

RADIOATTIVITÀ DELLE ACQUE POTABILI PIEMONTESI: RISULTATI DELLO SCREENING ALFA /BETA TOTALE E DELLE ANALISI DI APPROFONDIMENTO

D.Bianchi¹, S.Gastaldo¹, G.Garbarino², M.Ghione², M.C.Losana², M. Magnoni², G.Rabbia¹

ARPA Piemonte - Centro regionale per le radiazioni ionizzanti e non ionizzanti

¹*Spalto Marengo, 33 – 15100 Alessandria*

²*Via Jervis, 30 – 10015 Ivrea (TO)*

INTRODUZIONE

Il monitoraggio della radioattività nelle acque potabili in Italia ha, piuttosto recentemente, ricevuto un discreto impulso dalla novità normativa introdotta dal Decreto Legislativo 31/2001. Tale Decreto ha infatti stabilito un *limite di dose totale indicativa* pari a 0,1 mSv/anno derivante dal consumo di acqua potabile. A livello internazionale sono stati definiti valori di screening per la verifica del limite, riferiti alla concentrazione di attività alfa/beta pari rispettivamente a 0,5 Bq/kg per l'attività alfa totale e 1 Bq/kg per l'attività beta totale [1].

Dal 2005 l'ARPA Piemonte ha intrapreso un progetto generale di monitoraggio riguardante tutta la Regione mediante l'analisi in scintillazione liquida di campioni d'acqua potabile prelevati dalle AASSLL piemontesi, impiegando rivelatori Ultra Low Level Quantulus 1220. Ad oggi sono stati analizzati oltre 400 campioni, provenienti da varie parti del Piemonte. I dati raccolti consentono fin d'ora una copertura pressoché totale del territorio delle province di Alessandria, Asti, Cuneo e Novara e, parzialmente, di quella di Torino.

Il presente lavoro illustra i risultati fin qui ottenuti dallo screening alfa beta totale e dalle analisi di approfondimento per la determinazione dei radionuclidi presenti (in particolare, misure di Uranio), eseguite sui campioni che hanno superato il livello di attività alfa totale di 0,1 Bq/kg, preso come riferimento dal nostro laboratorio per l'avvio di indagini più approfondite (analisi radioisotopiche mirate). L'adozione di un tale valore, inferiore a quello (0,5 Bq/kg) suggerito dall'OMS, è motivata dal fatto che il valore 0,5 Bq/kg, nel caso in cui la concentrazione sia riferita al ²²⁶Ra, potrebbe risultare non coerente con il livello dosimetrico di 0,1 mSv/anno, fissato dalla normativa: in questi casi infatti, alla presenza del ²²⁶Ra potrebbe associarsi quella del ²²⁸Ra (un beta emettitore puro) in misura tale da determinare un superamento del limite di dose.

MATERIALI E METODI

Sia le misure di attività alfa totale e di attività beta totale che quelle di uranio sono state effettuate con la tecnica della scintillazione liquida con discriminazione alfa/beta [2].

Per le misure di attività alfa totale e beta totale i campioni sono stati acidificati con HNO₃ fino a un pH di 2,7 e poi concentrati per evaporazione su piastra fino a raggiungere 1/10 del volume iniziale. Sono state utilizzate fiale in polietilene a bassa diffusione da 20 ml in cui sono stati mescolati 8 ml di campione concentrato con 12 ml di liquido scintillante Quiksafe 400 della Zinsser. Le fiale così composte sono state agitate per miscelare bene campione e scintillante e, dopo un'ora di attesa per lasciar decadere la chemiluminescenza e la fotoluminescenza, sono state contate per tempi variabili tra 480 e 1000 minuti in uno scintillatore liquido Ultra Low Level Quantulus 1220 della Perkin Elmer in modalità di discriminazione degli impulsi per distinguere l'attività alfa dall'attività beta.

Il metodo di preparazione e misura, la taratura in efficienza e la messa a punto del circuito di discriminazione alfa/beta sono state eseguite secondo le modalità descritte nella scheda CTN-AGF

AB 02 [3] e già utilizzato in passato in altri studi [4]. Le Minime Concentrazioni Rivelabili (MAR) sono dell'ordine di 0,010-0,020 Bq/kg per l'attività alfa totale e 0,060-0,080 per l'attività beta totale. Le misure di Uranio sono state effettuate utilizzando un metodo di estrazione diretta con lettura in scintillazione liquida. Sulla base delle pubblicazioni di Yang e altri ricercatori [5], si è realizzato in laboratorio un “cocktail estraente” basato sull'aggiunta dell'agente complessante TOPO (trioctyl-phosphin oxide) a un “cocktail” per scintillazione insolubile in acqua. Il cocktail viene addizionato al campione d'acqua precedentemente acidificato con HNO₃ e concentrato 1/10 su piastra. L'estrazione avviene per aggiunta diretta di 10 ml di campione a 10 ml di cocktail, agitando la vial di misura per pochi minuti e lasciando riposare fino alla separazione delle fasi. La determinazione dell'efficienza e del parametro di discriminazione alfa/beta ottimale sono stati effettuati utilizzando una sorgente di Uranio naturale caratterizzata in composizione isotopica mediante misure di spettrometria di massa, come descritto in dettaglio in un precedente lavoro [6]. La deconvoluzione degli spettri ottenuti in scintillazione liquida allo scopo della quantificazione separata del contributo dell'²³⁴U e del ²³⁸U sono stati effettuati utilizzando il codice PAW [7], programma di visualizzazione ed analisi dati utilizzato al CERN nella fisica delle alte energie, con una routine dedicata.

