

Seconda Giornata dei Centri e dei Laboratori di Riferenza Nazionali degli Istituti Zooprofilattici Sperimentali nell'ottica One Health

RADIOCONTAMINAZIONE DEI PRODOTTI DELLA PESCA

Dott. Nicola BORTONE

**Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Puglia e della Basilicata
CRN per la Ricerca della Radioattività nel Settore Zootecnico-Veterinario**



Roma - Ministero della Salute - 5 novembre 2024



ARGOMENTI TRATTATI

- 1. La radioattività: proprietà di un nucleo**
- 2. Esposizione alle radiazioni ionizzanti: fondo naturale e attività antropiche**
- 3. Connubio: cambiamenti climatici e radioprotezione**
- 4. Piano di Monitoraggio: Ecosistema marino e radiocontaminanti**

La Radioattività...

...è un processo naturale grazie al quale un nucleo di un elemento (radionuclide) si trasforma nel nucleo di un elemento diverso o raggiunge uno stato energetico minore, emettendo radiazioni ionizzanti (particelle o radiazione elettromagnetica).

Raggiungere una maggiore stabilità

Attività (A):

n° disintegrazioni nucleari (dN) nell'unità di tempo (dt):

$$A = \frac{dN}{dt}$$

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

dove λ (s^{-1}) è la **costante di decadimento**.

Unità di misura dell'attività:

Bequerel (Bq) - 1 disintegrazione per sec (SI);

Tempo di dimezzamento ($T_{1/2}$):

intervallo di tempo in cui l'attività del radionuclide si riduce di un fattore 2 rispetto al suo valore iniziale



α emettitori

- Isotopi di U, Pu, Th, Am, Cm, Np
- Po-210
- Ra-226
- Rn-222

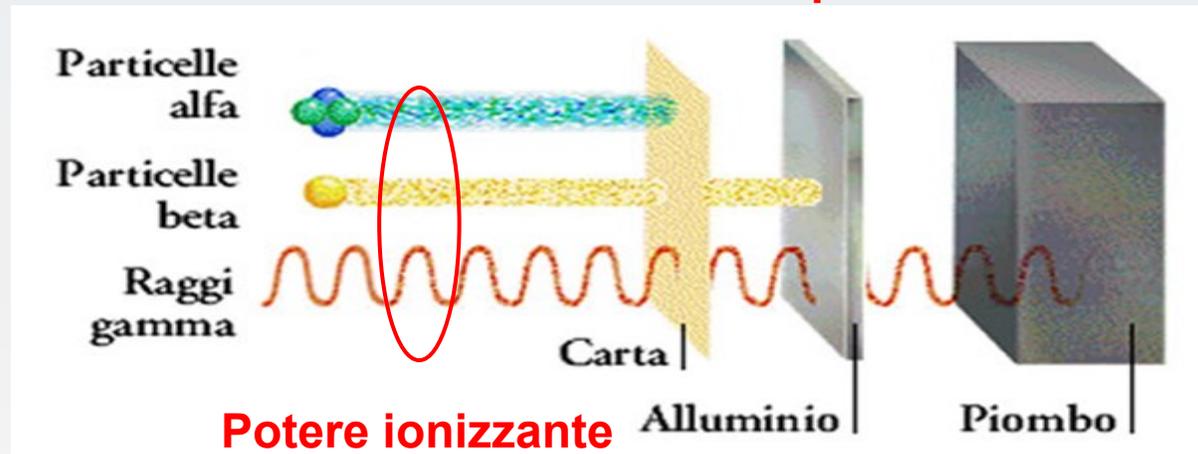
β emettitori

- Sr-90
- Pb-210
- Trizio

γ emettitori

- Cs-134
- Cs-137
- I-131
- Co-60
- K-40
- Bi-214
- Pb-214

Potere penetrazione



ESPOSIZIONE ALLA RADIAZIONE IONIZZANTE ARTIFICIALE

CONSEGUENTE AD ATTIVITÀ ANTROPICHE

- Centrali Nucleari

PN Emergenze Radiologiche e Nucleari

- Dispositivi e Sorgenti Medicali

^{226}Ra , ^{192}Ir , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{125}I , ^{241}Am

- Strumenti ed Apparati Di Origine Militare

Armi silenziose, mezzi militari: ^{232}Th , ^{238}U , ^{235}U (DU)

La guerra come «via di smaltimento»



Sorgenti Orfane

vengono smarrite, disperse o comunque escluse dai controlli dell'autorità competente. (rottami metallici, Dirty bomb)



Navi dei Veleni

affondate deliberatamente per consentirne uno smaltimento illegale



Incidenti radiologici non palesati

L'attacco alle Torri Gemelle è ha causato la dispersione in atmosfera di sostanze radioattive:

^{235}U (DU) - 2 aerei di linea (3000Kg),

^{241}Am - migliaia di rilevatori di fumo



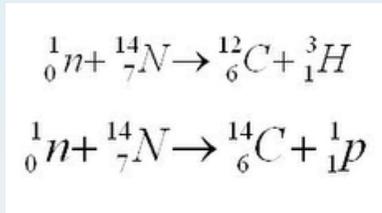
ORIGINE DELLA RADIAZIONE NATURALE

Il fondo naturale di radiazione

La radiazione cosmica:
proviene direttamente dalla *nostra* galassia (p, α, n, nuclei, fotoni, elettroni, mesoni μ π,

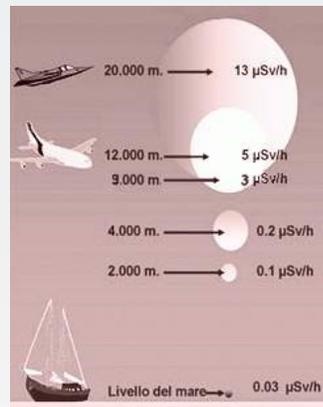


Radiazione cosmogenica:
Derivante dalle interazioni con l'atmosfera e il campo magnetico terrestre.



Elemento	Tempo di dimezzamento*	Elemento	Tempo di dimezzamento*
3H	12,3 anni	${}^{32}P$	14,3 giorni
7Be	53,3 giorni	${}^{34}P$	24,8 giorni
${}^{10}Be$	$2,7 \cdot 10^6$ anni	${}^{34m}Cl$	32 minuti
${}^{14}C$	5730 anni	${}^{35}S$	88 giorni
${}^{22}Na$	2,6 anni	${}^{36}Cl$	$3 \cdot 10^5$ anni
${}^{24}Na$	15,0 ore	${}^{37}S$	2,9 ore
${}^{26}Al$	$7,4 \cdot 10^5$ anni	${}^{38}Cl$	37,3 minuti
${}^{28}Mg$	21,2 ore	${}^{39}Cl$	56,2 minuti
${}^{31}Si$	12,6 ore	${}^{39}Ar$	269 anni
${}^{32}Si$	280 anni	${}^{81}Kr$	$2,1 \cdot 10^5$ anni

Il contributo maggiore avviene nella troposfera (12 km) e si riduce a livello del mare (2 coppie di ioni/cm³ s)



RADIAZIONE DI ORIGINE TERRESTRE

Sono radioisotopi con tempo di dimezzamento confrontabile con l'età dell'Universo (ere geologiche):

- Radionuclidi che decadono direttamente in elemento stabile (elementi della biosfera)

