

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Indagine radiometrica in un insediamento produttivo
di Ascoli Piceno che utilizza rottami di grafite**

**Gruppo di studio
“Contaminazione radioattiva di campioni di grafite”**

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

01/12

Istituto Superiore di Sanità

Indagine radiometrica in un insediamento produttivo di Ascoli Piceno che utilizza rottami di grafite.

Gruppo di studio "Contaminazione radioattiva di campioni di grafite"

2001, 32 p. Rapporti ISTISAN 01/12

L'allarme radiologico creatosi nel 1997 in un insediamento produttivo di Ascoli Piceno ha portato all'esame ed alla soluzione di un singolare evento di possibile contaminazione di un ambiente di lavoro industriale. Il rapporto riporta il resoconto degli interventi di radioprotezione operativa eseguiti presso l'insediamento, l'analisi del problema e lo studio sperimentale eseguiti da un gruppo di lavoro creato fra varie istituzioni e alcune conclusioni scientifiche e radioprotezionistiche del gruppo stesso.

Parole chiave: Grafite, Radioattività, Uranio impoverito

Istituto Superiore di Sanità

Radioactive investigation in an industrial plant of Ascoli Piceno which makes use of graphite scraps.

Working Group "Radioactive contamination of graphite samples"

2001, 32 p. Rapporti ISTISAN 01/12 (in Italian)

In 1997 a radiological alarm originated in an Italian industrial plant in Ascoli Piceno. This fact required to investigate a peculiar case of a possible radioactive contamination in a working environment up to its solution. A working group made of experts of various Institutes and Organisations, after an analysis of the situation, carried out an experimental study and drew some scientific and radiation protection conclusions. This report contains a review of the work performed by the working group and a summary of the radiation protection intervention at the plant.

Key words: Depleted uranium, Graphite, Radioactivity

Il Gruppo di studio "Contaminazione radioattiva di campioni di grafite", coordinato dall'Istituto Superiore di Sanità su incarico del Ministero della Sanità, è stato costituito da Serena Risica e Cristina Nuccetelli (Istituto Superiore di Sanità), Rita Borio e Alba Rongoni (Sezione di Fisica Sanitaria, Dipartimento di Scienze Radiologiche, Università di Perugia), Ezio Carpineta ed Ernesto Corradetti (Servizio Multizonale di Sanità Pubblica di Ascoli Piceno), Costantino Corato ed Andrea Marchetti (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente), Mirti Lombardi e Corrado Pantalone (Centro di Riferimento Regionale per il controllo della radioattività ambientale della Regione Marche, appartenente dal 1999 all'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale delle Marche - Ancona), Corrado Testa e Donatella Desideri (Istituto di Chimica Generale dell'Università di Urbino).

Hanno, inoltre, collaborato col gruppo, per le misure sperimentali, Giulio Grisanti (Istituto Superiore di Sanità) e Maria Assunta Meli (Istituto di Chimica Generale dell'Università di Urbino).

Gli autori sono grati a Paola Di Ciaccio, Franca Grisanti e Marco Sabatini per la loro generosa collaborazione tecnica alla pubblicazione del manoscritto.

Il rapporto è disponibile online nel sito di questo Istituto: www.iss.it.

INDICE

Premessa	1
Aspetti di radioprotezione operativa	2
L'evento iniziale: ritrovamento di materiale contaminato fra i rottami di grafite	2
Interventi, misure e prelievi effettuati nella fase di emergenza	2
Valutazione preliminare dei risultati delle misure	3
Provvedimenti di radioprotezione adottati	4
Risultati dei controlli sul personale potenzialmente esposto	4
Ulteriori problematiche emerse nel corso dell'intervento	5
Monitoraggio del materiale	6
Smaltimento del materiale contaminato	6
Analisi del problema condotta dal gruppo di studio	7
Parte sperimentale:	
misure di spettrometria gamma	8
Metodologia di misura	8
Discussione dei risultati	10
Parte sperimentale:	
tecniche chimiche e misure di spettrometria alfa	13
Misure condotte presso l'Università di Urbino	13
Procedimento radioanalitico	13
Interpretazione degli spettri alfa	14
Analisi quantitativa dell'uranio	15
Estrazione sequenziale dell'uranio	17
Misure condotte presso l'Università di Perugia	18
Discussione dei risultati	18
Conclusioni	19
Bibliografia	21
Appendice A	
Schemi di decadimento delle serie naturali dell'uranio e del torio	23
Appendice B	
Estratto del Decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 230.	29

PREMESSA

Nel dicembre 1997 il Dipartimento della Prevenzione del Ministero della Sanità sollecitò la costituzione di un gruppo di studio, formato da esperti di varie istituzioni, per l'approfondimento del problema della contaminazione radioattiva riscontrata in rottami di grafite presso una impresa produttiva, al fine di valutarne la natura e le eventuali implicazioni radioprotezionistiche. All'Istituto Superiore di Sanità fu chiesto di assumere il coordinamento del costituendo gruppo di studio.

Il gruppo di studio ha lavorato da aprile 1998 a marzo 1999 e una sintesi dei risultati più importanti è stata presentata al XXXI Congresso Nazionale dell'Associazione Italiana di Radioprotezione (1).

In questo lavoro verranno presentati un resoconto dell'evento iniziale e delle operazioni di radioprotezione operativa svolti nell'insediamento da parte degli esperti intervenuti e le loro conclusioni, le ulteriori analisi radiometriche e chimiche effettuate sui rottami di grafite dal gruppo di studio e le conclusioni scientifiche e radioprotezionistiche a cui questo è pervenuto.

ASPETTI DI RADIOPROTEZIONE OPERATIVA

L'evento iniziale: ritrovamento di materiale contaminato fra i rottami di grafite

Nell'aprile 1997, nell'ambito delle azioni di controllo radiometrico sui materiali in ingresso nel territorio italiano, era stato fermato alla frontiera un carico di rottami di grafite che presentava livelli anomali di radioattività. L'allarme conseguentemente prodottosi tra i lavoratori di una fabbrica di Ascoli Piceno, ove vengono utilizzati rottami di grafite come prodotto di ingresso del ciclo di produzione di elettrodi di carbone, aveva indotto la rappresentanza sindacale locale e il servizio di prevenzione dell'azienda a richiedere l'intervento del Servizio Multizonale di Sanità Pubblica (SMSP) ASL 13 di Ascoli. Nel conseguente sopralluogo presso lo stabilimento, veniva riscontrata la presenza di materiale contaminato tra uno dei cumuli di rottami di grafite impiegati come materia prima nel ciclo produttivo. Il materiale contaminato consisteva in due spezzoni di grafite di forma orientativamente cilindrica, del peso di circa 400 g ciascuno, sui quali erano stati riscontrati, mediante l'impiego di un contaminometro (BERTHOLD mod. LB 1210 D), ratei di conteggio superiori a 2000 cps (fondo scala del contaminometro) in un caso e 100 cps nell'altro, valori significativamente superiori ai valori di fondo ambientale.

Dell'evento venivano immediatamente informate le autorità competenti (Autorità Giudiziaria, forze di Polizia, Ispettorato del Lavoro) e si provvedeva al sequestro del cumulo di rottami ove erano stati trovati gli spezzoni contaminati. Questi ultimi venivano prelevati ed inviati presso l'Area Fisica del Servizio Multizonale di Sanità Pubblica dell'ASL 7 di Ancona, in quanto Centro Regionale di Riferimento per il controllo della Radioattività Ambientale (CRR) della Regione Marche, per essere sottoposti ad analisi radiometriche.

Ulteriori controlli di contaminazione sulle materie prime del ciclo produttivo conducevano al rinvenimento di altri quattro spezzoni radioattivi di piccole dimensioni stoccati nel box di servizio all'impianto di frantumazione, che veniva posto sotto sequestro.

Si determinava, pertanto, una situazione di grave allarme, in merito alla provenienza del materiale e alla dimensione del fenomeno, e preoccupazione per una eventuale diffusa contaminazione dell'ambiente. Di conseguenza veniva coinvolto il Nucleo Operativo Ecologico (NOE) dei Carabinieri di Roma ed attivato l'intervento di emergenza dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente (ANPA); nel contempo il SMSP dell'ASL 13 di Ascoli chiedeva la sospensione dell'attività produttiva, in attesa di ulteriori accertamenti.

Interventi, misure e prelievi effettuati nella fase di emergenza

Durante il successivo intervento dell'ANPA, insieme al SMSP di Ascoli, veniva effettuato un sopralluogo ricognitivo su tutto il ciclo produttivo, con misurazioni radiometriche e prelievi di campioni, nell'intento di accertare se la contaminazione rilevata tra i rottami di grafite avesse interessato anche il prodotto semilavorato e finito, o fosse stata diffusa nell'area dello stabilimento.

Dalle misure radiometriche effettuate in loco, in alcuni reparti lavorativi maggiormente coinvolti nel ciclo di produzione, non venivano individuate aree dello stabilimento o materiali con livelli di irraggiamento superiori al fondo o con rilevante contaminazione.

I campionamenti contestualmente effettuati riguardavano sia l'ambiente interno dello stabilimento che quello esterno. Nell'ambiente interno, nei punti salienti del processo produttivo connesso con i rottami di grafite, venivano prelevati campioni di fanghi di depurazione delle acque reflue, residui catramosi degli elettrofiltri sugli impianti di abbattimento delle emissioni, polveri carboniose e scorie derivanti dal processo di frantumazione dei rottami di grafite. Nell'ambiente esterno venivano prelevati campioni di terreno in punti circostanti lo stabilimento e nella zona di massima ricaduta degli inquinanti atmosferici.

L'azienda, a seguito della situazione di allarme creatasi, oltre a bloccare il materiale finito del ciclo di produzione degli elettrodi di carbone amorfo, aveva, per motivi prudenziali, interrotto la produzione degli elettrodi di grafite che, afferendo ad un diverso ciclo, utilizza materie prime differenti dagli spezzoni di grafite. Si poneva pertanto il problema, dovuto ad esigenze commerciali, di una rapida verifica dell'eventuale contaminazione in tali materiali. Venivano quindi prelevati frammenti di elettrodi del reparto grafitazione e polvere di tornitura ed effettuati *smear-test* su vari elettrodi (di grafite e di carbone amorfo).

