

● CALCIO, FOSFORO, ZINCO, MAGNESIO, POTASSIO, RAME, MANGANESE E FERRO

# Analisi XRF, carenze ed eccessi riscontrati nelle razioni

di **Paolo Berzaghi**

**D**a oltre 50 anni la produttività della Frisona Italiana continua ad aumentare senza alcun segno di rallentamento ([www.anfi.it](http://www.anfi.it)), con le migliori bovine che oramai superano i 20.000 kg a lattazione e medie che hanno raggiunto i 10.000 kg di latte a lattazione. A contribuire a questo ininterrotto aumento di prestazioni c'è sicuramente il continuo miglioramento genetico, a cui si è associata una costante evoluzione nelle conoscenze nutrizionali e nelle pratiche di alimentazione.

Tradizionalmente gli alimentaristi sono focalizzati a correggere e ottimizzare la formulazione per contenuto proteico ed energetico (NDF, Ufl), di cui normalmente e storicamente sono disponibili i valori analitici degli alimenti aziendali, mentre per minerali e vitamine si va un po' alla cieca e ci si affida alla copertura degli integratori. È evidente che con bovine altamente produttive le problematiche legate alla nutrizione minerale sono sempre più frequenti e una maggiore attenzione al bilanciamento minerale rappresenta un importantissimo pilastro per il mantenimento della salute, della longevità e della produttività delle bovine.

**L'ipocalcemia è la più comune e frequente dismetabolia legata ai livelli ematici del calcio (Ca), che al di là dei segni clinici conclamati, come la sindrome della vacca a terra, ha conseguenze generalizzate su sistema immunitario, performance riproduttive e produttive (Martinez et al., 2012). Il vero problema è che per ogni caso clinico ci sono altri 7-8 casi di ipocalcemia subclinica, quindi non diagnosticati, che comunque creano gli stessi problemi generalizzati alla salute della bovina (Reinhardt et al., 2011).**

Secondo questo studio, **l'incidenza di bovine con ipocalcemia subclinica è intorno al 25% nelle primipare, ma diventa largamente diffusa fino al 45-50% nelle pluripare.**

**Le condizioni alimentari e i mecca-**

Dalle analisi svolte negli ultimi sei anni sui foraggi per vacche da latte si rileva una situazione non ottimale per l'alto contenuto di potassio, che determina una difficoltà nella prevenzione dell'ipocalcemia. Si evidenziano carenze di calcio e zolfo su un numero piuttosto elevato di campioni, legate alla scarsa conoscenza delle materie prime. L'XRF permette di effettuare un controllo dettagliato della nutrizione

**nismi fisiologici che portano all'ipocalcemia sono ben conosciuti, quello che di fatto rimane sconosciuto è l'apporto dei singoli elementi minerali con la dieta.** Il problema è determinato dall'estrema variabilità nella composizione minerale, soprattutto dei foraggi, che nella fase preparatoria al parto rivestono la porzione preponderante della dieta.

**Se la causa dell'ipocalcemia fosse la carenza di qualche elemento minerale, sarebbe molto semplice operare con un'integrazione preventiva dell'elemento minerale in questione. Invece la fonte dei problemi è nella stragrande maggioranza dei casi un eccesso di cationi e in particolare del potassio (K),** presente in elevate concentrazioni nei foraggi provenienti da terreni fortemente fertilizzati con deiezioni animali e la

prevenzione passa da una riformulazione degli integratori con un aumento degli elementi anionici (cloro e zolfo) e una diminuzione o un controllo dei cationici (sodio e potassio).

## 13.000 campioni analizzati

Grazie alla collaborazione con il laboratorio analisi zootecniche di Gonzaga (Mantova), dopo aver calibrato lo strumento XRF si è provveduto alla sua validazione impiegando 35 campioni di certificazione provenienti dai circuiti Nfta (USA), Bipea (Francia) e quello dell'Università di Piacenza. Dei 35 campioni, tutti riportavano valori ufficiali per calcio, fosforo, zinco e magnesio, mentre per il potassio si avevano 27 analisi, per lo zolfo 20, 15 per il rame, mentre per sodio, manganese e ferro solo 7 analisi.

