

## Beta emitter radionuclides ( $^{90}\text{Sr}$ ) contamination in animal feed: validation and application of a radiochemical method by ultra low level liquid scintillation counting

Marco Iammarino, Daniela dell'Oro, Nicola Bortone, Antonio Eugenio Chiaravalle

Centro di Referenza Nazionale per la Ricerca della Radioattività nel Settore Zootecnico-Veterinario, Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata, Foggia, Italy

### Abstract

$^{90}\text{Sr}$  is considered as a dangerous contaminant of agri-food supply chains due to its chemical affinity with Calcium, which makes its absorption in bones easy.  $^{90}\text{Sr}$  accumulation in raw materials and then in final products is particularly significant in relationship to its ability to transfer into animal source products. The radionuclides transfer ( $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ ) from environment to forages and then to products of animal origin (milk, cow and pork meats) was studied and evaluated in different studies, which were carried out in contaminated areas, from Chernobyl disaster until today. In the present work, the development and validation of a radiochemical method for the detection of  $^{90}\text{Sr}$  in different types of animal feed, and the application of this technique for routinely control activities, are presented. Liquid scintillation counting was the employed analytical technique, since it is able to determine very low activity concentrations of  $^{90}\text{Sr}$  ( $<0.01 \text{ Bq Kg}^{-1}$ ). All samples analysed showed a  $^{90}\text{Sr}$  contamination much higher than method detection limit ( $0.008 \text{ Bq kg}^{-1}$ ). In particular, the highest mean activity concentration was registered in hay samples ( $2.93 \text{ Bq kg}^{-1}$ ), followed by silage samples ( $2.07 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) and animal feeds ( $0.77 \text{ Bq kg}^{-1}$ ). In fact, all samples were characterized by  $^{90}\text{Sr}$  activity concentrations much lower than reference limits. This notwithstanding, the necessity to monitor these levels was confirmed, especially considering that  $^{90}\text{Sr}$  is a possible carcinogen for human.

### Introduzione

Lo  $^{90}\text{Sr}$  è un radionuclide artificiale, prodotto per fissione dell' $^{235}\text{U}$ . Lo  $^{90}\text{Sr}$  decade in  $^{90}\text{Y}$

emettendo particelle beta, con un tempo di dimezzamento pari a 28.5 anni ed una energia massima di emissione pari a 546 keV. L' $^{90}\text{Y}$  prodotto decade a sua volta, emettendo particelle beta, in  $^{90}\text{Zr}$  stabile. Tale decadimento è caratterizzato da un tempo di dimezzamento pari a 64.1 ore e da una energia massima di emissione pari a 2284 keV (Stamoulis *et al.*, 2007).

Caratteristica molto importante dal punto di vista analitico è la capacità di  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{90}\text{Y}$  di raggiungere il cosiddetto *equilibrio secolare* ovvero lo stato in cui le concentrazioni di attività dei due isotopi sono equivalenti. Essendo l'energia massima di emissione dell' $^{90}\text{Y}$  circa 5 volte maggiore rispetto a quella dello  $^{90}\text{Sr}$ , risulta favorevole la sua determinazione, in luogo di quella del radioisotopo progenitore, con evidente guadagno in sensibilità analitica (dell'Oro *et al.*, 2013).

Lo  $^{90}\text{Sr}$  è considerato un pericoloso contaminante delle filiere agroalimentari in quanto, possedendo una spiccata affinità chimica con il Calcio, può essere rapidamente assorbito e si deposita nelle ossa nelle quali viene trattato (Torres *et al.*, 2002). Le problematiche di carattere sanitario connesse all'accumulo di  $^{90}\text{Sr}$  nel tessuto osseo umano ed animale consistono nella possibile comparsa di osteosarcoma ed altre neoplasie. Inoltre, questo radionuclide può influenzare negativamente alcuni processi enzimatici e di trasporto nei quali è coinvolto il Calcio (Bronner *et al.*, 1963).