Al termine del sopralluogo, gli Enti intervenuti e l'esperto qualificato incaricato dalla ditta confermavano il blocco della produzione, in attesa dei risultati delle analisi sui campioni prelevati, da eseguire con strumentazione da laboratorio. Dato il carattere di urgenza dell'intervento, era necessario fornire in tempi brevissimi i risultati preliminari delle misure.

Nei giorni immediatamente successivi venivano prelevati, da tecnici del SMSM di Ascoli, ulteriori campioni di materiale del silos posto sotto sequestro e un campione di polvere accumulatasi nel filtro della presa d'aria di un box.

Valutazione preliminare dei risultati delle misure

I risultati preliminari delle analisi compiute sui campioni prelevati furono in sintesi i seguenti:

- Le misure di spettrometria gamma e contaminazione beta (effettuate dall'ANPA su frammenti di elettrodi e polveri di tornitura) e gli *smear-test* (effettuati sugli elettrodi di grafite e su quelli di carbone amorfo) escludevano la presenza di radionuclidi artificiali e indicavano presenza poco significativa di radioattività naturale. Pertanto si poteva escludere ogni forma di contaminazione sulla linea produttiva dei grafitati e sui prodotti finiti.
- Le misure di spettrometria gamma, effettuate dal CRR della Regione Marche, su frammenti dello spezzone di grafite risultato maggiormente contaminato in uno dei cumuli, confermavano la presenza di elevata radioattività naturale del campione (1800 Bq g⁻¹ di ²³⁴Th) ed escludevano la presenza di radionuclidi artificiali.
- Le misure di spettrometria gamma, effettuate dall'ANPA su un frammento degli spezzoni di grafite contaminata del box, confermavano l'assenza di radionuclidi artificiali, nonché la presenza di elevata radioattività naturale del campione, seppure di minore entità e con concentrazione eterogenea (valore medio di concentrazione di attività di ²³⁴Th 16 Bq g⁻¹, con variazione superiore al 30% tra i sub-campioni).
- I successivi risultati definitivi delle misure di spettrometria gamma sui frammenti degli spezzoni di grafite contaminata confermavano la presenza di radionuclidi derivanti dalle serie naturali dell'²³⁸U e dell'²³⁵U.

Provvedimenti di radioprotezione adottati

Dopo alcuni giorni l'esperto qualificato della ditta dava il benestare alla ripresa delle attività, condizionata ad alcune prescrizioni operative, e il Servizio Multizonale di Ascoli, visti i risultati delle rilevazioni e delle analisi effettuate dall'ANPA sui campioni prelevati, assentiva alla ripresa della produzione nel rispetto delle prescrizioni operative. Tra queste c'era l'obbligo di sottoporre a controllo radiometrico sia il materiale proveniente dai cumuli non sequestrati – prima di essere avviato alla produzione – che i semilavorati provenienti dai forni di cottura degli amorf. Al personale operante nelle fasi di miscelazione e vagliatura del ciclo produttivo venivano forniti indumenti protettivi monouso e semimaschere, dotate di filtri da sostituire e da monitorare ogni due giorni. I controlli radiometrici condotti sui filtri di queste semimaschere respiratorie non evidenziavano comunque presenza significativa di radionuclidi.

Risultati dei controlli sul personale potenzialmente esposto

Allo scopo di accertare che non vi fossero state introduzioni significative di sostanze radioattive da parte dei lavoratori che avevano svolto attività presso i reparti potenzialmente a rischio di contaminazione nel periodo immediatamente precedente, veniva concordata, tra la ASL 13 di Ascoli e la ditta, l'individuazione di un gruppo di 15 operai da sottoporre ad un controllo di contaminazione interna.

Questi controlli sono stati effettuati presso l'ENEA (Casaccia) sia tramite misure con *whole body counter*, a bassa e ad alta energia, sia tramite fluorimetria e spettrometria alfa delle urine, al fine di individuare contaminazione interna da radionuclidi delle famiglie naturali dell'uranio e del torio.

In nessuno dei soggetti esaminati i risultati evidenziavano presenza di contaminazione interna da radionuclidi di attività superiore alla minima rivelabile (Minimum Detectable Activity, MDA) né le urine presentavano concentrazioni superiori al limite inferiore di rivelazione (Lower Limit of Detection, LLD) secondo le normali metodiche in uso (Tabella 1).

Tabella 1. Minime attività rivelabili nelle misure di *whole body counter* e limiti inferiori di rivelazione nella misura delle urine

Radionuclide	MDA (Bq)
^{238}U	60
^{235}U	20
^{232}Th	50
Materiale contaminante	LLD (μg^{-1})
U_{nat}	4
Th_{nat}	0,03

Ulteriori problematiche emerse nel corso dell'intervento

Nelle fasi immediatamente successive al ritrovamento dei materiali contaminati, la situazione di emergenza non consentiva di approfondire il problema della caratterizzazione precisa del materiale e della sua origine.

La campagna di monitoraggio intrapresa sui materiali del ciclo degli elettrodi di carbone amorfo conduceva non solo al rinvenimento di altri spezzoni di grafite contaminata, ma innescava un ulteriore motivo di allarme ed un'ulteriore problematica che andava ad interferire con la prima. Veniva rilevato, infatti, durante il monitoraggio di materiale da avviare alla produzione, che gran parte degli elettrodi di testa, smontati dai forni di cottura, risultavano contaminati superficialmente.

Gli elettrodi di testa sono dei blocchi di grafite a forma prismatica delle dimensioni di 50 cm x 50 cm x 150 cm circa, che vengono periodicamente installati agli estremi dei forni di cottura e, dopo qualche anno, vengono smontati e sostituiti.

Visto che quasi tutti i blocchi prismatici risultavano contaminati, l'intera area ove erano stati depositati veniva sottoposta a sequestro, e, al fine di accertare la natura e il tipo di contaminazione, veniva effettuato un carotaggio su uno degli elettrodi in questione. Il campione veniva analizzato dal CRR della Regione Marche.

Data la conformazione dei forni, la contaminazione degli elettrodi di testa induceva a supporre che altre parti strutturali dei forni potessero risultare contaminate. Infatti, dalle misure radiometriche, si riscontravano, sulle pareti interne di un forno, spot dell'ordine di alcuni decimetri quadrati con contaminazione dello stesso ordine di grandezza di quella degli elettrodi di testa. Conseguentemente veniva prelevato ed analizzato un campione di stucco sulla parete interna del forno e venivano sottoposti a controlli di contaminazione interna alcuni tra gli operatori del reparto di cottura degli elettrodi di grafitazione.

Gli esiti dei controlli sugli operatori non evidenziavano presenza di contaminazione interna da radionuclidi con attività superiori alla minima rivelabile, mentre sui campioni di stucco dei forni e sulla carota di elettrodo di testa le analisi di spettrometria gamma effettuate dal CRR della Regione Marche rilevavano la presenza di ^{210}Pb , anche se solo in maniera qualitativa. L'analisi quantitativa di questo radionuclide, presente in superficie sugli elettrodi di testa, veniva effettuata successivamente dall'ANPA che, mediante misure di spettrometria gamma, riscontrava concentrazioni di attività fino a circa 300 Bq g^{-1} .

L'elevata presenza di ^{210}Pb sulla base della carota e sullo stucco, prelevato dalla parete interna di un forno, rivelava un accumulo di radioattività nel processo di grafitazione degli elettrodi di carbone, legato alla diversa diffusione dei metalli negli elettrodi. Questo è stato oggetto di apposito studio e i risultati sono pubblicati in Ref. (2). Le analisi effettuate chiarivano la diversa origine della contaminazione degli elettrodi di testa rispetto a quella dei rottami di grafite.

I risultati definitivi delle analisi spettrometriche sui rottami di grafite, eseguite dal CRR della Regione Marche e dall'ANPA, evidenziavano valori anomali della concentrazione dei vari radionuclidi della catena del ^{238}U (es. assenza di ^{226}Ra e dei suoi discendenti ed alcune anomalie nei rapporti fra gli isotopi dell'uranio) che indicavano una rottura nell'equilibrio della famiglia radioattiva dell'uranio 238, rendevano improponibile l'ipotesi che il campione contenesse una grafite naturale altamente radioattiva e suggerivano, inoltre, la necessità di un approfondimento del problema.

Monitoraggio del materiale

Il monitoraggio di tutto il materiale sequestrato (circa 860 tonnellate), effettuato con l'impiego di contaminometri dal SMSP di Ascoli, in collaborazione con i funzionari dell'Ispettorato del Lavoro di Ascoli, consentiva di isolare circa 70 spezzoni di grafite contaminata di peso compreso tra 0,1 e 15 kg. Da questa operazione di monitoraggio emergeva, comunque, che la quantità di materiale contaminato rinvenuto era abbastanza modesta e del tutto trascurabile rispetto alla quantità totale di materiale controllato.

Le stesse considerazioni valevano per il monitoraggio dei carichi di rottami di grafite in entrata nello stabilimento. Successivamente al primo ritrovamento di materiale contaminato, sono stati effettuati controlli per più di un anno su carichi in ingresso e sono stati rinvenuti pochi spezzoni al mese risultati radioattivi (peraltro con bassi livelli di radioattività), una quantità del tutto insignificante rispetto alla quantità totale di materiale monitorato. La diminuzione del numero di pezzi di grafite contaminati era probabilmente connessa con i provvedimenti di selezione sulle tipologie delle materie prime adottati dall'azienda. Infatti, essendo stato riscontrato che i pezzi di grafite contaminati avevano dimensione e forma abbastanza tipici (di forma cilindroide, di piccole dimensioni e del peso di pochi chilogrammi) l'azienda aveva attuato un protocollo d'intesa con i fornitori – tuttora in vigore – che prevedeva l'accettazione solo di carichi con pezzi di dimensioni superiori a 250 mm di diametro e 500 mm di lunghezza e monitorati.

I risultati di ulteriori analisi spettrometriche, eseguite a campione su alcuni degli spezzoni di grafite contaminata, confermavano ancora una volta la presenza di radionuclidi di origine naturale appartenenti alle serie dell' ^{238}U e ^{235}U .

