

MISURE DI SPETTROMETRIA GAMMA IN CAMPIONI DI FUNGHI (ed altri prodotti di bosco), IMPORTATI DA PAESI TERZI, IN TRANSITO NELLA STAZIONE CONFINARIA DI GORIZIA

Perissinotto E.^o, Feliciosi D.* , Garavaglia M.^o, Giovani C.^o, Zoccolan R.*

^o *Struttura Operativa Semplice Fisica Ambientale – ARPA Friuli Venezia Giulia*

* *Laboratorio Unico Regionale – ARPA Friuli Venezia Giulia*

1. INTRODUZIONE

In seguito all'incidente nucleare di Chernobyl ed alla conseguente contaminazione da Cs-137 e Cs-134, che ha interessato vari paesi europei (vedi figura 1 [1]) sono stati emanati alcuni regolamenti [2,3,4], in particolare il Regolamento n. 1635/2006 (CE) [2], secondo i quali tutte le partite di funghi provenienti da paesi terzi, la cui quantità superi i 10 kg, devono essere sistematicamente sottoposte al prelievo e all'analisi radiometrica. I regolamenti sopra citati stabiliscono che la somma delle concentrazioni massime di Cs-137 e Cs-134 nel prodotto deve risultare inferiore al valore di 600 Bq/kg, perché ne sia possibile la commercializzazione. Lo stesso limite si applica anche ad altri prodotti alimentari, per i quali è previsto un piano di campionamento non sistematico. I paesi terzi, per i quali è obbligatorio il controllo, sono: Albania, Bielorussia, Bosnia-Erzegovina, Bulgaria, Croazia, Liechtenstein, Ex Repubblica Jugoslava di Macedonia, Moldova, Montenegro, Norvegia, Romania, Russia, Serbia, Svizzera, Turchia, Ucraina.

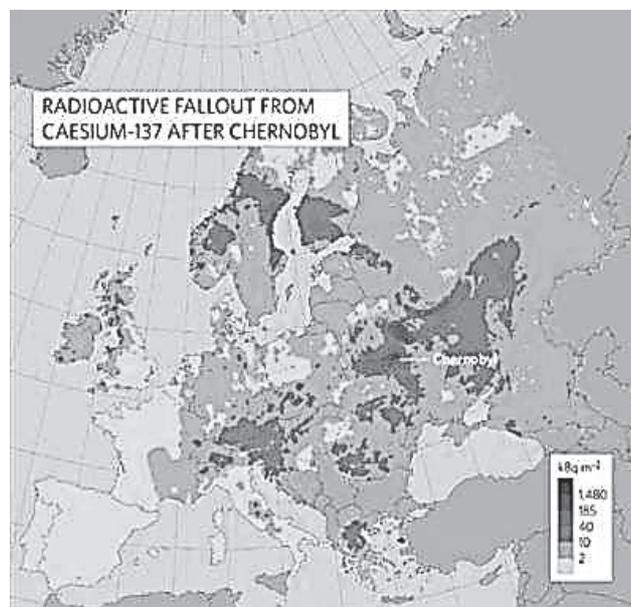


Figura 1: Deposizione di Cs-137 al suolo conseguente all'incidente di Chernobyl del 26 aprile 1986 a qualche mese dall'incidente stesso[1]

Questo lavoro riassume i risultati delle analisi di spettrometria gamma, eseguite dalla Struttura Operativa Semplice Fisica Ambientale di ARPA Friuli Venezia Giulia, su campioni di funghi, ed in parte minore su altri prodotti alimentari (mirtilli, succhi di frutta, etc.), provenienti da paesi terzi, prelevati dall'Unità di Sanità Marittima ed Aerea di Frontiera (USMAF) di Trieste, in transito nella stazione confinaria di Gorizia, nel periodo compreso tra Novembre 2014 ed Agosto 2015. Poiché secondo la Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea [5], l'Ufficio di Sanità Marittima ed aerea di Trieste è uno degli uffici doganali in cui può essere effettuata la dichiarazioni di immissione in libera pratica nella Comunità europea per i prodotti di cui al Regolamento (CE) n.1635/2006 [2], il volume dei prodotti in transito attraverso la stazione confinaria di Gorizia, principale via d'accesso su gomma in Italia dai paesi dell'est europeo, risulta piuttosto rilevante ed il controllo radiometrico sui funghi, quindi, assume particolare significato.

Nel lavoro viene dapprima presentata una panoramica sulla provenienza dei campioni analizzati, sulla specie di appartenenza e sulla modalità di conservazione (di seguito denominata "tipologia") delle partite in transito (fresco, congelato, essiccato, ecc.). Nella descrizione delle modalità di preparazione e trattamento dei campioni, particolare attenzione viene riservata alla ricostituzione del prodotto secco. Vengono indicate le motivazioni che hanno determinato il protocollo di preparazione del campione e di modalità di misura dello stesso, evidenziando alcune problematiche che la misura di spettrometria gamma, effettuata su campioni particolari quali sono i funghi ed i prodotti del bosco in importazione e con le finalità quali quelle indicate nel Regolamento (CE) n.1635/2006 [2], presenta. Si presentano quindi i risultati delle misure radiometriche effettuate, con particolare riferimento alla concentrazione riscontrata, in relazione al prodotto, al paese di provenienza, e, per quanto riguarda i funghi, alla modalità di conservazione ed alla specie.

Concludono il lavoro alcune considerazioni relative alle modalità di misura utilizzate ed ai risultati ottenuti.

2. PROVENIENZA, TIPOLOGIA E SPECIE DEI CAMPIONI ANALIZZATI

Nelle figure 2, 3 e 4 vengono riportate, rispettivamente, le percentuali relative al Paese d'origine dei campioni analizzati, alla tipologia dei campioni stessi e, nel caso dei funghi, alla loro specie. Il numero totale di campioni prelevati dall'Unità di Sanità Marittima ed Aerea di Frontiera (USMAF) ed analizzati nel laboratorio della Struttura Operativa Semplice (SOS) Fisica Ambientale di ARPA FVG, nel periodo compreso tra Novembre 2014 ed Agosto 2015, è pari a 404. Di questi soltanto il 2% risultano essere prodotti alimentari diversi dai funghi (vedi figura 5).