Il confronto fra valori ufficiali e predizioni XRF (Berzaghi et al., 2018) ha permesso di confermare la bontà della tecnologia, dimostrandosi molto accurata su un'ampia varietà di matrici vegetali. I risultati di validazione ci hanno dato la forza e la motivazione di applicare le analisi di elementi minerali nelle analisi di routine su foraggi e unifeed. Nel corso degli ultimi sei anni sono stati analizzati circa 13.000 campioni (tabella 1) raccolti principalmente nella Pianura Padana ma estendendosi su tutta Italia, isole comprese.

**TABELLA 1 - Campioni analizzati per tipologia di prodotto**

Prodotto	Tipologia	Numero
Fieni	Graminacee	1.816
	Leguminose	499
Insilati	Graminacee	787
	Leguminose	149
Silomais		197
Unifeed	Asciutta	1.354
	Steaming up	69
Unifeed lattazione	Parmigiano	1.785
	Non Parmigiano	6.093

## Minerali, quantità inaspettate

I foraggi sono stati suddivisi in 5 classi, ossia fieni e insilati di graminacee o leguminose, più il silomais. Il silomais fa gruppo a sé in quanto rispetto alle altre foraggere è caratterizzato da un basso contenuto di ceneri e quindi di un po' tutti gli elementi minerali.

**Calcio.** Per quanto importante elemento minerale, si nota subito come le leguminose siano caratterizzate da un più alto contenuto di calcio, più che doppio rispetto alle graminacee, ma con una notevole variabilità. **Infatti il 5% delle leguminose analizzate aveva un contenuto di calcio pari alle graminacee, probabilmente anche per una certa contaminazione di queste.** Quello che è importante considerare è che la classificazione in graminacee o leguminose non è sempre garanzia di alto o basso contenuto di calcio.

**Potassio.** Il potassio mostra **contenuti mediamente pari o superiori al 2%** (escluso silomais) senza grandi differenze fra famiglie botaniche o metodo di conservazione. **Ciò è in contrasto con quanto si attenderebbe dalle tabelle di composizione degli alimenti, che normalmente indicano il potassio nettamente inferiore nelle graminacee soprattutto se raccolto come insilato.** Dai nostri dati **l'insilamento non porta ad avere nessun vantaggio nella riduzione del potassio** e questo è molto probabilmente dovuto agli elevati tenori nel terreno derivanti dallo spandimento agronomico dei liquami. Essendo **l'alto contenuto di potassio nelle diete preparto la principale causa di problemi di ipocalcemia, è facilmente intuibile come risulti difficile se non impossibile mantenere i valori inferiori al raccomandato 1,3%** (NRC, 2001).

**Silicio.** Un elemento normalmente non analizzato è il silicio, il quale **per sé non ha valore nutrizionale, ma è un importante indicatore della contaminazione di terra nei foraggi.** L'XRF, grazie alle sue peculiarità di identificare inequivocabilmente i principali elementi, **ha permesso di valutare per la prima volta anche il silicio e le contaminazioni di terra, che possono risultare particolarmente dannosi nell'areale Parmigiano Reggiano.** Infatti le contaminazioni da terreno possono portare

L'analisi tradizionale per la determinazione del contenuto di minerali richiede laboratori specializzati in grado di pretrattare i campioni con digestione acida e che abbiano strumentazione complessa, come l'assorbimento atomico (AA) o l'Icp (Inductively coupled plasma).

La tecnologia a fluorescenza a raggi X (XRF) è una tecnica analitica largamente utilizzata in mineralogia che sfrutta il fenomeno di fluorescenza tipico di ciascun elemento minerale quando questo viene colpito da raggi ad alta energia, come quella dei raggi X. Lo strumento, opportunamente schermato, è dotato di una fonte a raggi X che vengono irraggiati sul campione che è stato preventivamente compresso in una densa pastiglia. Tale irraggiamento determina una alterazione temporanea a livello atomico, differente per ciascun elemento minerale, con il risultato che i diversi elementi minerali possono essere quantificati individualmente e contemporaneamente con assoluta precisione e senza alterare il campione stesso.

Lo strumento è infatti in grado di identificare e quantificare i diversi elementi con accuratezza in quanto direttamente proporzionale alla quantità di energia rilasciata allo specifico livello energetico (KeV) di ciascun elemento.