Smaltimento del materiale contaminato

Il materiale risultato contaminato è stato successivamente dissequestrato e la ditta ha proceduto alle operazioni di bonifica e smaltimento, sotto il controllo dell'esperto qualificato. Il piano di bonifica prevedeva l'intervento di personale specializzato in un cantiere temporaneo, attrezzato per le operazioni di cernita e di riduzione dei volumi di materiale da smaltire; per i pezzi contaminati di piccole dimensioni era previsto l'inserimento in sacchetti di polietilene pesante, il confezionamento di colli a norma, ed il successivo trasferimento, attraverso un vettore autorizzato al trasporto di materie radioattive, ad un deposito autorizzato di rifiuti radioattivi. Il piano di bonifica è stato concluso entro alcuni mesi e risulta che gli operatori intervenuti siano stati esposti a dosi trascurabili.

ANALISI DEL PROBLEMA CONDOTTA DAL GRUPPO DI STUDIO

Prima dell'inizio dei lavori si decise di fare il punto sia su quanto era stato chiarito dai vari interventi eseguiti presso la fabbrica, che sui problemi da approfondire.

Contaminazione era stata trovata su alcuni pezzi di rottami di grafite, mentre non era stata rivelata alcuna presenza di radioattività sul prodotto finito (elettrodi di grafite). Non era stato possibile avere informazioni sull'origine del materiale contaminato e si sapeva solo che il fornitore-grossista raccoglie materiale da tutto il mondo.

Dalle misure di spettrometria gamma sui campioni di rottame di grafite eseguite dal CRR della Regione Marche era stato osservato che erano assenti radionuclidi artificiali emettitori gamma originati da fissione e da attivazione (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ecc.), erano assenti il ^{40}K e gli emettitori gamma della famiglia del ^{232}Th nonché il ^{226}Ra e suoi discendenti, mentre erano presenti ^{234}Th , ^{234}U e $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (appartenenti alla famiglia dell' ^{238}U) e ^{235}U in concentrazioni decisamente superiori a quelle riportate in letteratura per matrici naturali (per esempio, 3). Da queste osservazioni era stato concluso che:

1. si poteva escludere che il materiale fosse stato sottoposto a irradiazione neutronica in un impianto nucleare;
2. risultava molto improbabile che le elevate attività di ^{238}U e ^{235}U fossero state provocate da riconcentrazione di radionuclidi dovuta a semplici processi di combustione subita dal materiale.

Pertanto veniva deciso di sottoporre alcuni campioni di rottame di grafite nuovamente a spettrometria gamma e ad analisi radiochimiche e di spettrometria alfa. Lo scopo era di determinare con maggiore accuratezza la concentrazione dei vari radionuclidi naturali appartenenti alle due famiglie dell' ^{238}U e ^{235}U e di tentare di individuare quali processi avevano potuto portare a disequilibri nella catena dell' ^{238}U e a livelli di concentrazione di attività così elevati.

PARTE SPERIMENTALE: MISURE DI SPETTROMETRIA GAMMA

All'inizio di questo studio alcuni campioni di grafite contaminata sono stati sottoposti a misure di spettrometria gamma, in tempi diversi, da parte dell'ANPA, del Laboratorio di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e della Sezione di Fisica Sanitaria, Dipartimento di Scienze Radiologiche dell'Università di Perugia (SFS).

Successivamente, data la grande diversità di concentrazione di attività di questi campioni, si è deciso di ripetere le misure su due campioni di limatura, prelevati rispettivamente dalla superficie esterna (campione esterno) e da quella interna (campione interno) di un rottame di grafite a forma di cilindro cavo. Nel seguito vengono riportati soltanto i risultati di queste misure.

Metodologia di misura

Ciascun laboratorio ha effettuato le misure dei campioni, finemente macinati, con la propria strumentazione e metodica, e i risultati sono stati messi a confronto.

In Tabella 2 sono riportate le principali caratteristiche dei sistemi di spettrometria gamma utilizzati e delle modalità di taratura degli stessi.

Per l'analisi automatica degli spettri dei campioni, ciascun laboratorio ha creato una propria libreria selezionando in modo opportuno sia i radionuclidi da considerare che le corrispondenti energie di fotopicco come riportato nella Tabella 3.

Tabella 2. Principali caratteristiche dei sistemi di spettrometria gamma utilizzati e modalità di esecuzione delle misure

	Laboratorio n. 1 ANPA	Laboratorio n. 2 ISS	Laboratorio n. 3 SFS
Rivelatore	HpGe	HpGe	HpGe
<i>Efficienza</i>	30%	38%	28,9%
<i>Risoluzione</i>	1,9 keV a 1333 keV	1,95 keV a 1333 keV	1,63 keV a 1333 keV
<i>Taratura</i>	Effettuata con sorgente multipicco	Effettuata con sorgente liquida multipicco fornita da INMRI ENEA correzione per l'effetto somma del ^{60}Co e del ^{88}Y	Effettuata con sorgente liquida multipicco fornita da INMRI ENEA
Misure			
<i>Geometria</i>	Contenitore da 25 e 50 ml	Contenitore da 50 ml	Contenitore da 50 ml
<i>Tempo minimo di misura</i>	72 000 s	275 908 s	55 864 s
<i>Peso campione superficiale</i>	42 g	45 g	45 g
<i>Peso campione interno</i>	19,4 g	40 g	47 g

Tabella 3. Libreria dei radionuclidi usati per l'analisi degli spettri gamma ed energie di fotopicco considerate

Radionuclidi ricercati	Energie (keV)		
	Laboratorio n. 1 ANPA	Laboratorio n. 2 ISS	Laboratorio n. 3 SFS
⁴⁰ K	1460,83		1460,8
⁵⁴ Mn	834,843		
¹³⁷ Cs	661,660		661,62
^{234m} Pa	1001,03	1001,03; 258,2	1001
²³⁴ Pa		883,2; 733,4; 699,0	
²³⁴ Th	63,29; 92,38; 92,8	63,3; 92,6; 112,8	63,3; 92,6
²³⁴ U		120,9	120,9
²³⁰ Th		67,7	
²²⁶ Ra	186,21	186,2	185,99
²¹⁴ Pb	295,207; 351,925	295,2; 351	87,3; 241,9; 295,2; 352
²¹⁴ Bi	609,3; 1120,3	609,3; 1120,3	609,4; 1120,3; 1238,11; 1764,51
²¹⁰ Pb	46,539		46,5
²²⁸ Ac	463; 911,07; 968,9; 1459,2	209,4; 409,4; 463,1; 911,1	209,5; 338,5; 911,1; 968,9
²²⁸ Th		215,9	84,4
²²⁴ Ra		241,0	
²¹² Pb	238,632	238,6	87,3; 238,6; 300,6
²¹² Bi	727,33; 1078,62; 1620,735	727,3; 1078,6	727,3; 785,4; 1620,6
²⁰⁸ Tl	583,191; 860,37; 2614,6	583,2; 2614,6	583,1; 860,1; 2614,7
²³⁵ U	143,8; 163,3; 205,3	143,8; 163,3; 205,3	143,8; 205,3
²³¹ Th		84,2	
²³¹ Pa		283,7; 302,7	
²²⁷ Th	236,0; 256		
²¹⁹ Rn	410,7		
²¹¹ Pb	404,8; 831,8		
²¹¹ Bi	351,1		

Infatti, quando si esegue un'analisi spettrometrica di una matrice naturale risulta di fondamentale importanza considerare nella scelta dei radionuclidi e delle rispettive emissioni fotoniche, l'intensità della emissione fotonica, il grado di interferenza spettrale e altri parametri, quali ad es. le eventuali condizioni di equilibrio secolare.

In particolare, i laboratori n. 1 (ANPA) e n. 2 (ISS) hanno utilizzato la libreria CEA (4), mentre il laboratorio n. 3 (SFS) la Lederer (5), tranne per le probabilità di emissione della riga a 1001 keV del ^{234m}Pa e della riga a 63,3 keV del ²³⁴Th, che sono state poste, da tutti, uguali a, rispettivamente, (0,835±0,01)% e (3,7±0,2)%, come suggerito da una recente pubblicazione (6). Non essendo possibile eseguire direttamente con questa metodica la misura dell'attività dell'²³⁸U, perché non è emettitore gamma, essa è stata assunta pari a quella del suo discendente ^{234m}Pa. I brevi tempi di dimezzamento del ²³⁴Th e del ^{234m}Pa consentono, infatti, il rapido raggiungimento dell'equilibrio secolare.

Per entrambi i campioni, la determinazione dell'²³⁵U è stata resa più semplice dalla mancanza di righe interferenti di radionuclidi della famiglia del ²³²Th, praticamente assente, e non ha richiesto l'utilizzo della riga a 185,7 keV.

Per una sicura identificazione dei radionuclidi e per una accurata determinazione delle loro attività è stato necessario eseguire, oltre all'analisi automatica tramite idonea libreria e opportuno software, una verifica puntuale di ogni spettro.

Discussione dei risultati

Gli spettri ottenuti (Figura 1 e Figura 2), semplicemente osservati prima dell'analisi, sono subito apparsi diversi rispetto agli spettri classici di campioni contenenti radionuclidi naturali (Figura 3). Infatti, come si può notare, sono totalmente assenti il ^{40}K e i radionuclidi della catena del ^{232}Th e vi è, viceversa, una elevatissima attività di radionuclidi delle catene dell' ^{235}U e dell' ^{238}U (quest'ultima interrotta al $^{234\text{m}}\text{Pa}$), in concentrazioni relative anomale rispetto a quelle normalmente riscontrate in campioni di origine naturale (vedi ad esempio 3, 7).

