

MISURE DI TRIZIO NEL PERCOLATO DI DISCARICA IN PIEMONTE

M.C. Losana, G.Garbarino, S. Gastaldo, M. Marga, M.Magnoni
ARPA Piemonte – Dipartimento Radiazioni
Via Jervis, 30 – 10015 Ivrea (TO)

INTRODUZIONE

Il trizio presente in ambiente può derivare dall'interazione dei raggi cosmici con le molecole dell'atmosfera oppure da attività antropiche, soprattutto legate agli impianti nucleari. Come ben noto, l'attività nucleare in Italia è stata sospesa ormai da molti anni, quindi non esistono più grosse fonti di pressione sul territorio.

In Piemonte ormai da una decina di anni vengono effettuate analisi delle concentrazioni di trizio in alcune matrici ambientali quali acque superficiali (fluviali e lacustri), acque sotterranee e atmosferiche con la tecnica della scintillazione liquida. Le concentrazioni misurate si attestano intorno a valori dell'ordine di pochi Bq/kg, ma per alcuni campioni sono risultate inferiori alla sensibilità strumentale di circa 2 Bq/kg: tali livelli si possono considerare come “fondo ambientale naturale”, non significativamente influenzato cioè da fonti di origine antropica.

Un'eccezione a questo scenario si riscontra però in una particolare matrice: il percolato di discarica. E' stato osservato infatti che la presenza di trizio nel percolato di discarica può contenere quantità di trizio ben superiori (almeno di un ordine di grandezza) a quelle normalmente presenti in ambiente. Il trizio in ambiente può presentarsi sotto forma di acqua triziata (HTO) oppure anche legato alla sostanza organica (OBT, Organically Bound Tritium). L'analisi tradizionale del trizio si riferisce di solito all'HTO e prevede la distillazione del campione (ISO 9698). Tutti le analisi svolte da ARPA Piemonte negli anni scorsi sono sempre state effettuate in questo modo. Tuttavia il percolato di discarica può contenere in linea di principio anche materia organica contenente trizio. La tecnica della distillazione può quindi sottostimare il quantitativo di trizio realmente presente nel campione, andando a quantificare solo la parte di trizio presente sotto forma di acqua triziata. Per questo motivo sono state effettuate misure sia dei campioni tal quali e sia degli stessi campioni distillati, al fine di indagare il rapporto HTO/H₃ TOTALE. Ovviamente per effettuare le misure di campioni tal quale si è dovuto procedere a tarature specifiche dello strumento, in quanto il percolato di discarica, essendo un campione sporco e non limpido, presenta problemi di quenching sia chimico che ottico. E' stato quindi necessario calcolare l'efficienza del sistema di misura in funzione del parametro di quenching tramite una curva specifica.

IL TRIZIO IN AMBIENTE

Negli anni passati l'ARPA Piemonte ha effettuato numerose analisi di trizio in acque superficiali, sotterranee, acque destinate al consumo umano e condensazioni atmosferiche. Le misure sono state sempre effettuate distillando il campione e analizzando 8 ml di distillato mescolato a 12 ml di liquido scintillante con uno scintillatore liquido Quantulus della Perkin Elmer. Con tempi di misura di 900 minuti si riescono a raggiungere sensibilità dell'ordine dei 2 Bq/kg. Nella tabella seguente sono riportati, a puro scopo descrittivo, i risultati di alcune delle analisi effettuate. Come si osserva i livelli sono decisamente modesti. Considerando che il trizio è un elemento poco radio tossico, il limite imposto dal D.Lgs. 31/2001 “Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano” è di 100 Bq/l.