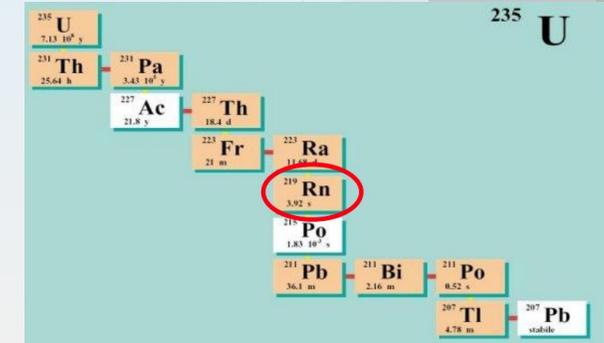
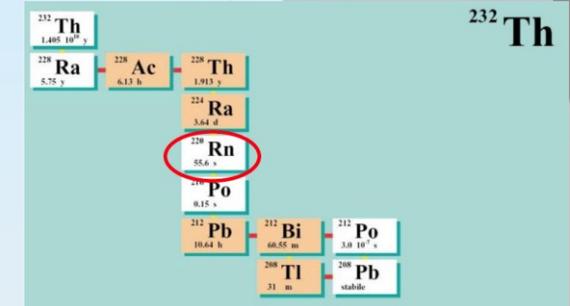
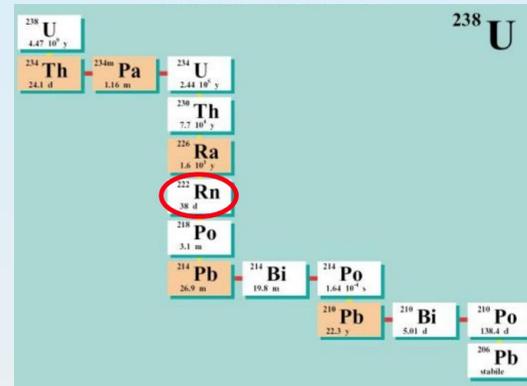
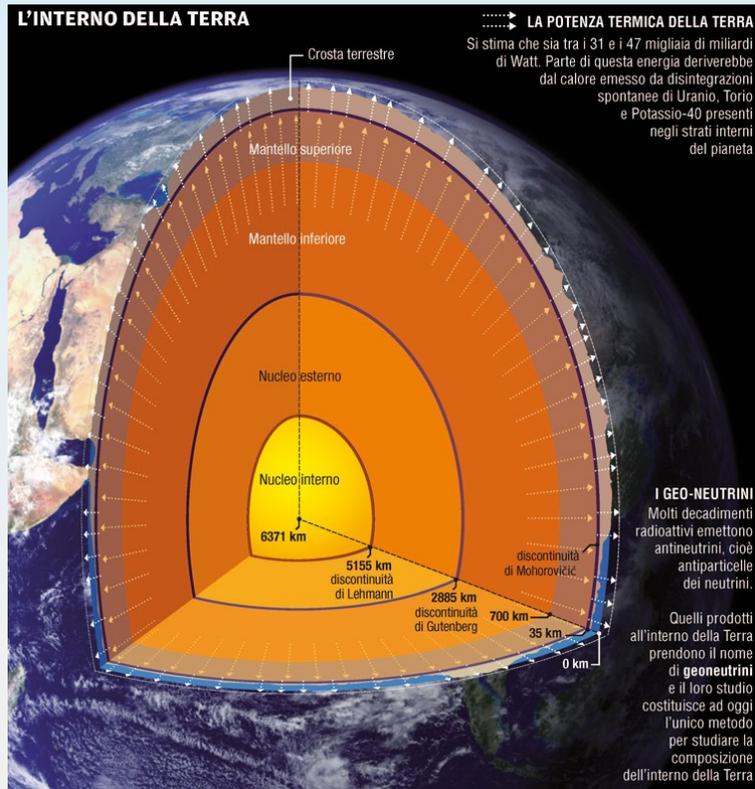
Elemento	Tempo di dimezzamento* (anni)	Elemento	Tempo di dimezzamento* (anni)
^{40}K	$1,3 \cdot 10^9$	^{150}Nd	$5 \cdot 10^{17}$
^{50}V	$1,4 \cdot 10^{17}$	^{147}Sm	$1,1 \cdot 10^{11}$
^{87}Rb	$4,9 \cdot 10^{10}$	^{148}Sm	$1,2 \cdot 10^{13}$
^{115}In	$64,4 \cdot 10^{14}$	^{152}Gd	$1,1 \cdot 10^{14}$
^{124}Sn	$2 \cdot 10^{17}$	^{174}Hf	$2 \cdot 10^{15}$
^{138}La	$1,1 \cdot 10^{11}$	^{176}Lu	$3,8 \cdot 10^{10}$
^{142}Ce	$5 \cdot 10^{16}$	^{187}Re	$4,3 \cdot 10^{10}$
^{144}Nd	$2,3 \cdot 10^{15}$	^{190}Pt	$6,5 \cdot 10^{11}$

- Famiglie o Serie: Radionuclidi (A padre) che decadono in un altro (B figlio) che a sua volta decade... fino ad un elemento stabile (X)



SERIE RADIOATTIVE

Esistono 3 famiglie o serie, con un capostipite da cui prendono il nome : Serie dell'uranio U-238, Serie del torio Th-232, Serie dell'attinio U-235. Ogni serie presenta un elemento gassoso e termina con un elemento stabile (Pb)



La Terra ha un cuore radioattivo e caldo: sotto la crosta terrestre si trova un mare di **uranio, torio e potassio 40** che riscalda il pianeta e che in parte è responsabile dei terremoti, delle eruzioni vulcaniche e della formazione dei fondali marini.

RADIOATTIVITA' E UOMO

...pertanto essendo noi stessi «fatti di polvere di stelle» siamo «naturalmente» radioattivi.

Il corpo umano è una sorgente radioattiva con attività pari a circa 20 kBq.

In tabella i principali radioisotopi contenuti in un corpo di 70 kg.

Nuclide	massa totale	attività totale
Uranium	90 µg	1.1 Bq
Thorium	30 µg	0.11 Bq
Potassium-40	17 mg	4.4 kBq
Radium	31 pg	1.1 Bq
Carbon-14	95 µg	15 kBq
Tritium	0.06 pg	23 Bq
Polonium	0.2 pg	37 Bq

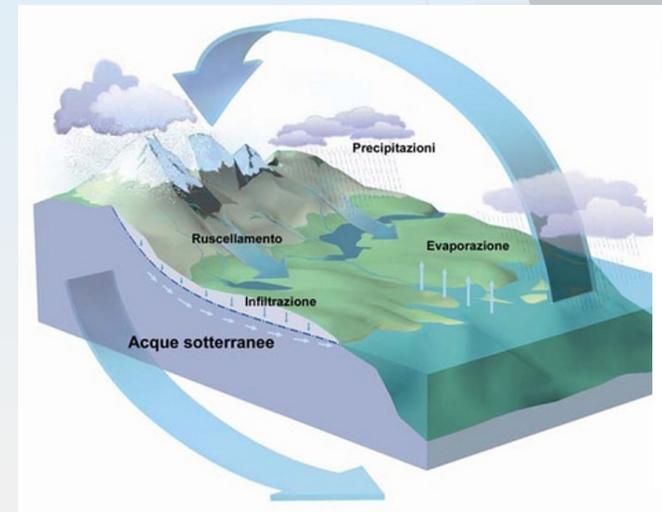
L'uomo è in equilibrio con l'ambiente in cui sono presenti numerosi radionuclidi

Cambiamenti climatici e Radioattività

Gli effetti dei cambiamenti climatici, causati dall'attività umana hanno avviato una catena di trasformazioni ambientali che si propagano attraverso gli ecosistemi.

Infatti le temperature in aumento hanno implicazioni importanti sull'equilibrio delicato della natura:

- variazione dei cicli di precipitazioni / ciclo idrologico
- riduzione dei ghiacciai
- scomparsa di risorse idriche
- desertificazione
- eventi climatici sempre più estremi



In questo stesso equilibrio rientrano gli elementi radioattivi che sono parte integrante e indissolubile dell'intero pianeta Terra.

LE RADIAZIONI IONIZZANTI: UNO STRUMENTO UTILE PER LO STUDIO DEI CAMBIAMENTI CLIMATICI

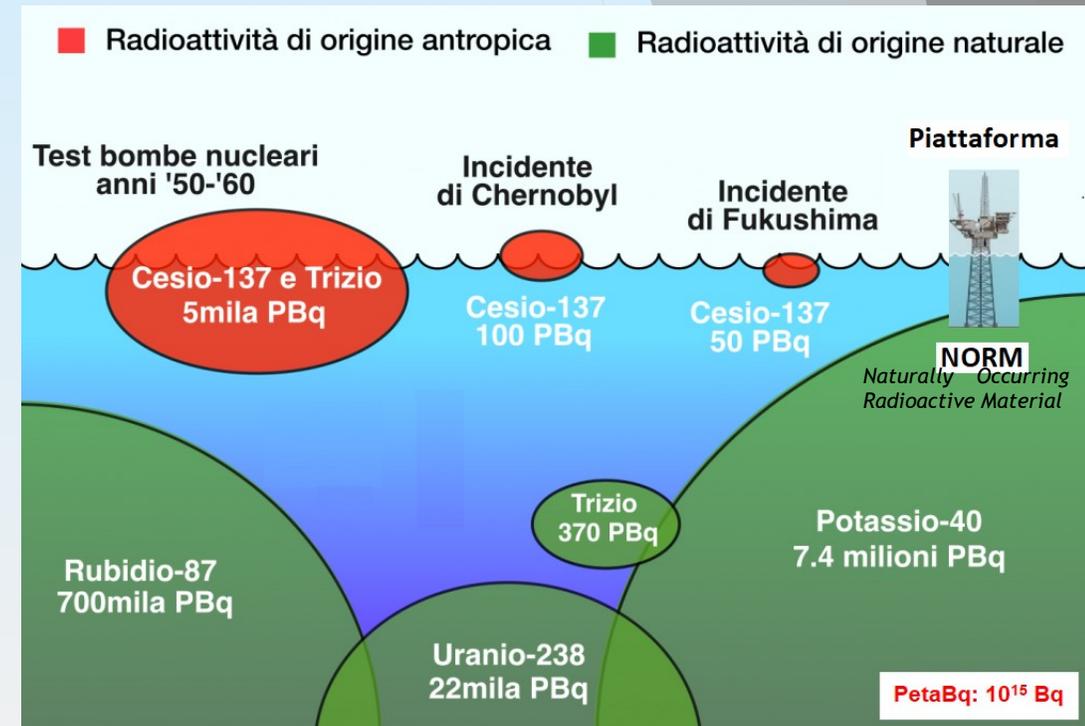
RADIOATTIVITA' NELL' ECOSISTEMA ACQUATICO MARINO

I radionuclidi naturali presenti nelle acque presentano una concentrazione minore di diversi ordini di grandezza di quelli esistenti nel suolo/costa terrestre.