Relativamente alla possibilità di accumulo di  $^{90}\text{Sr}$  nelle materie prime per mangimi e quindi nei prodotti finiti, tale rischio risulta particolarmente rilevante in relazione alla capacità di trasferimento del radionuclide fino ai prodotti alimentari di origine animale. Nelle zone particolarmente contaminate, il passaggio di radionuclidi ( $^{137}\text{Cs}$  e  $^{90}\text{Sr}$ ) dall'ambiente ai foraggi e da questi ai prodotti di origine animale (latte e carni bovine e suine) è stato più volte messo in evidenza da diversi studi effettuati dal disastro di Chernobyl ad oggi (Annenkov e Averin, 2011). Alcuni aspetti sono di particolare interesse. In particolare, nelle stesse condizioni di contaminazione radioattiva l'accumulo di  $^{90}\text{Sr}$  risulta molto maggiore rispetto a quello relativo al  $^{137}\text{Cs}$ . In uno studio, pubblicato nel 1998 (Fesenko *et al.*, 1998), sono stati definiti inoltre dei coefficienti di passaggio piante-foraggio, sia per il  $^{137}\text{Cs}$  che per lo  $^{90}\text{Sr}$ , espressi come  $\text{Bq/kg}$  di piante/ $\text{kBq/m}^2$ . Per lo  $^{90}\text{Sr}$  tali coefficienti variano da 4.52 per il frumento invernale a 8.50 per il mais, fino a 11.63 per le erbe graminacee-leguminose annue da foraggio. In condizioni di contaminazione media corrispondente a circa  $1 \text{ kBq/m}^2$  questi coefficienti di accumulo portano ad una concentrazione di attività di  $^{90}\text{Sr}$ , per singola unità foraggera, variabile da 1.3 Bq per l'orzo ed il grano, a 8.45 Bq per l'insilato di mais, fino a 33.7 Bq per le erbe graminacee leguminose pluriennali.

Correspondence: Antonio Eugenio Chiaravalle, Centro di Referenza Nazionale per la Ricerca della Radioattività nel Settore Zootecnico-Veterinario, Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata, via Manfredonia 20, 71121 Foggia, Italy.  
Tel. +39.0881.786345 - Fax: +39.0881.786362.  
E-mail: izsfchimica@tiscali.it

Key words:  $^{90}\text{Sr}$ , Contamination, Animal feeds, Liquid scintillation.

Acknowledgments: a special thank goes to Mr. Donato Annicchiarico (Institute for Experimental Veterinary Medicine of Apulia and Basilicata) for his collaboration and technical support.

Received for publication: 9 July 2014.  
Revision received: 14 October 2014.  
Accepted for publication: 14 October 2014.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 License (by-nc 3.0).

©Copyright M. Iammarino *et al.*, 2015  
Licensee PAGEPress, Italy  
Italian Journal of Food Safety 2015; 4:4531  
doi:10.4081/ijfs.2015.4531

Dal punto di vista della contaminazione della filiera agroalimentare, la materia prima che risente maggiormente della contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  è senza dubbio il latte. Questo è dovuto, come già accennato in precedenza, alla spiccata similarità chimica di questo radioisotopo con il Calcio, elemento molto abbondante nel latte. Diversi studi hanno dimostrato che il passaggio di  $^{90}\text{Sr}$  nel latte è indipendente dal tipo di mangime utilizzato (fieno, leguminose, cereali) e che il contenuto finale può variare dallo 0.2 al 6.2% (Annenkov, 1964). Per questo motivo, il Regolamento (Euratom) No 2218/89 della Commissione Europea prevede controlli ufficiali sulla radiocontaminazione del latte, in caso di incidenti nucleari, e stabilisce i massimi limiti consentiti per la contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$ . Tali limiti corrispondono a  $125 \text{ Bq L}^{-1}$  (o  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) per il latte ed i prodotti lattiero caseari ed a  $75 \text{ Bq L}^{-1}$  per gli alimenti per l'infanzia (compreso il latte) (Commissione Europea, 1989).

L'accumulo di radiostronzio nei muscoli e negli organi risulta invece molto meno rilevante, dal momento che dopo la penetrazione nel sangue la maggior parte dei radionuclidi viene rimossa mediante gli organi escretivi o accumulata nello scheletro (Iammarino *et al.*, 2013). Le concentrazioni residue nel muscolo risulteranno dunque esigue e variabili tra  $0.011 \text{ Bq kg}^{-1}$  per i bovini a  $0.03 \text{ Bq kg}^{-1}$  per i suini.

Per quanto riguarda le percentuali di accumulo nelle uova, essendo queste un prodotto di organi di escrezione, tali valori risultano non

trascurabili. La percentuale di accumulo di  $^{90}\text{Sr}$  nelle uova può raggiungere l'1.4% del contenuto totale della razione giornaliera. In questo caso il potenziale di accumulo dello  $^{90}\text{Sr}$  risulta inferiore (circa la metà) rispetto a quello del  $^{137}\text{Cs}$  (Annenkov e Averin, 2011).

Attualmente, il Regolamento COM (2010)184 definitivo 2010/0098 della Commissione Europea non fissa dei limiti massimi consentiti per la contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  nei mangimi, definendo solo quelli relativi al  $^{137}\text{Cs}$ . Tali limiti sono stati invece definiti in altre regolamentazioni internazionali, come il Regolamento RDU-99 che in Bielorussia fissa alcuni limiti, come ad esempio  $260 \text{ Bq kg}^{-1}$  nel fieno,  $185 \text{ Bq kg}^{-1}$  nella paglia,  $100 \text{ Bq kg}^{-1}$  nell'erba e nel grano da foraggio,  $50 \text{ Bq kg}^{-1}$  nell'insilato,  $137 \text{ Bq kg}^{-1}$  nei tuberi e  $37 \text{ Bq kg}^{-1}$  nell'erba verde (Repubblica della Bielorussia, 2001).