Anno	Matrice	Punto prelievo	Bq/kg	Incertezza estesa
2002	atmosfera	Ivrea	1,9	0,8
2002	acqua fluviale	Fiume Po	3,1	0,8
2002	acqua fluviale	Fiume Dora Baltea	2,0	0,8
2002	acqua fluviale	Fiume Ticino	< 1,3	*
2002	acqua lacustre	Lago di Viverone	1,7	0,8
2002	acqua potabile	Acquedotto Ivrea	1,7	0,8
2002	acqua marina	Mar Ligure	< 1,3	*
2003	atmosfera	Trino Vercellese (VC)	1,6	1,0
2003	acqua fluviale	Fiume Po	< 1,3	*
2006	acqua potabile	Saluggia (VC)	< 1,3	*
2008	acqua superficiale	Vigliano Biellese (BI)	< 1,1	*
2008	acqua superficiale	Rovasenda (VC)	< 1,2	*
2008	acqua lacustre	Lago Sirio - Ivrea	5,6	1,0
2008	acqua lacustre	Lago Maggiore, Arona (NO)	5,3	1,0
2008	acqua lacustre	Lago Maggiore, Ghiffa (VB)	4,5	1,0
2008	acqua lacustre	Lago Maggiore, Stresa (VB)	5,7	1,0
2009	acqua lacustre	Lago di Viverone (BI)	< 1,1	*
2009	acqua di pozzo	Alzano Scrivia (AL)	< 1,1	*
2009	acqua di pozzo	Rivarone (AL)	< 1,1	*
2012	acqua lacustre	Lago Maggiore, Ispra (VA)	< 2,5	*
2012	acqua lacustre	Lago Maggiore, Meina (NO)	< 2,4	*
2012	acqua lacustre	Lago di Viverone (BI)	< 2,5	*
2012	acqua lacustre	Lago d'Orta (NO-VB)	< 2,5	*

Tabella 1: Alcune delle analisi di trizio ambientale effettuate dall'ARPA Piemonte dal 2002. Si osserva che le concentrazioni misurate sono molto modeste.

IL TRIZIO NEL PERCOLATO DI DISCARICA

La presenza del trizio nel percolato di discarica può derivare dal fatto che tale radionuclide è in passato stato estesamente utilizzato in vari oggetti commerciali utilizzati quotidianamente (per esempio orologi e display fluorescenti in genere), che alla fine del funzionamento, possono essere stati smaltiti come rifiuti indifferenziati. Inoltre, attualmente, il trizio viene utilizzato come tracciante in studi biologici e di farmacocinetica, generando rifiuti che non sempre vengono gestiti correttamente come rifiuti radioattivi, anche perché le difficoltà di misura che si incontrano quando si vuole misurare un debole emettitore beta quale è il trizio, rendono talvolta difficile l'identificazione di contaminazioni anche importanti favorendo così delle improprie modalità di smaltimento. E' quindi interessante cercare di caratterizzare questa matrice, anche per meglio comprendere la provenienza e la natura di questa contaminazione.

Tecnica di misura

Le analisi di trizio sono state effettuate con la tecnica della scintillazione liquida con uno strumento a basso fondo Quantulus della Perkin Elmer. Sono state utilizzate due diverse tecniche sia sul campione tal quale sia sul campione distillato.

La prima tecnica consiste nel mescolare 8 ml di campione con 12 ml di liquido scintillante μ LLT (ultra low-level tritium) della Perkin Elmer in fiale da 20 ml di polietilene teflonato a bassa diffusione. Le fiale sono state contate in modalità "trizio" (selezionabile sullo strumento) per 900 minuti.

La seconda tecnica è la cosiddetta tecnica della doppia finestra H3/C14. I campioni sono preparati in vials di vetro da 20 ml con un contenuto totale di 15 ml; si miscela una quantità variabile di

campione 1 ml o 5 ml a seconda della trasparenza del campione da miscelarsi col cocktail Instagel in quantità necessaria a raggiungere il volume totale di 15 ml. I tempi di lettura devono essere superiori ai 30 minuti.

Distillando preventivamente il campione si ottiene un distillato ovviamente limpido, che quindi non crea problemi con l'assorbimento dei fotoni di scintillazione prodotti dal campione in misura (quenching). In questo modo viene analizzato solamente il trizio presente sotto forma di acqua triziata (HTO). Eventuale trizio legato alla materia organica presente nel percolato (OBT) non può ovviamente essere rivelato. L'OBT viene pertanto valutato per differenza, misurando il trizio totale sul campione "tal quale".

Il percolato tal quale non è, come si può immaginare, limpido: presenta un colore arancio-marrone e può contenere anche del particolato che tende a formare un deposito. Ne consegue che il parametro di quenching risulta molto basso e che quindi non si può utilizzare la stessa efficienza calcolata in fase di taratura per campioni distillati totalmente limpidi. Per ovviare a questo problema si può diluire il campione (oppure inserire meno campione nella fiala di conteggio) o costruire una curva di efficienza in funzione del parametro di quenching. Tale curva è riportata nella figura seguente. Interpolando i punti sperimentali si ottiene una funzione che esprime l'efficienza in funzione del parametro di quenching. In questo caso l'interpolazione è stata con un'espressione potenziale con una correlazione di 0,95.