Possono essere trasportati anche lontano dal posto di origine.

La geodiversità dei territori comporta una notevole variabilità delle abbondanze dei radionuclidi.

La conoscenza della radioattività naturale consente di poterla distinguere da quella artificiale legata ad attività antropiche.



Pertanto con le attuali condizioni ambientali sempre in rapido cambiamento, **i sistemi di monitoraggio svolgono un ruolo critico come protettori della natura** anche nell'ottica del Green Deal (progetto europeo per la neutralità climatica entro il 2050)

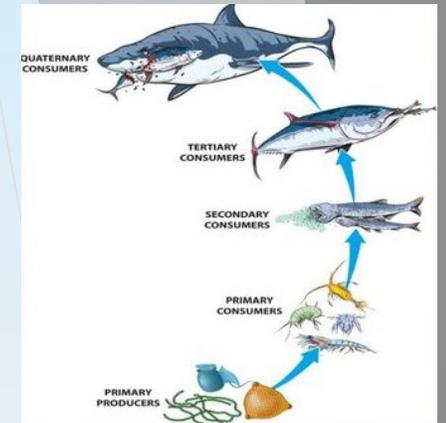
ECOSISTEMA MARINO E UOMO

Conosciamolo meglio...

- è il più grande ecosistema del nostro pianeta,
- è il polmone blu della Terra, infatti assorbe il 30% della CO₂ emessa dalle attività umane e produce il 50% ossigeno del pianeta
- rappresenta la più grande riserva di proteine al mondo



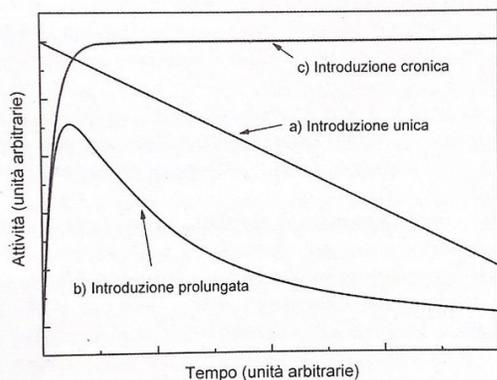
- Produttori primari (organismi autotrofi)
- Consumatori primari (erbivori)
- Consumatori secondari (carnivori)
- Decompositori (si nutrono di resti di animali/vegetali)



Caratterizzare l'ecosistema attraverso lo studio di Bio-indicatori: Molluschi

Dal punto di vista della radioprotezione dell'uomo esistono due tipologie di catene alimentari:

- Catena breve: alghe-uomo; molluschi-uomo importante per il trasferimento all'uomo di radionuclidi a breve/media vita
- Catena lunga: crostacei e/o pesci-uomo importante per considerare l'accumulo del radionuclide.



Inoltre l'introduzione del contaminante (intake) assume importanza in funzione tempo:

- a) Introduzione unica (radionuclide introdotto in un tempo breve)
- b) Introduzione prolungata (radionuclide introdotto per un lungo periodo di tempo, accumulo)
- c) Introduzione cronica (radionuclide introdotto costantemente, accumulo progressivo fino alla saturazione)

PIANO DI MONITORAGGIO DELLA RADIOATTIVITÀ NEI MITILI DELLA COSTA PUGLIESE

PRESUPPOSTI

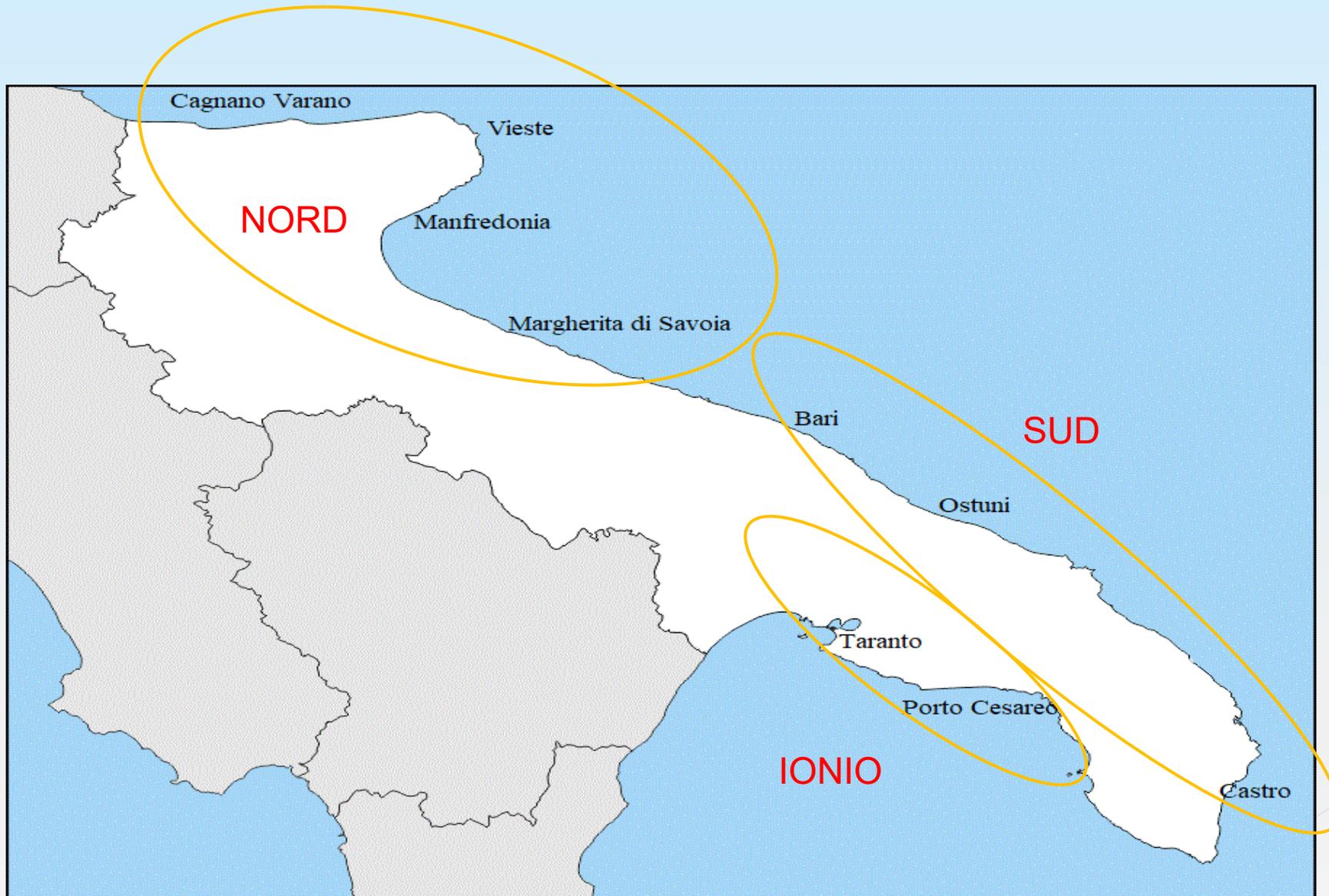
- La Puglia ha un rilevante impatto sul mercato ittico nazionale sia in termini flotta peschereccia che per quanto concerne il numero di impianti di acquacoltura e mitilicoltura
- CRN-R ha sviluppato metodi per la determinazione della concentrazione dei radioisotopi negli ambienti marini (acqua, sedimento e organismi viventi)
- Studi preliminare della radiocontaminazione nei mitili

OBIETTIVI

- Determinazione della concentrazione dei radioisotopi naturali ed artificiali nell'ambiente marino
- Studiare la distribuzione dei radiocontaminanti nelle diverse aree di coltura del litorale pugliese. Colmare la carenza di dati di letteratura nelle aree del litorale adriatico meridionale e ionico
- Arricchire la conoscenza dello stato dei contaminazione di determinati radionuclidi (Po-210, Pb-210, U). Studiare i meccanismi di trasferimento nell'ecosistema e il bioaccumulo
- Dare una stima della dose annua alla popolazione a seguito del consumo stimato



