

MATERIALI TESSILI COME DOSIMETRI FORTUITI IN EMERGENZE RADIOLOGICHE

D. Viscomi^{1,2}, A. Buttafava^{3,4}, C. De Angelis^{1,2}, S. Della Monaca^{1,5}, D. Dondi^{3,4}, P. Fattibene^{1,2}

¹*Istituto Superiore di Sanità, Roma*

²*Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Roma*

³*Università di Pavia, Pavia*

⁴*Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Pavia*

⁵*Università di Palermo, Palermo*

E-mail: daniela.viscomi@iss.it

ABSTRACT

In situazioni di emergenza radiologica conseguenti ad un'esposizione accidentale a radiazione ionizzante di membri del pubblico o lavoratori sprovvisti di dosimetri personali, si rende indispensabile, nella gestione dell'emergenza sanitaria, una stima della dose assorbita dagli individui potenzialmente esposti. A tale scopo, risulta particolarmente interessante la possibilità di affiancare alla dosimetria biologica, già consolidata, l'utilizzo di materiali presenti sul corpo delle vittime e sul luogo dell'evento, come dosimetri fortuiti. Tra i possibili materiali, i tessuti, specificatamente lana e cotone, suscitano interesse per la loro ubiquità e facilità di raccolta.

Campioni di filati di questi materiali sono stati analizzati, mediante tecnica di risonanza paramagnetica elettronica (EPR), al fine di valutare la presenza di indicatori di esposizione alle radiazioni ionizzanti che possano permetterne l'utilizzo come dosimetri fortuiti. I risultati preliminari mostrano la presenza in entrambe le fibre di possibili marker di esposizione, in particolare la cinetica di decadimento del segnale EPR e il segnale dopo irraggiamento, rispettivamente per la lana e per il cotone, sembrano essere possibili candidati per questo scopo.

INTRODUZIONE

In questi ultimi anni il rischio di un'esposizione accidentale a radiazioni da parte di membri del pubblico o lavoratori privi di dosimetri personali, è divenuto estremamente concreto, causa i traffici illeciti, l'abbandono di sorgenti e l'uso deliberatamente ostile di radiazioni.

In tali casi la ricostruzione della dose assorbita dagli individui potenzialmente esposti può essere ottenuta solo dopo un'accurata descrizione dello scenario e delle modalità di accadimento dell'evento. Tuttavia, per poter prontamente indirizzare le persone coinvolte nell'evento accidentale verso trattamenti medici adeguati, una stima della dose assorbita, a fini prognostici, viene effettuata sulla base di criteri clinici (sintomi e segni clinici). A questa fase segue una più accurata caratterizzazione dell'esposizione attraverso l'impiego di metodi di dosimetria biologica (1,2). Accanto a queste tecniche, già più consolidate di biodosimetria, si stanno sviluppando metodiche, da utilizzare in modo complementare, che prevedono l'impiego di materiali prelevati sul corpo degli individui coinvolti nell'evento o nelle loro vicinanze da usare come dosimetri fortuiti. Tra i diversi materiali potenzialmente idonei a questo scopo, risultano di particolare interesse, per la loro ubiquità e facilità di prelievo, i tessuti di cui sono composti i vestiti indossati dalle vittime. Il loro impiego potrebbe permettere una mappatura della dose assorbita in parti diverse del corpo. Il nostro interesse è rivolto principalmente ai tessuti di uso più comune, lana e cotone. La lana è da secoli il tessuto per eccellenza per l'abbigliamento caldo. La fibra della lana è essenzialmente costituita da cheratina ed ha una struttura microscopica a corteccia, caratterizzata da una diversa composizione chimica delle catene polimeriche delle scaglie superficiali e della zona corticale interna.

Il cotone, d'altro canto, è il più antico e diffuso materiale nano poroso. La fibra consiste di catene polisaccaridiche che vanno a costituire una regione cristallina, contenente cellulosa, circondata da una regione porosa amorfa.

E' ben noto che la radiazione produce radicali sia nella cheratina che nella cellulosa che possono essere rilevati con la spettroscopia EPR (3, 4, 5). La possibilità di utilizzare questi materiali come dosimetri è stata già valutata in passato, tuttavia ad oggi, la letteratura non fornisce informazioni esaustive per dipingere un quadro della loro applicabilità nell'ambito della dosimetria in situazioni di emergenza. In particolare per quanto riguarda la lana, ad eccezione di un unico studio preliminare finalizzato alla dosimetria in situazioni di emergenza radiologica (3), l'interesse in letteratura rispetto alla caratterizzazione di questa fibra è prevalentemente rivolto ad applicazioni di tipo industriale (5, 6, 7, 8): resistenza della fibra e fissaggio della tintura; gli irraggiamenti e le misure EPR sono inoltre eseguiti, in genere, ad alte dosi, basse temperature ed in atmosfera di azoto. Queste condizioni di esposizione sono però distanti da quelle riscontrabili in scenari di emergenza radiologica.