ANALISI EFFETTUATE

In questo lavoro sono riportati i risultati delle analisi effettuate negli anni 2005, 2006 e 2007. Nel corso di questi tre anni sono stati analizzati 461 campioni, provenienti da pozzi e acquedotti del territorio piemontese. Per la valutazione della dose totale indicativa sono state effettuate analisi di attività alfa e beta totale e solo nei casi in cui la concentrazione di attività alfa totale è risultata prossima o superiore a 0,1 Bq/kg sono state effettuate analisi di uranio per approfondimento. I campioni fanno quindi parte dei campioni previsti dai piani di monitoraggio delle acque potabili redatti dagli organi del Servizio Sanitario Locale per ottemperare al D.Lvo 31/2001, scelti in base ai criteri di maggiore utenza e di provenienza sotterranea (pozzi).

Alcuni campioni sono stati ripetuti, quindi il numero di analisi è in alcuni casi leggermente superiore al numero di siti in cui i campioni sono stati prelevati. Ai fini dell'analisi dei dati i risultati di questi campioni sono stati mediati, per avere un unico valore rappresentativo del sito.

	Provincia	2005	2006	2007	TOTALE	Siti di prelievo
ASL 5	TO			23	23	23
ASL7	TO	3	3	27	33	31
ASL9	TO	23	43	1	67	65
ASL13	NO	42			42	42
ASL15	CN	1	2	14	17	16
ASL16	CN	1	23	22	46	44
ASL17	CN	1	2	2	5	3
ASL18	CN	2	22	22	46	39
ASL19	AT		59	9	68	59
ASL20	AL		37	22	59	58
ASL21	AL			9	9	9
ASL22	AL		24	17	41	39
Acquedotto Torino	TO	2	1	2	5	1
TOTALE		75	216	170	461	429

Tabella 1: Numero e provenienza dei campioni analizzati negli anni 2005-2006-2007.

Come si osserva la copertura del territorio piemontese è quasi completa, mancando solo le province di Vercelli, Biella e Verbano Cusio Ossola e parte della provincia di Torino. I dati relativi alla distribuzione regionale dei punti di campionamento delle acque potabili sono riportati in Figura 1.

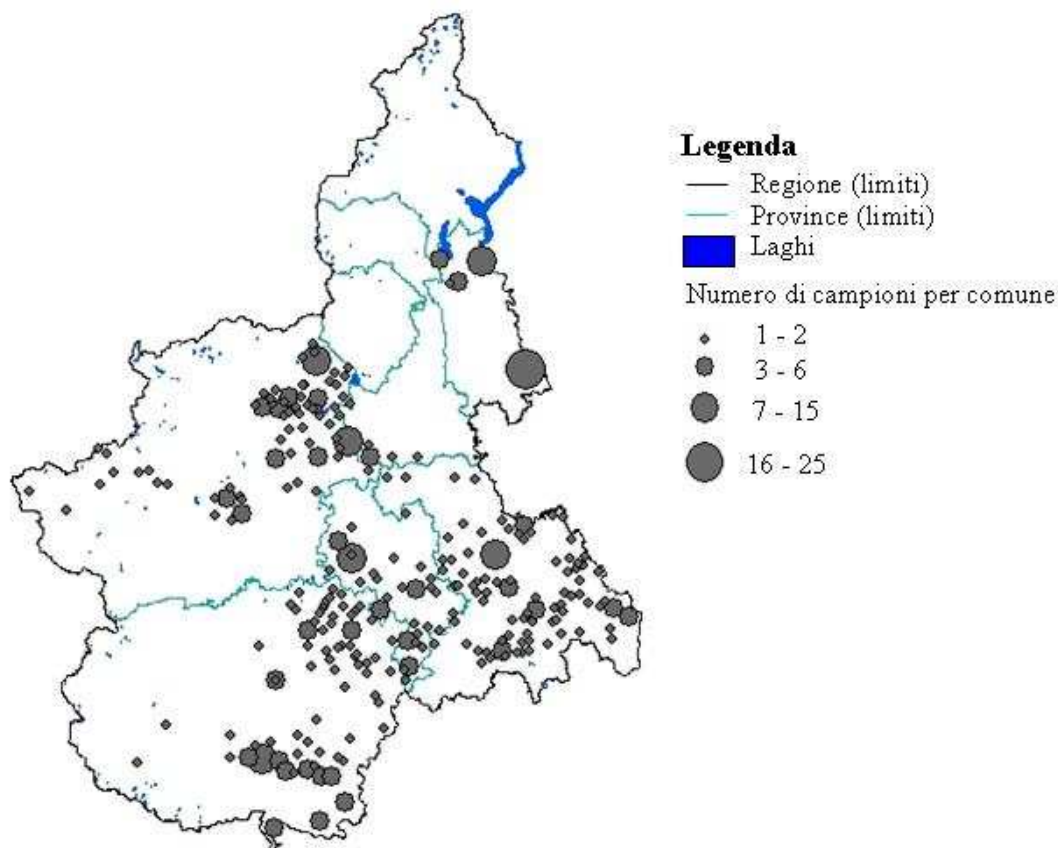


Figura 1: Localizzazione dei punti di campionamento.