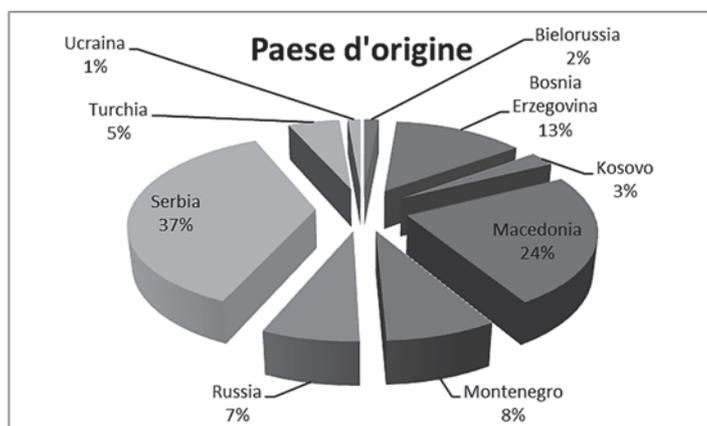


Figura 2: Provenienza dei campioni.

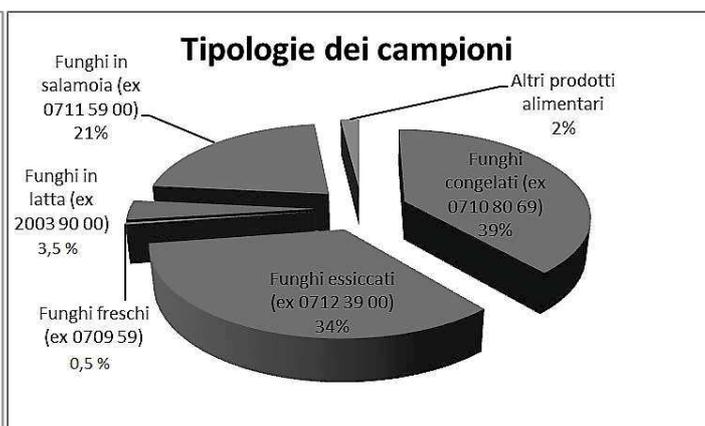


Figura 3: Tipologia dei campioni.

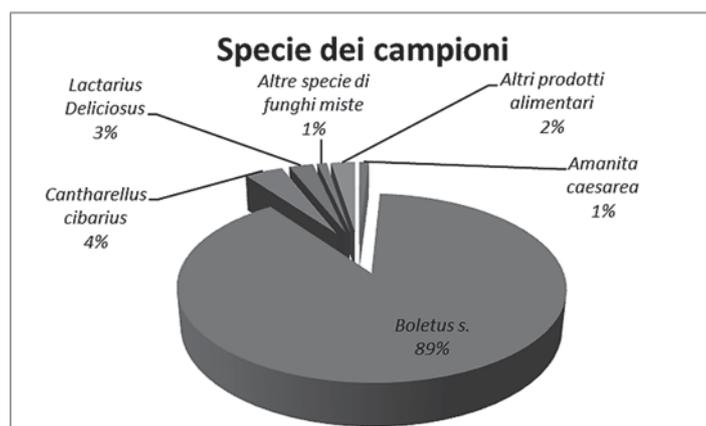


Figura 4: Specie di fungo ed altri prodotti

Oltre il 60% dei campioni analizzati proviene da Serbia e Macedonia. La maggioranza di campioni risultano essere funghi congelati ed essiccati, mentre i funghi conservati in salamoia od in latta (secondo le classificazioni riportate in figura), risultano pari al 25% circa. Le partite di funghi freschi analizzate sono relativamente poche rispetto al totale, tuttavia va segnalato che i campioni prelevati nei mesi di settembre ed ottobre, nei quali la produzione di prodotto fresco è più significativa, non sono oggetto di questo lavoro in quanto l'attività di ARPA Friuli Venezia Giulia in questo campo è iniziata a novembre 2014.

L'89% delle specie analizzate sono risultate appartenere al genere *Boletus s.*, che risulta essere attorno al 90% delle importazioni di funghi in transito nella stazione confinaria di Gorizia e soggette a controllo radiometrico.

Le percentuali delle tipologie e specie di appartenenza dei funghi provenienti dai diversi paesi esportatori, sono analoghe a quelle riportate nelle figure 3 e 4. A titolo di esempio, nelle figure 5a e 5b vengono riportate le percentuali, rispettivamente, della tipologia e dell'appartenenza ad una certa specie dei funghi provenienti dalla Serbia: la maggioranza dei funghi importati da questo paese è rappresentata, come già evidenziato per la totalità delle importazioni, da funghi congelati od essiccati appartenenti al genere *Boletus*.

