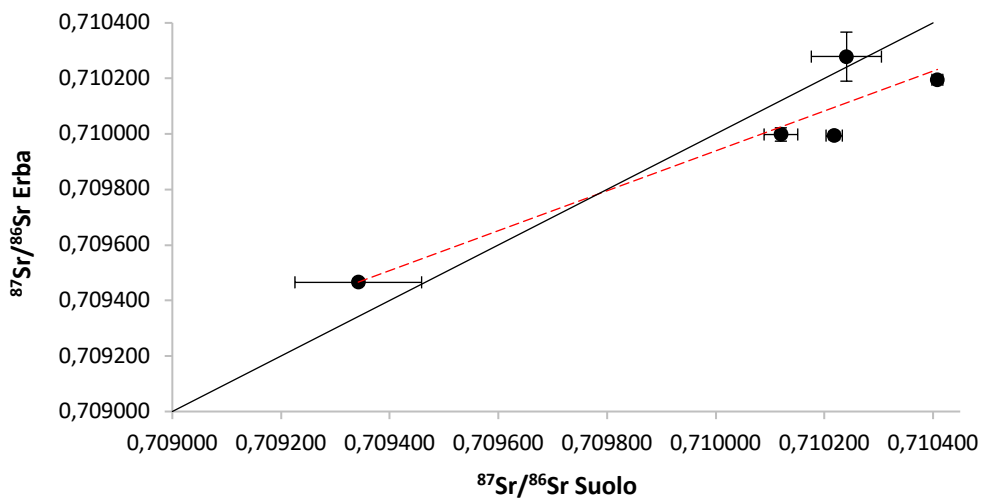


Figura 16- Relazione tra la composizione isotopica media del suolo e quella dell'erba.

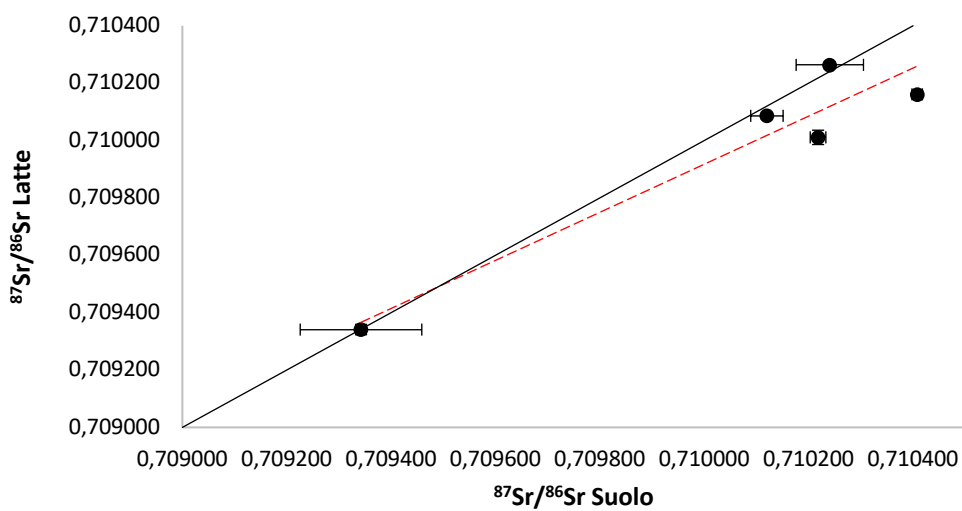


Figura 17- Relazione tra la composizione isotopica media del suolo e quella del latte.

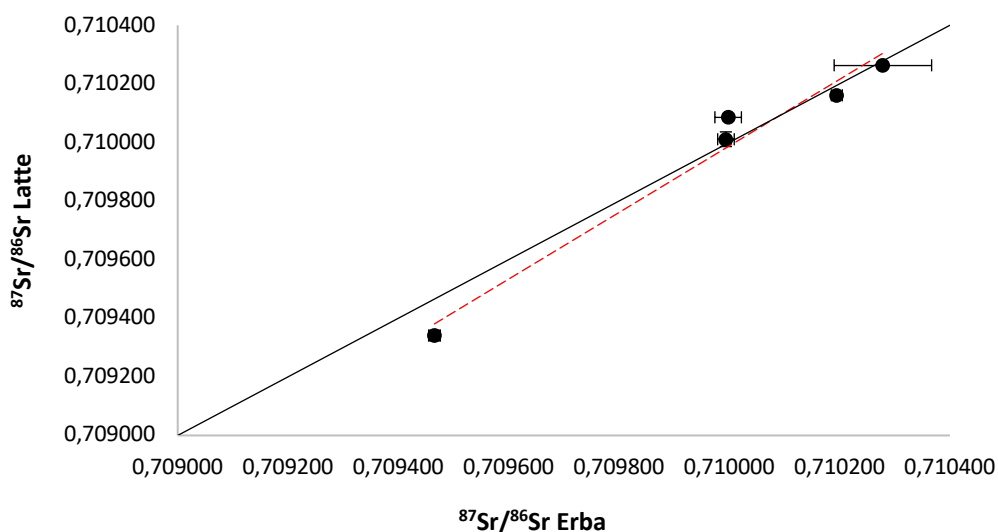


Figura 18- Relazione tra la composizione isotopica media del suolo e quella del latte.

Le composizioni isotopiche dello Sr delle diverse componenti della filiera della zona di studio risultano significativamente correlate, con una leggera dispersione. Ciò necessiterebbe di ulteriori di ulteriori campioni per poter essere meglio definita, quantificata e rappresentativa. Poiché nei grafici delle figure 16, 17 e 18 sono proiettate le composizioni isotopiche dello Sr di campioni raccolti in stagioni diverse e nell'arco di un biennio, si può concludere che lo Sr della frazione labile del suolo è un parametro geochimico significativo che viene ereditato dalla geologia del substrato, in quanto riflette l'età e la composizione del *bedrock* (Dawson & Brooks, 2001; Rossmann, 2001).

Per l'individuazione delle relazioni erba-latte-formaggio bisogna considerare che il prodotto finito, risulta dal mescolamento di latte proveniente dai vari siti. Nonostante questo, la composizione isotopica dello Sr dei diversi campioni di Pecorino Romano DOP mostra una scarsa variabilità e una buona sovrapposizione con i valori riscontrati lungo tutta la filiera campionata nella zona di produzione (Fig.19); inoltre è in accordo con la composizione isotopica di formaggi prodotti localmente.

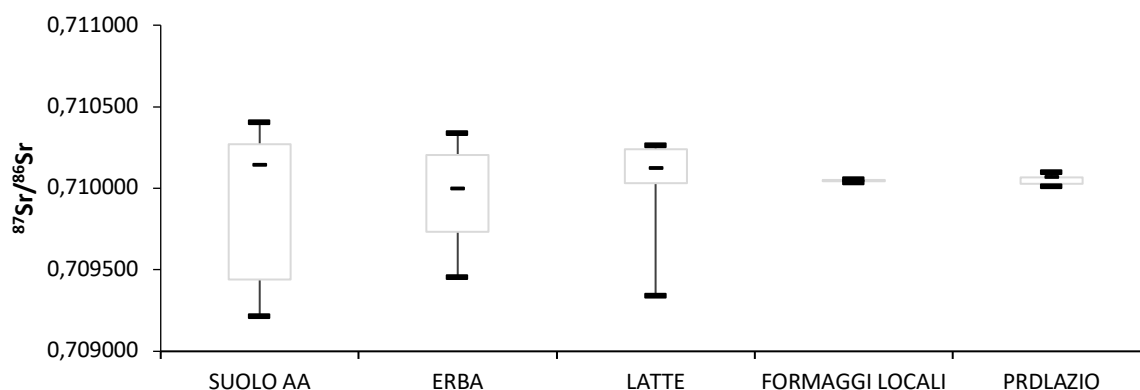


Fig.19-Boxplot delle composizioni isotopiche di tutta la filiera del Pecorino Romano DOP del Lazio.

Successivamente il rapporto isotopico dello Sr dei campioni di Pecorino Romano DOP del Lazio è stato confrontato con quello dei campioni di formaggio Pecorino Romano DOP prodotto in Sardegna (Fig.20).

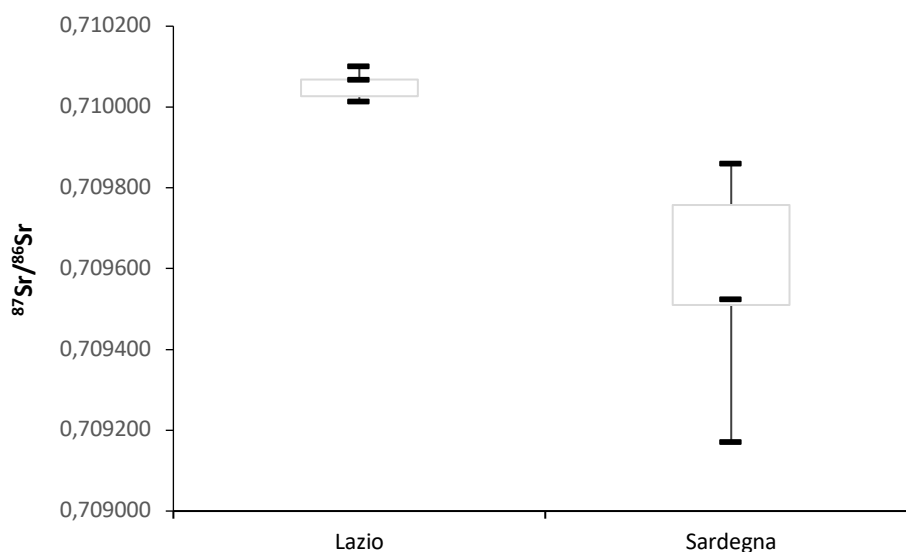


Fig.20- Boxplot per le composizioni isotopiche dello Sr dei campioni di Pecorino Romano DOP del Lazio e della Sardegna.

I rapporti isotopici dello Sr dei campioni di formaggio prodotti in Sardegna sono molto più variabili di quelli laziali, verosimilmente per il fatto che la produzione sarda è composta da un consorzio di allevatori sparsi nell'isola che è caratterizzata da distinta eterogeneità geologica. Nei valori isotopici delle due zone produttive del Pecorino Romano si osserva una marcata differenza del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, che dimostra come lo Sr possa essere un tracciante efficace per la tracciabilità geografica.

Nella figura 21 sono stati riportati i valori isotopici dei formaggi etichettati e commercializzati in Italia, Francia e in Gran Bretagna.

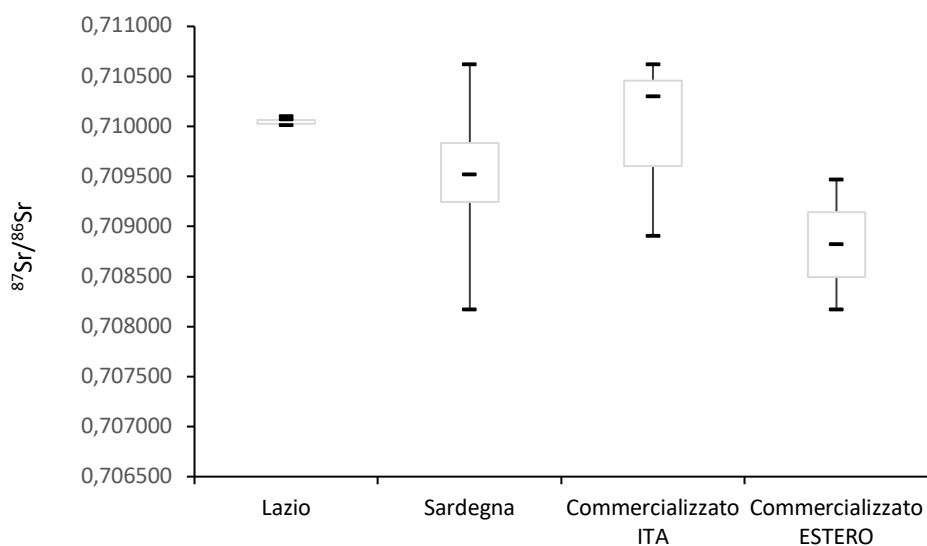


Fig.21-Boxplot per la composizione isotopica dello Sr dei diversi campioni di Pecorino Romano DOP analizzati.

Il boxplot di figura 21 mostra che i campioni di Formaggio Pecorino Romano commercializzati con etichetta hanno un campo di valori isotopici dello Sr molto variabili che si sovrappone con quello laziale e sardo. In questo caso, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, non consente un'attribuzione geografica sicura. I formaggi commercializzati in Gran Bretagna e in Francia hanno composizione isotopica dello Sr significativamente più bassa del formaggio di produzione italiana. È possibile che il formaggio di esportazione sia prodotto al di fuori nella zona tipica di produzione.

-Isotopi stabili

Per cercare di discriminare l'origine geografica dei formaggi commercializzati con etichetta sono state misurate le composizioni isotopiche di N e C. Oltre ai formaggi, è stata misurata la composizione isotopica di Pecorino Romano DOP del Lazio e della Sardegna e di alcuni componenti della filiera del laziale (erba, di foraggio e latte). I risultati sono riportati in Tabella 5 e proiettati nelle figure 22 e 23.

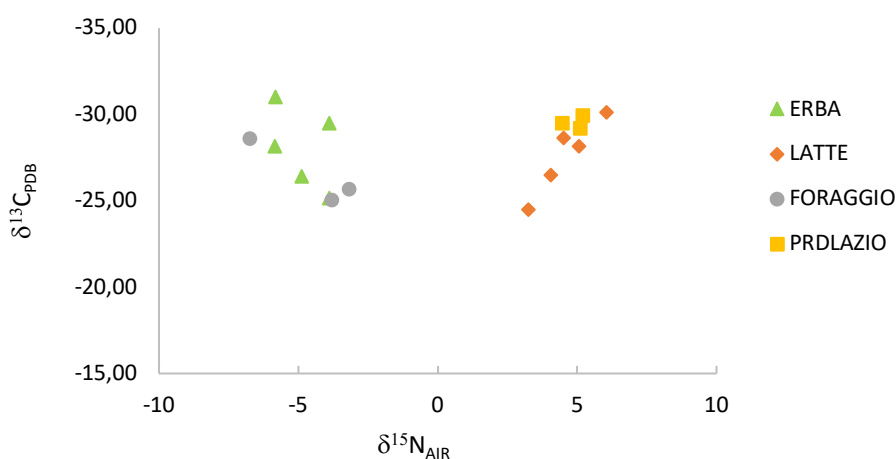


Fig.22-Correlazione tra i valori isotopici del C e dell'N dei diversi campioni della filiera del Pecorino Romano DOP.

La figura 22 mostra come i $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ del formaggio Pecorino Romano DOP del Lazio e del latte presentino una buona sovrapposizione di valori; lo stesso per quelli riscontrati nei campioni di erba dei pascoli e dei foraggi utilizzati. Ciò potrebbe indicare che i foraggi utilizzati negli allevamenti dei diversi siti provengano dalla stessa area geografica, ovvero la regione Lazio, come richiesto dal disciplinare di produzione. Non risultano invece sovrapposizioni tra i valori isotopici dei campioni di erba e foraggio con quelli dei campioni di latte.

Le componenti della filiera laziale (erba, foraggio, latte e formaggio) presentano tutte un $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -25 e -31. Questo sta a significare che il valore isotopico del C viene trasmesso attraverso la dieta agli animali e di conseguenza alle loro produzioni, come già dimostrato nel 1978 da *DeNiro et al.* Inoltre, i valori rilevati nel latte e nel formaggio non sembrano essere soggetti a un frazionamento significativo durante il processo di caseificazione, in accordo con quanto riscontrato da *Camín et al., 2002.*

A differenza del $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ mostra un frazionamento notevole tra i valori analizzati nell'erba ingerita, nel latte e di conseguenza nel formaggio. *Steele & Daniel (1997)* e *De Niro & Epstein (1980)* hanno dimostrato che nei composti animali, rispetto alla dieta, vi è un arricchimento di circa il 3‰ in $\delta^{15}\text{N}$, in quanto ogni stadio del metabolismo è accompagnato da un incremento di ^{15}N nei prodotti biosintetizzati, essendo l'isotopo più leggero ^{14}N eliminato con maggiore facilità.

Correlando i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ riscontrati nei diversi formaggi si può osservare come questi due isotopi possano distinguere due aree distinte: una appartenente al formaggio Pecorino Romano DOP del Lazio e una a quello del Pecorino Romano DOP della Sardegna (Fig.23).

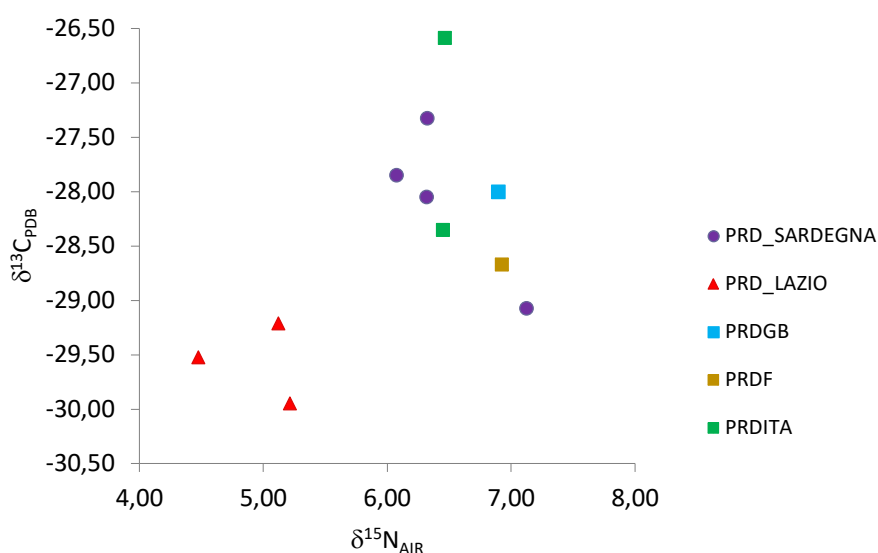


Fig.23- Correlazione tra i rapporti isotopici di C e N nei campioni di Pecorino Romano DOP.

Si evidenzia come i campioni di Pecorino Romano DOP commercializzati in Italia e all'estero ricadano all'interno del campo di valori dei campioni di Pecorino Romano DOP della Sardegna, che mostrano rispetto ai campioni dell'area laziale, valori più positivi sia per gli isotopi del C che per quelli dell'N. L'intervallo di valori che caratterizza il $\delta^{13}\text{C}$ dei campioni di Pecorino Romano DOP è strettamente legato alla diversa alimentazione delle greggi, in quanto il rapporto isotopico del C è principalmente influenzato dalla quantità di piante C_3 e C_4 presenti nella dieta degli animali (*Camín et al., 2001*). I valori di $\delta^{15}\text{N}$ invece sono influenzati soprattutto dal contenuto di ^{15}N dell'azoto inorganico presente nei suoli, ma anche dalle condizioni pedoclimatiche e climatiche dell'area geografica (*Camín et al., 2001*). I campioni della Sardegna infatti mostrano valori più elevati rispetto a quelli laziali probabilmente per il fatto di essere circondata dal mare: *Heaton et al., 1987* asseriscono che la vicinanza al mare comporti un arricchimento dell'isotopo ^{15}N .

Nella figura 24 sono stati proiettati i valori isotopici del C e dello Sr dei formaggi e del latte laziale. Come si può osservare la correlazione $\delta^{13}\text{C}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non permette di distinguere l'origine geografica dei diversi campioni di Pecorino Romano DOP.

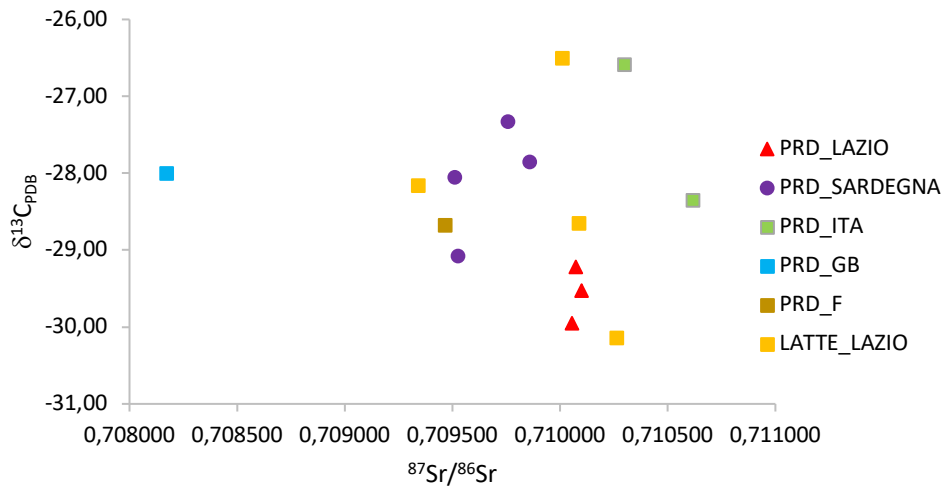


Fig.24- Correlazione dei valori isotopici del C e dello Sr dei diversi campioni di Pecorino Romano DOP.

A differenza degli isotopi del C, la correlazione di $\delta^{15}\text{N}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sembra discriminare perfettamente le aree geografiche di provenienza (Fig.25). Infatti, i campi delle due regioni di produzione del formaggio sono distinte. Questo è in accordo con quanto già affermato da *Pillonel et al, 2003*: nell'analizzare diversi campioni di formaggio Emmental hanno dimostrato come l'analisi dei rapporti di C, N, D e Sr siano degli utili strumenti per discriminare regioni distanti geograficamente.

In aggiunta, la sovrapposizione dei valori isotopici del latte con quelli del formaggio laziale rafforzano il marker geografico del Pecorino Romano DOP del Lazio (Fig.25).

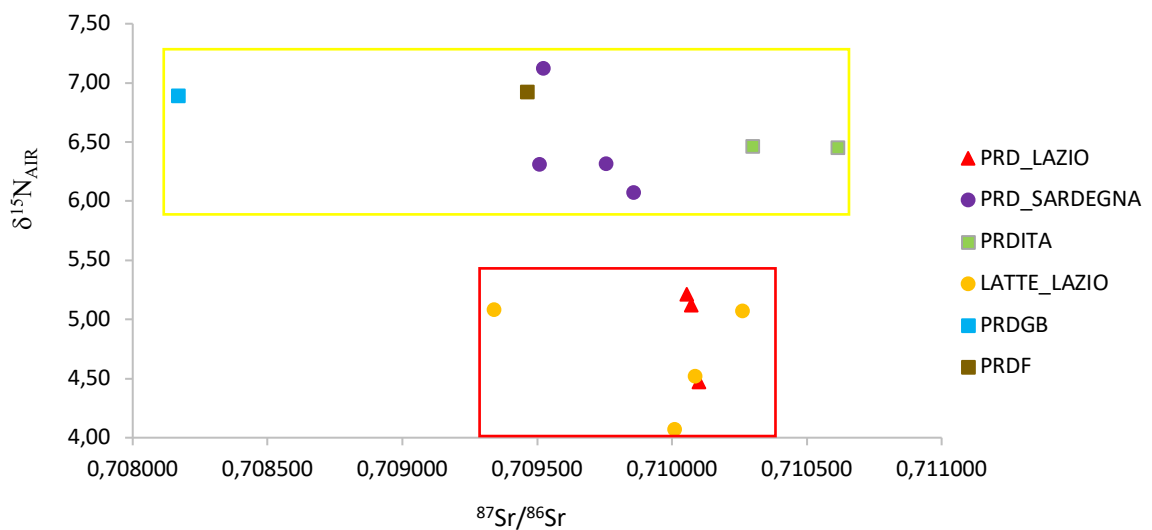


Fig.25-Correlazione di $\delta^{15}\text{N}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di formaggio e latte.

-Le Terre Rare

Ai fini della tracciabilità, particolare attenzione è stata posta sullo studio della distribuzione degli elementi appartenenti al gruppo dei lantanidi (Aceto et al., 2017; Li et al., 2013; Spalla et al., 2009; Galgano et al., 2008; Heaton et al., 2008; Kment et al., 2005; Jakubowski et al., 1999).

La natura immobile dei lantanidi e il comportamento chimico simile sono due delle proprietà responsabili del loro estensivo uso in diversi campi, in quanto queste caratteristiche fanno sì che questi elementi rispondano conseguentemente a vari processi chimico-fisici, come precipitazione, complessazione ed assorbimento dalle piante, preservando il loro andamento di abbondanza (Tyler, 2004; Taylor and McLennan, 1989).

È stato dimostrato come le REE conservino la loro distribuzione nel passaggio dal suolo alla vegetazione e come, nonostante le basse concentrazioni, la vegetazione giochi un ruolo fondamentale come sorgente di informazioni (Tyler, 2004). In merito sono stati condotti numerosi studi per identificare l'origine geografica dei vini (Aceto et al., 2013; Martin et al., 2012; González et al., 2009; Rossano et al., 2007). Per quanto riguarda la filiera del Pecorino Romano DOP del Lazio, il contenuto delle terre rare (REE) normalizzati al PAAS (*Post Archean Australian shales*) delle rocce e dei suoli sono proposti nelle fig. 26-27.

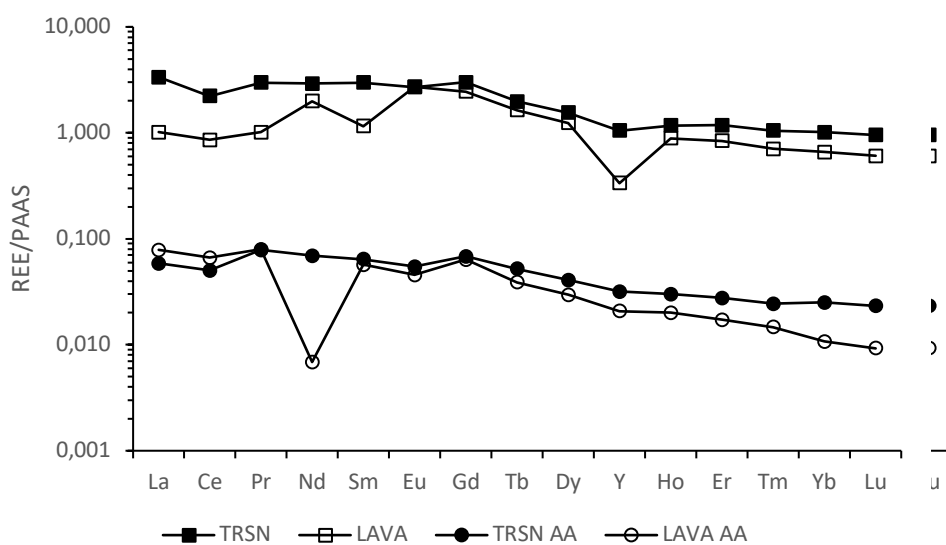


Fig.26-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di roccia del sito 1.

Come si può osservare dalla fig.26, l'andamento delle REE rocce tal quale e della frazione estratta in acetato d'ammonio sono molto simili sia per il Tufo Rosso a Scorie Nere (TRSN) che per la LAVA. La LAVA tal quale presenta un'anomalia positiva significativa di Nd mentre nell'estratto in acetato l'anomalia risulta negativa: probabilmente il Nd è presente in fasi minerali poco solubili in attacco debole acido.

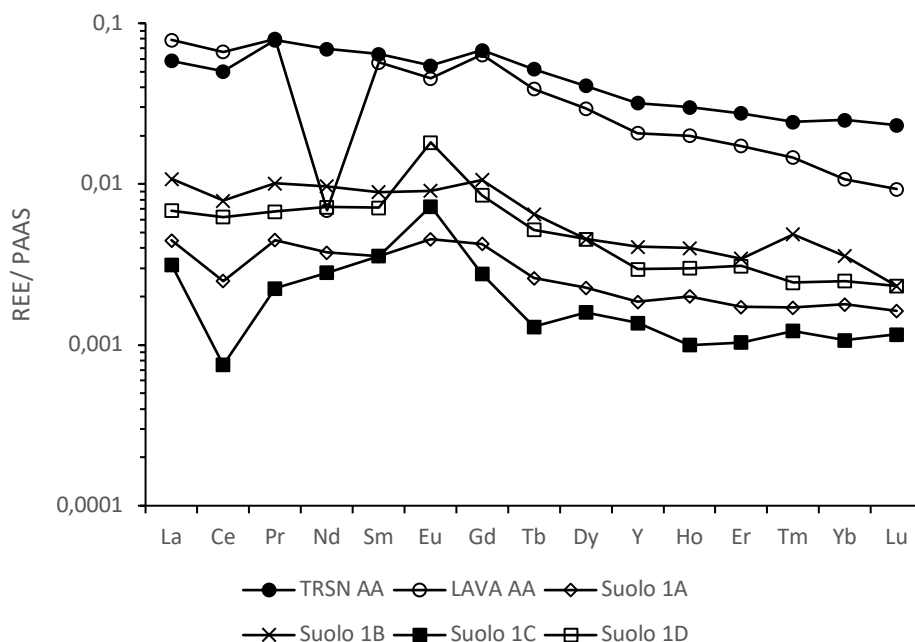


Fig.27-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di roccia e suolo del sito 1.