Risulta evidente, per quanto detto sinora, che il monitoraggio della contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  dei mangimi deve essere considerato un importante compito per gli organi preposti ai controlli sulla salute animale e sulla sicurezza alimentare. Da un punto di vista metodologico, la determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  nelle matrici solide ha sempre presentato numerose problematiche analitiche, inerenti soprattutto la separazione radiochimica, dovute alla presenza di diversi cationi dalle caratteristiche chimico-fisiche simili allo  $^{90}\text{Sr}$  (Ca, Pb, Bi, etc.) che rendono complesse e laboriose le varie procedure proposte, oltre che poco riproducibili. Inoltre, non sono mai state definite e sviluppate le necessarie procedure di validazione del metodo (Maxwell III e Culligan, 2009; Brun *et al.*, 2003; Heilgeist, 2000; Kabai *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2009; Stamoulis *et al.*, 2007; Wilken e Joshi, 1991; Vajda e Kim, 2010).

Nel presente lavoro viene, pertanto, presentata l'attività di sviluppo e validazione di un metodo radiochimico per la determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  in varie tipologie di mangime per l'applicazione di questa tecnica nelle attività routinarie di controllo. La metodica analitica impiegata è stata la scintillazione liquida ad ultra basso fondo (LSC), tecnica che consente di effettuare la determinazione di concentrazioni di attività di  $^{90}\text{Sr}$  al di sotto di  $0.01 \text{ Bq kg}^{-1}$ , dopo opportuno trattamento del campione (estrazione/purificazione/separazione del radioisotopo) e raggiungimento dell'equilibrio secolare  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . L'affidabilità di questa procedura analitica è stata verificata mediante procedure di validazione implementate seguendo un protocollo sviluppato *in-house*, che consente di determinare le più importanti *performances* analitiche in accordo con gli attuali riferimenti legislativi (Commissione Europea, 2002, 2004).

## Materiali e Metodi

Del campione ne vengono inceneriti 250 g in muffola secondo la rampa di temperatura mostrata in Figura 1. Le ceneri vengono disciolte in una miscela  $\text{HNO}_3$  8M/HF al 50% e viene aggiunto 1 mL di *carrier* (Sr stabile  $10,000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Viene effettuata una lisciviazione della miscela a  $300^\circ\text{C}$ , quindi una filtrazione e l'aggiunta di acido ossalico anidro e sodio acetato. L'aggiunta di acido ossalico consente di precipitare lo Stronzio presente nel campione come ossalato e di separarlo da altri metalli affini, una volta corretto il pH della soluzione a 4.5 mediante aggiunta di  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 30%. Il precipitato viene quindi disciolto con una miscela  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  8M e la soluzione viene portata a secco. Il residuo viene disciolto

in  $\text{HCl}$  0.5 M e si aggiungono altri 4 volumi di  $\text{H}_2\text{O}$ . Successivamente viene effettuata la rimozione di altri due importanti interferenti radiometrici, il  $^{210}\text{Pb}$  ed il  $^{210}\text{Bi}$  mediante precipitazione, sotto forma di solfuro, aggiungendo 1 mL dei rispettivi standard di carrier stabili ( $10,000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e circa 50 mg di sodio solfuro. Il precipitato formatosi viene rimosso mediante filtrazione con carta bibula, il pH del filtrato viene corretto ad 1.0 per rimuovere l' $^{90}\text{Y}$  eventualmente presente, mediante complessazione con acido etil-esil ortofosforico (HDEHP), effettuando una doppia aggiunta di una soluzione di HDEHP al 20% in toluene, agitazione vigorosa ed eliminazione della fase organica. La fase acida viene portata a volume (200 mL) con  $\text{HCl}$  0.1 M e posta a temperatura ambiente fino al raggiungimento dell'equilibrio secolare  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (min. 15 gg).