PUNTI DI PRELIEVO E MACROAREE



9 punti di prelievo in cui sono presenti i maggiori allevamenti, distribuiti lungo tutta la costa pugliese

15 campioni per ogni punto di prelievo

3 Macroaree:
Nord, Sud, Ionio

I RADIONUCLIDI DI INTERESSE

► Naturali:

Isotopi dell' Uranio (α emettitori)

U-238, U-235, U-234

Piombo-210 (β emettitore)

Polonio-210 (α emettitore)

Potassio-40($\beta+\gamma$ emettitore)

Bismuto-214($\beta+\gamma$ emettitore)

Piombo-214($\beta+\gamma$ emettitore)

► Artificiali

Cesio-134, Cesio-137 ($\beta+\gamma$ emettitore)

Iodio-131 ($\beta+\gamma$ emettitore)

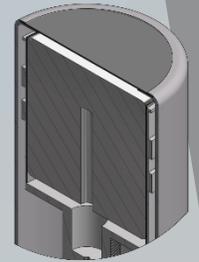
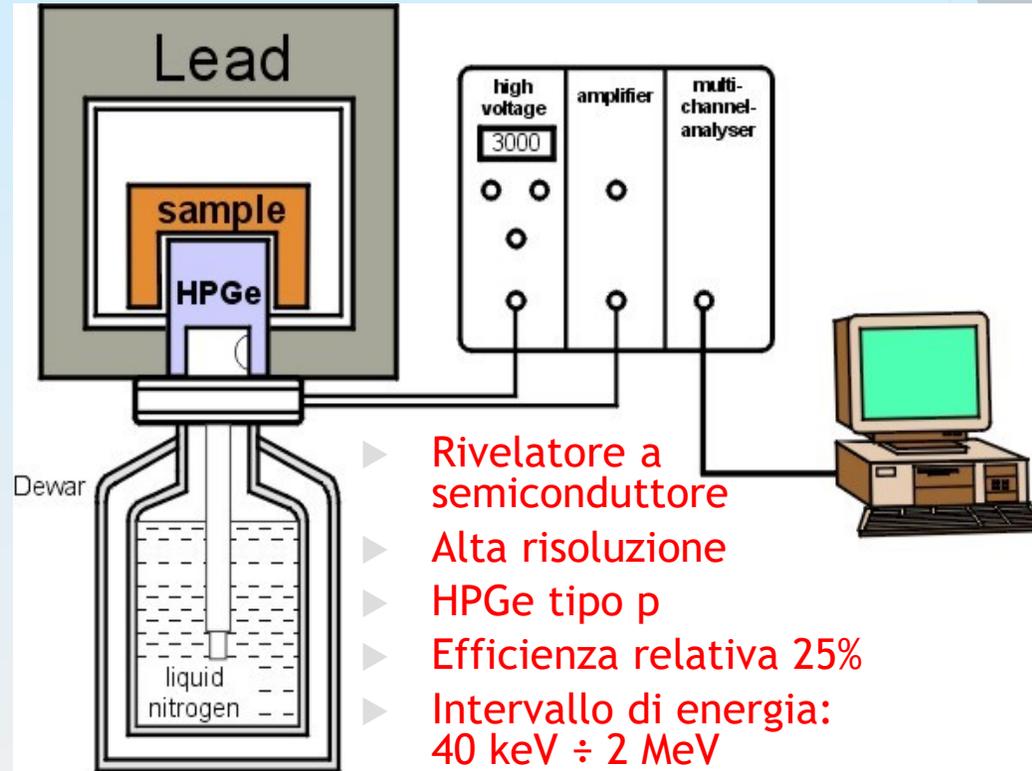
Cobalto-60 ($\beta+\gamma$ emettitore)

Bario-133 ($\beta+\gamma$ emettitore)

Stronzio-90 (β emettitore)

METODI RADIOMETRICI

Spettrometria γ diretta



Preparazione del campione:

I campioni sono stati liofilizzati, omogenizzati e posti in un contenitore cilindrico. La massa equivalente è stata utilizzata per il calcolo della concentrazione



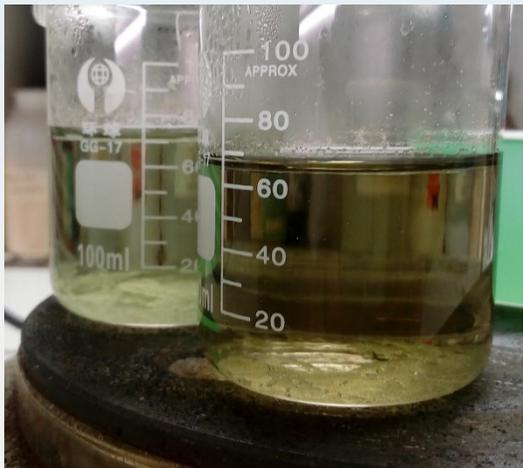
Conteggio:

I campioni posti in un pozzetto in piombo a diretto contatto con il rivelatore e conteggiati per la durata di 24h

Determinazione Radiochimica di alfa e beta emettitori

- ▶ È necessaria la **separazione dei radionuclidi dalla matrice** e dagli isotopi radioattivi **interferenti**.
- ▶ In queste matrici si utilizzano **diversi stadi di separazione** sequenziale
- ▶ Con diversi stadi di separazione, per controllare che le relative rese chimiche siano riproducibili, è necessario aggiungere un **“carrier” stabile** o un **radioisotopo tracciante** (U-232, Po-209, Pb-206, Sr-88).