Per quanto riguarda il cotone, la letteratura presenta alcuni studi EPR finalizzati alla caratterizzazione della fibra nel contesto di esposizioni accidentali a radiazioni (4, 9, 10). Tuttavia tali studi sono eseguiti solo ad alte dosi.

Questo lavoro rientra in un progetto più ampio che ha l'obiettivo di valutare la possibilità di utilizzo di oggetti personali come dosimetri fortuiti in situazioni di emergenza radiologica. Di seguito vengono presentati i risultati preliminari di caratterizzazione dello spettro EPR di filati di lana e cotone prima e dopo irraggiamento a 100 Gy, con lo scopo di individuare delle proprietà che possano fungere da marker specifici dell'esposizione alle radiazioni.

2. MATERIALI E METODI

Le misure presentate in questo lavoro sono state effettuate presso l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e presso l'Università di Pavia. Per le misure eseguite in ISS, i campioni utilizzati sono relativi a filati di lana e cotone. Per la lana, sono stati utilizzati 7 campioni, di cui 6, di diverso colore, con composizione 100% della fibra ed un ultimo campione con una percentuale di sintetico del 50% nella fibra. Per quanto riguarda il cotone è stato utilizzato un unico campione di composizione 100% della fibra. I campioni sono stati conservati al buio e a temperatura e umidità controllate ($T = (22 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $H = (48 \pm 1) \%$).

Per la misura EPR i campioni, resi in forma di matassa, sono stati inseriti in tubi di quarzo del diametro interno di 5 mm. Le misure EPR sono state effettuate in aria e a temperatura e umidità controllate ($T = (22 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $H = (48 \pm 1) \%$) con uno spettrometro Bruker Eleksys E500 che opera in banda X utilizzando i seguenti parametri di acquisizione (se non altrimenti specificato): per la lana, potenza delle microonde 0.5 mW e 1 mW, ampiezza di modulazione 1 G e 2 G ; per il cotone, potenza delle microonde 0.3 mW, ampiezza di modulazione 2 G.

I campioni di entrambe le fibre sono stati irraggiati, in aria e a temperatura ambiente, alla dose di 100 Gy utilizzando una sorgente di raggi gamma di ^{137}Cs (Nordion modello Gammacell 40), disponibile presso l'Istituto Superiore di Sanità, caratterizzata da un rateo di dose di circa 0.88 Gy/min.

Presso l'Università di Pavia sono state effettuate misure di stress meccanico su fili di lana 100% inseriti lungo l'asse della cavità EPR e sottoposti a tensioni crescenti mediante opportuni pesi. Le intensità degli spettri EPR vengono riportate in funzione della forza applicata espressa in Newton. Non è stato possibile misurare lo sforzo applicato per carenza di informazioni sulla densità ed il diametro delle microfibre costituenti il filato di lana. I valori di intensità sono corretti per l'allungamento del filato sottoposto a tensione e tengono conto dell'effettiva massa di materiale presente all'interno della cavità EPR. Le misure sono state effettuate a temperatura ambiente in aria.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Lana

L'indagine è stata inizialmente condotta su un campione di lana con composizione 100 % della fibra, di massa pari a circa 130 mg. In figura 1 è riportato il segnale EPR del campione non irraggiato. Lo spettro mostra la presenza di un segnale di fondo a riga singola di bassa intensità che presenta una larghezza di riga di circa 8 G, attribuibile alla presenza di radicali organici. Uno studio della stabilità nel tempo di tale segnale ha indicato una variazione entro l'1 % a breve termine (misure eseguite nell'arco della stessa giornata) e entro il 2 % a lungo termine (misure su diversi giorni).

Misure effettuate su campioni di filati di lana al 100 % di differente colore, hanno evidenziato una variabilità del segnale piuttosto contenuta, come già riportato in lavori precedenti (6). La variazione massima riscontrata nell'ampiezza del segnale EPR è stata del 14 %.