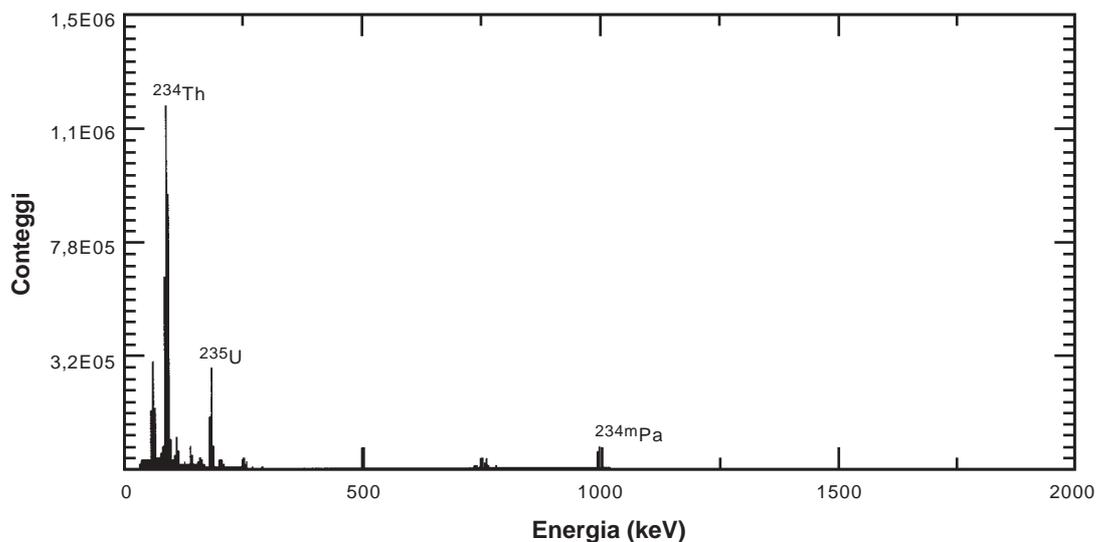


Figura 1. Spettro gamma del campione di limatura di grafite prelevato dalla superficie interna di un rottame a forma di cilindro cavo

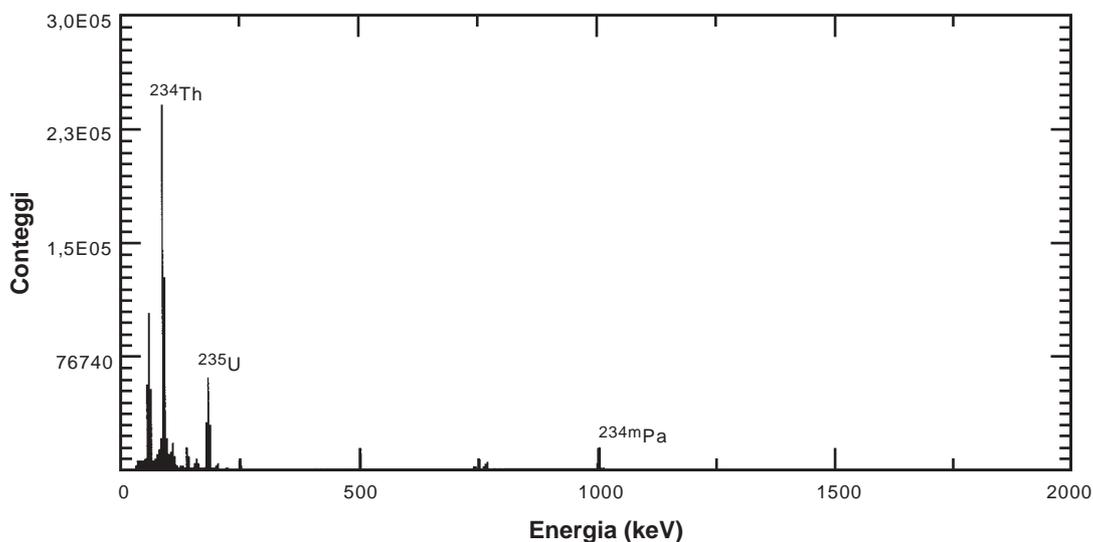


Figura 2. Spettro gamma del campione di limatura di grafite prelevato superficialmente ad un rottame a forma di cilindro cavo

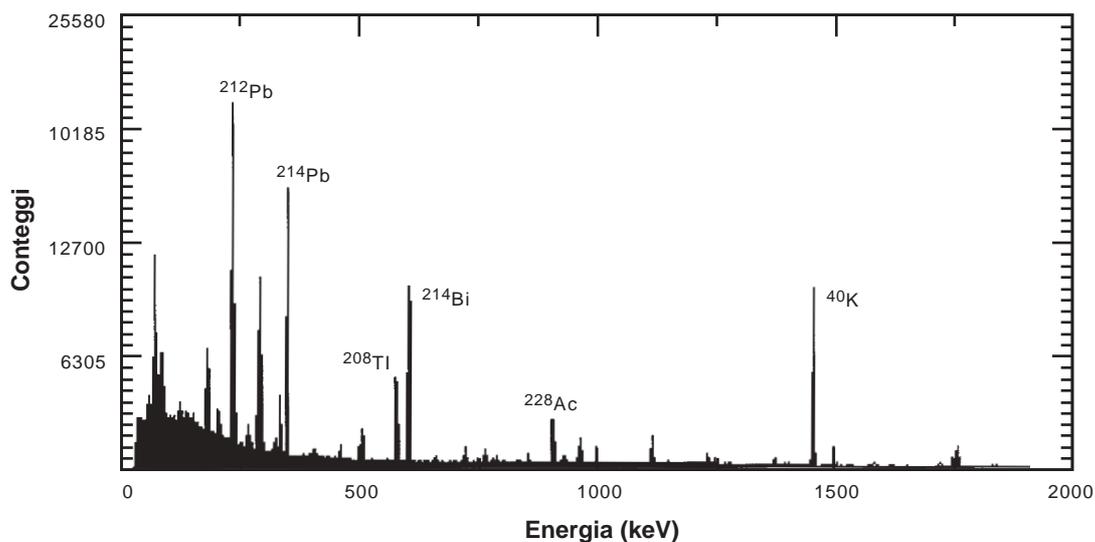


Figura 3. Spettro gamma di un campione di roccia tuffacea

I risultati ottenuti dai diversi laboratori sono riportati con una deviazione standard nelle Tabelle 4 e 5. Essi sono in discreto accordo tra loro, per il campione esterno (Tabella 4), mentre per il campione interno (Tabella 5) presentano differenze superiori alle incertezze associate. Per un laboratorio questa differenza può essere forse spiegata con l'aver utilizzato nella misura una frazione del campione, che, come già sottolineato, presenta notevole disomogeneità di contaminazione.

Tabella 4. Concentrazione di attività e rapporti di concentrazioni nel campione esterno

	Laboratorio n. 1 ANPA	Laboratorio n. 2 ISS	Laboratorio n. 3 SFS
<i>Concentrazione di attività Bq g⁻¹</i>			
²³⁸ U	839 ± 18	824 ± 11	854 ± 17
²³⁴ U	161 ± 4	152 ± 4	146 ± 16
²³⁵ U	15,4 ± 0,5	12,4 ± 0,2	13,9 ± 0,3
<i>Rapporti di concentrazione di attività</i>			
²³⁵ U/ ²³⁸ U	0,018 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,016 ± 0,001
²³⁴ U/ ²³⁸ U	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,02

Tabella 5. Concentrazione di attività e rapporti di concentrazioni nel campione interno

	Laboratorio n. 1 ANPA	Laboratorio n. 2 ISS	Laboratorio n. 3 SFS
<i>Concentrazione di attività Bq g⁻¹</i>			
²³⁸ U	103 ± 2	97,1 ± 1,5	110 ± 2
²³⁴ U	18,8 ± 1,2	23,8 ± 1,4	33,2 ± 3,8
²³⁵ U	2,00 ± 0,06	1,69 ± 0,02	2,11 ± 0,05
<i>Rapporti di concentrazione di attività</i>			
²³⁵ U/ ²³⁸ U	0,019 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,019 ± 0,001
²³⁴ U/ ²³⁸ U	0,18 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,30 ± 0,04

La concentrazione di attività del campione esterno risulta nettamente superiore a quella del campione interno.

L'analisi degli spettri dei due campioni ha confermato:

- l'assenza di ⁴⁰K, di radionuclidi della famiglia del ²³²Th, come sopra riportato, e di radionuclidi artificiali;
- l'assenza del ²²⁶Ra e dei suoi prodotti di decadimento che evidenzia una interruzione della catena dell'²³⁸U;
- l'anomalia del rapporto tra le concentrazioni di attività tra ²³⁸U e ²³⁴U e tra ²³⁵U e ²³⁸U, che non corrisponde al rapporto isotopico nell'^U_{nat}.

Tali anomalie sono descritte con maggior dettaglio e discusse nelle conclusioni a cui si rinvia.

A commento di questa parte dello studio si ritiene utile sottolineare che l'esecuzione di queste misure da parte di tre laboratori con lunga esperienza sperimentale ha richiesto l'abbandono di procedure routinarie e una analisi ed interpretazione ad hoc degli spettri. Infatti i programmi di analisi automatica, che costituiscono un utile strumento di prima interpretazione, nel caso di spettri complessi – in particolare per la presenza di radionuclidi delle famiglie naturali – possono portare a conclusioni errate. Essi pertanto, in molte situazioni, richiedono di essere affiancati da analisi puntuali di operatori esperti.

PARTE SPERIMENTALE: TECNICHE CHIMICHE E MISURE DI SPETTROMETRIA ALFA

Come già ricordato, in parallelo alle misure di spettrometria gamma, sono state effettuate analisi di spettrometria alfa del materiale contaminato, allo scopo di ottenere un'indipendente determinazione delle attività di ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U e di evidenziare la presenza di eventuali altri emettitori alfa naturali ed artificiali. Nel seguito è riportato il lavoro sperimentale di caratterizzazione svolto dall'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Urbino (8) su alcuni campioni di grafite contaminata, due dei quali (campione esterno e interno) sono gli stessi sottoposti a spettrometria gamma. Su questi due campioni alcune misure di spettrometria alfa sono state eseguite anche dalla Sezione di Fisica Sanitaria, Dipartimento di Scienze Radiologiche dell'Università di Perugia (SFS) come verrà esposto nel seguito.

Misure condotte presso l'Università di Urbino

Procedimento radioanalitico

Solubilizzazione dell'uranio

Per effettuare la determinazione radiometrica dei campioni per spettrometria alfa è stato necessario portare in soluzione l'uranio contenuto nella grafite. A tale scopo 0,1 g di campione sono stati fatti bollire a ricadere per due volte con 30 ml di HNO_3 concentrato per 20', si è centrifugato e si è eliminato il residuo. Prove preliminari effettuate sottoponendo il campione a spettrometria gamma prima e dopo l'attacco chimico hanno dimostrato che anche un solo attacco con HNO_3 concentrato portava in soluzione più del 99% dell'uranio presente.