Preparazione del campione



INCENERIMENTO



ATTACCO CHIMICO

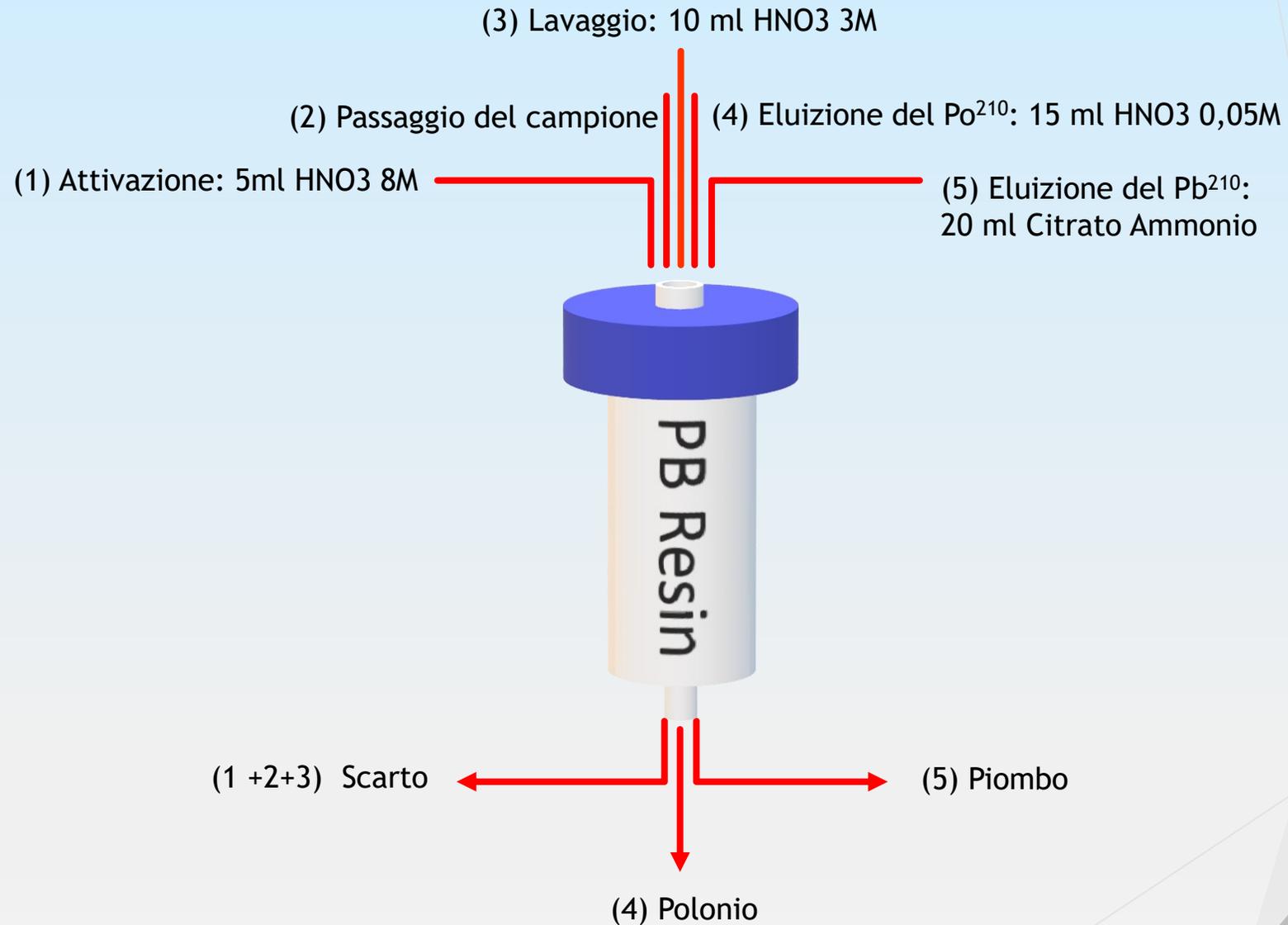


PURIFICAZIONE

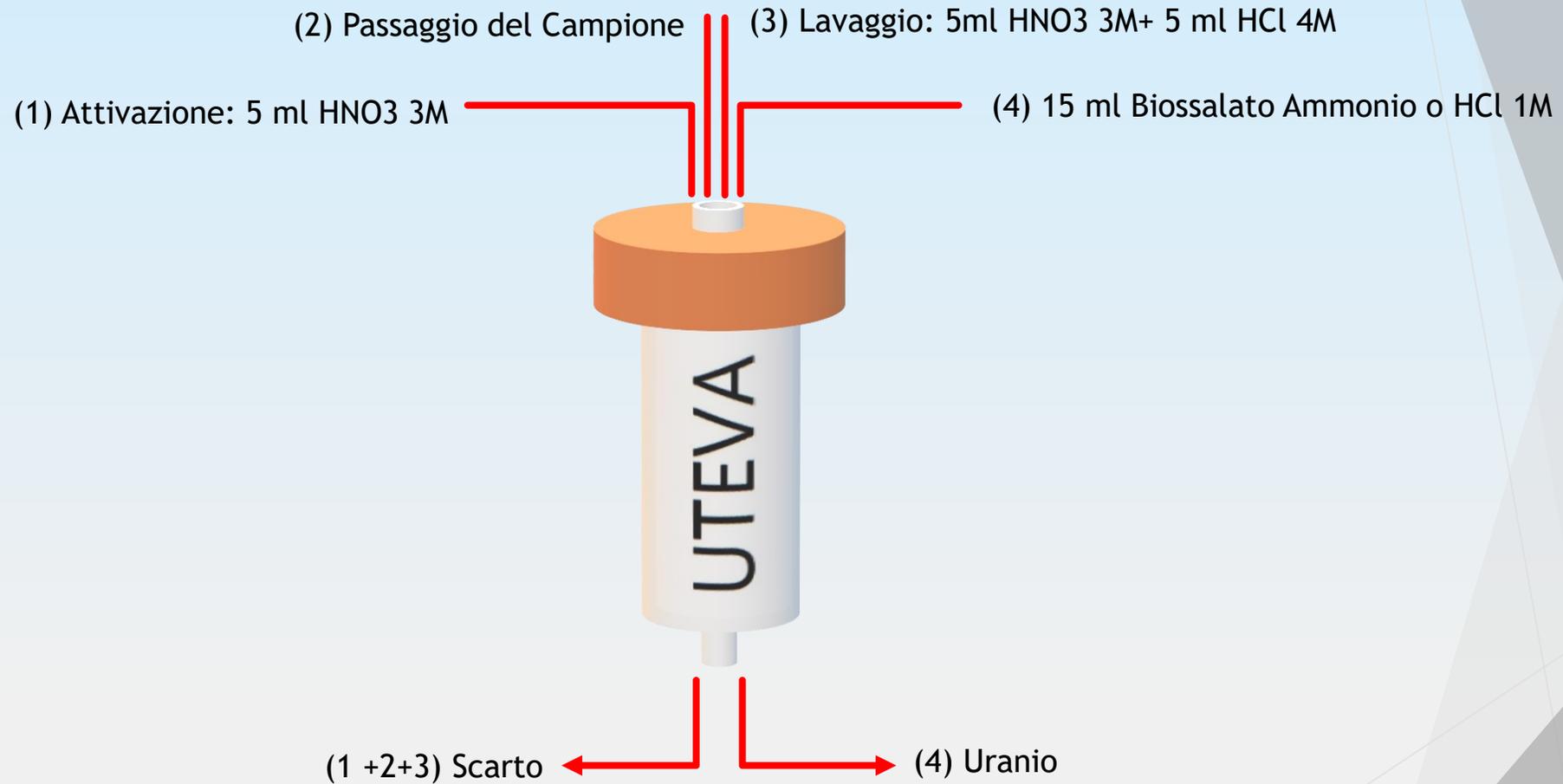


CONTEGGIO

Sequenze di estrazione: Piombo e Polonio



Sequenze di estrazione: Uranio



HNO₃-acido nitrico
HCl-acido cloridrico

Determinazione dello Sr-90: Estrazione del Radionuclide

Incenerimento del campione macinato (250g)
e lisciviazione delle ceneri in HNO_3 8M
HF al 50% a 300°C.

Aggiunta di acido
ossalico,
correzione del pH
a 4.5 e
precipitazione
dell'Ossalato di Sr



Correzione del pH
a 1.0 e separazione
dell'Y al t_0 ,
mediante
estrazione L/L con
Acido (2 etil,esil)
ortofosforico
(HDEHP)
al 20% in toluene



T ambiente per min. 15gg

Preparazione del campione: Purificazione del radionuclide

Purificazione del campione mediante estrazione
L/L e precipitazione selettiva dell'ittrio

Estrazione L/L
dell'Y mediante
Acido (2 etil,esil)
ortofosforico
(HDEHP)
al 5% in toluene



2 Lavaggi con
 HCl 0.1 M
2 Estrazioni con
 HNO_3 3 M

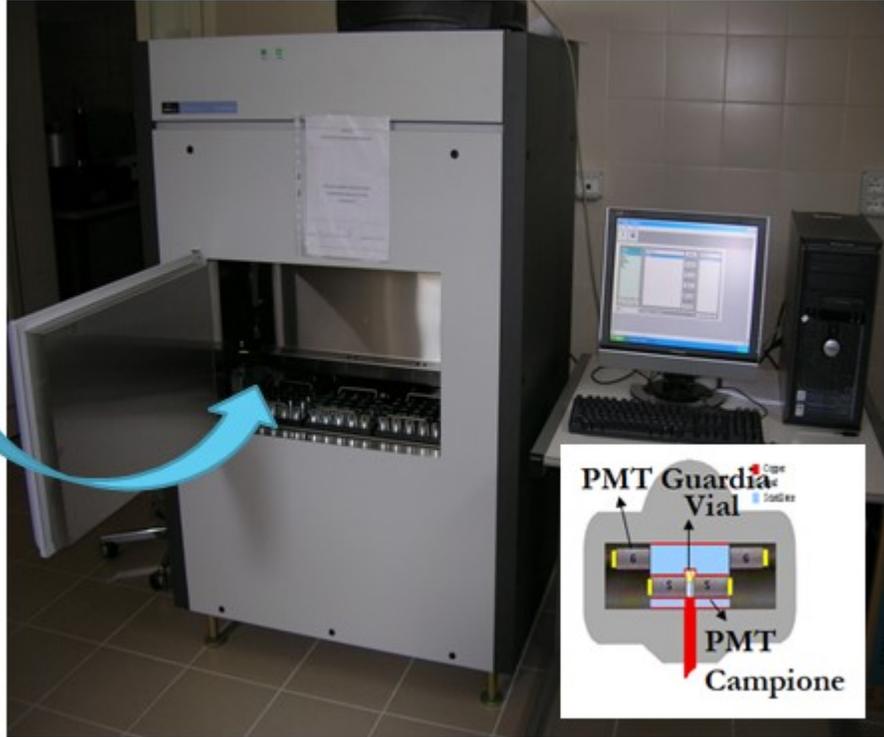
Aggiunta di
acido ossalico

Precipitazione di
ossalato di ittrio a
pH 2,5

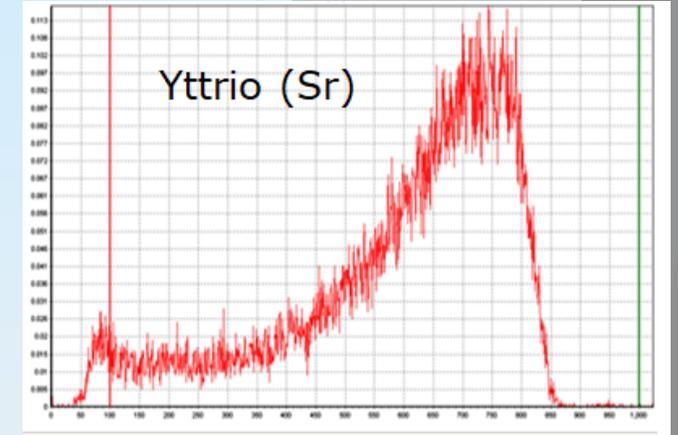
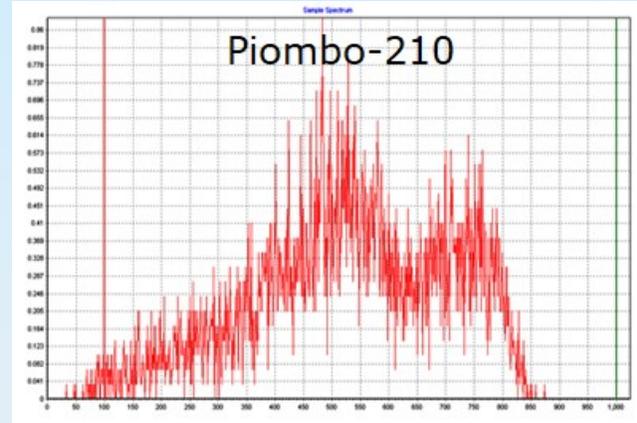
Filtrazione, solubilizzazione
del filtrato, aggiunta di
cocktail di scintillazione