ANALISI DEI DATI

I dati relativi a ogni singola ASL sono stati raggruppati. I valori superiori alla M.A.R. sono stati mediati, sono stati identificati i valori minimi e massimi e sono stati contati i valori che superano i livelli soglia di 0,1 Bq/kg per l'attività alfa totale e di 1 Bq/kg per l'attività beta totale.

Attività alfa totale

Nel grafico (Figura 2) è riportata l'analisi dei dati per l'attività alfa totale. Tra parentesi è indicato il numero di dati utilizzato per calcolare il valore medio.

Come si può osservare il valore medio più alto è quello dei campioni provenienti dall'ASL21 ($0,096 \pm 0,073$ Bq/kg) e in seguito dall'ASL17 ($0,073 \pm 0,019$ Bq/kg). In entrambi i casi però il numero dei campioni utilizzati per il calcolo non è elevato (9 campioni per l'ASL21 e solo 3 campioni per l'ASL17), quindi i dati ottenuti non possono essere considerati particolarmente significativi (possono essere infatti influenzati molto da un valore molto alto come nel caso dell'ASL21). Il valore medio pari a $0,067 \pm 0,054$ Bq/kg del'ASL19, ottenuto da 50 dati, ha invece una certa attendibilità. Anche il valore massimo dell'ASL19 è tra i più elevati. Valori medi bassi si hanno invece per le ASL13 ($0,022 \pm 0,012$ Bq/kg), ASL22 ($0,025 \pm 0,010$ Bq/kg) e ASL16 ($0,031 \pm 0,015$ Bq/kg). In Figura 3 sono invece rappresentati i valori medi in confronto ai valori medi calcolati scartando i dati maggiori di 0,1

Bq/kg. Per alcune ASL, come ad esempio l’ASL21 o l’ASL19, si nota che scartando i valori più elevati la concentrazione media si abbassa più del 40 %, riportando il valor medio in linea con i valori medi delle altre ASL. Tra parentesi è sempre indicato il numero dei dati utilizzato per i calcoli.

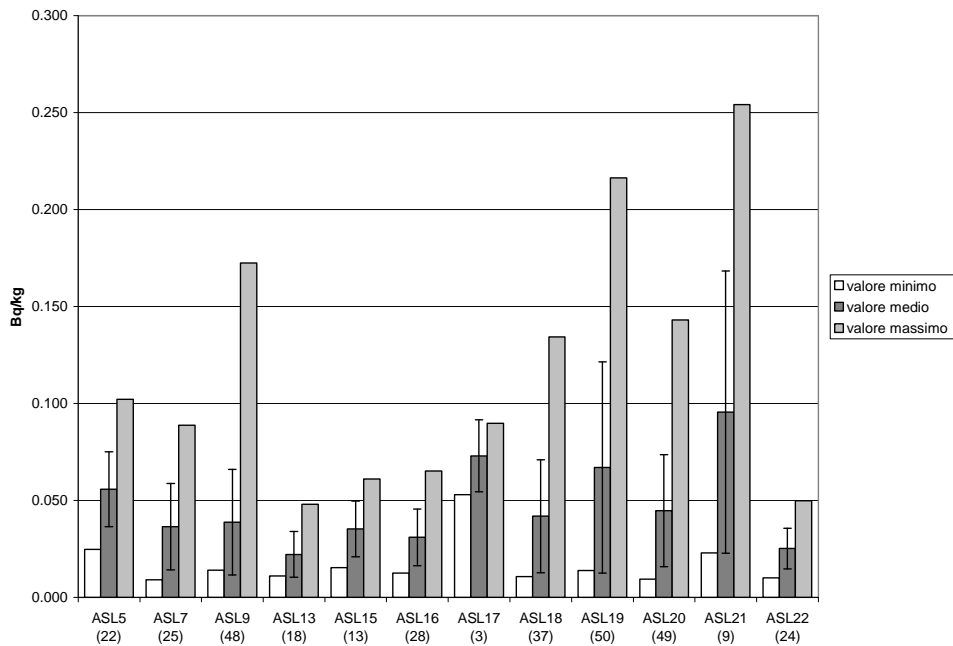


Figura 2: Valori minimi, medi e massimi di concentrazione di attività alfa totale nei campioni analizzati (tra parentesi è indicato il numero di dati utilizzato per calcolare il valor medio).