Gli estratti in acetato d'ammonio delle rocce e dei suoli, pur avendo contenuti di REE diversi condividono andamenti simili caratterizzati da arricchimento in LREE (La_N/Yb_N Rocce = 2,34-7,34; La_N/Yb_N Suoli = 2,51-3,02; Tab. 15, Fig. 27). Nei suoli più superficiali, i processi di pedogenesi causano un'importante lisciviazione di REE per cui le concentrazioni sono più basse rispetto alla roccia madre, con arricchimento in LREE (Tyler, 2004). Inoltre la mobilità delle REE è condizionata dal pH, Eh e dal contenuto di minerali argillosi (Dong et al., 2001; Minarik et al., 1998) e di idrossidi di Fe e Mn (Cao et al., 2001) dei suoli. Osservando l'andamento relativi agli estratti delle rocce, si può evidenziare come i campioni di suolo mostrano un'anomalia positiva di Eu, più marcata nel Suolo 1B e Suolo 1D. Questa anomalia positiva è stata interpretata come il risultato del prodotto dell'alterazione del plagioclasio (McLennan, 1989 e Brioschi et al., 2012). L'anomalia di Ce presente in tutte le rocce e i suoli è probabilmente dovuta all'ossidazione del Ce^{+3} a Ce^{+4} , che tende a formare degli idrossidi altamente insolubili (Atwood, 2012), mentre l'anomalia positiva di Gd è data dalla bassa stabilità dei complessi che legano La e Gd, rispetto a quelli delle altre REE (Bau e Dulski, 1996).

Nelle fig. 28 e 29 vengono mostrati gli andamenti di distribuzione delle REE degli estratti in acetato d'ammonio dei suoli e dei campioni di erba e degli estratti in acetato d'ammonio dei campioni di roccia e dei campioni di erba.

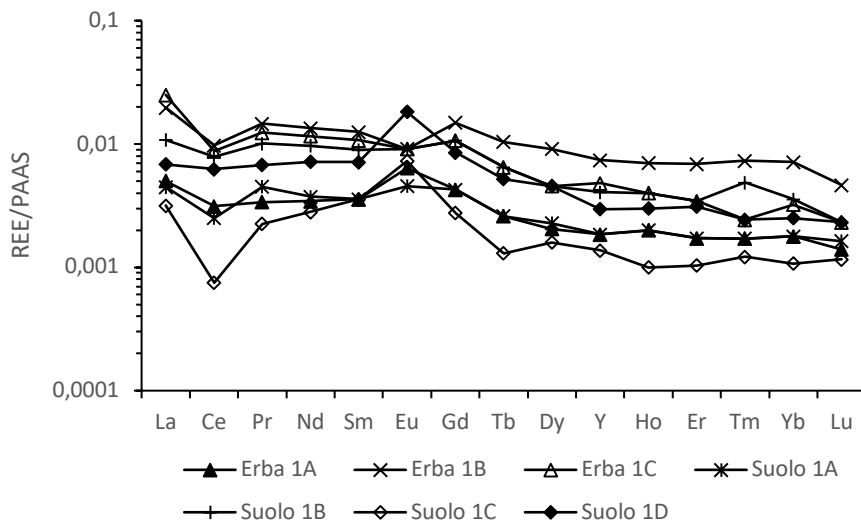


Fig.28- Andamento delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di suolo ed erba del sito 1.

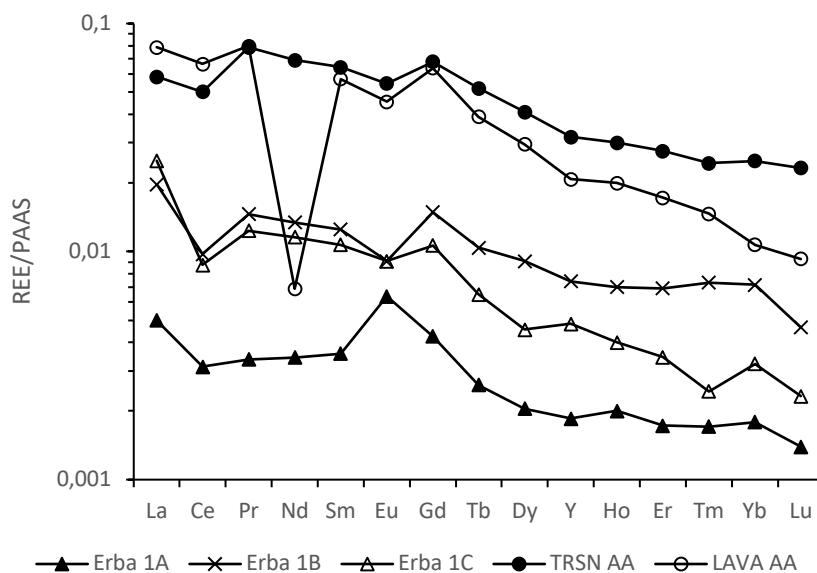


Fig.29- Andamento delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di roccia ed erba del Sito 1.

I campioni di erba mostrano lo stesso andamento di distribuzione sia di entrambi gli estratti delle rocce che degli estratti in acetato dei suoli, caratterizzato anch'esso da un arricchimento in LREE (La_N/Yb_N ERBA = 2,26-7,78). Questo indica che questi elementi non risultano frazionati dai processi biologici che interessano la vegetazione: non avendo uno specifico ruolo nel metabolismo della vegetazione, le REE possono essere assorbite dal suolo indiscriminatamente, senza subire processi di frazionamento della distribuzione originale (Aceto et al., 2018).

Si evidenzia come l'anomalia negativa di Ce e quella positiva di Gd vengano ereditate da tutte le componenti del sistema roccia-suolo-erba. L'anomalia di Eu che si riscontra nei campioni di erba risulta negativa come in entrambi gli estratti delle rocce, ad eccezione del campione Erba 1A che possiede un'anomalia positiva di Eu. Questo potrebbe essere legato ad un maggior assorbimento di calcio da parte

dell'erba, poiché l'Eu può sostituire il Ca, soprattutto in suoli con elevato rapporto Eu/Ca (*Shtangeeva and Ayrault, 2007; Zeng et al. 2003; Brioschi et al., 2013*), in quanto questi due elementi hanno raggio ionico simile (*Shannon, 1979; Brioschi et al., 2013*). *Amman et al., 1992* hanno osservato come l'Eu possa sostituire il calcio in alcune proteine cellulari di piante di piselli.

Il confronto dell'andamento di distribuzione dei campioni di erba con quelli del latte sono rappresentati nella fig. 30.

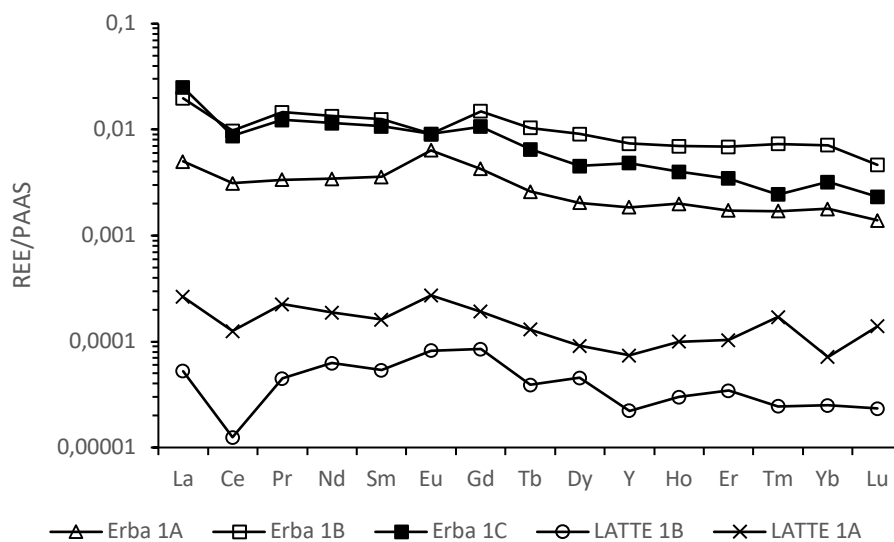


Fig.30-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di erba e latte del Sito 1.

Il latte presenta come tutti i componenti della filiera un arricchimento in LREE (La_N/Yb_N LATTE = 2,22-3,68), ma concentrazioni inferiori a quelle dell'erba. L'andamento di distribuzione delle REE delle due componenti risulta essere molto simile: questo fa supporre che durante i processi metabolici che avvengono negli animali non si ha frazionamento significativo delle REE. Lo stesso è stato riscontrato da *Aceto et al., 2017* nell'utilizzo dei lantanidi per determinare la tracciabilità e l'autenticità del latte di una fattoria Piemontese. Gli autori hanno dimostrando che la distribuzione di REE è mantenuta quasi inalterata lungo la catena di produzione del latte.

Per una maggiore caratterizzazione del latte, i campioni sono stati confrontati con quelli del foraggio (Fig.31).

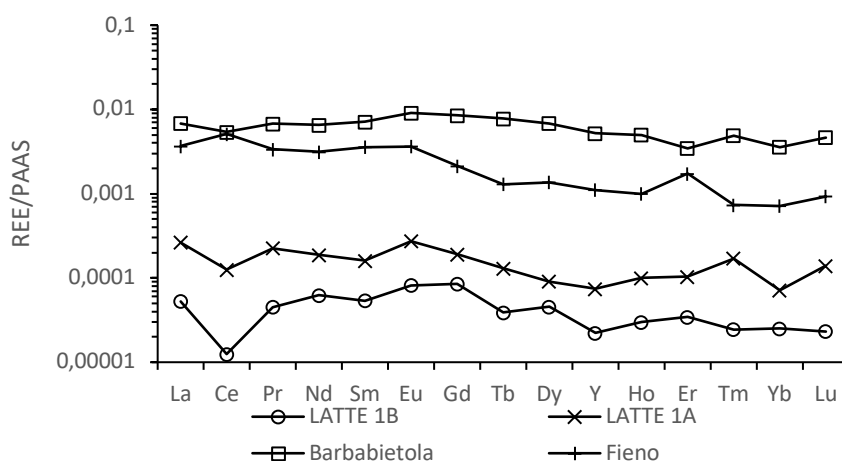


Fig.31-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di foraggio e latte del Sito 1.

Si può osservare come i due tipi di foraggio utilizzati abbiano andamenti diversi, nonostante entrambi siano arricchiti in LREE (La_N/Yb_N Fieno = 0,70; La_N/Yb_N Barbabietola = 1,00). Probabilmente la causa è dovuta a suoli di produzione diversi, come dimostrato anche dagli isotopi dello Sr (Fieno = 0,710073; Barbabietola = 0,707699). Inoltre, entrambi gli andamenti del foraggio differiscono da quelli del latte, mostrando come l'andamento del latte sia legato a quello dell'erba del pascolo. Nei campioni di latte è presente un'anomalia negativa di Ce, probabilmente ereditata dalla vegetazione, e un'anomalia positiva di Eu, che si riscontra sia nei suoli che nell'Erba 1A. È plausibile che questa anomalia sia legata al fatto che gli erbivori tendono a nutrirsi di cibi ricchi in Ca, che permettono la crescita e lo sviluppo degli animali (Smith T.M and Smith R.L., 2006).

Infine anche gli andamenti di distribuzione delle REE dello smalto dentale e delle feci dell'ovino sono state confrontate con quelli del latte e dell'erba (Fig.32).

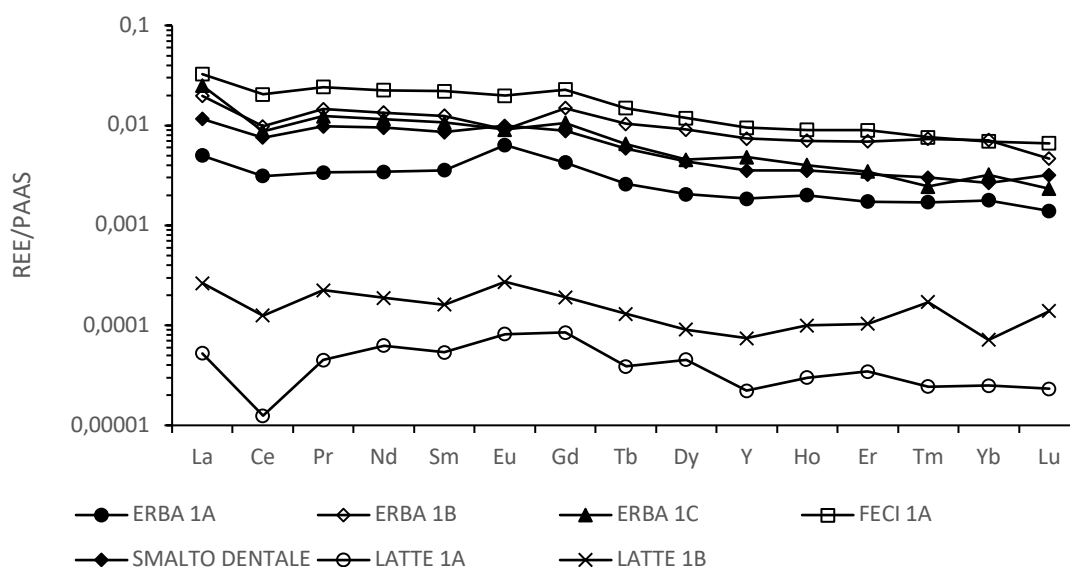


Fig.32-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di erba, smalto dentale, feci e latte del Sito 1.

Si può notare come l'andamento del materiale fecale sia simile a quello riscontrato nelle erbe e come presenti una concentrazione maggiore di REE (Σ REE Erba = 0,65 mg/kg-2,30 mg/kg; Σ Feci = 4,19 mg/kg). Anche l'andamento di distribuzione delle REE dello smalto dentale mostra lo stesso andamento dell'erba, con concentrazioni intermedie tra quelle dei diversi campioni di erba (Σ REE Smalto dentale=1,58 mg/kg). Questo potrebbe significare che durante i processi metabolici, una parte delle REE presenti negli alimenti vengono assorbite e trasportate ai diversi organi mentre un'altra viene eliminata con le feci, insieme agli altri scarti della digestione.

Per quanto riguarda il sito 2, l'andamento della distribuzione delle REE dei suoli è simile, ad eccezione del Suolo 2D che è più arricchito in lantanidi (Fig.33). Tutti i suoli sono arricchiti in LREE (La_N/Yb_N = 4,09-4,24) e presentano un'anomalia negativa di Ce e una positiva Eu e Gd. L'andamento di distribuzione delle REE dell'erba (La_N/Yb_N = 3,54-4,91) è simile a quello dei suoli: mostrano

un'anomalia negativa di Ce e un'anomalia positiva di Gd; non presentano invece anomalia positiva di Eu.

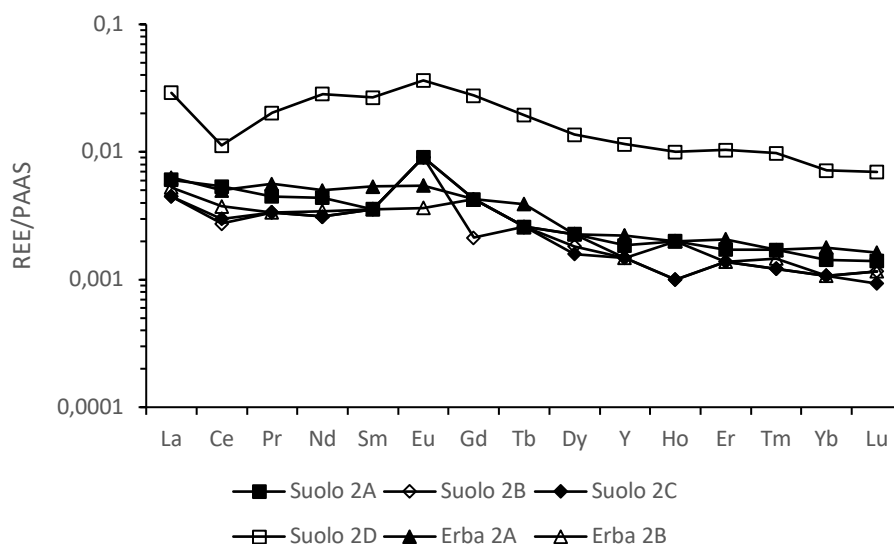


Fig.33-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di suolo ed erba del Sito 2.

Come si evince dalla figura 34 il campione di latte prelevato nel Sito 2 durante il periodo autunnale presenta un andamento delle REE completamente diverso da quello dei campioni di erba ma simile a quello del campione di foraggio Orzo, distribuito tutti i giorni per due volte al giorno agli animali (Fonte:Allevatore). Anche per quanto riguarda le anomalie, l'andamento delle REE del latte riflette quelle del campione di foraggio Orzo, mostrando un'anomalia positiva di Ce, Gd ed Eu. Ciò è in disaccordo con gli isotopi dello Sr, che mostrano come la composizione del latte ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709342$) sia legata a quella dell'erba ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709458-0,709473$) e non del foraggio di tipo orzo ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709908$). Le ricerche fin qui condotte pur fornendo informazioni significative meritano ulteriori approfondimenti soprattutto per quanto riguarda le analisi relative al latte.

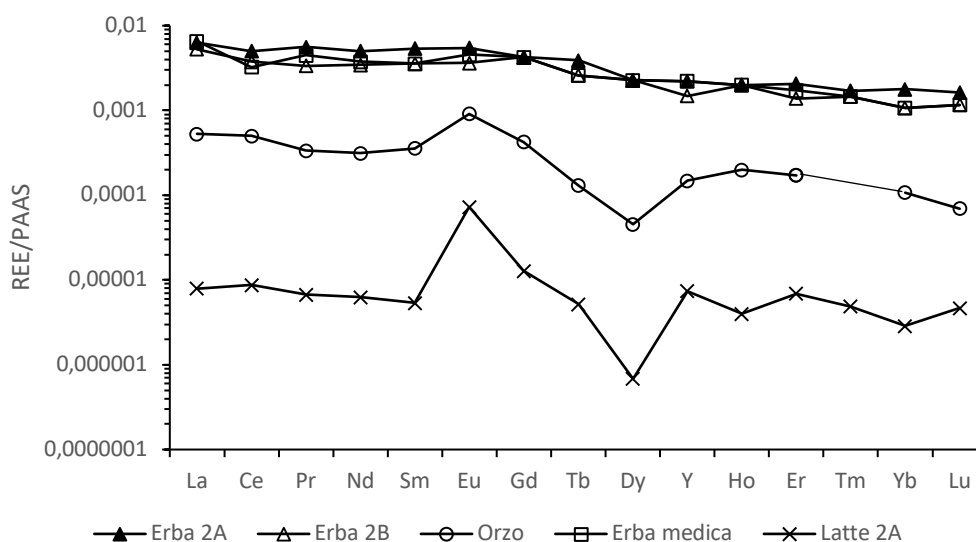


Fig.34-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di erba, foraggio e latte del sito 2.

Nel sito 3, si può osservare come l'andamento della distribuzione delle REE del latte prelevato nella stagione estiva è simile a quello dell'erba e quindi del suolo (Fig.35), con arricchimento in LREE (La_N/Yb_N Suolo = 5,96; La_N/Yb_N Erba = 1,96; La_N/Yb_N Foraggio = 1,01; La_N/Yb_N Latte = 4,02). Il foraggio presenta un andamento diverso rispetto alle altre componenti, probabilmente rappresenta un apporto minimo nella dieta degli ovini rispetto all'erba del pascolo. Lungo questa filiera l'anomalia positiva di Eu e Gd del suolo si riflettono anche nell'erba e nel latte, mentre l'anomalia negativa di Ce si riscontra solo nel suolo.

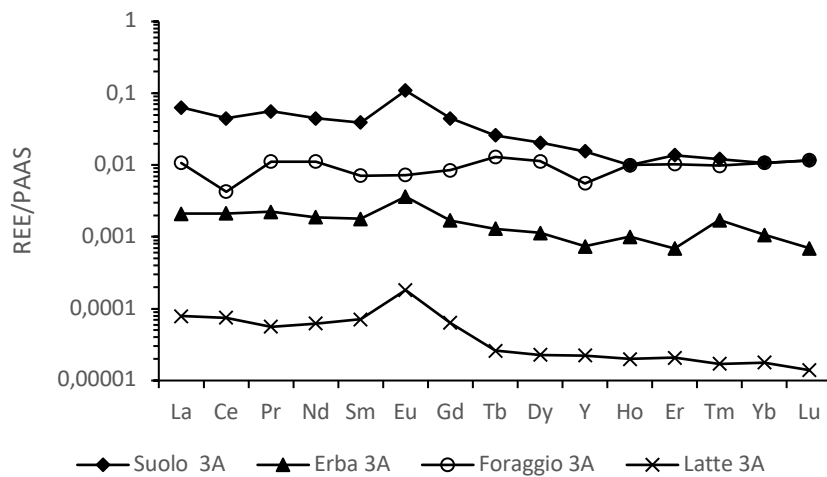


Fig.35-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di suolo, erba e foraggio del Sito 3.

Anche nel sito 4 (Fig.36) l'andamento del suolo, dell'erba e del latte sono molto simili, con arricchimento in LREE (La_N/Yb_N Suolo = 2,87; La_N/Yb_N Erba = 1,96; La_N/Yb_N Latte = 4,02). Come per il sito 3, l'anomalia positiva di Ce che si riscontra nel latte e nell'erba non è legata a quella del suolo. Stessa eccezione per l'anomalia positiva di Eu, mentre quella di Gd si trasmette lungo tutta la filiera.

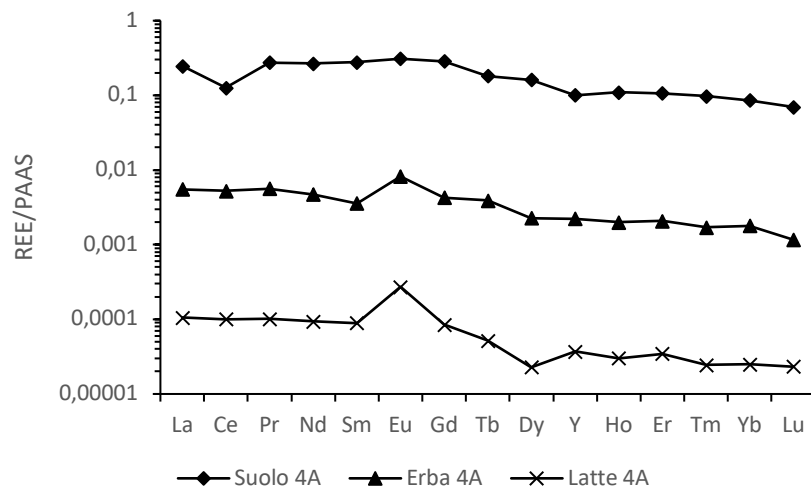


Fig.36-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di suolo, erba e latte del sito 4.

Come per tutti gli altri siti, anche il sito 5 (Fig.37) mostra nei diversi campioni un arricchimento in LREE (La_N/Yb_N Suolo = 4,94; La_N/Yb_N Erba = 3,23; La_N/Yb_N Latte = 1,66) e un andamento simile di distribuzione delle REE. Nelle componenti di questa filiera, l'anomalia negativa di Ce del suolo si riflette nell'erba e nel latte. A differenza degli altri siti, nei campioni si riscontra un'anomalia negativa di Gd, probabilmente data da una più alta stabilità dei complessi che forma il Gd rispetto alle altre REE (Bau e Dulski, 1996).

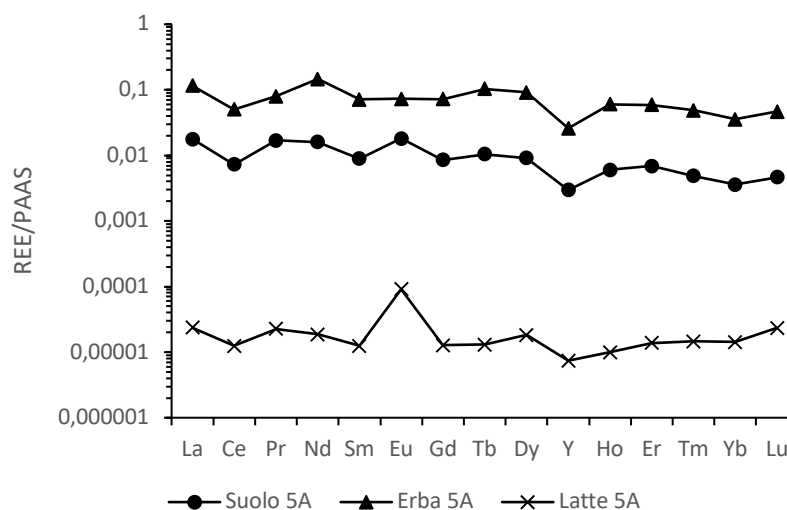


Fig.37-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di suolo, erba e latte del Sito 5.

Tutti i siti, ad eccezione del sito 2, mostrano andamenti di REE del latte che riflettono quello dell'erba e di conseguenza del suolo. Il sito 2 mostra invece un andamento del latte simile a quello del foraggio utilizzato. Questo potrebbe indicare che gli andamenti di distribuzione di REE nel latte non riflettono necessariamente quelli dell'erba e del suolo e di conseguenza quelli della geologia locale dell'area di produzione, ma sono in relazione alla dieta degli animali.

In tutti i campioni di suolo della filiera del Pecorino Romano DOP si osserva un'anomalia negativa di Ce, a dimostrazione di come il Ce^{+4} sia meno solubile delle altre REE (McLennan, 1989; Brioschi et al., 2013). Nel sito 1 e 5 questa anomalia si trasmette a tutte le componenti della filiera. Negli altri siti, invece l'erba e il latte possiedono un'anomalia del Ce positiva. Nel suolo la mobilità delle REE, e quindi del Ce, è controllata dalle condizioni redox e dai cambiamenti di pH (Mihajlovic et al., 2018), che possono stabilire delle condizioni riducenti che permettono al Ce di essere assorbito dalla vegetazione. Alcuni studi cinesi mostrano come il Ce^{+3} possa sostituire il Mg^{+2} e formare Ce-clorofilla e stimolare la crescita degli spinaci (Hong et al., 2002; Fashui et al. 2002).

Nel complesso le REE si sono rivelate un buon parametro tracciante per la caratterizzazione delle singole filiere. Le loro concentrazioni risultano variabili lungo i vari passaggi della filiera mentre rimane inalterata la loro distribuzione, in accordo con i dati di letteratura sul latte (Aceto et al., 2017) e soprattutto sul vino (Bertoldi et al., 2009; Pepi et al., 2016; Coetzee et al., 2005; Baxter et al., 1997).

Infine lo studio delle REE dei campioni di Pecorino Romano DOP sono mostrati nelle fig. 38-39-40. Tutti i campioni di Pecorino romano DOP mostrano un arricchimento in LREE, ma rapporti di La_N/Yb_N molto variabili: i campioni di formaggio laziale mostrano un valore del rapporto La_N/Yb_N (1,47-3,68) maggiore rispetto ai campioni sardi ($La_N/Yb_N = 0,74-1,84$) e a quelli commercializzati ($La_N/Yb_N = 0,74-2,95$). Interessante notare come i valori del rapporto La_N/Yb_N dei formaggi commercializzati sia intermedio tra quelli laziali e sardi.

Inoltre si può notare come l'andamento delle REE dei campioni laziali siano diversi da quelli dei campioni sardi e da quelli di Pecorino Romano DOP commercializzato.

I campioni del Pecorino Romano DOP del Lazio mostrano un andamento simile, intermedio tra quello del latte e dei suoli campionati nei cinque siti laziali. Come si può osservare tutti i campioni mostrano un'anomalia positiva di Eu e di Gd e un'anomalia negativa di Ce, che riflettono quelle riscontrate nei suoli, nella vegetazione e nel latte dei siti di studio (Fig.38).