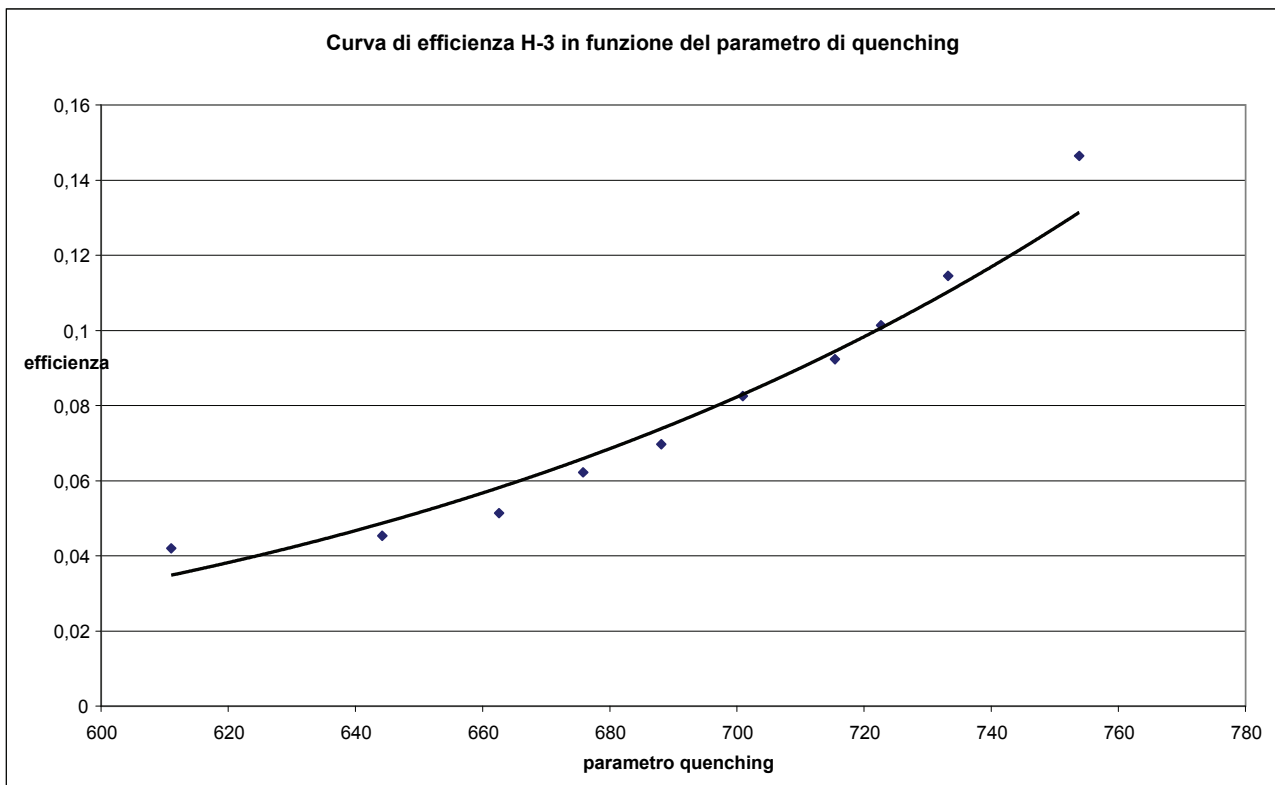


Figura 1: Curva di efficienza in funzione del parametro di quenching per il trizio. I punti sperimentali sono stati ottenuti misurando fiale con diversi livelli di quenching tracciate ad attività nota.

Risultati

Nelle tabelle seguenti sono riportati i primi risultati ottenuti impiegando varie tecniche di analisi.

Percolato distillato	Instagel Fase liquida Bq/kg	Instagel Fase gel Bq/kg	μLLT Bq/kg
Discarica Novi Ligure	34 \pm 5	31 \pm 5	49 \pm 3

Tabella 2: Risultati delle analisi su campione di percolato distillato prelevato a Novi Ligure (AL).