Si è inoltre investigata la variabilità del segnale in funzione della percentuale di lana all'interno della fibra. I risultati sono mostrati in figura 2. Per questo studio sono stati utilizzati due campioni, di uguale massa, con composizione di lana nella fibra del 50% e del 100%, rispettivamente. Il campione parzialmente sintetico, mostra un incremento nell'intensità del segnale di fondo di un fattore 10 rispetto alla fibra pura. Questo aumento del segnale di fondo è probabilmente attribuibile alla componente sintetica del campione. In considerazione del diverso comportamento osservato tra campioni a diversa percentuale di fibra, lo studio al momento si è concentrato su campioni costituiti da fibra di lana al 100%.

E' stato inoltre indagato il possibile contributo al segnale dovuto a stress meccanico in seguito al taglio della fibra: la variazione del segnale è risultata entro l'1%. Lo stress meccanico subito dai capi di vestiario durante il loro uso costituisce uno dei fattori ambientali, insieme alla temperatura e l'irradiazione solare, che possono influenzare l'intensità del segnale EPR. In figura 3 vengono riportate le intensità del segnale EPR, normalizzate rispetto al segnale iniziale del filato non sottoposto a tensione, in funzione della forza applicata espressa in Newton (un Newton corrisponde a circa 102 g). Il grafico mostra una veloce crescita dell'intensità del segnale EPR all'aumentare della forza applicata con un aumento massimo di circa il 74% a 4 N. Segue un'altrettanto veloce decrescita fino a raggiungere un plateau relativamente stabile con valori di circa il 12% superiori all'intensità iniziale. Questo valore viene mantenuto dopo l'eliminazione della forza applicata.

Lo stress meccanico di bassa intensità induce un significativo aumento della concentrazione radicalica responsabile del segnale di fondo. Non esistono evidenze della produzione di differenti specie paramagnetiche, nelle condizioni di misura adottate. I radicali prodotti dallo stress meccanico appaiono tuttavia labili e decadono velocemente per effetto di un ulteriore aumento della forza applicata, lasciando una piccola percentuale di specie più stabili che sopravvivono all'eliminazione della forza applicata.

Il comportamento del campione sottoposto a stress meccanico sembra suggerire la presenza nella struttura keratinosa di legami facilmente scindibili in modo omolitico. Le specie radicaliche che ne derivano tendono tuttavia in gran parte a decadere velocemente, probabilmente per effetto della mobilità molecolare indotta dallo stress meccanico. Questo modello, ed in particolare i processi chimici impliciti, vanno tuttavia approfonditi attraverso ulteriori sperimentazioni.

Il campione di lana 100%, non sottoposto a stress meccanico, è stato successivamente irraggiato alla dose di 100 Gy. Il segnale EPR è mostrato in figura 1. Il confronto tra gli spettri EPR dello stesso campione prima e dopo l'esposizione, acquisiti a bassa potenza del campo di microonde, mostra l'assenza di un segnale EPR specifico dell'esposizione. Si osserva, infatti, solo un incremento del segnale iniziale, che nel caso specifico è dell'ordine del 300%. La presenza di uno spettro di singoletto, in seguito ad irraggiamento e misura EPR effettuati in aria e a temperatura ambiente, lascia ipotizzare possibili processi ossidativi dell'ossigeno per effetto della diffusione nelle fibre di lana.

Infatti risultati di letteratura evidenziano anche la presenza di un tripletto per irraggiamenti e misure in mancanza di ossigeno ovvero in atmosfera di azoto (3, 5).

Sempre al fine di valutare l'eventuale presenza di segnali specifici indotti dall'irraggiamento, è stato effettuato un ulteriore studio del segnale EPR, del campione in esame prima e dopo l'irraggiamento, in funzione della potenza delle microonde. L'analisi degli spettri EPR alle varie potenze non ha però evidenziato la presenza di segnali specifici attribuibili all'esposizione alle radiazioni. Quello che si osserva è un diverso comportamento delle curve di saturazione dei due segnali (figura 4). In particolare, il campione non irradiato satura ad una potenza di circa 5 mW e quello irradiato intorno ai 10 mW.

In assenza di un segnale caratteristico dovuto alla radiazione, lo studio della variazione in funzione del tempo dell'intensità del segnale EPR, dovuta alla ricombinazione dei radicali liberi, diviene un fattore determinante per la discriminazione tra campioni non irradiati e quelli sottoposti a irradiazione. In figura 5 è riportato l'andamento in funzione del tempo del segnale EPR del campione irradiato. I dati si riferiscono ai primi 15 giorni successivi all'esposizione. Nelle prime 48 ore dall'irraggiamento, si osserva una diminuzione del segnale di circa il 4%. Dopo 15 giorni il decremento del segnale è stato dell'ordine del 16%..

