

Sede del convegno

Città Studi - Biella

Terzo convegno nazionale

Controllo ambientale degli agenti fisici: dal monitoraggio alle azioni di risanamento e bonifica

7 - 8 - 9 giugno 2006

Campi elettromagnetici - Inquinamento acustico
Radiazioni ionizzanti - UV solare

ATTI

CON IL PATROCINIO DI



Caratterizzazione dei livelli di radioattività naturale in un'acqua termale: il caso di Lurisia

M.C.Losana, M.Magnoni, E.Chiaberto, F.Righino, E.Serena, S.Bertino, B.Bellotto,
R.Tripodi, M.Ghione, D.Bianchi, I.Merlano

ARPA Piemonte – Centro Regionale per le Radiazioni Ionizzanti e Non Ionizzanti
Via Jervis 30 – Ivrea (TO)

A) INTRODUZIONE

Le terme di Lurisia (Roccaforte Mondovì – CN) sono note per contenere livelli elevati di radioattività di origine naturale. Nei primi anni del secolo, tuttavia, questa caratteristica era motivo di orgoglio e di fama per queste acque e la grotta in cui sgorgano, con visibili affioramenti di autunite, è stata anche oggetto di visita di Marie Curie. Nella grotta sono presenti le sorgenti Santa Barbara e Garbarino, mentre più a monte, esternamente alla grotta, sgorga la sorgente Santa Barbara Zucco Alto, inizialmente solamente imbottigliata in uno stabilimento adiacente, attualmente anche utilizzata nello stabilimento termale. Negli anni scorsi l'ARPA Piemonte aveva già effettuato approfondite analisi di radon disciolto in acqua, constatando che la sorgente Garbarino conteneva concentrazioni estremamente elevate (fino a 25000 Bq/l), mentre la sorgente Santa Barbara conteneva concentrazioni minori (circa 1000 Bq/l). Per questo motivo nel 2000 il Ministero della Sanità aveva vietato l'utilizzo dell'acqua Garbarino come bevanda e per uso termale (Decreto Min. Sanità 16-06-2000). Successivamente la gestione delle terme ha messo in atto un sistema di degassamento dell'acqua Garbarino e di miscelazione con l'acqua Santa Barbara prima dell'utilizzo. In questo modo le concentrazioni di radon disciolto ottemperavano il Decreto del Ministero della Sanità dell'11 dicembre 2002 che autorizza l'utilizzo dell'acqua Garbarino per imbottigliamento e vendita se la concentrazione di radon non supera il valore di 100 Bq/l e come bibita in situ se la concentrazione di radon non supera il valore di 500 Bq/l.

Tuttavia, alla luce del D.Lvo 31/01 sulle acque destinate al consumo umano, è stato ritenuto opportuno effettuare anche ulteriori analisi, volte alla valutazione della dose totale indicativa come prescritto dal succitato decreto: tale parametro si riferisce infatti a tutti i radionuclidi disciolti nell'acqua ad esclusione del radon e del K-40. Per la valutazione della dose totale indicativa sono state innanzitutto effettuate analisi di attività alfa e beta totale e solo successivamente analisi più approfondite volte ad identificare l'uranio, il Ra-226 e il Ra-228.

B) ANALISI EFFETTUATE

1) RADON

Le analisi di radon disciolto sono state effettuate con il metodo emanometrico. La metodologia consiste nel far gorgogliare dell'aria in un quantitativo (190 ml) di acqua in modo da estrarre il radon disciolto nell'acqua stessa. L'aria viene quindi convogliata in una cella di Lucas e il radon conteggiato per scintillazione.