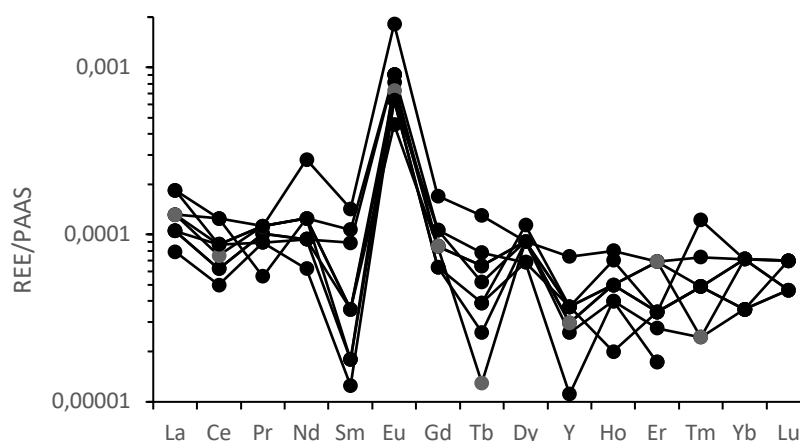


Fig.38-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di formaggio di Pecorino Romano DOP del Lazio.

Anche l'andamento di distribuzione delle REE dei campioni di Pecorino Romano DOP della Sardegna (Fig.39) presentano un andamento simile e un'anomalia positiva di Eu, ad eccezione del campione PRDS4, che si differenzia da tutti gli altri campioni.

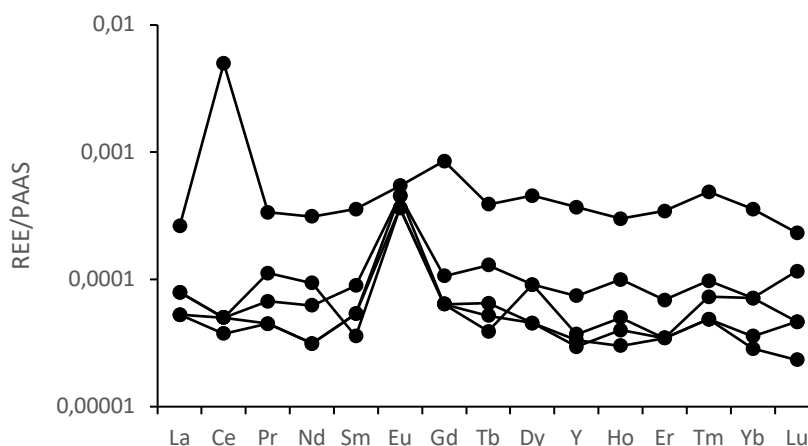


Fig.39-Patterns delle REE normalizzati al PAAS per i campioni di formaggio di Pecorino Romano DOP della Sardegna.

L'anomalia di Ce è negativa per alcuni campioni e positiva per altri; lo stesso avviene per l'anomalia di Gd. Anche nel caso dell'andamento di distribuzione delle REE, i campioni di Pecorino Romano DOP sardi evidenziano una maggiore variabilità, legata all'eterogeneità delle rocce presenti in tutta la regione. I campioni commercializzati con etichetta di Pecorino Romano DOP presentano andamenti e anomalie di Ce e Gd variabili, mentre quella di Eu è positiva in tutti i campioni. Dallo studio dell'andamento di distribuzione e delle anomalie diviene improbabile riuscire a comprendere la loro origine geografica (Fig.40).

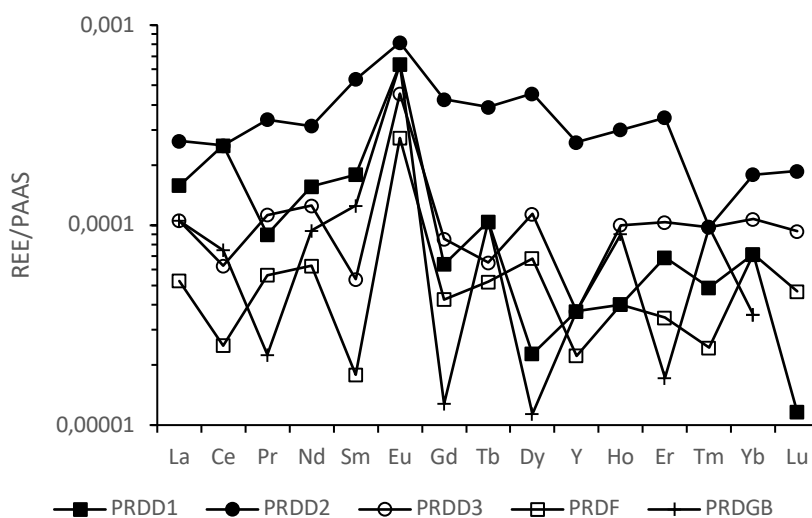


Fig.40-Andamento di distribuzione delle REE normalizzato al PAAS per i campioni di formaggio di Pecorino Romano DOP commercializzati in Italia e all'estero.

In generale questo problema è per tutti i campioni di formaggio analizzati, in quanto per produrre il Pecorino Romano DOP, il latte proveniente da diverse zone della regione di produzione, viene mescolato e di conseguenza vengono combinate diverse concentrazioni di REE: ne consegue che non sono molto significative ai fini della tracciabilità e dell'autenticità del Pecorino Romano DOP.

-I Metalli

Molti lavori in letteratura hanno utilizzato gli isotopi stabili in combinazione con gli elementi in traccia per discriminare l'origine geografica dei prodotti alimentari derivanti dagli animali, come la carne (Schmidt, et al., 2005; Boner & Forstel, 2004; Piasentier et al., 2003) e il latte (Crittenden et al., 2007) e il formaggio (Pillonel et al., 2003). Quando un metallo è mobilizzato ed è trasferito in un ecosistema, sarà la sua forma chimica a determinare la sua biodisponibilità, giacché un elemento si può presentare nelle matrici ambientali in diverse forme e specie. Le specie chimiche che un metallo può presentare dipendono da diversi fattori, quali il pH, il potenziale redox, la temperatura, l'abbondanza e la speciazione dei ligandi e dei principali anioni e cationi, la presenza o assenza di sostanza organica. Questi fattori, da soli, ma anche in combinazione tra di loro, determinano le specie chimiche con le quali si presentano i metalli (De Vivo et al., 2004). Le forme cationiche sono quelle più pericolose sia per la

loro possibilità di diffusione nell'ambiente, sia per la maggiore capacità di essere assimilate dagli organismi viventi (Baird, 2004).

Il contenuto naturale di metalli nel suolo riflette la composizione chimica della roccia madre, che ha subito i processi di degradazione fisica, chimica e biologica e che hanno portato, a loro volta, alla formazione del substrato pedogenetico sul quale si è impostato il suolo. È importante conoscere il contenuto naturale di metalli nelle varie tipologie di rocce per determinare eventuali apporti dovuti a sorgenti antropiche.

Le analisi effettuate sui campioni di roccia tal quale del sito 1 mostrano un substrato roccioso ricco in metalli pesanti come Alluminio, Manganese, Ferro, Vanadio, Arsenico, Cromo, Zinco e Piombo. Le alte concentrazioni di metalli sono da imputare alla natura vulcanica di queste rocce, in quanto il magma contiene metalli come elementi maggiori (Al, Fe), come elementi minori (Mn, Ti) ma soprattutto come elementi in traccia (Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Tl, V, Zn). Queste rocce sono costituite da minerali cristallizzati in condizioni ambientali (pressione, temperatura, redox) estremamente diverse da quelle superficiali in cui si realizza il processo di disgregazione fisico-chimica. Ciò rende tali litologie notevolmente suscettibili all'alterazione e quindi propense al rilascio di metalli pesanti (Sartori et al., 2004). Le concentrazioni di questi metalli decrescono in modo significativo negli estratti in acetato delle rocce ad eccezione del Rb, del Ba e dello Sr, che presentano concentrazioni significative. La scarsa mobilità dei metalli pesanti, probabilmente contenuti in fasi minerali poco solubili in attacco debole acido, come ad esempio gli idrossidi e ossidi di Fe, Al e Mn, si riflette anche negli estratti in acetato di tutti i campioni di suoli dei diversi siti, che presentano concentrazioni basse di questi elementi.

Per comprendere l'origine e la biodisponibilità di questi metalli sono state effettuate delle correlazioni tra elementi come Fe ed Al e altri metalli presenti nelle rocce e nei suoli del Sito 1 e del Sito 2, in quanto presenti almeno quattro campioni rappresentativi delle due aree (Fig.41-42-43).

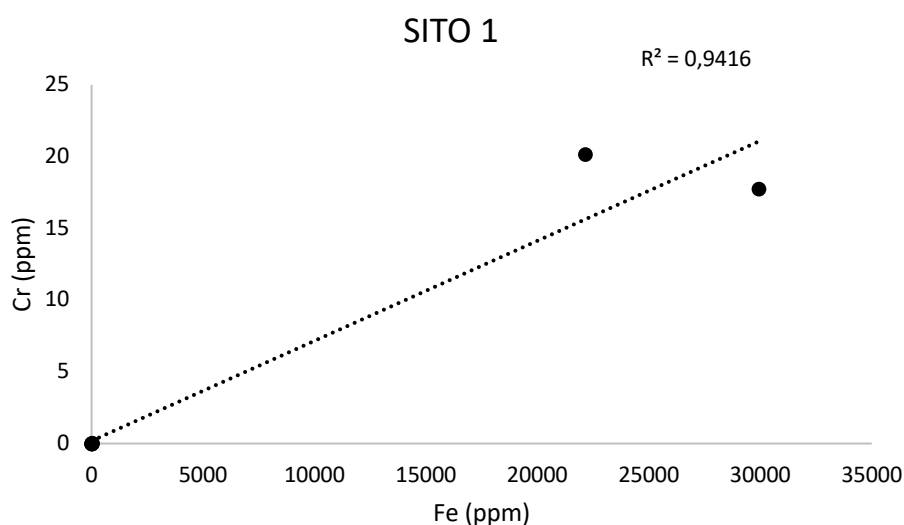


Fig.41-Correlazione tra la concentrazione di Fe (ppm) e Cr (ppm) nei campioni di roccia e suolo prelevati nel Sito 1.

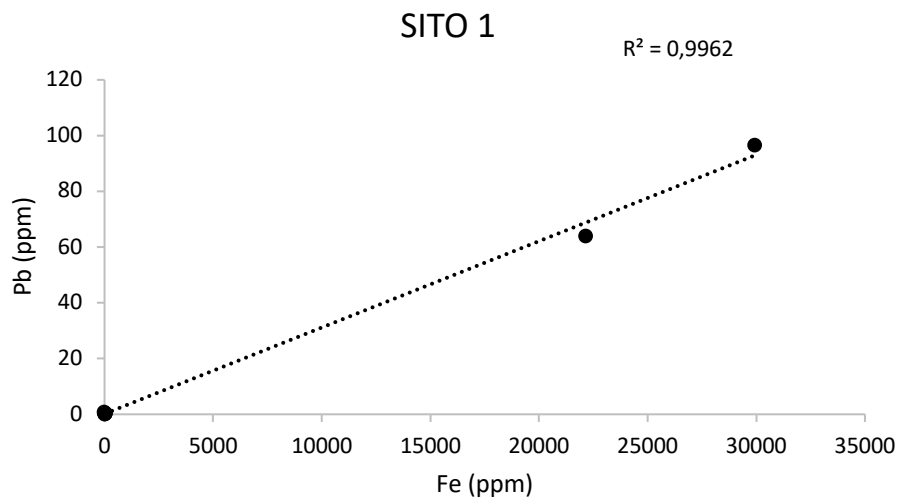


Fig.42-Correlazione tra la concentrazione di Fe (ppm) e Pb (ppm) nei campioni di suolo prelevati nel Sito 1.

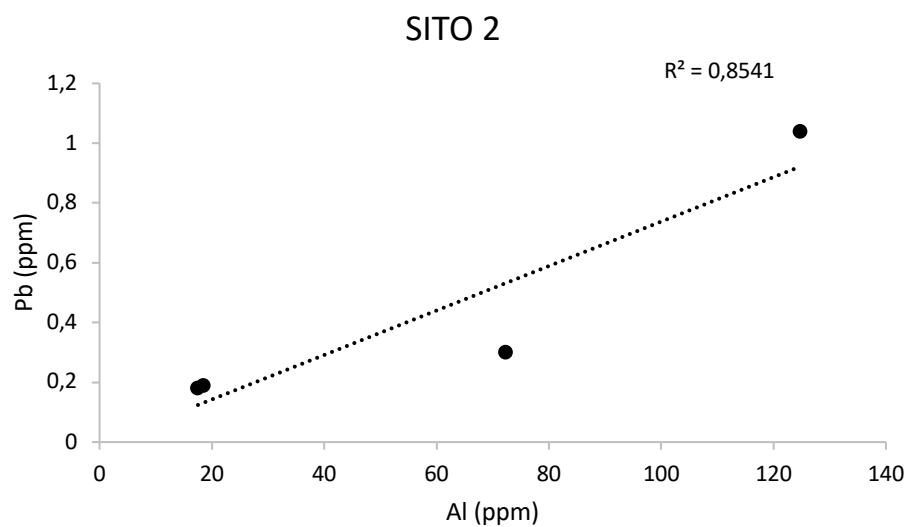


Fig.43-Correlazione tra la concentrazione di Al (ppm) e Pb (ppm) nei campioni di suolo prelevati nel Sito 2.

Si evince che Cr e Pb sono probabilmente adsorbiti sulla superficie dei minerali argillosi, ossidi e idrossidi di Fe ed Al e la loro origine è legata presumibilmente all'alterazione del substrato roccioso.

Le concentrazioni presenti nei diversi suoli, si riflettono nei diversi campioni di erba, soprattutto per quanto riguarda il Rb, il Ba e lo Sr che presentano concentrazioni significative come negli estratti in acetato delle rocce. Probabilmente questi elementi sono presenti in minerali facilmente alterabili.

L'attività delle piante mediante l'essudazione radicale, l'assorbimento dei nutrienti e la crescita radicale può provocare:

- variazioni del pH;
- trasformazione dei componenti minerali del suolo;
- alterazione delle proprietà fisiche del suolo, migliorando la sua struttura e stabilità;

- rilascio di acidi organici e fitosiderofori (*Shenker et al. 2001*) che aumentano la biodisponibilità di metalli e nutrienti tramite la loro chelazione;
- fenomeni di precipitazione come conseguenza a variazioni di pH, del potenziale redox e del bilancio ionico del suolo;
- interazioni con i microrganismi (batteri e funghi micorrizici), fondamentali per la biodisponibilità dei micronutrienti;
- volatilizzazione di alcuni metalli e metalloidi, come conseguenza della riduzione a forme elementari volatili e alla sintesi di composti metilati.

Tra questi, l'effetto delle radici sul pH del suolo rizosferico è considerato l'aspetto più influente sulla biodisponibilità dei metalli nel suolo (*Kashem e Singh, 2002; Ross, 1994*). Infatti, il pH della rizosfera può essere molto diverso da quello del *bulk soil*: il diverso assorbimento di anioni e cationi da parte delle radici e tale differenza di reazione provoca fenomeni di adsorbimento o desorbimento, precipitazione o solubilizzazione dei metalli pesanti (*Gobran et al., 2001*).

L'assorbimento e il trasporto dei metalli dipende quindi sia dalla specie vegetale che dal metallo. Dato che il metallo non è in grado di attraversare la membrana dell'endoderma, l'assorbimento può avvenire solo tramite radici giovani che non hanno ancora differenziato questo tessuto. Una volta raggiunto lo xilema, i metalli vengono traslocati alla parte aerea della pianta per via apoplastica o simplastica (*Marschneer, 1995*). Nei siti campionati, le concentrazioni dei metalli diminuiscono lungo le diverse componenti della filiera, mantenendo concentrazioni significative di Ba, Rb e Sr dal suolo all'erba al latte (Fig.44-45-46-47-48).

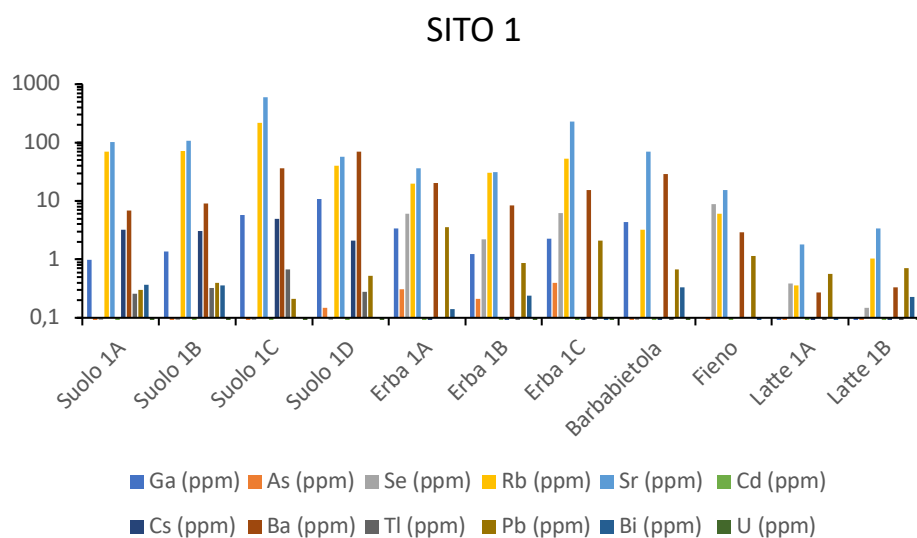


Fig.44-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni prelevati nel sito 1.

SITO 2

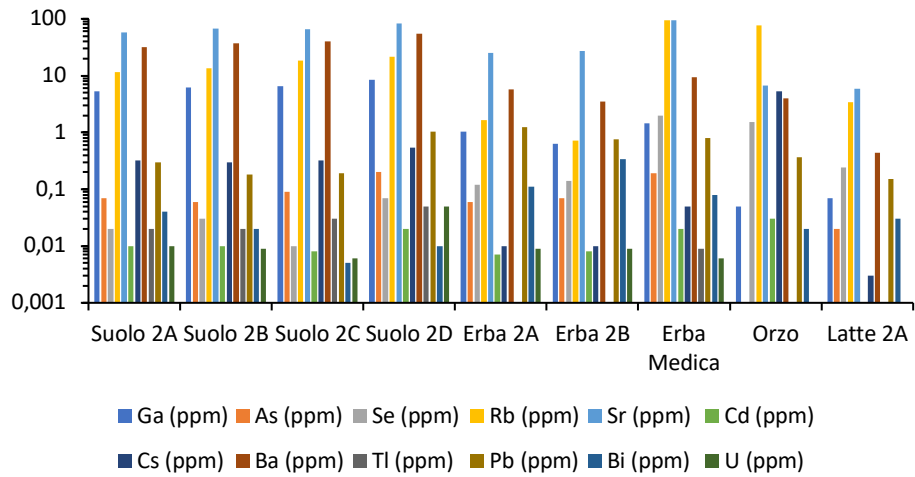


Fig.45-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni prelevati nel Sito 2.

SITO 3

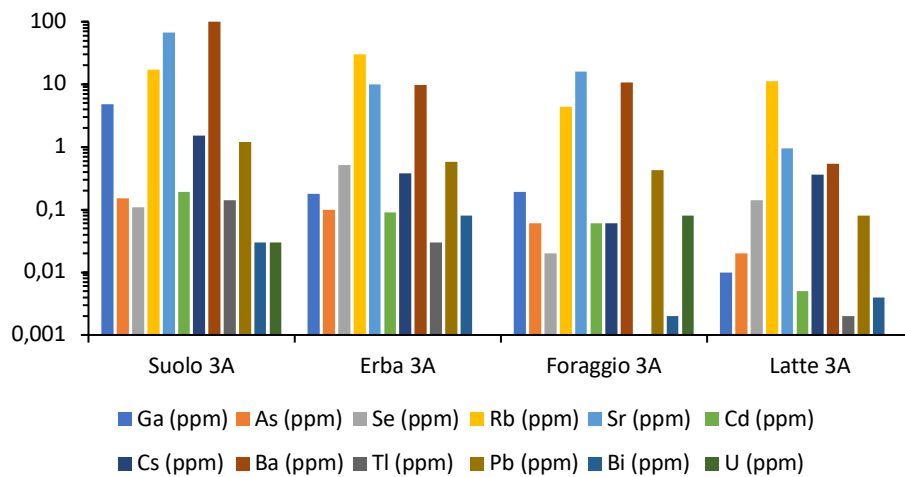


Fig.46-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni prelevati nel Sito 3.

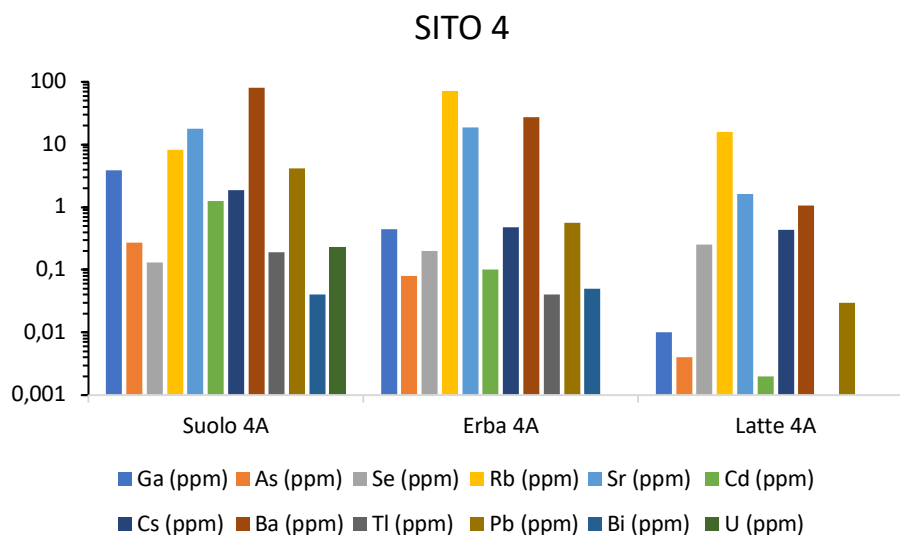


Fig.47-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni prelevati nel Sito 4.

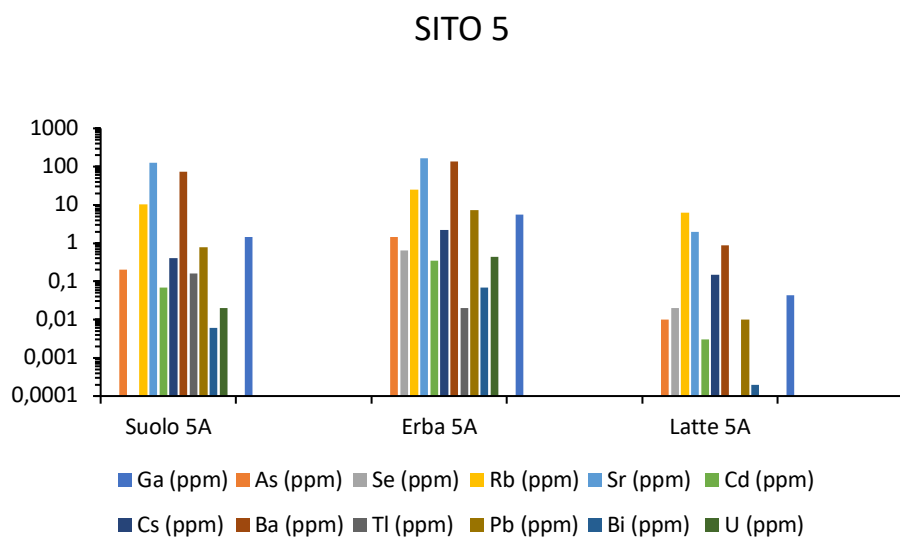


Fig.48-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni prelevati nel Sito 5.

Si può osservare come nell'erba le concentrazioni di questi elementi siano in alcuni casi simili o maggiori rispetto a quelle del suolo, in quanto la vegetazione assorbe dal suolo sia gli elementi essenziali che non-essenziali in risposta ad un gradiente di concentrazione indotto da assorbimento selettivo degli ioni da parte delle radici o dalla diffusione degli elementi nel suolo (*Peralta-Videa et al., 2009*). Inoltre il livello di accumulo differisce tra e all'interno delle specie (*Huang and Cunningham, 1996; McGrath et al., 2002*). Ad esempio l'As (V), viene assorbito e mobilizzato dalla vegetazione attraverso i canali

di trasporto del fosfato (Tripathi et al., 2007). L'accumulo dell'As varia tra specie diverse sia geneticamente che per processi di disintossicazione (Meharg and Hartley-Whitaker, 2002). La disintossicazione nelle piante si sviluppa con la mobilitazione dell'As dalle radici alle parti alte della pianta (traslocazione). Questo movimento è controllato dalla concentrazione esterna di As (Singh and Ma, 2006). Invece per quanto riguarda il Pb, le piante non hanno canali preferenziali per il suo assorbimento ma questo elemento è legato ai gruppi carbossili degli acidi uronici sulla superficie delle radici (Morel et al., 1986; Sharma and Dubey, 2005) ma è ancora sconosciuto come questo elemento entri nei tessuti delle radici (Peralta-Videa et al., 2009). In questo modo i metalli entrano nei cicli biochimici e nella catena trofica.

Osservando le concentrazioni di questi elementi nel latte si evidenzia come queste siano inferiori rispetto alle concentrazioni delle erbe ingerite dagli erbivori. Gli elementi maggiormente presenti sono il Rb, Ba e lo Sr,; potrebbe essere dovuto al fatto che questi metalli siano vicarianti di elementi nutritivi essenziali come K e Ca. Anche la concentrazione di As e di Pb è inferiore a quella dell'erba, probabilmente a causa dell'accumulo nei tessuti animali: alcuni studi condotti sull'uomo dimostrano che As è assorbito dal tratto gastrointestinale e si accumula prevalentemente nel fegato, rene, cuore e polmoni (Kagey et al., 1977); il Pb, una volta ingerito si lega all'emoglobina e la sua eliminazione è molto limitata (Goyer, 1993).

In merito a questo si possono osservare le concentrazioni di metalli nel campione di smalto dentale ovino e nelle feci del sito 1 (Fig.49).

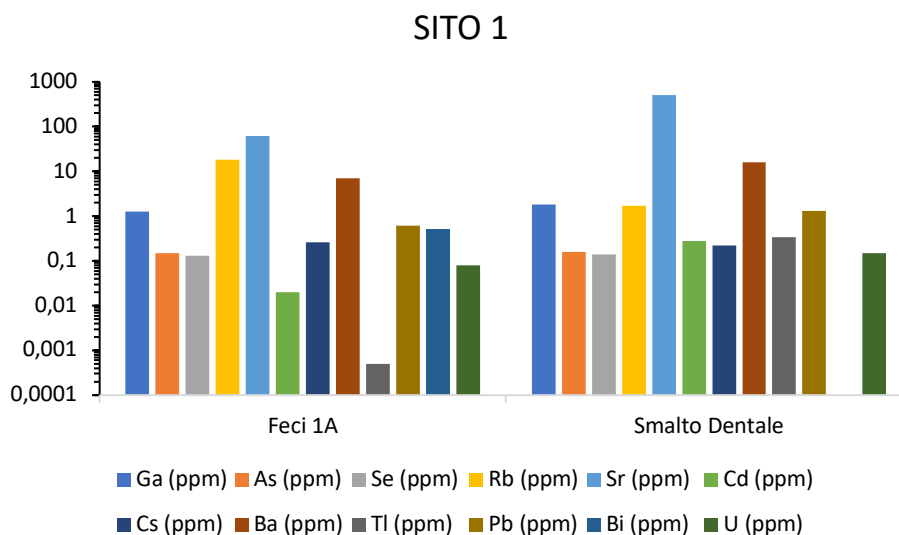


Fig.49-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni di feci e smalto dentale ovino prelevati nel sito 1.

Dalla figura 49 si può osservare come le concentrazioni dei metalli siano maggiori nel materiale fecale e nello smalto dentale ovino rispetto al latte. Il Pb risulta più concentrato nello smalto dentale ovino rispetto alle feci, mentre l'As presenta concentrazioni simili. In accordo con le numerose ricerche condotte sull'uomo (Martin and Griswold, 2009; Peralta-Videa et al., 2009; Abernathy et al., 1999;

Steenhout and Pourtois, 1981 Kagey et al., 1977) si può suggerire che una parte dei metalli presenti nella dieta viene assorbita dall'organismo (*Peralta-Videa et al., 2009*).

Nei formaggi Pecorino Romano DOP del Lazio si possono osservare concentrazioni di metalli simili a quelle riscontrate nei diversi campioni di latte dei cinque siti campionati (Fig.50), con Ba, Rb e Sr che presentano concentrazione maggiore.