Cotone

E' in corso su filati di cotone di composizione 100% della fibra uno studio analogo a quello effettuato per la lana. Analisi preliminari dello spettro EPR del campione non irradiato mostrano anche per questo tessuto la presenza di un segnale di fondo a riga singola di intensità estremamente ridotta con una larghezza di riga di circa 7 G (figura 6). Tale segnale può essere attribuito alla presenza di radicali organici, come riportato in letteratura (4, 9).

Per il campione irradiato alla dose di 100 Gy si è osservato uno spettro EPR complesso, in accordo con quanto riportato in letteratura (4), ascrivibile all'effetto dell'irraggiamento sulla fibra di cellulosa (figura 6). Uno studio accurato di questo segnale è tuttora in corso.

Come nel caso della lana anche il campione di cotone irradiato mostra una perdita di segnale nel tempo. In figura 7 è riportato l'andamento del segnale EPR nelle 2 settimane successive all'irraggiamento. La decrescita del segnale, in questo caso, è di circa il 20% già nelle prime 24 ore, e del 40% dopo 15 giorni. In questo fenomeno gioca un ruolo fondamentale la struttura estremamente porosa del cotone, che, nel caso di misure e irraggiamenti effettuati in aria e a temperatura ambiente, può assorbire umidità, favorendo la mobilità molecolare e di conseguenza i processi di ricombinazione radicalica. In particolare, è noto che l'assorbimento di acqua è in grado di modificare le proprietà meccaniche della fibra e modificarne la struttura porosa (11).

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro sono state analizzate le caratteristiche dello spettro EPR di alcuni tessuti di uso comune, quali lana e cotone, per individuare delle proprietà che possano essere utilizzate come marker di esposizione in situazioni di emergenza radiologica. La scelta di questi materiali è dovuta alla loro ubiquità e alla facilità di raccolta in scenari di emergenza.

Per quanto riguarda i filati di lana, si verifica un incremento del segnale EPR nel campione irradiato, ma tale segnale non presenta elementi di distinzione rispetto al segnale di fondo, e non può quindi essere utilizzato come indicatore dell'avvenuto irraggiamento. Fattore discriminante può, invece, essere considerata la cinetica del segnale, dovuta alla ricombinazione dei radicali liberi, che si osserva dopo l'irraggiamento. Studi di ripetibilità, hanno infatti messo in luce l'assenza di fading nel segnale di fondo. E' attualmente in corso uno studio della cinetica del segnale di

campioni esposti al fine di valutare la possibilità di un suo utilizzo anche come indicatore quantitativo dell'irradiazione.

Lo spettro di un campione di cotone irraggiato dà, viceversa, un'indicazione più forte dell'avvenuto irraggiamento. Si osserva infatti un spettro complesso, caratteristico della cellulosa, che si sovrappone al segnale a riga singola del fondo. In questo caso si ha un fading molto più rapido già nelle prime 24 ore, in parte attribuibile all'assorbimento di umidità da parte delle fibre di cotone, in quantità più consistente rispetto a quanto avvenga nella lana.

A tale proposito, sarà certamente utile, in analisi successive, effettuare, per entrambi i tessuti, misure a diverso contenuto di umidità nella fibra, in modo da valutare la dipendenza del segnale EPR da questo parametro. Saranno inoltre analizzate modalità di preparazione e conservazione dei campioni al fine di ostacolare la ricombinazione radicalica e rallentare la cinetica di decadimento del segnale. Infine, dopo una caratterizzazione completa dei segnali, effettuata alle dosi finora considerate, si proseguirà lo studio utilizzando dosi tipiche di un'esposizione accidentale a radiazioni, per valutare l'effettivo utilizzo di questi materiali in situazioni di emergenza radiologica.