Preparazione della sorgente per elettrodeposizione

Un'aliquota delle soluzioni ottenute dall'attacco con acido nitrico è stata mandata a secco ed il residuo ripreso con 0,5 ml di H_2SO_4 concentrato. Dopo riscaldamento, si è diluito a 3 ml con acqua distillata, si sono aggiunte 3-4 gocce di Rosso di Metile, si è portato il pH a 4 e si è trasferita la soluzione in una celletta per elettrodeposizione avente come catodo un dischetto di acciaio da 20 mm di diametro e come anodo un filo di platino opportunamente sagomato. Si è proceduto quindi all'elettrodeposizione per 5 ore a 0,6 A ottenendo sorgenti idonee alla misura per spettrometria alfa (9).

Misura radiometrica

L'apparecchiatura per la spettrometria alfa era composta da un sistema Canberra costituito da un analizzatore multicanale e un rivelatore al silicio a barriera superficiale da 450 mm^2 avente un'efficienza di conteggio di $28,5 \pm 0,5\%$ ed un fondo inferiore a $5 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ nella regione d'interesse.

La calibrazione in energia ed efficienza degli spettri è stata effettuata con una sorgente ottenuta per elettrodeposizione di una soluzione standard di uranio naturale.

I dati sono stati elaborati con un software Genie 2000 Basic Spectroscopy.

Interpretazione degli spettri alfa

Nella Figura 4 sono riportati, come esempio, gli spettri alfa di due campioni di grafite (G-2 e G-3) insieme a quello dell'uranio naturale. Dalla sola osservazione di questi spettri risultava chiaro che:

- sono assenti emettitori alfa artificiali (Pu, Am, ecc.) ed il ^{210}Po ;
- sono assenti emettitori alfa della famiglia del ^{232}Th ;
- si evidenzia la presenza di ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U ;
- i rapporti tra le attività dei tre isotopi non corrispondono a quelli caratteristici dell'uranio naturale;
- da una prima valutazione semiquantitativa le concentrazioni dei suddetti radionuclidi nella grafite sono superiori a quelle riportate in letteratura per matrici naturali.

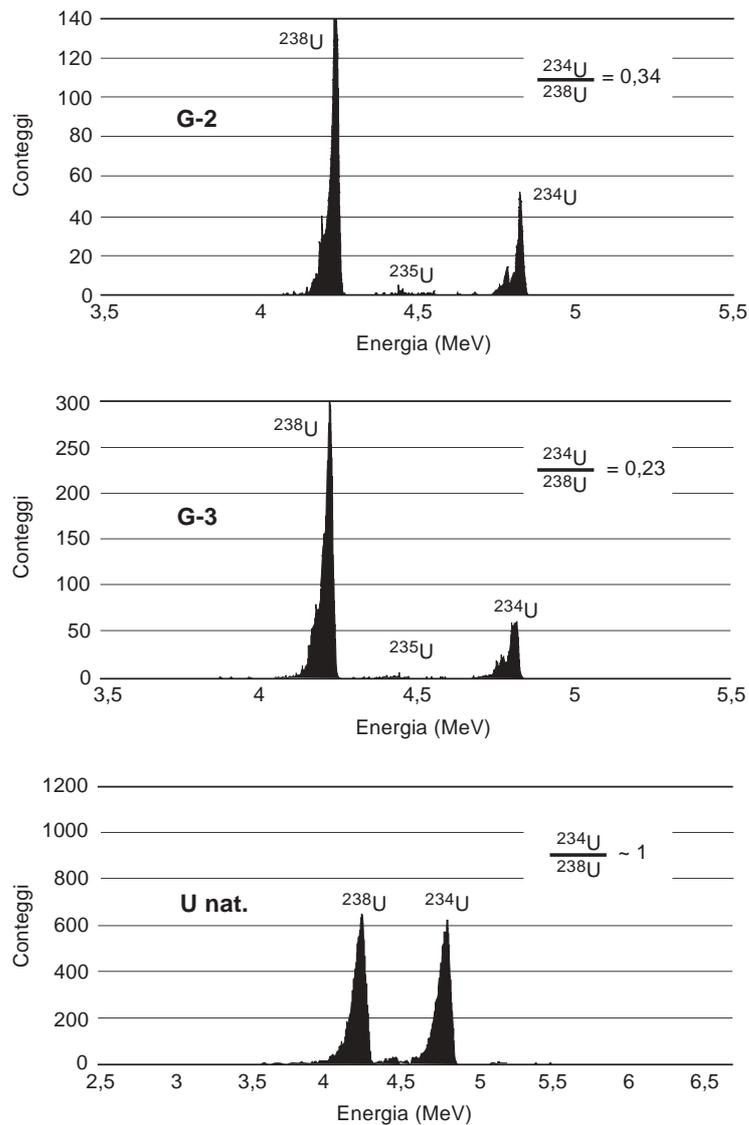


Figura 4. Spettri alfa dei campioni di limatura di grafite G-2 e G-3 e di un campione di uranio naturale

Nelle Tabelle 6a e 6b sono riportate, rispettivamente, le percentuali in peso e in attività dell' ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , i rapporti tra le loro concentrazioni di attività e i rapporti isotopici in quattro campioni di grafite confrontati con i valori caratteristici dell'uranio naturale. Per tutti i campioni di grafite analizzati la composizione isotopica dell'uranio non corrisponde a quella caratteristica dell'uranio naturale. Infatti, come si evince dalla tabella, il rapporto tra le concentrazioni di attività dell' ^{234}U e dell' ^{238}U è compreso tra 0,23 e 0,36 e quello dell' ^{235}U e ^{238}U è tra 0,0125 e 0,021, mentre per l'uranio naturale tali rapporti sono 1,019 e 0,045 rispettivamente.

Tabella 6a. Percentuali in peso ed in attività degli isotopi nell'uranio naturale e nell'uranio presente in quattro campioni di grafite

Campione	% peso			% attività		
	^{238}U	^{235}U	^{234}U	^{238}U	^{235}U	^{234}U
U _{nat.}	99,27	0,720	$5,60 \cdot 10^{-3}$	48,44	2,19	49,37
G-1	99,69	0,312	$1,92 \cdot 10^{-3}$	72,52	1,43	26,05
G-2	99,68	0,318	$1,84 \cdot 10^{-3}$	73,33	1,47	25,18
G-3	99,67	0,330	$1,25 \cdot 10^{-3}$	79,69	1,66	18,65
G-4	99,78	0,199	$1,40 \cdot 10^{-3}$	78,53	0,98	20,48

Tabella 6b. Rapporti tra le concentrazioni di attività e in peso degli isotopi nell'uranio naturale e nell'uranio presente in quattro campioni di grafite

Campione	Rapporto in attività		Rapporto in peso	
	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
U _{nat.}	$4,53 \cdot 10^{-2}$	1,019	$7,25 \cdot 10^{-3}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$
G-1	$1,95 \cdot 10^{-2}$	0,355	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$
G-2	$1,90 \cdot 10^{-2}$	0,342	$3,19 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$
G-3	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,230	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
G-4	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,260	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$

Analisi quantitativa dell'uranio

Disomogeneità della concentrazione di uranio nella grafite

In Tabella 7 sono riportate le concentrazioni di attività per i diversi isotopi dell'uranio ed i loro rapporti tra i diversi isotopi misurate in tre campioni di grafite (G-1, G-2, G-3) non finemente macinati (diametro medio dei granuli 1-10 mm), dopo averli suddivisi in quattro (o cinque) aliquote ciascuno.

Dai risultati ottenuti si desume che i valori di concentrazione di attività per uno stesso campione non sono riproducibili, mentre, al contrario, i valori dei rapporti isotopici sono riproducibili, anche se una certa variabilità si osserva per il rapporto $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in conseguenza della maggiore incertezza sui conteggi associati all' ^{235}U .

La grande disomogeneità della concentrazione di uranio nella grafite è stata confermata anche da analisi colorimetriche (10) e tramite l'osservazione diretta della caratteristica fluorescenza dei sali di uranio con lampada UV; la contingente necessità di prelevare piccole

quantità di campione ($\leq 1,0$ g), in considerazione dell'alta attività riscontrata, è certamente responsabile della variabilità dei risultati ottenuti.

Tabella 7. Disomogeneità della presenza di uranio in tre campioni di grafite (G-1, G-2, G-3)

Campione	Concentrazione di attività Bq g ⁻¹			Rapporti di concentrazione di attività	
	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁵ U/ ²³⁸ U
G-1.1	166,0	60,7	3,5	0,36	0,020
G-1.2	305,7	111,7	6,0	0,36	0,020
G-1.3	173,0	61,0	3,7	0,35	0,020
G-1.4	289,1	102,0	5,3	0,35	0,018
G-2.1	33,9	11,5	0,54	0,34	0,016
G-2.2	102,8	35,4	2,10	0,34	0,020
G-2.3	28,3	9,8	0,63	0,35	0,020
G-2.4	10,9	3,7	0,28	0,34	0,020
G-3.1	35,5	8,7	0,60	0,24	0,016
G-3.2	103,7	25,0	1,80	0,24	0,017
G-3.3	82,9	19,3	1,90	0,23	0,023
G-3.4	65,9	15,0	1,70	0,22	0,026
G-3.5	47,5	10,4	1,10	0,22	0,025

Analisi quantitativa dell'uranio in campioni di grafite dopo omogeneizzazione

Per effettuare analisi quantitative precise ed accurate e per confrontare i risultati della spettrometria alfa con quelli di spettrometria gamma, ottenuti da altri laboratori, sono stati analizzati, dopo macinazione ed omogeneizzazione, i due campioni di limatura di grafite (campione esterno e interno) misurati anche con la spettrometria gamma, prelevati dalla superficie esterna e quella interna di uno spezzone cilindrico cavo di grafite.

In Tabella 8 sono riportati i risultati delle analisi effettuate in quadruplo su ogni campione, le medie dei valori ottenuti e le relative deviazioni standard. L'incertezza complessiva sulle misure di spettrometria alfa (errore di conteggio del campione e del fondo, incertezza relative all'efficienza) si può stimare $\leq 5\%$ per l'²³⁸U e per l'²³⁴U e $\leq 15\%$ per l'²³⁵U.