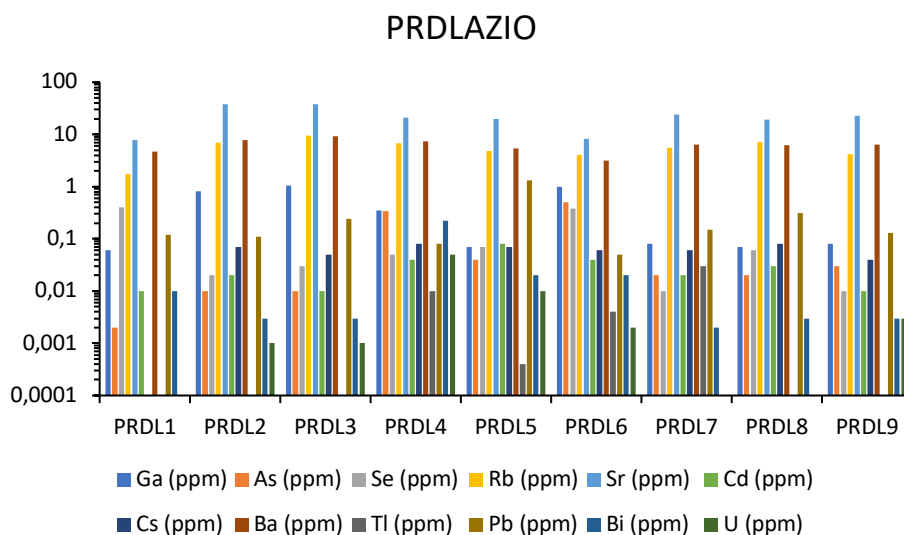


Fig.50-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni PRD del Lazio.

Come per il formaggio laziale, gli elementi maggiormente presenti nei formaggi sardi sono Rb, Ba e Sr ma con valore di concentrazione minore rispetto al Pecorino Romano DOP del Lazio (Fig.51).

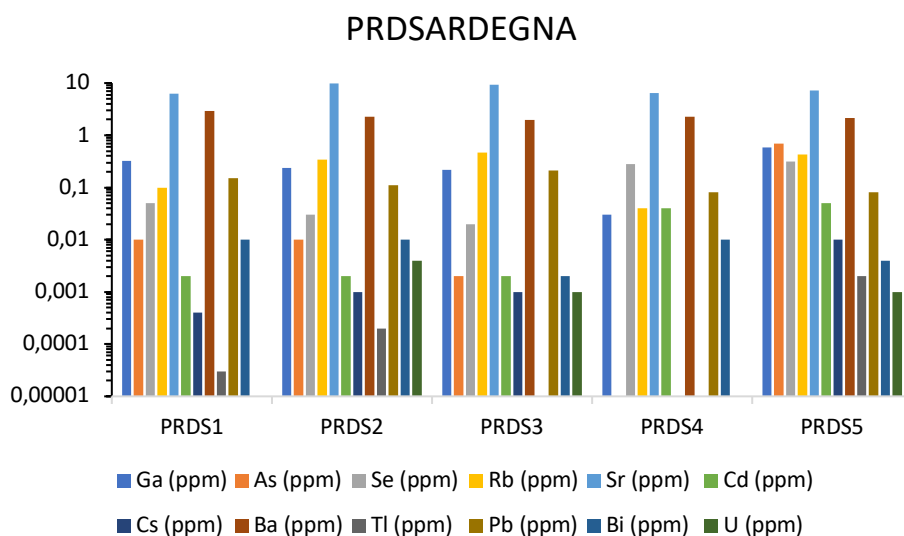


Fig.51-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni PRD della Sardegna.

I campioni di Pecorino Romano DOP commercializzato all'estero e in Italia mostrano le stesse concentrazioni significative di Ba, Rb e Sr dei formaggi sardi e laziali.

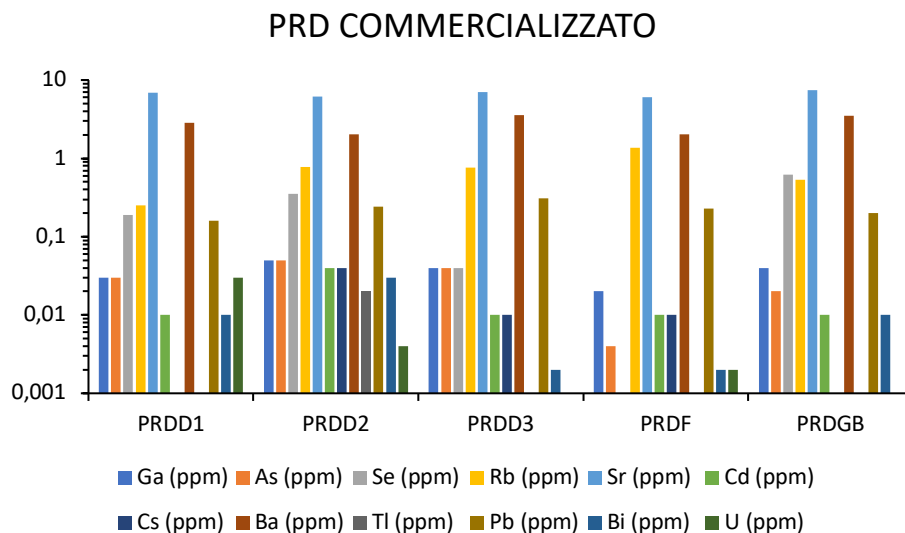


Fig.52-Concentrazioni di metalli pesanti nei campioni di PRD commercializzato in Italia e all'estero.

Lo studio delle concentrazioni di metalli nei diversi campioni di formaggio non sembra essere un parametro utilizzabile per la tracciabilità geografica e l'autenticità del Pecorino Romano DOP.

Ai fini della tracciabilità, la concentrazione di Sr, metallo maggiormente presente in tutti i campioni della filiera, è stata correlata con il rapporto isotopico di questo elemento (Fig.53-54-55-56-57).

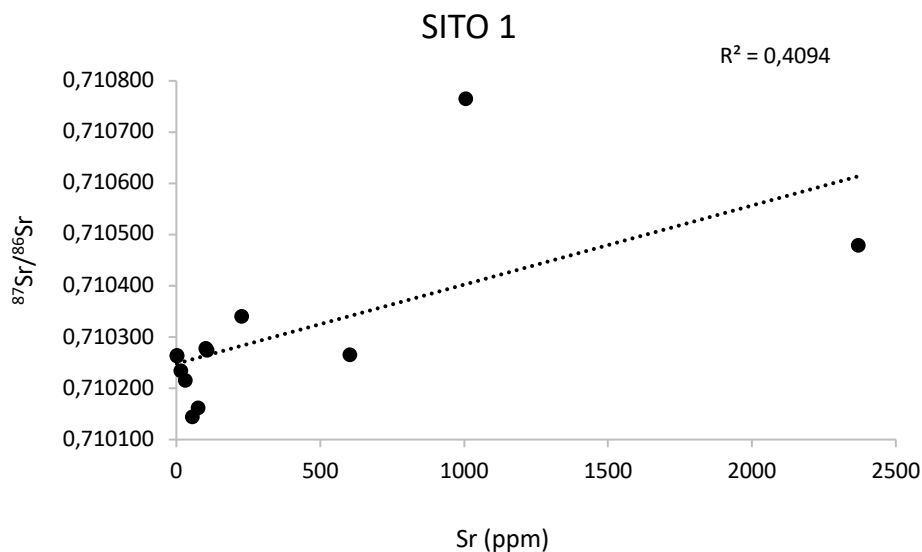


Fig.53-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr nei campioni di roccia, suolo, erba e latte prelevati presso il Sito 1.

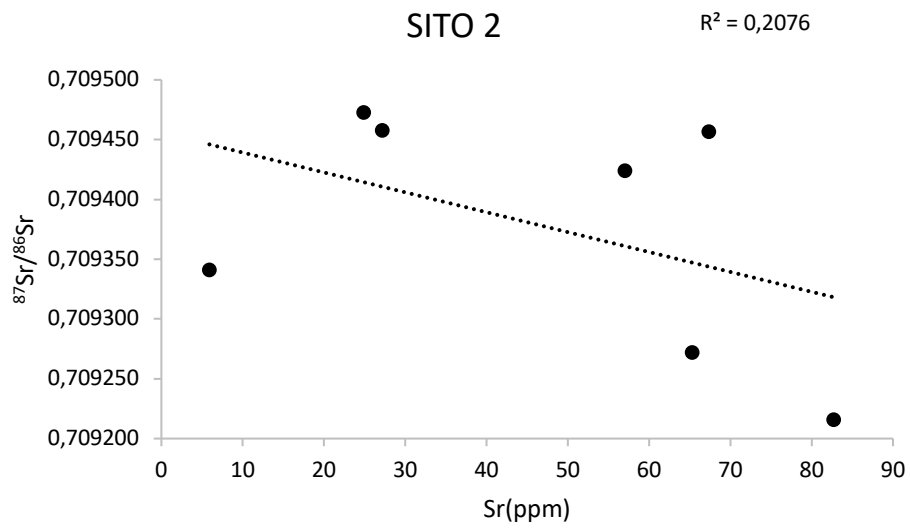


Fig.54-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei campioni di suolo, erba e latte prelevati presso il Sito 2.

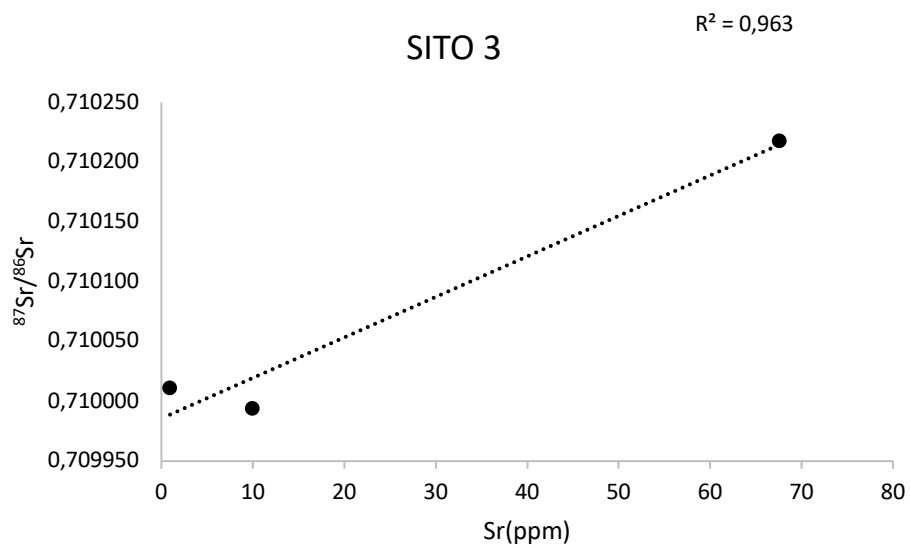


Fig.55-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei campioni di suolo, erba e latte prelevati presso il Sito 3.

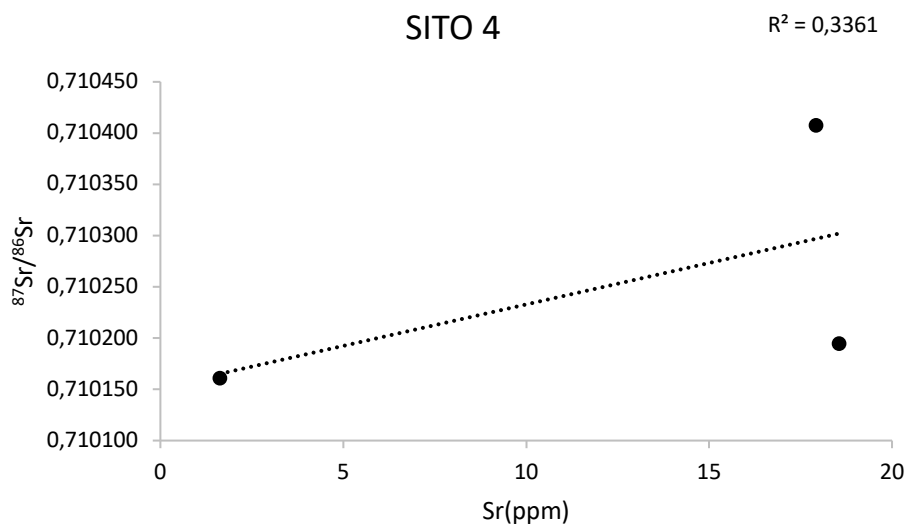


Fig.56-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei campioni di suolo, erba e latte prelevati presso il Sito 4.

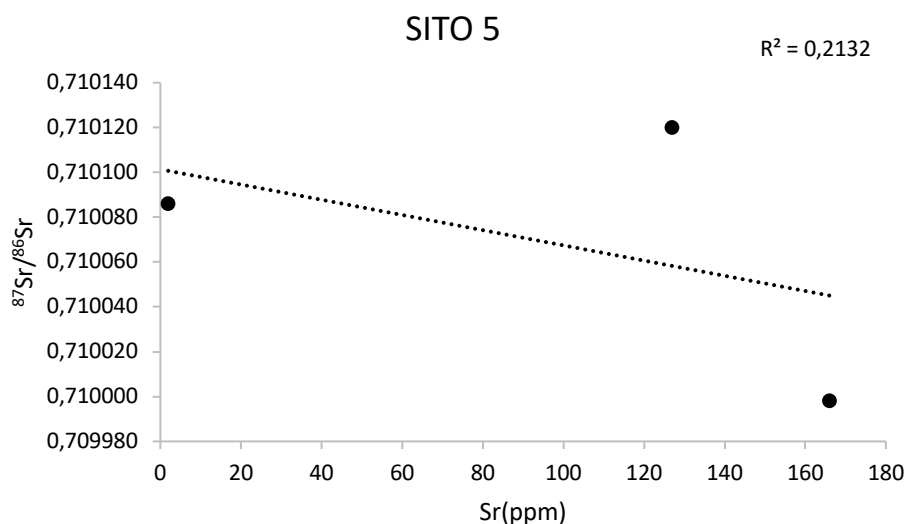


Fig.57-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei campioni di suolo, erba e latte prelevati presso il Sito 5.

Lungo le filiere dei cinque siti campionati non si osservano correlazioni significative tra il rapporto isotopico dello Sr e la concentrazione di questo elemento nei singoli campioni, ad eccezione del Sito 3. Per i siti 3, 4 e 5 si necessiterebbe di ulteriori campioni per poter definire la relazione tra i dati. La stessa relazione è stata utilizzata per caratterizzare i diversi campioni di Pecorino Romano DOP (Fig.58-59-60).

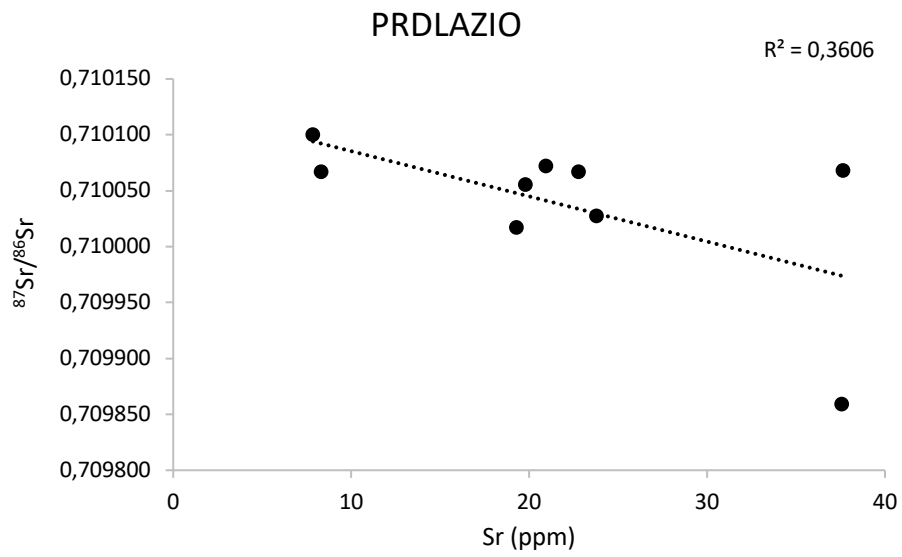


Fig.58-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei campioni di Pecorino Romano DOP del Lazio.

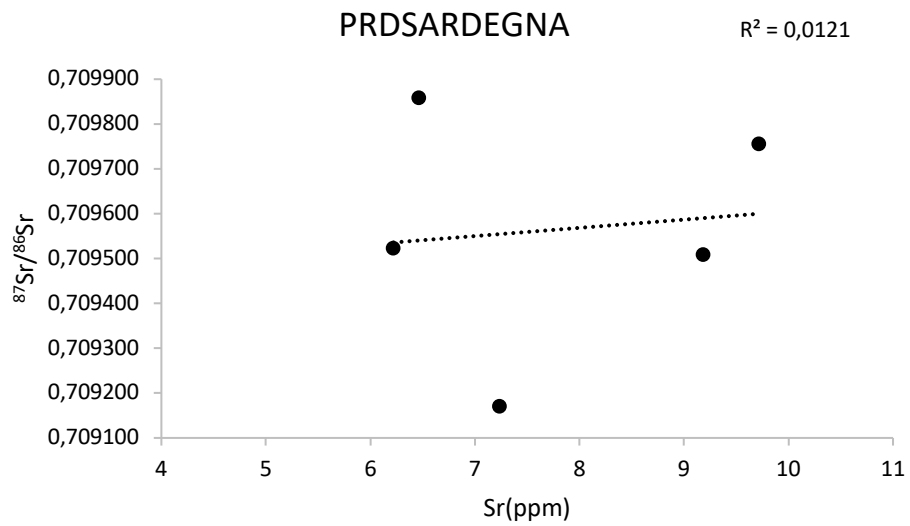


Fig.59-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei campioni di Pecorino Romano DOP della Sardegna.

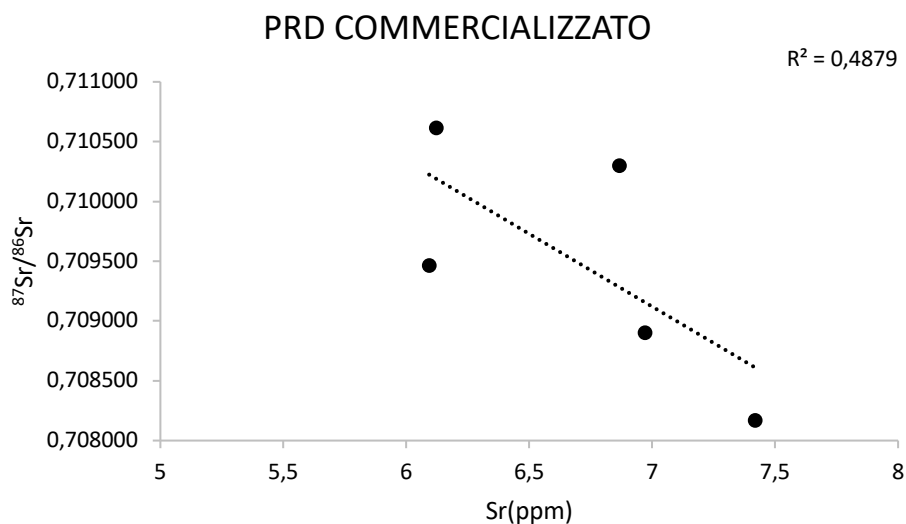


Fig.60-Relazione tra la concentrazione di Sr (ppm) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei campioni di Pecorino Romano DOP commercializzato.

Come per i campioni delle singole filiere, anche per i campioni di Pecorino Romano DOP del Lazio, per i campioni Pecorino Romano DOP della Sardegna e per i campioni di Pecorino Romano DOP commercializzati non si osservano correlazioni significative tra la concentrazione di Sr e il valore isotopico di questo elemento da poter essere utilizzate nell'ambito della tracciabilità di questo prodotto alimentare.

Le concentrazioni di elementi chimici, come i metalli, non risultano essere un parametro utile alla tracciabilità geografica del Pecorino Romano DOP, poiché la presenza, la mobilità e la biodisponibilità di questi elementi non sono condizionate solo dal substrato geologico da cui derivano, ma da altri numerosi fattori come le caratteristiche dell'elemento, le proprietà del suolo, la presenza di microorganismi e piante, le condizioni ambientali (*De Vivo, 2004*) e non ultimo il processo di produzione.

7-E NEL CASO DI UNA GEOLOGIA PIÙ COMPLESSA?

7.1-II Castelmagno DOP

Il Castelmagno è uno dei simboli dell'eccellenza gastronomica del Piemonte, nato dalla creatività dei pastori dell'Alta Valle Grana. Esso si annovera tra i prodotti caseari piemontesi di gran pregio e si produce da tempi antichissimi solo ed esclusivamente in zone circoscritte nella provincia di Cuneo. Le sue stesse origini sono avvolte nella leggenda, prima fra tutte quella legata al nome, che potrebbe derivargli dal Santuario di San Magno, costruito in memoria di un soldato romano martirizzato sulle montagne circostanti, oppure dall'imperatore Carlo Magno, grande estimatore di questo prodotto. Si ipotizza che la produzione di questa eccellenza piemontese iniziò intorno all'anno 1000 ma le prime notizie di un formaggio con questo nome, risalgono alla fine del tredicesimo secolo: il più antico documento in cui viene citato esplicitamente è datato 1277 in una sentenza per un contenzioso su un terreno nella zona del comune di Castelmagno. La forma di formaggio rappresentava una unità di scambio e valeva circa dodici denari, il che dimostra quanto alto fosse il valore di questo formaggio. Si narra anche che, sempre intorno al 1200, il possesso di alcune forme di Castelmagno costituì il pretesto per una guerra tra i comuni di Cuneo e Saluzzo, guerra che durò trent'anni, un anno per ogni forma di formaggio contesa. Altro documento storico in cui viene citato esplicitamente il Castelmagno è datato 1722. Si tratta di un decreto di Vittorio Amedeo II di Savoia in cui è fatto obbligo per la comunità di Castelmagno di inviargli annualmente, oltre a un reddito in denaro anche 9 rubbi di formaggio. Anche i Papi di Avignone ne erano grandi estimatori di questo formaggio, consumandolo sovente nei loro sontuosi palazzi. L'Ottocento è l'epoca d'oro di questo prestigioso formaggio: il Castelmagno diventa il re dei formaggi italiani e compare nei menu dei più rinomati ristoranti d'Europa, primi fra tutti quelli di Londra e di Parigi. Poi inizia un periodo di decadenza del Castelmagno le due grandi guerre hanno prodotto lo spopolamento delle valli di montagna, che è durato fino agli anni Settanta. In questo periodo, il Castelmagno - oltre a rischiare seriamente di scomparire - rimane quasi del tutto sconosciuto al grande pubblico, che inizia a "gustarlo", e quindi ad apprezzarlo, solo verso l'inizio degli anni Ottanta, per essere successivamente riconosciuto come una delle produzioni casearie tra le più rare, genuine e pregiate d'Europa. Il Castelmagno ottiene nel 1982 il riconoscimento nazionale DOC e successivamente, nel 1996, il riconoscimento europeo DOP. Nel 2002 è stato riconosciuto ufficialmente il Consorzio per la tutela del Castelmagno che ha anche l'obiettivo di promuovere e tutelare questo eccellente formaggio. Oggi il Castelmagno è apprezzato oltre per il gusto particolare anche per la qualità della materia prima con la quale è prodotto. La particolare varietà e il sapore delle erbe presenti nei pascoli, danno a questo formaggio un sapore davvero unico. Il latte proviene da vacche appartenenti alle razze tipiche dell'arco alpino, in particolare la Piemontese, la Bruna Alpina e le varie Pezzate Rosse. Oggi il Castelmagno viene prodotto, stagionato e confezionato esclusivamente nel territorio amministrativo dei comuni di Castelmagno, Pradleves e Monterosso Grana in provincia di Cuneo. Dagli stessi comuni deve anche provenire il latte destinato alla trasformazione. Viene considerato di

particolare pregio il formaggio ottenuto dagli allevamenti situati proprio a Castelmagno, che può fregiarsi della menzione aggiuntiva "Prodotto della montagna" quando la produzione del latte, la trasformazione e la stagionatura avvengono in zone classificate come montane. Se invece il formaggio è prodotto e stagionato sempre all'interno dell'area di produzione riconosciuta, ma ad una quota superiore ai 1000 m, può portare la menzione "di Alpeggio".

7.2-Processo Di Produzione

Come dichiarato nel Disciplinare di Produzione, il formaggio "Castelmagno" deve essere prodotto e stagionato nel territorio amministrativo dei seguenti comuni siti in provincia di Cuneo: Castelmagno, Pradleves, Monerosso Grana, da cui dovrà provenire anche il latte destinato alla trasformazione. Il formaggio "Castelmagno" è ottenuto da latte di vacca crudo. Le mungiture devono essere fino ad un massimo di quattro consecutive e sono consentite eventuali aggiunte di latte ovino e/o caprino in percentuale compresa tra 5 % e 20%. Il bestiame bovino deve essere riconducibile ai tipi genetici Barà Pustertaler, Bruna, Pezzata Rossa d'Oropa, Pezzata Rossa, Montbeliard, Grigio Alpina, Piemontese, Valdostana e loro incroci. Le vacche che forniscono il latte per la DOP "Castelmagno" devono essere sottoposte a mungitura non più di due volte al giorno.

Nell'ambito della gestione aziendale è vietato il ciclo di asciutta delle vacche fuori dalla zona tipica di produzione; ad eccezione dei capi di proprietà dei margari, in relazione ai tradizionali cicli di monticazione e demonticazione.

L'alimentazione base del bestiame vaccino ed eventualmente ovino e caprino deve essere costituita da foraggi verdi od affienati che derivano da prato, da pascolo e da fieno di prato polifita di provenienza prevalente dai territori dei comuni di Castelmagno, Pradleves e Monerosso Grana. È vietato l'uso di insilati di mais. I componenti dei mangimi costituenti l'integrazione della razione alimentare dovranno essere costituiti da cereali, leguminose, sali minerali e vitamine consentiti dalle leggi vigenti.

Il formaggio DOP "Castelmagno" presenta una forma cilindrica a facce piane del diametro di 15-25 cm. Lo scalzo è di 12-20 cm. Il peso di una forma varia dai 2 ai 7 kg. Le caratteristiche del formaggio DOP sono riferite al periodo minimo di stagionatura (60 giorni). Le caratteristiche del "Castelmagno" sono le seguenti: Formaggio presamico pressato a pasta semidura che si produce per l'intero arco dell'anno, tranne che per la tipologia d'alpeggio che viene prodotta nell'intervallo di tempo Maggio – Ottobre.

a) Crosta: non edibile, sottile di colore giallo-rossastro, liscia, tendente al rigido e regolare ai minimi di stagionatura; assume invece un colore più scuro, si ispessisce e diventa rugosa con il progredire della stagionatura.

b) Pasta: bianco perlaceo o bianco avorio ai minimi di stagionatura, di colore giallo ocrato con eventuali venature blu verdastre all'interno col progredire della stagionatura, ottenute anche mediante la foratura delle forme secondo la tecnica tradizionale (manuale con ferri lunghi).

c) Struttura: friabile ai minimi di stagionatura, più compatta col progredire della stagionatura.

d) Sapore: fine, delicato e moderatamente salato ai minimi di stagionatura; più saporito col progredire della stagionatura.

La percentuale minima di grasso sulla Sostanza Secca è del 34 %.

Il latte destinato alla trasformazione in “Castelmagno” deve essere esclusivamente crudo. È consentito il raffreddamento del latte per lo stoccaggio ad una temperatura non inferiore ai 6° C. Il latte, dopo l’eventuale scrematura per affioramento, va riscaldato alla temperatura di 30-38°C. Non è consentita la pastorizzazione e la termizzazione del latte. È vietato l’uso di fermenti.

La coagulazione avviene alla temperatura compresa tra 30 e 38°C, in un tempo tra i 30 e i 90 minuti con caglio liquido di vitello (con almeno il 70% di chimosina). Quando il coagulo ha raggiunto un sufficiente grado di rassodamento lo si rivolta e successivamente lo si rompe mantenendolo sempre all’interno del siero di lavorazione chiamato tradizionalmente “la laità”. La rottura successiva viene effettuata dapprima grossolanamente e poi in modo sempre più fine sino ad ottenere granuli caseosi omogenei, delle dimensioni da chicco di mais a nocciola.