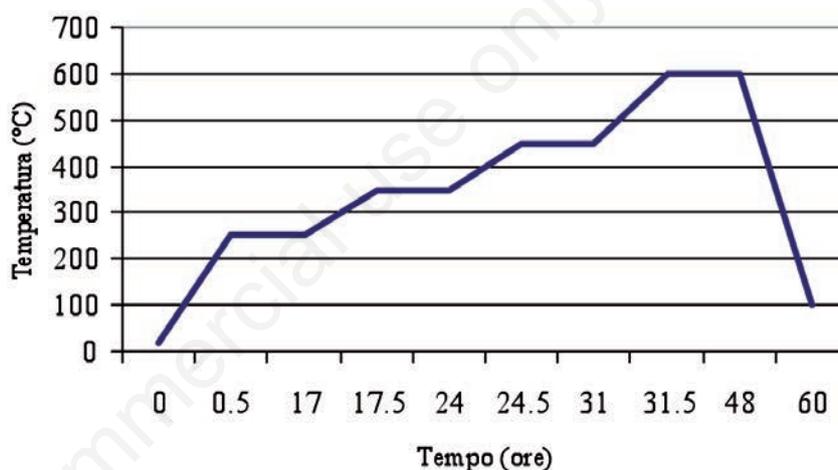


Figura 1. Rampa di temperatura per l'incenerimento del campione.

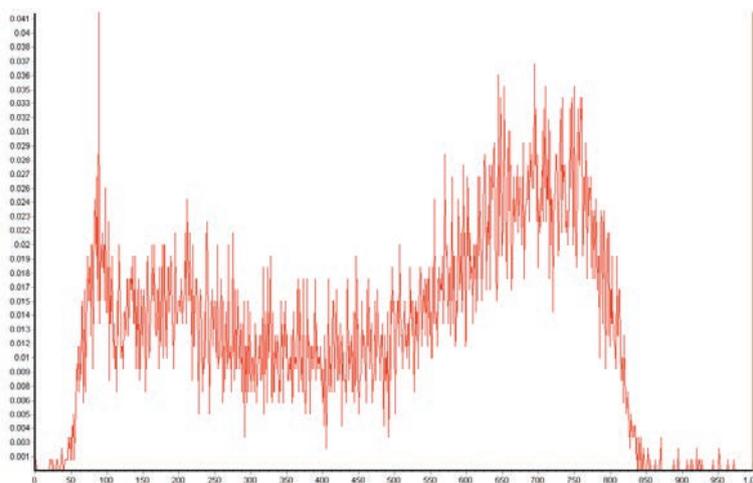


Figura 2. Spettro di scintillazione liquida ad ultra basso fondo dell'Yttrio-90 (1.0 Bq).

Quindi si procede con la separazione dell' $^{90}\text{Y}$  per la determinazione radiochimica. Viene aggiunto 1 mL di carrier Yttrio stabile 10000 mg L<sup>-1</sup>, il pH della soluzione viene corretto a 1.0 e si procede con la separazione dell' $^{90}\text{Y}$  eventualmente presente mediante complessazione con HDEHP, ovvero aggiungendo 200 mL di una soluzione di HDEHP al 5% in toluene, agitando vigorosamente e recuperando la fase organica che viene quindi lavata due volte con HCl 0.1M. L'estrazione finale dell' $^{90}\text{Y}$  dalla soluzione si ottiene mediante separazione liquido-liquido utilizzando due aliquote da 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M. L' $^{90}\text{Y}$ , estratto nella fase acida, viene quindi precipitato come ossalato aggiungendo acido ossalico all'8%, correggendo il pH a 2.5 mediante aggiunta di NH<sub>4</sub>OH al 15% e riscaldando la soluzione fino ad ottenere abbondante precipitato bianco. Il precipitato viene filtrato, disciolto in una miscela HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, portato a secco, quindi ridisciolto con HCl ed essiccato nuovamente. Il residuo finale viene ripreso con 8 mL di acido cloridrico 0.1 N, trasferito in apposita vial dove viene aggiunto il cocktail di scintillazione (Ultima Gold AB; Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). La lettura LSC è stata effettuata mediante scintillatore liquido ad ultra basso fondo (Wallac 1220 Quantuls; Perkin Elmer) impostato con un tempo di conteggio di 1000 minuti.

Il metodo è stato sottoposto ad una procedura di validazione su matrici alimentari solide (carni fresche e prodotti della pesca), implementata seguendo un approccio validativo *in-house* per verificare l'affidabilità del metodo allo scopo preposto. Sono stati verificati i seguenti parametri: selettività, linearità, precisione, recupero, efficienza di conteggio, robustezza ed incertezza di misura. Il *decision threshold* e il *detection limit* sono stati calcolati in accordo con la norma ISO 11929:2010 (ISO, 2010); la selettività è stata valutata mediante prove ripetute di fortificazione e verificando la forma dello spettro ed i conteggi totali; la linearità è stata verificata mediante conteggio di tre sorgenti di attività pari a 1.5, 95.48 e 494.40 Bq; l'accuratezza è stata verificata effettuando prove di fortificazione ripetute (n=6) in condizioni di ripetibilità intermedia, a due livelli di concentrazione di attività pari a 0,5 e 1.0 Bq kg<sup>-1</sup>; infine, l'efficienza di conteggio e la minima concentrazione di attività rivelabile sono state valutate trattando tre sorgenti di  $^{90}\text{Sr}$ , di attività pari a 1.0 Bq, con la stessa procedura di separazione dell'Yttrio utilizzata per i campioni (Iammarino *et al.*, 2012).

