



# Macchie nere nel formaggio causate dal BISMUTO



**John Haldemann, Carlotta Sartori**

Giornata Cantonale del Latte  
01.03.2024, Cugnasco-Gerra

[www.agroscope.ch](http://www.agroscope.ch) | alimenti buoni, ambiente sano

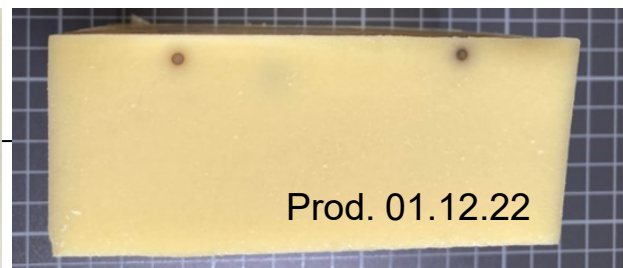
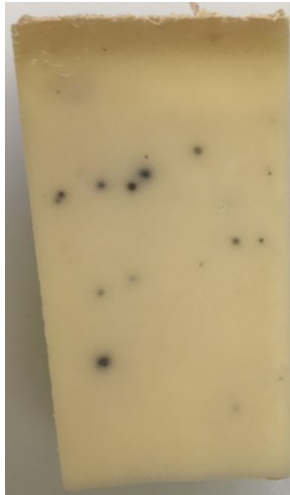
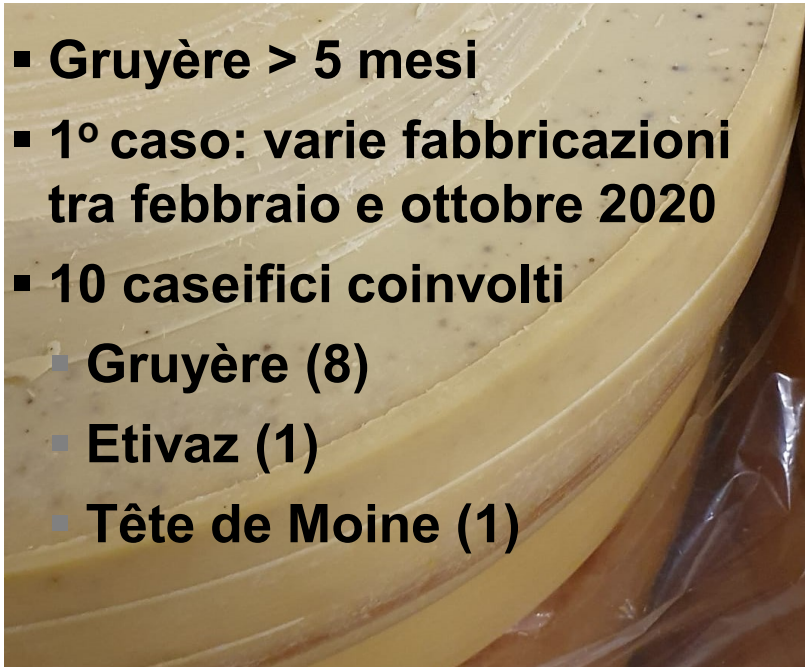


# Vantaggi dei sigillanti per capezzoli

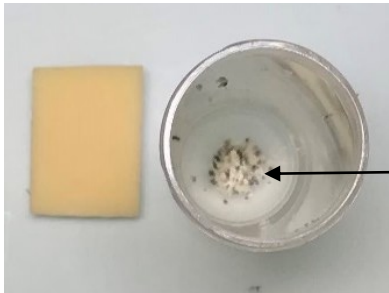
- Permettono di evitare le infezioni batteriche della mammella
- Riduzione dell'utilizzo di antibiotici (STAR)
- Non hanno effetto battericida (impatto sulla flora del latte)
- Non sono pericolosi per la salute umana (eliminazione con le feci)

# Macchie nere nel formaggio

- Gruyère > 5 mesi
- 1° caso: varie fabbricazioni tra febbraio e ottobre 2020
- 10 caseifici coinvolti
  - Gruyère (8)
  - Etivaz (1)
  - Tête de Moine (1)