2) ATTIVITA' ALFA E BETA TOTALE

Le misure di attività alfa e beta totale sono state eseguite tramite uno scintillatore liquido modello Quantulus della Perkin Elmer. Dopo aver concentrato 1:10 per evaporazione 200 ml di acqua precedentemente acidificata a pH 2,7, ne sono stati prelevati 8 ml e miscelati con 12 ml di liquido scintillante Optiphase Hisafe 3 della Perkin Elmer in vial di polietilene a bassa diffusione da 20 ml. Il cocktail così ottenuto è stato conteggiato per 8 ore, lasciando trascorrere almeno un'ora dalla preparazione. Il fondo strumentale è di circa 1 cpm per le particelle alfa e 1,5 cpm per le particelle beta. Con tempi di 8 ore di conteggio si raggiungono Minime Attività Rivelabili (MAR) dell'ordine di 0,020-0,030 Bq/kg per l'attività alfa e di 0,060-0,080 Bq/kg per l'attività beta.

3) URANIO

L'attività di uranio è stata ottenuta con la tecnica della scintillazione liquida, previa estrazione dell'uranio dal campione acquoso. Un litro di campione è stato acidificato con 5 ml di HNO₃ 14 M e, mediante evaporazione su piastra, è stato concentrato ad un volume di 100 ml, corrispondente al pH desiderato di 0.15. La misura è stata effettuata su 10 ml di campione miscelato con 10 ml di cocktail selettivo per gli attinidi, preparato in laboratorio a base di toluene, naftalene, PPO e TOPO. Lo strumento utilizzato per la misura è il Packard Tri-Carb 2900TR della Perkin Elmer, dotato di discriminazione alfa/beta e calibrato in maniera specifica per l'uranio. Il campione è stato contato per 1000 min nella finestra di conteggio 50-200 keV; con questa impostazione della misura si ottiene una MAR per l'uranio totale dell'ordine di 0,03 Bq/l. Per attività sufficientemente elevate è anche possibile discriminare il contributo relativo ai due isotopi ²³⁴U e ²³⁸U e verificare quindi la composizione

isotopica. A questo scopo è stato utilizzato un algoritmo di deconvoluzione sviluppato tramite PAW (Physics Analysis Workstation), il programma di visualizzazione ed analisi dati utilizzato al CERN nella fisica delle alte energie.

4) RADIO 226

La misura del Ra-226 è stata ottenuta per emanometria in modo indiretto, misurando cioè il radon in equilibrio secolare con il suo progenitore Ra-226. Per ottenere una sensibilità migliore ogni campione è stato concentrato 1:10 per evaporazione dopo averlo acidificato per evitare depositi sulle pareti del beker. Successivamente è stato degassato per eliminare l'eventuale radon disciolto, sigillato fino al raggiungimento dell'equilibrio (circa 20 giorni) e quindi misurato con la tecnica emanometrica.

5) RADIO 228

Il Ra-228 è stato misurato tramite spettrometria gamma ad alta sensibilità attraverso l'analisi dei picchi gamma dell'Ac-228, suo progenitore. Per ottenere una elevata sensibilità sono stati concentrati e successivamente portati a secco 30 litri di acqua. Il residuo secco è stato poi analizzato in appositi scatolini con un rivelatore al germanio di tipo n per un tempo di 16 ore.

C) CAMPIONI ANALIZZATI

Le acque analizzate nel corso di questo studio sono state l'acqua Garbarino e l'acqua Santa Barbara che sgorgano nella grotta e l'acqua Santa Barbara Zucco Alto che sgorga a monte della grotta. Nello stabilimento termale sono infatti state utilizzate tutte tre le sorgenti. Sono infatti presenti due bouvettes, una denominata Garbarino e l'altra denominata Santa Barbara. Dall'attuazione delle operazioni di bonifica (2001) fino a fine agosto 2005 alla prima bouvette giungeva una miscela di acqua Garbarino, precedentemente degassata, e di acqua Santa Barbara proveniente dalla grotta, mentre alla seconda bouvette giungeva l'acqua Santa Barbara proveniente dalla grotta. Da fine agosto 2005 ad oggi la sorgente Santa Barbara che sgorga nella grotta non è più utilizzata ed è stata sostituita dalla sorgente Santa Barbara Zucco Alto per entrambe le bouvettes. A seconda del periodo di monitoraggio, quindi, la miscela di acqua Garbarino-Santa Barbara prelevata alla bouvette delle terme contiene l'acqua Santa Barbara proveniente dalla grotta o l'acqua Santa Barbara Zucco Alto proveniente da monte.