Le principali caratteristiche che

rendono l'XRF una valida alternativa all'analisi tradizionale, sono:

- **minima preparazione del campione** (macinazione, eventuale miscelazione con leganti, impiego della pressa per i campioni solidi);
- **assenza di reagenti chimici;**
- **tempi di analisi ridotti** (pochi minuti);
- **analisi multielementare**, inclusi cloro, zolfo e silicio che richiedono metodiche specifiche differenti dagli altri macro e microelementi;

L'XRF rientra quindi nella categoria dei metodi rapidi non distruttivi, come la meglio conosciuta NIR che richiede una preparativa ridotta. Per i prodotti solidi la preparativa si limita alla sola essiccazione e alla macinazione dei prodotti e successivamente mediante pressatura del prodotto macinato viene ottenuta una pastiglia liscia e compatta, pronta per essere analizzata.

Per i prodotti liquidi, quali latte e urine, non c'è nessuna preparativa, basta versare il campione in una coperchia usa e getta e la lettura si effettua con la camera di lettura satura di elio. Come per la tecnica NIR, anche l'XRF richiede per la massima accuratezza di calibrazioni sulla base di campioni analizzati con metodiche di riferimento. Il numero di campioni è piuttosto modesto, ne bastano 5-10 con una buona variabilità nella concentrazione degli elementi minerali interessanti per ottenere ottime calibrazioni. ●

**a innalzare il rischio di inquinamenti da clostridi del latte e a compromettere la trasformazione in formaggi a lunga stagionatura.** Il silicio è naturalmente più elevato nelle graminacee che nelle leguminose, ma quello che interessa osservare è che **un 5-10% dei fieni di medica ha contenuti di silicio signifi-**

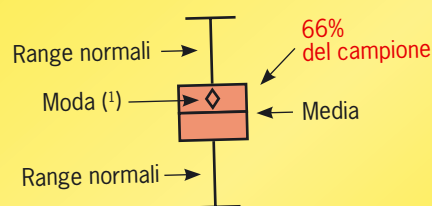
**cativamente più elevati**, indicando la presenza di terra come particolarmente dannosa per la filiera di trasformazione del Parmigiano Reggiano.

## Unifeed: dati preoccupanti

L'analisi delle diete ha mostrato dati molto interessanti e preoccupanti allo stesso tempo. Le raccomandazioni di composizione degli unifeed per l'asciutta e la lattazione sono conosciute da tempo e sorprende osservare come la composizione reali si discostino sensibilmente dai valori consigliati.