# Analisi: ICP “Inductively Coupled Plasma” Misurazione degli elementi inorganici

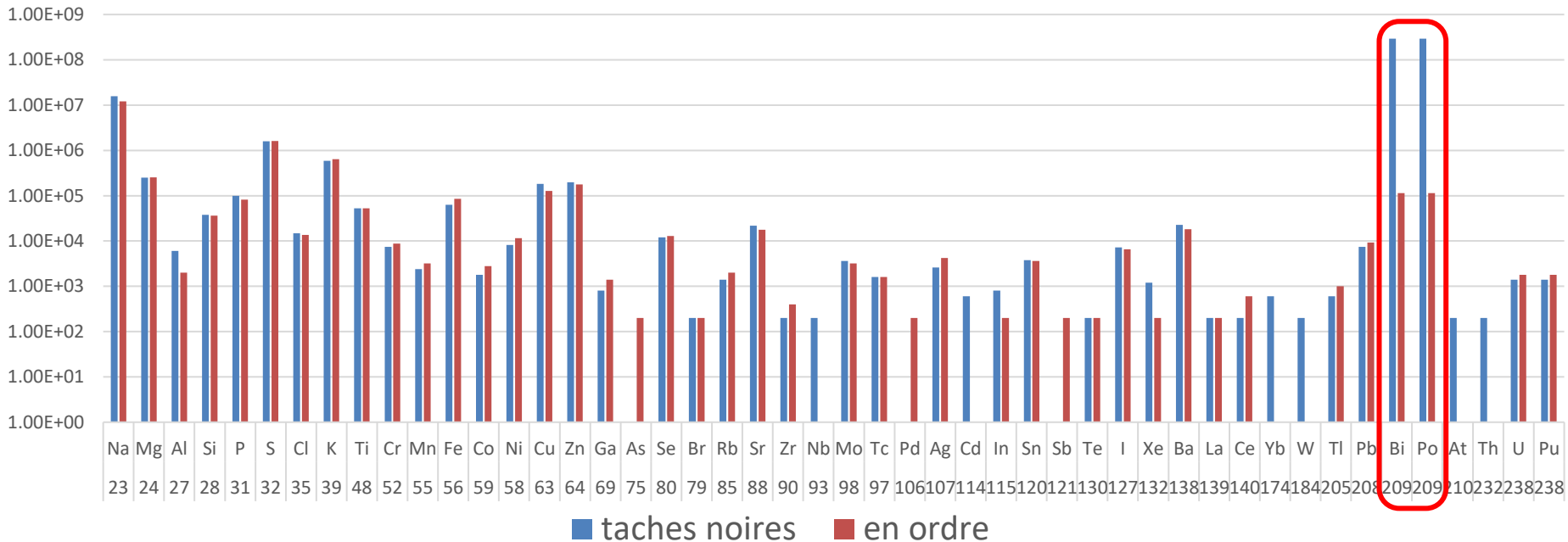


macchie nere

Tableau périodique des éléments chimiques

1	2											18					
1 H Hydrogène		3 Li Lithium	4 Be Béryllium	5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon	11 Na Sodium	12 Mg Magnésium	13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molibdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Paladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57 La Lanthane	58 Ce Cérum	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhée	62 Sm Samarium	63 Eu Europ	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium	72 Hf Hafnium
73 Ta Tantale	74 W Wolfram	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatin	86 Rn Radon	87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinide	90 Th Thorium
91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium
109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Flerovium	115 Mc Moscovium	116 Lv Livermorium	117 Ts Tennessine	118 Og Oganesson	119 Uut Ununseptium	120 Uuq Ununquadium	121 Uup Ununpentium	122 Uuq Ununquadium	123 Uub Ununbium	124 Uuo Ununoctium	125 Uuq Ununquadium	126 Uub Ununbium

log





# Cos'è il bismuto?

- Un elemento chimico
  - Il metallo più pesante che non è radioattivo
  - Utilizzato in sostituzione del piombo
  - Non è un oligoelemento: nessun ruolo fisiologico conosciuto
- 
- **Simbolo:** Bi
  - **Numero atomico:** 83
  - **Punto di fusione:** 271,4 °C
  - **Massa atomica:** 208,9 u



# 🇨🇭 Fonti di bismuto

- **Utilizzato in sostituzione del piombo**, «pesi» da pesca
- **Farmacia:** per combattere il bruciore di stomaco, *Helicobacter pylori* (ulcere)
- **Leghe:** nei sistemi automatici di estinzione a goccia (sprinklers), leghe per saldare, **con lo stagno**
- **Additivo metallurgico:** nell'acciaio da taglio libero, → **nella galvanizzazione**, in sostituzione del piombo
- **Pigmenti:** vernice per auto (dà un colore giallo)
- **Cosmetici:** nel **rossetto**, lacche... (aspetto perlaceo)



Réf 9204: fil de soudure étain-bismuth





# Sigillanti

- Sospensione intramammaria. Protezione mammaria priva di antibiotici per bovine da latte durante il periodo dell'asciutta.



## *Composizione:*

Un iniettore intramammario da 4 g contiene:

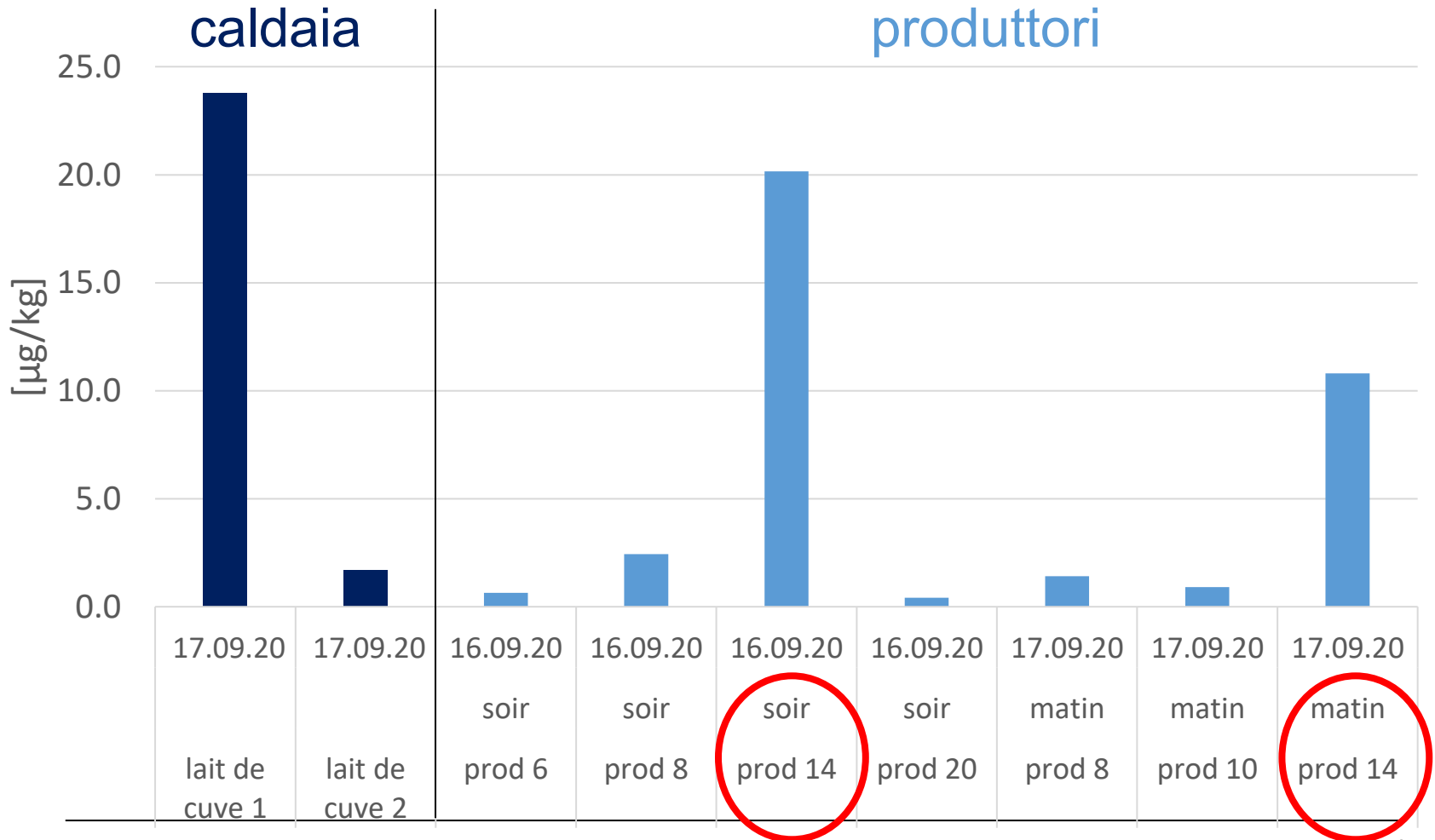
Sostanza attiva: **2.6 g** di subnitrito di **bismuto**

Eccipienti: distearato/tristearato di alluminio, povidone iodato, paraffina liquida



# Gruyère con macchie 17.09.20

## Tasso di bismuto nei lattini consegnati



Macchie nere nel formaggio causate dal bismuto | 01.03.2024

John Haldemann, Carlotta Sartori





# Produttore n°14

## Parti in luglio-settembre 2020

6288	<del>28.7</del>	✓
6289	4 7	✓
6290	20.09.20	✓
<del>6333</del>	30 7 20	✓
5541	6292 10 8	✓ 98
5542	6293 20.8 2020	✓
5543	19 8	✓
5544	30 8 2020	✓
6292	8 9 2020	✓
5545	17 9	✓
6293	14 9 2020	✓
6294	17 9 2020	✓
6291	21 9	✓
<del>6295</del>	28 9	✓
5555	28.9	✓ 29