HNO_3 -acido nitrico
HF- acido fluoridrico
 HCl -acido cloridrico

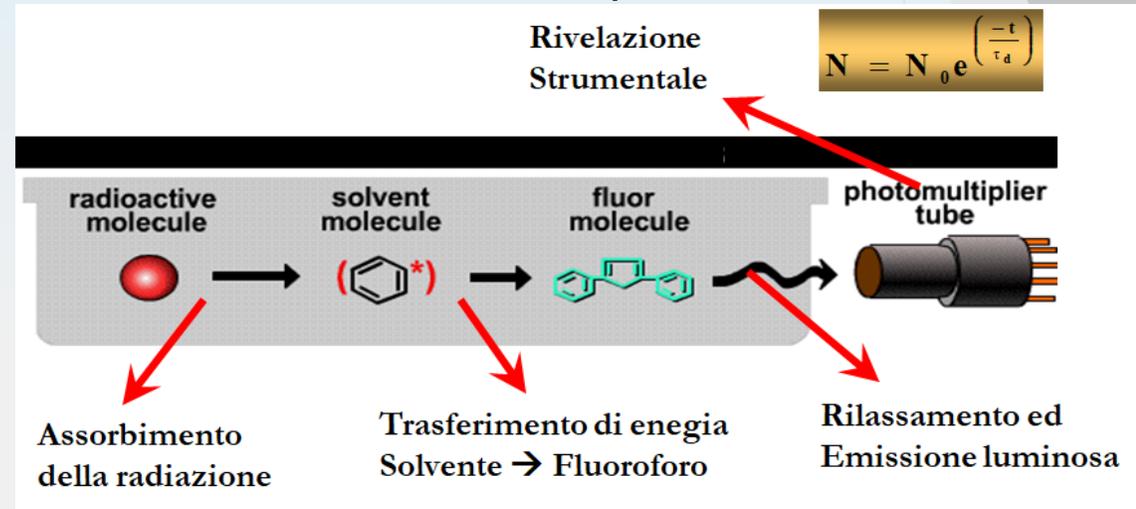
Conteggio mediante Scintillatore Liquido (LSC)



QUANTULUS WALLAC 1220

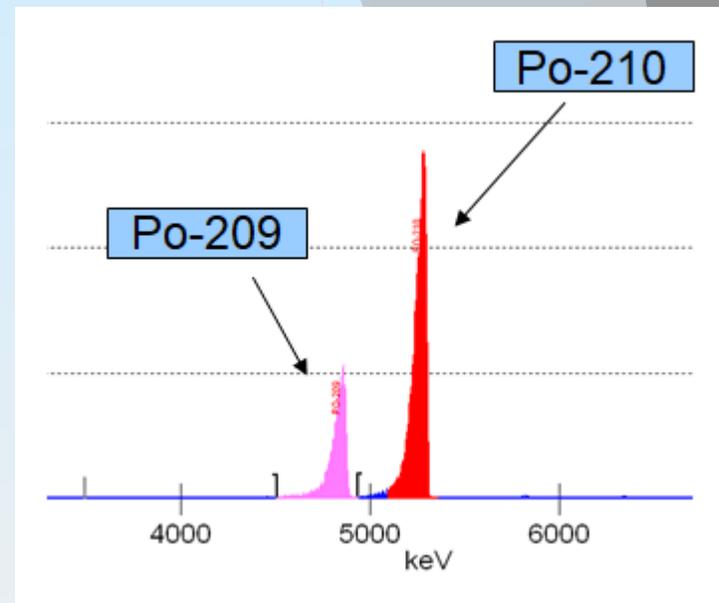
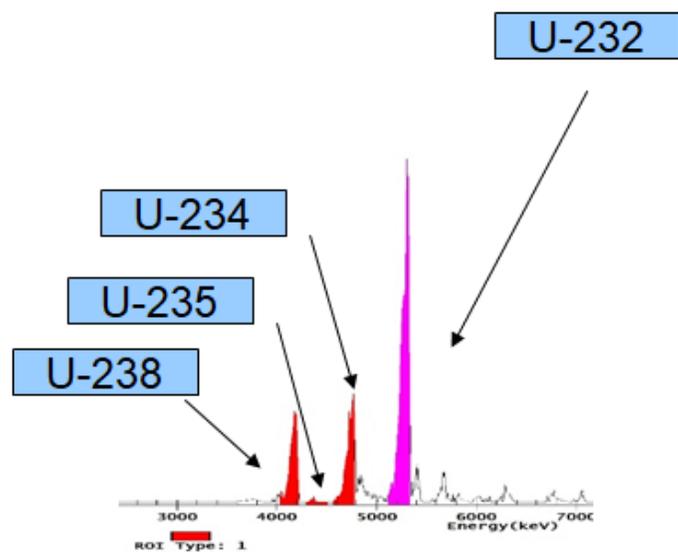
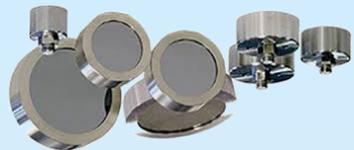


Scintillazione Liquida



La problematica principale è il *Quenching*/spegnimento (conversione incompleta dell'energia della particella beta in fotoni luminosi)

Spettrometria α



Spettrometro Alpha

a barriera superficiale di silicio Canberra
fondo strumentale < 0,1 cpm
Efficienza di conteggio: 30%