Da un'analisi della tabella si evince che:

- i valori delle concentrazioni dell'²³⁸U, ²³⁵U e ²³⁴U sono riproducibili, a dimostrazione che la metodica è precisa quando i campioni sono effettivamente omogenei;
- la concentrazione in peso dell'uranio elementare nella grafite, ricavata con spettrometria alfa, prendendo in considerazione l'attività specifica e l'abbondanza isotopica dell'²³⁸U (att.spec. 12,33 MBq/kg, abb.isot. >99%), è risultata pari al 7,7% e 0,76% rispettivamente nel *campione esterno* e quello *interno*;
- nel campione esterno le concentrazioni di ²³⁸U, ²³⁴U ed ²³⁵U sono di un ordine di grandezza superiori a quelle riscontrate nel *campione interno*;
- i rapporti isotopici ²³⁴U/²³⁸U e ²³⁵U/²³⁸U trovati nel *campione esterno* e in quello interno sono praticamente uguali a dimostrazione che il contaminante è lo stesso.

Tabella 8. Concentrazione di attività e rapporti tra le concentrazioni di attività degli isotopi dell'uranio in limatura di grafite finemente macinata (campione esterno e campione interno)

Campione e analisi	Concentrazione di attività Bq g ⁻¹			Rapporti di concentrazione di attività	
	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁵ U/ ²³⁸ U
esterno 1	942,0	231,0	15,85	0,24	0,017
esterno 2	949,6	230,5	13,72	0,24	0,014
esterno 3	925,6	222,0	14,86	0,24	0,016
esterno 4	949,4	224,6	16,36	0,24	0,017
Media±σ	941,6±11,3	227,0±4,4	15,20±1,16	0,24±0,00	0,016±0,001
interno 1	89,13	22,74	1,58	0,25	0,018
interno 2	90,20	21,98	1,47	0,24	0,016
interno 3	97,9	22,90	1,09	0,23	0,011
interno 4	92,3	23,50	1,53	0,25	0,017
Media±σ	92,38±3,91	22,78±1,08	1,42±0,22	0,24±0,01	0,015±0,003

Sulla soluzione proveniente dall'attacco con HNO₃ concentrato del campione a più alta attività (campione esterno) è stata effettuata anche un'analisi colorimetrica (9) con il metodo dell'acqua ossigenata ($\lambda = 370$ nm; coefficiente di estinzione molare (ϵ) = 1500 l mol⁻¹ cm⁻¹). I risultati ottenuti concordano, entro il 7%, con quelli ricavati con spettrometria alfa.

Estrazione sequenziale dell'uranio

Su uno dei campioni di grafite (G-1) sono stati effettuati attacchi chimici sequenziali di forza crescente (10) per poter individuare la più probabile forma chimica in cui l'uranio è presente all'interno della grafite.

Del campione G-1, 0,1 g sono stati fatti bollire a ricadere per 20' con 20 ml di ciascun estraente, ripetendo l'attacco una seconda volta e riunendo le due soluzioni. Per gli altri estraenti si procedeva alla stessa maniera. Sulle sei frazioni il contenuto di uranio è stato determinato per spettrometria alfa dopo elettrodeposizione. Tale prova è stata effettuata in doppio (Tabella 9).

Dai risultati si nota che circa il 70% dell'uranio è solubile a pH 4 (cioè probabilmente è sotto la forma di carbonati o carburi), e circa il 25% è solubile solo in HNO₃ 8M (probabilmente ossidi di uranio).

Tabella 9. Estrazione sequenziale dell'uranio dalla grafite (20 ml estraente, due leaching per 20' a 100°C su 0,1 g di grafite)

Estraente	% ²³⁸ U			% ²³⁴ U			Media generale
	1	2	media	1	2	media	
MgCl ₂ (pH 4,5)	3,55	2,89	3,22	3,67	3,59	3,63	3,4
Ac-NH ₄ Ac (pH 4,0)	67,0	74,0	70,5	66,6	66,5	66,5	68,5
NH ₂ OH-HCl (pH 2)	0,65	0,59	0,62	0,61	0,98	0,8	0,7
H ₂ O ₂ in HNO ₃ (pH 2)	0,91	0,95	0,93	1,0	1,47	1,23	1,1
HNO ₃ 8M	27,9	21,6	24,7	28,1	27,45	27,8	26,2
HNO ₃ concentrato	1,4	0,096	0,7	1,5	0,10	0,7	0,7

Misure condotte presso l'Università di Perugia

Un'aliquota degli stessi campioni esterno ed interno sono stati sottoposti a misure di spettrometria alfa anche dal SFS di Perugia, con la strumentazione e le tecniche di seguito indicate.

Il campione è stato disciolto in HNO₃ ed elettrodepositato su un dischetto di acciaio di 2 cm di diametro. L'attività alfa è stata misurata con uno spettrometro (EG&G ORTEC) dotato di rivelatore al silicio di 100 µm di *depletion depth* ed area di 900 mm² (36 keV FWHM a 5,486 MeV). Il campione è stato contato in geometria 2π (distanza sorgente-rivelatore 3 mm) sotto vuoto per un tempo di 64101 s. La calibrazione in energia e in efficienza è stata eseguita con sorgente certificata Amersham di ²³⁵U con impurezze anch'esse certificate.

Gli spettri hanno evidenziato la presenza di ²³⁸U, ²³⁴U ed ²³⁵U. Le attività dei radionuclidi alfa emettitori (pur con tutte le incertezze, non valutabili esattamente, dovute al *backscattering* dal supporto, all'errore sul peso del campione elettrodepositato, alla geometria della sorgente di taratura, ecc.) e i rapporti di concentrazioni di attività sono riportate in Tabella 10.

Si può notare che anche se le concentrazioni di attività misurate da questo laboratorio risultano di poco superiori (e presumibilmente entro i non trascurabili errori sperimentali) a quelle determinate dall'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Urbino, il rapporto tra le concentrazioni di attività nei due campioni risulta lo stesso ed è uguale a quello riscontrato dal suddetto laboratorio sugli stessi campioni.

Tabella 10. Concentrazioni di attività e rapporto tra le concentrazioni in un campione di grafite finemente macinata (campione esterno e campione interno)

Campione e analisi	Concentrazione di attività Bq g ⁻¹			Rapporti di concentrazione di attività
	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U
Esterno	1190	280	*	0,24
Interno	111	26	*	0,24

* picco non ben risolto, per cui l'attività non è stata valutata

Discussione dei risultati

Le misure radiometriche con spettrometria alfa e le analisi chimiche hanno evidenziato che i contaminanti dei campioni di grafite sono isotopi dell'uranio emettitori alfa (²³⁸U, ²³⁵U ed ²³⁴U) non di origine naturale. Infatti: 1) sono assenti i radionuclidi della catena del ²³²Th; 2) risulta alterato il rapporto di concentrazione di attività – e quindi anche il rapporto isotopico – tra ²³⁴U e ²³⁸U e tra ²³⁵U e ²³⁸U; 3) la catena dell'²³⁸U risulta interrotta. Pertanto il contaminante ha certamente subito separazioni chimiche (uranio dai figli) ed isotopiche. Inoltre, poiché i rapporti ²³⁴U/²³⁸U e ²³⁵U/²³⁸U sono molto più bassi di quelli dell'uranio naturale, il contaminante risulta essere uranio impoverito, che è un prodotto di risulta del processo di arricchimento dell'uranio, come descritto nelle conclusioni, cui si rinvia.

CONCLUSIONI

Come già riportato nei precedenti capitoli, le misure radiometriche di spettrometria gamma, di spettrometria alfa e le analisi chimiche concordano tutte nel portare a concludere che i campioni di grafite presentano radioattività non di origine naturale per i seguenti motivi:

- sono privi di ^{40}K e dei radionuclidi della catena del ^{232}Th ;
- presentano un alterato rapporto di concentrazione di attività – e quindi anche rapporto isotopico – tra ^{234}U e ^{238}U e tra ^{235}U e ^{238}U ;
- la catena dell' ^{238}U risulta interrotta al $^{234\text{m}}\text{Pa}$;
- le concentrazioni dei radionuclidi presenti sono decisamente superiori a quelle riscontrate in matrici naturali.

Infatti, nell'uranio naturale l'attività dell' ^{235}U è circa il 4,6% dell'attività dell' ^{238}U e le attività di ^{238}U , di ^{234}U e di ^{226}Ra stanno in rapporto circa unitario, mentre nei campioni analizzati l'attività dell' ^{235}U è meno del 2% di quella dell' ^{238}U e l'attività dell' ^{234}U è circa il 20-24% di quella dell' ^{238}U ; inoltre il ^{226}Ra è risultato assente.

Dalle indagini eseguite risulta, quindi, che la grafite presenta una contaminazione di uranio, che è stato sottoposto a processi prima di separazione chimica (per isolare chimicamente l'uranio dagli altri elementi) poi di separazione isotopica (per ottenere ^{235}U durante il processo di arricchimento dell'uranio). Pertanto si può affermare che la contaminazione è costituita da uranio impoverito, prodotto di risulta del processo di produzione del combustibile nucleare. Infatti i processi di arricchimento, basati sulla termodiffusione di UF_6 , non incidono solo sull' ^{235}U , ma ancor più sull' ^{234}U che ha una massa leggermente più bassa.

L'uranio impoverito ha una attività specifica inferiore all'uranio naturale per la minore concentrazione di ^{234}U e ^{235}U . Inoltre, il disequilibrio prodotto nella catena dell' ^{238}U viene ristabilito in tempi maggiori di 10^5 anni a causa del lunghissimo tempo di dimezzamento dell' ^{234}U (vedi Appendice A).

Rimane comunque da chiarire l'origine di questa elevata contaminazione della grafite (nel campione esterno la concentrazione dell'uranio elementare è risultata il 7,7% in peso). Infatti, se da un lato è ormai noto che l'uranio impoverito viene utilizzato per diversi scopi bellici ed industriali (es. preparazione di prodotti chimici, schermature di sorgenti industriali, ecc.), non risulta chiaro in che modo questa sarebbe venuta a contatto con la grafite.