manze

vacche trattate con Ubroseal



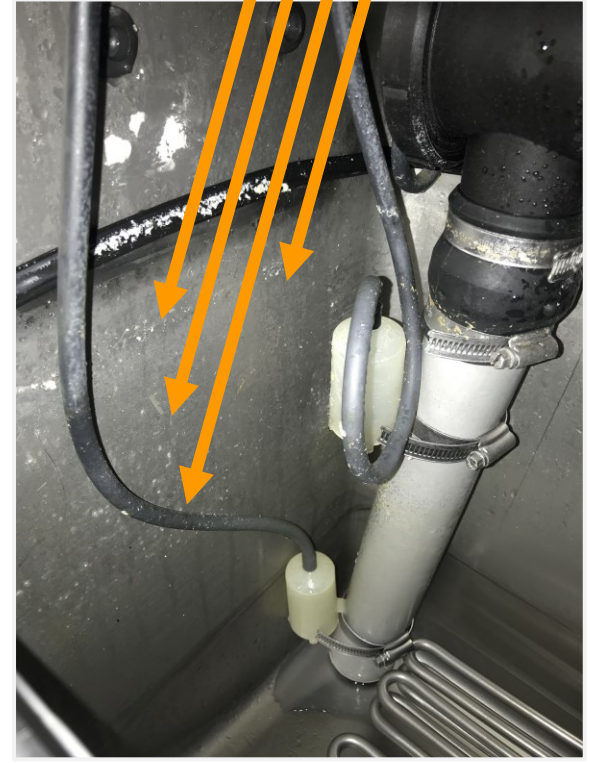
→ 17.9 Gruyère con macchie ● ●



# Produttore n°14

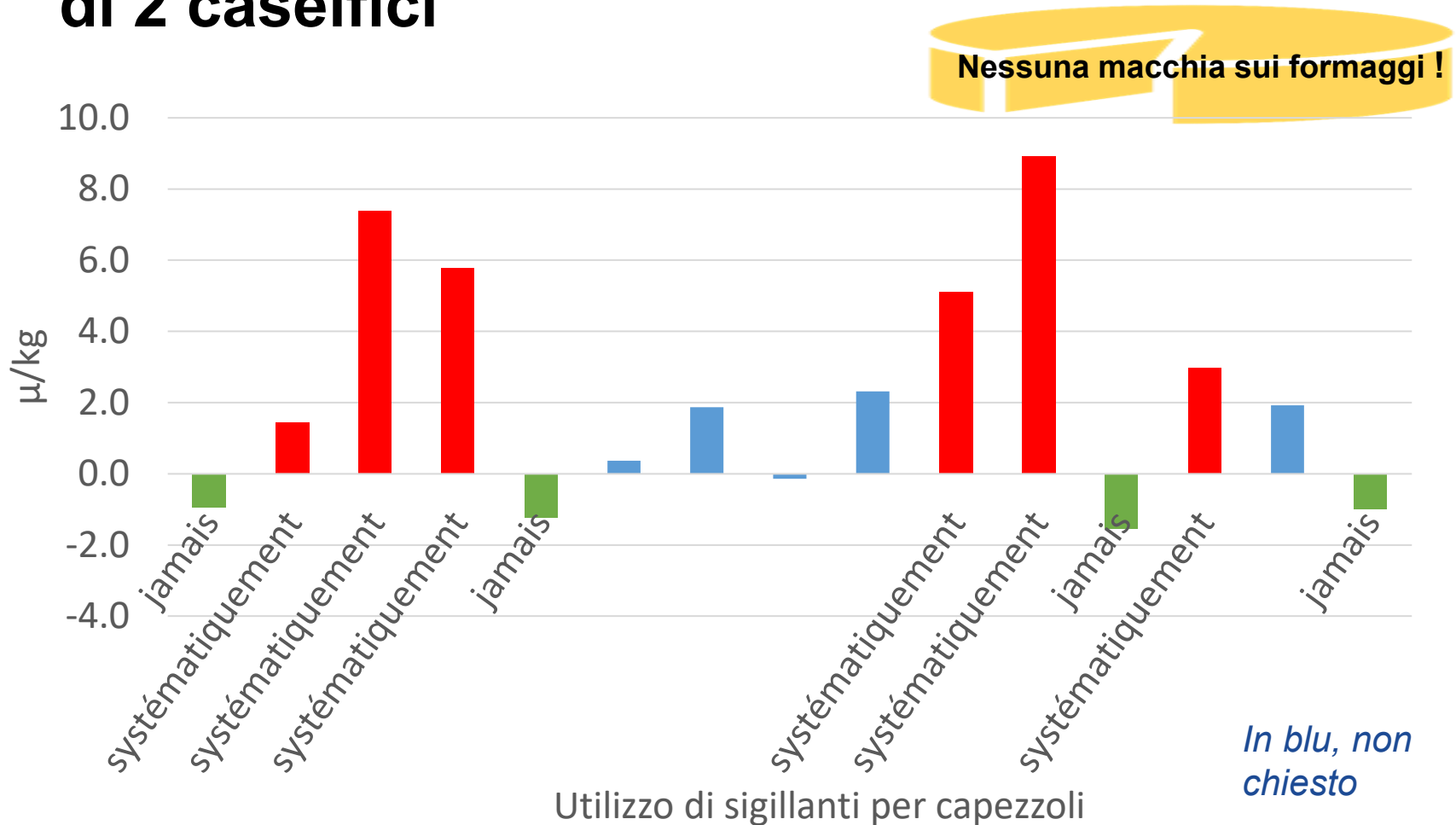
## Contaminazioni

- Utilizza sigillanti
- Resti visibili di sigillanti → macchina mungitrice



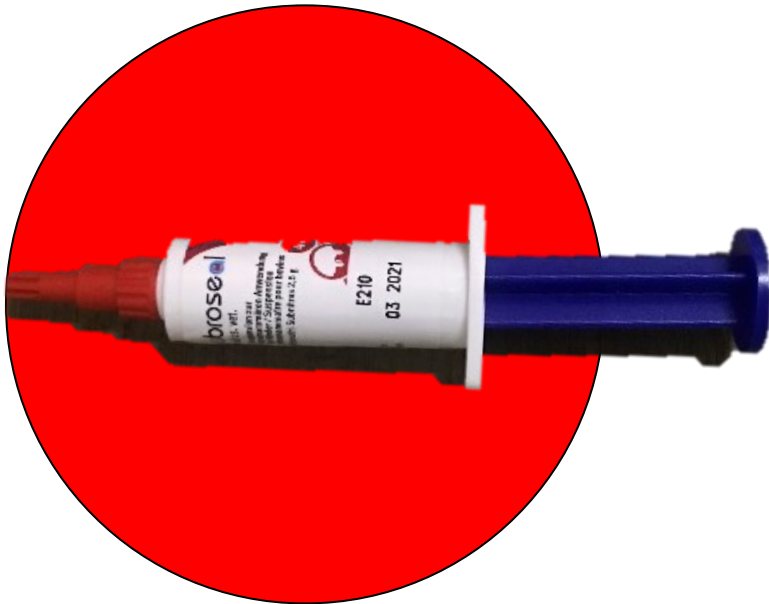


# Tasso di bismuto nel latte di produttori di 2 caseifici



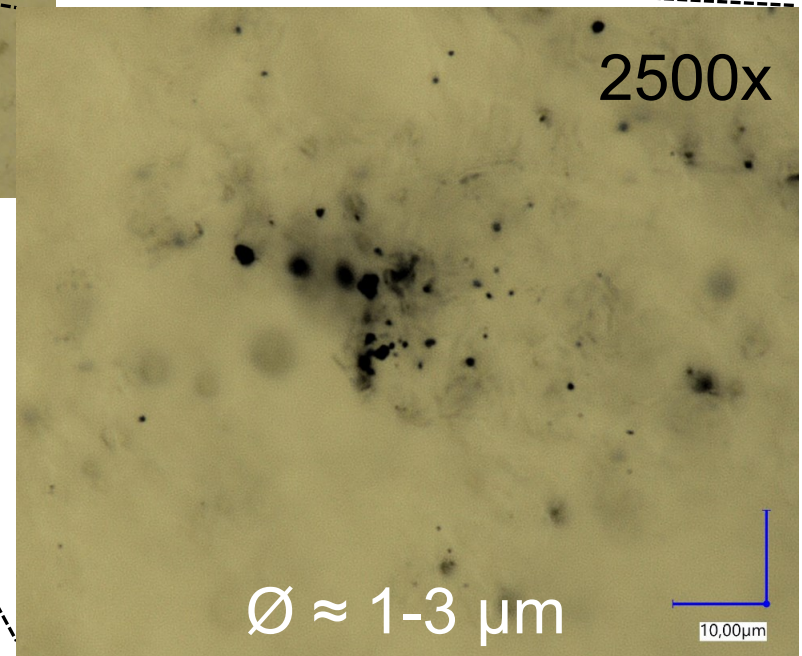
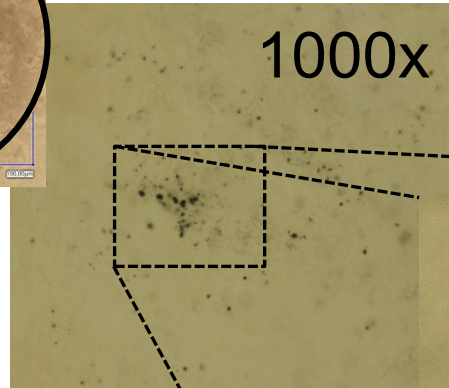
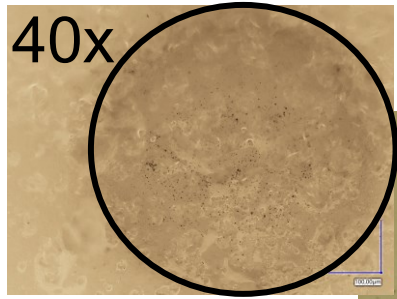
*Il valore in ug/kg è calcolato sulla base di una curva di calibrazione.*

# Presa di posizione delle organizzazioni di categoria



- **Gruyère AOP / Etivaz AOP**  