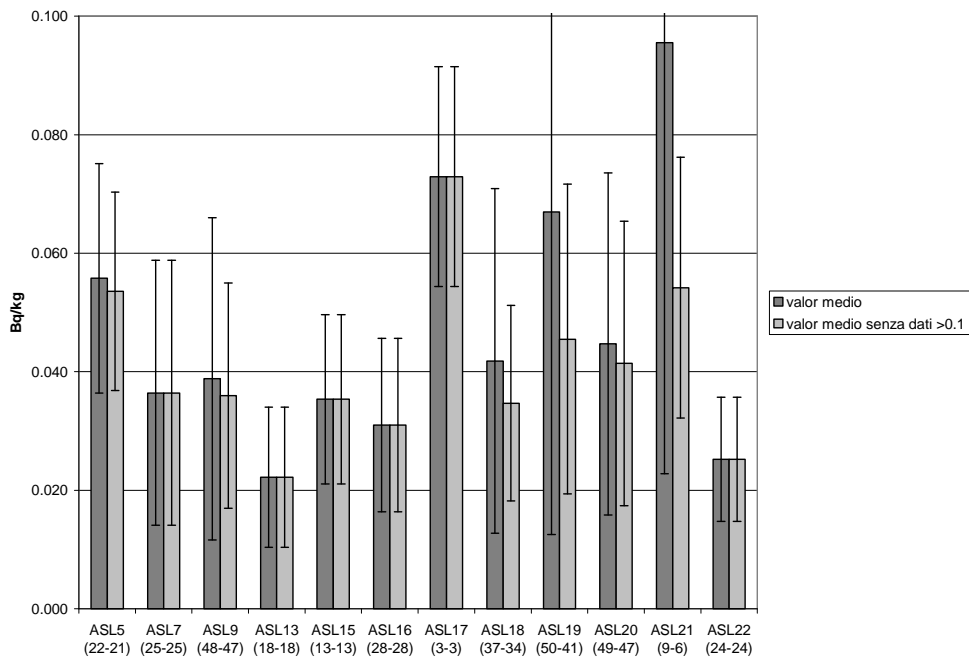


Figura 3: Valori medi calcolati con tutti i dati e valori medi calcolati escludendo le concentrazioni maggiori di 0,1 Bq/kg (tra parentesi è indicato il numero di dati utilizzato per i calcoli).

Analisi di approfondimento: misure dell’Uranio

I campioni analizzati negli anni 2005 – 2006 che hanno evidenziato un superamento del livello di soglia di 0,1 Bq/l sono stati sottoposti nel 2007 ad analisi radioisotopiche mirate. E’ stata determinata innanzi tutto la concentrazione di Uranio, elemento naturalmente presente nel terreno che viene trasferito all’ acqua in porzione variabile in funzione della concentrazione nel terreno stesso e delle caratteristiche geolitologiche. In tutti i campioni analizzati (ASL18 e 19) è stato in effetti trovato un buon accordo tra la concentrazione di Uranio totale e l’attività alfa/beta misurata (Figura 4).

La determinazione dell’Uranio mediante estrazione selettiva e lettura in scintillazione liquida consente anche di applicare allo spettro programmi di deconvoluzione spettrale allo scopo della separazione dei contributi di ^{234}U e ^{238}U . Questa distinzione è importante ai fini del calcolo della dose in quanto di solito rapporto $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ nelle acque potabili supera l’unità a causa di un meccanismo intrinseco del processo di trasferimento suolo/acqua [8]. Come esempio si riporta (Figura 5) lo spettro del campione prelevato a Castagnole Lanze (ASL19): nel fit i parametri P1 e P2 rappresentano rispettivamente i conteggi sul picco del ^{238}U , a sinistra, e il rapporto $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ quindi, per questo campione risulta in particolare:

Concentrazione ^{238}U	1,0 E-2 ($\pm 10\%$)	[Bq/kg]
Concentrazione ^{234}U	1,4 E-2 ($\pm 10\%$)	[Bq/kg]

L’analisi spettrale permette anche facilmente di distinguere il contributo dell’ uranio da quello di altri alfa emettitori eventualmente presenti nel cocktail, come il radon che viene facilmente estratto in fase organica e può essere rilevato, anche a seguito del degassaggio del campione, in bassissime concentrazioni (conteggi oltre il canale 700 in figura).