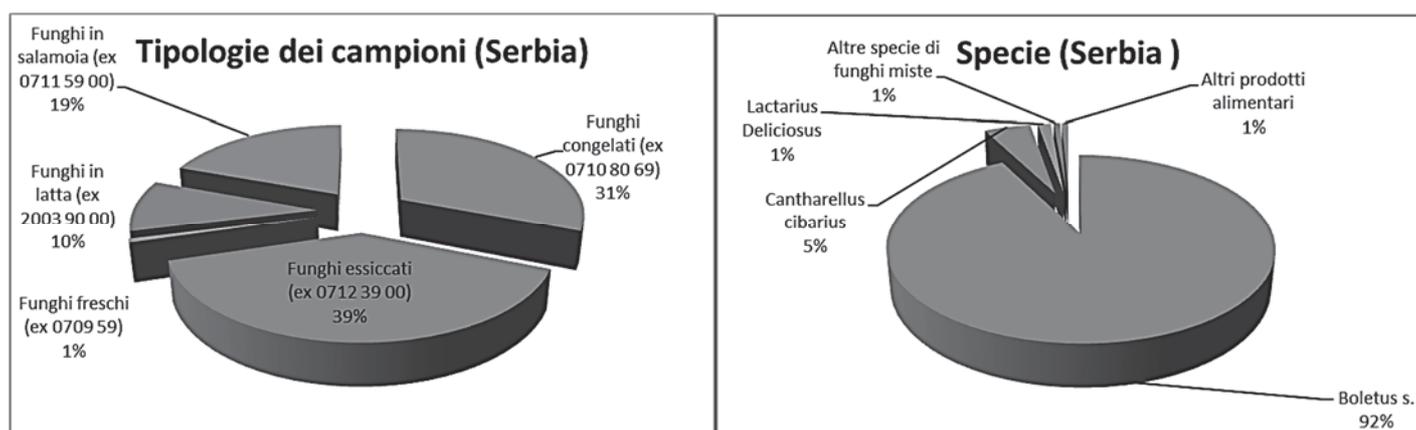


Figura 5: Tipologia (a) e specie (b) dei campioni provenienti dalla Serbia (classificazioni secondo [2])

3. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Ogni campione prelevato dall'USMAF è costituito da tre aliquote, di cui due vengono consegnate ad ARPA FVG per l'analisi, mentre una viene conservata dallo spedizioniere. Delle due aliquote pervenute al laboratorio della SOS Fisica Ambientale, una viene conservata per almeno sessanta giorni dalla data di campionamento, mentre l'altra è aperta e sottoposta ad analisi. Le modalità di preparazione dei campioni differiscono a seconda del tipo e della modalità di conservazione del campione. In ogni caso la geometria di misura è il beaker di Marinelli da 1 litro.

Di seguito vengono brevemente descritte le modalità di preparazione del campione nel caso di funghi freschi, congelati, in salamoia o in barattolo/aceto, mentre la descrizione relativa alle modalità di preparazione dei funghi secchi, riportata nel paragrafo 3.1, risulta più dettagliata a causa della necessità di esprimere correttamente il risultato in termini di concentrazione di radiocesio nel prodotto ricostituito ai sensi del Regolamento di esecuzione n.322/2014 [5]. Per quanto riguarda i prodotti analizzati diversi dai funghi, si è trattato in genere di frutti di bosco congelati o succhi di frutta la cui preparazione è analoga a quella dei funghi.

I funghi freschi vanno preliminarmente puliti da eventuali residui di terriccio, erba e sassolini che questa tipologia di campione può presentare. In taluni casi è necessario tagliare la parte inferiore del gambo in modo che la concentrazione di radiocesio espressa nel rapporto di prova sia effettivamente relativa alla sola parte edule del prodotto. Il campione viene poi opportunamente sminuzzato o frullato per rendere omogeneo il riempimento del beaker di Marinelli. I funghi congelati vanno scongelati e quelli in salamoia/latta o aceto vanno sgocciolati, prima di essere sminuzzati o frullati.

3.1 Preparazione dei campioni di funghi secchi

Per i prodotti essiccati destinati ad essere consumati ricostituiti, la concentrazione di radiocesio deve essere espressa in termini di prodotto ricostituito pronto per il consumo [5]. Per fare ciò è possibile seguire due vie: a. ricostituire il campione prima della misura; b. applicare un fattore di ricostituzione fisso che, per i funghi essiccati viene assunto pari a 5 [5].

a. Ricostituzione del campione prima della misura

La corretta modalità di ricostituzione, che deve portare il campione ad una densità pari a quella del prodotto consumato, richiede che il campione essiccato venga addizionato di acqua in quantità tale e per un tempo sufficiente da permettere il raggiungimento della densità richiesta che potrebbe variare da campione a campione. Questa operazione non è opportuna in quanto il tempo di analisi che, che determina il tempo di fermo del mezzo in dogana, per motivi commerciali e di deperibilità del campione, deve essere il più breve

possibile. In alternativa è possibile aggiungere 4 parti d'acqua ad ogni parte di campione e frullare il prodotto ottenuto fino al raggiungimento di un composto omogeneo, pronto per essere misurato.

b. Misura del campione tal quale e calcolo dell'attività relativa al campione ricostituito

I funghi essiccati vengono frantumati il più possibile fino a permettere il massimo e più omogeneo riempimento del beaker di Marinelli. In fase di calcolo dell'attività di Cs-134 e Cs-137, viene applicato il fattore correttivo 5, già citato [5].

Le principali differenze tra le due modalità di preparazione del campione sono:

- 1) la quantità minima necessaria alla preparazione del campione: nel primo caso, per riempire un beaker da 1 litro, vengono utilizzati circa 200 g di campione, mentre nel secondo caso è possibile misurare il 50% di campione in più, circa 300 g;
- 2) i tempi necessari alla preparazione: nel primo caso il tempo impiegato è decisamente superiore, anche in considerazione dei tempi necessari per la pulizia della strumentazione utilizzata;
- 3) i valori di minima attività rivelabili: effettuando la misura sui funghi essiccati e quindi su una maggiore quantità di campione, la minima attività rivelabile risulta inferiore a quella che deriva dalla misura del campione ricostituito.

Poiché non è comunque possibile ricostituire completamente il campione, a causa dei tempi necessari a compiere questa operazione e la quantità di campione disponibile per la misura non costituisce un problema, la misura del campione essiccato ed il calcolo dell'attività a posteriori sul campione ricostituito, risultano essere preferibili in termini di tempo e di minima attività rivelabile, rispetto alla misura sul campione ricostituito.