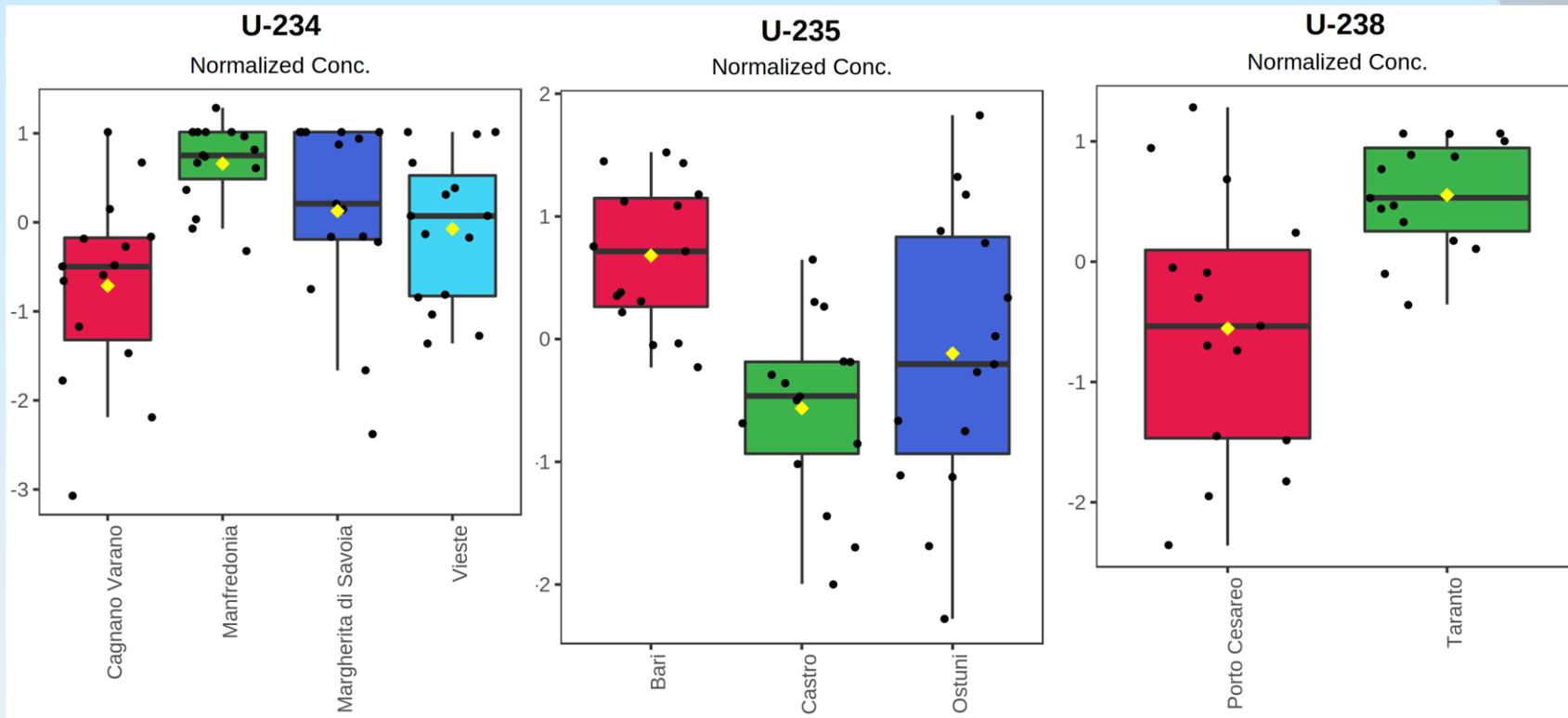
Intervallo di energia: 4 MeV – 9 MeV

Conteggio del campione precipitato per 24 h

Risultati di spettrometria γ

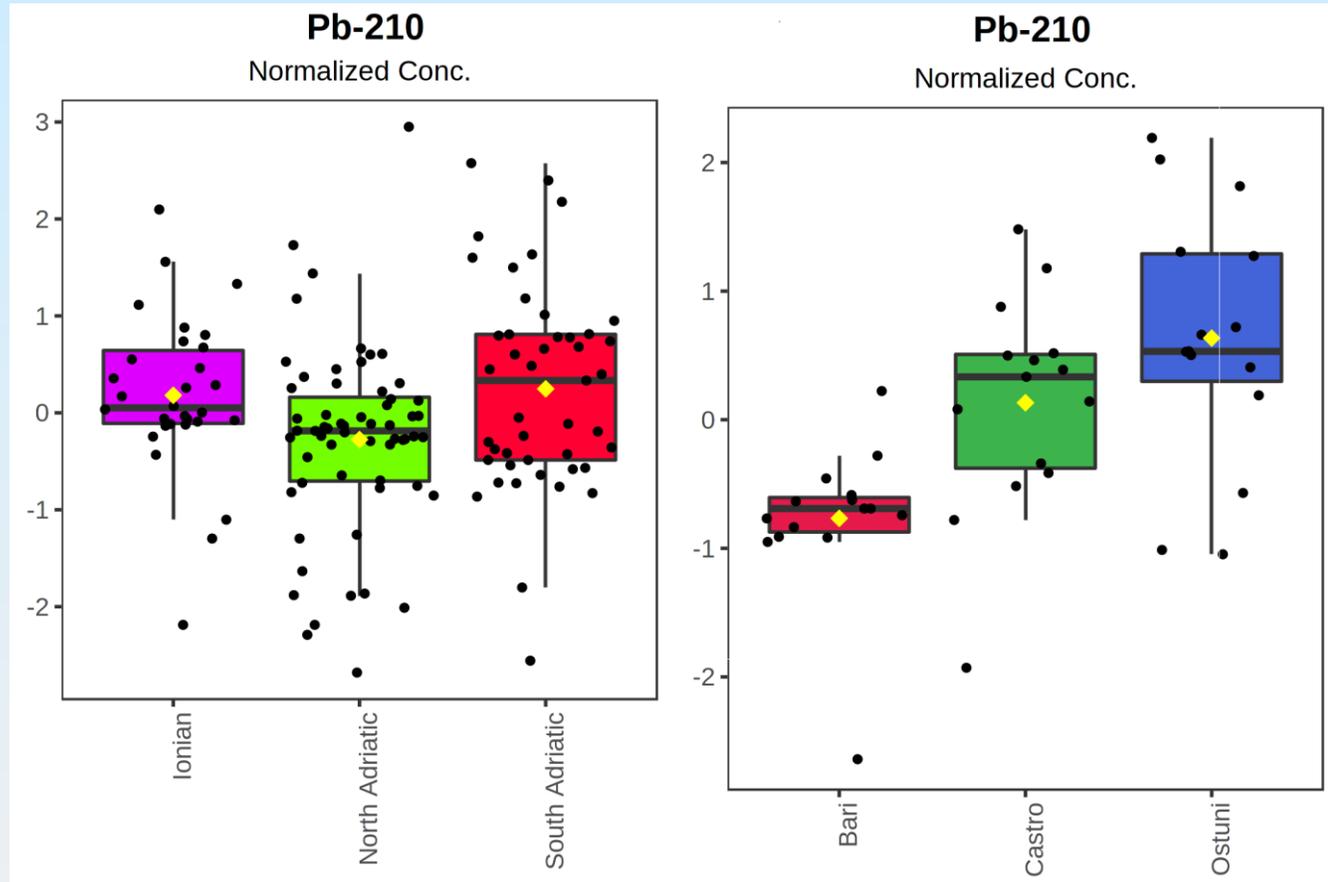


- ▶ Le analisi condotte sui mitili liofilizzati non hanno mostrato contaminazione da gamma-emettitori artificiali;
- ▶ La concentrazione di K-40 ($160 \div 382$ Bq/Kg) è risultata confrontabile con precedenti studi
- ▶ La concentrazione di tutti i radionuclidi considerati (Cs-137, Cs-134, I-131, Co-60) si è mantenuta costantemente al di sotto della Minima Attività Rilevabile (0,1 Bq/Kg). Solo per un campione dell'area Ionica Cs-137 0,46 Bq/Kg
- ▶ Quando rilevabili, i rapporti fra le concentrazioni di attività di Pb-214 e Bi-214 sono sempre risultati compatibili con l'unità \rightarrow nessuna contaminazione esterna da Ra-226;
- ▶ I valori bassi di Pb-214 e Bi-214 non consentono una determinazione del Ra-226, attività al di sotto della MAR (0,7 Bq/Kg).



La concentrazione nell'area Nord di U-234 è uniforme; dovuta probabilmente alla conformazione del luogo (golfo). L'isotopo 235 risulta uniformemente distribuito tra le aree, con una maggiore variabilità nell'area Sud. Il 238 invece caratterizza all'interno dell'area Ionica Taranto da Porto Cesareo.