La lavorazione in caldaia avviene mantenendo la massa in continua agitazione per un tempo da 10 a 15 minuti al fine di facilitare la separazione della cagliata dalla laità che si trova inglobata nelle maglie del coagulo con eventuali soste intermedie. La cagliata così frantumata viene lasciata depositare sul fondo della caldaia o scaricata. La cagliata viene messa in una tela asciutta e pulita chiamata “risola” in tessuto vegetale o sintetico. La risola va poi eventualmente pressata e appesa oppure appoggiata su un piano inclinato. Si lascia riposare per almeno 18 ore, necessarie perché il siero residuo fuoriesca senza l’azione di pressatura. È consentito durante questo riposo raffreddare la cagliata.

Trascorso questo periodo di almeno 18 ore, la cagliata viene messa in recipienti (di materiale idoneo all’uso alimentare compreso il legno), sommersa nel siero delle lavorazioni precedenti che deve avere una temperatura di almeno 10° C per un periodo che va dai 2 ai 4 giorni per una regolare fermentazione. Successivamente la cagliata viene rotta e poi finemente tritata, rimescolata e salata. Il prodotto viene ora avvolto in una tela in tessuto vegetale o sintetico, ed introdotto nelle “fascelle” di formatura in legno o altro materiale idoneo ove rimane per almeno 1 giorno e sottoposta ad una adeguata pressatura manuale o meccanica.

Sulla base delle fascelle viene posizionata una matrice recante il marchio di origine in negativo sulla forma, descritto nel presente disciplinare di produzione.

E’ consentita un’ulteriore salatura delle forme a secco per dare colore e consistenza alla crosta del formaggio.

La maturazione deve avvenire in grotte naturali fresche ed umide o comunque in locali che ripetano dette condizioni ambientali per un periodo minimo di 60 giorni su assi di legno o altro materiale idoneo. La temperatura di stagionatura deve essere compresa tra i 5 °C ed i 15°C e l’umidità tra il 70% ed il 98%, così da assicurare condizioni di temperatura ed umidità tali da garantire le condizioni necessarie per un corretto sviluppo delle muffe naturali e tipiche del Castelmagno D.O.P..

Per il formaggio “Castelmagno” che si fregia della menzione aggiuntiva “di Alpeggio”, gli appezzamenti sui quali sono gestiti gli animali al pascolo devono essere iscritti in un apposito elenco tenuto dall’Organismo di controllo. Di tali appezzamenti sono determinate le quantità massime di latte prodotto per specie animale di cui si terrà conto nell’emissione dell’autorizzazione alla marchiatura. La stima delle potenzialità massime in termini di litri di latte sostenibile dall’area pascolata deve essere realizzata tenendo conto della composizione floristica, del momento di utilizzazione, della tipologia e

del carico animale presente; inoltre deve essere denunciato ogni anno l'inizio e la fine dell'attività di pascolo all'Organismo di controllo.

In aggiunta il formaggio "Castelmagno" prodotto e stagionato può portare la menzione aggiuntiva "di Alpeggio" a condizione che:

- il latte sia proveniente esclusivamente da vacche, capre e pecore mantenute al pascolo in alpeggio per un periodo compreso tra l'inizio di maggio e la fine di ottobre. Gli animali devono essere alimentati al pascolo con almeno il 90% di flora locale;
- tutto il processo produttivo avvenga in alpeggio;
- la caseificazione avvenga al di sopra dei 1000 metri s.l.m.

L'etichetta di questo prodotto deve riportare il nome del produttore e dello stagionatore deve essere conforme alle vigenti disposizioni normative in materia di etichettatura e presentazione dei prodotti alimentari ed in ogni caso deve sempre consentire la visibilità dei contrassegni costitutivi della D.O.P. e il numero del lotto di appartenenza per permettere una migliore rintracciabilità del prodotto.

7.3-Inquadramento Geografico-Geologico Della Provincia Di Cuneo

La provincia di Cuneo appartiene alla regione Piemonte e confina a ovest con la Francia, a nord con la provincia di Torino, ad est con la provincia di Asti e a sud con la Liguria. Il territorio è composto per il 50.8% da zone montuose, per il 26.6% da aree collinari e per il 22.6% da pianure. È delimitata a ovest dalle Alpi Cozie e Marittime e a sud dalle Alpi Liguri che verso est della Valle del Tanaro digradano al sistema collinare delle Langhe. I rilievi formano un grande arco entro il quale si apre l'alta pianura piemontese solcata dal Fiume Po, dal Tanaro e dai loro numerosi affluenti. La parte più alta della pianura cuneese si configura come un altopiano inciso da profonde valli fluviali. La più settentrionale è la Valle del Po, che nasce dal Monviso a circa 3841m, seguita dalle valli dei torrenti Varaita, Maira e Grana, affluenti di destra del Po, e della Stura di Demonte e del Gesso, le cui acque confluiscono nel Tanaro. Le valli del Belbo e della Bormida incidono e delimitano con altri corsi d'acqua i rilievi delle Langhe. L'area di produzione del formaggio Castelmagno DOP si sviluppa interamente nel territorio montuoso della Valle Grana, dove Castelmagno è il comune più elevato della valle.

Dal punto di vista geologico, il territorio dell'area di produzione del Castelmagno DOP è legata alla formazione delle Alpi Occidentali. Queste sono il risultato di un complesso processo geodinamico cominciato circa 130 milioni di anni fa con l'inizio delle fasi di chiusura della Tetide. I movimenti di convergenza tra la placca europea e quella africana portarono alla progressiva chiusura dell'Oceano Ligure-Piemontese fino alla collisione delle due placche continentali, dando così l'avvio all'orogenesi alpina. L'attuale edificio strutturale deriva dalla deformazione di domini sedimentari sviluppatasi, a partire dal Triassico, sulla crosta continentale progressivamente assottigliata dei margini passivi europeo ed africano e sulla crosta oceanica del Bacino Ligure-Piemontese, interposto tra i due continenti a partire dal Giurassico Superiore (*Deiana, 2005*). La deformazione dei due margini ha dato origine ad una struttura a doppia vergenza: la catena Europa-vergente, o catena alpina in senso stretto, e la catena Africa-vergente, denominata Alpi Meridionali o Sudalpino, separate da un'importante linea tettonica,

detta Linea Insubrica (*Dal Piaz, 1990; Cita et alii, 1990; Vai et alii, 2002*). A scala regionale, le diverse falde mantengono una certa uniformità che permette di suddividere le Alpi in una serie di domini paleogeografico-strutturali, separati da superfici tettoniche principali. Dall'alto al basso geometrico e dall'interno verso l'avampaese europeo sono stati distinti: il Dominio Sudalpino (Alpi Meridionali), il Dominio Austroalpino, il Dominio Penninico e il Dominio Elvetico-Ultraelvetico. La Linea Insubrica, caratterizzata da una storia geologica molto complessa, separa il Sudalpino al sud dal Pennidico e l'Austroalpino a nord, inizia nel Canavese, in Piemonte, attraversa la Lombardia passando per la Valtellina, prosegue nella zona del Tonale fino ad arrivare alla Val Pusteria, con un decorso di circa 1.000 km.

Il sistema Austroalpino, presente essenzialmente nelle Alpi orientali, è il più esteso dell'intera catena ed è composto interamente da rocce del margine continentale africano. Queste unità sono costituite da basamento paleozoico e coperture sedimentarie tardo-paleozoiche e mesozoiche, più o meno interessate da metamorfismo alpino.

Le falde del sistema Pennidico, sviluppato nelle Alpi centro-occidentali, derivano in parte dal margine europeo assottigliato (quelle geometricamente più basse) e in parte dal dominio oceanico ligure-piemontese (quelle geometricamente più elevate) e costituiscono le unità più profonde, intensamente deformate e metamorfosate della catena (*Deiana, 2005*).

Il Dominio Elvetico-Ultraelvetico, molto esteso nel settore esterno delle Alpi occidentali e centrali, costituisce la catena esterna dell'edificio alpino Europa-vergente. Le falde di questo dominio derivano dal margine continentale europeo e sono formate da unità di copertura, intensamente piegate e deformate, e da unità di basamento, rappresentate dai massicci cristallini esterni.

A sud della Linea Insubrica, si estende il sistema del Dominio Sudalpino, che comprende le Dolomiti, le Prealpi Lombarde e le Prealpi venete. Nel settore occidentale è rappresentato dalla Zona del Canavese, dalla Zona di Ivrea-Verbanese e dalla Serie dei Laghi. Esso è formato da rocce derivanti dalla deformazione della placca africana, ma caratterizzato da una generale vergenza verso sud. Dal punto di vista strutturale è costituito da thrust e pieghe a direzione E-W che interessano sia il basamento cristallino, prosecuzione meridionale di quello Austroalpino, che la copertura carbonatica e marnosa mesozoico-paleogenica. Le strutture sud-vergenti più meridionali si estendono nel sottosuolo della Pianura Padana, dove si trovano in prossimità delle strutture frontali sepolte dell'Appennino (*Deiana, 2005*).

7.4-Litologie dell'area di studio

L'area di studio ricade all'interno del Foglio 79 "Dronero" della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000 (Fig.61).



Fig.61-Stralcio del Foglio 79 "Dronero" della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000.

In rosso è indicata l'area di studio.

Dalla legenda del Foglio 79 "Dronero", nell'area di studio affiorano rocce appartenenti al Complesso dei calcescisti a pietre verdi, che risulta costituito da tre gruppi principali di rocce:

- calcari dolomitici e dolomie costituiscono il gruppo più antico formatosi durante il Triassico. Il colore chiaro e la stratificazione a grandi bancate danno un aspetto caratteristico alle zone dove affiorano queste rocce;
- le ofioliti rappresentano il prodotto dei processi metamorfici che hanno interessato le rocce della crosta oceanica durante il Paleocene e l'Eocene. I basalti dello strato più superficiale della crosta oceanica, sono stati trasformati in prasiniti o in scisti blu. Le peridotiti sono state interamente trasformate in serpentiniti massicce o scistose.
- i calcescisti è il gruppo più diffuso e comprende tipi litologici che vanno dalle filladi ai meta-calcari. Derivano tutti dal metamorfismo dei fanghi di mare profondo che si sono depositati nel Cretaceo sui calcari, sulle breccie liassiche e sulle ofioliti.

7.5-Campionamento

I campioni relativi alla filiera del formaggio Castelmagno DOP sono stati prelevati direttamente nel Comune di Castelmagno (CN), nella zona di produzione del Castelmagno di Alpeggio presso l'azienda agricola "Des Martin"(Fig.62).



Fig.62-Inquadramento geografico dell'area di studio.

LOCALITÀ	LATITUDINE	LONGITUDINE
Valliera	44° 25' 02"N	7° 12' 23" E

I campionamenti sono avvenuti durante la stagione estiva degli anni 2016-2018. Sono stati prelevati campioni rappresentativi di tutta la filiera produttiva: rocce, suoli, vegetazione, acqua, latte e prodotto finito. I suoli sono stati campionati nell'intervallo 0 -10 cm e 10-15 cm in modo da intercettare molte delle variazioni chimiche che hanno luogo tra la radice di una pianta e il suolo che può influenzare il chimismo del latte e successivamente del formaggio. Le erbe rappresentative del pascolo sono state campionate in diverse zone, mentre il latte è quello della mungitura in loco. Il formaggio è quello prodotto e stagionato dall'azienda casearia ed è rappresentativo di un arco temporale di tre anni.

7.6-Materiali e Metodi

Per questa sezione si rimanda a quanto descritto per la filiera produttiva del Pecorino Romano DOP.

7.7-Risultati

7.7.1-Caratterizzazione mineralogica

I diversi litotipi rocciosi che affiorano nell'area studio e sono stati campionati sono rappresentati da calcescisti, micascisti e prasiniti che sono stati esaminati macroscopicamente e microscopicamente.

Sui campioni di roccia e sui suoli sono state effettuate analisi in diffrazione a raggi X su polvere. Gli spettri analitici sono riportati in Appendice (B); i minerali presenti nei campioni sono:

- Roccia CMR1 (Calcescisto): calcite, muscovite, quarzo e clorite.
- Roccia CMR2 (Prasinite): actinolite, albite e clorite.
- Roccia CMR3 (Calcescisto): calcite, quarzo e biotite.
- Roccia CMR4 (Micascisto): quarzo, muscovite, actinolite e albite.
- Suolo CM1A (0-10cm): quarzo, muscovite e clorite.
- Suolo CM2A (0-10cm): quarzo, muscovite e clorite.
- Suolo CM3A (0-10cm): quarzo, muscovite, albite e clorite.
- Suolo CM4A (0-10cm): quarzo, muscovite e clorite.
- Suolo CM5A (0-10cm): quarzo, albite, muscovite, clorite e actinolite.

È stato osservato che i campioni di suolo hanno una composizione mineralogica che riflette quella della roccia madre.

7.7.2-Isotopi dello Sr

I valori dei rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di 24 campioni rappresentativi della filiera del Castelmagno DOP sono riportate nella Tabella 27.

Tabella 27. Composizioni isotopiche dello Sr dei campioni relativi alla filiera del Castelmagno DOP.
Per i campioni di suolo di riporta la profondità del prelievo del materiale.

CAMPIONE	SIGLA	DATA CAMPIONAMENTO	PROVENIENZA	ESTRAZIONE	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
ROCCIA	CMR1	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Totale	0,707937	$\pm 0,000008$
ROCCIA	CMR2	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Totale	0,712620	$\pm 0,000007$
ROCCIA	CMR3	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Totale	0,707765	$\pm 0,000007$
ROCCIA	CMR4	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Totale	0,721842	$\pm 0,000017$
ROCCIA	CMR1 AA	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,707780	$\pm 0,000006$
ROCCIA	CMR2 AA	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,708470	$\pm 0,000008$
ROCCIA	CMR3 AA	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,707812	$\pm 0,000006$
ROCCIA	CMR4 AA	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,709452	$\pm 0,000010$

CAMPIONE	SIGLA	DATA CAMPIONAMENTO	PROVENIENZA	ESTRAZIONE	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
SUOLO (0-10 cm)	CMS1A	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,707756	±0,000006
SUOLO (0-10 cm)	CMS2A	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,708509	±0,000009
SUOLO (10-15cm)	CMS2B	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,707908	±0,000012
SUOLO (0-10cm)	CMS3A	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,709001	±0,000012
SUOLO (10-15cm)	CMS3B	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,708980	±0,000010
SUOLO (0-10cm)	CMS4A	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,708728	±0,000014
SUOLO (0-10cm)	CMS5A	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	NH ₄ -A	0,708786	±0,000015
ERBA	CME1	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,708526	±0,000012
ERBA	CME2	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709646	±0,000016
ERBA	CME3	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,708436	±0,000010
ERBA	CME4	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,708632	±0,000010
ERBA	CME5	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,708241	±0,000021
ERBA	CME6	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709094	±0,000012
ERBA	CME7	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,708887	±0,000012
LATTE	LATTE CM1	Luglio 2017	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709644	±0,000012
LATTE	LATTE CM2	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709421	±0,000012
FORMAGGIO	CM1	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709777	±0,000012
FORMAGGIO	CM2	Settembre 2016	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709312	±0,000008
FORMAGGIO	CM3	Luglio 2017	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709169	±0,000015
FORMAGGIO	CM4	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709536	±0,000012

I campioni di roccia tal quale mostrano un'ampia variabilità isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,707765$, CMR3-0,712842-CMR4, mentre gli estratti in acetato d'ammonio delle stesse rocce presentano una composizione isotopica che varia nell'intervallo 0,707780 (CMR1)-0,709452(CMR4).

I rapporti isotopici dello Sr degli estratti in acetato di ammonio dei suoli variano tra 0,707756 (CMS1) -0,709001 (CMS3). Si può osservare gli estratti in acetato della roccia madre e dei suoli condividono la stessa variabilità isotopica dello Sr suggerendo che i suoli sono autoctoni.

La composizione isotopica dei campioni di erba 0,708241 (CME5) e 0,709646 (CME2). I campioni di latte hanno rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709421$ (LATTE CM2) - 0,709644 (LATTE CM1), che risultano più alti di quelli di suolo e erba.

I campioni di formaggio Castelmagno DOP mostrano valori del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ che variano tra 0,709169-CM3 e 0,709777-CM1.

Inoltre, sono state campionate le feci bovine le acque utilizzate durante il processo produttivo (SCM1 e SCM2) e di una sorgente (SCM3) presenti nella zona studiata (Tabella 28). Le acque sono state campionate con scadenza annuale nell'arco di un triennio.

Tabella 28. Composizioni isotopiche dello Sr delle feci e delle acque relative alla filiera del Castemagno DOP.

CAMPIONE	SIGLA	DATA CAMPIONAMENTO	PROVENIENZA	ESTRAZIONE	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2se
FECI	FECI CM	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Calcinazione	0,709703	±0,000018
ACQUA	SCM1.1	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,709418	±0,000012
ACQUA	SCM2.1	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,709364	±0,000010
ACQUA	SCM3.1	Giugno 2016	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,709260	±0,000015
ACQUA	SCM1.2	Luglio 2017	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,708492	±0,000010
ACQUA	SCM2.2	Luglio 2017	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,708524	±0,000024
ACQUA	SCM3.2	Settembre 2017	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,708687	±0,000016
ACQUA	SCM1.3	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,708603	±0,000009
ACQUA	SCM2.3	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,708509	±0,000013
ACQUA	SCM3.3	Luglio 2018	Castelmagno (CN)	Evaporazione	0,708471	±0,000009

Il campione di feci mostra un valore isotopico dello Sr maggiore di quello dei suoli e delle erbe campionate ma simile a quello del latte e del formaggio.

I campioni di acqua del caseificio e quello di sorgente non mostrano differenze significative nella composizione isotopica dello Sr.

I campioni di acqua prelevati nel 2016 hanno $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709260$ (SCM3.1)- $0,709418$ (SCM1.1). Le acque campionate nel 2017 hanno valori isotopici dello Sr più bassi, ($0,708492$, SCM1.2 e $0,708524$, SCM3.2). Le acque raccolte nel 2018 hanno rapporti isotopici dello Sr simili a quelli dei campioni di Luglio 2017 ($0,708471$, SCM3.3) e $0,708603$, SCM1.3).

7.7.3-Le Terre Rare

Le concentrazioni di REE ed Yttrio (REY) sono state analizzate in entrambi gli estratti delle rocce, in campioni di suolo, di erba e di formaggio Castelmagno DOP e sono state determinate le anomalie di Eu, Ce e Gd in accordo con *Taylor and McLennan, 1985*(Eu/Eu*), *Taylor and McLennan, 1989* (Ce/Ce*) e *Bau and Dulski, 1996* (Gd/Gd*) (Tabelle 29 e 30).

Tabella 29-Concentrazioni di REE nei campioni di roccia dell'area del Consorzio del Castelmagno DOP. Le concentrazioni degli elementi sono espresse in mg/kg.

CAMPIONI	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia
SIGLA	CMR 1 TOT	CMR 2 TOT	CMR 3 TOT	CMR 4 TOT	CMR 1AA	CMR 2AA	CMR 3AA	CMR 4AA
La	42,68	46,19	12,29	24,7	0,142	0,088	0,04	0,023
Ce	75,35	90,21	11,96	55,21	0,299	0,162	0,039	0,053
Pr	13,27	11,95	2,79	7,94	0,035	0,021	0,008	0,005
Nd	42,79	41,05	10,37	29,48	0,119	0,072	0,032	0,021
Sm	6,89	8,1	2,25	6,86	0,026	0,012	0,006	0,005
Eu	1,25	2,72	0,64	1,24	0,006	0,003	0,002	0,001
Gd	6,89	10,28	2,9	8,56	0,027	0,012	0,005	0,005
Tb	0,85	1,36	0,41	1,32	0,004	0,002	0,001	0,001
Dy	4,9	7,57	2,65	7,03	0,028	0,01	0,006	0,004
Y	25,4	23,12	16,31	14,73	0,186	0,051	0,037	0,02
Ho	0,89	1,11	0,49	0,89	0,006	0,002	0,001	0,001
Er	2,95	2,63	1,4	1,71	0,021	0,006	0,003	0,002
Tm	0,43	0,3	0,18	0,17	0,003	0,001	0,0003	0,0003
Yb	2,76	1,63	1,01	0,95	0,022	0,005	0,002	0,002
Lu	0,41	0,21	0,14	0,13	0,003	0,001	0,0003	0,0001
Σ REE	202,32	225,31	49,47	146,2	0,74	0,40	0,15	0,12
LREE	180,99	197,51	39,66	124,19	0,62	0,36	0,12	0,11
HREE	20,08	25,08	9,18	20,76	0,11	0,04	0,02	0,01
Eu/Eu*	0,85	1,39	1,16	0,76	1,01	0,95	1,31	1
Ce/Ce*	0,79	0,91	0,46	0,93	1	0,88	0,48	1,06
Gd/Gd*	1,28	1,32	1,26	1,17	1,11	1,18	1,09	1,07
La _N /Yb _N	1,14	2,09	0,90	1,92	0,48	1,21	1,23	1,02

I campioni tal quale di roccia mostrano concentrazioni di REE che variano tra 49,47 mg/kg CMR3 a 225,31 mg/kg CMR2 TOT. Gli estratti in acetato degli stessi campioni hanno concentrazioni di REE tra 0,12 mg/kg, CMR4 e 0,74 mg/kg del campione CMR1. Tutti i campioni arricchimento in LREE e molti di essi hanno anomalia positiva di Eu (CMR2 TOT e CMR3 TOT e CMR1 AA e CMR3 AA). L'anomalia di Ce è negativa in tutti i campioni ad eccezione dell'estratto in acetato del campione CMR4 AA. Il Gd un'anomalia positiva.

Tabella 30-Concentrazioni di REE nei campioni di suolo, erba e formaggio relativi alla filiera del Castelmagno DOP. Le concentrazioni di REE di suolo e erba sono in mg/kg quelle del formaggio in µg/kg

CAMPIONI	SUOLO	SUOLO	SUOLO	SUOLO	SUOLO	ERBA	ERBA	FORMAGGIO	FORMAGGIO
SIGLA	CMS1A	CMS2A	CMS2B	CMS3A	CMS3B	CME4	CME5	CM1	CM2
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg
La	0,031	0,117	0,069	0,079	0,115	0,436	0,45	7,35	1,23
Ce	0,024	0,18	0,094	0,433	0,118	0,652	0,926	14,00	2,11
Pr	0,006	0,027	0,016	0,02	0,029	0,106	0,118	1,09	0,25
Nd	0,025	0,106	0,06	0,076	0,111	0,371	0,416	5,23	0,86
Sm	0,006	0,023	0,012	0,017	0,022	0,07	0,09	0,97	0,22
Eu	0,002	0,007	0,004	0,006	0,007	0,017	0,018	0,15	0,16
Gd	0,006	0,028	0,013	0,022	0,03	0,078	0,108	0,56	0,27
Tb	0,001	0,004	0,002	0,003	0,004	0,011	0,015	0,06	0,03
Dy	0,006	0,024	0,012	0,017	0,024	0,07	0,086	0,21	0,15
Y	0,041	0,153	0,084	0,101	0,158	0,422	0,358	1,50	0,56
Ho	0,001	0,004	0,002	0,003	0,005	0,014	0,015	0,07	0,03
Er	0,003	0,012	0,006	0,01	0,014	0,04	0,041	0,17	0,09
Tm	0,0004	0,002	0,001	0,001	0,002	0,005	0,005	0,02	0,01
Yb	0,003	0,01	0,004	0,008	0,01	0,032	0,032	0,09	0,04
Lu	0,0003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,004	0,01	0,01
ΣREE	0,11	0,55	0,29	0,69	0,49	1,91	2,32	29,96	5,46
LREE	0,09	0,45	0,25	0,62	0,39	1,64	2	28,64	4,66
HREE	0,02	0,09	0,04	0,07	0,09	0,25	0,31	1,17	0,64
Eu/Eu*	1,55	1,28	1,60	1,33	1,28	1,08	0,87	0,94	3,09
Ce/Ce*	0,37	0,71	0,64	2,49	0,46	0,71	0,95	0,95	0,87
Gd/Gd*	1,2	1,26	1,11	1,34	1,37	1,18	1,28	1,1	1,46
La _N /Yb _N	0,87	0,90	1,14	0,72	0,85	0,99	1,04	6,32	2,13

Gli estratti in acetato dei suoli mostrano concentrazioni di REE minori rispetto a quelle degli estratti in acetato delle rocce ($\Sigma\text{REE} = 0,11\text{ mg/kg}-0,69\text{ mg/kg}$). Come nei campioni di roccia, anche nel suolo si ha arricchimento in LREE. I suoli sono inoltre, caratterizzati da anomalie positive di Eu e Gd e negativa di Ce (escluso CMS3A). I campioni di erba hanno concentrazioni di REE più alte degli estratti in acetato di suoli e rocce, arricchimento in LREE e anomalia positiva di Gd e una negativa di Ce; Eu/Eu* ha anomalia positiva CME4 e negativa in CME5.

I campioni di formaggio mostrano concentrazioni di REE molto basse, con arricchimento in LREE, anomalia positiva di Gd e una negativa di Ce; mentre l'Eu ha anomalia positiva in CM2 e negativa in CM1.

7.8-Discussione

La complessità geologica che caratterizza la zona di produzione del Castelmagno si riflette nella variabilità delle composizioni isotopiche delle rocce analizzate. La composizione isotopica dello Sr delle rocce CMR1 e CMR3 tal quali e degli estratti in acetato d'ammonio sono in accordo con il valore isotopico riscontrato da *McArthur, 1994* delle rocce carbonatiche formatisi nel Giurassico. Negli estratti in acetato d'ammonio la prasinite (CMR2) e il micascisto (CMR3) hanno composizioni isotopiche molto più basse rispetto alla roccia tal quale, probabilmente dovute ad una maggiore solubilità di fasi minerali con un più basso rapporto isotopico dello Sr.

Nella fig.63 si può osservare come la composizione isotopica degli estratti in acetato dei campioni di suolo e quella dei campioni di erba si sovrappone al valore isotopico dello Sr riscontrato negli estratti in acetato delle rocce. Considerando invece i valori isotopici del latte e del formaggio, si evince una composizione isotopica sovrapponibile solo con le maggiori composizioni isotopiche riscontrate lungo la filiera.

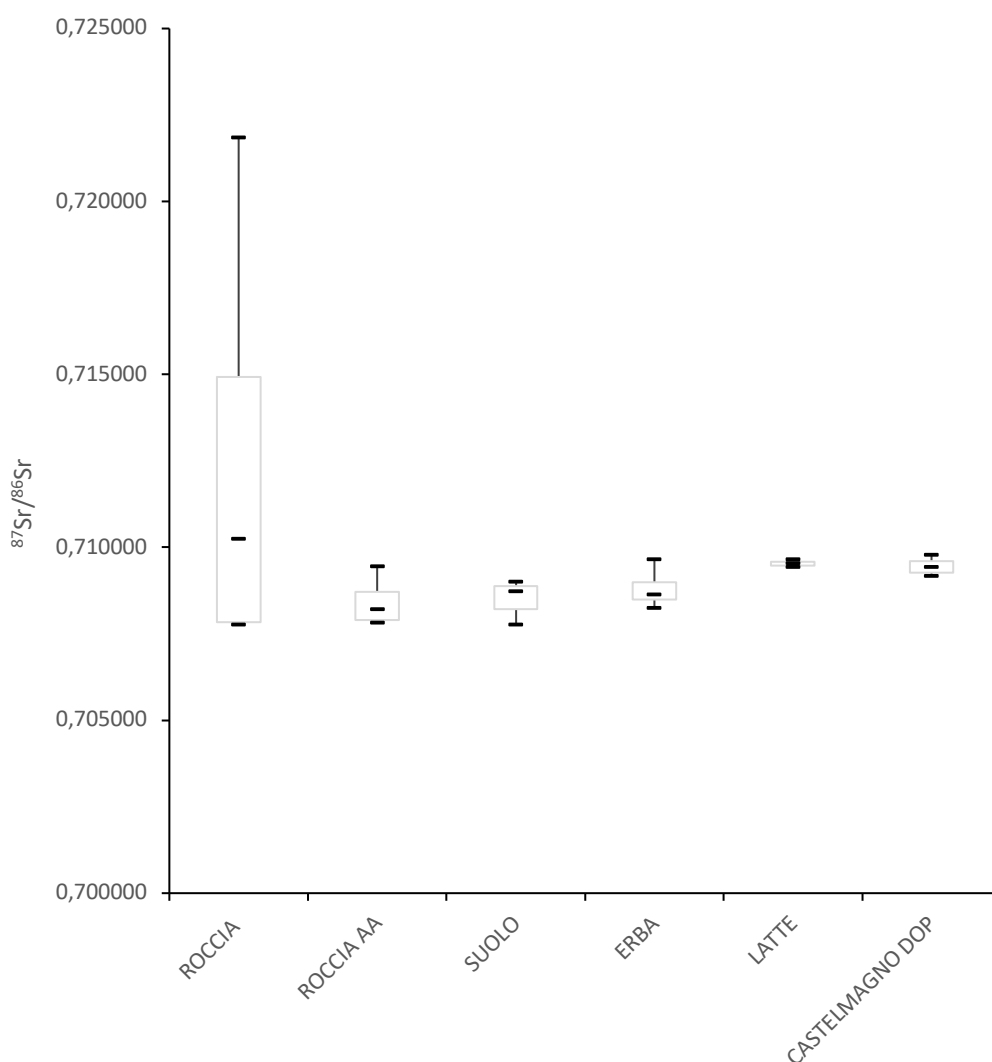


Fig.63-Boxplot della composizione isotopica dello Sr dei campioni relativi alla filiera del Castelmagno DOP.