4. STRUMENTAZIONE E METODOLOGIA DI MISURA

Le misure vengono eseguite mediante due differenti sistemi di catene di spettrometria gamma (vedi figura 6a e 6b):

- 1) Sistema a bassa risoluzione, costituito da un rivelatore NaI(Tl) di risoluzione 46,5 KeV a 0,662 MeV e pozzetto in piombo per basso fondo di spessore 5 cm;
- 2) Sistema ad alta risoluzione costituito da un rivelatore HPGe con efficienza percentuale relativa a 1332 keV del 30%, risoluzione (FWHM): 1,78 keV a 1332 keV e pozzetto in piombo per basso fondo di spessore 10 cm.



Figura 6: Catena di spettrometria gamma utilizzata per le misure. A sinistra (a) il sistema a bassa risoluzione costituito da rivelatore NaI(Tl) e pozzetto in piombo di spessore 5 cm; a destra (b) il sistema ad alta risoluzione costituito da rivelatore HPGe e pozzetto in piombo di spessore 10 cm.

Per i motivi già evidenziati, al fine di garantire una risposta in tempi brevi, la durata della misura non viene protratta oltre lo stretto necessario. Le acquisizioni infatti vengono eseguite per un tempo (live time) pari, di norma, a 900 secondi, ampiamente sufficiente a verificare che la radioattività massima cumulata di Cs-134 e Cs-137 non sia superiore a 600 Bq/kg, come sancito dal regolamento comunitario vigente. Solo in casi particolari, come nel caso di valori di concentrazione elevati e vicini al valore massimo consentito per la commercializzazione del prodotto, la misura può essere protratta e di norma viene eseguita con la catena al germanio.

Una peculiarità delle misure eseguite su campioni di funghi, è che succede di frequente che lo spettro gamma presenti le emissioni tipiche dei radionuclidi gamma emettitori figli del Rn-222. In particolare sono evidenti i picchi relativi al Pb-214 e al Bi-214 (609,32 keV). Nello spettro non si evidenzia il picco a 186 keV del Ra-226 né quello del Rn-222 e l'attività relativa al Pb-214 e al Bi-214 si riduce ai valori di fondo dopo due/tre ore dalla preparazione del campione. Risulta quindi evidente che il campione e/o il suo contenitore, possono, in talune condizioni, assorbire i discendenti del radon presenti nell'aria e ciò porta alle suddette emissioni gamma ben visibili nello spettro di misura. Il campione di funghi viene posto nel beaker di Marinelli all'interno di un sacchetto di polietilene, per questo motivo sono state effettuate alcune misure sia sui beaker che sui sacchetti vuoti, allo scopo di verificare quale fosse il loro comportamento nei confronti dell'assorbimento dei figli del radon: il risultato permette di affermare che tali sacchetti risultano contaminati da significative quantità di figli del radon durante la fase di stoccaggio e preparazione del campione, mentre ciò non accade con i beaker. Eliminando il sacchetto di polietilene si riduce notevolmente tale fenomeno, tuttavia saltuariamente capita ancora di trovare le righe di emissione gamma del Pb-214 e del Bi-214 nello spettro e ciò va quindi imputato ad una possibile interazione del radon e/o dei suoi discendenti, con i funghi, dato che con le altre tipologie di campioni alimentari non accade.

La capacità di assorbimento del radon da parte di alcuni materiali plastici è fenomeno noto in letteratura (si veda ad esempio [6]), tuttavia ciò non sembra essere direttamente collegato a quanto trovato.

Nel caso in cui per la misura venga utilizzato un rivelatore al germanio iperpuro, la presenza di radionuclidi naturali non presenta alcun tipo di problema in quanto la risoluzione di questo sistema in termini di energia è sufficiente a discriminare i singoli picchi (vedi figura 7). Nel caso invece in cui il rivelatore sia un cristallo di NaI, che presenta un'alta efficienza ma una bassa risoluzione in energia, la presenza di emissioni gamma legate a radionuclidi di origine naturale, unita ad una bassa statistica di conteggio delle emissioni gamma del radiocesio, non permette una semplice deconvoluzione di picchi energeticamente vicini. In particolare il picco relativo al Bi-214 a 609,32 keV è parzialmente sovrapposto al picco del Cs-137 a 661,67 keV (si veda la Figura 8), e risulta necessario effettuare manualmente la corretta deconvoluzione dei picchi.