D) RISULTATI DELLE ANALISI E CONFRONTO CON LA NORMATIVA

I risultati delle analisi effettuate sono riportati nelle tabelle seguenti.

Tabella 1: Concentrazione di Rn-222 disciolto nelle acque di Lurisia (G = grotta; ZA = Zucco Alto)

Identificativo	Data prelievo	Bq/l Rn-222
Garbarino sorgente	01/08/05	4153
Garbarino sorgente	07/09/05	5013
Garbarino sorgente	23/02/06	3407
Garbarino degassata	01/08/05	3
Garbarino degassata	07/09/05	4
Garbarino degassata	23/02/06	6
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara G)	01/08/05	1012
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA)	07/09/05	6
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA)	23/02/06	15
Santa Barbara sorgente G	01/08/05	1010
Santa Barbara bouvette G	01/08/05	1056
Santa Barbara bouvette ZA	07/09/05	7
Santa Barbara bouvette ZA	23/02/06	11
Santa Barbara serbatoio ZA	07/09/05	30

Tabella 2: Concentrazione di attività alfa totale e beta totale nelle acque di Lurisia (G = grotta; ZA = Zucco Alto)

Identificativo	Misura	Bq/kg alfa	Inc %	Bq/kg beta	Inc %
Garbarino sorgente campione 01/08/05	16/08/05	3.736	7	11.496	7
	26/09/05	4.507	7	10.385	7
Garbarino sorgente campione 07/09/05	16/09/05	3.486	7.1	4.137	7.1
	26/09/05	3.405	7	4.738	7
Garbarino sorgente campione 23/02/06	08/03/06	4.223	7	4.004	7
Garbarino degassata campione 01/08/05	17/08/05	4.781	7	5.194	7
Garbarino degassata campione 23/02/06	08/03/06	5.129	7	4.448	7
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA) campione 07/09/05	14/09/05	0.221	8.6	0.402	9.9
	27/09/05	0.156	8.3	0.435	8.1
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA) campione 23/02/06	07/03/06	0.121	9.7	0.296	11
Santa Barbara sorgente G campione 23/02/06	09/03/06	0.065	12.8	0.115	22.4
Santa Barbara bouvette ZA campione 07/09/05	15/09/05	0.025	25.4	0.126	22.9
Santa Barbara bouvette ZA campione 23/02/06	07/03/06	0.033	20.7	< 0.086	
Santa Barbara serbatoio ZA campione 07/09/05	15/09/05	0.011	38.3	< 0.065	-

Tabella 3: Concentrazione di uranio nelle acque di Lurisia (G = grotta; ZA = Zucco Alto)

Identificativo	Data prelievo	Bq/kg Uranio tot.	Inc %	Bq/kg U-238	Bq/kg U-234
Garbarino sorgente	07/09/05	3.43	15	1.38	2.05
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA)	07/09/05	0.176	15	-	
Santa Barbara bouvette ZA	07/09/05	< 0.147	-	-	

Tabella 4: Concentrazione di Ra-226 nelle acque di Lurisia (G = grotta; ZA = Zucco Alto)

Identificativo	Data prelievo	Bq/kg Ra-226	M.A.R.
Garbarino sorgente	23/02/06	0.0388	0.0013
Garbarino degassata	23/02/06	0.0265	0.0013
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA)	23/02/06	0.0290	0.0012
Santa Barbara sorgente G	23/02/06	0.0176	0.0008
Santa Barbara bouvette ZA	23/02/06	0.025	0.0012

Tabella 5: Concentrazione di Ra-228 nelle acque di Lurisia (G = grotta; ZA = Zucco Alto)