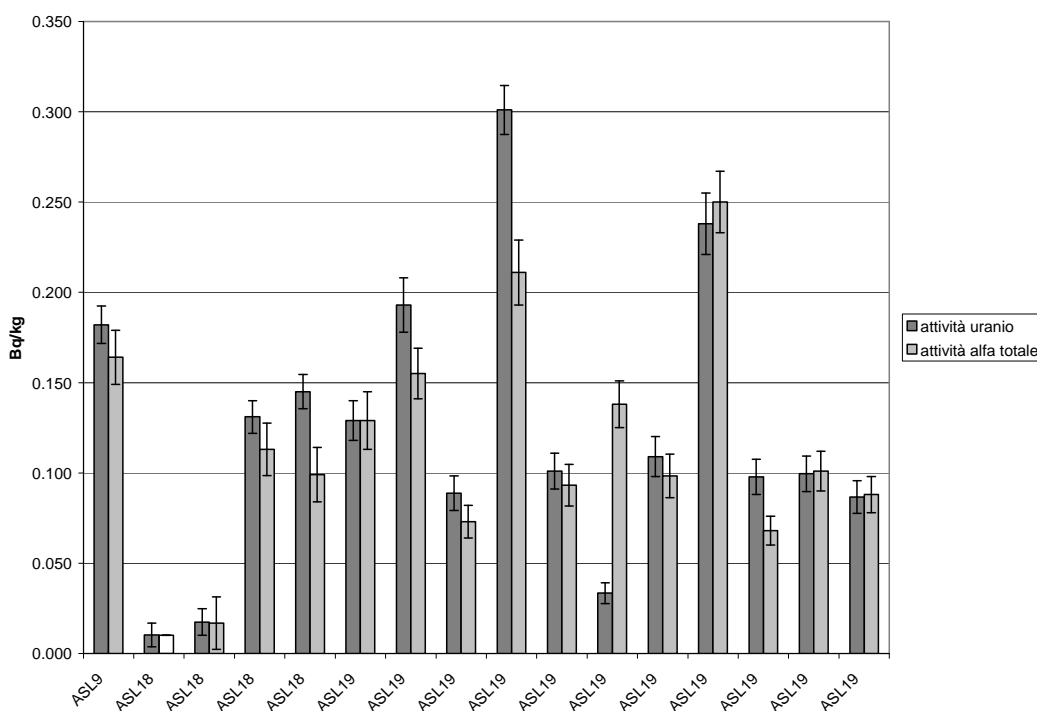


Figura 4: Concentrazioni di uranio in alcuni campioni. Si osserva quasi sempre una corrispondenza con la concentrazione di attività alfa totale.

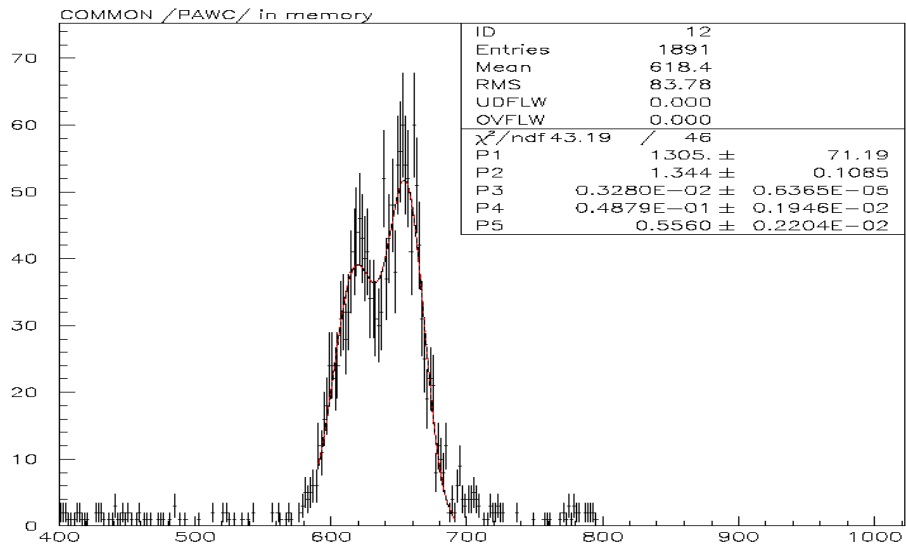


Figura 5: Spettro di analisi in scintillazione liquida per la determinazione di ^{234}U e ^{238}U .

Attività beta totale

Per l'analisi dei dati delle concentrazioni di attività beta totale si è proceduto in maniera analoga all'attività alfa totale. Nella figura seguente sono riportati i valori medi, minimi e massimi per ogni ASL, nonché tra parentesi il numero di dati utilizzato per calcolare il valor medio. Le concentrazioni beta sono ovviamente maggiori di quelle alfa ed hanno anche un intervallo di variazione più ampio. Le concentrazioni di attività beta totale non sono correlate in maniera significativa a quelle alfa. Per le attività beta totali non si sono avuti superamenti del valore di riferimento (1 Bq/kg).

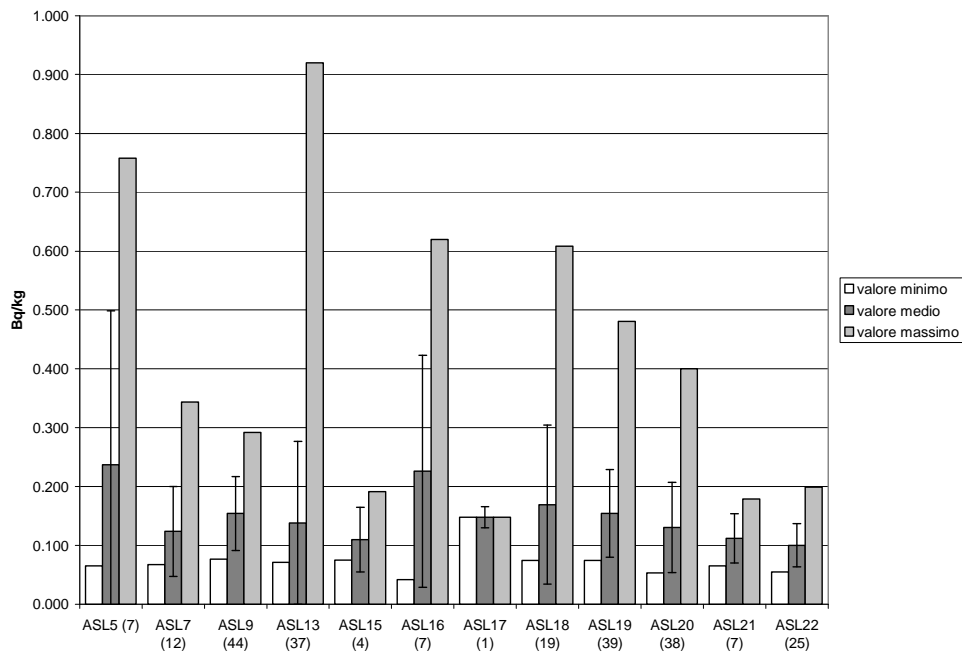


Figura 6: Valori minimi, medi e massimi di concentrazione di attività beta totale nei campioni analizzati (tra parentesi è indicato il numero di dati utilizzato per calcolare il valor medio).