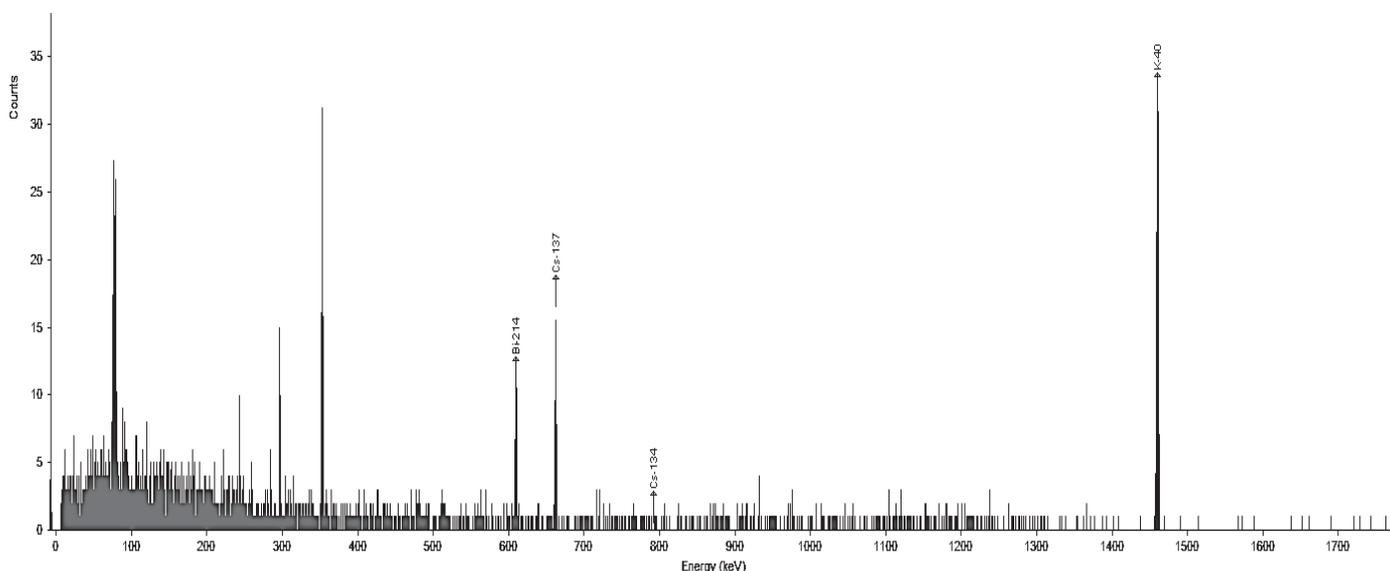


Figura 7: Spettro gamma ottenuto mediante sistema ad alta risoluzione (rivelatore HPGe) su di un campione di funghi contenenti Cs-137 e radionuclidi naturali figli del Rn-222.

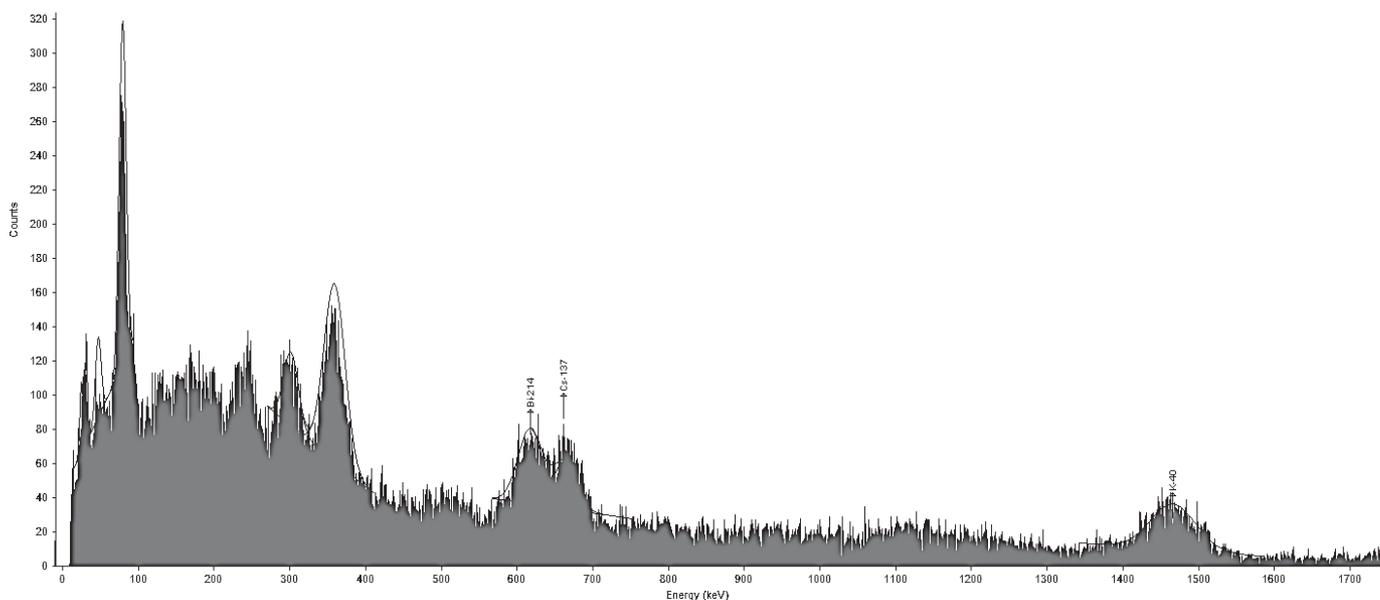


Figura 8: Spettro gamma ottenuto mediante sistema a bassa risoluzione (rivelatore NaI(Tl)) su di un campione di funghi contenenti Cs-137 e radionuclidi naturali figli del Rn-222.

Poiché presso il laboratorio della SOS Fisica Ambientale le misure sui campioni di funghi in importazione vengono comunque effettuate con entrambe le catene di misura, per la comprensione dei risultati riportati nel paragrafo seguente è necessario sottolineare il diverso valore di minima attività rilevabile (MAR) che si ottiene nei due casi, a fronte di una misura della stessa durata (900 s):

- rivelatore NaI(Tl): MAR pari a 6 Bq/kg per il Cs-137 e 7 Bq/kg per il Cs-134¹;
- rivelatore HPGe: MAR inferiori ad 1 Bq/kg per entrambi gli isotopi.

L'attività del Cs-134, in tutti i campioni misurati, è sempre risultata inferiore alla minima attività rivelabile. Tutti i dati presentati si riferiscono quindi esclusivamente all'attività del Cs-137.

Allo scopo di analizzare insieme i risultati delle misure effettuate con le due catene di misura, che presentano MAR diverse, è stata definita una soglia inferiore di riferimento (SIR) corrispondente alla MAR più alta, cioè 6 Bq/kg. Sulla base delle analisi dei risultati delle misure effettuate mediante la catena spettrometrica con rivelatore HPGe, è stata analizzata inoltre la distribuzione delle attività dei campioni quando esse siano risultate inferiori alla SIR ma superiori alla MAR.

5. RISULTATI .

Il 40% dei campioni misurati ha mostrato valori al di sopra della SIR. In figura 9 sono riportate le percentuali di campioni che hanno mostrato contaminazioni superiori alla SIR, divise per paese di provenienza mentre in figura 10 si riportano le stesse percentuali divise per tipologia di campione.

Più del 50% dei campioni provenienti da Bielorussia, Montenegro, Bosnia Erzegovina e Serbia mostrano concentrazioni di Cs-137 che superano la SIR mentre ciò avviene molto più raramente per i campioni provenienti dal Kosovo, dalla Russia e dall'Ucraina e mai per i campioni provenienti dalla Turchia.