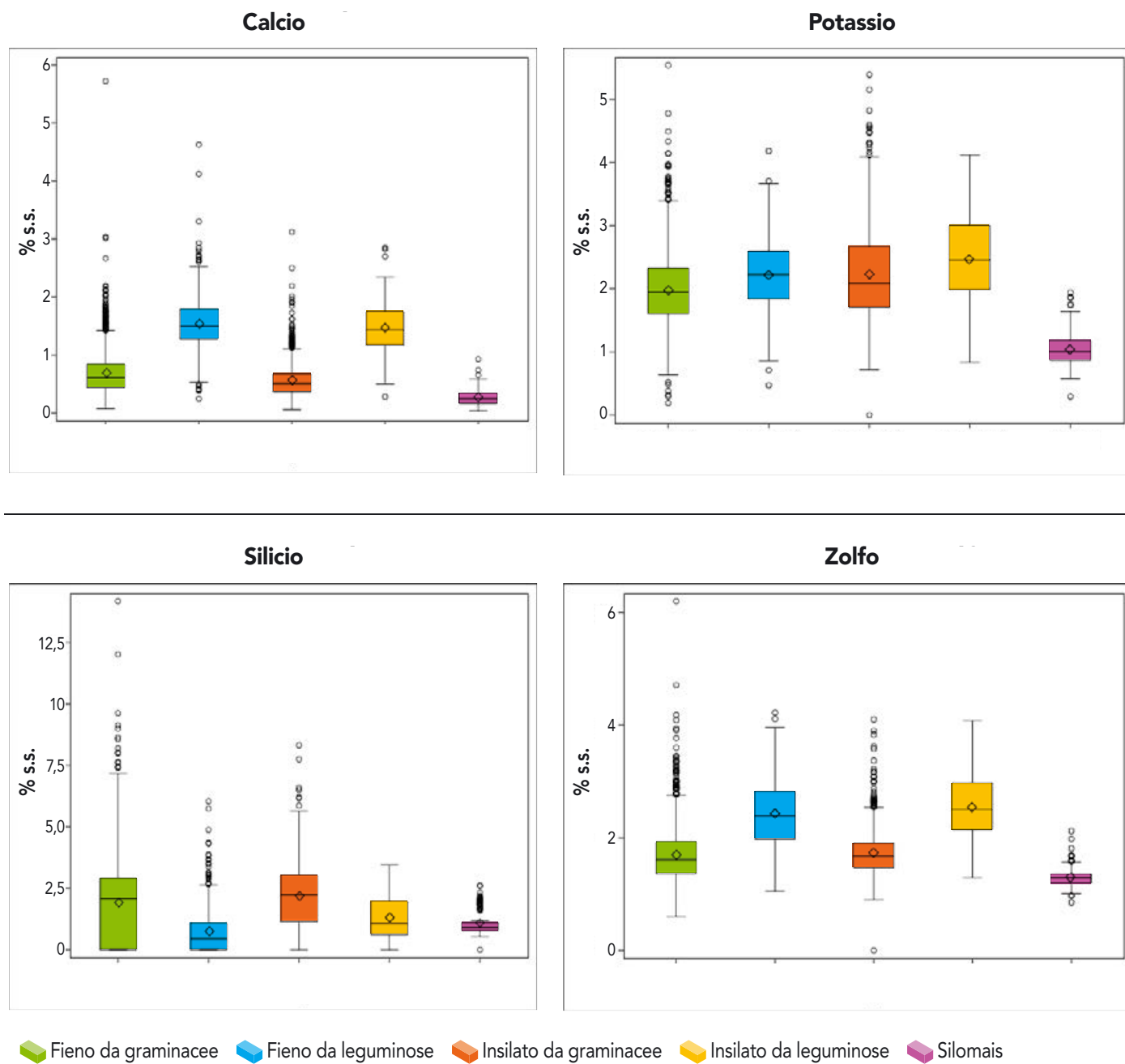
**Per quanto riguarda le vacche in lattazione, si raccomandano concentrazioni di calcio che vanno da 0,7** (NRC, 2001) **a 1%** (Overton e Chase, 2009) con il suggerimento di aumentare del 10-20% (Weiss, 2013) per compensare eventuali

### Come leggere i grafici



(1) Moda: valore che si presenta con la massima frequenza.

**FIGURA 1 - Composizione minerale dei foraggi esaminati (% sostanza secca)**



variazioni di composizione della base foraggera. In quest'ottica **le diete nell'areale del Parmigiano Reggiano sono quelle più corrispondenti ai fabbisogni di calcio, mentre circa il 30% delle altre diete da lattazione è risultato carente di questo importantissimo e poco costoso elemento.** Anche se meno considerato, lo **zolfo ha mostrato medie di composizione vicine alle concentrazioni consigliate** da NRC (0,2% s.s.), ma decisamente inferiori a quelle consigliate da Overton (0,25-0,3 % s.s.), che possono limitare la produzione di aminoacidi solforati della proteina batterica.