→ Proibizione dell'utilizzo per i produttori di latte
- **Appenzeller:**  
→ Non proibire, ma rinforzare le misure preventive (formazione, sensibilizzazione)
- **PSL (SMP)**  
→ Richiede il rispetto delle buone prassi e attende delle alternative
- **USAV/Swissmedic**  
→ Nessun pericolo per la salute  
→ Documento d'applicazione uniforme e completo per tutti i fornitori

# Dimensione delle particelle di bismuto (ingrandimento)



Dimensione dei punti: **1-3 μm**  
Pori filtro del latte: **100-250 μm**



Passa senza problemi attraverso i filtri del latte





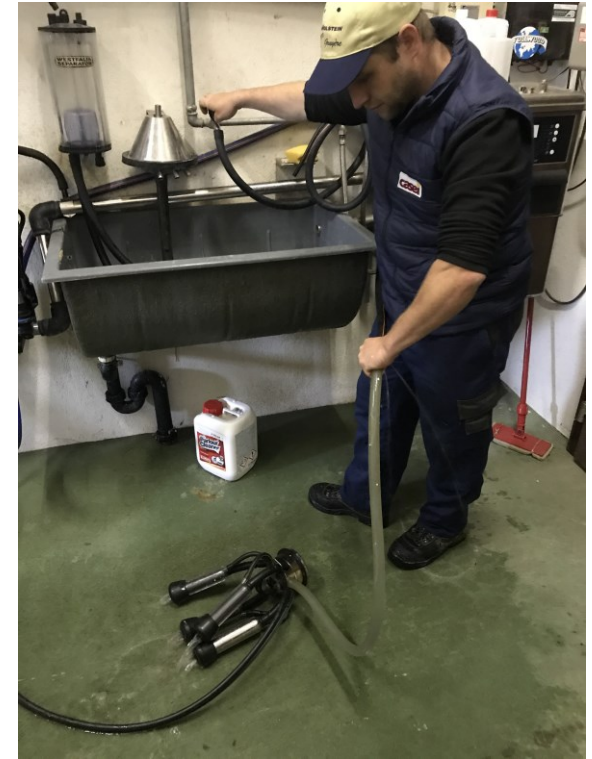
# Test di lavaggio (Grangeneuve, 27.05.21)