¹ Nel caso di campioni di funghi essiccati, preparati come precedentemente indicato, i valori di MAR, una volta applicato il fattore di ricostituzione, sono leggermente inferiori: 3- 4 Bq/kg per il Cs-137 e 4 Bq/kg per il Cs-134.

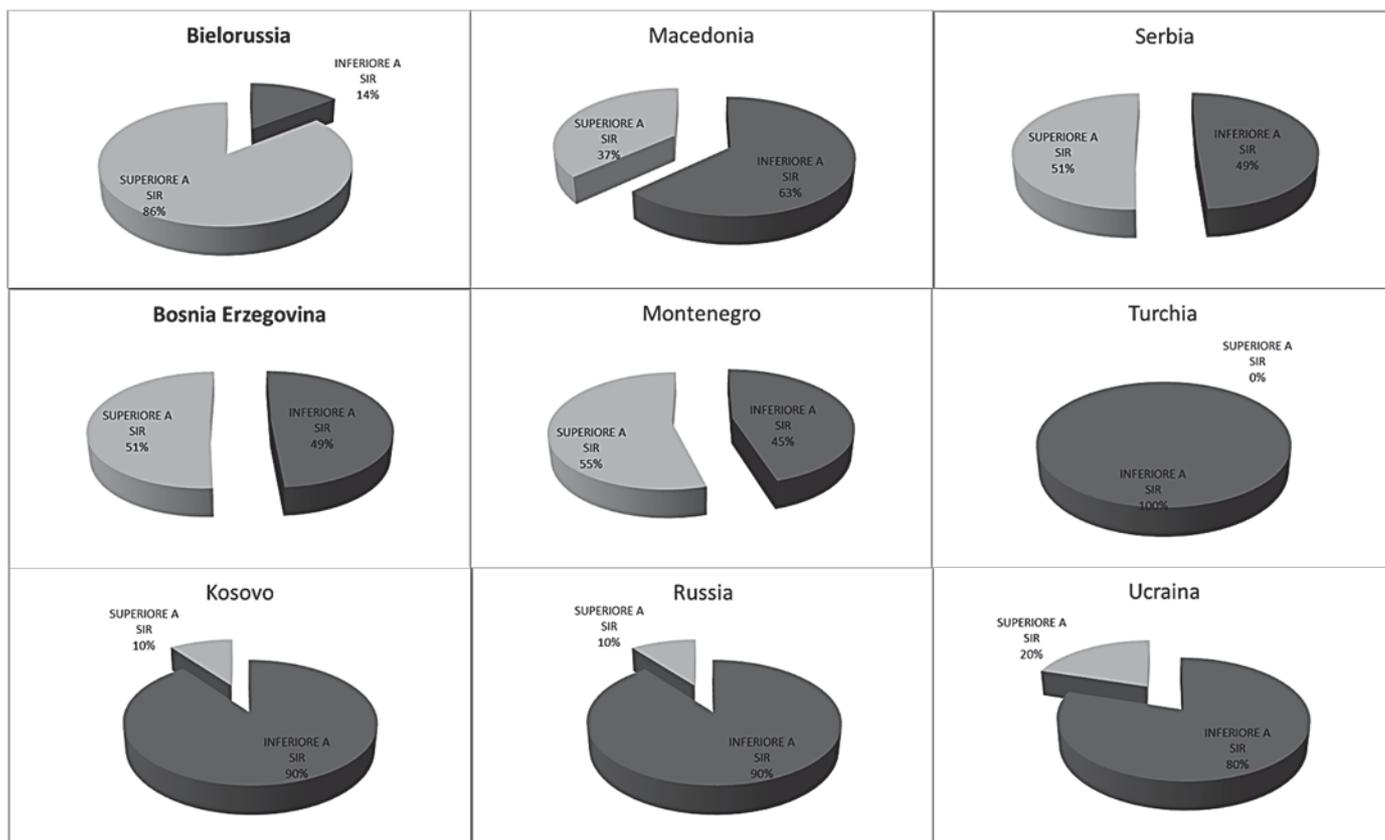


Figura 9: Percentuale di campioni con concentrazione di Cs-137 < SIR per paese di provenienza

Circa il 60% dei funghi essiccati, il 50% di quelli freschi ed il 40% di quelli congelati, mostrano concentrazioni di Cs-137 superiori alla SIR, mentre ciò avviene molto più raramente nel caso di campioni conservati in salamoia od in aceto. Una minore concentrazione di Cs-137 in questo tipo di campioni potrebbe essere dovuto anche ad una perdita del radionuclide avvenuta a seguito del processo di conservazione che hanno subito i campioni stessi, profondamente diverso dal processo meramente fisico subito dai campioni essiccati o congelati.