DISTRIBUZIONE DELLE CONCENTRAZIONI

La distribuzione delle concentrazioni di attività alfa totale e di attività beta totale, rappresentata in Figura 7 e Figura 8, appare di tipo lognormale. Per la suddivisione in classi sono stati scartati i valori inferiori alla M.A.R..

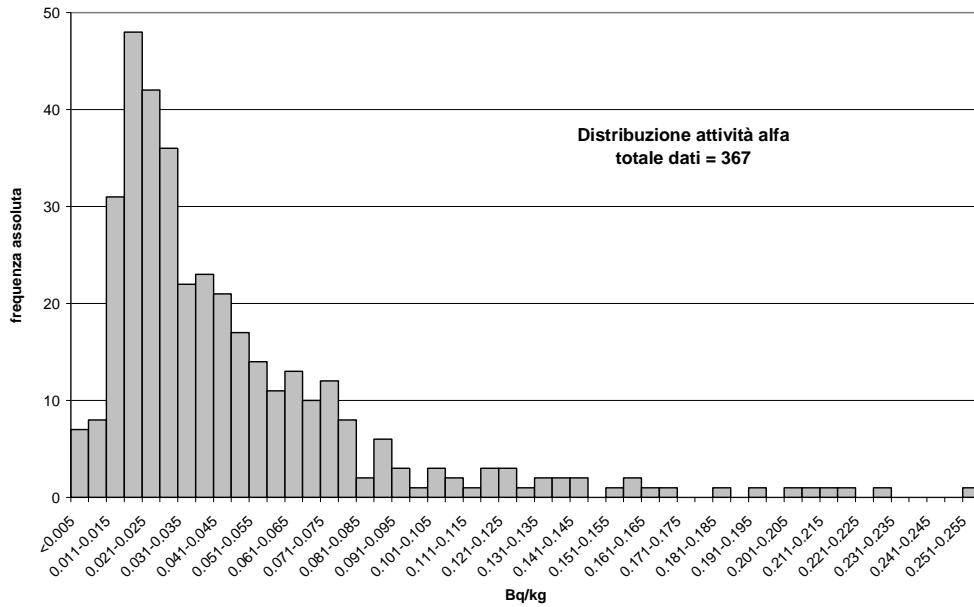


Figura 7: Distribuzione delle concentrazioni di attività alfa totale.

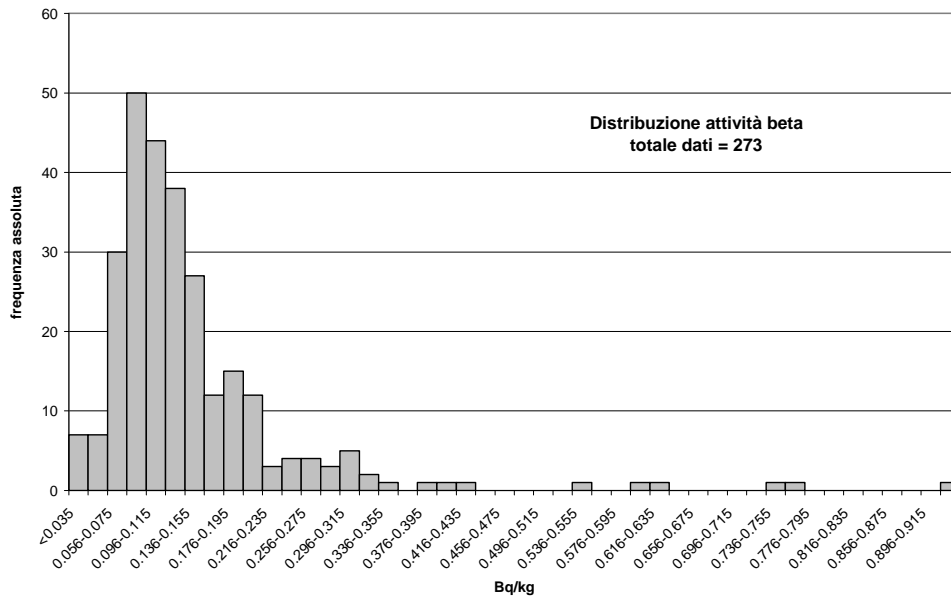


Figura 8: Distribuzione delle concentrazioni di attività beta totale.