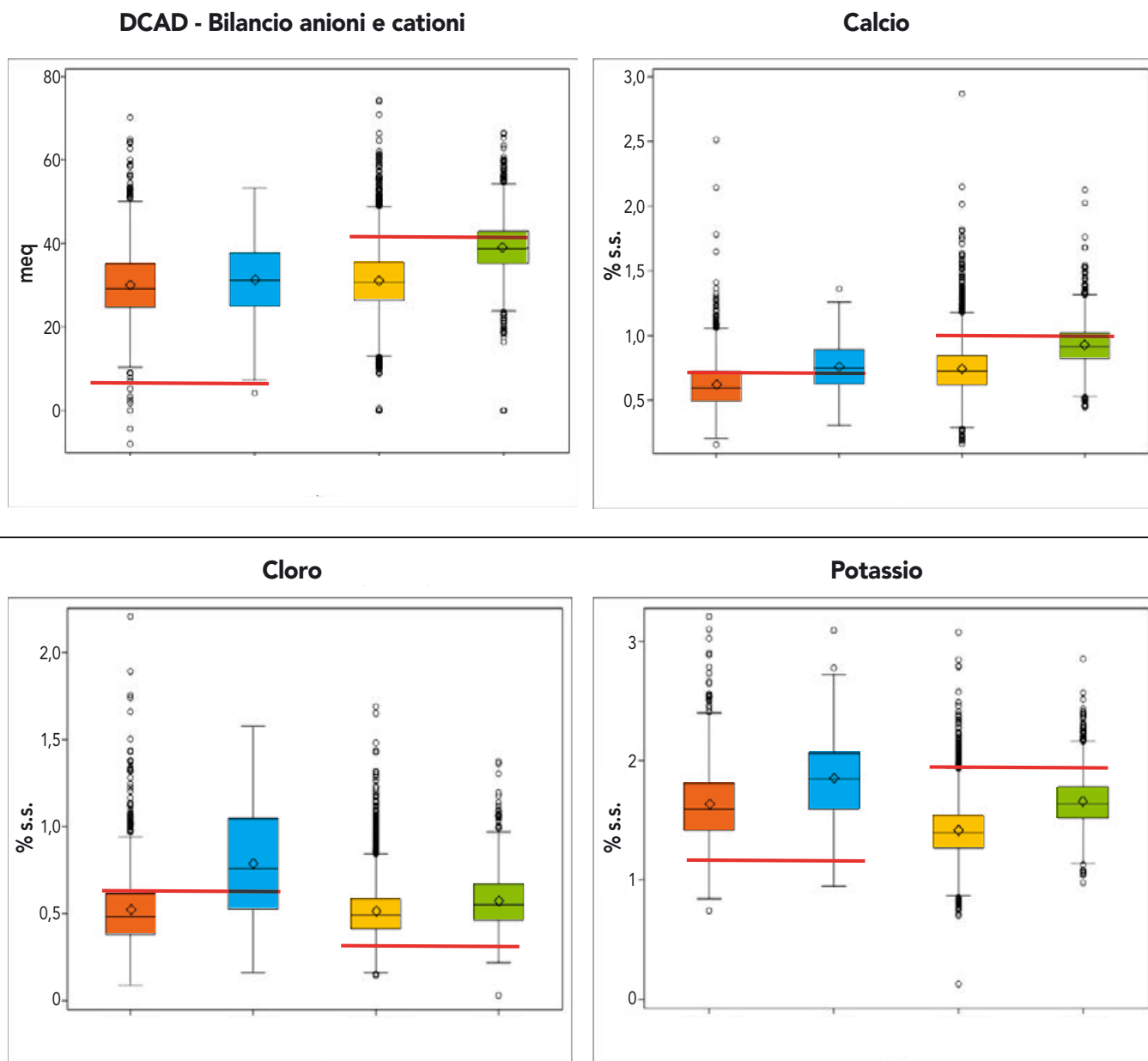
Sappiamo però che **i problemi di ipocalcemia che si possono verifi-**

**care in apertura di lattazione si generano nell'ultima fase dell'asciutta.** Il DCAD, ossia bilancio anioni (Cl e S) e cationi (Na e K), dovrebbe attestarsi nelle ultime settimane dell'asciutta su valori prossimi a zero o addirittura negativi per stimolare i meccanismi fisiologici di assorbimento e mobilizzazione del calcio. Questo risultato si ottiene innalzando il cloro che dovrebbe essere superiore allo 0,4%, ma soprattutto riducendo gli apporti di potassio sotto il 1,3% (Overton, 2009). **Ed è proprio l'elevato contenuto di potassio il maggiore problema delle diete in asciutta, che è una diretta conseguenza della composizione dei foraggi,** come visto precedente-

mente. Infatti **dei 1.400 campioni di diete d'asciutta analizzate, meno del 10% di queste soddisfa le raccomandazioni** di avere un basso contenuto di potassio, con la conseguenza di far lievitare il valore DCAD. **Le strategie per risolvere questo problema sono: da una parte destinare i pochi lotti di foraggio a basso potassio per le diete in steaming up (10 giorni prima del parto); dall'altra integrare la dieta di anioni, principalmente il cloro.**

A causa delle ridotte dimensioni aziendali dei nostri allevamenti è generalmente **difficile per l'allevatore poter preparare le diete di steaming up con composizione così specifica e per così pochi capi.** In questo senso

**FIGURA 2 - Composizione minerale degli unifeed per vacche in asciutta e in lattazione per produzione di Parmigiano Reggiano e non**



■ Asciutta no Parmigiano Reggiano    ■ Asciutta Parmigiano Reggiano  
■ Lattazione no Parmigiano Reggiano    ■ Lattazione Parmigiano Reggiano

Linea rossa: raccomandazioni Cornell University (Overton, 2009).