Nella fig.64 sono proiettate le singole composizioni isotopiche dei diversi campioni. Si può osservare come i campioni di acqua derivanti dal primo campionamento riflettano la composizione isotopica delle rocce con un più alto rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sovrapponibile non solo con i campioni d'erba ma anche con il latte e i formaggi. Questo potrebbe riflettere una maggiore interazione acqua-roccia. Infatti all'aumentare dei tempi di residenza dell'acqua nel sottosuolo si registra un progressivo arricchimento in Sr, che sarà funzione delle caratteristiche mineralogiche delle rocce stesse (*Barbieri e Sappa, 1997*). Dall'attività di campagna, si è osservato come in questa zona di produzione, i pascoli siano costituiti da suoli poco sviluppati, impostati su roccia madre formata da alternanze di grandi bancate di calcescisti, micascisti e prasini. Questa variabilità si manifesta anche nelle composizioni isotopiche della vegetazione e di conseguenza su quella del latte e del corrispondente formaggio Castelmagno. Anche i diversi campionamenti annuali delle acque mostrano valori isotopici tra quelli dei micascisti e delle prasiniti campionate. La variazione annuale richiede ulteriori approfondimenti non oggetto di questo studio.

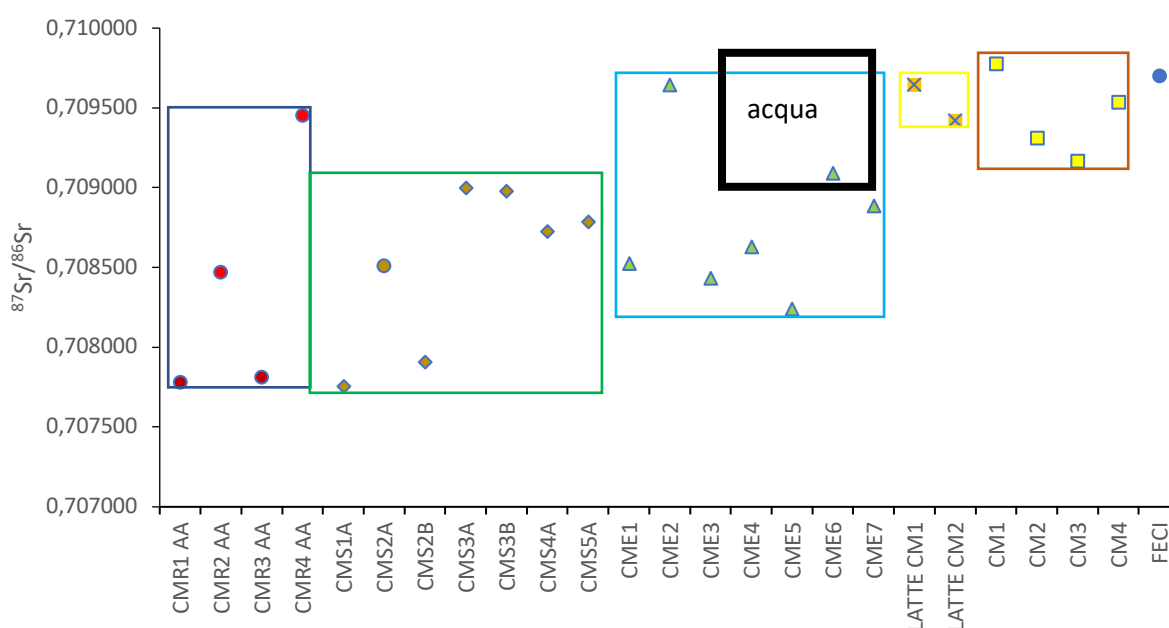


Fig.64-Correlazione del rapporto isotopico dello Sr dei singoli campioni di roccia, suolo, erba, latte e Castelmagno DOP prelevati nell'area produttiva.

Analogamente a quanto fatto nello studio della filiera del Pecorino Romano DOP anche per il Castelmagno sono state determinate le concentrazioni di REE. Nonostante la scarsità di dati si è potuto fare un confronto significativo tra le diverse distribuzioni di REE. Anche se il database delle REE non è al momento completo si possono evidenziare alcune peculiarità: gli andamenti delle REE normalizzati al PAAS delle rocce tal quale e quelli degli estratti in acetato dei campioni CMR1 AA e CMR3 AA sono molto simili (Fig.65): entrambi presentano anomalia negativa di Ce, che probabilmente riflette quella dell'ambiente marino: qui la reazione di ossidazione del Ce^{+3} si verifica a larga scala, in associazione con la formazione di noduli di manganese (*Taylor and McLennan, 1989*). Per quanto riguarda l'Eu, l'andamento della roccia CMR1 tal quale presenta anomalia negativa, che si riflette anche

nell'andamento dell'estratto in acetato d'ammonio, mentre la roccia CMR3 tal quale ha anomalia positiva in entrambi gli estratti, probabilmente dovuta alla presenza di Eu in minerali solubili in attacco debole acido. L'andamento del campione di roccia CMR2 (prasinite) tal quale mostra anomalia negativa di Ce, che si riflette nell'estratto in acetato, e anomalia positiva di Eu, che diviene negativa in acetato d'ammonio. Questo suggerisce che l'Eu sia presente in fasi minerali più resistenti all'alterazione. Nel campione CMR4 (micascisto) tal quale si riscontra un'anomalia negativa di Ce, mentre nell'estratto in acetato d'ammonio risulta positiva. Verosimilmente il Ce deve essere presente in fasi minerali più solubili in attacco debole acido. Questo campione mostra anomalia negativa di Eu sia nella roccia tal quale che nell'estratto in acetato di ammonio. Tutte le rocce mostrano arricchimento in LREE.

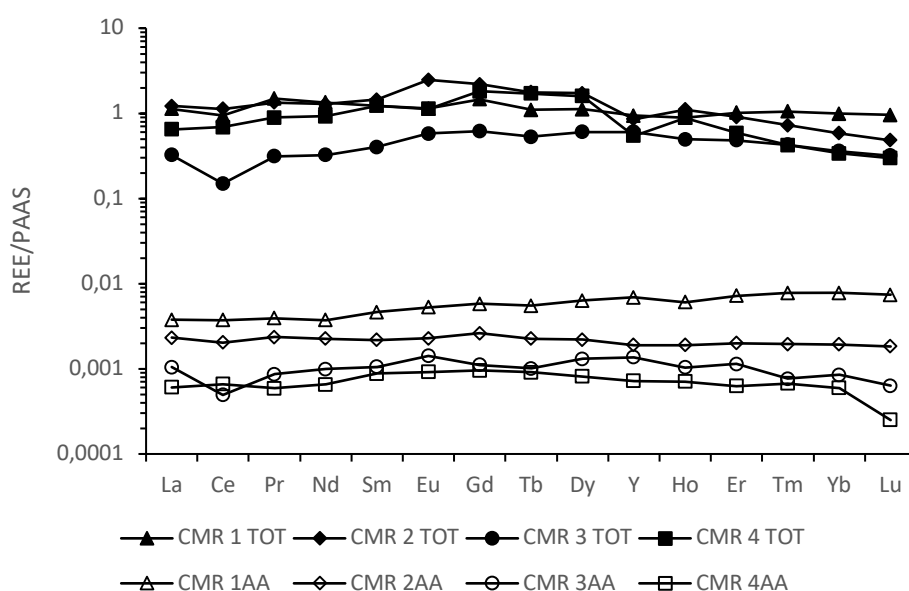


Fig.65-Distribuzione della concentrazione di REE negli estratti totali dei campioni di roccia prelevati relative alla filiera del Castelmagno DOP.

Confrontando gli andamenti delle REE degli estratti in acetato delle rocce e dei suoli si può osservare come l'andamento dei campioni di suolo CMS1A AA e CMS2B AA sia simile a quello degli estratti in acetato dei campioni di roccia CMR1 AA e CMR3 AA: i suoli ereditano dalle rocce l'anomalia negativa di Ce e mostrano anomalia positiva di Eu, come per l'estratto in acetato della roccia CMR3 AA. Questo è confermato anche dalle analisi diffrattometriche: i campioni di suolo hanno come fasi minerali abbondanti quarzo, muscovite e clorite, che sono i minerali presenti anche nei calcescisti (APPENDICE B). Nei suoli non è presente la calcite, che molto probabilmente è stata lisciviata dalle acque. I campioni CM2A AA, CM3A AA e CM3B AA hanno un andamento intermedio tra i campioni di roccia CMR3 AA e CMR4 AA (Fig.66). Questo potrebbe far pensare ad un suolo che derivi oltre che dalla roccia madre anche da un apporto detritico a causa dell'acclività dei versanti o delle precipitazioni solide e nevose: ad esempio, dall'analisi diffrattometrica (APPENDICE B) il suolo CM3A ha tra le fasi minerali principali l'albite, che è presente solo nelle rocce CMR2 e CMR4. Anche i suoli mostrano un arricchimento in LREE.

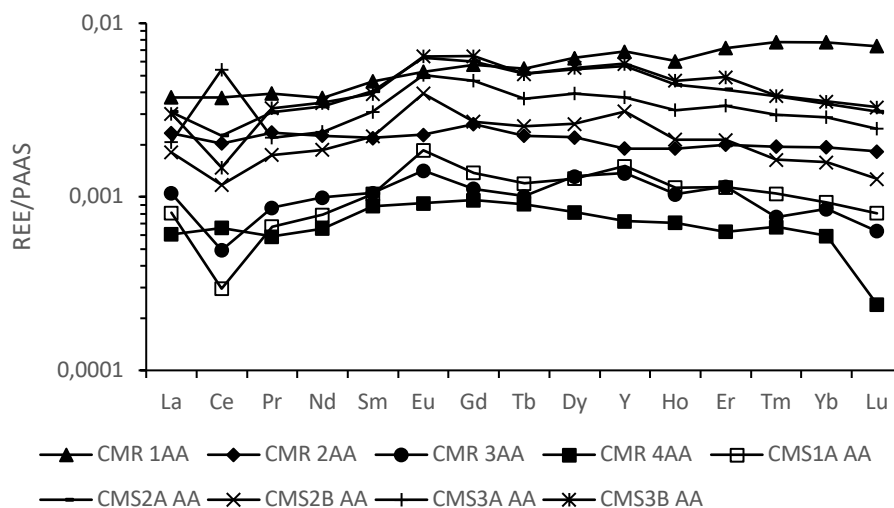


Fig.66-Distribuzione della concentrazione delle REE negli estratti in acetato dei suoli e delle rocce relativi alla filiera del Castelmagno DOP.

Gli unici campioni di erba in cui sono state analizzate le concentrazioni di REE, mostrano andamenti di distribuzione diversi (Fig. 67). L'erba CME4 ha un andamento simile a quello dei suoli derivanti dai calcescisti, mentre il campione CME5 mostra un andamento che differisce da quello dei suoli.

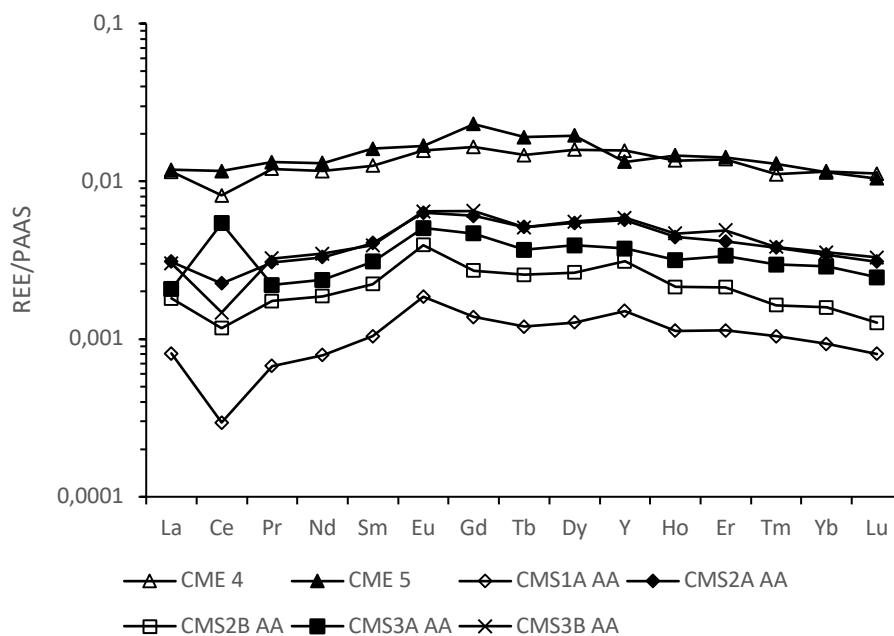


Fig.67-Distribuzione della concentrazione delle REE negli estratti in acetato dei suoli e delle erbe relativi alla filiera del Castelmagno DOP.

Confrontando i due campioni di erba con quelli degli estratti totali delle rocce si può osservare come l'erba CME4 abbia un andamento simile ai calcescisti, con la stessa anomalia negativa di Ce e positiva di Eu (Fig.68); l'erba CME5 sembra avere un andamento simile a quello dei campioni di micascisti CMR4 e prasiniti CMR 2(Fig.69). L'andamento di CME5 possiede anomalia negativa di Eu, riscontrata già in entrambi gli estratti del campione CMR4 e nell'estratto in acetato del campione CMR2.

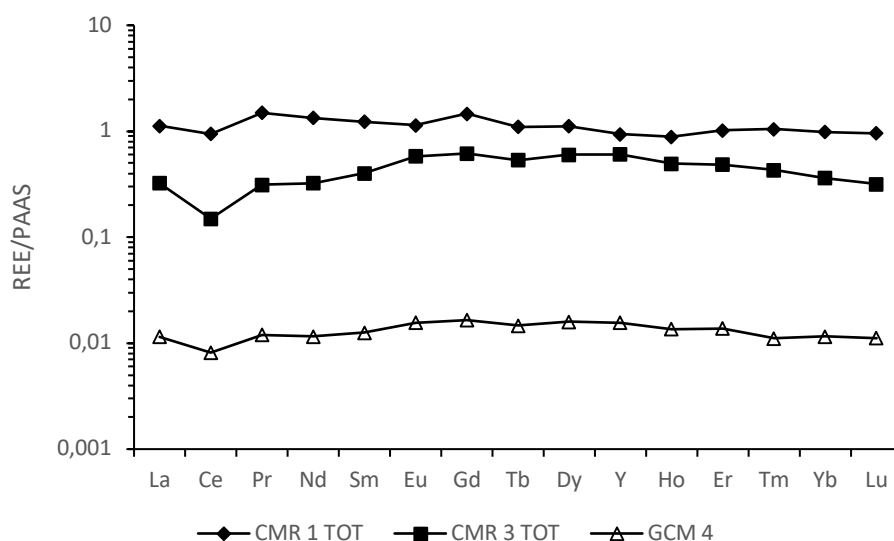


Fig.68-Distribuzione della concentrazione delle REE negli estratti totali delle rocce e dell'erba CME4 relativi alla filiera del Castelmagno DOP.

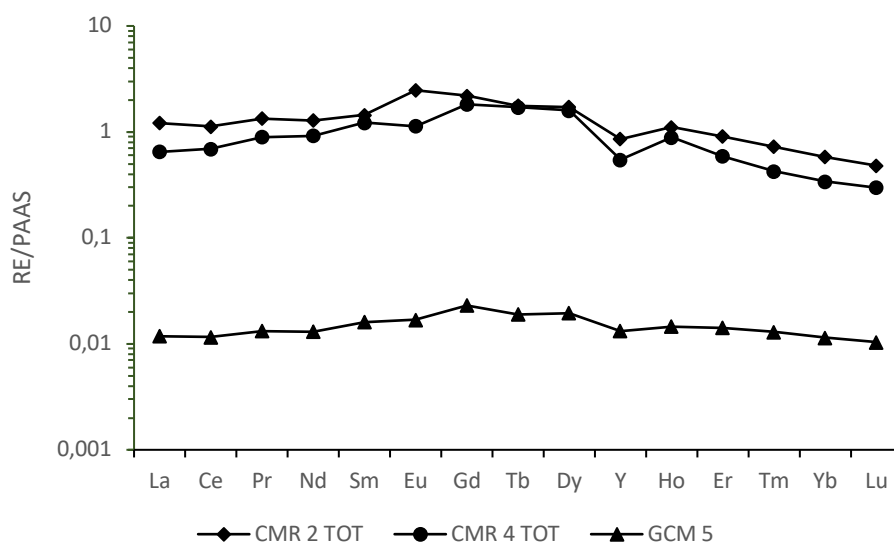


Fig.69- Distribuzione della concentrazione delle REE negli estratti totali delle rocce e delle erbe relativi alla filiera del Castelmagno DOP.

Per riuscire a comprendere l'andamento delle REE dei formaggi si è deciso di correlarli con i due diversi andamenti riscontrati nei campioni di erba e nelle rocce (Fig.70-71).

I campioni di formaggio Castelmagno DOP confrontati con i campioni tal quale delle rocce CMR1 e CMR3 e con il campione di erba CME4 non sembrano avere somiglianze negli andamenti (Fig.70): il campione di formaggio CM2 mostra una significativa anomalia positiva di Eu, mentre il per campione CM1 risulta negativa. Come per i campioni di Pecorino Romano DOP, probabilmente l'anomalia di Eu è data dal fatto che l'Eu può sostituire il Ca ed entrare nella catena trofica (*Shtangeeva and Ayrault, 2007; Zeng et al. 2003; Brioschi et al., 2013*). Inoltre si evince anche come gli andamenti siano diversi anche tra i due formaggi analizzati: questo potrebbe essere dovuto o ad una diversa dieta alimentare dei bovini o ad una composizione del latte che riflette un campione medio rappresentativo di suoli sviluppatasi su rocce diverse presenti nell'area del pascolo.

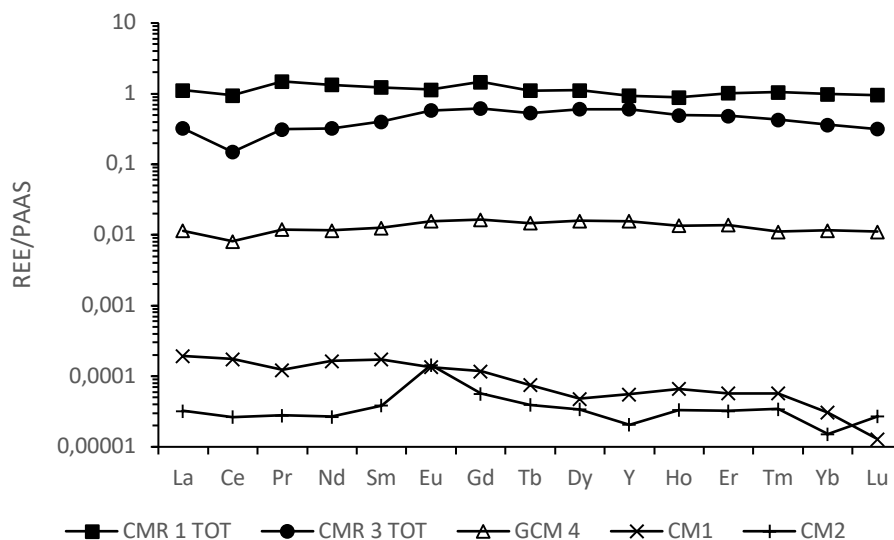


Fig.70-Distribuzione della concentrazione delle REE negli estratti totali delle rocce, delle erbe e dei formaggi relativi alla filiera del Castelmagno DOP.

Invece il confronto tra i campioni di formaggio Castelmagno DOP con le rocce tal quale CMR2 e CMR4 e il campione di erba CME5 (Fig.71), mostra come il campione di Castelmagno CM2, campionato alla fine del periodo estivo, presenti un andamento simile a quello dell'estratto totale del campione di roccia CMR2 TOT e CMR4 TOT. Questo suggerisce, come dimostrato dal marker isotopico dello Sr, che la composizione isotopica del formaggio Castelmagno DOP sia condizionata da suoli derivanti da rocce con composizione isotopica della frazione labile dello Sr maggiore di 0,709000, come ad esempio prasiniti e/o micascisti. Probabilmente l'alpeggio nelle quote più alte, dove generalmente pascolano i bovini durante la stagione estiva, è caratterizzato da rocce o suoli diversi da quelli campionati. Potrebbe trattarsi di un substrato geologico con una diversa composizione isotopica o di suoli alloctoni formati per accumulo di detriti ad opera di acque dilavanti o della neve che si deposita nei mesi invernali.

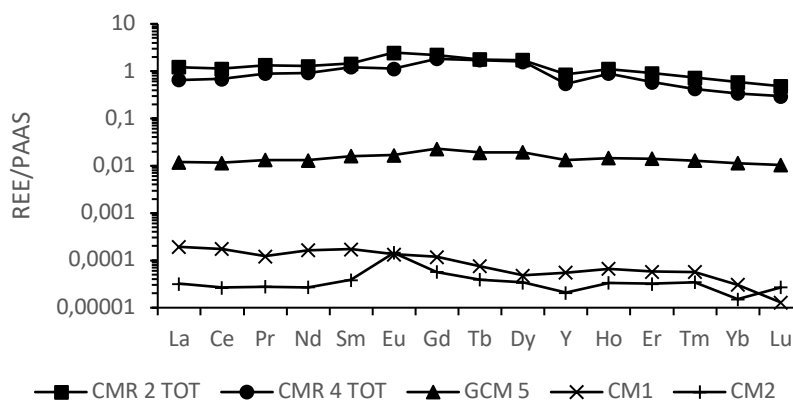


Fig.71- Distribuzione della concentrazione delle REE negli estratti totali delle rocce, delle erbe e dei formaggi relativi alla filiera del Castelmagno DOP.

Il campione di formaggio CM1 sembra invece discostare dall'andamento di tutti i dati in cui sono state analizzate le concentrazioni di REE.

Per una migliore caratterizzazione della filiera produttiva del formaggio Castelmagno DOP le indagini finora condotte meritano di essere approfondite mediante ulteriori ricerche future che permettano di definire più compiutamente i rapporti esistenti tra geologia e tracciabilità alimentare in zone produttive contraddistinte da una complessità geologica come questa del Castelmagno DOP.

Infine, per verificare l'efficacia della sistematica isotopica dello Sr nel discriminare l'origine geografica di prodotti DOP, sono stati messi a confronto i valori isotopici del Castelmagno DOP con quelli del Pecorino Romano DOP del Lazio e della Sardegna (Fig.72).

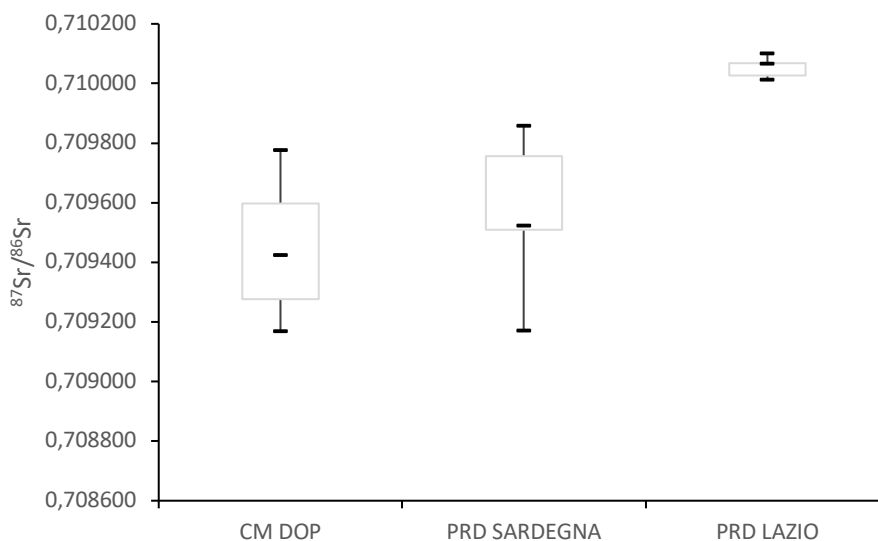


Fig.72-Boxplot con le composizioni isotopiche dei campioni di Castelmagno DOP, del Pecorino Romano DOP della Sardegna e del Lazio.

Come si può osservare il valore isotopico dello Sr è un parametro valido per discriminare l'origine geografica di prodotti DOP come il Castelmagno DOP e il Pecorino Romano DOP del Lazio, mentre il Pecorino Romano DOP della Sardegna non è distinguibile dal Castelmagno DOP pertanto il marker isotopico dello Sr dovrebbe essere associato ad un altro parametro isotopico (es. isotopi stabili) o elementare.

8-CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata caratterizzata l'intera filiera produttiva dei formaggi Pecorino Romano DOP del Lazio e Castelmagno DOP con la sistematica isotopica dello stronzio per verificare l'esistenza di una correlazione con l'areale d'origine, in modo da legare il prodotto al sito geografico di provenienza.

Il marker isotopico dello Sr si è rivelato uno strumento molto utile nella caratterizzazione dei diversi passaggi dell'intera filiera produttiva e nella tracciabilità di prodotti caseari come i formaggi oggetto di studio.

Dallo studio della caratterizzazione dell'intera filiera produttiva del Pecorino Romano DOP del Lazio ne risulta che:

-le zone di approvvigionamento del latte sono caratterizzate da un contesto geologico poco complesso, costituito da vulcaniti dei distretti alcalino-potassici del Lazio (Sabatini, di Vico e dei Colli Albani). La diffrattometria da raggi x evidenzia una paragenesi che comprende minerali come chabasite, leucite, sanidino, augite e albite. La composizione isotopica dello Sr di queste rocce è compresa nell'intervallo 0,710479-0,710765 in accordo con i dati di letteratura;

-la frazione labile delle rocce, ottenuta per estrazione con acetato di ammonio, varia nell'intervallo 0,710162-0,710235 più basso di quello misurato nei campioni tal quale, indicativo che una fase minerale con basso rapporto isotopico dello Sr può essere maggiormente solubile in attacco debolmente acido;

-la composizione isotopica dei suoli dei cinque siti studiati è poco variabile intra e tra i siti ed è uguale a quella degli estratti in acetato della roccia madre suggerendo che si tratta di suoli autoctoni che pertanto ne ereditano il connotato isotopico. Solo nei suoli del sito 2 si misurano composizioni isotopiche più basse che possono essere indicative di una geologia locale peculiare;

-il valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'erba mima in tutti i siti quello dei suoli, indicando che non si ha frazionamento isotopico dello Sr nei processi biologici;

-il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del latte è vicino a quello della vegetazione e del suolo e non risulta influenzato dalla stagionalità e annualità, suggerendo che i processi digestivi e metabolici non determinano frazionamento isotopo dello Sr significativo. Anche il rapporto isotopico dello Sr di altre componenti biologiche, lo smalto dentale ovino e le feci, è simile a quello del latte;

- le analisi isotopiche condotte sui campioni di acqua e di foraggio mostrano che il rapporto isotopico dello Sr del latte non sembra essere influenzato da queste due componenti della filiera: il latte, lo smalto dentale e le feci degli ovini sono caratterizzati da composizioni isotopiche dello Sr simili a quello dell'erba ingerita e di conseguenza del suolo;

-l'insieme dei dati isotopici dello Sr delle matrici ambientali del territorio nepesino ha prodotto un nutrito *database* geografico-geologico dell'unica area laziale di produzione del Pecorino Romano DOP;

-il formaggio prodotto nel Lazio, con latte del territorio ha composizione isotopica dello Sr che rientra nel database geografico-geologico, suggerendo che per esso è possibile riconoscere la tracciabilità geografica lungo l'intera filiera.

Il confronto del Pecorino Romano DOP del Lazio con campioni di formaggio Pecorino Romano DOP della Sardegna e Pecorino Romano DOP commercializzato in Italia e all'estero ha permesso di verificare l'uso del marker isotopico dello Sr nell'ambito della tracciabilità geografica. Si evidenzia che:

-il rapporto isotopico dello Sr è uno strumento valido per verificare la tracciabilità e l'autenticità del Pecorino Romano DOP del Lazio e della Sardegna.