Percolato tal quale	Instagel Fase liquida Bq/kg	Instagel Fase gel Bq/kg	μLLT Bq/kg
Discarica Novi Ligure	75 \pm 11	60 \pm 9	-

Tabella 3: Risultati delle analisi su campione di percolato distillato prelevato a Novi Ligure (AL).

Si nota come, pur essendo i risultati non sempre perfettamente confrontabili tra loro, il percolato distillato contiene in genere meno trizio che lo stesso percolato non distillato. Questo avvalorava l'ipotesi che parte del trizio possa essere legato alla materia organica, cioè presente come trizio OBT (Organically Bound Tritium) e quindi non più misurabile dopo un trattamento di distillazione. La discordanza che si osserva tra alcune misure dello stesso campione può essere imputata alla complessità della matrice stessa. Infatti il percolato non distillato si presenta come un liquido più o meno colorato, spesse volte anche con presenza di particolato. La necessità quindi di dover costruire una curva di efficienza in funzione del livello di quenching comporta inevitabilmente l'aumento dell'incertezza, che probabilmente in questo studio è stata sottostimata (non è stata calcolata infatti l'incertezza sulla curva di interpolazione). Inoltre le proprietà del liquido scintillante (liquido o gel) fanno sì che il particolato presente nel campione venga trattenuto o meno in sospensione. Ne consegue che due aliquote di uno stesso campione possono, nel momento della misura, avere caratteristiche diverse che incidono sia sul processo di generazione dei fotoni che sull'efficienza di rivelazione dei fotoni generati.

CONCLUSIONI

In questo lavoro preliminare sembra confermata la presenza di trizio nel percolato di discarica a livelli ben superiori al fondo naturale. Inoltre, pur nell'esiguità delle misure effettuate, sembra evidenziarsi chiaramente la presenza di trizio legato organicamente (OBT) in percentuali piuttosto consistenti (circa 50%). Più vaste campagne di misura sono però necessarie per confermare questi primi dati. Da questo studio sono inoltre emersi alcuni aspetti tecnici e metodologici delicati e ai quali occorre prestare molta attenzione. È stato osservato in particolare come il parametro di quenching possa variare anche tra misure diverse di uno stesso campione. Diviene quindi di fondamentale importanza effettuare molte misure, anche ripetute, quando si determina la curva di

efficienza in funzione del quenching, in modo da ridurre il più possibile l'incertezza di interpolazione. La misura di campioni che possono presentare particolato pone inoltre il problema del trattamento e della preparazione del campione. Se si cerca di "pulire" il campione, per esempio con filtri, si toglie del materiale che potenzialmente potrebbe contenere del trizio, analogamente a quanto succede con la distillazione. A differenza della distillazione, che permette di isolare il trizio presente nel campione sotto forma di HTO, la misura del campione filtrato fornirebbe un risultato ambiguo, in quanto non si può conoscere la frazione di trizio trattenuta dal filtro. La soluzione migliore sembra quindi quella di "gestire" l'eventuale particolato presente nel campione utilizzando liquidi scintillanti adatti. Ne consegue la necessità di effettuare tarature in diverse condizioni (fase liquida e fase gel) per avvicinarsi il più possibile alle caratteristiche del campione da analizzare.

Bibliografia

ISO 9698 : 2010 Water quality – Measurement of tritium activity concentration – Liquid scintillation counting method.

Handbook of radioactivity analysis; edito da Michael F. L'Annunziata, Academic Press 1998. – cap.4, par VII punto A sez. 2

Service Manual Quantulus 1220 Liquid Scintillation Counter – Perkin Elmer

Circolare Regione Emilia Romagna n. 9/2004: Modifiche della Circolare Regionale 2/99 (allegato 4 e 6) relativa ai protocolli procedurali e operativi inerenti l'attività di prevenzione e controllo delle acque destinate al consumo umano.

Fuganti A., Eichinger L., Morteani G. & Preinfalk C. (2003) L'utilizzo degli isotopi trizio, ossigeno-18, deuterio e carbonio-13 per la valutazione dei rapporti tra discariche di rifiuti ed acque sotterranee. (Geologia Tecnica e ambientale. Vol. 2/03, pp. 5-10).