Identificativo	Data prelievo	Bq/kg Ra-228 (Ac-228)
Garbarino sorgente	07/09/05	< 0.01425
Garbarino sorgente	23/02/06	< 0.00759
Garbarino degassata	23/02/06	< 0.00823
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA)	07/09/05	< 0.00697
Garbarino bouvette (Garbarino+Santa Barbara ZA)	23/02/06	< 0.00829
Santa Barbara sorgente G	23/02/06	< 0.00692
Santa Barbara bouvette ZA	07/09/05	< 0.00712
Santa Barbara bouvette ZA	23/02/06	< 0.00672

Dalla Tabella 1 e dalla Tabella 2 si nota chiaramente, come prevedibile, che le operazioni di degassamento, efficaci per l'abbattimento delle concentrazioni di radon, non influiscono in alcun modo sulla concentrazione di attività alfa totale e beta totale. I risultati della Tabella 2 inoltre, pur essendo in linea di massima confrontabili tra loro, testimoniano anche come la presenza di radon, sia pure in minima quantità, possa influire sulla concentrazione alfa totale e beta totale. Osservando infatti i risultati relativi allo stesso campione analizzato più volte, si nota come la concentrazione sia di attività alfa totale che di beta totale subisca leggere variazioni.

Come si può osservare dalla Tabella 2 e dalla Tabella 3, la concentrazione di uranio totale (U-238 + U-234) misurata nei campioni è del tutto paragonabile alla concentrazione di attività alfa totale misurata negli stessi campioni (circa 3,4 Bq/kg per l'acqua Garbarino pura e circa 0,17 Bq/kg per l'acqua Garbarino miscelata con l'acqua Santa Barbara Zucco Alto). Questo fatto sta ad indicare che gli isotopi dell'uranio sono sostanzialmente i soli responsabili dell'elevata attività alfa osservata.

Per l'acqua Garbarino è stato possibile verificare la composizione isotopica che risulta leggermente arricchita in ²³⁴U coerentemente con i valori recentemente pubblicati sulle acque naturali.

Per completezza si osserva inoltre che le concentrazioni di Ra-226 e Ra-228 sono molto modeste (vedi Tabella 4 e Tabella 5): i dati indicano infatti valori al di sotto della, piuttosto spinta, sensibilità strumentale (dell'ordine di qualche mBq/kg).

I risultati delle misure di radon riportati nella Tabella 2 evidenziano inoltre chiaramente l'utilizzo dell'acqua Santa Barbara Zucco Alto al posto dell'acqua Santa Barbara proveniente dalla grotta da fine agosto 2001. Infatti nelle misure di inizio agosto 2005 la concentrazione di radon è all'incirca uguale, intorno a 1000 Bq/l, per entrambe le acque che giungono alle bouvettes, cioè l'acqua Santa Barbara proveniente dalla grotta e la miscela di acqua Garbarino degassata e di acqua Santa Barbara della grotta. L'acqua Garbarino degassata non influisce quindi sulla concentrazione di radon della miscela, testimoniando l'efficacia del sistema di degassamento. Nelle misure di inizio settembre 2005 e di febbraio 2006, invece, la concentrazione di radon alle bouvettes è decisamente inferiore, poiché l'acqua Santa Barbara Zucco Alto è povera di radon.

I risultati delle misure sono stati confrontati con i limiti stabiliti delle norme vigenti.

Per quanto concerne il radon, la normativa di riferimento è la Raccomandazione Europea 2001/928/Euratom che fissa in 1000 Bq/l il limite di concentrazione di radon nelle acque, superato il quale, vengono considerate giustificate azioni di bonifica; sempre la medesima raccomandazione indica di fatto i 100 Bq/l come limite inferiore per eventuali azioni. Tale limite, come è già stato verificato in precedenza, viene rispettato mediante la procedura di degassamento della fonte Garbarino e l'utilizzo della fonte Santa Barbara Zucco Alto.