Da un punto di vista normativo l'aver stabilito che la contaminazione della grafite è dovuta ad uranio impoverito è importante, perché cambia anche l'applicazione del DL.vo 230/1995 (12), in vigore al momento dell'indagine radiometrica e dello studio. Infatti, l'uranio impoverito è un prodotto dell'industria nucleare, per il quale scatta il campo di applicazione del DL.vo 230/1995 alle condizioni previste dall'allegato I, punti 1.1, 1.2 e 1.3 (vedi Appendice B). Nel caso in esame, ciò significa che per entrare nel regime regolatorio il materiale deve avere concentrazioni di attività uguali o superiori a 1 Bq g^{-1} e, poiché l'uranio impoverito appartiene al gruppo di radiotossicità 4, una attività totale uguale o superiore a $5 \cdot 10^6 \text{ Bq}$. Nella limatura di rottami di grafite, le concentrazioni di attività sono risultate tutte ben superiori a 1 Bq g^{-1} e la concentrazione di attività misurata nel campione esterno (circa 1000 Bq g^{-1}) era tale che 5 kg di campione avrebbero raggiunto la condizione prevista. Tra il materiale sequestrato i 70 spezzoni risultati contaminati avevano un peso da 0,1 a 15 kg (vedi paragrafo *Monitoraggio del materiale*), ma il fatto che la limatura esterna sia risultata molto più contaminata di quella interna dimostrava che la contaminazione era superficiale, tale da richiedere un'analisi più completa del materiale per stabilire le circostanze in cui il DL.vo 230/1995 risultava applicabile.

E' opportuno sottolineare che se, viceversa, la grafite avesse contenuto radioattività di origine naturale, l'applicazione della normativa avrebbe dovuto essere valutata sulla base dei punti 3.2 e 5.1 c) dell'allegato I al DL.vo 230/1995 (vedi Appendice B).

Dopo il primo gennaio 2001, con l'entrata in vigore del DL.vo 241/2000 (13), che modifica la legislazione in materia di protezione sanitaria della popolazione e dei lavoratori contro i rischi derivanti dalle radiazioni ionizzanti, la situazione sarebbe risultata diversa. Infatti il DL.vo 241/2000, ai fini dell'ingresso nel sistema regolatorio, conferma il valore di concentrazione di 1 Bq g⁻¹, ma sostituisce i gruppi di radiotossicità con la tabella I.1 dell'allegato I. In questa tabella l'uranio impoverito non compare in quanto tale, ma vi si possono ritrovare separatamente l'²³⁸U (non in equilibrio secolare, come riscontrato in questi campioni) e l'²³⁵U, ambedue con una attività massima di 10⁴ Bq, e l'²³⁴U, con attività 5 10³ Bq. Pertanto la condizione sembrerebbe almeno 500 volte più restrittiva.

In conclusione, in questo caso le quantità in gioco erano tali da non costituire un rilevante problema radioprotezionistico e da non richiedere generalmente l'adempimento di obblighi derivanti dall'applicazione della normativa vigente al momento, quali la classificazione di lavoratori esposti e di zone controllate e sorvegliate. Inoltre il protocollo d'intesa del responsabile dell'impianto con i fornitori sembra avere eliminato il problema. Tuttavia se in un altro insediamento produttivo o altro luogo di lavoro si riscontrasse una parte consistente del materiale immagazzinato con concentrazioni di attività elevate come quelle riscontrate in alcuni campioni sottoposti a misura (dell'ordine di 1000 Bq g⁻¹ di ²³⁸U e di 200 Bq g⁻¹ di ²³⁴U), potrebbe sussistere un rischio non trascurabile di esposizione dei lavoratori alle radiazioni ionizzanti, sia da irradiazione dal materiale contaminato, che dalla inalazione di polveri radioattive che si libererebbero durante l'eventuale macinazione e/o trattamento ad alta temperatura del materiale stesso.

Si ritiene, pertanto, che dell'esistenza del problema evidenziato sia bene dare adeguata diffusione, almeno sino a che non se ne riesca a delimitarne i contorni, mediante la conoscenza della origine di questa contaminazione. Ciò al fine di evitare una improbabile, ma non impossibile seria situazione radioprotezionistica.

BIBLIOGRAFIA

1. Risica S, Nuccetelli C, Borio R, Rongoni A, Carpineta E, Corradetti E, Corato C, Marchetti A, Lombardi M, Pantalone C, Testa C, Desideri D. Caratterizzazione della contaminazione radioattiva di rottami di grafite. (Gruppo di studio nazionale istituito dal Ministero della Sanità e coordinato dall'Istituto Superiore di Sanità). In: Osimani C (Ed.). *Atti del XXXI Congresso Nazionale AIRP*. Ancona, 20-22 settembre 2000. Commissione Europea, Centro comune di Ricerca [Ispra]; 2000. p. 317-26.
2. Corradetti E, Carpineta E, Marchegiani A, Corradetti G, Mirti M, Angelini P, Celani S, Costantini A. Meccanismo di formazione della radioattività nella grafitazione degli elettrodi di carbone. *Boll Chim Igien* 1998;49:287-94.
3. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. *Sources and effects of ionizing radiation*. New York: UNSCEAR Report to General Assembly, with Scientific Annexes, United Nations Publications; 1993.
4. Commissariat à l'Energie Atomique. Bureau National de Métrologie. Laboratoire de Métrologie des Rayonnements Ionisants. *Table de radionucléides*. 4 vol. Gif-Sur-Yvette (France): Commissariat à l'Energie Atomique; 1983 e successivi aggiornamenti.
5. Lederer CM, Hollander JM, Perlman I. *Tables of isotopes*. New York, London, Sidney: John Wiley & Sons; 1967.
6. Adsley I, Backhouse JS, Nichols AL, Toole J. U-238 decay chain: resolution of observed anomalies in the measured secular equilibrium between Th-234 and daughter Pa-234m. *Appl Rad Isot* 1998;49(9-11):1337-44.
7. Ivanovich M, Harmon RS. *Uranium series disequilibrium*. Oxford: Clarendon Press; 1992.
8. Desideri D, Meli MA, Testa C. Uranium characterization in graphite scraps of unknown origin. *J Radioanalytical Nucl Chem* 2001;48(3) (in corso di stampa).
9. Talvitie NA. Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination *Anal Chem* 1972;44:280.
10. Charlot G. *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*. Paris: Masson & C.; 1961.
11. Tessier A, Campbell PCG, Bissonw M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 1979;51:884.
12. Italia. Decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 230. Attuazione delle direttive Euratom 80/836, 84/467, 84/466, 89/618, 90/641 e 92/3 in materia di radiazioni ionizzanti. *Gazzetta Ufficiale* n. 136 Suppl. Ordinario, 13 giugno 1995.
13. Italia. Decreto legislativo 26 maggio 2000, n. 241. Attuazione della direttiva 96/29/Euratom in materia di protezione sanitaria della popolazione e dei lavoratori contro i rischi derivanti dalle radiazioni ionizzanti. *Gazzetta Ufficiale* n. 203 Suppl. Ordinario, 31 agosto 2000.

APPENDICE A

**Schemi di decadimento
delle serie naturali dell'uranio e del torio**

PREMESSA

Nel seguito (Tabelle A1, A2 e A3) sono riportati gli schemi di decadimento delle serie radioattive naturali dell' ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , utili per una migliore comprensione del testo. Le tabelle sono state preparate dagli autori scegliendo, tra i dati nucleari più recenti a disposizione (1-5), per ogni radionuclide le energie di decadimento più importanti e le relative intensità di emissione (abbondanze). Data la diversa provenienza, i dati hanno una diversa precisione e le emissioni beta per la serie dell' ^{235}U sono date con la loro energia media e non massima.

Bibliografia

1. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and effects of ionizing radiation. New York: UNSCEAR Report to General Assembly, with annexes, United Nations Publications; 1977.
2. Commissariat à l'Energie Atomique. Bureau National de Métrologie. Laboratoire de Métrologie des Rayonnements Ionisants. *Table de radionucléides*. 4 vol. Gif-Sur-Yvette (France): Commissariat à l'Energie Atomique; 1983 e successivi aggiornamenti.
3. Commissariat à l'Energie Atomique. Département des applications et de la Métrologie des Rayonnements Ionisants. Bureau National de Métrologie. *Bibliothèque de données nucléaires pour la spectrométrie gamma et alpha: LARA*. Gif-sur-Yvette (France): Commissariat à l'Energie Atomique; 1990.
4. Adsley I, Backhouse JS, Nichols AL, Toole J. U-238 decay chain: resolution of observed anomalies in the measured secular equilibrium between Th-234 and daughter Pa-234m. *Appl Rad Isot* 1998;49(9-11):1337-44.
5. International Commission on Radiological Protection. Publication 38. Radionuclide transformations. Energy and intensity of emissions. *Annals of ICRP* vol 11-13,. Oxford: Pergamon Press; 1983.

Tabella A1. Schema di decadimento dell'²³⁸U

Nuclide	T _{1/2}	Principali energie (MeV) e abbondanze		
		α	β _{max}	γ
²³⁸ U ₉₂	4,47 · 10 ⁹ a	4,15 (21%) 4,20 (79%)	—	—
²³⁴ Th ₉₀	24,1 d	—	0,103 (21%) 0,193 (79%)	0,063 (3,7%) 0,093 (5,2%)
^{234m} Pa ₉₁	1,17 min	—	2,29 (98%)	0,766 (0,21%) 1,00 (0,008%)
²³⁴ Pa ₉₁	6,78 h	—	0,53 (66%) 1,13 (13%)	0,095 (28,3%) 0,098 (45,7%) 0,131 (18,0%) 0,946 (13,4%)
²³⁴ U ₉₂	2,46 · 10 ⁵ a	4,72 (28,4%) 4,77 (71,4%)	—	0,053 (0,12%)
²³⁰ Th ₉₀	7,54 · 10 ⁴ a	4,62 (23,4%) 4,69 (76,3%)	—	0,068 (0,38%) 0,144 (0,049%)
²²⁶ Ra ₈₈	1600 a	4,60 (5,55%) 4,78 (94,5%)	—	0,186 (3,29%)
²²² Rn ₈₆	3,82 d	5,49 (99,9%)	—	0,512 (0,078%)
²¹⁸ Po ₈₄	3,05 min	6,00 (100%)	0,256 (0,02%)	—
²¹⁴ Pb ₈₂	26,8 min	—	0,672 (46,6%) 0,729 (41,4%) 1,024 (8,5%)	0,242 (7,41%) 0,295 (18,7%) 0,352 (35,8%)
²¹⁸ At ₈₅	1,6 s	6,65 (6,4%) 6,69 (90,0%) 6,76 (3,6%)	2,89 (0,1%)	—
²¹⁴ Bi ₈₂	19,9 min	5,45 (0,012%) 5,51 (0,008%)	1,423 (8,38%) 1,505 (17,7%) 1,540 (17,6%)	0,609 (45,0%) 1,12 (14,9%) 1,76 (16,1%)
²¹⁴ Po ₈₄	165 μs	7,69 (100%)	—	0,800 (0,014%)
²¹⁰ Tl ₈₁	1,3 min	—	1,32 (~25%) 1,87 (~56%) 2,34 (~19%)	0,298 (76,0%) 0,800 (98,9%) 1,31 (21,0%)
²¹⁰ Pb ₈₂	22,2 a	3,72 (2 · 10 ⁻⁶ %)	0,016 (80%) 0,063 (20%)	0,047 (4,06%)
²¹⁰ Bi ₈₃	5,01 d	4,64 (8 · 10 ⁻⁵ %) 4,68 (5 · 10 ⁻⁵ %)	1,16 (100%)	—
²¹⁰ Po ₈₄	138,4 d	5,30 (100%)	—	0,803 (0,001%)
²⁰⁶ Tl ₈₁	4,2 min	—	1,53 (99,9%)	—
²⁰⁶ Pb ₈₂	Stabile	—	—	—