Bibliografia

1. Rojas-Palma C, Liland A, Jerstad AN, Etherington G, Pérez MR, Rahola T, Smith K (eds) *TMT handbook Triage, monitoring and treatment of people exposed to ionising radiation following a malevolent act*. Norwegian Radiation Protection Authority, 2009.
2. International Atomic Energy Agency *Generic Procedures For Assessment And Response During A Radiological Emergency* IAEA-TECDOC-1162 Vienna, 2000
3. Dalgarno BG, Mcclymont JD. Evaluation of ESR as a radiation accident dosimetry technique. *Appl Radiat Isot* 1989; 40: 1013–1020.
4. Kamenopoulou V, Barthe J, Hickman C, Portal G. Accidental gamma irradiation dosimetry using clothing. *Radiat Prot Dosim* 1986; 17: 185-8.
5. Wang H, Liu R, Tu T, Xie L, Sheng K, Chen Y, Tang X. J. Properties of radicals formed by the irradiation of wool fibers *Radiat Res* 2004; 45: 77-81
6. Pielez A, Studies of wool keratin by EPR spectroscopy. *J Appl Polym Sci* 2006; 102 (2): 1959-65.
7. Mamedov ShV, Aktas B, Cantürk M, Aksakal B, Alekperov V, Bülbül F, Yilgin R, Aslanov RB. The ESR signals in silk fibroin and wool keratin under both the effect of UV-irradiation and without any external effects and the formation of free radicals. *Biomaterials* 2002; 23(16):3405-12.
8. Millington KR. Comparison of the effects of gamma and ultraviolet radiation on wool keratin. *JSDC* 2000; 116.
9. Barthe J, Kamenopoulou V, Cattoire B, Portal G. Dose evaluation from textile fibers: a post-determination of initial ESR signal. *Appl Radiat Isot* 1989;40: 1029-1083.
10. Kleshchenko ED. Reconstruction of personal doses and its distribution on the body surface of persons suffered by accidental irradiation by the EPR method. Proceedings of the 10th International Congress of the International Radiation Association. Hiroshima, 14-19 May 2000. Available from <http://www2000.irpa.net/pub/pr/index.html>; last visited 15/04/2009.
11. Frantz S, Hübner A, Wendland O, Roduner E. Effect of humidity on the supramolecular structure of cotton, studied by quantitative spin probing. *J Phys Chem* 2005; 109(23): 11572-9.

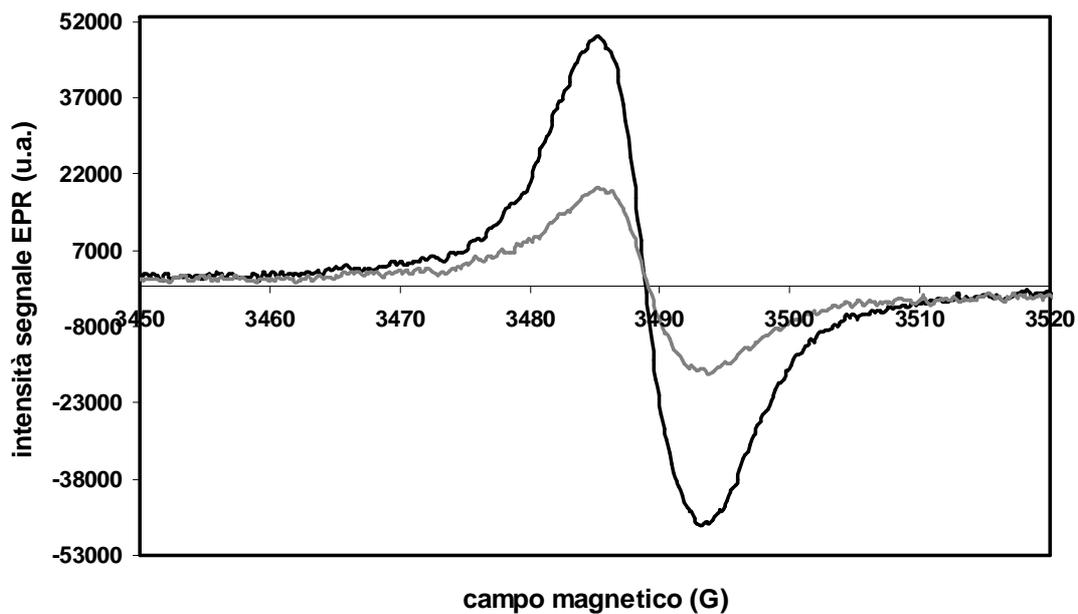


Figura 1

Segnale EPR di un campione di lana 100%, (linea grigia) prima e (linea nera) dopo irraggiamento ad una dose di 100 Gy. L'irraggiamento è effettuato in aria a temperatura ambiente. Gli spettri sono ottenuti in aria a temperatura e umidità controllate ($T = (22 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $H = (48 \pm 1) \%$).