Applicazione  
sigillante



Rimozione,  
Mungitura



Risciacquo / Lavaggio

Macchie nere nel fo... a dal bismuto | 01.03.2024  
John Haldemann, Carlotta





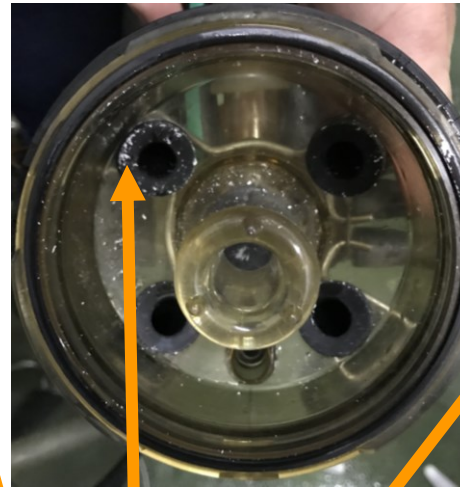
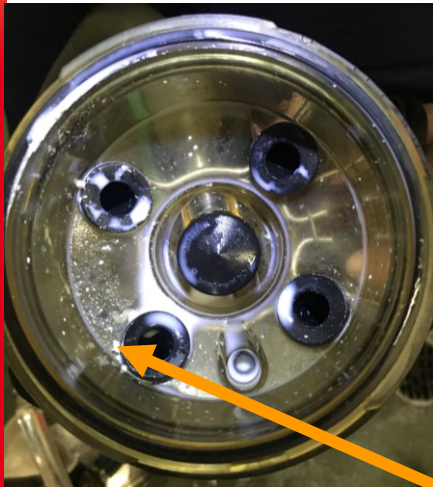
# Aspetto del collettore

Dopo la mungitura

Dopo risciacquo con acqua fredda

Dopo lavaggio con acqua a 90 °C

Dopo lavaggio, prodotto RV410 2%, 82 °C



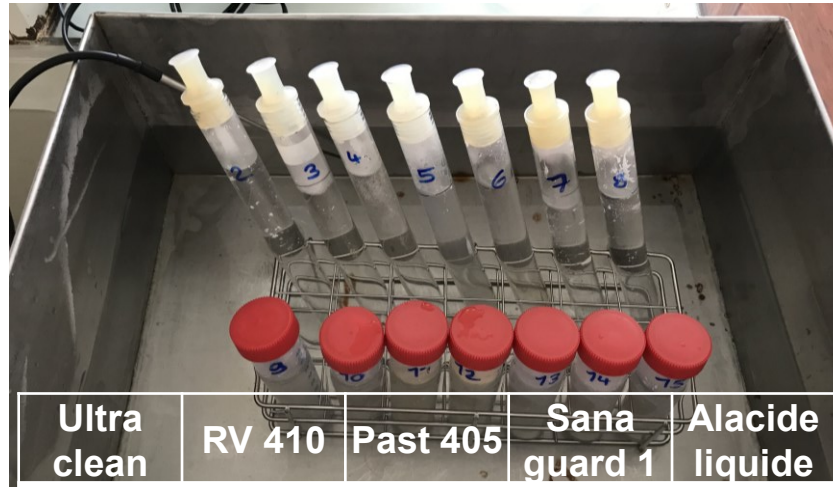
Bismuto





# Test in laboratorio

## Effetto del prodotto di pulizia



### Simulazione di pulizia

- 0.2 g di Ubroseal
- 2% prodotto di pulizia
- 5 min a 70 °C
- Risciacquo con acqua fredda 3x