Il D.Lvo 31/01 relativo alle acque destinate al consumo umano elenca tuttavia, tra gli altri parametri, anche la valutazione della dose totale indicativa, dando come limite il valore di 0,1 mSv/anno. La dose totale indicativa non è una grandezza misurabile, ma si deve valutare in base alla concentrazione di ogni radionuclide emettitore alfa o beta e alla sua specifica radiotossicità. In linea di principio ciò presuppone di effettuare analisi molto dettagliate per identificare tutti i radionuclidi presenti e calcolarne la specifica concentrazione. Per semplificare le procedure di analisi, sono stati definiti a livello internazionale dei valori di concentrazione di attività alfa totale e beta totale da impiegarsi nelle attività di screening. Tali valori corrispondono attualmente a 0,5 Bq/l per l'attività alfa totale e 1 Bq/l per l'attività beta totale (Guidelines for drinking water quality, 3rd edition, Vol. 1, Recommendations, Geneva, WHO, 2004). Tuttavia il superamento di uno o di entrambi di questi valori non comporta

necessariamente il superamento del limite di 0,1 mSv/anno: tale circostanza dipende infatti dai radionuclidi disciolti. In questi casi occorre quindi procedere ad analisi più dettagliate per identificare e quantificare i vari radionuclidi emettitori alfa o beta.

E) VALUTAZIONI DOSIMETRICHE

Il calcolo della dose è stato effettuato per i campioni con più alta attività alfa totale, denominati Garbarino bouquet (Garbarino+Santa Barbara ZA) e Garbarino sorgente, considerando come unico radionuclide presente, in virtù dei risultati ottenuti dalle analisi effettuate, l'uranio. Utilizzando il coefficiente di dose riportato sul D.Lvo 241/00 e supponendo cautelativamente un consumo tipico di acqua destinata al consumo umano (0.7 litri al giorno per i lattanti, 1 litro al giorno per i bambini e 2 litri al giorno per gli adulti) sono stati ottenuti i risultati riportati nelle tabelle seguenti.

Tabella 6: Dose totale indicativa annuale per i lattanti (consumo di acqua pari a 0.7 litri al giorno)

Identificativo	Sv/Bq U-238	Bq/kg U-238	mSv/anno U-238	Sv/Bq U-234	Bq/kg U-234	mSv/anno U-234
Garbarino bouquet	$3.4 \cdot 10^{-7}$	0.176	0.015	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.176	0.017
Garbarino sorgente	$3.4 \cdot 10^{-7}$	1.38	0.120	$3.7 \cdot 10^{-7}$	2.050	0.194

Tabella 7: Dose totale indicativa annuale per i bambini tra 2 e 7 anni (consumo di acqua pari a 1 litro al giorno)

Identificativo	Sv/Bq U-238	Bq/kg U-238	mSv/anno U-238	Sv/Bq U-234	Bq/kg U-234	mSv/anno U-234
Garbarino bouquet	$8.0 \cdot 10^{-8}$	0.176	0.005	$8.8 \cdot 10^{-8}$	0.176	0.006
Garbarino sorgente	$8.0 \cdot 10^{-8}$	1.500	0.040	$8.8 \cdot 10^{-8}$	2.100	0.066

Tabella 8: Dose totale indicativa annuale per gli adulti (consumo di acqua pari a 2 litri al giorno)

Identificativo	Sv/Bq U-238	Bq/kg U-238	mSv/anno U-238	Sv/Bq U-234	Bq/kg U-234	mSv/anno U-234
Garbarino bouquet	$4.5 \cdot 10^{-8}$	0.176	0.006	$4.9 \cdot 10^{-8}$	0.176	0.006
Garbarino sorgente	$4.5 \cdot 10^{-8}$	1.5	0.045	$4.9 \cdot 10^{-8}$	2.1	0.073

Tabella 9: Dose totale indicativa annuale

Popolazione	Identificativo	mSv/anno U-238	mSv/anno U-234	mSv/anno totali
Lattanti	Garbarino bouquet	0.015	0.017	0.032
	Garbarino sorgente	0.120	0.194	0.314
Bambini	Garbarino bouquet	0.005	0.006	0.011
	Garbarino sorgente	0.040	0.066	0.106
Adulti	Garbarino bouquet	0.006	0.006	0.012
	Garbarino sorgente	0.045	0.073	0.118