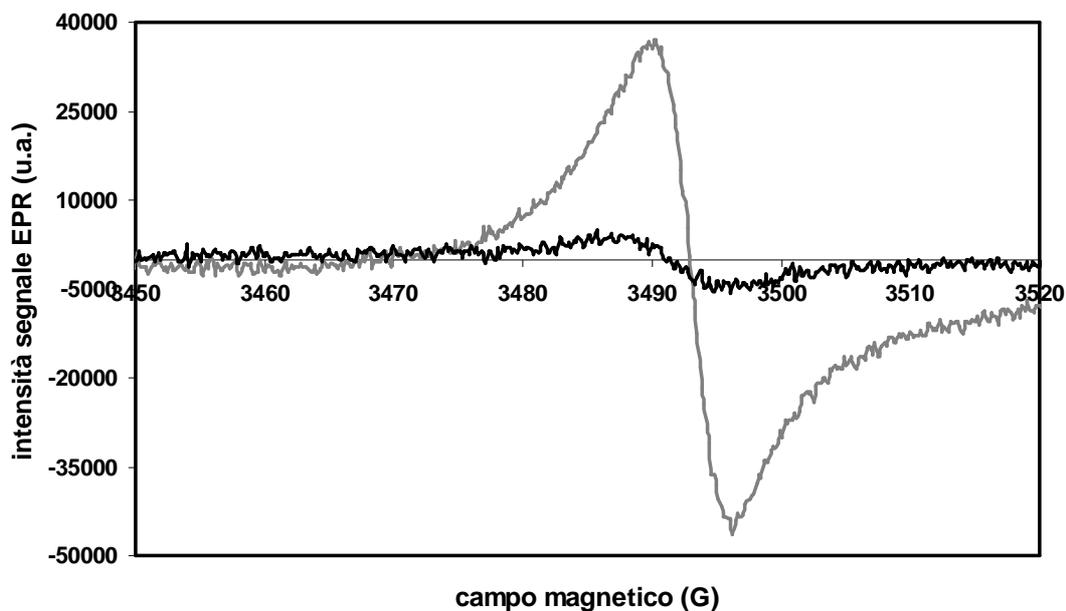


Figura 2

Segnale di fondo di due campioni costituiti (linea nera) per il 100% da fibra naturale e (linea grigia) per il 50% da fibra sintetica. La fibra parzialmente sintetica presenta un segnale di fondo circa 10 volte maggiore rispetto alla lana 100%.

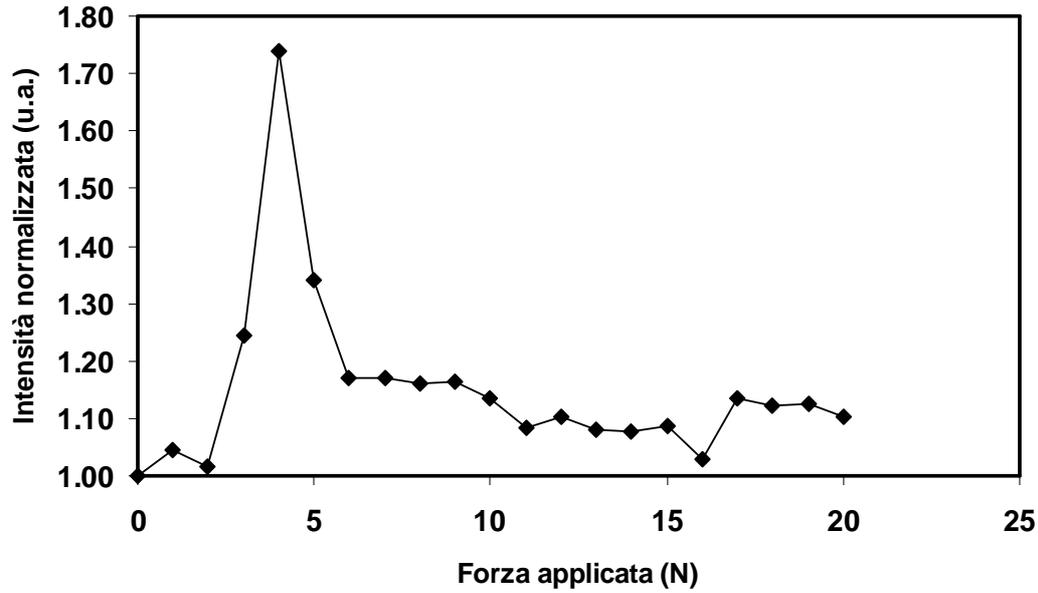


Figura 3

Andamento in funzione dello stress meccanico applicato dell'intensità del segnale EPR di un campione di filato di lana 100% non irradiato. Le misure sono effettuate in aria a temperatura ambiente.