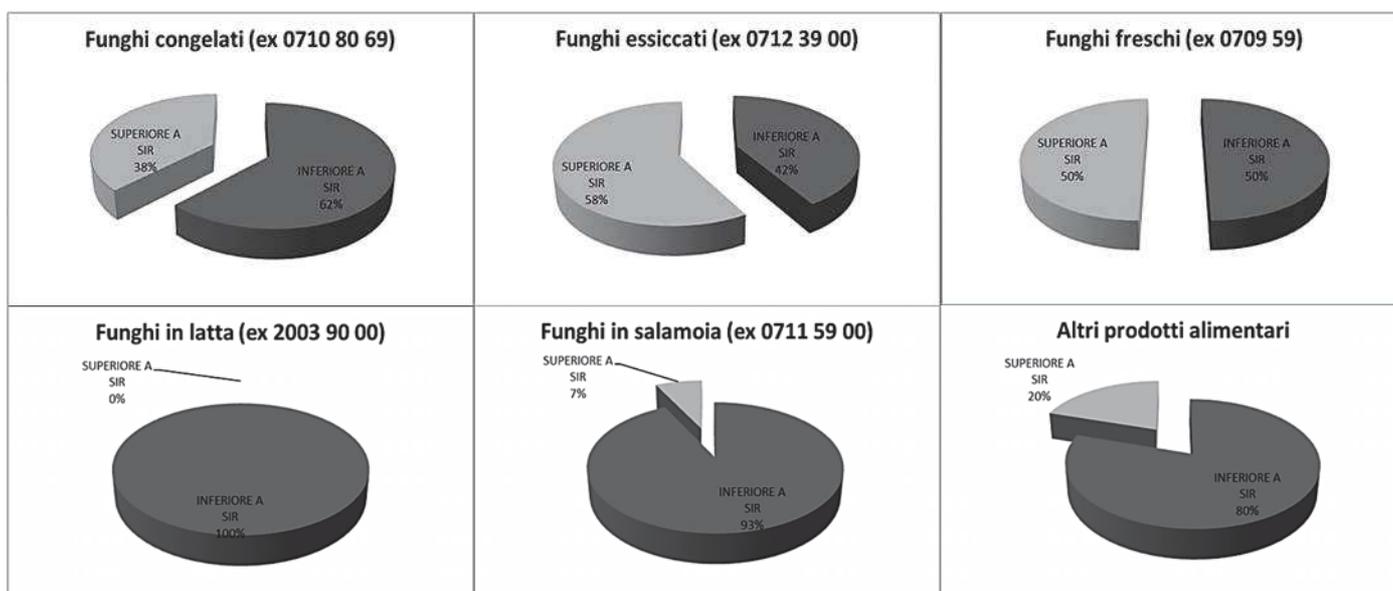


Figura 10: Percentuale di campioni con concentrazione di Cs-137 < SIR per paese di tipologia (classificazioni secondo [2])

Per quanto riguarda gli altri prodotti alimentari, le uniche concentrazioni di Cs-137 al di sopra della MAR sono state misurate in prodotti a base di mirtilli

In figura 11 è riportata la frequenza delle concentrazioni di radioattività cumulata (Cs-134+Cs-137) per i 394 campioni di funghi analizzati. In nessun caso è stato superato il valore di 600 Bq/kg di prodotto pronto per il consumo. Il valore più elevato, 67 Bq/kg, è stato riscontrato in un campione di funghi congelati della specie *Lactarius deliciosus* proveniente dalla Bosnia-Erzegovina, mentre il valore più elevato in assoluto, pari a 77 Bq/kg, è stato riscontrato in un campione di mirtilli proveniente dalla Bielorussia.

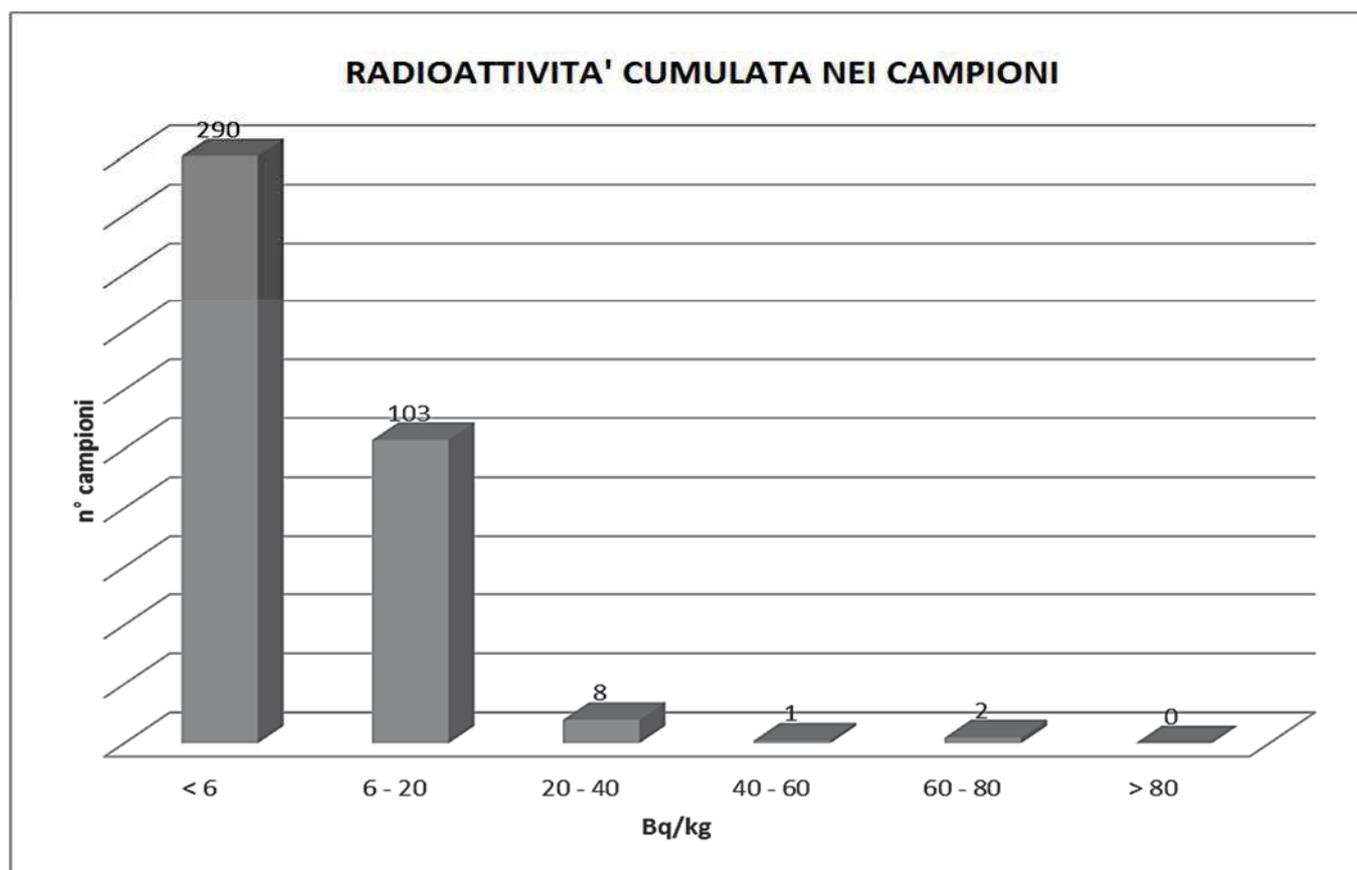


Figura 11: Radioattività cumulata nei campioni analizzati. I valori si riferiscono ai prodotti pronti per il consumo