-il Pecorino Romano DOP prodotto in Sardegna e commercializzato sia in Italia che all'estero ha valori isotopici dello Sr molto variabili e non sempre diversi da quelli laziali. L'ampia variabilità isotopica del formaggio di produzione sarda è riconducibile a una produzione sparsa nell'intero territorio dell'isola che a sua volta è caratterizzata da eterogeneità geologica.

Dall'analisi di ulteriori parametri analitici, come le analisi degli isotopi stabili di C e N e quelle delle concentrazioni di metalli pesanti e REE risulta che:

-gli isotopi stabili di C e N associati a quelli dello Sr sono risultati non particolarmente efficaci nell'uso abbinato C-Sr. La composizione isotopica dello Sr e quella del N combinate risultano invece essere un valido strumento per determinare l'origine geografica dei prodotti DOP.

-le Terre Rare nel distretto del Pecorino Romano del Lazio pur avendo concentrazioni molto variabili (da elevate nella roccia madre a basse nel formaggio) presentano pattern simile caratterizzato da arricchimento in LREE e costante anomalia positiva e/o negativa di Ce e Eu;

- l'andamento delle REE dei diversi campioni di Pecorino Romano DOP non sembrano distinguere le due diverse produzioni, che potrebbe essere legato al meccanismo di incorporamento delle REE nel latte e quindi nel prodotto alimentare che ne deriva;

-per quanto riguarda i metalli, le elevate concentrazioni (Cr, V, Fe, Al, As e Pb) presenti nelle rocce non sono ereditate dal suolo, probabilmente per effetto dell'insieme dei processi geochimici del suolo: adsorbimento su minerali argillosi, coprecipitazione in ossidi ed idrossidi complessazione da parte della sostanza organica;

-dalla comparazione delle concentrazioni dei metalli, si nota come questi elementi si trasferiscano dal

suolo alla vegetazione ma non nel latte, nel quale si riscontrano valori nettamente inferiori che infine si riflettono nei formaggi. Ciò potrebbe essere dovuto all'eliminazione dei metalli attraverso le feci e le urine o ad un accumulo di questi elementi all'interno degli organi degli esseri viventi, come dimostrato dalle concentrazioni presenti nelle feci e nello smalto dentale degli ovini.

Dall'applicazione della sistematica isotopica dello Sr per caratterizzare la filiera produttiva di un formaggio prodotto in un'area geologicamente complessa come quella del Castelmagno DOP si evince che:

-il rapporto isotopico dello Sr dell'area di produzione del Castelmagno ha elevata variabilità in accordo con una complessa geologia, composta da rocce tipo: calcescisto, prasinite e micascisto, che viene trasmesso anche ai suoli e ai restanti componenti della filiera;

-il valore isotopico della componente organica: feci, latte e formaggio sono simili a quelli misurati nella componente inorganica;

-il rapporto isotopico dello Sr risulta significativo nella caratterizzazione della filiera produttiva. Il valore isotopico analizzato nelle feci bovine, nel latte, nel formaggio Castelmagno DOP mostra come questi campioni presentino rapporti isotopici sovrapponibili con i campioni di roccia ed erba che presentano un rapporto isotopico dello Sr maggiore di 0,709000.

-le Terre Rare presenti con concentrazione variabile lungo tutta la filiera presentano similitudini negli andamenti ma è necessario aumentare il *database* per poter riconoscere il reale ruolo come tracciante geografico.

In conclusione, la sistematica isotopica dello Sr risulta essere un valido strumento per caratterizzare intere filiere produttive e per discriminare l'origine geografica di prodotti caseari DOP provenienti da zone contraddistinte da diversi substrati geologici, come nel caso del Castelmagno DOP e del Pecorino Romano DOP del Lazio. Tuttavia, nel caso di aree produttive con una marcata complessità geologica, come nel caso del Castelmagno DOP e del Pecorino Romano DOP della Sardegna, si ritiene opportuno associare alla composizione isotopica dello Sr ulteriori parametri analitici, come altre sistematiche isotopiche e/o il chimismo. Avviata già in questo lavoro, è necessario sviluppare una banca dati geografico-geologica che permetta di verificare in modo oggettivo l'origine geografica di prodotti alimentari DOP al fine di realizzare gli obiettivi di una sempre maggiore sicurezza e di tutela della qualità in questo ambito. Un simile controllo non solo garantirebbe più sicurezza per i cittadini, ma più competitività per le imprese, un maggior peso specifico dell'intero sistema alimentare europeo sul mercato internazionale e per l'Italia la massima valorizzazione dei marchi del Made in Italy.

RINGRAZIAMENTI

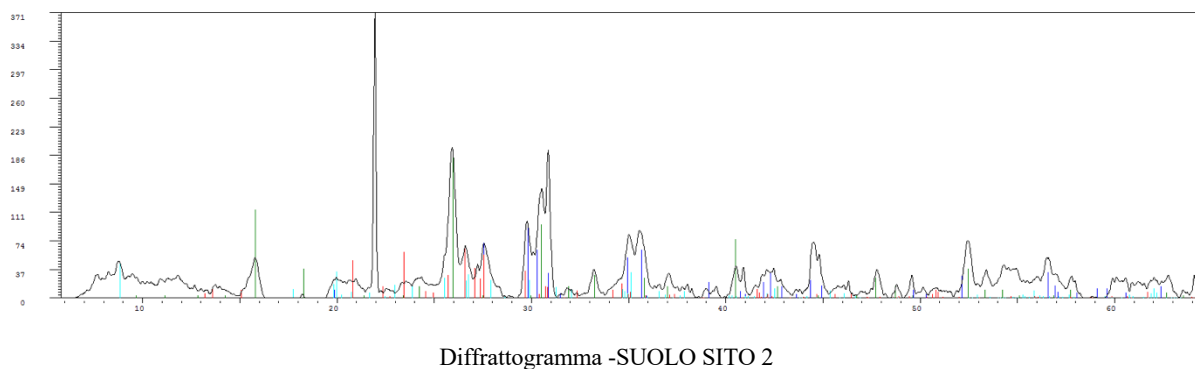
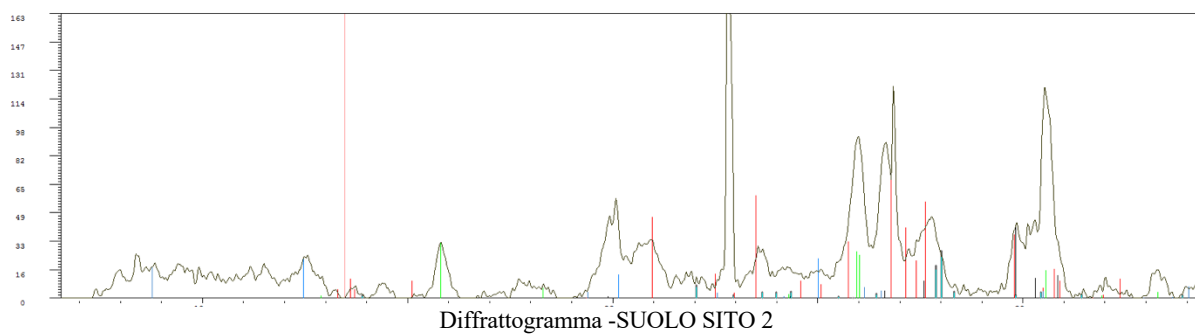
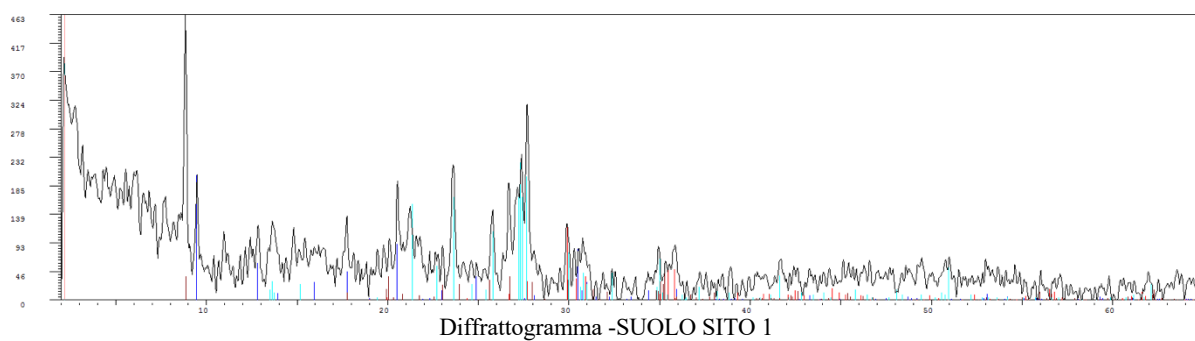
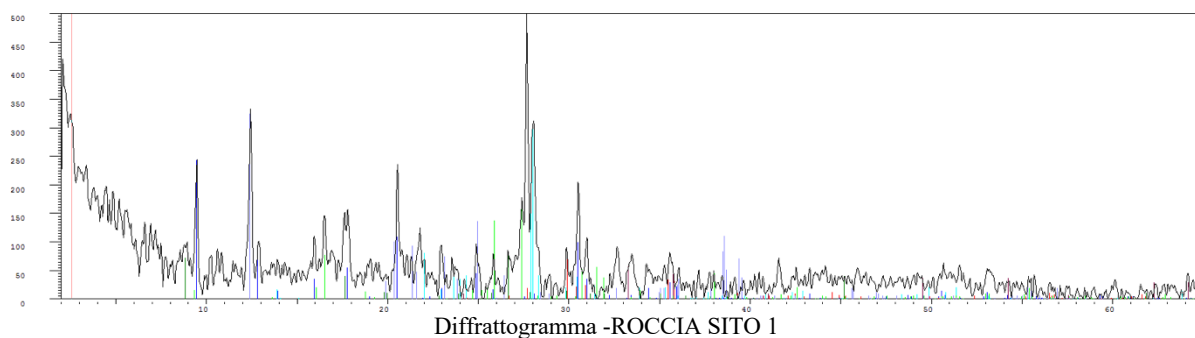
Desidero ringraziare la mia docente guida, la professoressa Francesca Castorina per la disponibilità e tutte le opportunità che mi sono state date nel condurre la mia ricerca. Ringrazio inoltre il professor F. Fourel dell'Università di Lyon 1 di Lione per i suoi preziosi insegnamenti.

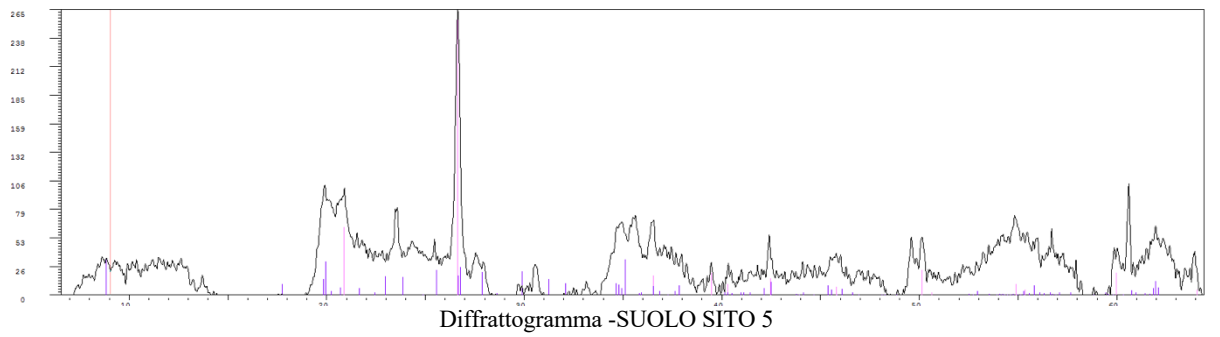
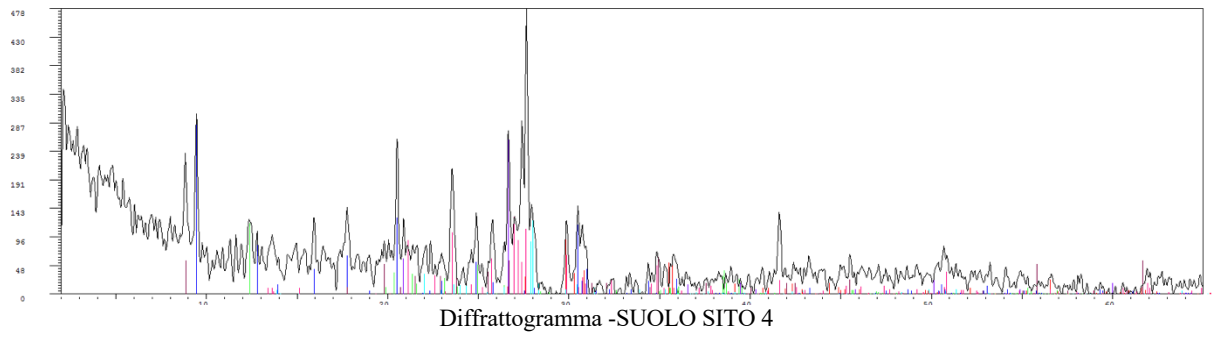
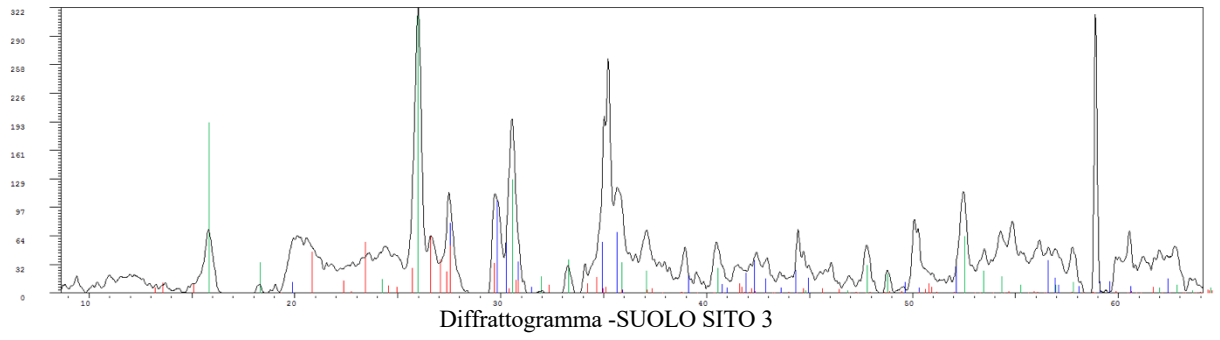
Un ringraziamento speciale va ai miei colleghi, nonché amici, Enrico Di Biasio e Gabriella Pistillo, sempre pronti a sostenermi e soprattutto a sopportarmi, rendendo piacevole e meno pesante il mio lavoro di ricerca. Inoltre desidero ringraziare Emiliano Sini, grazie al quale non sarei riuscita ad ottenere questo splendido risultato.

Infine vorrei ringraziare la mia famiglia e i miei amici Cecilia, Ilaria, Francesca, Valentino e Giovanni Pio sempre presenti in ogni momento importante della mia vita.

APPENDICE A

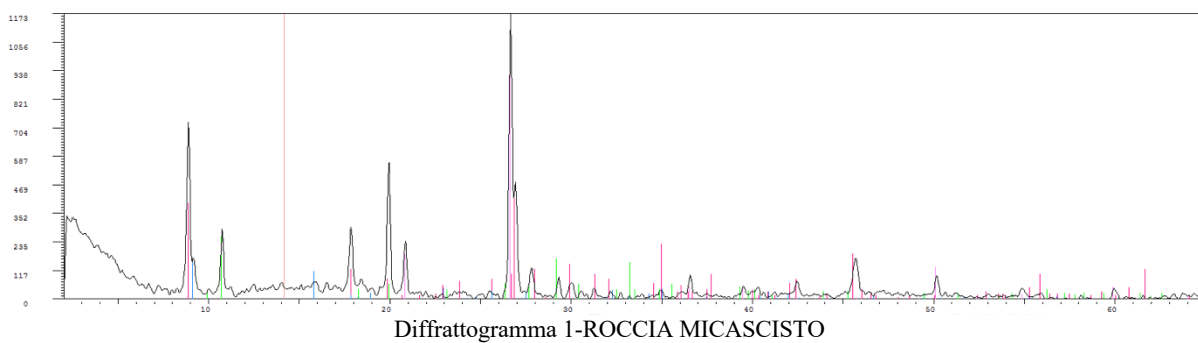
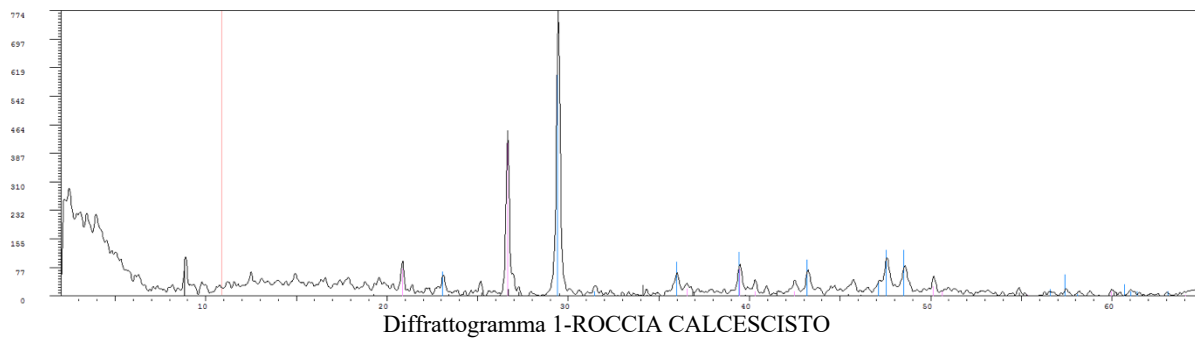
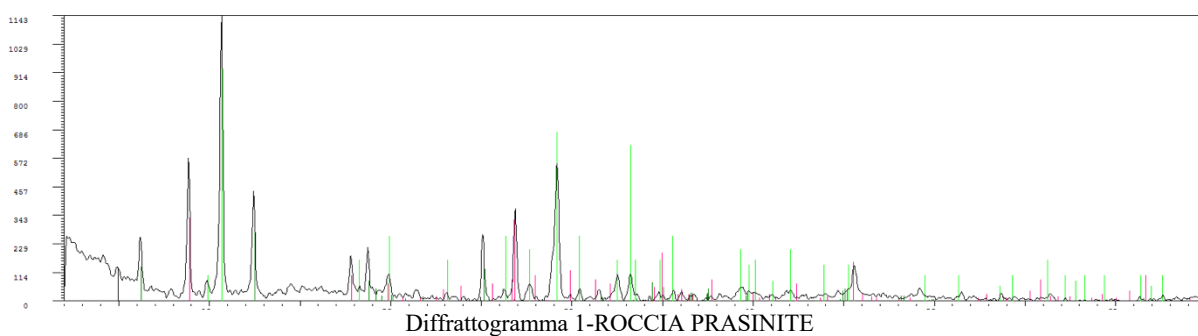
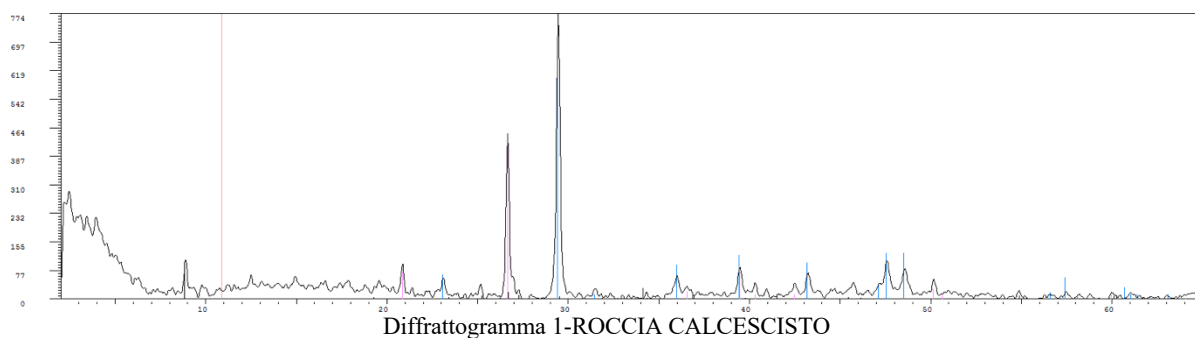
DIFFRATTOGRAMMI RELATIVI ALLE ROCCE E AI SUOLI (0-10cm) DELL'AREA DI PRODUZIONE DEL PECORINO ROMANO DOP.

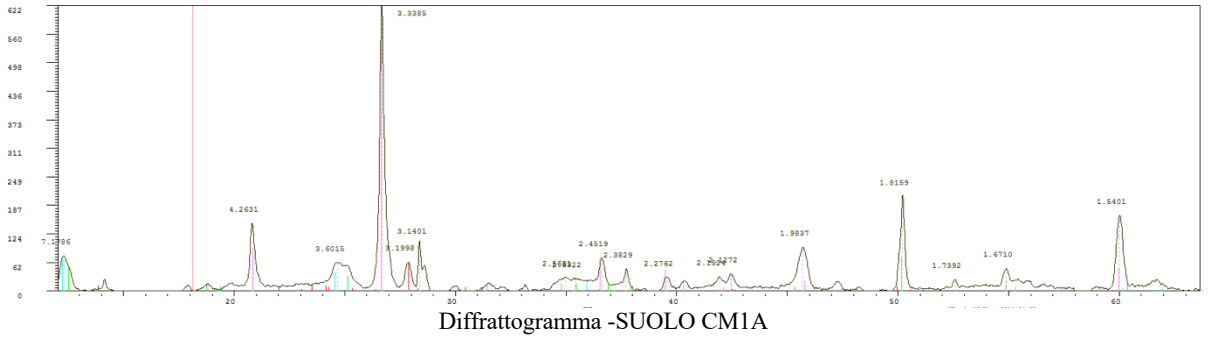




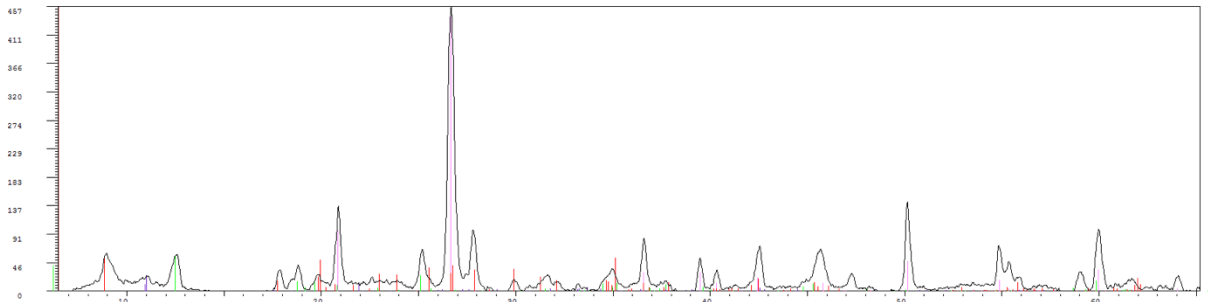
APPENDICE B

DIFFRATTOGRAMMI RELATIVI ALLE ROCCE E AI SUOLI (0-10 cm) DELL'AREA DI PRODUZIONE DEL CASTELMAGNO DOP.

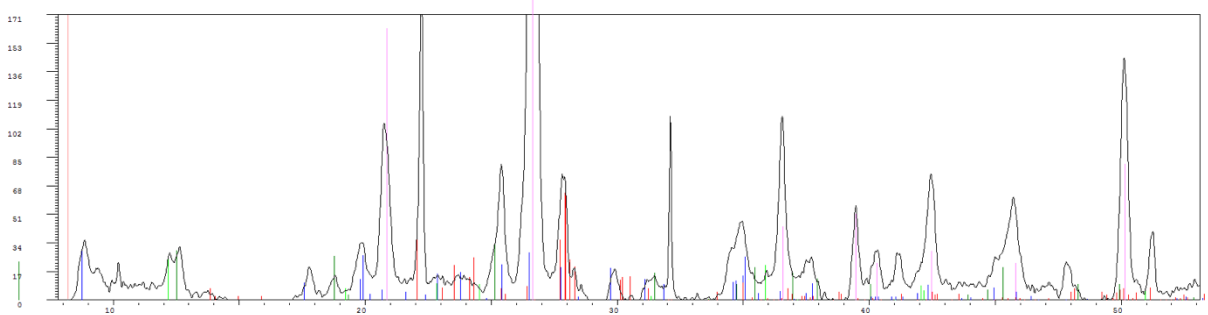




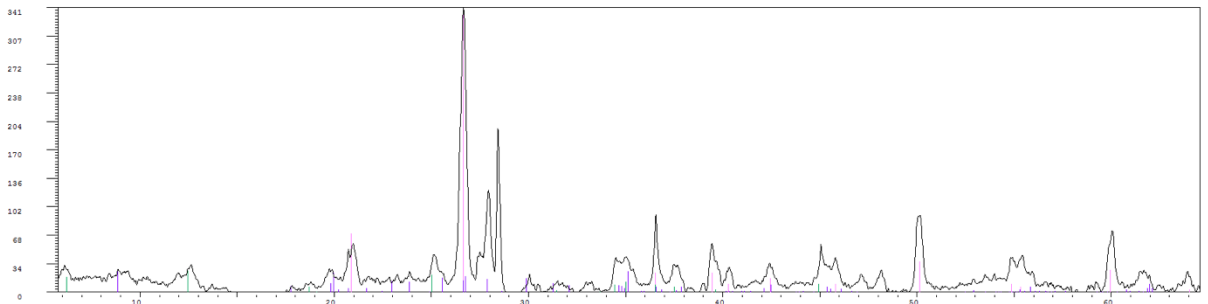
Diffrattogramma -SUOLO CM1A



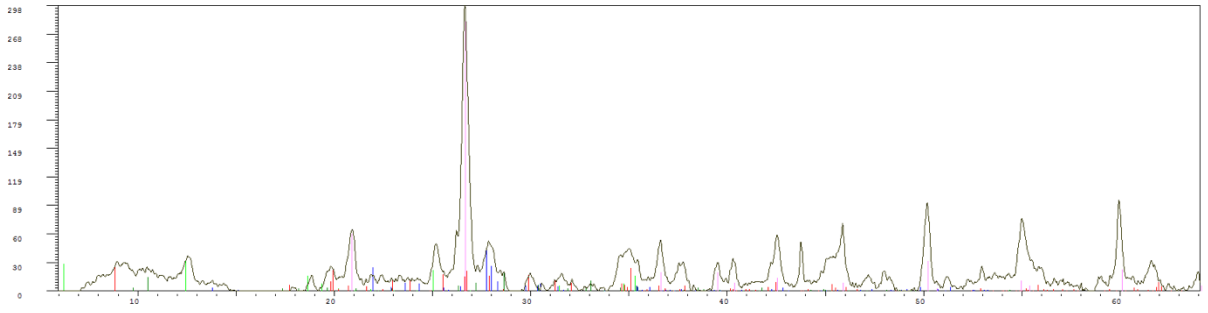
Diffrattogramma -SUOLO CM2A



Diffrattogramma -SUOLO CM3A



Diffrattogramma -SUOLO CM4A



Diffratogramma-SUOLO CM5A

Bibliografia

- ACETO M., MUSSO D., CALÀ E., ARIERI F., ODDONE M.(2017). Role of Lanthanides in the Traceability of the Milk Production Chain. *J. Agric. Food Chem.*, 65 (20), pp 4200–4208
- ACETO M., ROBOTTI E., ODDONE M., BALDIZZONE M., BONIFACINO G., BEZZO G., DI STEFANO R., GOSETTI F., MAZZUCCO E., MANFREDI M., MARENGO E., (2013). A traceability study on the Moscat wine chain. *Food Chemistry* 138, 1914-1922.
- AERTS R., CHAPIN F.S., (1999). The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns. *Advances in Ecological Research* 30, 1-67.
- AIDE M. T. AND AIDE C. (2012). Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. *ISRN Soil Science*, Article ID 783876, 11 pages.
- ARDURA A., POLA I.G., LINDE A.R., GARCIA-VAZQUEZ E. (2010). *DNA-based methods for species authentication of Amazonian commercial fish*. *Food Research International* 43, 2295-2302.
- ASFAHA D.G., QUÉTEL C., THOMAS F., HORACEK M., WIMMER B., HEISS G., DEKANDT C., DETERS-ITZESBERGER P., HOELZL M., RUMMELS., BRACH-PAPA C., VAN BOCXSTAELE M., JAMIN E., BAXTER M., HEINRICH K., KELLY S., BETROLDI D., BONTEMPO L., CAMIN F., LARCHER R., PERINI M., ROSSMANN A., SCHELLENBERG A., SCHLICHT C., FROESCHL H., HOOGWERFF J., UECKERMANN H., (2011). *Combining isotopic signatures of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and light stable elements (C, N, O, S) with multi-elemental profiling for the authentication of provenance of European cereal samples*. *Journal of Cereal Science* 53, 170-177.
- BARBER S.A., WALKER J.M., VASEY E.H. (1963). Mechanisms for Movement of Plant Nutrients from Soil and Fertilizer to Plant Root. *J. Agric. Food Chem.*, 11 (3), pp 204–207.
- BARBIERI M. E SAPPA G.(1997). Metodologie isotopiche nella caratterizzazione delle acque sotterranee: l'esempio dell'applicazione dello ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. *IGEA*, n.8.
- BARBIERI M., PECCERILLO A., POLI G., TOLOMEO L. (1988). Major, trace element and Sr isotopic composition of lavas from Vico volcano (Central Italy) and their evolution in an open system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Volume 99, Issue 4, pp 485–497.
- BARONI M.V., PODIO N.S., BADINI R.G., INGA M., OSTERA H.A., CAGNONI M., GALLEGOS E., GAUTIER E., PERAL-GARCÍA P., HOOGEWERFF J., WUNDERLIN D.A.(2011). How Much Do Soil and Water Contribute to the Composition of Meat? A Case Study: Meat from Three Areas of Argentina. *J. Agric. Food Chem.* 59, 11117–11128
- BAXTER M.J., CREWS H.M., DENNIS M.J., GOODALL I., ANDERSON D., 1997. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chemistry* 60 (3), 443-450.
- BAU M., DULSKI P.(1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143 245-255.
- BAUER, G. C. H., SWEDEN M., RAY R.D. (1958), Kinetics of Strontium Metabolism in Man. *JBJS*, 40, 171-186.
- BEAR A.N., CAS R.A.F., GIORDANO G. (2009C). Variations in eruptive style and depositional

processes associated with explosive, phonolitic composition, caldera-forming eruptions: The 151 ka Sutri eruption, Vico Caldera, central Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 184: 225-255.