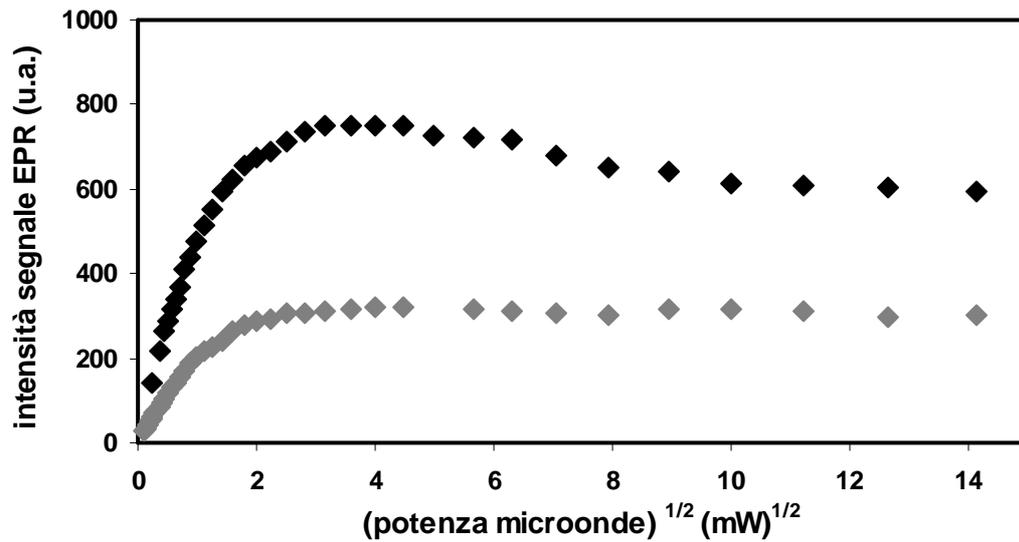


Figura 4

Andamento con la potenza delle microonde del segnale EPR del campione di lana 100% (punti grigi) prima e (punti neri) dopo l'irraggiamento alla dose di 100Gy.

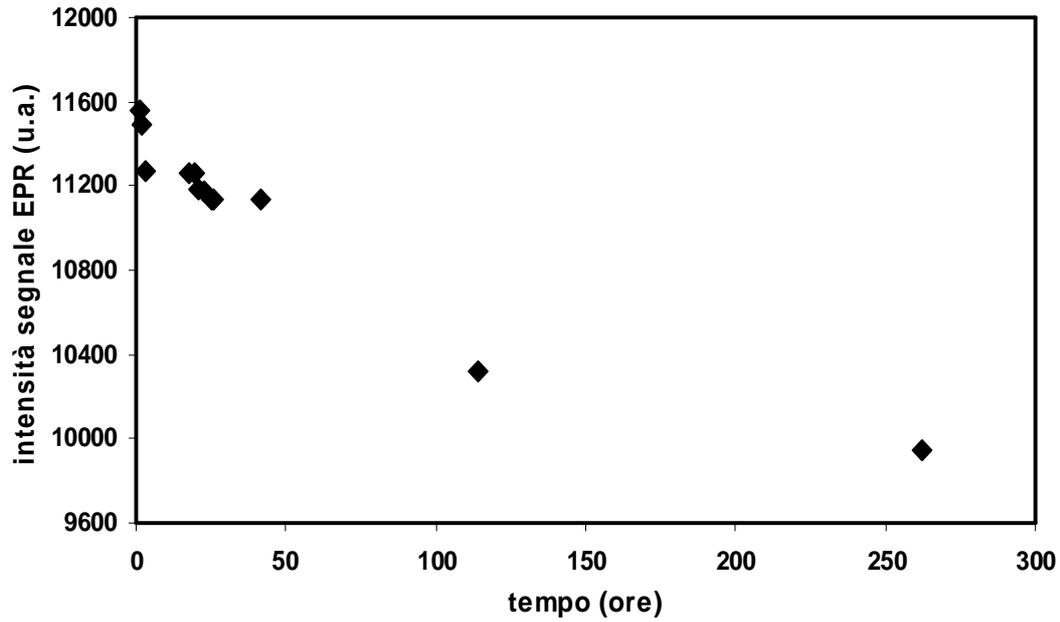


Figura 5

Andamento in funzione del tempo del segnale EPR del campione di lana 100% dopo l'irraggiamento alla dose di 100Gy. Nelle prime 48 ore si osserva una diminuzione del segnale di circa il 4%. Dopo 15 giorni la variazione del segnale è stata dell'ordine del 16%.