**Nessun prodotto ha dissolto il bismuto**

# Test di fabbricazione

1.7 g di  
bismuto



Residui di  
bismuto





# Test di fabbricazione Dopo 1 mese d'affinamento

- Nessun punto nero visibile, alcune particelle **blu isolate**



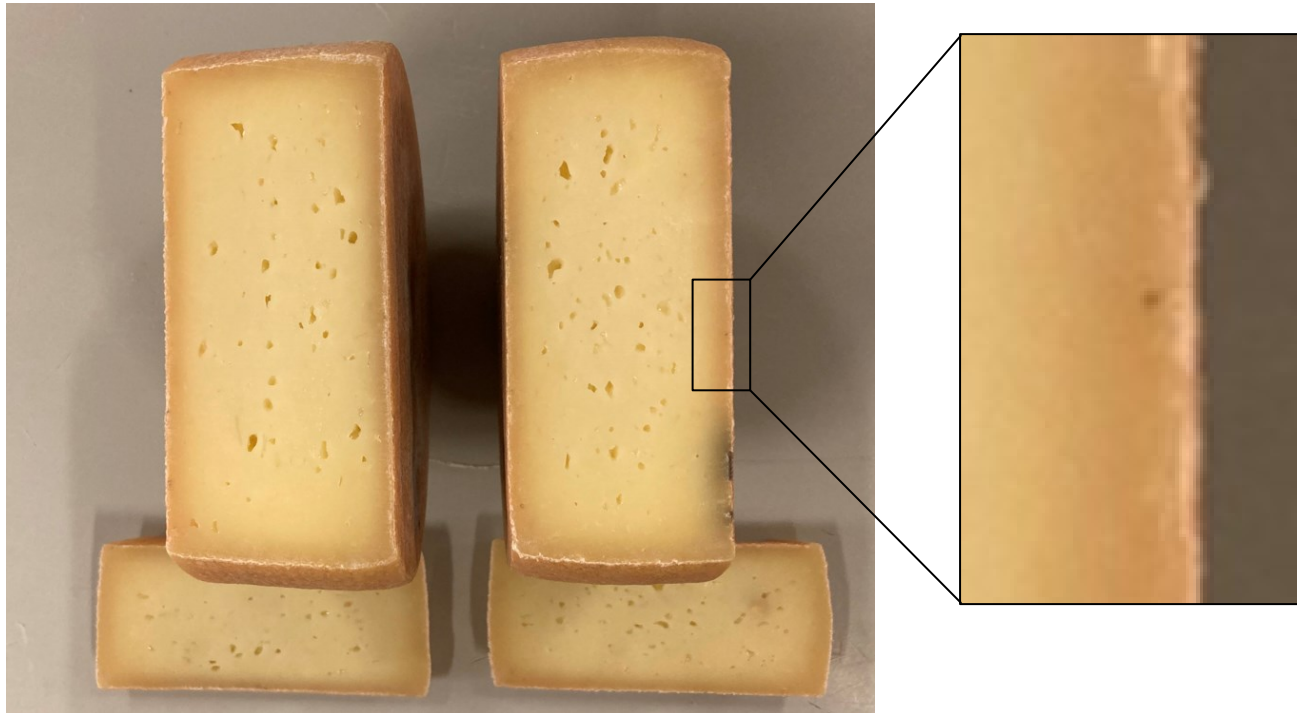
Ubroseal **blue**

Ubroseal bianco



# Test di fabbricazione

## Dopo 2 mesi d'affinamento



Ubroseal blue

Ubroseal bianco





# Test di fabbricazione

## Dopo 3 mesi d'affinamento



Ubroseal blue

Ubroseal bianco



# Test di fabbricazione

## Dopo 4 mesi d'affinamento



Ubroseal blue

Ubroseal bianco



# Test di fabbricazione

## Dopo 6 mesi d'affinamento







# Test di fabbricazione

## Presenza di macchie nere per strato

- Valori simili di bismuto nella pasta del formaggio (nessuna differenza tra sottocrosta e centro)
- Le macchie nere sono **più marcate** sotto la crosta





# Perché le macchie si colorano di nero...?

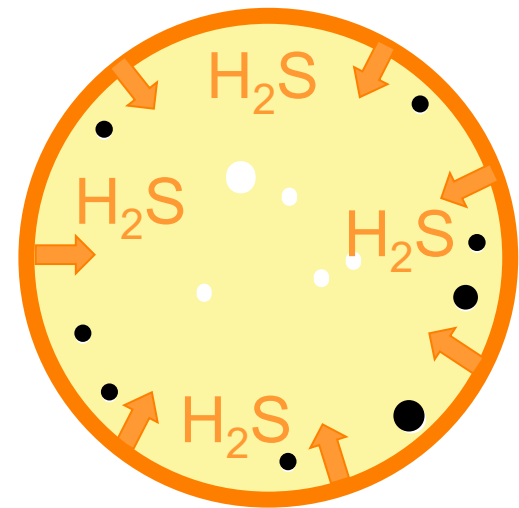
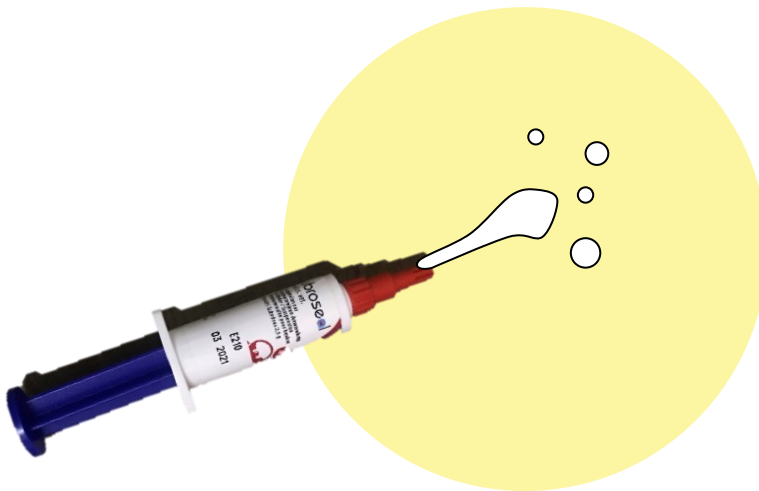
Subnitrato  
di bismuto

+

solfo di  
idrogeno

=

bismuth(III)sulfide  
(bismutinite in It.)