VALUTAZIONI DOSIMETRICHE

La normativa in vigore stabilisce il limite di 0,1 mSv/anno per la dose totale indicativa. Per effettuare il calcolo esatto sarebbe quindi necessario conoscere esattamente l'attività di ogni radionuclide contenuto nell'acqua. Come già detto in premessa le analisi di attività alfa e beta totale sono le analisi di screening più adatte a definire se il consumo di un certo tipo di acqua possa o meno portare al superamento del limite di dose. Le valutazioni dosimetriche sono state effettuate sia con i dati specifici dell'uranio, per i campioni per i quali è stato misurato, sia supponendo che tutta l'attività alfa totale sia imputabile all'uranio per i territori di competenza delle ASL. Questa ipotesi è stata fatta sui risultati delle misure di uranio, che come già illustrato sono molto spesso consistenti con l'attività alfa totale. Ovviamente così facendo si opera una sovrastima della dose, perché il valore medio dell'attività alfa totale per ogni ASL è stato calcolato escludendo i dati inferiori alla M.A.R..

Stima della dose dalle misure di uranio

Dall'attività di uranio totale sono stati scorporati i contributi dell' ^{234}U e dell' ^{238}U . Per fare ciò si è supposto che il rapporto tra i due isotopi sia pari a 1,7 che è il valore medio tra i rapporti tra ^{234}U e ^{238}U disciolti nelle acque della Lombardia [9]. I coefficienti di dose per l' ^{234}U e per l' ^{238}U sono stati tratti dalla normativa (D.Lvo 230/95 e s.m.i.). Sono state quindi calcolate le dosi per i due isotopi separatamente e poi sono state sommate.

I calcoli dosimetrici danno valori di dose media annuale molto al di sotto del limite stabilito dalla normativa. Infatti la dose totale, ottenuta sommando i contributi dei due isotopi, è circa due ordini di grandezza inferiore a 0,1 mSv/anno anche per le categorie più sensibili della popolazione.

Nella tabella seguente è riportato il valore medio delle dosi ottenute da ogni singolo campione e il valore ottenuto dal campione con la più alta concentrazione di uranio. Le incertezze sono state calcolate per propagazione gaussiana.

	Consumo acqua Kg/giorno	Dose media $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Incerteza $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Dose max $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Incerteza $\mu\text{Sv}/\text{anno}$
Bambini anni 1-2	0.7	4.0	2.5	9.7	0.6
Bambini anni 7-12	1	3.2	2.0	5.1	0.5
Adulti anni > 17	2	4.3	2.7	10.4	0.7

Tabella 2: Dose totale indicativa da consumo di acqua per tre differenti classi di età della popolazione da singoli campioni di acqua.

Stima della dose dalle misure di attività alfa totale

Supponendo che tutta l'attività alfa totale sia imputabile all'uranio e procedendo come in precedenza si sono ottenuti i risultati riportati nella tabella seguente.

Come già ottenuto per i singoli campioni, i valori di dose sono inferiori al limite stabilito dalla normativa di due o tre ordini di grandezza. Ovviamente le dosi medie per ASL sono anche inferiori a quelle calcolate con i valori di uranio, in quanto i campioni in cui è stato misurato l'uranio erano quelli in cui l'attività alfa totale raggiungeva valori superiori a 0,1 Bq/kg.

	Bambini anni 1-2		Bambini anni 7-12		Adulti anni > 17	
	Dose $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Incertezza $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Dose $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Incertezza $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Dose $\mu\text{Sv}/\text{anno}$	Incertezza $\mu\text{Sv}/\text{anno}$
ASL5	1.8	0.9	1.5	0.7	1.9	0.9
ASL7	1.2	1.0	1.0	0.8	1.3	1.1
ASL9	1.3	1.2	1.0	1.0	1.3	1.3
ASL13	0.7	0.5	0.6	0.4	0.8	0.6
ASL15	1.1	0.6	0.9	0.5	1.2	0.7
ASL16	1.0	0.7	0.8	0.5	1.1	0.7
ASL17	2.4	0.8	1.9	0.7	2.5	0.9
ASL18	1.3	1.3	1.1	1.1	1.5	1.4
ASL19	2.2	2.4	1.8	2.0	2.3	2.6
ASL20	1.4	1.3	1.2	1.0	1.6	1.4
ASL21	3.1	3.2	2.5	2.6	3.3	3.5
ASL22	0.8	0.5	0.7	0.4	0.9	0.5

Tabella 3: Dose totale indicativa da consumo di acqua per tre differenti classi della popolazione per territorio delle ASL.