Estrapolando dai 290 campioni in cui la concentrazione di Cs-137 è risultata essere inferiore ai 6 Bq/kg, solo quelli analizzati con la catena spettrometrica HPGe, si può calcolare un valor medio, ed assumere che questo sia rappresentativo per tutti i 290 campioni. Il valore che si ottiene è 3,3 Bq/kg.

Tenendo conto di ciò, si può facilmente calcolare un valor medio della concentrazione di Cs-137 presente nella totalità dei campioni analizzati. Questo risulta essere pari a circa 7 Bq/kg, valore inferiore a quasi 100 volte il valore limite di concentrazione, imposto per la commercializzazione, di 600 Bq/kg.

5. CONSIDERAZIONI FINALI

Di seguito si riassumono brevemente alcune considerazioni a cui ha portato il lavoro fin qui descritto.

- Per quanto riguarda la preparazione dei campioni, si sono valutate due differenti metodologie di preparazione, al fine di riferire i risultati al campione ricostituito, preferendo, per velocità e per

minori valori MAR, la metodologia che prevede di non ricostituire i funghi, prima della misura, ed andare in seguito ad applicare l'opportuno fattore correttivo.

- Sono state utilizzate con successo due diverse catene di spettrometria gamma: una ad alta risoluzione, con HPGe, ed una a bassa risoluzione, con NaI(Tl). Con la catena a bassa risoluzione bisogna prestare particolare attenzione, variando opportunamente i parametri d'analisi, in quegli spettri in cui si presentano anche i figli del Ra-222 e in cui si ha sovrapposizione parziale tra il picco del Bi-214 e quello del Cs-137.
- Più del 50% dei campioni provenienti da Bielorussia, Montenegro, Bosnia Erzegovina e Serbia mostrano concentrazioni di Cs-137 che superano la SIR mentre ciò avviene molto più raramente per i campioni provenienti dal Kosovo e mai per i campioni provenienti dalla Turchia. Ciò è in buon accordo con la distribuzione di radiocesio in Europa riportata in figura 1. I valori di Cs-137 misurati nei campioni di funghi provenienti da Russia ed Ucraina, sono inferiori a quanto ci si potrebbe attendere sulla base della distribuzione di Cs-137 riportata in figura 1, tuttavia va detto che, per quanto riguarda l'Ucraina, ciò potrebbe essere dovuto alla bassa statistica di campionamento, mentre per quanto riguarda la Russia, questo vastissimo paese è stato contaminato in una sua piccola parte, mentre i campioni di funghi potrebbero provenire da tutto il territorio.
- Per quanto concerne le concentrazioni di Cs-137, sia i valori massimi trovati (67/Bq/kg per un campione di funghi *Lactarius deliciosus* congelati provenienti dalla Bosnia-Erzegovina 77 Bq/kg per un campione di mirtilli dalla Bielorussia) che il valore medio (7 Bq/kg) risultano molto distanti dal valore limite della concentrazione di 600 Bq/kg.
- Si è constatato come, nei funghi che subiscono processi diversi dai soli processi fisici di riscaldamento o raffreddamento, quali quelli conservati in aceto o in salamoia, risulti più difficile trovare significative concentrazioni di Cs-137, al contrario di quanto normalmente avviene nei funghi freschi, essiccati o congelati. E' in fase di studio l'ipotesi di una eventuale diminuzione della concentrazione di potassio, che potrebbe comportare una diminuzione anche di radiocesio, che potrebbe avvenire durante i processi di conservazione dei funghi in aceto o in salamoia.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Linnea E Wahl - ENVIRONMENTAL RADIATION - Health Physics Society, Adopted: January 2010.
- [2] REGOLAMENTO (CE) n. 1635/2006 DELLA COMMISSIONE del 6 Novembre 2006 che determina le modalità di applicazione del regolamento (CEE) n. 737/90 del Consiglio relativo alle condizioni d'importazione di prodotti agricoli originari dei paesi terzi a seguito dell'incidente verificatosi nella centrale nucleare di Chernobyl.
- [3] REGOLAMENTO (CE) n. 733/2008 DEL CONSIGLIO del 15 luglio 2008 relativo alle condizioni d'importazione di prodotti agricoli originari dei paesi terzi a seguito dell'incidente verificatosi nella centrale nucleare di Cernobil.
- [4] REGOLAMENTO (CE) N. 1048/2009 DEL CONSIGLIO del 23 ottobre 2009 che modifica il regolamento (CE) n. 733/2008 relativo alle condizioni d'importazione di prodotti agricoli originari dei paesi terzi a seguito dell'incidente verificatosi nella centrale nucleare di Cernobil.
- [5] REGOLAMENTO DI ESECUZIONE (UE) N. 322/2014 DELLA COMMISSIONE del 28 marzo 2014 che impone condizioni speciali per l'importazione di alimenti per animali e prodotti alimentari originari del Giappone o da esso provenienti, a seguito dell'incidente alla centrale nucleare di Fukushima.
- [6] Luigi Tommasino - RADON FILM-BADGES VERSUS EXISTING PASSIVE MONITORS BASED ON TRACK ETCH DETECTORS - Nukleonika 2010;55(4):549-553.