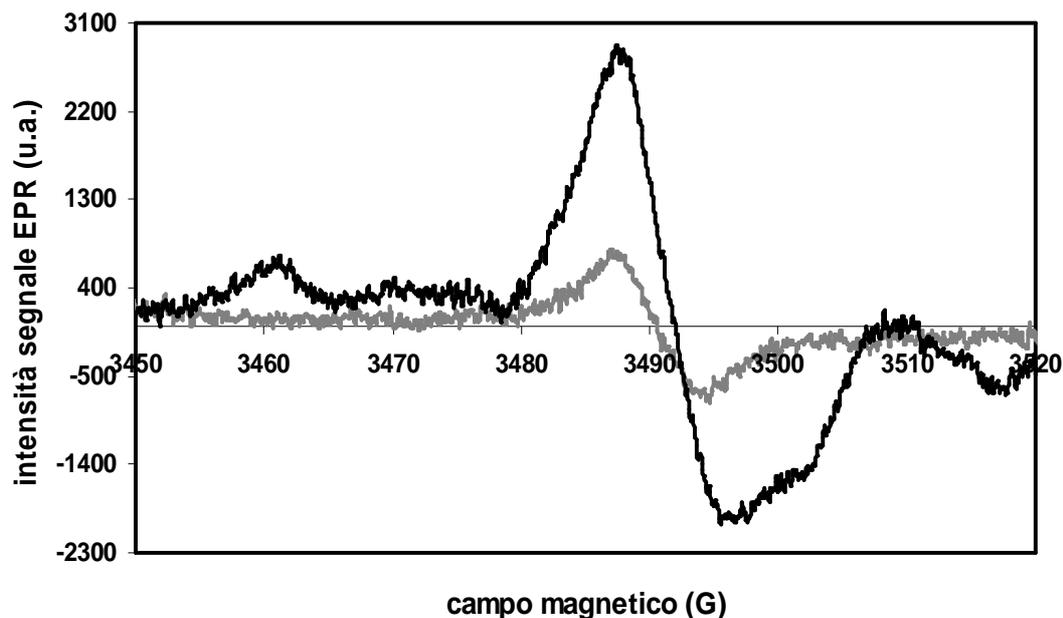


Figura 6

Segnale EPR di un campione di cotone 100% (linea grigia) prima e (linea nera) dopo irraggiamento ad una dose di 100G. L'irraggiamento è effettuato in aria a temperatura ambiente. Gli spettri sono ottenuti in aria a temperatura e umidità controllate ($T=(22 \pm 1)^\circ\text{C}$, $H=(48 \pm 1)\%$) In seguito all'irraggiamento si ha un incremento del segnale di circa il 300%.

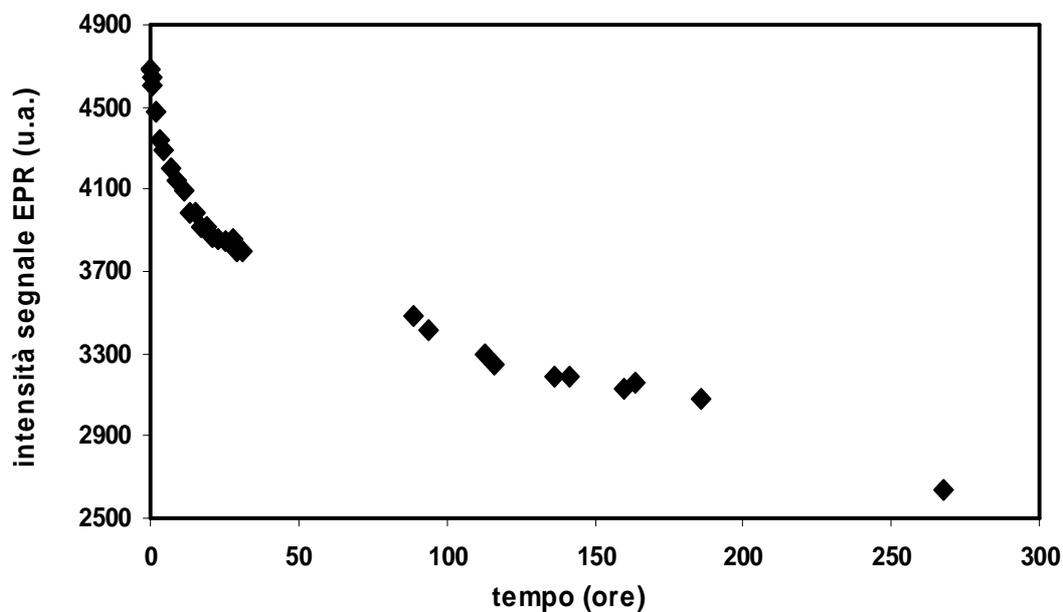


Figura 7

Andamento in funzione del tempo del segnale EPR di un campione di cotone dopo l'irraggiamento alla dose di 100Gy. Nelle prime 24 ore si osserva una diminuzione del segnale di circa il 20%. Dopo 15 giorni la variazione del segnale è stata dell'ordine del 40%.