Al fine di estendere il campo di applicazione ai mangimi, e considerando che tale tipologia di campione è caratterizzata da concentrazioni di attività di  $^{90}\text{Sr}$  non trascurabili, 6 tipologie diverse di mangime e materie prime per mangimi sono stati analizzate; quindi, sugli stessi campioni, sono state effettuate prove di fortificazione a 1.0 Bq kg<sup>-1</sup>.

Il metodo così ottimizzato e validato è stato impiegato per condurre un monitoraggio della contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  su 32 campioni di foraggi e mangimi (18 insilati, 7 fieni e 7 mangimi).

## Risultati e Discussione

Il metodo radiochimico validato in questo studio ha mostrato diversi aspetti che lo rendono

preferibile rispetto ad altri attualmente disponibili (Maxwell III e Culligan, 2009; Brun *et al.*, 2003; Heilgeist, 2000; Kabai *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2009; Stamoulis *et al.*, 2007; Wilken e Joshi, 1991; Vajda e Kim, 2010).

La specifica serie di precipitazioni e purificazioni garantisce la separazione radiochimica dello  $^{90}\text{Sr}$  da altri isotopi ed interferenti; inoltre, la tecnica LSC consente di registrare spettri sia di particelle alfa che beta con una efficace discriminazione delle sorgenti di emissione. La tecnica LSC fornisce, inoltre,

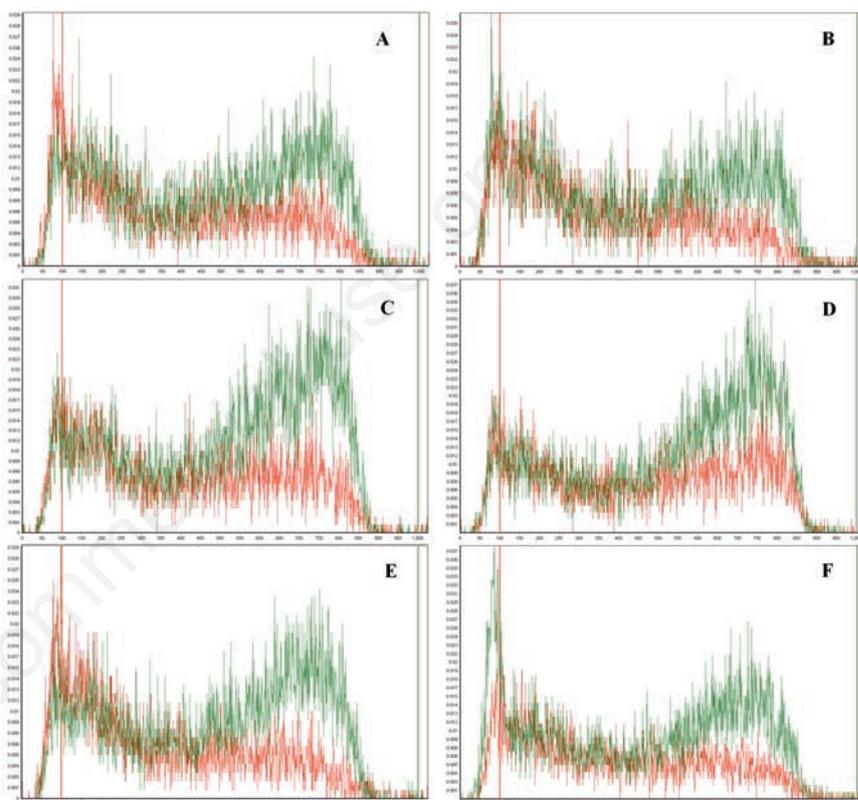


Figura 3. Confronti bianco (rosso)/additivato 1.0 Bq kg<sup>-1</sup> (verde) per le 6 tipologie di mangime testate: mangime per acquacoltura (A); mangime complementare minerale (B); mangime per equini (C); mangime per conigli (D); sfarinato di orzo-avena-fave (E); mangime complementare per vitelli (F).

Tabella 1. Principali parametri di validazione del metodo.

| Parametro                                 | Valore  |
|---|---|
| Efficienza di conteggio                   | 0.87  |
| Decision threshold (Bq kg <sup>-1</sup> ) | 0.003   |
| Detection limit (Bq kg <sup>-1</sup> )    | 0.008 Bq kg <sup>-1</sup>   |
| Linearità (r <sup>2</sup> )               | 0.9987  |
| Recupero (%)                              | 92 (livello 0.5 Bq kg <sup>-1</sup> ) - 89 (livello 1.0 Bq kg <sup>-1</sup> ) |
| Precisione (CV%)                          | 14 (livello 0.5 Bq kg <sup>-1</sup> ) - 15 (livello 1.0 Bq kg <sup>-1</sup> ) |
| Incertezza di misura (%)                  | 16.0  |

CV, coefficiente di variazione.

valori di efficienza di conteggio (0.87), di *decision threshold* ( $0.003 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) e di *detection limit* ( $0.008 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) più efficienti rispetto alle tecniche tradizionali. In Figura 2 è mostrato il caratteristico spettro di emissione beta dell'Yttrio-90.