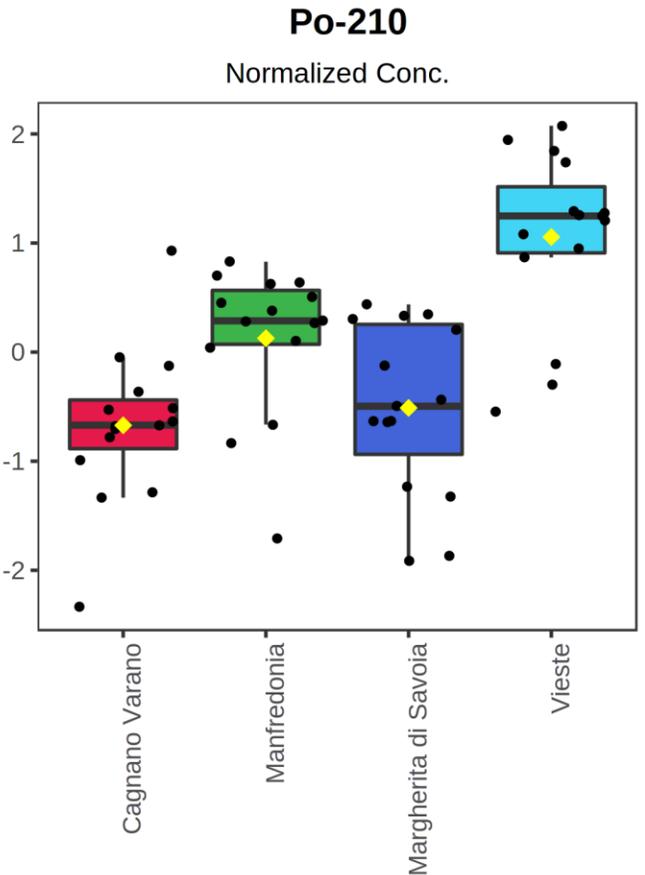
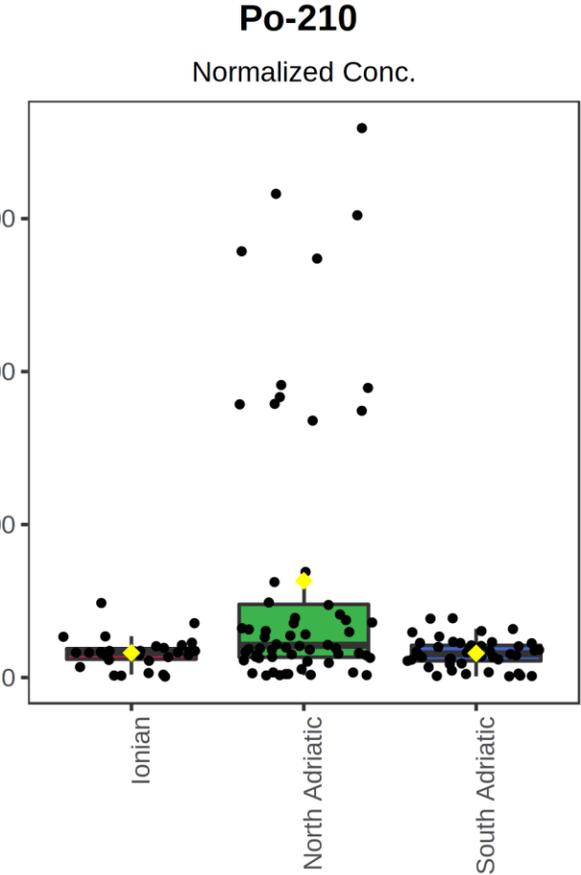
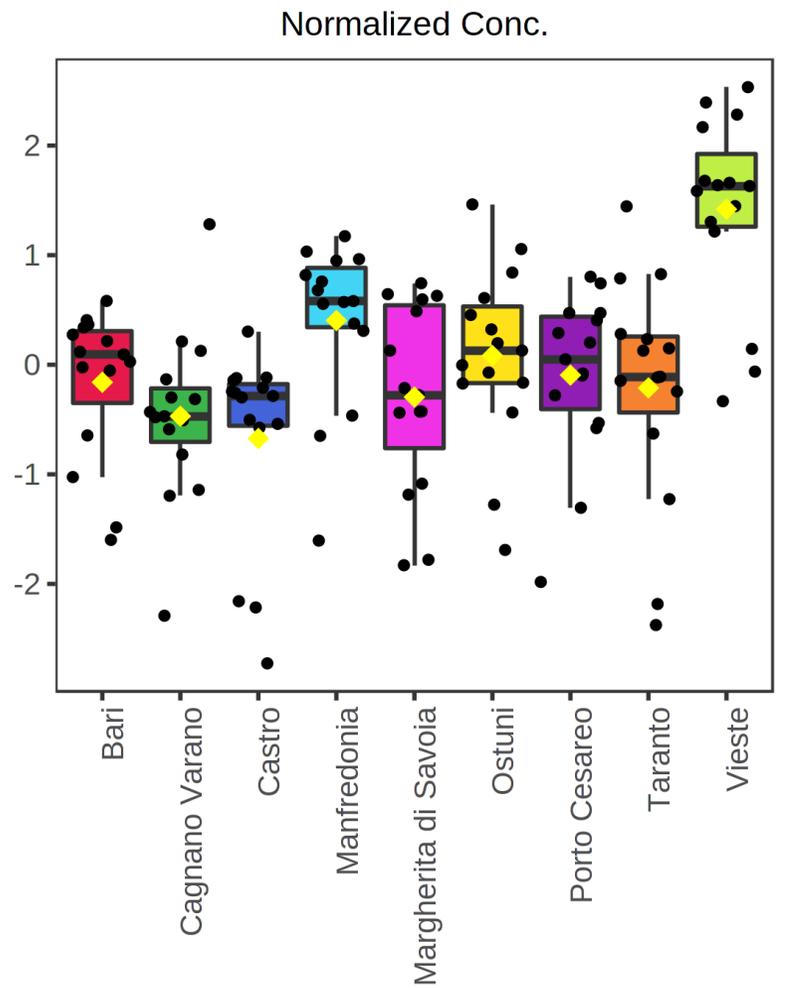
Bq/Kg	Cagnano Varano	Vieste	Manfredonia	Margherita di Savoia	Bari	Ostuni	Castro	Porto Cesareo	Taranto
U-238	2.2±1.2	2.6±1.2	2.2±1.2	2.7±1.2	3.5±1.7	2.0±0.9	2.6±1.0	1.1±0.7	2.4±0.9
U-234	1.9±0.8	2.1±1.7	2.6±0.6	1.8±0.7	4.1±2.0	2.0±1.6	3.0±1.5	1.7±0.6	2.9±0.9
U-235	0.10±0.05	0.07±0.02	0.06±0.03	0.09±0.03	0.17±0.05	0.06±0.04	0.07±0.02	0.09±0.03	0.12±0.03



L'area Sud presenta concentrazioni di Pb-210 più alte rispetto all'area Nord in particolare a Ostuni.
 Nell'area Ionica i valori risultano uniformi.

Bq/Kg	Cagnano Varano	Vieste	Manfredonia	Margherita di Savoia	Bari	Ostuni	Castro	Porto Cesareo	Taranto
Pb-210	12.7±5.5	9.5±3.1	7.5±3.0	7.2±4.2	6.7±2.2	14.0±6.5	13.4±4.6	8.7±2.1	8.2±3.6

Solo il Polonio-210 distingue le aree !!!



L'area Nord è più interessata dal radionuclide con una maggiore concentrazione riscontrata a Vieste.

Bq/Kg	Cagnano Varano	Vieste	Manfredonia	Margherita di Savoia	Bari	Ostuni	Castro	Porto Cesareo	Taranto
Po-210	309.8±92.6	445.0±129.5	654.3±211.1	604.3±345.8	550.9±182.5	346.8±108.9	254.8±65.9	359.9±129.7	378.3±204.5

Risultati di spettrometria α/β



Le concentrazioni medie di Sr-90 sono confrontabili con quelli storici, mediamente al di sotto di 0,05 Bq/kg - range da 0,035 Bq/kg (Taranto) a 0,218 Bq/kg (Cagnano Varano)

Gli isotopi dell'Uranio 234, 235 e 238 sono risultati comparabili con ecosistemi acquatici simili: Laguna di Venezia, Litorale Croato, Albanese e Greco

Inoltre il rapporto U-234/U-238 e U-235/U-238 conferma l'assenza di contaminazione dovuta ad attività antropiche

Nessun dato rilevante per il Pb-210 (1,9-25,3 Bq/Kg), anche esso confrontabile con studi precedenti

Quelli relativi al Po-210 sono chiaramente più alti con valori - range 125-1380 Bq/Kg.

Il rapporto Po-210/Pb-210 è maggiore di 1

Pertanto Il Po-210 è risultato il radionuclide più selettivamente filtrato dai mitili.
In accordo con quanto osservato in altre aree distanti del Mediterraneo.

L'accumulo del radionuclide rispetto al progenitore è da attribuirsi alla forte affinità con il calcio e con le proteine.

Valutazione dell'esposizione ai radionuclidi

- ▶ Non ci sono differenze significative nelle concentrazioni dei radionuclidi tra le tre macroaree di prelievo, pertanto la dose assorbita dal consumatore è uniforme lungo tutto il litorale pugliese
- ▶ Quella relativa agli isotopi dell'Uranio è $10^{-3}\mu\text{Sv/Kg}$ anno, Sr-90 $10^{-4}/10^{-5}\mu\text{Sv/Kg}$ anno (bambini/adulti)
- ▶ La dose dovuta all'ingestione di Po-210, che presenta la concentrazione maggiore, è 6,9 e 5,2 $\mu\text{Sv/Kg}$ anno rispettivamente per bambini e adulti
- ▶ Pertanto la dose totale al consumatore derivante dai radionuclidi è inferiore ai $10 \mu\text{Sv/Kg}$ anno.
- ▶ Il superamento della dose limite anno di $1\text{mSv}^{(*)}$ avviene con un consumo stimato di 200Kg di prodotto fresco.

(*) DLgs. 101/2020 Dose efficace 1 mSv per anno solare

SVILUPPI FUTURI

PROGETTI DI RICERCA CORRENTE 2024

«Il pericolo sommerso: indagine radiotossicologica sul Polonio-210 e sulla sua presenza nei pesci commercializzati»

Area tematica: Sicurezza Alimentare

SCOPO

- Risalire la catena alimentare marina passando allo studio dei pesci predatori di taglia media e osservare se il bioaccumulo può portare a concentrazioni elevate, con potenziali implicazioni per la salute del consumatore.
- Tecniche strumentali innovative e utilizzo di reagenti e solventi a bassa concentrazione di acidità e reagenti più in linea con la green chemistry



GRAZIE PER
L'ATTENZIONE