Per il campione Garbarino bouquet, non è stato possibile scindere la concentrazione di uranio totale nei contributi relativi all'U-238 e all'U-234 (vedi Tabella 3) e a scopo cautelativo la dose è stata calcolata supponendo di attribuire tutta l'attività o all'U-238 o all'U-234. Anche in questo modo, tuttavia, la dose totale indicativa attribuita all'uranio non supera il limite di 0,1 mSv/anno stabilito dalla normativa (D.Lvo 31/01). Per il campione Garbarino sorgente, invece, la dose calcolata supera il limite per tutte le tre classi di popolazione. Tuttavia occorre rimarcare che questo campione è stato prelevato prima di qualsiasi trattamento e non è quindi rappresentativo dell'acqua realmente fornita all'utenza, che invece è rappresentata dal campione Garbarino bouquet.

F) CONCLUSIONI

Alla luce dello studio condotto è stato verificato che l'acqua Santa Barbara, in particolare la sorgente Zucco Alto esterna alla grotta ed ora utilizzata nello stabilimento termale, non presenta livelli elevati di radioattività naturale. L'acqua Garbarino, invece, contiene elevati quantitativi di uranio. Tuttavia ai fini sanitari della popolazione l'utilizzo nello stabilimento non comporta il superamento del limite di dose indicativa annuale stabilito dalla normativa (D.Lvo 31/2001). Infatti il superamento del limite si avrebbe solamente con l'utilizzo dell'acqua pura e non miscelata con l'acqua Santa Barbara Zucco Alto come invece avviene. Tale miscelazione, effettuata inizialmente solo per ridurre gli elevati livelli di radon dell'acqua Garbarino, si è rivelata quindi efficace anche per ridurre la concentrazione di uranio e poter così utilizzare l'acqua nello stabilimento termale anche alla luce del D.Lvo 31/2001. E' comunque stato concordato con l'ASL territorialmente competente un piano di campionamento dell'acqua erogata alle bouvettes delle terme al fine di controllare l'effettiva concentrazione di uranio nel corso dell'anno e le eventuali conseguenze a livello normativo e sanitario.

Bibliografia

CTN-AGF "Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale: H3, α e β totale in acque potabili, α e β emettitori artificiali e naturali in matrici ambientali" AGF-T-GTE-03-01.

CTN-AGF "Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale derivanti dall'adeguamento dei relativi insiemi di dati" 2002.

UNI EN 25667-1: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alla definizione dei programmi di campionamento –1996.

UNI EN 25667-2: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alla tecniche di campionamento – 1996.

UNI EN 25667-3: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida per la conservazione ed il maneggiamento di campioni –1998.

UNI CEI ENV 13005: Guida all'espressione dell'incertezza di misura – 2000.

ISO 10703: 1997 Water quality -- Determination of the activity concentration of radionuclides by high resolution gamma-ray spectrometry.

ISO 11929-3: 2000 Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements -- Part 3: Fundamentals and application to counting measurements by high resolution gamma spectrometry, without the influence of sample treatment.

Pylon - "model AB-5 - Portable radiation monitor ", Manual number A900024.

Pylon -"instruction manual for using pylon model 110A and 300A Lucas cells with the Pylon model AB-5", Manual number A900071.

Pylon - "model WG 1001 - vacuum water degassing system", Manual number A900037.

Yang D.,1990. "Study on determination of Np, Pu, and Am with extraction-liquid scintillation counting and its application to assay of transuranium elements in high level radioactive-waste". PhD Thesis, Tsinghua University, Beijing, P.R.C.

Forte.M. et al. « Natural radionuclides measurements in drinking water by liquid scintillation counting Methods and results » Proceedeings of Ninth International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis . Maidstone Kent 2002.

Bianchi D. et al " Determination of the isotopic ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in liquid scintillation and environmental applications" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 553 (2005) pp.543-549.