Altri importanti parametri di validazione (Tabella 1) che caratterizzano il metodo sono la linearità ( $r^2=0.9987$ ), il recupero medio (92 e 89%), il coefficiente di variazione percentuale (14 e 15%) per livelli di additivazione pari rispettivamente a  $0.5 \text{ Bq kg}^{-1}$  e  $1.0 \text{ Bq kg}^{-1}$ , l'incertezza di misura, pari al 16.0% e la robustezza, valutata in condizioni di *major changes*, ovvero variando la matrice da analizzare, caratterizzata da un campo di applicazione composto da carni fresche (bovine, suine ed ovi-caprine), prodotti carnei (insaccati e prosciutti), prodotti ittici (molluschi bivalvi, cefalopodi e teleostei), prodotti lattiero caseari (mozzarella, ricotta e formaggi a breve e lunga maturazione), grano e prodotti derivati del grano (pane e pasta). È importante ricordare che, al fine di verificare ulteriormente l'accuratezza del metodo è stato analizzato un materiale di riferimento (IAEA 152: coriandolo). Tale materiale di riferimento, caratterizzato da un valore certificato di concentrazione di attività dello  $^{90}\text{Sr}$  pari a  $7.7 \text{ Bq kg}^{-1}$  alla data del 31 Agosto 1987, ha fatto registrare un valore medio di concentrazione di attività di  $^{90}\text{Sr}$  pari a  $7.16 \pm 1.67 \text{ Bq kg}^{-1}$  ( $P=95\%$ ,  $k=2$ ). Tenuto in considerazione l'intervallo di accettabilità, dichiarato sullo stesso materiale di riferimen-

to certificato ( $7.0 \pm 8.3 \text{ Bq kg}^{-1}$  ad un livello di confidenza del 95%), si è potuta confermare l'attendibilità dell'intera procedura analitica.

La sessione supplementare di validazione, relativa all'estensione del campo di applicazione ai mangimi, ha portato ai risultati riassunti nella Tabella 2. Le contaminazioni registrate nelle varie tipologie di mangime sono risultate molto variabili (da  $0.23 \text{ Bq kg}^{-1}$  relativa al mangime per conigli, a  $1.61 \text{ Bq kg}^{-1}$  relativa al mangime complementare minerale), tuttavia non è possibile trarre conclusioni relativamente alla relazione tra entità della contaminazione e tipo di mangime a causa del basso numero di campioni analizzati non statisticamente significativo. Futuri studi, già in fase di progettazione, andranno ad approfondire e definire l'eventuale specificità nella contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  nelle varie tipologie di mangime.

Per quanto riguarda le prove di fortificazione, i risultati hanno confermato l'estrema versatilità e robustezza del metodo validato. La percentuale media di recupero è risultata infatti pari al 90% (recupero medio di validazione al livello  $1.0 \text{ Bq kg}^{-1}=89\%$ ) con un coefficiente di variazione percentuale pari a 14.3% (CV% di validazione al livello  $1.0 \text{ Bq kg}^{-1}=15\%$ ). In Figura 3 sono riportati i confronti tra gli spettri relativi alle varie tipologie di mangime testate, analizzate prima e dopo la fortificazione con  $^{90}\text{Sr}$ .

Il monitoraggio su campioni di foraggi e mangimi ha confermato la necessità di un controllo radiochimico, soprattutto per quanto

concerne le materie prime, in quanto su tutti i campioni è stata verificata una contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  ben superiore al *detection limit* ( $0.008 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) del metodo (Tabella 3).

In particolare, i campioni di fieno hanno fatto registrare la concentrazione di attività media di  $^{90}\text{Sr}$  più elevata ( $2.93 \text{ Bq kg}^{-1}$ ); questo è in accordo con quanto definito dal Regolamento Bielorusso RDU-99 che fissa il limite massimo di contaminazione a  $260 \text{ Bq kg}^{-1}$  nel fieno ed a  $50 \text{ Bq kg}^{-1}$  nell'insilato. Tale netta differenziazione nella stima del limite massimo di contaminazione è, probabilmente, dovuta alla percentuale di sostanza secca che caratterizza queste due tipologie di matrice, ovvero 85% circa nel fieno e 40% circa nell'insilato.