- Durante l'affinamento, i batteri presenti sulla **superficie dei formaggi a crosta lavata** producono del solfo di idrogeno (= acido solfidrico,  $H_2S$ )
- Il solfo di idrogeno reagisce col bismuto
- La bismutinite è un sale nero relativamente insolubile



# swissmedic HPC

The screenshot shows the swissmedic website interface. At the top, there is a navigation bar with links for 'Contact', 'Médias', 'Offres d'emploi', 'Portail eGov (applications)', 'EIVS', 'DE', 'FR', 'IT', and 'EN'. Below this is the swissmedic logo and the text 'Schweizerisches Heilmittelinstitut / Institut suisse des produits thérapeutiques / Istituto svizzero per gli agenti terapeutici / Swiss Agency for Therapeutic Products'. A search bar is visible on the right. The main content area features a breadcrumb trail: 'Accueil > Médicaments à usage vétérinaire > Surveillance du marché > Healthcare Professional Communication > HPC – NoroSeal ad us. vet., suspension intramammaire / OrbeSeal ad us. vet., Suspension in Injektoren / ShutOut, intramammäre Suspension für trockenzustellende Kühe / Ubroseal blue ad us. vet., intramammäre Suspension'. The article title is 'HPC – NoroSeal ad us. vet., suspension intramammaire / OrbeSeal ad us. vet., Suspension in Injektoren / ShutOut, intramammäre Suspension für trockenzustellende Kühe / Ubroseal blue ad us. vet., intramammäre Suspension'. The sub-headline is 'Mesures pour réduire la survenue de résidus dans le lait et le fromage' and the date is '09.12.2022'. A 'Healthcare Professional Communication' label is present on the left side of the article content.

<https://www.swissmedic.ch/swissmedic/fr/home/tie-rarzneimittel/medicaments-a-usage-veterinaire/dhpc-veterinary-medicines/hpc-noroseal-orbeseal-shutout-ubroseal-ad-us-vet.html>

**Macchie nere nel formaggio causate dal bismuto | 01.03.2024**  
John Haldemann, Carlotta Sartori

Suite à de nouveaux éléments (présence de taches noires dans le fromage), l'autorisation des médicaments à usage vétérinaire mentionnés a été adaptée pour les points suivants:

Mises en garde supplémentaires (Rubrique 4.5 «Précautions particulières d'emploi» resp. «Précautions»):

Usage correct lors de l'application et après vêlage

- Aucun résidu provenant du bouchon obturateur ne doit se retrouver dans l'installation de traite ou le lait
- Retirer le bouchon obturateur par traite manuelle et traire dans un récipient séparé avec un équipement spécifique durant les 8 premiers jours après vêlage
- Des filtres propres dans l'installation de traite peuvent partiellement empêcher que des résidus du bouchon obturateur ne circulent dans les installations de traite. La présence de résidus doit être contrôlée
- Si des résidus sont visibles, il convient de remplacer les parties concernées et de nettoyer l'installation manuellement

Ajouts dans la rubrique 4.9 « Posologie et voie d'administration » resp. « Dosage / Mode d'emploi »

- Remarques supplémentaires concernant l'usage correct des injecteurs
  - Par temps froid, réchauffer les injecteurs à température ambiante pour faciliter l'extraction du produit
  - Ne pas masser le trayon ou la mamelle après infusion du produit. Ne pas introduire d'autres produits dans la mamelle
  - Les vaches traitées ne devraient pas se coucher durant 30 minutes après application
- Ajout d'un paragraphe « Après le vêlage »
  - L'installation de traite ne doit PAS être utilisée pour retirer le bouchon obturateur. Les veaux nouveau-nés ne doivent têter qu'après que le bouchon obturateur a été retiré manuellement
  - Le contenu de chaque trayon doit être vidé 10 à 12 fois avant la première traite
  - Vérifier si des résidus sont visibles dans l'installation de traite et les filtres après la première traite
  - La mise sur le marché du lait pendant les 8 premiers jours après le vêlage est interdite (cette mention existe déjà, elle est nouvellement mise en évidence)

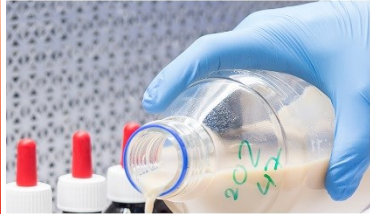
Les textes de l'information sur le médicament sont adaptés avec un délai de mise en œuvre



# Conclusioni

- L'utilizzo di sigillanti può causare delle **macchie nere** nel formaggio
- I sigillanti **permangono** all'interno dei sistemi di mungitura
- I sigillanti si **disciolgono male/poco**, anche se trattati con prodotti specifici per la pulizia
- I **batteri** presenti sulla **crosta lavata** formano del solfuro di idrogeno ( $H_2S$ )
- Il subnitrito di bismuto reagisce col solfuro di idrogeno, formando la **bismutinite, un sale nero insolubile**
- È sufficiente una **piccola quantità** di sigillante!
- L'**applicazione/rimozione** dei sigillanti deve essere effettuata correttamente per ridurre il rischio di contaminazione da bismuto nel latte





**Grazie per la vostra attenzione**

**Carlotta Sartori**

[carlotta.sartori@agroscope.admin.ch](mailto:carlotta.sartori@agroscope.admin.ch)

**Agroscope** alimenti buoni, ambiente sano

[www.agroscope.admin.ch](http://www.agroscope.admin.ch)