è da vedere favorevolmente **l'offerta commerciale dei misceloni di unifeed precostituiti, formulati e preparati specificatamente per questo piccolo gruppo di bovine.**

### Controlli più puntuali con l'XRF

L'XRF ha dimostrato di essere uno strumento affidabile e accurato che offre all'allevatore e al nutrizionista l'opportunità di monitorare e meglio controllare il bilanciamento minerale delle diete. Dalla raccolta dati svolta negli ultimi sei anni si evidenzia una

situazione non ottimale per l'elevato contenuto di potassio nei foraggi, che determina di conseguenza un profilo minerale delle diete preparato non idoneo alla prevenzione dell'ipocalcemia. Si sono inoltre evidenziate carenze di calcio e zolfo su un numero piuttosto elevato di campioni, legate semplicemente alla mancanza di conoscenza delle caratteristiche delle materie prime.

Per le sue peculiarità di semplicità ed economicità l'XRF offre ora l'opportunità di effettuare un controllo più puntuale e dettagliato della nutrizione minerale, a cui dovremo prestare sem-

pre più attenzione in quanto pilastro fondamentale per la produttività ma soprattutto per la salute e la longevità delle bovine.

**Paolo Berzaghi**

*Dipartimento di medicina animale  
produzione e salute  
Università di Padova*

**V** Questo articolo è corredato di bibliografia/contenuti extra. Gli Abbonati potranno scaricare il contenuto completo dalla Banca Dati Articoli in formato PDF su: [www.informatoreagrario.it/bdo](http://www.informatoreagrario.it/bdo)



# Analisi XRF, carenze ed eccessi riscontrati nelle razioni

**L'INFORMATORE  
AGRARIO**

## **BIBLIOGRAFIA**

Berzaghi P., A. Lotto, M. Mancinelli. 2018  
Rapid mineral determination in forages  
by X-ray fluorescence.

Journal of Dairy Science , Volume 101,  
Issue 11 , 9967 - 9970.

N. Martinez, C.A. Risco, F.S. Lima, R.S.  
Bisinotto, L.F. Greco, E.S. Ribeiro, F.  
Maunsell, K. Galvão, J.E.P. Santos.  
Evaluation of peripartal calcium status,  
energetic profile, and neutrophil func-  
tion in dairy cows at low or high risk  
of developing uterine disease, Journal  
of Dairy Science, Volume 95, Issue 12,  
2012, Pages 7158-7172.

NRC, 2001. Nutrient Requirements of Dairy  
Cattle (7th rev. ed.), Natl. Acad. Press,  
Washington, DC (2001) Google Scholar.

Overton T.R., Chase L.E., 2009. Nutrient  
Recommendation for dry and lactating  
cows. [https://ahdc.vet.cornell.edu/pro-  
grams/NYSCHAP/docs/basicnutritio-  
nassessment.pdf](https://ahdc.vet.cornell.edu/programs/NYSCHAP/docs/basicnutritio-nassessment.pdf)

Reinhardt, T.A., J.D. Lippolis, B.J. Mc-  
Cluskey, J.P. Goff, R.L. Horst, Prevalen-  
ce of subclinical hypocalcemia in dairy  
herds, The Veterinary Journal, Volume  
188, Issue 1, 2011, Pages 122-124.

Weiss W.P, 2013. Mineral recommenda-  
tions may shortchange cows. Hoard's  
Dairyman, 10 Feb. 2013.

# L'INFORMATORE AGRARIO

[www.informatoreagrario.it](http://www.informatoreagrario.it)



Edizioni L'Informatore Agrario

Tutti i diritti riservati, a norma della Legge sul Diritto d'Autore e le sue successive modificazioni. Ogni utilizzo di quest'opera per usi diversi da quello personale e privato è tassativamente vietato. Edizioni L'Informatore Agrario S.r.l. non potrà comunque essere ritenuta responsabile per eventuali malfunzionamenti e/o danni di qualsiasi natura connessi all'uso dell'opera.