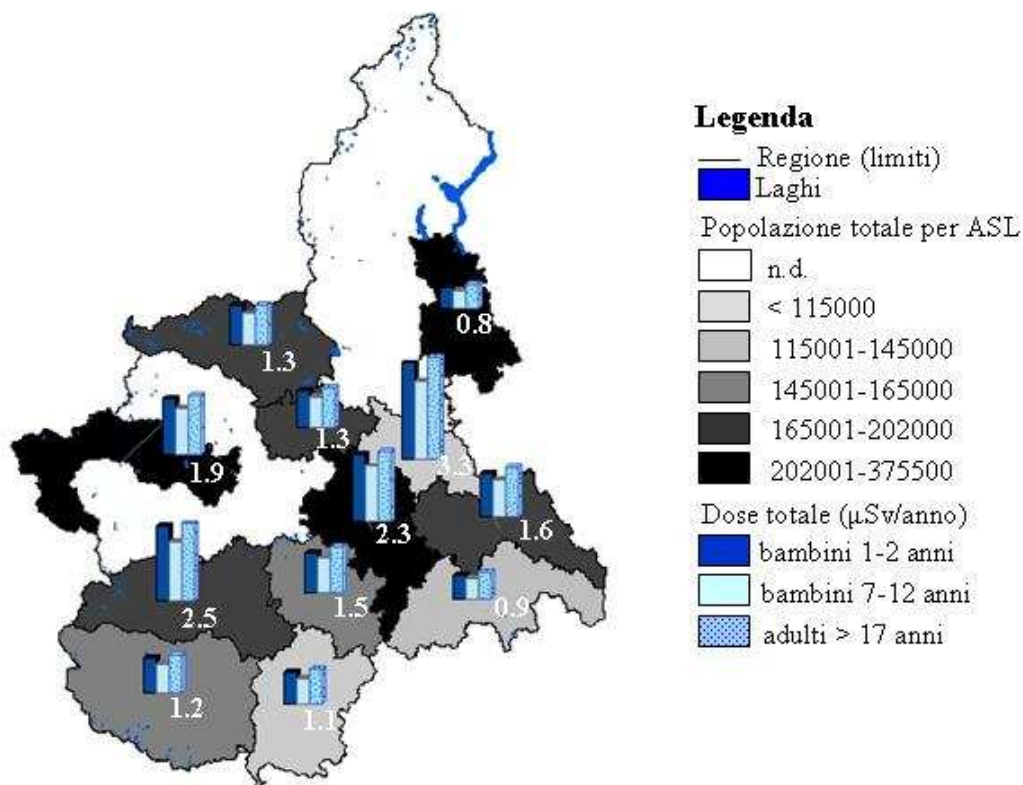


Figura 9: Dose totale indicativa da consumo di acqua in funzione delle classi di età e della popolazione residente per ASL. E' indicata la dose in $\mu\text{Sv}/\text{anno}$ per gli adulti, che è maggiore di quella per i bambini di 1-2 anni e di quella per i bambini di 7-12 anni.

CONCLUSIONI

Le analisi effettuate consentono di caratterizzare quasi totalmente le acque potabili del territorio piemontese. I valori misurati non superano mai le concentrazioni di 0,5 Bq/kg per l'attività alfa totale e 1 Bq/kg per l'attività beta totale raccomandate a livello internazionale [1]. Nei casi in cui i valori di attività alfa totale superavano la concentrazione di 0,1 Bq/kg sono state effettuate misure di uranio di approfondimento che hanno dimostrato che la gran parte dell'attività alfa totale è dovuta all'uranio disciolto. Anche in questi casi, comunque, la dose totale indicativa, calcolata supponendo che tutta l'attività alfa totale sia dovuta all'uranio, è molto inferiore al limite di 0,1 mSv/anno stabilito dalla normativa. Si conclude che sul territorio piemontese, alla luce di più di 400 campioni analizzati, non ci sono situazioni tali da far supporre il superamento del limite di dose di 0,1 mSv/anno. Esistono tuttavia delle diversificazioni tra le differenti province che saranno oggetto di approfondimenti in futuro.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il personale del Servizio Sanitario che ha effettuato i campionamenti.

Si ringrazia il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate dell'Università del Piemonte Orientale Sede di Alessandria e il prof. Giuseppe Dellacasa e il dott. Pietro Cortese, per l'indispensabile contributo fornito nella stesura e utilizzazione del software di analisi spettrale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd edition, Vol.1 Recommendations, Geneva, WHO, 2004.
- [2] Instrument manual – 1220 Quantulus Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer; PerkinElmer.
- [3] Losana, Magnoni, Rusconi, Forte AGF-T-GTE-04-01 “Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale: H3, α e β emettitori artificiali e naturali in matrici ambientali” APAT Centro Tematico Nazionale Agenti Fisici – Allegato 3 CTN AGF AB02 “Determinazione del contenuto di attività alfa totale e beta totale in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida” Rev.00 4/4/2005.
- [4] Losana, Magnoni, Chiaberto, Righino, Serena, Bertino, Bellotto, Tripodi, Ghione, Bianchi, Merlano “Caratterizzazione dei livelli di radioattività naturale in un'acqua termale: il caso di Lurisia”, Terzo Convegno Nazionale “Controllo ambientale degli agenti fisici: dal monitoraggio alle azioni di risanamento e bonifica”; Biella 7-9 giugno 2006.
- [5] 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.
- [6] Bianchi, Gastaldo, Merlano, Dellacasa, Cortese “Determinazione del rapporto isotopico $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in scintillazione liquida e relative applicazioni ambientali”, Convegno AIRP Verona 16 -18 Settembre 2004.
- [7] CN/ASD Group, PAW(Physics Analysis Workstation) Users Guide, CERN Program Library Q121. CERN, Geneva, 1995.
- [8] Forte, Rusconi, Di Caprio, Bellinzona, Sgorbati “Natural radionuclide measurements in drinking water by liquid scintillation counting methods and result” Proceeding of the Ninth International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Maidstone Kent, 2002.
- [9] Forte, Rusconi, Bellinzona, Gallini, Panzeri, Russo, Danieli, Gatti, “Rapporto di indagine sul contenuto di radioattività naturale nelle acque di falda del distretto di Parabiago”, ARPA Lombardia.