Tabella A2. Schema di decadimento dell'²³⁵U

Nuclide	T _{1/2}	Principali energie (MeV) e abbondanze		
		α	β _{media}	γ
²³⁵ U 92	7,04 · 10 ⁸ a	4,22 (5,70%) 4,37 (17,0%) 4,40 (55,0%) 4,60 (5,00%)	—	0,144 (11,0%) 0,163 (5,08%) 0,186 (57,2%) 0,205 (5,01%)
↓				
²³¹ Th 90	25,5 h	—	0,056 (12,6%) 0,080 (48,1%) 0,085 (34,3%)	0,026 (14,6%) 0,084 (6,71%)
↓				
²³¹ Pa 91	3,28 · 10 ⁴ a	4,74 (8,47%) 4,95 (22,9%) 5,01 (25,4%) 5,03 (20,0%) 5,06 (11,0%)	—	0,027 (11,1%) 0,300 (2,41%) 0,303 (2,47%)
↓				
²²⁷ Ac 89	21,8 a	4,95 (0,655%)	0,009 (34,5%) 0,011 (54,2%)	0,100 (0,03%)
↓				
²²⁷ Th 90	18,7 d	5,76 (20,2%) 5,98 (23,3%) 6,04 (24,4%)	—	0,211 (1,13%) 0,236 (11,2%) 0,286 (1,57%) 0,300 (2,03%) 0,330 (2,72%)
↓				
²²³ Fr 87	21,8 min	—	0,292 (12,4%) 0,350 (14,0%) 0,361 (65,3%)	0,050 (34,0%) 0,080 (9,18%) 0,235 (3,40%)
↓				
²²³ Ra 88	11,4 d	5,54 (9,11%) 5,61 (24,1%) 5,72 (52,2%) 5,75 (9,45%)	—	0,144 (3,26%) 0,154 (5,59%) 0,269 (13,6%) 0,324 (3,90%)
↓				
²¹⁹ Rn 86	3,96 s	6,43 (7,44%) 6,55 (12,1%) 6,82 (80,3%)	—	0,271 (9,90%) 0,402 (6,64%)
↓				
²¹⁵ Po 84	1,78 · 10 ⁻³ s	7,39 (99,9%)	—	—
↓				
²¹¹ Pb 82	36,1 min	—	0,162 (4,80%) 0,316 (1,40%) 0,473 (92,9%)	0,405 (3,00%) 0,427 (1,38%) 0,832 (2,82%)
↓				
²¹⁵ At 85	~ 10 ⁻⁴ s	8,03 (100%)	—	—
↓				
²¹¹ Bi 83	2,14 min	6,28 (16,0%) 6,62 (84,0%)	0,175 (0,28%)	0,010 (1,03%) 0,073 (1,25%) 0,351 (12,8%)
↓				
²¹¹ Po 84	0,52 s	7,45 (98,9%)	—	—
↓				
²⁰⁷ Tl 81	4,77 min	—	0,494 (99,8%)	0,898 (0,24%)
↓				
²⁰⁷ Pb 82	Stabile	—	—	—

Tabella A3. Schema di decadimento del ^{232}Th

Nuclide	$T_{1/2}$	Principali energie (MeV) e abbondanze		
		α	β_{max}	γ
$^{232}_{90}\text{Th}$ ↓	$1,41 \cdot 10^{10}$ a	3,95 (23,0%) 4,01 (77,0%)	—	—
$^{228}_{88}\text{Ra}$ ↓	5,75 a	—	0,055 (100%)	—
$^{228}_{89}\text{Ac}$ ↓	6,15 h	—	1,18 (35%) 1,75 (12%) 2,09 (12%)	0,338 (11,5%) 0,911 (27,8%) 0,969 (16,7%)
$^{228}_{90}\text{Th}$ ↓	1,91 a	5,34 (26,7%) 5,42 (72,7%)	—	0,084 (1,22%) 0,216 (0,26%)
$^{224}_{88}\text{Ra}$ ↓	3,66 d	5,45 (5,07%) 5,69 (94,9%)	—	0,241 (4,05%)
$^{220}_{86}\text{Rn}$ ↓	55,6 s	6,29 (99,9%)	—	0,550 (0,11%)
$^{216}_{84}\text{Po}$ ↓	0,15 s	6,78 (100%)	—	—
$^{212}_{82}\text{Pb}$ ↓	10,64 h	—	0,159 (5,05%) 0,335 (83,3%) 0,574 (11,5%)	0,239 (43,5%) 0,300 (3,30%)
$^{212}_{83}\text{Bi}$ ↓	60,5 min	6,05 (25,2%) 6,09 (9,7%)	1,52 (4,45%) 2,25 (55,3%)	0,040 (1,03%) 0,727 (6,64%) 0,785 (1,10%) 1,62 (1,49%)
$^{212}_{84}\text{Po}$ ↓	2,98 s	8,78 (100%)	—	—
$^{208}_{81}\text{Tl}$ ↓	3,05 min	—	1,28 (25,8%) 1,52 (22,1%) 1,80 (48,9%)	0,511 (22,8%) 0,583 (85,1%) 0,860 (12,5%) 2,61 (99,8%)
$^{208}_{82}\text{Pb}$	Stabile	—	—	—

APPENDICE B

Estratto del Decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 230
Attuazione delle direttive Euratom
80/836, 84/467, 84/466, 89/618, 90/641 e 92/3
in materia di radiazioni ionizzanti

OMISSIS

Allegato I

DETERMINAZIONE DELLE CONDIZIONI DI APPLICAZIONE DELLE DISPOSIZIONI DEL PRESENTE DECRETO PER LE MATERIE RADIOATTIVE E PER LE MACCHINE RADIOGENE

1. Materie radioattive

1.1 Sono soggette alle disposizioni del presente decreto, salvo quanto diversamente disposto ai paragrafi 3 e 4, le attività indicate al comma 1, lettera b) dell'articolo 1 allorché si verificano congiuntamente le condizioni di cui ai punti 1.2 e 1.3.

1.2 La quantità totale di radioattività è uguale o superiore a:

- a) $5 \cdot 10^3$ Bq per i radionuclidi appartenenti al Gruppo 1 di radiotossicità;
- b) $5 \cdot 10^4$ Bq per i radionuclidi appartenenti al Gruppo 2 di radiotossicità;
- c) $5 \cdot 10^5$ Bq per i radionuclidi appartenenti al Gruppo 3 di radiotossicità;
- d) $5 \cdot 10^6$ Bq per i radionuclidi appartenenti al Gruppo 4 di radiotossicità.

1.3 La concentrazione media dei radionuclidi, intesa come rapporto tra le quantità di radioattività dei radionuclidi e la massa di materiale in cui esse sono disperse, è uguale o superiore a 1 Bq/g

OMISSIS

2. Definizione di materie radioattive naturali

2.1 Ai fini dell'applicazione del presente decreto sono considerate materie radioattive naturali l'Uranio naturale (U nat) e il Torio naturale (Th nat), con i loro prodotti di decadimento.

2.2 L'Uranio naturale è formato da una miscela di ^{235}U , con concentrazione ponderale come si trova in natura (0,72% circa), di ^{238}U e dei prodotti di decadimento di tali radioisotopi. Il Torio naturale è formato da ^{232}Th e dai relativi prodotti di decadimento. Le miscele di Uranio contenenti ^{235}U in percentuale ponderale minore di quella sopra definita sono denominate Uranio impoverito.

2.3 Ai fini delle disposizioni del presente decreto, per capostipiti dell'U nat e del Th nat devono intendersi rispettivamente l' ^{238}U e il ^{232}Th .

3. Coltivazioni minerarie - Operazioni con minerali

OMISSIS

3.2 Negli impianti di arricchimento di minerali e negli impianti in cui comunque si effettua una manipolazione di minerale, ivi inclusa la mera detenzione, le norme di cui al presente decreto si

applicano, indipendentemente dal verificarsi delle condizioni di cui al punto precedente, allorquando si raggiunga, in uno stadio qualsiasi del processo, un tasso di sostanze radioattive superiore all'1 per cento in peso di Uranio e/o Torio.

OMISSIS

5. Modalità di applicazione specifiche

5.1 Con i decreti emanati ai sensi dell'articolo 1, comma 2, del presente decreto vengono stabilite condizioni ed eventuali modalità di applicazione del decreto stesso, per i seguenti casi:

OMISSIS

- c) esposizioni derivanti da radionuclidi naturali, ivi inclusi quelli di cui al paragrafo 2, presenti in tracce significative in materiali e in prodotti;

OMISSIS

*Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità
e Direttore responsabile: Enrico Garaci*

*Coordinamento redazionale:
Paola De Castro e Sandra Salinetti*

*Stampato dal Servizio per le attività editoriali
dell'Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena, 299 - 00161 ROMA*

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN
deve essere preventivamente autorizzata.*

Reg. Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Roma, giugno 2001 (n. 2) 6° Suppl.

*La responsabilità dei dati scientifici e tecnici
pubblicati nei Rapporti e Congressi ISTISAN è dei singoli autori*