La concentrazione di attività media registrata nei mangimi è risultata la più bassa ( $0.77 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) ed anche questo dato è sostanzialmente in accordo con quanto ad oggi disponibile in letteratura. Infatti, attualmente, non sono stati definiti limiti massimi ammissibili per la contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  nei mangimi e ciò è essenzialmente dovuto al fatto che, secondo i dati presenti in letteratura scientifica, questa matrice non ha mostrato particolari capacità di accumulo di tale radionuclide.

Infine, grazie all'analisi statistica dei dati ottenuti (F-test a due campioni per varianze), è stato possibile verificare una omogeneità dei dati tra i campioni di fieno e quelli di insilato, mentre i campioni di mangimi sono risultati contaminati a livelli statisticamente inferiori.

**Tabella 2. Risultati di validazione per la matrice mangimi.**

| Tipo di campione               | Concentrazione di attività ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) | Concentrazione di attività campione additivato ( $1.0 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) | Concentrazione di attività finale (additivato-blank) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) | Recupero medio | CV%  |
|--------------------------------|--|---|--|----------------|------|
| Mangime per conigli            | 1.61   | 2.34  | 0.73   | 90%            | 14.3 |
| Sfarinato orzo-avena-fave      | 0.67   | 1.47  | 0.80   |                |      |
| Mangime per vitelli            | 0.37   | 1.43  | 1.06   |                |      |
| Mangime per cavalli            | 0.63   | 1.60  | 0.97   |                |      |
| Mangime complementare minerale | 0.23   | 1.07  | 0.84   |                |      |
| Mangime per acquacoltura       | 0.57   | 1.57  | 1.00   |                |      |

CV, coefficiente di variazione.

**Tabella 3. Risultati del monitoraggio.**

| Tipo di campione | Campioni analizzati (n) | Range di concentrazione di attività misurata ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) | Concentrazione di attività media ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) |
|------------------|-------------------------|--|--|
| Fieno            | 7                       | 0.24-5.48  | 2.93   |
| Insilato         | 18                      | 0.28-6.11  | 2.07   |
| Mangime          | 7                       | 0.23-1.61  | 0.77   |

## Conclusioni

Il metodo radiochimico descritto in questo studio, validato per la determinazione di radionuclidi beta emittenti ( $^{90}\text{Sr}$ ) nei mangimi presso il Centro di Referenza Nazionale per la Ricerca della Radioattività nel Settore Zootecnico-Veterinario (Foggia), ha mostrato diversi aspetti (selettività, sensibilità e robustezza) che lo rendono preferibile rispetto ad altri attualmente disponibili. Inoltre, le prove di validazione hanno permesso di verificare l'idoneità allo scopo di tale metodica grazie alla valutazione delle più importanti performance analitiche: selettività, sensibilità, linearità, accuratezza e robustezza.

Per quanto concerne il monitoraggio su campioni di foraggi e mangimi, tale lavoro ha permesso di confermare la necessità di controlli di tipo radiochimico, relativi alla contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$ , soprattutto per quanto concerne le materie prime. Infatti su tutti i campioni è stata verificata una contaminazione da  $^{90}\text{Sr}$  ben superiore al *detection limit* ( $0.008 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) del metodo. In particolare, i campioni di fieno hanno fatto registrare la concentrazione di attività media di  $^{90}\text{Sr}$  più elevata ( $2.93 \text{ Bq kg}^{-1}$ ), seguita da quella relativa ai campioni di insilato ( $2.07 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) e da quella relativa ai campioni di mangime ( $0.77 \text{ Bq kg}^{-1}$ ).

## Bibliografia

Annenkov BN, 1964. Transfer of radioactive strontium along the path: feed-cow-milk. In: Distribution, biological effects, and rapid excretion of radioactive isotopes. Meditsina ed., Mosca, Russia, pp 154-60.

Annenkov BN, Averin VS, 2011. Gestione dell'agricoltura nelle zone della contaminazione radioattiva. Radionuclidi negli alimenti. Disponibile al sito: [www.izs.it/vet\\_italiana/Collana\\_di\\_Monografie/VetIt\\_Cd\\_M\\_Mon22\\_Radionuclidi.pdf](http://www.izs.it/vet_italiana/Collana_di_Monografie/VetIt_Cd_M_Mon22_Radionuclidi.pdf)

Bronner F, Aubert JP, Richelle LJ, Saville PD, Nicholas JA, Cobb JR, 1963. Strontium and its relation to calcium metabolism. J Clin Invest 42:1095-104.

Brun S, Kergadallan Y, Boursier B, Fremy JM, Janin F, 2003. Methodology for determination of radiostromium in milk: a review. Lait 83:1-15.