BERTAGNINI A., SBRANA A. (1986). Il Vulcano di Vico: Stratigrafia del complesso vulcanico e sequenze eruttive delle formazioni piroclastiche. *Mem. Soc. Geol. It.*, 35, 699-713.

BOARI E., AVANZINELLI R., MELLUSO L., GIORDANO G., MATTEI M., DE BENEDETTI A.A. (2009). *Isotope geochemistry (Sr–Nd–Pb) and petrogenesis of leucite-bearing volcanic rocks from “Colli Albani” volcano, Roman Magmatic Province, Central Italy: inferences on volcano evolution and magma genesis*. *Bulletin of Volcanology* 71, 977–1005.

BOGDANOV S., HALDIMANN M., LUGINBÜHL W., GALLMANN P. (2007). Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. *Journal of Apicultural Research*, 46:4, 269-275

BONTEMPO L., LARCHER R., CAMIN F., HÖLZL S., ROSSMANN A., HORN P., NICOLINI G., (2011). *Elemental and isotopic characterisation of typical Italian alpine cheeses*. *International Dairy Journal* 21, 441-446.

BONTEMPO L., LOMBARDI G., PAOLOTTI R., ZILLER L., CAMIN F., (2012). H, C, N and O stable isotope characteristics of alpine forage, milk and cheese. *International Dairy Journal* 23, 99-104.

BRIOSCHI L., STEINMANN M., LUCOT E., PIERRET M.C., STILLE P., PRUNIER J., BADOT P.M. (2013). Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant and Soil* 366, 143-163.

CAMIN F., COLORU G. C., DEPENTORI D., FRANCO M. A., MANCA G., VERSINI G., 2001. Dieta origine geografica, latte e formaggio: riscontri con l'analisi isotopica. In: *Proced. III International Meeting ANFOSC “I formaggi d'alpeggio e loro rintracciabilità”*, 132-145, Bella (PZ), Italy.

CAMIN F., LARCHER R., PERINI M., BONTEMPO L., BERTOLDI D., GAGLIANO G., NICOLINI G., VERSINI G., (2010). Characterisation of authentic Italian extra-virgin olive oils by stable isotope ratios of C, O and H and mineral composition. *Food Chemistry* 118, 901–909.

CAMIN F., PERINI M., COLOMBARI G., BONTEMPO L., VERSINI G., (2008). Influence of dietary composition on the carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen stable isotope ratios of milk. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 22, 1690-1696.

CAMIN F., WIETZERBIN K., CORTES A.B., HABERHAUER G., LE LEES M., VERSINI G. (2004). Application of Multielement Stable Isotope Ratio Analysis to the Characterization of French, Italian, and Spanish Cheeses. *J. Agric. Food Chem.* 52, 6592-6601.

CAMIN F., BONTEMPO L., HEINRICH K., HORACECK M., KELLY S. D., SCHLICHT C., THOMAS F., MONAHAN F. J., HOOGWERFF J., ROSSMANN A., (2007). Multi-element (H, C, N, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions. *Analysis Bio-analysis Chemistry*, 389, 309-320.

CAPELLI G., DI SALVO C., PROIETTI R., MAZZA R., BARBERI F., CARAPEZZA M.L. (2006). Interazione tra fluidi endogeni ed acquifero regionale del Fiume Marta e Torrente Veza (Monti Vulsini e Monti Cimini, Lazio Settentrionale). *Gestione delle acque sotterranee e Geologia applicata alla tutela ambientale*. GEOFLUID 2006.

CAPO R.C., STEWART B.W., CHADWICK O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem

processes: theory and methods. *Geoderma* 82, 197-225.

CARMIGNANI, L., COCOZZA, T., MINZONI, N., PERTUSATI, P.C., (1981) - *Structural and palaeogeographic lineaments of the Variscan cycle in Sardinia*. *Geol. Mijnbouw*:60, 171-181, Amsterdam.

CARMIGNANI, L., CAROSI, R., DI PISA, A., GATTIGLIO, M., MUSUMECI, G., OGGIANO, G., PASCI, S., (1994b) - *The Hercynian chain in Sardinia (Italy)*. *Geodinamica Acta*: 7, 31-47, Paris.

CARMIGNANI, L., BARCA, S., OGGIANO, G., SALVADORI, I., (1997) - Note illustrative della Carta Geologia della Sardegna a scala 1:200.000. *Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia*, volume LX.

CASTORINA F., MASI U. (2011). *Sr isotopes and Romagna wines: an opportunity for trading? EQA – Environmental quality / Qualité de l'Environnement / Qualità ambientale*, 7, 41-48 .

CHESSON L.A., VALENZUELA L.O., O'GRADY S.P., CERLING T.E., EHLERINGER J.R.(2010). Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Ratios of Milk in the United States. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (4), 2358–2363.

CHOI S.M., LEE H.S., LEE G.H., HAN J.K., 2008. Determination of the strontium isotope ratio by ICP-MS ginseng as a tracer of regional origin. *Food Chemistry* 108, 1149-1154.

CHRISTOPH N., ROSSMANN A., VOERKELIUS S. (2003). *Possibilities and Limitations of Wine Authentication Using Stable Isotope and Meteorological Data, Data Banks and Statistical Tests. Part 1: Wines from Franconia and Lake Constance 1992 to 2001*. *Mitteilungen Klosterneuburg* 53, 23-40.

CHRISTOPH N., BARÁTOSY G., KUBANOVIC V., KOZINA B., ROSSMANN A., SCHLICHT C., VOERKELIUS S., 2004. Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope ratio analysis and traceability. Part 2: wines from Hungary, Croatia, and other European countries. *Mitteilungen Klosterneuburg* 54, 144-158.

CIONI R., LAURENZI M.A., SBRANA A., VILLA I.M.(1993). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ chronostratigraphy of the initial activity in the Sabatini volcanic complex (Italy). *Italian Journal of Geosciences*, 112 (1): 251-263.

COETZEE, P. P., STEFFENS, F. E., EISELEN, R. J., AUGUSTYN, O. P., BALCAEN, L., & VANHAECKE, F. (2005). *Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5060–5066.

COLACICCHI R., PAROTTO M. (2006). *Geologia dei vini italiani. Italia centrale*. Collana Paesaggi geologici, BeMa edit. 176 pp.

CORDELLA C., MOUSSA I., MARTEL A.C., SBIRRAZZUOLI N., LIZZANI-COUVELIER L., 2002. Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique oriented perspectives. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 50, 1751-1764.

CLAUSEN C., HOLM P.M.(1990). *Origin of the acidic volcanics of the Tolfa district, Tuscan Province, central Italy: an elemental and Sr-isotopic study*. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 403–411.

CONTICELLI S., FRANCALANCIL., MANETTI P., CIONI R., SBRANA A.(1997). *Petrology and geochemistry of the ultrapotassic rocks from the Sabatini Volcanic District, central Italy: the role of*

evolutionary processes in the genesis of variably enriched alkaline magmas. Journal of Volcanology and Geothermal Research 75, 107-136.

CORDELLA C., MOUSSA I., MARTEL A., SBIRRAZZUOLI N. AND LIZZANI-CUVELIER L.(2002). *Developments in Food Characterization and Adulteration Detection: Technique-Oriented Perspectives*. J. Agric. Food Chem. 50, 1751–1764

CRITTENDEN R.G., ANDREWA.S., LEFOUROUR M., YOUNG M.D., MIDDLETON H., STOCKMANN R. (2007). *Determining the geographic origin of milk in Australasia using multielement stable isotope ratio analysis*. International Dairy Journal 17, 421-428.

D'ANTONE C., PUNTURO R., VACCARO C.(2017). *Rare Earth Elements distribution in grapevine varieties grown on volcanic soil: an example from Mount Etna (Sicily, Italy)*. Environ Monit Assess, 189:160.

DECRETO MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI 24 LUGLIO 2003. "Disciplina del sistema di rintracciabilità del latte al fine di assicurare la più ampia tutela degli interessi del consumatore" pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 179 del 4 Agosto 2003.

DEIANA G.(2004). Elementi di tettonica.

DENNIS M.J., (1998). Recent developments in food authentication. Analyst 123, 151R-156R.

DE RITA D., FUNICELLO R., ROSSI U., SPOSATO A.(1983). Structure and evolution of the Sacrofano Baccano caldera, Sabatini volcanic complex. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 219-236.

DE RITA D., FUNICELLO R., ROSA C.(1988) Caratteristiche deposizionali della II c.p del Tuscolano-Artemisio (Complesso vulcanico dei Colli Albani). Boll.G.N.V. pp 278-298.

DI PAOLA-NARANJO R.D., BARONI M.V., PODIO M.S., RUBINSTEIN H.R., FABANI M.P., BADINI R.G., INGA M., OSTERA H.A., CAGNONI M., GALLEGOS E., GAUTIER E., PERAL GARCÍA P., HOOGWERFF J., WUNDERLIN D.A., (2011). Fingerprints for main varieties of Argentinean wines: terroir differentiation by inorganic, organic, and stable isotopic analyses coupled to chemometrics. Journal of Agricultural and Food Chemistry 59, 7854-7865.

DISCIPLINARE DI PRODUZIONE DEL CASTELMAGNO DOP

DISCIPLINARE DI PRODUZIONE DEL PECORINO ROMANO DOP

DRIVELOS S.A, GEORGIU C.A(2012). Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. Trends in Analytical Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.003>.

FABANI A. M. P., RUTH C. ARRÚA R. C., VÁZQUEZ F., DIAZ M.P., BARONI M.V., WUNDERLIN D.A.(2010). *Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines*. Food Chemistry 119, 372-379.

FEDERICO M. AND PECCERILLO A. (2002). Mineral chemistry and petrogenesis of granular ejecta from the Alban Hills volcano (Central Italy) Mineralogy and Petrology, Volume 74, Issue 2–4, pp 223–252.

FERRARA G., LAURENZI M.A., TAYLOR JR. H.P., TONARINI S. TURI B. (1985). *Oxygen and strontium isotope studies of K-rich volcanic rocks from the Alban Hills, Italy*. Earth and Planetary Science Letters 75, 13-28.

FORTUNATO G., MUMIC K., WUNDERLI S., PILLONEL L., BOSSET J.O., GREMAUD G. (2004). *Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. J. Anal. At. Spectrom.* 19, 227-234.

GALGANO F., FAVATI F., CARUSO M., SCARPA T., PALMA A., (2008). Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT – Food Science and Technology* 41, 1808-1815.

GEIBLER K., GREULE M., SCHÄFER U., HANS J., GEIBLER T., MEIER L., KEPPLER F., KRAMMER G. (2017). *Vanilla authenticity control by DNA barcoding and isotope data aggregation. Flavour and Fragrance Journal* 32, 228-237.

GREEN G.P., BESTLAND E.A., WALKER G.S., 2004. Distinguishing sources of base cations in irrigated and natural soils: evidence from strontium isotopes. *Biogeochemistry* 68, 199-225.

GREENOUGH J.D., LONGERICH H.P., JACKSON S.E., (1997). Element fingerprinting of Okanagan Valley wines using ICP-MS: Relationships between wine composition, vineyard and wine colour. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 3, 75-83.

GUIDA GEOLOGICA REGIONALE DEL LAZIO (1993). Società Geologica Italiana.

HE M.L., WANG Y.Z., XU Z.R., CHEN M.L., RAMBECK W.A. (2003). Effect of dietary rare earth elements on growth performance and blood parameters of rats. *Journal Animal Physiology and Animal Nutrition*, 87, 5-6, 229-235.

HEATON K., HOOGEWERFF J. (2005). *Tracing the geographical origin of food: the application of multi-element and multi-isotope analysis. Trends in Food Science & Technology* 16, 555–567.

HEATON K., KELLY S.D., HOOGEWERFF J., WOOLFE M. (2008). *Verifying the geographical origin of beef: The application of multi-element isotope and trace element analysis. Food Chemistry* 107, 506–515.

HELLBERG R. S., HERNANDEZ B.C., HERNANDEZ E.L. (2017). *Identification of meat and poultry species in food products using DNA barcoding. Food Control* 80, 23-28.

HORN P., SCHAAF P., HOLBACH B., HÖLZL S., ESCHNAUER H., (1993). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 196, 407-409.

JAMIN E., MARTIN F., SANTAMARIA-FERNANDEZ R., LEES M., 2005. *Detection of Exogenous Citric Acid in Fruit Juices by Stable Isotope Ratio Analysis. J. Agric. Food Chem.* 53 (13), pp 5130–5133.

JAKUBOWSKI N., BRANDT R., STUEWER D., ESCHNAUSER H.R., GÖRTGES S., (1999). Analysis of wines by ICP-MS: is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? *Fresenius J. Anal. Chem.* 364, 424-428.

JIANG W., XUE J., LIU X., WANG D., GUO Y., WANG L. (2015). *The application of SNIF-NMR and IRMS combined with C, H and O isotopes for detecting the geographical origin of Chinese wines. Food Science + Technology* 50, 774-78.

JOEBSTL D., BANDONIENEA D., MEISELA T., CHATZISTATHIS S. (2010). Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis *Food Chemistry* Volume 123, Issue 4, Pages 1303-1309.

- KAWASAKI A., ODA H., HIRATAT. (2002). *Determination of strontium isotope ratio of brown rice for estimating its provenance*. Soil Sci. Plant Nutr. 48(5), 635-640.
- KELLY J.M., THORNTON F.C., JOSLIN J.D., (2011). Model estimates of nutrient uptake by red spruce respond to soil temperature. Journal of Environmental Protection 2, 769-777
- KELLY S., HEATON K., HOOGEWERFF J., (2005). Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. Trends in Food Science and Technology 16, 555-567.
- KELLY S., HAUBERHAUER G., HOLZL S., HORN P., PICHLMAYER F., VOERKELIUS S. (2000). *The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter*. Eur. Food Res. Technol. 211, 32-40.
- KELLY E.F., CHADWICK O.A., HILINSKI T.E., (1998). The effect of plants on mineral weathering. Biogeochemistry 42, 21-53.
- KMENT P., MIHALJEVIČ M., ETTLER V., ŠEBEK O., STRNAD L., ROHLOVÁ L., (2005). Differentiation of Czech wines using multielement composition - A comparison with vineyard soil. Food Chemistry 91, 157-165.
- LAGAD R.A., SINGH S.K., RAI V.K.(2017). Rare earth elements and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic characterization of Indian Basmati rice as potential tool for its geographical authenticity. Food Chemistry 217,254–265.
- LI X., CHEN Z.,CHEN Z.,ZHAN Y.,(2013). A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. Chemosphere 93, 6, pag. 1240-1246.
- LIBRO VERDE DELLA COMMISSIONE SUI PRINCIPI GENERALI DELLA LEGISLAZIONE IN MATERIA ALIMENTARE DELL'UNIONE EUROPEA (1997). Comunità Europea.
- LIBRO BIANCO SULLA SICUREZZA ALIMENTARE (2000).Comunità Europea.
- LIU H.C., YOU C.F., CHEN C.Y., LIU Y.C., CHUNG M.T. (2014). *Geographic determination of coffee beans using multi-element analysis and isotope ratios of boron and strontium*. Food Chemistry 142, 439–445.
- LOCARDI, E., (1965). Tipi di ignimbriti di magmi mediterranei; le ignimbriti del vulcano di Vico. Atti della Società Toscana di Scienze Naturali 72, 55–174.
- LUYLX D.M.A.M. E VAN RUTH S.M. (2008). *An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products*. Food Chemistry 107, 897-911.
- MANCA G.,CAMIN F., COLORU G.C., DEL CARO A., DEPENTORI D., FRANCO M. A.,VERSINI G. (2001). *Characterization of the Geographical Origin of Pecorino Sardo Cheese by Casein Stable Isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) Ratios and Free Amino Acid Ratios*. J. Agric. Food Chem. 49, 1404-1409.
- MACKENZIE D.E., CHRISTY A.G.,(2005). The role of soil chemistry in wine grape quality and sustainable soil management in vineyards. Water Science and Technology 51 (1), 27-37.
- MCARTHUR J.M., HOWARTH R.J., BAILEY T.L., 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS

version 3: best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying Look-up table for deriving numerical age. *The Journal of Geology* 109, 155-170.

MALTMAN A., 2003. Wine, beer and whisky: the role of geology. *Geology Today* 19 (1), 22-29.

MARCHIONNI, S., BRASCHI, E., PETRINI R., SANSONE L., SLEJKO F.F. , BUCCIANTI A., MARCUZZO P., TOMASI D B. (2015). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards: a tracer for the geographical origin of the Prosecco. *Food Chemistry* 170, 138–144.

MARCHIONNI S., BUCCIANTI A., BOLLATI A., BRASCHI E., CIFELLI F., MOLIN P., PAROTTO M., MATTEI M., TOMMASINI S., CONTICELLI S. (2016). Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of ‘Red’ wines to validate their use as geographic tracer. *Food Chemistry* 190, 777–785.

MARCOS A., FISHER A., REA G. AND HILL S.J., (1998). Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 521-525.

MARTIN S. AND GRISWOLD W., (2009). Human Health Effects of Heavy Metals. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, 15.

MATTIAS P. E VENTRIGLIA U., (1970). La regione vulcanica dei Monti Sabatini e Cimini. *Memorie della Società Geologica Italiana* vol. IX, 331–384

MCCURDY E., POTTER M., MEDINA M (1992). Trace elements in wines. *Laboratory News*, 1992

MCLENNAN S.M.(1989). Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks. Influence of Provenance and Sedimentary Processes. *Reviews in Mineralogy*, 21, 169-200.

MIHAJLOVIC J. AND RINKLEBE J., (2018). Rare earth elements in German soils - A review. *Chemosphere* 205, 514-523

NOTE ILLUSTRATIVE DEL FOGLIO 79 “DRONERO” DELLA CARTA GEOLOGICA D’ITALIA ALLA SCALA 1:100.000.

NOTE ILLUSTRATIVE DEL FOGLIO 143 “BRACCIANO” DELLA CARTA GEOLOGICA D’ITALIA ALLA SCALA 1:100.000.

NOTE ILLUSTRATIVE DEL FOGLIO 144 “PALOMBARA SABINA” DELLA CARTA GEOLOGICA D’ITALIA ALLA SCALA 1: 100.000.

NOTE ILLUSTRATIVE DEL FOGLIO 150 “ROMA” DELLA CARTA GEOLOGICA D’ITALIA ALLA SCALA 1: 100.000.

ODDONE M., ACETO M., BALDIZZONE M., MUSSO D., OSELLA D.(2009). Authentication and Traceability Study of Hazelnuts from Piedmont, Italy. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (9), pp 3404–3408

PERALTA-VIDEA J. R., LOPEZ M.L., NARAYAN M., SAUPE G., GARDEA-TORRESDEY J.,(2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 41, 1665-1677.

PERINI M., CAMIN F., BONTEMPO L., ROSSMAN A., PIASENTIER E. (2009). Multielement (H,

- C, N, O, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different Italian regions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2009; 23: 2573–2585.
- PERINI G., FRANCALANCI L., DAVIDSON J.P., CONTICELLI S. (2004). *Evolution and Genesis of Magmas from Vico Volcano, Central Italy: Multiple Differentiation Pathways and Variable Parental Magmas.* *Journal of Petrology* 45, 139–182.
- PIASSENTIER E., VALUSSO R., CAMIN F., VERSINI G.(2003). *Stable isotope ratio analysis for authentication of lamb meat.* *Meat Science* 64, 239-247.
- PILLONEL L., BADERTSCHER R., FROIDEVAUX P., HABERHAUER G., HÖLZL S., HORN P., JACOB A., PFAMMATTER E., PIANTINI U., ROSSMANN A., TABACCHI R., BOSSET J.O., (2003). Stable isotope ratios, major, trace and radioactive elements in emmental cheeses of different origins. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 36, 615-623.
- POSZWA A., DAMBRINE E., POLLIER B., ATTEIA O., (2000). A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystem. *Plant and Soil* 225, 299-310.
- REGOLAMENTO (CE) N. 178/2002 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 28 gennaio 2002
- REGOLAMENTO (CEE) N. 2081/92 E N. 2082/92 del Consiglio del 14 luglio 1992
- REGOLAMENTO (CE) N. 509/2006 E N.510/2006 del Consiglio del 20 marzo 2006
- REGOLAMENTO (UE) n.1151/2012 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 novembre 2012
- REGOLAMENTO (UE) N. 1169/2011 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 25 ottobre 2011
- REID L.M., O'DONNELL C.P., DOWNEY G., 2006. *Recent technological advances for the determination of food authenticity.* *Trends in Food Science & Technology* 17, 344-353.
- RODRIGUES S.M., OTERO M., ALVES A.A., COIMBRA J., COIMBRA M.A., PEREIRA E., DUARTE A.C., (2011). Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin. *Journal of Food Composition and Analysis* 24,5 48-562.
- ROGERS N.W., HAWKESWORTH J.,PARKER J.,MARSH S.(1985). *The geochemistry of potassic lavas from Vulcini, central Italy and implications for mantle enrichment processes beneath the Roman region.* *Contributions to Mineralogy and Petrology* 90, 244–257.
- ROSNER M., 2010. Geochemical and instrumental fundamentals for accurate and precise strontium isotope data of food samples: comment on "Determination of the strontium isotope ratio by ICP-MS ginseng as a tracer of regional origin". *Food Chemistry* 121, 918-921.
- ROSSMANN A., SCHMIDT L., HERMANN A., RISTOW R. (1998). *Multielement stable isotope ratio analysis of glycerol to determine its origin in wine.* *European Food Research and Technology* 207, 237-243.
- ROSSMANN A., (2007). *Determination Of Stable Isotope Ratios In Food Analysis.* *Food Reviews International.*
- ROSMANN A., SWOBODA S., BRUNNER M., BOULYGA S.F., GALLER P., HORACEK M., PROHASKA T. (2008). *Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS.* *Anal Bioanal Chem* 390, 487–494.

RUMMEL S., HÖELZL S., HORN P., ROSSMANN A., SCHLICHT C., (2010). The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for geographical origin assignment of orange juices. *Food Chemistry* 118, 890-900.

SCHOLLENBERGER C. J.; SIMON, R. H.(1945). Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil—ammonium acetate method. *Soil Science* 59, 3-24.

SCHELLENBERG A., CHMIELUS S., SCHLICHT C., CAMIN F., PERINI M., BONTEMPO L., HEINRICH K., KELLY S. D., ROSSMANN A., THOMAS F., JAMIN E., HORACEK M.(2010). *Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions*. *Food Chemistry* 121, 770-777.

SERAPINAS P., VENSKUTONIS P.R., ANINKEVICIUS V., EZERINSKIS Z., GALDIKAS A., JUZIKIENE V., (2008). Step by step approach to multi-element data analysis in testing the provenance of wines. *Food Chemistry* 107, 1652-1660.

SHENKER M., FAN T.W., CROWLEY D.E. (2001). Phytosiderophores Influence on Cadmium Mobilization and Uptake by Wheat and Barley Plants. *Journal of Environmental Quality* 30(6):2091

SHTANGEEVA I. AND AYRAULTB S., (2007). Effects of Eu and Ca on yield and mineral nutrition of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *Environmental and Experimental Botany* 59, 49-58.

SOTTILI G. , D.M. PALLADINO D.M., MARRA F., JICHA B., KARNER D.B., RENNEP. (2010). Geochronology of the most recent activity in the Sabatini Volcanic District, Roman Province, central Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 196, 20–30.

SOTTILI G., PALLADINO D.M., ZANON V. (2004). Plinian activity during the early eruptive history of the Sabatini Volcanic District, Central Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 135, 361– 379.

SPALLA S., BAFFI C., BARBANTE C., TURRETTA C., COZZI G., BEONE G.M., BETTINELLI M. (2009). Determination of rare earth elements in tomato plants by inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23: 3285–3292.

STEWART B.W., CAPO R.C., CHADWICK O.A., 2001. Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotopic composition of Hawaiian soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (7), 1087-1099.

STILLE P., STEINMANN M., PIERRET M-C., GAUTHIER-LAFAYE F., CHABAUX F., VIVILLE D., POURCELOT L., MATERA V., AOUAD G., AUBERT D.(2006). The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 3217–3230.

SUHAJ M., KORENOVSKA M., 2005. Application of elemental analysis for identification of wine origin. *Acta Alimentaria* 34 (4), 393-401.

TAYLOR S.R AND MCLENNAN S.M.(1998). The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Vol.11, Chapter 79.

THIEL G., GEISLER G., BLECHSCHMIDT I., DANZER K., (2004). Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1630-1636.

TOMMASINI, S., BOLLATI, A., CIFELLI, F., MULINACCI, N., MATTEI M., CONTICELLI S.

(2013). *High Precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses in wines and their use as geological fingerprint for tracing geographic provenance*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61, 6822–6831.

TRINCHERINI P.R., BAFFI C., BARBERO P., PIZZOGLIO E., SPALLA S. (2014). *Precise determination of strontium isotope ratios by TIMS to authenticate tomato geographical origin*. Food Chemistry 145, 349–355.

TYLER G.(2004). Rare earth elements in soil and plant systems – A review. Plant and Soil 267: 191–206, 2004.

VALLADARES G.S., DE CAMARGO O.A., DE CARVALHO J.R.P., SILVA A.M.C., 2009. Assessment of heavy metals in soils of a vineyard region with the use of Principal Component Analysis. Sci. Agric. (Piracicaba, Brazil) 66 (3), 361-367.

VAN DER LINDE G., FISCHER J.L., COETZEE P.P., 2010. Multi-element analysis of South African wines and their provenance soils by ICP-MS and their classification according to geographical origin using multivariate statistics. S. Afr. J. Enol. Vitic. 31, 143-153.

VODYANITSKII Y.N.(2012). Geochemical Fractionation of Lanthanides in Soils and Rocks: A Review of Publications. Eurasian Soil Science, Vol. 45, No. 1, pp. 56–67.

WATLING R.J., LEE G.S., SCADDING C.J., PILGRIMT.S., GREEN R.L., MARTIN A.E., MAY C.D., VALENTIN J.L. (2010). *The application of solution and laser ablation based ICP-MS and solution based AES for the provenance determination of selected food and drink produce*. The Open Chemical and Biochemical Methods Journal 3, 179-196.

WOLFF-BOENISCH B.A., TODT W., RACZEK I., (1998). The origin of wine using isotopes: constraining correlation between wine and soil. Chinese Science Bulletin 43 supp., 145.