Commissione Europea, 1989. Council

Regulation of 18 July 1989 amending Regulation (Euratom) No 3954/87 laying down maximum permitted levels of radioactive contamination of foodstuffs and of feedingstuffs following a nuclear accident or any other case of radiological emergency, 2218/89/Euratom. In: Gazzetta Ufficiale, L 211, 22/07/1989, pp 1-3.

Commissione Europea, 2002. Decisione della Commissione del 12 agosto 2002 che attua la direttiva 96/23/CE del Consiglio relativa al rendimento dei metodi analitici e all'interpretazione dei risultati [notificata con il numero C(2002) 3044], 657/2002/EC. In: Gazzetta Ufficiale, L 221/8, 17/08/2002, pp 8-36.

Commissione Europea, 2004. Regolamento del Parlamento Europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 relativo ai controlli ufficiali intesi a verificare la conformità alla normativa in materia di mangimi e di alimenti e alle norme sulla salute e sul benessere degli animali, 882/2004/EC. In: Gazzetta Ufficiale, L 165, pp 1-141.

dell'Oro D, Iammarino M, Bortone N, Chiaravalle AE, 2013. Survey on the presence of  $^{90}\text{Sr}$  in milk samples by a validated ultra low level liquid scintillation counting (LSC) method. Disponibile al sito: [http://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2013/01/e3sconf\\_ichm13\\_39005/e3sconf\\_ichm13\\_39005.html](http://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2013/01/e3sconf_ichm13_39005/e3sconf_ichm13_39005.html)

Fesenko SV, Alexakhin RM, Sanzarova NJ, 1998. Analysis of the strategies of protective measures application in agriculture after the Chernobyl NPP accident. Radiobiol Radioecol 38:721-36.

Heilgeist M, 2000. Use of extraction chromatography, ion chromatography and liquid scintillation spectrometry for rapid determination of strontium-89 and strontium-90 in food in cases of increased release of radionuclides. J Radioanal Nucl Ch 245:249-54.

Iammarino M, dell'Oro D, Bortone N, Chiaravalle AE, 2012. Sviluppo e validazione di un metodo radiochimica per la determinazione di Stronzio-90 nei prodotti carnei ed ittici mediante scintillatore liquido ad ultra basso fondo. In: Anastasio A, Baldi L, Capuano F, Fusco G, Galiero G, Guarino A, Iovane G, Limone A, Serpe L, eds. Atti del XIV Congresso Nazionale della Società Italiana di Diagnostica di Laboratorio Veterinaria, 24-26 ottobre 2012, Sorrento (NA), pp 328-330.

Iammarino M, dell'Oro D, Bortone N, Chiaravalle AE, 2013. Indagine preliminare sulla contaminazione da radionuclidi beta emittenti ( $^{90}\text{Sr}$ ) nei prodotti di origine animale. In Caracappa S, Lelli R, Montanari G e il Comitato Scientifico, eds. Atti del XV Congresso Nazionale della Società Italiana di Diagnostica di Laboratorio Veterinaria, 23-25 ottobre 2013, Monreale (PA), pp 295-7.

ISO, 2010. Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation. Fundamentals and application. Norma ISO 11929:2010. Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione, Ginevra, Svizzera.

Kabai E, Hornung L, Savkin BT, Poppitz-Spuhler A, Hiersche L, 2011. Fast method and ultra fast screening for determination of  $^{90}\text{Sr}$  in milk and dairy products. Sci Total Environ 410:235-340.

Kim CK, Al-Hamwi A, Törvényi A, Kis-Benedek G, Sansone U, 2009. Validation of rapid methods for the determination of radiostromium in milk. Appl Radiat Isotopes 67:786-93.

Maxwell III SL, Culligan BK, 2009. Rapid method for determination of radiostromium in emergency milk samples. J Radioanal Nucl Ch 279:757-60.

Repubblica della Bielorussia, 2001. Republican permissible levels of cesium and strontium radionuclides in food and drinking water (RDU-99). Disponibile al sito: [vasles.partnerinfo.by/images/13\\_04\\_12\\_10\\_26\\_respublika.doc](http://vasles.partnerinfo.by/images/13_04_12_10_26_respublika.doc)

Stamoulis KC, Ioannides KG, Karamanis DT, Patiris DC, 2007. Rapid screening of  $^{90}\text{Sr}$  activity in water and milk samples using Cherenkov radiation. J Environ Radioactiv 93:144-56.

Torres JM, Tent J, Llauro M, Rauret G, 2002. A rapid method for  $^{90}\text{Sr}$  determination in the presence of  $^{137}\text{Cs}$  in environmental samples. J Environ Radioactiv 59:113-25.

Vajda N, Kim CK, 2010. Determination of radiostromium isotopes: a review of analytical methodology. Appl Radiat Isotopes 68:2306-26.

Wilken RD, Joshi SR, 1991. Rapid methods for determining  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Y}$  in environmental samples: a survey. Radioact Radiochem 2:14-27.